



Simulation numérique de l'initiation de la rupture à l'échelle atomique

Sabri Souguir

► To cite this version:

Sabri Souguir. Simulation numérique de l'initiation de la rupture à l'échelle atomique. Matériaux. Université Paris-Est, 2018. Français. NNT : 2018PESC1082 . tel-02137493

HAL Id: tel-02137493

<https://pastel.hal.science/tel-02137493>

Submitted on 23 May 2019

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.



UNIVERSITÉ PARIS-EST
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCE INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

THÈSE

présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

DE

L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : *Mécanique*

par

Sabri SOUGUIR

Sujet de la thèse :

Simulation numérique de l'initiation de la
rupture à l'échelle atomique

Rapporteurs : **Prof. Dominique LEGUILLON**
Prof. Farhang RADJAI

Examineurs : **Dr. Laurent PONSON**
Dr. Gabriel STOLTZ
Dr. Laurent BROCHARD

Directeur de thèse : **Prof. Karam SAB**

*À ma mère, mon père, mes frères,
Azza, Anis & Anna*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Karam Sab, pour m'avoir fait confiance même avant le début de la thèse en 2015, et pour m'avoir encouragé et conseillé pendant trois ans. Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à mon tuteur, Laurent Brochard, qui m'a encadré au quotidien durant ces trois années, pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et pour le temps qu'il m'a consacré. Mes remerciements vont également aux membres du comité de suivi : Frédéric Legoll, Tony Lelièvre, Gabriel Stoltz et Eric Cancès pour leurs conseils et critiques qui ont mené à mieux réaliser ce projet. Je remercie Labex MMCD pour avoir financé ma thèse dans le cadre du programme national des investissements d'avenir de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-11-LABX-022-01).

J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury de thèse pour leurs critiques et suggestions constructives : Dominique Leguillon et Farhang Radjai qui ont accepté d'être mes rapporteurs, ainsi que Laurent Ponson et Gabriel Stoltz qui ont bien voulu compléter ce jury.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble de l'équipe du laboratoire Navier qui m'a accueilli pendant ces trois années. Je remercie mes collègues de bureau : Géraldine, Huaxiang et Yuchen qui ont su me supporter au quotidien et avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Je remercie également Ioannis Stefanou pour m'avoir accordé l'opportunité d'enseigner à ses côtés et pour m'avoir aidé à améliorer mes compétences techniques et pédagogiques. Merci à Isabelle Salengros Iguenane pour sa relecture et ses corrections et pour avoir été là pour m'accueillir le jour de mon arrivée à l'ENPC et pour me soutenir le jour de mon départ. Je remercie mes camarades de football (Navier Football Club) : Hung, Tan, Youssouf, Romain, Robin, Nicolas, Siavash, Sophie, Joffrey, Koliann, Rawaz, Axelle et Benjamin pour toutes les fois où on s'était réuni sur le terrain et pour avoir rigolé à mes (mauvaises) blagues. Je remercie tous ceux que je n'ai pas cités mais avec qui j'ai pu partager un déjeuner, enseigner ou discuter autour d'un café. J'ai eu beaucoup de plaisir à vous côtoyer, à découvrir autant de richesse humaine et à nouer des amitiés au-delà du cadre professionnel. Je tiens à remercier tous mes amis qui n'arrêtaient pas de me poser cette question récurrente et angoissante : « c'est pour quand la soutenance de cette thèse ? », ce qui m'a permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de mes très chers frère et sœur, Anis et Azza que je remercie du fond du cœur pour leurs encouragements incessants et pour tout le soutien qu'il m'ont porté avant, pendant et après ma thèse. Je leur serai à jamais redevable. Rien de tout ce que j'ai accompli n'aurait été possible sans leur présence dans ma vie.

Enfin, je remercie ma mère pour ses encouragements et son soutien. Sa présence et ses conseils sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Je ne la remercierai jamais assez pour tout ce qu'elle a donné pour mon bien et aussi celui de mes frères et mon père, à qui je pense très fort et qui a été ma source d'inspiration et de motivation pour explorer au plus profond le monde de la mécanique.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour ma copine, et l'amour de ma vie, Anna Maria Gryszczuk, que je remercie pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

Pour terminer ces remerciements, j'adresse ma gratitude à Stéphane Hertz-Clémens pour sa confiance et pour le poste d'ingénieur chez WOOD GROUP FRANCE SAS, dont je remercie toute l'équipe pour son accueil et pour m'avoir facilité l'intégration au sein du bureau.

*Merci à tous,
Sabri*

Résumé

En ingénierie mécanique, la rupture des matériaux est un risque qu'il convient d'anticiper et qui reste aujourd'hui une menace pour les structures. La rupture des systèmes pré-fissurés a lieu quand l'énergie libérée par la propagation de la fissure préexistante excède un seuil critique (taux de restitution d'énergie) qui représente une propriété du matériau. Au contraire, la rupture de systèmes sans défauts préexistants survient lorsque la contrainte appliquée atteint la résistance, également propriété du matériau. L'existence de deux critères pour la rupture semble indiquer des mécanismes d'amorçage différents, ce qui soulève la question des cas réels intermédiaires qui présentent des concentrations de contrainte modérées. Différentes approches existantes sont cohérentes avec les deux situations limites mais il n'y a pas de consensus clair dans la communauté scientifique.

Dans cette thèse, nous étudions les mécanismes de la rupture fragile à l'échelle atomique afin d'en comprendre l'origine physique pour différentes concentrations de contraintes. La rupture provient de la rupture des liaisons à l'échelle atomique. Nous utilisons donc des techniques de simulation moléculaire pour étudier la physique élémentaire de l'initiation de la rupture fragile. Dans ce but, on étudie deux types de structure atomique. Le premier est un matériau modèle à maille triangulaire, dont le potentiel permet d'interpréter analytiquement, et avec précision, les résultats des simulations moléculaires. L'étude est étendue à un système plus réel : le graphène. Ce matériau, qui présente une résistance élevée au regard de sa faible ténacité, a l'une des plus petites tailles de zone d'élaboration par rapport aux autres matériaux fragiles, ce qui permet d'appliquer numériquement les concepts de la rupture fragile jusqu'à l'échelle nanométrique de la simulation moléculaire.

On s'intéresse dans un premier temps à la rupture des matériaux à 0K. À cette température, un système atomique est en équilibre statique. La rupture peut donc être traitée comme une instabilité. L'analyse du profil énergétique du système atomique fournit un moyen d'identifier les mécanismes de rupture. Nous montrons qu'on peut identifier la rupture en cherchant les valeurs propres nulles ou négative de la matrice hessienne. Les vecteurs propres correspondants indiquent les modes de rupture et montrent l'apparition de bandes de transition entre mouvements de groupes d'atomes pour des systèmes intacts, dont la largeur rappelle la longueur d'élaboration, généralement introduite dans des théories macroscopiques d'initiation de la rupture. On étudie aussi l'effet de la présence de défauts sur les modes d'instabilité et leur dégénérescence. Cette étude fournit une technique générale pour identifier les mécanismes d'initiation de rupture quelle que soit la concentration de contrainte dans la structure.

On s'intéresse ensuite aux températures non nulles. On étudie les effets combinés de la

température, de la taille du système et du taux de chargement. En partant de la théorie cinétique, nous montrons qu'il existe des lois d'échelle générales fournissant une équivalence taille-vitesse de chargement-température et permettant de relier résistance et ténacité à la limite à 0K. La différence entre la loi d'échelle en résistance et celle en ténacité réside dans le fait que la rupture ne soit pas sensible à la taille du système pré-fissuré mais au nombre de pointes de fissure. Cela indique une différence statistique essentielle entre la rupture en résistance et la fracture ce qui permet de mieux comprendre la transition de l'une à l'autre.

Dans l'esprit de mieux comprendre la transition entre les deux types de rupture, on traite le cas de trous elliptiques à différents rapports d'aspects et on analyse en même temps l'effet de cette transition sur les modes d'instabilité. On étudie en dernière partie, l'effet des surfaces libres et les différents paramètres caractérisant cette situation.

Mots clés : Simulation moléculaire, physique statistique, rupture des matériaux, instabilité atomique, loi d'échelle, graphène.

Abstract

In mechanical engineering, failure is a risk that must be anticipated and is still a threat for structures. The failure of pre-cracked systems occurs when the energy released by the propagation of the pre-existing crack exceeds a critical threshold (Griffith's energy release rate) which represents a property of the material. On the contrary, the failure of systems without pre-existing defects occurs when the applied stress reaches the strength, also property of the material. The existence of two criteria for failure suggests different driving mechanisms, which raises the question of intermediate cases with moderate stress concentrations. Different existing approaches are consistent with the two limit cases but there is no clear consensus in the scientific community.

In this work, we study the mechanisms of brittle failure on the atomic scale in order to understand the underlying physical mechanisms. Macroscopic failure comes from the breaking of bonds at the atomic scale. We therefore use molecular simulation techniques to study the elementary physics of brittle failure initiation. Two types of atomic structure are studied. The first one is a triangular lattice toy model whose simplicity allows precise analytical interpretation of the molecular simulation results. The study is extended to a more realistic system : graphene. This material, which has a high strength and a rather low toughness in comparison, has one of the smallest process zones compared to other brittle materials, which makes it possible to apply the concepts of brittle failure up to the nanometric scale of molecular simulation.

We first investigate the failure of materials at 0K. At this temperature, an atomic system is in static equilibrium. The breaking of bonds can be treated as instability. The analysis of the energy profile of the atomic system provides a means of identifying the mechanisms of failure. We show that we can identify failure initiation by looking for negative or zero eigenvalues of the Hessian matrix. The corresponding eigenvectors indicate the modes of failure and show the appearance of transition bands between motions of groups of atoms for intact systems, whose width recalls the size of the process zone, generally introduced in macroscopic theories of failure initiation. We also study the effect of defects on the instability modes and their degeneracy. This study provides a general technique to capture fracture initiation mechanisms irrespective of the stress concentration in the structure.

We focus afterwards on finite temperatures. We study the combined effects of temperature, system size and loading rate. Starting from the kinetic theory, we identify general scaling laws providing a size-loading rate-temperature equivalence and relating the strength and toughness to the limit at 0K. The difference between the scaling law of strength and that of toughness lies in the fact that failure is not sensitive to the size of the pre-cracked system

but to the number of crack tips. This indicates an essential statistical difference between strength and fracture failures which makes it possible to better understand the transition from one to the other.

In order to better understand the transition between the two types of failure, we treat the case of elliptic holes with different aspect ratios and we focus at the same time on the effect of this transition on instability modes. We study in the last part the case of non-periodic structures with free surfaces. We determine the various parameters characterizing this situation and the effect of the presence of surface phenomena on instability modes.

Keywords : Molecular simulation, statistical physics, material failure, atomic instability, scaling law, graphene

Table des matières

Table des figures	xv
Introduction	1
1 Etat de l'art	5
1.1 Introduction générale	8
1.1.1 Définition	8
1.1.2 Historique de la rupture mécanique	8
1.1.2.1 Rupture de structure intacte	8
1.1.2.2 La fracture à l'origine d'accidents graves	9
1.2 Théories de la rupture mécanique	11
1.2.1 Types de rupture	11
1.2.2 Rupture ductile	13
1.2.3 Rupture fragile	14
1.2.3.1 Critères de résistance en contrainte	14
1.2.3.2 Cas du milieu pré-fissuré - Mécanique linéaire élastique de la fracture	17
1.2.3.2.1 Modes de fracture	18
1.2.3.2.2 Évolution de la mécanique linéaire élastique de la fracture	18
1.2.3.2.3 Domaine d'application de la mécanique linéaire élastique de la fracture	21
1.2.3.3 Modèle de zone cohésive	22
1.2.3.3.1 Modèle de Dugdale - Barenblatt	22
1.2.3.3.2 Modèle d'Hillerborg	22
1.2.3.4 Méthode des éléments finis	24
1.2.3.4.1 Approche classique	24

1.2.3.4.2	Éléments finis enrichis	25
1.2.3.4.2.1	Méthode des éléments finis étendus XFEM	25
1.2.3.4.2.2	Méthode de champ de phase	26
1.2.3.5	Approches non locales	27
1.2.3.6	La mécanique de la fracture finie	27
1.3	Conclusion	30
2	Méthodes numériques	31
2.1	Introduction	33
2.2	Simulation atomistique	33
2.2.1	Potentiel interatomique	34
2.2.2	Structure atomique	34
2.2.3	Calcul d'observables	36
2.2.4	Ensembles statistiques	36
2.2.4.1	Contrôle de la température - Ensemble canonique NVT	37
2.2.4.2	Contrôle de la pression - Ensemble isobare-isotherme NPT	39
2.2.4.3	Cas particulier : limite athermique	40
2.3	Notions de la simulation de dynamique moléculaire	41
2.3.1	Intégration de Verlet	41
2.3.2	Échelle de temps	42
2.4	Simulation athermique	42
2.4.1	Minimisation d'énergie	42
2.4.2	Matrice hessienne	43
2.5	Mise en œuvre	44
2.5.1	Déroulement d'un calcul de dynamique moléculaire	44
2.5.2	LAMMPS	45
2.5.2.1	Calcul de la matrice hessienne	45
2.5.2.2	Couplage LAMMPS-Python	46
2.5.2.3	Méthode NEB	46
2.6	Récapitulatif	47

3	Systèmes étudiés	49
3.1	Introduction	51
3.2	Matériau modèle 2D	52
3.2.1	Présentation	52
3.2.2	Fonction du potentiel interatomique	52
3.2.2.1	Potentiel harmonique	53
3.2.2.1.1	Comportement mécanique	53
3.2.2.1.2	Estimation analytique de la ténacité	55
3.2.2.1.3	Calcul numérique de la ténacité	55
3.2.2.2	Potentiel Morse modifié pour l'approche athermique	57
3.3	Graphène	58
3.3.1	Présentation	58
3.3.2	Potentiel d'interaction REBO	59
3.3.2.1	Potentiel de Brenner	59
3.3.2.2	Potentiel REBO modifié	61
3.3.3	Propriétés mécaniques du graphène	63
3.3.3.1	Résistance à la rupture	63
3.3.3.2	Calcul de la ténacité	65
3.4	Conclusion	65
4	L'instabilité atomique à l'origine de la rupture	69
4.1	Introduction	71
4.2	Rupture et stabilité atomique	71
4.2.1	Instabilité et localisation à l'échelle macroscopique	71
4.2.2	Instabilité locale à l'échelle atomique	72
4.3	Calculs numériques et résultats	72
4.3.1	Paramètres de calcul	72
4.3.2	Système sans concentration de contrainte	73
4.3.2.1	Matériau modèle	73
4.3.2.1.1	Étude semi-analytique	73
4.3.2.1.2	Étude numérique	75
4.3.2.2	Graphène	77
4.3.2.3	Instabilité et longueur d'élaboration en absence de concentration de contrainte	79

4.3.3	Système avec concentration de contrainte	79
4.3.3.1	Matériau modèle	80
4.3.3.2	Graphène	82
4.3.3.3	Instabilité et longueur d'élaboration en présence de concentration de contrainte	83
4.3.4	Étude de dégénérescence de valeurs propres à la rupture	83
4.3.4.1	Effet de la taille du système	83
4.3.4.1.1	Matériau modèle	83
4.3.4.1.2	Graphène	88
4.3.4.2	Effet de la périodicité diagonale	90
4.4	Conclusion	92
5	Lois d'échelle	95
5.1	Introduction	97
5.2	Lois d'échelle	97
5.2.1	Résistance	97
5.2.2	Ténacité	98
5.2.3	Etude des lois d'échelle par simulation moléculaire	98
5.3	Méthodes numériques	99
5.3.1	Matériau modèle	99
5.3.2	Graphène	101
5.4	Loi d'échelle pour le matériau modèle	102
5.4.1	Loi d'échelle en résistance	102
5.4.1.1	Effet de la température	102
5.4.1.2	Effet de la taille du système et de la vitesse de chargement	104
5.4.1.3	Loi d'échelle	105
5.4.2	Loi d'échelle en ténacité	107
5.4.2.1	Effet de la température	107
5.4.2.2	Effet de la taille du système et de la vitesse de chargement	108
5.4.2.3	Loi d'échelle	109
5.5	Loi d'échelle pour le graphène	109
5.5.1	Effet de la température	109
5.5.2	Loi d'échelle en résistance à la rupture	111
5.5.3	Loi d'échelle en ténacité	112
5.5.4	Conclusion	113

6 Cas particuliers de concentration de contrainte	115
6.1 Introduction	117
6.2 Transition entre critère en énergie et critère en contrainte	117
6.2.1 Transition en fonction de la taille de la fissure	118
6.2.2 Transition en fonction du rapport d'aspect	121
6.3 Effet des bords libres	124
6.4 Conclusion	130
Conclusion	131
Bibliographie	135

Table des figures

1.1	Forme et dimension du réservoir de Bouzey.	9
1.2	Vue du quartier après la vague de mélasse.	10
1.3	Fragment de fuselage de l'appareil écrasé.	11
1.4	Courbe de comportement d'un matériau.	12
1.5	Différentes étapes de la rupture d'un matériau ductile.	13
1.6	Critère de rupture de Rankine.	15
1.7	Critère de rupture de Mohr-Coulomb.	15
1.8	Comparaison des critères de rupture selon Rankine et Mohr-Coulomb.	16
1.9	Comparaison des critères de rupture selon Tresca et von Mises.	17
1.10	Fissure dans un milieu continu.	17
1.11	Modes de fracture.	18
1.12	Schéma de fissure étudiée par Inglis.	19
1.13	Champ de contraintes aux abords du front de fissure.	20
1.14	Existence des forces de cohésion selon le modèle de Dugdale.	22
1.15	Modèle de zone cohésive.	23
1.16	Taille de la bande de fissure selon le gradient de contrainte.	24
1.17	Enrichissements ajoutés à l'approche classique éléments finis.	25
1.18	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques de Parvizi.	28
1.19	Entaille fissurée dans un système homogène.	29
2.1	Schématisation des conditions aux limites périodiques.	35
2.2	Profil de l'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de réaction correspondant à une déformation macroscopique.	41
2.3	Variation du profil de l'énergie potentielle à différents chargements jusqu'à la rupture.	44
2.4	Calcul de la dérivée du champ de force au point $r = r_0$	46
2.5	Chemin énergétique de transition déterminé par la méthode NEB.	47

3.1	Représentation graphique de la classification d'Ashby des matériaux en fonction de leur résistance et ténacité.	51
3.2	Représentation du matériau modèle.	52
3.3	Surface de résistance pour le matériau modèle.	54
3.4	Matériau modèle pré-fissuré.	56
3.5	Contrainte critique à la rupture du matériau modèle à différentes tailles de fissures.	57
3.6	Représentation du graphène 2D.	58
3.7	Méthode de mesure de la force interatomique en fonction de la distance interatomique r	61
3.8	Evolution de la force interatomique et de l'énergie potentielle en fonction de la distance r	62
3.9	Effet de la modification de la fonction "cut-off" sur le comportement du graphène intact pour un chargement dans la direction AC	62
3.10	Validation du potentiel REBO modifié avec les résultats <i>ab initio</i>	63
3.11	Surface de résistance pour le graphène à $T = 0K$	64
3.12	Graphène pré-fissuré.	66
3.13	Contrainte critique à la rupture du graphène à différentes tailles de fissures.	67
4.1	Boîte de simulation périodique.	73
4.2	Représentation du système triangulaire pour le calcul semi-analytique.	74
4.3	Comparaison des résultats semi-analytiques avec les résultats de simulation atomistique.	74
4.4	Mode d'instabilité atomique calculé pour le cas semi-analytique et correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture.	75
4.5	Réponse mécanique du matériau modèle intact sous déformation uniaxiale et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne.	76
4.6	Légende des couleurs en fonction de l'orientation et l'intensité des déplacements atomiques.	76
4.7	Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact.	77
4.8	Réponse mécanique du graphène intact sous déformation uniaxiale et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne.	78
4.9	Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du graphène intact.	78
4.10	Matériau modèle avec défaut préexistant.	80
4.11	Graphène avec défaut préexistant.	80

4.12 Réponse mécanique du matériau modèle avec défaut préexistant sous déformation uniaxiale et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne.	81
4.13 Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle avec défaut préexistant.	81
4.14 Réponse mécanique du graphène avec défaut préexistant sous déformation uniaxiale et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne.	82
4.15 Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du graphène avec défaut préexistant.	82
4.16 Comparaison des nombres de valeurs propres dégénérées au point de rupture pour le matériau modèle intact et avec défaut.	84
4.17 Comparaison des nombres de valeurs propres dégénérées au point de rupture pour le graphène intact et avec défaut.	85
4.18 Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture en fonction de la taille du matériau modèle intact.	86
4.19 Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact avec différentes tailles pour un chargement dans la direction horizontale x	87
4.20 Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact avec différentes tailles pour un chargement dans la direction verticale y	87
4.21 Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture du matériau modèle en fonction du nombre de fissures pour un chargement dans la direction y et modes d'instabilités correspondant à chaque nombre de fissures N_c	88
4.22 Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture en fonction de la taille du graphène intact.	89
4.23 Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du graphène intact avec différentes tailles.	90
4.24 Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture en fonction de la périodicité diagonale du matériau modèle intact.	91
4.25 Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact en fonction de la périodicité diagonale pour un chargement dans la direction x	92
4.26 Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact en fonction de la périodicité diagonale pour un chargement dans la direction y	92
5.1 Système considéré pour la mesure de la ténacité du matériau modèle.	99

5.2	Contrainte critique à la rupture en fonction de la longueur de la fissure à différentes températures.	100
5.3	Système considéré pour étudier l'effet du nombre de fissures sur la ténacité du matériau modèle.	101
5.4	Systèmes considérés pour l'étude de la ténacité du graphène à différentes températures.	102
5.5	Surfaces de résistance du matériau modèle à différentes températures.	103
5.6	Évolution de la résistance du matériau modèle en fonction de la température.	103
5.7	Variation de la résistance du matériau modèle avec la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}^*$ et la taille du système N à $\frac{T}{T_0} = 1$	104
5.8	Variation de la résistance du matériau modèle avec la température T et la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}$ pour une même taille du système $N = 270$ atomes.	105
5.9	Configuration correspondante à la rupture d'un lien au sein du matériau modèle.	105
5.10	Évolution de la ténacité du matériau modèle en fonction de la température.	107
5.11	Variation de la ténacité du matériau modèle avec la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}^*$ et le nombre de fissures N_c à $\frac{T}{T_0} = 1$	108
5.12	Variation de la ténacité du matériau modèle avec la température T et la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}$ pour un système contenant une fissure $N_c = 1$	109
5.13	Surfaces de résistance du graphène à différentes températures.	110
5.14	Évolution de la résistance du graphène en fonction de la température.	110
5.15	Configuration correspondante à la rupture d'un lien au sein du graphène.	111
5.16	Évolution linéaire de la barrière d'énergie ΔU en fonction de la contrainte appliquée pour le graphène.	112
5.17	Évolution de la ténacité du graphène en fonction de la température.	113
6.1	Résultats des simulations athermiques de la rupture du graphène avec fissure préexistante et trou elliptique de différents rapports d'aspect.	118
6.2	Modes d'instabilité à différentes tailles de fissure pour un chargement dans la direction AC	120
6.3	Modes d'instabilité à différentes tailles de fissure pour un chargement dans la direction ZZ	120
6.4	Contrainte à la rupture du graphène avec des trous elliptiques, dans la direction AC , en fonction du rapport d'aspect.	122
6.5	Contrainte à la rupture du graphène avec des trous elliptiques, dans la direction ZZ , en fonction du rapport d'aspect.	122
6.6	Modes d'instabilité à différents rapports d'aspect du trou elliptique pour un chargement dans la direction AC	123

6.7	Modes d'instabilité à différents rapports d'aspect du trou elliptique pour un chargement dans la direction ZZ	123
6.8	Représentation du graphène à bords libres.	124
6.9	Èvolution du module élastique effectif en fonction de la largeur de la feuille de graphène avec des bords libres.	127
6.10	Variation de la contrainte à la rupture en fonction de la largeur de la feuille de graphène avec des bords libres.	128
6.11	Variation de la déformation à la rupture en fonction de la largeur de la feuille de graphène avec des bords libres.	128
6.12	Réponse mécanique du graphène à bords libres sous déformation uniaxiale et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne.	129
6.13	Modes d'instabilité du graphène fini à différents types de bords libres.	129

Introduction

Problématique

L'ingénierie de la rupture mécanique est un problème qui est apparu dès les premières constructions de l'humanité et qui reste aujourd'hui un élément essentiel à prendre en compte pour la conception des structures. La rupture mécanique est critique pour de nombreux développements technologiques. Elle présente avant tout un risque qu'il convient d'anticiper. Le coût économique de la rupture mécanique est considérable et représente une part importante du PNB dans les pays industriels développés [1] [2] [3] sans parler du coût humain qu'un incident impliquant une défaillance peut engendrer. À titre d'exemple, une étude économique, réalisée en 1978 aux États Unis [1], a estimé le coût annuel de la rupture mécanique à 99 milliards de dollars, soit 4.4% du PNB. Un cas tragique récent qui mérite d'être mentionné est celui de l'effondrement du pont autoroutier Morandi en Italie, qui a fait 43 morts et dont la reconstruction coûterait plus que 400 millions d'euros.

Quelques accidents catastrophiques au début du 20^{ème} siècle ont contribué à faire progresser la mécanique de rupture [4], ce qui nous permet aujourd'hui de mieux prévenir les risques. La mécanique de la fracture linéaire élastique [4] [5] permet d'étudier le cas des structures présentant des fissures préexistantes. Le principe de cette théorie est que la pointe d'une fissure préexistante avance dans le matériau lorsque l'énergie mécanique libérée par la propagation de cette fissure excède un seuil critique appelé taux de restitution d'énergie et généralement considéré comme une propriété du matériau. Par conséquent, la rupture d'une structure pré-fissurée dépend d'un critère énergétique. Au contraire, la rupture d'une structure sans défaut survient lorsque la contrainte appliquée atteint un seuil critique appelé résistance et généralement considéré comme une autre propriété du matériau indépendante du taux de restitution d'énergie. Ces deux critères, traduisent des mécanismes différents de la rupture. Cependant, beaucoup de situations réelles correspondent à des cas intermédiaires entre milieu intact et pré-fissuré, notamment les fissures émoussées, les entailles et les trous présentant des concentrations de contrainte modérées. Ainsi, la rupture dans le cas général reste mal comprise. En effet, un critère de rupture dans un cas général doit être capable de décrire à la fois la rupture en contrainte et la rupture en énergie. Différentes théories existantes sont cohérentes avec les deux situations limites (structure intacte et pré-fissurée) mais il n'y a pas de consensus clair dans la communauté scientifique.

Afin de mieux comprendre l'initiation de la rupture des matériaux, on explore dans cette thèse son origine physique à l'échelle des atomes et des molécules. Particulièrement dans

les différentes études réalisées, la rupture s'initie avec la rupture des liaisons atomiques au sein du système solide. Les approches par simulation atomistique représentent une voie prometteuse pour la compréhension fine des mécanismes d'initiation à des échelles de temps et d'espace où les expériences de laboratoire ont très peu accès. Néanmoins, cette approche peut être transposée à des systèmes similaires à l'atomique mais à plus grande échelle (milieux granulaires, sols, roches, etc...), d'où la portée générale de cette étude. L'étude de la rupture à l'aide de la simulation moléculaire représente une première étape vers la compréhension fondamentale de l'initiation de la rupture et peut fournir des pistes pour la formulation d'un critère macroscopique pouvant faire consensus.

Objectifs et démarche adoptée

L'objectif de cette thèse est d'utiliser des techniques de simulation moléculaire dans le but d'identifier les mécanismes de la rupture et d'étudier la physique de l'initiation à l'échelle atomique. On s'intéresse dans un premier temps à la rupture des matériaux en condition athermique (0K), négligeant ainsi tout effet de fluctuation thermique. À température nulle, un système atomique est en équilibre statique. La rupture peut donc être traitée comme une instabilité. Le développement au second ordre de l'énergie potentielle, i.e la matrice hessienne du système atomique, fournit un moyen efficace capable de capturer une telle instabilité. Cette approche permet ainsi d'identifier les mécanismes de rupture. En effet, on peut identifier la rupture en étudiant l'évolution des valeurs propres de la matrice hessienne. La première valeur propre qui s'annule traduit l'initiation de la rupture. Le vecteur propre correspondant indique le mécanisme atomique de rupture. La confrontation avec les théories macroscopiques est alors possible. On s'intéressera notamment au concept de longueur interne (ou d'élaboration) généralement introduite dans les approches macroscopiques.

Nous nous concentrons ensuite sur les effets de la température, de la taille du système et de la vitesse de chargement sur la rupture d'un matériau. Nous montrons que les propriétés de rupture suivent des lois d'échelle générales combinant ces facteurs et que ces lois peuvent être comprises par une approche statistique des systèmes atomiques à température finie. Cette étude montre que les propriétés de rupture, résistance comme ténacité, ont une origine commune à l'échelle atomique et ne diffèrent que par la répartition spatiales des états de transition menant à la rupture.

Une fois l'origine de l'initiation de la rupture explorée à l'échelle atomique et l'approche numérique validée pour les cas de rupture des matériaux périodiques parfaits et pré-fissurés, on étend notre étude à des cas de fissures plus réelles, notamment les défauts émoussés qui présentent des concentrations de contrainte modérées. On simule la rupture des matériaux présentant des défauts elliptiques de rapports d'aspect variables. En observant l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la forme de la fissure, nous arrivons à illustrer la transition progressive entre rupture par critère en énergie et rupture par critère en contrainte. Cette étude permet d'envisager une évaluation des théories d'initiation existantes. Un autre cas de concentration de contrainte s'illustre dans la configuration d'une surface libre qui présente une contrainte de surface. Ce cas est modélisé par l'étude d'un milieu semi-périodique

et on observe l'effet de la surface libre sur l'initiation de la rupture dans le matériau.

Plan de la thèse

Le plan adopté dans ce mémoire de thèse est le suivant : le premier chapitre est un chapitre d'introduction où nous rappelons quelques éléments fondamentaux de la rupture en mécanique et les différentes approches et théories existantes pour l'initiation de la rupture. Le second chapitre présente les notions de simulation numérique à l'échelle atomique et les méthodes utilisées dans cette thèse. Le chapitre 3 introduit les systèmes atomiques étudiés ainsi que les conditions et les paramètres des différents calculs et études. Dans le chapitre 4, on s'intéresse aux mécanismes d'initiation de la rupture à température nulle en étudiant l'évolution des valeurs et vecteurs propres de la matrice hessienne du système. Le chapitre 5 aborde les lois d'échelle reliant résistance et ténacité à la température, la vitesse de chargement et la taille du système. Dans le chapitre 6, d'autres types de défauts à concentration de contrainte modérée sont étudiés afin d'évaluer des situations intermédiaires entre milieu intact et fissuré, et de se confronter aux approches macroscopiques de l'initiation.

Chapitre 1

Etat de l'art

Ce chapitre est dédié à la description générale du problème de rupture en mécanique. On différencie deux types de rupture en fonction de la présence ou non de fissures. Apparaissent ainsi deux critères de rupture : un critère de résistance en contrainte pour les structures intactes et un critère énergétique de fracture pour les systèmes fissurés. Pourtant les structures réelles présentent souvent des défauts avec des concentrations de contrainte modérées pour lesquels aucune des théories ne peut s'appliquer. Plusieurs approches généralisées à ces cas intermédiaires sont présentées dans ce chapitre. Cependant il n'y a pas de consensus clair dans la communauté scientifique. Toutes ces théories introduisent une longueur caractéristique associée au rapport entre ténacité et résistance, et dont l'origine physique reste méconnue. Cette longueur est une propriété du matériau et représente la taille de la zone d'élaboration où l'initiation de la rupture survient.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1.1	Introduction générale	8
1.1.1	Définition	8
1.1.2	Historique de la rupture mécanique	8
1.1.2.1	Rupture de structure intacte	8
1.1.2.2	La fracture à l'origine d'accidents graves	9
1.2	Théories de la rupture mécanique	11
1.2.1	Types de rupture	11
1.2.2	Rupture ductile	13
1.2.3	Rupture fragile	14
1.2.3.1	Critères de résistance en contrainte	14
1.2.3.2	Cas du milieu pré-fissuré - Mécanique linéaire élastique de la fracture	17
1.2.3.2.1	Modes de fracture	18
1.2.3.2.2	Évolution de la mécanique linéaire élastique de la fracture	18
1.2.3.2.3	Domaine d'application de la mécanique linéaire élastique de la fracture	21
1.2.3.3	Modèle de zone cohésive	22
1.2.3.3.1	Modèle de Dugdale - Barenblatt	22
1.2.3.3.2	Modèle d'Hillerborg	22
1.2.3.4	Méthode des éléments finis	24
1.2.3.4.1	Approche classique	24
1.2.3.4.2	Éléments finis enrichis	25
1.2.3.4.2.1	Méthode des éléments finis étendus XFEM	25
1.2.3.4.2.2	Méthode de champ de phase	26
1.2.3.5	Approches non locales	27

1.2.3.6	La mécanique de la fracture finie	27
1.3	Conclusion	30

1.1 Introduction générale

1.1.1 Définition

En ingénierie mécanique et science des matériaux, le terme "rupture" désigne la ruine d'une structure matérielle et ainsi sa perte de capacité à résister à tout type de chargement (efforts extérieurs, poids propre, etc...). La rupture mécanique est certes observée à l'échelle macroscopique mais son initiation se déroule à l'échelle microscopique, voire atomique. L'origine de l'initiation de la rupture a fait l'objet de recherches intensives depuis de nombreuses années mais il n'y a pas encore de consensus sur un critère général permettant de la prédire de manière précise et ainsi réduire les pertes humaines et matérielles. La complexité des édifices construits par l'Homme et la diversité des matériaux utilisés font du problème de rupture un enjeu majeur en conception mécanique, d'où l'intérêt important porté à ce phénomène tout au long du dernier siècle. Dans la suite de la thèse, toute structure ne montrant aucune concentration de contrainte à l'échelle macroscopique ou contenant des microdéfauts dont la taille est comparable à la microstructure du matériau considéré, sera définie par le terme "structure intacte".

1.1.2 Historique de la rupture mécanique

Les catastrophes et accidents liés à la rupture mécanique d'un composant ou d'une structure ont existé depuis le début de la construction. Mais les faits les plus marquants pour le développement de la mécanique de la rupture ont eu lieu au cours des deux derniers siècles. Les travaux sur la rupture n'étaient pas assez avancés et il existait donc deux catégories de causes de rupture mécanique [4] :

- La négligence pendant la conception et l'exploitation de la structure, ce qui menait au dépassement de la résistance du matériau. On parle dans ce cas de la rupture d'un milieu intact.
- L'application d'un nouveau design ou rajout d'un nouveau matériau, résultant en l'apparition de microfissures responsables de fortes concentrations de contrainte. Dans ce cas, la rupture a lieu par propagation de fissures préexistantes.

1.1.2.1 Rupture de structure intacte

Un cas représentatif des ruptures de la première catégorie est celui du réservoir de Bouzey en 1895 [6]. Après une première réparation suite à un glissement partiel de la fondation de sa partie axiale en 1884, le réservoir s'est effondré brusquement. La vague de crue quasi-instantanée a engendré la mort de 85 personnes et l'endommagement des canaux, des structures ferroviaires, des ponts, des villages et des fermes. Il s'est avéré après étude approfondie [6] que la cause de la catastrophe de Bouzey, outre la mauvaise réparation, n'était pas seulement la qualité médiocre de la maçonnerie mais aussi la faible épaisseur de la partie haute du réservoir. En effet, cette partie du réservoir présentée sur la figure 1.1, jugée trop

mince, ne supportait pas la contrainte appliquée sur le barrage par le volume d'eau emmagasiné. La catastrophe de Bouzey aurait pu être évitée si les procédures nécessaires à la prévention de la rupture étaient suivies [4] [6]. L'erreur humaine, les matériaux inappropriés ou de qualité inférieure, les erreurs dans l'analyse des contraintes sont des exemples où la technologie et l'expérience appropriées sont disponibles, mais non appliquées.

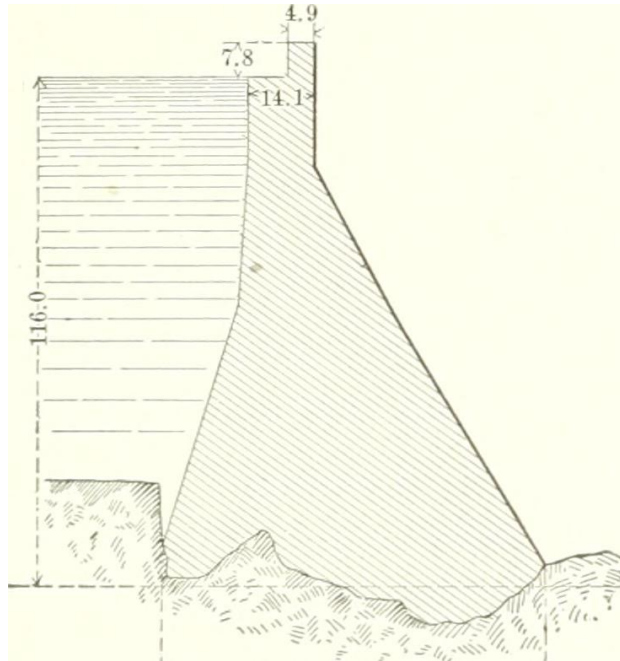


FIGURE 1.1. *Forme et dimension du réservoir de Bouzey.* **Source :** Internet Archive Book Images - <https://www.flickr.com/photos/internetarchivebookimages/14781861332/in/photolist-owdUo9>

1.1.2.2 La fracture à l'origine d'accidents graves

La deuxième catégorie de rupture est plus difficile à prévenir. Quand un nouveau design est introduit, il y a des facteurs que le concepteur ne prévoit pas. Les nouveaux matériaux peuvent offrir des avantages énormes, mais aussi des problèmes potentiels. Des facteurs importants tels que la microfissuration ou les contraintes résiduelles peuvent être négligés pendant le test et l'analyse [4]. La fissuration était injustement considérée comme une nuisance insignifiante ne présentant pas de menace pour les structures.

L'un des premiers incidents causés par la fracture, suite à l'apparition d'une fissure, remonte au 15 Janvier 1919 [4]. Une vague de mélasse a envahi la ville de Boston aux États Unis, comme le montre la figure 1.2, suite à l'effondrement d'un réservoir de 15 mètres de hauteur et de 27 mètres de diamètre. 8 millions de litres de sirop ont parcouru les rues de la ville à une vitesse de 56 km/h entraînant 12 morts et environ 40 blessés et causant des pertes matérielles équivalentes à 100 millions de dollars actuels. Le réservoir de tout juste 3 ans a rompu brusquement à cause du comportement fragile du matériau à basses températures. La fissure est apparue soudainement au niveau d'une bouche d'évacuation en bas du réservoir où la pression atteint sa valeur maximale.



FIGURE 1.2. *Vue du quartier après la vague de mélasse.* **Source :** Boston Public Library - https://www.flickr.com/photos/boston_public_library/4901555337/

La mécanique de la fracture a évolué, d'une curiosité scientifique à une discipline d'ingénierie, principalement à cause de ce qui est arrivé aux navires "Liberty Ships" pendant la seconde guerre mondiale [4]. Suite au bombardement des navires américains par les Allemands et ayant infligé des pertes importantes, les États Unis ont décidé en 1941 d'adopter une production massive de navires puisque la marine allemande coulait des cargos trois fois plus vite que les procédures existantes de construction navale. Pour ce faire, le processus de rivetage a été remplacé par le soudage pour gagner en temps et coût de production. Les bateaux "Liberty ships" ont été ainsi construits au nombre de 2708 unités entre 1939 et 1945. Après la guerre, 1038 cas d'endommagement ont été déclarés. Le cas le plus significatif est celui des navires qui ont rompu en deux parties. Des zones affectées thermiquement (ZAT) ont été créées suite au soudage des coques ce qui a conduit à la création des contraintes résiduelles dans le matériau. À basses températures, l'acier est fragile favorisant l'apparition de fissures. La rupture brusque des coques des "Liberty ships" a causé le naufrage de plus de 200 navires. Ce constat a permis de souligner l'importance de l'étude de la ténacité des matériaux pour limiter la propagation rapide des fissures et a marqué l'évolution de la mécanique de la fracture.

Un autre accident remarquable pour l'étude des mécanismes de rupture des matériaux est celui des avions "Comet" [4]. L'avionneur britannique de Havilland a introduit ce modèle comme le premier avion de ligne propulsé par un moteur à réaction. Le succès a accompagné les premiers prototypes entre 1949 et 1952 avec leurs fuselages pressurisés et leurs hublots de forme carrée. Les premiers accidents signalés en 1953 étaient en relation avec le manque

de portance à faible vitesse ce qui a nécessité des modifications sur les ailes. Mais l'accident le plus grave et le plus notable a eu lieu le 10 Janvier 1954, quand un avion Comet s'est écrasé en pleine mer 20 minutes après son décollage causant la mort de tous ses occupants. Après des mois d'enquêtes et de tests, il s'est avéré qu'une fissure était apparue au coin d'un hublot et s'est propagée dans le fuselage. La forme carrée des hublots et le manque de renforcement local (figure 1.3) ont favorisé le processus de rupture à cause de la forte concentration de contraintes ce qui a conduit à concevoir des hublots de forme ovale encore d'actualité aujourd'hui.

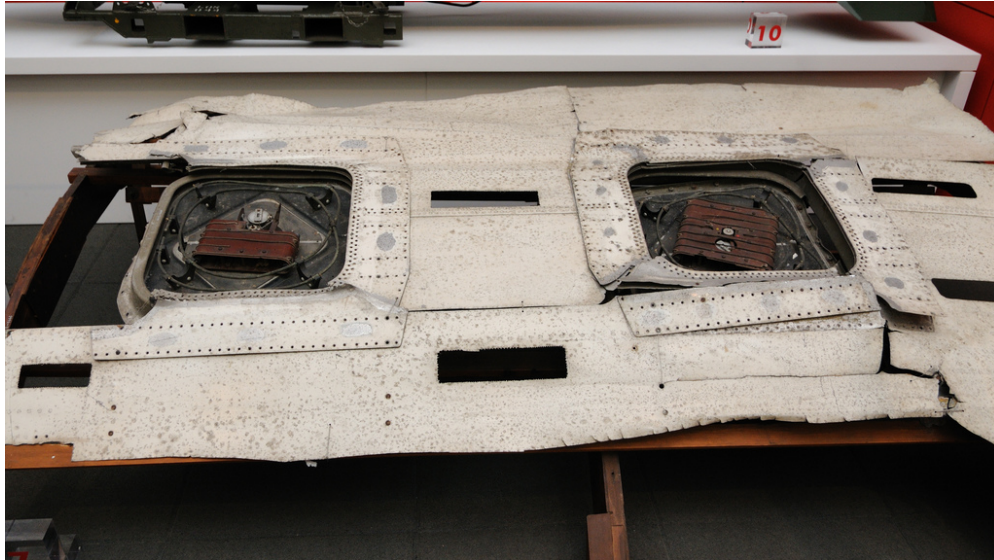


FIGURE 1.3. *Fragment de fuselage de l'appareil écrasé. Source : Krelnik - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fuselage_of_de_Havilland_Comet_Airliner_GALYP.JPG*

Ces incidents, parmi d'autres, ont été un moteur pour faire avancer les recherches scientifiques dans le but de mieux prévenir et contrôler la rupture dans les matériaux. Depuis les premières approches de mécanique de la fracture, limitées à la mécanique linéaire élastique, les recherches ont été étendues pour inclure la mécanique non-linéaire et la plasticité des métaux. De nombreuses avancées ont été obtenues quant à la conception (géométrie, composites, ...), aux facteurs extérieurs (corrosion, température, ...) ou encore aux conditions de chargement (fatigue, impact, ...).

1.2 Théories de la rupture mécanique

1.2.1 Types de rupture

La rupture des matériaux dépend de conditions très variées telles que la température, la vitesse de chargement, etc. Ces facteurs influent sur la réponse à la rupture d'une structure. Une classification s'impose alors en fonction de la présence ou non de déformation plastique irréversible avant la rupture :

- Un matériau est ductile quand sa courbe de traction correspondante présente 4 étapes : une déformation élastique réversible, une déformation plastique irréversible, une zone de striction et enfin une rupture. Comme le montre la figure 1.4 (haut), la rupture ductile présente une déformation plastique très significative qui peut servir comme avertissement pour anticiper la rupture.
- La rupture d'un matériau fragile se fait en mode élastique. La courbe de traction présentée sur la figure 1.4 (bas) ne montre pas de déformation plastique irréversible. Par conséquent, l'initiation et la propagation de fissure se font à faible énergie. Ce type de rupture doit être évité car il est le plus dangereux puisque la rupture est brusque et quasi-impossible à anticiper.

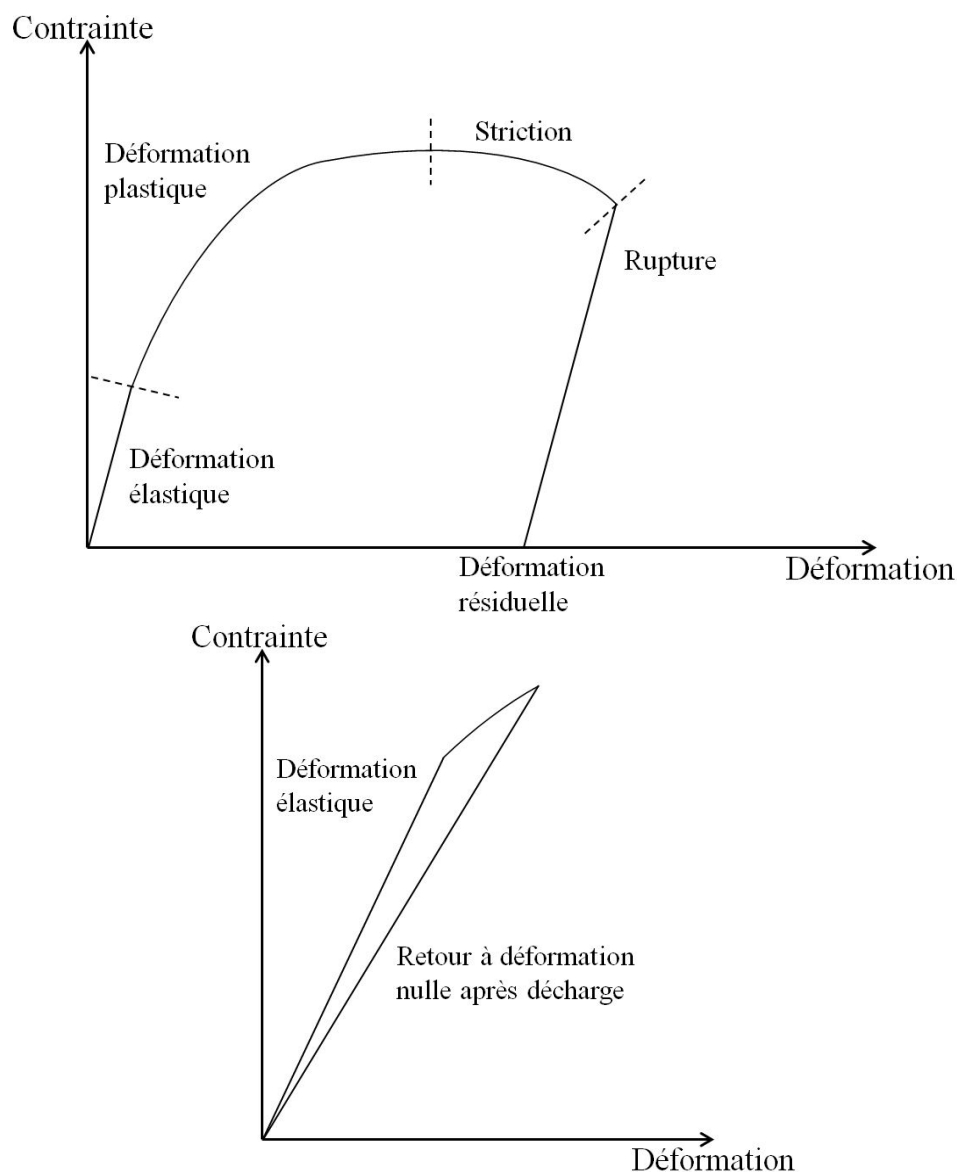


FIGURE 1.4. *Courbe de comportement d'un matériau : ductile (haut) fragile (bas).*

Les concepts de ruptures, ductile et fragile, sont en réalité relatifs. En effet, la nature de la rupture n'est pas fixe et dépend des conditions et des échelles considérées. La transition de la rupture ductile vers une rupture fragile est favorisée par une diminution de la température,

une augmentation de la vitesse de chargement ou des grandes dimensions de l'échantillon. Ainsi, à l'échelle du laboratoire, la plupart des métaux sont ductiles, alors que les céramiques sont plutôt fragiles. Cependant, il faut prendre en considération le fait que le cas parfaitement fragile est une idéalisation de la réalité. En effet, l'irréversibilité existe toujours en pointe de fissure. C'est la taille de la zone où elle a lieu qui définit la nature du comportement mécanique de la structure. Si l'irréversibilité survient dans une zone de taille négligeable devant la longueur de la fissure et la longueur de la structure, on peut considérer qu'elle n'existe pas et que le matériau est fragile. Inversement si la taille de la zone d'irréversibilité est de l'ordre des dimensions de la fissure et de la structure, le matériau est considéré comme ductile. Par conséquent, il n'y a pas de matériau intrinsèquement fragile ou ductile : c'est la structure qui peut être fragile ou ductile en fonction non seulement du matériau mais aussi de sa géométrie.

1.2.2 Rupture ductile

Le plus souvent, la rupture ductile se produit après une déformation plastique importante. Cette phase se caractérise par une lente déchirure du matériau avec une dissipation d'énergie considérable. La rupture ductile est habituellement précédée d'une réduction localisée de la section transversale, autrement connue sous le nom de phase de striction. Les observations expérimentales ont montré que le processus qui conduit à la rupture ductile se déroule en trois étapes : la nucléation (germination), la croissance et la coalescence de cavités sous un champ de contrainte homogène et uniforme ou devant une fissure [7]. Par conséquent, le matériau est considéré comme un milieu poreux. La nucléation se produit au niveau des sites privilégiés tels que les inclusions, des précipités ou des vides se situant dans les joints de grains. La phase de croissance des micro cavités résulte de l'augmentation de la taille des microfissures. La dernière phase de coalescence est la plus critique puisqu'elle mène à la création de macrofissures et ainsi à la rupture de la structure. Les différentes étapes sont représentées dans la figure 1.5.

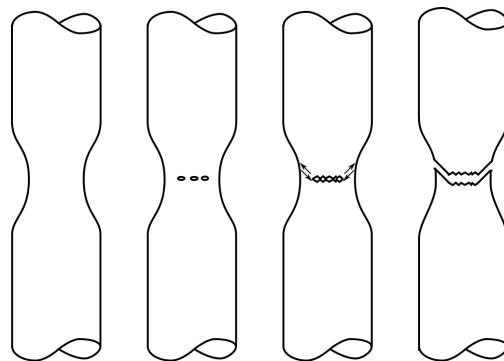


FIGURE 1.5. *Différentes étapes de la rupture d'un matériau ductile.* **Source :** Cdang - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Deroulement_rupture_ductile.svg

Beaucoup de recherches ont été effectuées autour des phénomènes précédents. On cite le travail de Bauvineau [8] qui a modélisé la phase de nucléation. En raison du grand nombre de paramètres à prendre en compte tels que la taille et la forme des cavités, les orientations

et les emplacements possibles et les combinaisons qui en découlent, des simplifications et des hypothèses ont été introduites pour rendre le problème mathématique de la croissance des cavités traitable. Les travaux de McClintock [9], Rice et Tracey [10], Gurson [11], Tvergaard et Needleman [12] [13], Rousselier [14], Leblond [15] et Perrin [16] se sont intéressés à l'étude et la modélisation des phases de croissance et de coalescence des cavités. D'après ces modèles, le matériau est souvent considéré comme un milieu poreux et la rupture se produit lorsque la fraction volumique du vide atteint une valeur critique. Ces modèles diffèrent au niveau de la prise en compte ou non des effets de forme des cavités, du contact des cavités avec les inclusions, le type de modélisation, etc. Le modèle le plus utilisé est celui de Gurson [11] amélioré par Tvergaard et Needleman [12] [13] qui permet de décrire le taux croissance des vides.

Dans la suite de la thèse, on s'intéressera uniquement à la rupture fragile. Pour obtenir plus d'informations sur la rupture ductile, le lecteur est invité à consulter par exemple l'ouvrage de Leblond sur la rupture mécanique [7].

1.2.3 Rupture fragile

Le mécanisme d'initiation de rupture d'un matériau fragile est différent entre un milieu intact et une structure pré-fissurée. Dans le premier cas, la rupture dépend d'un critère de résistance en contrainte tandis que dans le deuxième cas, l'existence de fissure dans le système conduit à une concentration de contrainte. Par conséquent, la mécanique de la fracture est appliquée et la rupture dans ce cas dépend d'un critère en énergie.

1.2.3.1 Critères de résistance en contrainte

En absence de fissure préexistante dans un matériau intact, l'initiation de la rupture a lieu généralement quand la contrainte (ou déformation) appliquée dépasse un seuil de contrainte (ou déformation) maximale caractéristique du matériau. En rupture fragile, la déformation plastique est négligeable à l'échelle de l'observateur. De nombreux critères existent pour prédire la rupture fragile en définissant une limite que la contrainte maximale appliquée ne doit pas dépasser.

Le critère de Rankine [17], aussi appelé critère de la contrainte maximale, énonce que le solide reste dans le domaine élastique si les contraintes principales maximales (σ_1 et σ_2 dans un problème bidimensionnel) restent inférieures à la limite d'élasticité en traction R_{eT} et supérieures à celle en compression R_{eC} comme le montre la figure 1.6 :

$$R_{eC} < \max \{ \sigma_1, \sigma_2 \} < R_{eT} \quad (1.1)$$

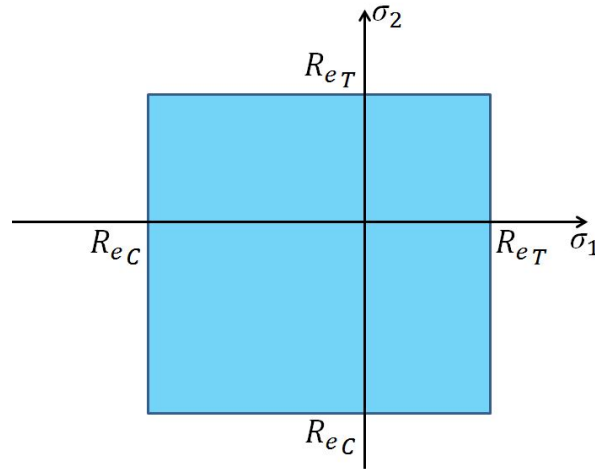


FIGURE 1.6. Critère de rupture de Rankine.

Ce critère se caractérise par sa simplicité. Néanmoins, il est appliqué dans des situations de traction simple sans cisaillement. Pour remédier à ce problème, le critère de Mohr-Coulomb [18] suggère que la rupture d'un matériau fragile a lieu quand la contrainte appliquée dépasse l'enveloppe linéaire qui relie la contrainte de cisaillement τ et la contrainte normale σ par l'expression :

$$\tau = \sigma \tan(\phi) + C \quad (1.2)$$

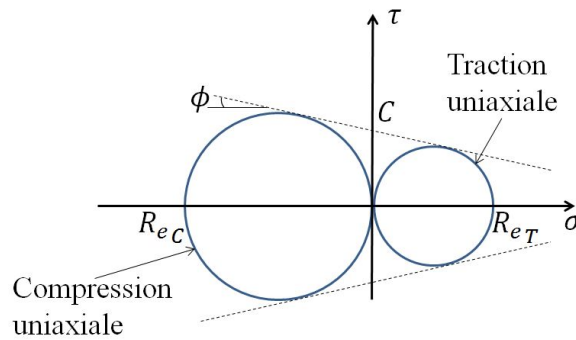


FIGURE 1.7. Critère de rupture de Mohr-Coulomb.

L'angle $0 < \phi < \frac{\pi}{2}$ caractérise le frottement interne du matériau et la constante $C = \tau_e$ correspond à la contrainte de cisaillement pur que le matériau peut supporter, elle est aussi appelée la cohésion du matériau. Comme le montre la figure 1.7, à la limite d'une enveloppe limitant les deux cercles de Mohr pour une contrainte de traction maximale R_{eT} et une contrainte de compression maximale R_{eC} , on a :

$$\begin{aligned}
R_{eT} &= \frac{2C \cos(\phi)}{1 + \sin(\phi)} \\
R_{eC} &= -\frac{2C \cos(\phi)}{1 - \sin(\phi)} \\
\sin(\phi) &= -\frac{R_{eT} + R_{eC}}{R_{eT} - R_{eC}}
\end{aligned} \tag{1.3}$$

Le cas particulier où $\phi = 90^\circ$ correspond au critère de Rankine. La figure 1.8 montre la différence entre le critère de Mohr-Coulomb et celui de Rankine dans la prise en compte des contraintes de cisaillement. L'autre cas particulier où $\phi = 0^\circ$ correspond dans l'espace de Mohr (σ, τ) à une bande de largeur $R_e = 2\tau_e$, R_e étant la limite d'élasticité du matériau. Cette situation décrit la théorie de Tresca [19] qui stipule que le matériau reste dans un régime élastique si :

$$\sqrt{\sigma^2 + 4\tau^2} < R_e \tag{1.4}$$

Dans un espace tridimensionnel de contraintes principales $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$, ce critère s'écrit :

$$\max(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2 - \sigma_3|, |\sigma_3 - \sigma_1|) < R_e \tag{1.5}$$

Dans le cas de contraintes planes avec $\sigma_3 = 0$, ce critère se réduit à $\max(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2|, |\sigma_1|) < R_e$ ce qui donne une représentation graphique hexagonale comme indiqué sur la figure 1.9.

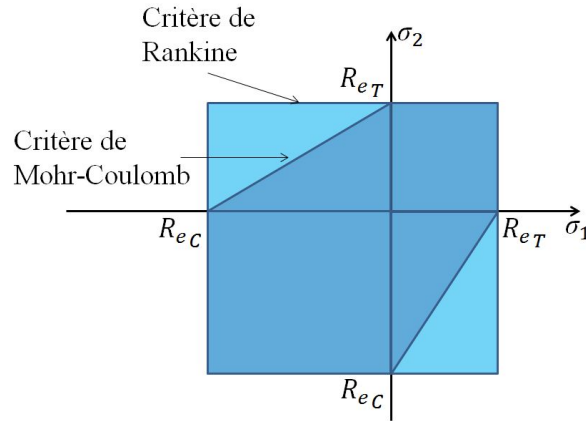


FIGURE 1.8. Comparaison des critères de rupture selon Rankine et Mohr-Coulomb.

Malgré sa simplicité d'usage, le critère de Tresca présente l'inconvénient d'être symétrique en traction et en compression. Il ne permet pas de prendre en compte une différence entre la limite élastique en traction et la limite élastique en compression. Un autre critère simple d'usage est celui de von-Mises [20] qui s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} < R_e \tag{1.6}$$

Pour un problème de contraintes planes avec $\sigma_3 = 0$, le critère de von Mises s'écrit $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1\sigma_2 < R_e^2$ et l'enveloppe du domaine élastique dans ce cas est elliptique comme le montre la figure 1.9.

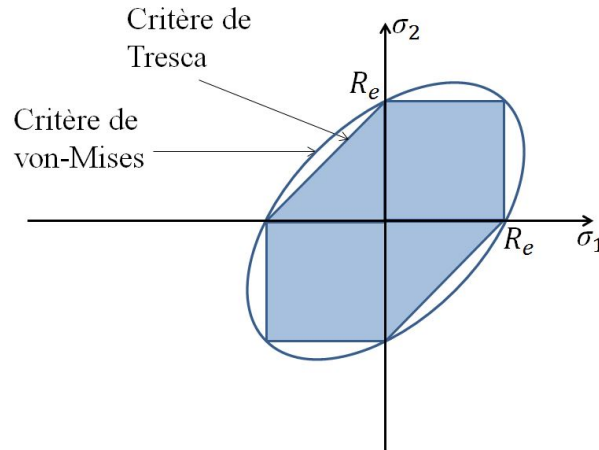


FIGURE 1.9. Comparaison des critères de rupture selon Tresca et von Mises.

Comme pour le critère de Tresca, le critère de von Mises ne permet pas, par sa simplicité, de prendre en compte la complexité des différents résultats d'essais expérimentaux. Il existe des critères plus complexes pour représenter la déformation plastique des matériaux pulvérulents, des sols ou en présence d'endommagement du matériau comme le critère de Drucker-Prager [21], qui est une extension du critère de von Mises s'écrivant comme une combinaison linéaire du deuxième invariant du déviateur et de la trace du tenseur des contraintes, ou encore le critère de Nelson-Baron [22], qui est une modification du critère de Drucker-Prager à grandes déformations.

1.2.3.2 Cas du milieu pré-fissuré - Mécanique linéaire élastique de la fracture

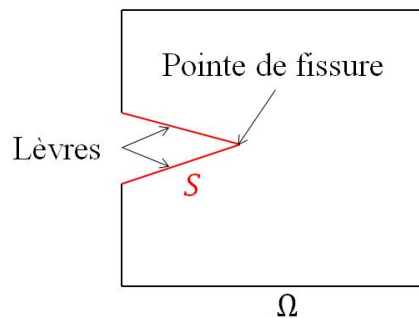


FIGURE 1.10. Fissure dans un milieu continu.

Pour un milieu fragile (Ω), le seul phénomène dissipatif intervenant lors de la rupture est la création irréversible de deux surfaces de séparation correspondant aux deux côtés

d'une fissure (S). Cette coupure présente une surface de discontinuité pour les champs de déplacement et de contrainte qui peut se propager dans le système jusqu'à sa rupture totale. De manière générale, comme le montre la figure 1.10, une fissure est limitée par des lèvres et présente une pointe permettant sa propagation.

1.2.3.2.1 Modes de fracture

Dans le cas général des fissures planes, les mouvements relatifs possibles des lèvres d'une fissure définissent trois modes indépendants, appelés modes de fracture :

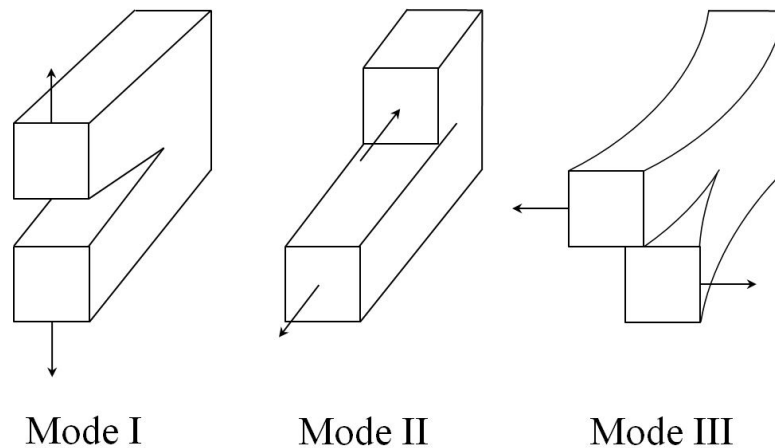


FIGURE 1.11. *Modes de fracture.*

- Le mode *I*, appelé aussi mode d'ouverture, décrit la séparation des lèvres dans la direction normale au plan de la fissure. Ce mode est considéré comme étant le plus fréquent en mécanique de la fracture et le plus dangereux.
- Le modes *II* est un mode de cisaillement longitudinal et correspond à un glissement des lèvres parallèle au plan de la fissure et perpendiculaire au front.
- Le mode *III* est un mode de cisaillement transversal et correspond également à un glissement parallèle au plan de la fissure mais aussi parallèle au front.

On parle de mode mixte lorsque le mode *I* est associé à l'un des mode *II* et *III*, où les deux simultanément.

1.2.3.2.2 Évolution de la mécanique linéaire élastique de la fracture

La mécanique linéaire élastique de la fracture s'intéresse à la rupture des matériaux contenant au moins une fissure. Cette théorie est fondée sur le calcul du champ de contraintes asymptotique au voisinage des fronts de fissures.

En 1913, Inglis [23] fut le premier à apporter une contribution à l'étude du comportement linéaire élastique des matériaux fragiles fissurés. Il a démontré l'existence de concentrations de contrainte à proximité de défauts qui deviennent singulières pour un angle vif. Il a étudié

en particulier le cas d'une fissure elliptique dans une plaque pour modéliser un milieu bidimensionnel. Considérant une plaque infinie comportant un trou elliptique de grand axe $2a$ et de petit axe $2b$, soumise à une contrainte de traction uniforme σ (figure 1.12), la contrainte maximale σ_{ex} aux extrémités du grand axe excède nettement la contrainte à l'infini avec un facteur de proportionnalité qui dépend du rapport d'aspect du défaut elliptique :

$$\sigma_{ex} = \sigma \left(1 + \frac{2a}{b} \right) \quad (1.7)$$

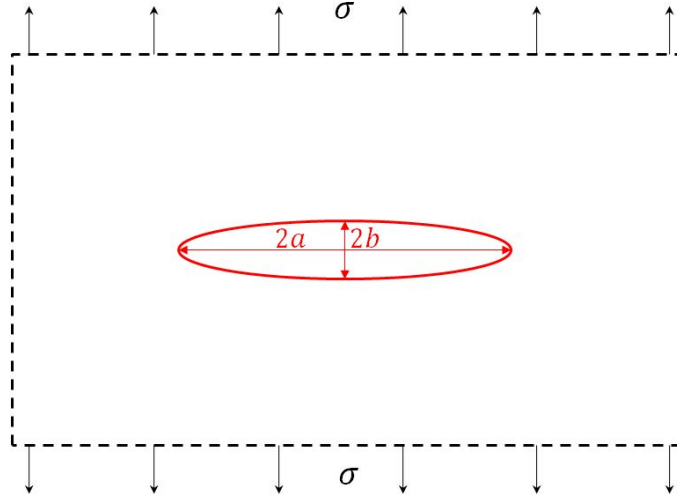


FIGURE 1.12. Schéma de fissure étudiée par Inglis [23].

En 1921, la mécanique linéaire élastique de la fracture a vu le jour avec les travaux pionniers de l'ingénieur aéronautique britannique Alan Arnold Griffith [24]. Il a proposé en premier temps qu'un matériau fragile, notamment le verre sur lequel il travaillait à l'époque, contenait des micro-fissures menant à des contraintes localisées dépassant la valeur théorique. Il a remarqué ensuite que lorsqu'une fissure se propageait, celle-ci nécessitait une énergie supplémentaire pour la formation de surface libre. Il a ainsi introduit le taux de restitution d'énergie G égal à la variation de l'énergie élastique dU_{elas} et de l'énergie potentielle des forces extérieures dU_{ext} par unité de surface de fissure créée dS . La fissuration a lieu quand ce taux dépasse la valeur de l'énergie nécessaire pour produire une extension de la fissure d'aire dS , notée 2γ avec γ l'énergie de surface. Le critère de Griffith est donc exprimé par l'inégalité :

$$G = \frac{\partial}{\partial S}(U_{elas} + U_{ext}) > 2\gamma \quad (1.8)$$

En assimilant les micro-fissures à des trous elliptiques, Griffith a développé une relation entre la longueur d'une fissure $2a$, l'énergie de surface γ , le module d'Young E et la contrainte critique à la rupture σ_{max} :

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}} \quad (1.9)$$

Les travaux de Griffith sont ensuite tombés dans un oubli relatif jusqu'aux travaux d'Irwin [25] en 1948. Irwin montra que le champ des contraintes en pointe de fissure au voisinage de l'extrémité d'une fissure s'écrit sous une forme asymptotique générale :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\frac{EG}{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (1.10)$$

où les coordonnées (r, θ) sont repérées par rapport à l'extrémité de la fissure (figure 1.13) et f est une fonction de θ seulement donnant la dépendance angulaire et ainsi le mode de sollicitation. Irwin [26] et Williams [27] ont montré par la suite que les contraintes au voisinage du front de fissure, quels que soient la géométrie et le chargement, sont toujours asymptotiquement inversement proportionnelles à la racine carrée de la distance r au front. En 1954, Irwin a défini trois constantes multiplicatives permettant de caractériser la sévérité des contraintes en pointe de fissure, notées K_I , K_{II} , K_{III} [28] (K en hommage à Kies, le technicien d'Irwin entre 1952 et 1954), et appelées facteurs d'intensité de contraintes des modes I , II et III respectivement (figure 1.11). Les champs asymptotiques de contrainte 1.10, sont exprimés à l'aide des facteurs d'intensité de contraintes selon les différents modes par :

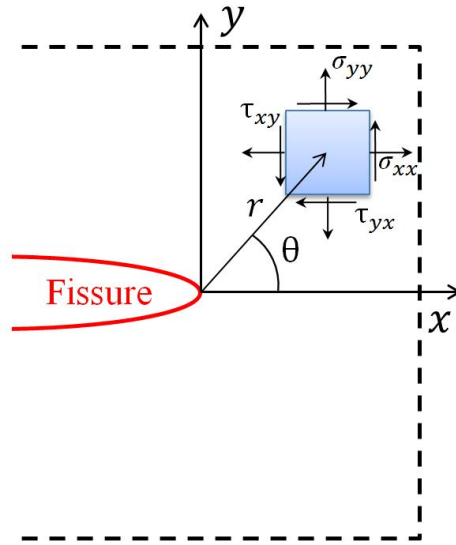


FIGURE 1.13. Champ de contraintes aux abords du front de fissure.

$$\text{Mode I : } \begin{cases} \sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\frac{\theta}{2}) (1 - \sin(\frac{\theta}{2}) \sin(\frac{3\theta}{2})) \\ \sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\frac{\theta}{2}) (1 + \sin(\frac{\theta}{2}) \sin(\frac{3\theta}{2})) \\ \tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\frac{\theta}{2}) \sin(\frac{\theta}{2}) \cos(\frac{3\theta}{2}) \end{cases} \quad (1.11)$$

$$\text{Mode II : } \begin{cases} \sigma_{xx} = -\frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \sin(\frac{\theta}{2}) (2 + \cos(\frac{\theta}{2}) \cos(\frac{3\theta}{2})) \\ \sigma_{yy} = \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \sin(\frac{\theta}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) \cos(\frac{3\theta}{2}) \\ \tau_{xy} = \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\frac{\theta}{2}) (1 - \sin(\frac{\theta}{2}) \sin(\frac{3\theta}{2})) \end{cases} \quad (1.12)$$

$$\text{Mode III} : \begin{cases} \sigma_{xz} = -\frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \sin(\frac{\theta}{2}) \\ \sigma_{yz} = \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\frac{\theta}{2}) \end{cases} \quad (1.13)$$

Par exemple, pour une structure sollicitée dans le mode I seulement, et lorsqu'on se place dans le plan de la fissure, c'est à dire à $\theta = 0^\circ$, les contraintes au voisinage de la fissure s'écrivent via les relations 1.11 :

$$\sigma_{xx}(\theta = 0) = \sigma_{yy}(\theta = 0) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (1.14)$$

Dans le cas d'un chargement mixte, lorsque les trois modes de sollicitation coexistent, et pour un problème élastique linéaire, le taux de restitution d'énergie de Griffith G est relié aux facteurs d'intensité de contrainte K_I , K_{II} et K_{III} par la formule d'Irwin [29] en contraintes planes :

$$G = \frac{1}{E} [K_I^2 + K_{II}^2 + (1 + \nu) K_{III}^2] \quad (1.15)$$

L'extension du critère de propagation de Griffith proposée par Irwin [30] portait généralement sur les facteurs d'intensité de contraintes et particulièrement sur le mode I. Irwin a postulé donc qu'il existe une valeur critique de K_I au delà de laquelle la fissure se propage. On introduit ainsi la ténacité K_{Ic} qui constitue une caractéristique du matériau indépendante du chargement ou de la géométrie et qui s'écrit : $K_{Ic} = \sqrt{EG_c}$ avec G_c l'énergie critique de Griffith.

1.2.3.2.3 Domaine d'application de la mécanique linéaire élastique de la fracture

La mécanique linéaire élastique de la fracture prédit la rupture des structures pré-fissurées avec des concentrations de contraintes importantes, et sous réserve que la zone d'élaboration, dont la taille est de l'ordre de $(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}})^2$, soit bien plus petite que la longueur caractéristique de la structure. Mais les structures réelles existantes comportent des défauts avec des concentrations de contraintes modérées comme les trous et les entailles. En présence de trous elliptiques ou entailles, le facteur d'intensité de contrainte et le taux de restitution d'énergie sont nuls, $K_I = G = 0$. Par conséquent, le critère énergétique de Griffith n'est jamais vérifié quel que soit le chargement appliqué. En revanche, dans le cas d'une entaille où le champ de contraintes singulier s'écrit en $\frac{1}{r^\alpha}$ avec $\alpha < \frac{1}{2}$, le critère de résistance en contrainte est toujours vérifié et prédit donc la rupture pour tout chargement. La mécanique linéaire élastique de la fracture ainsi que les critères de résistance en contrainte ne peuvent donc pas être appliqués dans le cas où un défaut provoquant des concentrations de contraintes modérées existe dans la structure d'où la nécessité d'un critère généralisé pour l'initiation de la rupture.

1.2.3.3 Modèle de zone cohésive

1.2.3.3.1 Modèle de Dugdale - Barenblatt

Le modèle de zone cohésive a été proposé par Dugdale [31] et Barenblatt [32] pour représenter les irréversibilités au sein de la zone d'élaboration en pointe de fissure. Ce modèle de rupture suppose que l'initiation de la fissuration est considérée comme un phénomène progressif dans lequel la séparation des surfaces de la fissure se produit le long d'une zone étendue dite zone cohésive. Dans le cadre de cette approche, les surfaces fissurées sont divisées en deux parties : une région libre de tout chargement où les lèvres de la fissure sont bien séparées et une région sur laquelle s'appliquent des forces de cohésion (figure 1.14). Dans cette méthode, l'initiation de la fissuration est décrite par l'intermédiaire de critères locaux en termes de relation entre la contrainte appliquée sur les lèvres de la fissure et la distance de séparation δ . En décrivant, au moyen d'une loi cohésive, la contrainte de résistance à l'écartement $\sigma(\delta)$, ce modèle apparaît particulièrement commode pour modéliser différents types de défauts et matériaux.

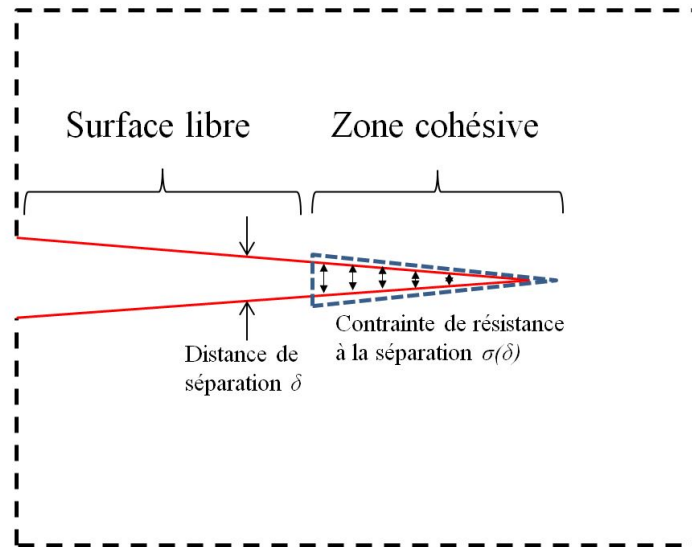


FIGURE 1.14. Existence des forces de cohésion selon le modèle de Dugdale.

Dugdale [31] a étudié la rupture des feuilles d'acier dans le cas de contraintes planes. Il a postulé l'existence d'une zone plastique autour du front de la fissure dans laquelle la contrainte agissant sur les surfaces de fissuration est égale à la contrainte limite de plasticité du matériau σ_{max} . Il a donc montré que la rupture se produit le long d'une longueur de la zone cohésive dans laquelle la contrainte est égale à la contrainte limite σ_{max} . Barenblatt [32], quant à lui, a étudié les matériaux fragiles et a proposé que la contrainte dans la zone cohésive ne soit pas constante, mais plutôt variable en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de cette zone. Cette contrainte de cohésion $\sigma(\delta)$ correspond aux forces d'attraction à l'échelle atomique (figure 1.15).

1.2.3.3.2 Modèle d'Hillerborg

Suite au travail pionnier de Barenblatt, l'implémentation d'un modèle de zone cohésive dans le cadre de calcul par éléments finis était resté en suspens jusqu'au travail de Hillerborg [33] qui a présenté une extension du modèle de Dugdale-Barenblatt pour modéliser la fracture du béton en proposant un certain nombre de lois cohésives. La loi cohésive doit être définie de manière à ce que l'aire de sa fonction $\sigma(\delta)$ vérifie $\int_0^{\delta_{max}} \sigma(\delta) d\delta = G_c$ ce qui signifie que l'énergie absorbée par unité de surface de la nouvelle fissure est la même que dans l'approche de bilan énergétique de Griffith. On identifie dans cette approche trois zones à considérer au niveau du front de la fissure (figure 1.15). La première zone concerne l'ouverture de la fissure à contrainte nulle (surface libre). La deuxième zone correspond à la création d'une microfissure avec une évolution de la contrainte en fonction de la séparation (zone cohésive). La troisième zone représente la zone d'élaboration où la contrainte atteint le seuil σ_{max} . Par conséquent, il ne reste aucune singularité à la pointe de la fissure au moment de la propagation, ce qui fait disparaître le facteur d'intensité de contrainte K_I . Cette méthode permet ainsi de traiter tous les cas de défauts intermédiaires.

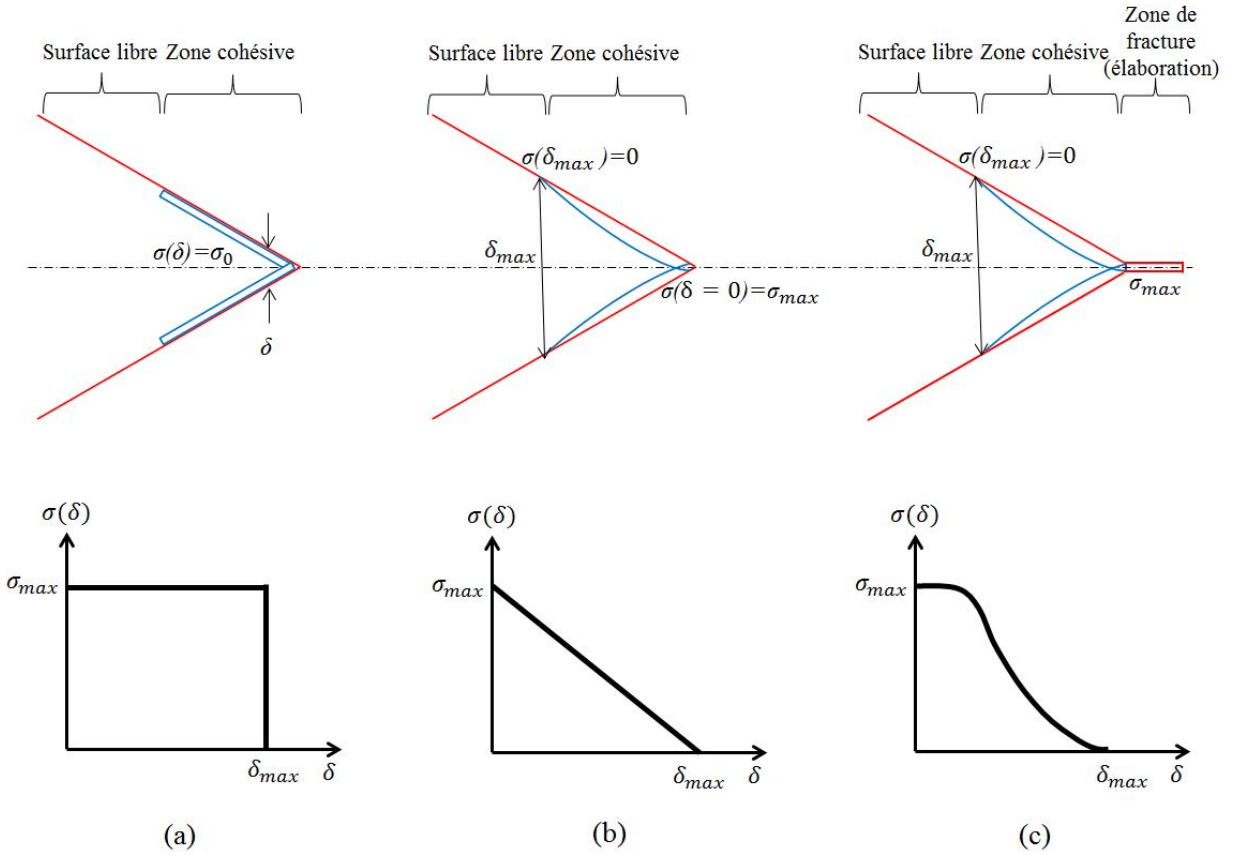


FIGURE 1.15. Modèle de zone cohésive de (a) Dugdale [31] (b) Barenblatt [32] (c) Hillerborg [33].

La zone de fracturation dans le modèle d'Hillerborg est d'épaisseur négligeable, ce qui présente des difficultés de simulation numérique. Bazant [34] [35] a proposé alors la notion de bande de fissuration d'épaisseur caractéristique h (figure 1.16). La valeur de h dépend de l'existence ou non de concentration de contrainte : plus le gradient de contraintes est élevé au front d'une fissures préexistante, plus h est petit par rapport aux dimensions de la structure

et dans ce cas la mécanique linéaire élastique de la fracture s'applique parfaitement, tandis que lorsque la contrainte est homogène dans la structure, l'épaisseur h est de l'ordre de la taille du système et les critères de résistance en contrainte sont appliqués. En se basant sur cette notion, l'approche des éléments finis assure une transition continue de la rupture des matériaux pré-fissurés vers celle des matériaux intacts [36]. L'étude des cas intermédiaires, où les concentrations de contraintes sont modérées, est ainsi possible par la méthode des éléments finis et est contrôlée par le paramètre h .

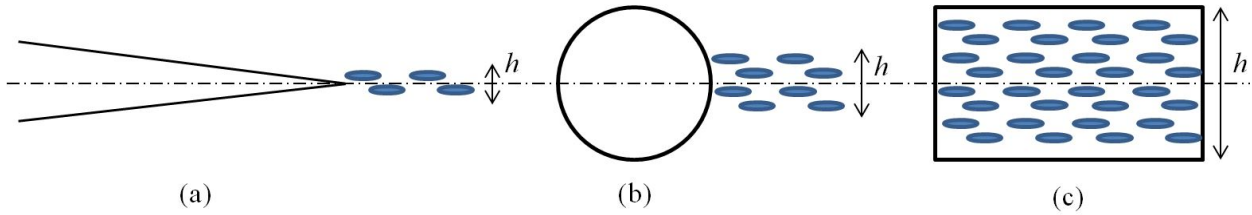


FIGURE 1.16. *Taille de la bande de fissure selon le gradient de contrainte : (a) forte concentration de contrainte, (b) contrainte modérée au voisinage de la fissure et (c) absence de concentration de contrainte.*

1.2.3.4 Méthode des éléments finis

1.2.3.4.1 Approche classique

La méthode des éléments finis est la principale méthode pour le calcul des structures en mécanique. Elle sert en particulier à résoudre des problèmes de fissuration et rupture [37] [38]. Cette méthode utilise une formulation variationnelle où une discrétisation permet de trouver une solution approchée. La qualité de la discrétisation est définie par l'existence et l'unicité d'une solution, la stabilité du calcul et la convergence de la solution approchée vers la solution réelle du problème de départ. Une approximation classique éléments finis des champs de déplacements U est donnée par :

$$U = \sum_{i \in I} N_i(x) u_i \quad (1.16)$$

où I est l'ensemble des noeuds support des fonctions de formes $\{N_i\}_{i \in I}$ et u_i est le vecteur des degrés de libertés nodaux.

Le développement d'une simulation numérique appropriée du modèle de zone cohésive avec la méthode des éléments finis a été initialement proposé par Hillerborg [33] pour étudier la rupture localisée d'une poutre de béton sollicitée en flexion. La méthode des éléments finis a été largement utilisée pour modéliser la propagation de fissures cohésives [39]. Cette approche est basée sur l'algorithme inter-éléments, dans lequel le modèle cohésif est appliqué entre les éléments des lèvres de la fissure et un remaillage est nécessaire lorsque le chemin de la fissure n'est pas connu à l'avance. Par conséquent, l'utilisation de la méthode des éléments finis nécessite souvent une préparation lourde des maillages et l'introduction d'éléments d'interface pour décrire le saut de déplacement observé pendant l'ouverture afin de décrire explicitement la fissure par le maillage.

1.2.3.4.2 Éléments finis enrichis

1.2.3.4.2.1 Méthode des éléments finis étendus XFEM

La technique des éléments finis étendus ("eXtended Finite Elements Method") a été développée pour modéliser la discontinuité dans le champ de déplacement le long du chemin de la fissure sans avoir recours au remaillage qui coûte cher en temps de calcul. La technique a été proposée à l'origine par Moës [40] [41] et a été successivement utilisée pour la propagation de fissure en 2D [42] [43], en 3D [44] [45] [46] [47], avec contact [41] et avec zone cohésive [48] pour modéliser la nucléation des fissures et leur propagation. Cette méthode pour la simulation numérique de la rupture permet de rendre indépendante la description de la fissure au sein du maillage de la structure en rajoutant des enrichissements discontinus sur l'ensemble des noeuds qui ont eu leur support entièrement coupé par la fissure. En revanche, l'ensemble des noeuds dont le support contient la pointe de la fissure est enrichi par des fonctions singulières. Lorsque la fissure se propage, tous les anciens enrichissements sont conservés et les nouveaux enrichissements, correspondant à la nouvelle position de la fissure, sont simplement ajoutés aux anciens. L'approximation des champs de déplacement devient alors :

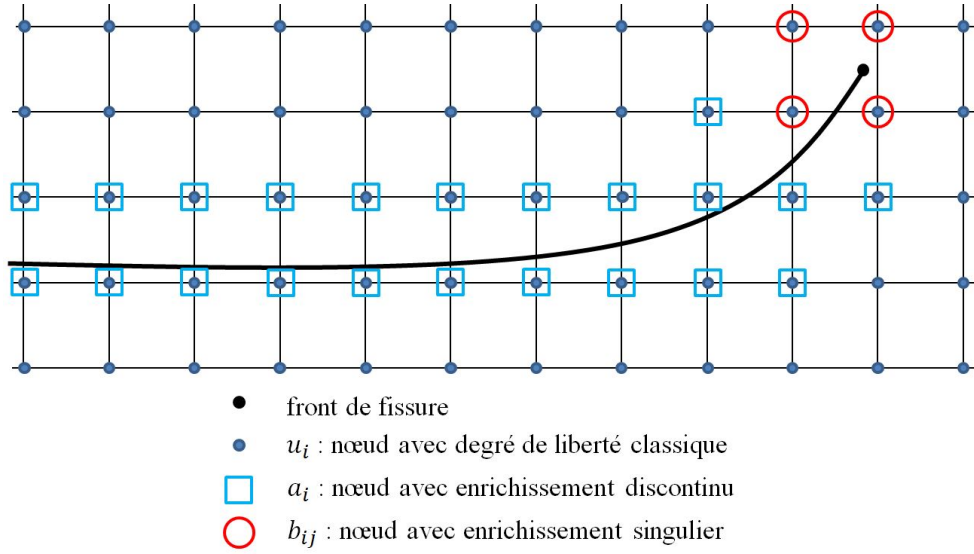


FIGURE 1.17. Enrichissements ajoutés à l'approche classique éléments finis.

$$U = \sum_{i \in I} N_i(x) u_i + \sum_{i \in I_{fiss}} N_i(x) H(x) a_i + \sum_{i \in I_{front}} \sum_{j \in [1,4]} N_i(x) B_j b_{ij} \quad (1.17)$$

où I est l'ensemble des noeuds support des fonctions de formes $\{N_i\}$, I_{fiss} est l'ensemble des noeuds appartenant à des éléments coupés par la fissure, I_{front} est l'ensemble des noeuds situés autour du front de la fissure, a_i et b_{ij} sont les degrés de liberté nodaux correspondant aux fonctions de saut H et fonctions singulières B_j , respectivement (figure 1.17). D'après la formulation de Moës[40] :

$$H(x) = \begin{cases} +1 & \text{si } x \text{ est au-dessus de la fissure} \\ -1 & \text{si } x \text{ est au-dessous de la fissure} \end{cases} \quad (1.18)$$

$$\{B_j(r, \theta)\}_{j \in [1,4]} = \sqrt{r} \left\{ \cos \frac{\theta}{2}, \cos \frac{\theta}{2} \sin \theta, \sin \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2} \sin \theta \right\} \quad (1.19)$$

où (r, θ) sont les coordonnées polaires locales du front de fissure.

1.2.3.4.2.2 Méthode de champ de phase

Le modèle du champ de phase [49] [50], généralement appelé "phase field", est un modèle mathématique qui a été introduit pour combler les limitations de la théorie de Griffith. En effet, la théorie classique s'est avérée insuffisante pour prédire l'amorçage de la rupture dans des structures fragiles sans entailles, les trajectoires de fissures curvilignes, les angles de bifurcation et les branchements de fissures. La méthode "phase field" s'appuie sur une formulation variationnelle régularisée qui se base sur une approche de minimisation d'énergie proposée par Francfort et Marigo [51]. Sous l'hypothèse de petites déformations, la forme régularisée de l'énergie décrivant un milieu fissuré Ω s'écrit :

$$U(\mathbf{u}, d) = \int_{\Omega} W(\mathbf{u}, d) d\Omega + G_c \int_{\Omega} \mathcal{Z}(d) d\Omega \quad (1.20)$$

où W est la densité de l'énergie élastique qui dépend des déplacements $\mathbf{u}(x)$ et d'un champ de phase $d(x)$ décrivant l'endommagement, G_c est l'énergie critique de fracture et $\mathcal{Z}(d)$ est la fonction de densité d'énergie de la fissure. La variable de champ auxiliaire d vaut 0 pour l'état continu non fissuré et 1 dans le cas de la rupture du matériau. L'utilisation d'un modèle dans lequel $\mathcal{Z}$ ne dépend que de d est mal posé sur le plan mathématique, conduisant au même type de dépendance au maillage que les modèles d'endommagement local. Une expression régularisée de l'approche variationnelle de Francfort et Marigo a été proposée [52] [53] [54] pour laquelle la fonction $\mathcal{Z}$ s'écrit $\mathcal{Z}(d) = \frac{1}{2l}d^2 + \frac{l}{2}\nabla d \cdot \nabla d$. Cette expression fait intervenir le gradient du champ d ainsi qu'un paramètre de régularisation l homogène à une longueur. Cette forme pénalise les forts gradients du champ d sur la longueur caractéristique l . Ainsi, la solution 1D d'un champ localisé $d = 1$ en $x = 0$ est alors donnée par $d(x) = e^{-\frac{|x|}{l}}$, convergeant vers une masse de Dirac quand $l \rightarrow 0$ représentant une fissure nette.

L'ensemble des équations couplées à résoudre sur le domaine Ω associé à la structure contenant une fissure Γ , avec le bord $\partial\Omega$ et la normale sortante $\mathbf{n}$, s'écrit [55] :

$$\forall x \in \Omega : \begin{cases} -\frac{\partial W}{\partial d} - \frac{G_c}{l}(d - l^2 \Delta d) = 0 \text{ dans } \Omega, \\ d(x) = 1 \text{ sur } \Gamma, \\ \nabla d(x) \cdot \mathbf{n} = 0 \text{ sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (1.21)$$

et

$$\forall x \in \Omega : \begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}, d) = \mathbf{f} \text{ dans } \Omega, \\ \mathbf{u}(x) = \bar{\mathbf{u}} \text{ sur } \partial\Omega_u, \\ \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \bar{\mathbf{F}} \text{ sur } \partial\Omega_F \end{cases} \quad (1.22)$$

avec $\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}$ le tenseur de contrainte de Cauchy, $\mathbf{f}$ la force de gravité, $\bar{\mathbf{u}}$ et $\bar{\mathbf{F}}$ les déplacements et les forces prédéfinis sur les limites correspondantes $\partial\Omega_u$ et $\partial\Omega_F$, respectivement.

Plusieurs auteurs [55] [56] ont relié le paramètre de régularisation l aux propriétés mécaniques du matériau via l'expression :

$$l = \frac{27EG_c}{256(\sigma_{max})^2} \quad (1.23)$$

avec E le module d'Young du matériau et σ_{max} sa résistance à la rupture. Par conséquent, l peut s'interpréter dans ce cadre comme une propriété intrinsèque du matériau pouvant être reliée à la taille de la zone d'élaboration en pointe de fissure (process zone). Des modèles plus évolués [57] [58] permettent de choisir de manière indépendante G_c , σ_{max} et l , conférant à ce dernier un caractère purement numérique.

1.2.3.5 Approches non locales

Un autre critère pour étudier l'initiation de la rupture est celui proposé par Novozilhov [59]. Son approche est dite non locale car elle est basée sur le fait que la rupture se produit si la contrainte moyennée sur un volume de taille donnée situé au voisinage du front de la fissure dépasse la contrainte limite. Pour le cas de structures non fissurées, la contrainte moyenne est égale à la contrainte appliquée puisque le champ de contrainte est homogène. Un nouveau paramètre est donc introduit dans l'équation : la taille Δ du volume sur lequel la contrainte est moyennée. Pour être en cohérence avec la mécanique de la fracture, cette longueur doit être en rapport avec la ténacité K_{Ic} du matériau et sa résistance σ_{max} et définit une constante propre au matériau :

$$\Delta = \frac{2}{\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}} \right)^2 \quad (1.24)$$

Ce critère a été validé expérimentalement par Seweryn [60] par des essais de traction sur des éprouvettes à entaille en V dont l'angle d'ouverture est égal à 2β . L'approche non locale s'est montrée efficace pour calculer les cas de fissuration avec des concentrations de contraintes modérées, $0^\circ < \beta < 90^\circ$. La transition entre la mécanique de la rupture, $\beta = 0^\circ$, et la rupture en contrainte homogène, $\beta = 90^\circ$, est assurée.

1.2.3.6 La mécanique de la fracture finie

Contrairement à la mécanique linéaire élastique de la fracture qui correspond à l'étude de la fissuration sur une longueur infinitésimale, Hashin [61] a proposé que la fissuration ne se produit pas de manière infinitésimale mais par une avancée de longueur finie. Selon la

théorie de la mécanique de fracture finie, les fissures apparaissent brusquement en un temps infiniment court et il est alors impossible de suivre l'historique de leur création. Ce concept a été utilisé par Leguillon [62] pour proposer un critère hybride combinant les critères en contrainte et en énergie de la rupture des matériaux fragiles.

Le point de départ était les expériences de Parvizi [63] qui a étudié la rupture des composites renforcés en fibre de verre. À faibles épaisseurs, la déformation à la rupture dépasse la valeur maximale en résistance jusqu'à atteindre la valeur critique en énergie tandis que la rupture à des épaisseurs plus larges survient quand la déformation atteint sa valeur maximale en résistance tout en satisfaisant le critère en énergie. Les résultats de l'étude, représentés sur la figure 1.18, montrent que les deux critères sont remplis simultanément au moment de la rupture.

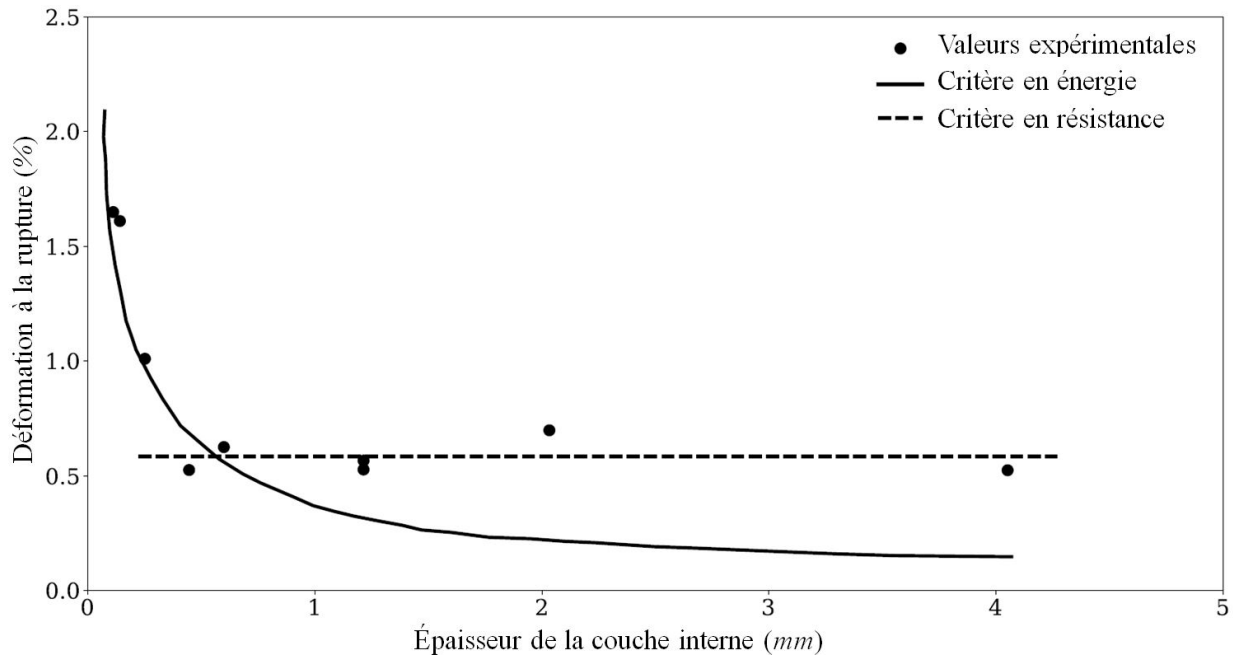


FIGURE 1.18. *Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques de Parvizi [63].*

Le critère hybride proposé par Leguillon [62], reliant la contrainte σ_{max} et le taux critique G_c , énonce que les deux critères doivent être remplis afin de déterminer l'initiation de la rupture. La fusion de ces deux critères s'est avérée être primordiale car, bien qu'ils soient nécessaires, ils ne sont pas suffisants pour initier la rupture pris séparément en présence de défauts dans la structure. La formulation généralisée de ce critère hybride s'écrit :

$$\begin{cases} \int_0^{l_G} G(l) dl \geq G_c l_G \\ \forall l < l_\sigma ; \sigma \geq \sigma_{max} \end{cases} \quad (1.25)$$

où l_G (respectivement l_σ) est la longueur d'amorçage selon le critère en énergie (respectivement en contrainte). Pour une entaille d'angle d'ouverture ω et de singularité définie par α , les deux critères combinés s'écrivent [62] [64] :

$$\begin{cases} K^2 A(\omega, \theta_0) l_G^{2\alpha-1} \geq G_c \\ K s_\theta(\theta_0) l_\sigma^{\alpha-1} \geq \sigma_{max} \end{cases} \quad (1.26)$$

où $A(\omega, \theta_0)$ est un coefficient qui dépend de la géométrie locale ω et de la direction de fracturation θ_0 (figure 1.19), K est le coefficient de concentration de contrainte, α est un exposant caractéristique à la singularité au front de la fissure et $s_\theta(\theta_0)$ correspond à la dérivée du déplacement singulier u_θ . Par exemple, dans le cas d'une fissure se propageant à $\theta_0 = \theta_c$, $\lambda = \frac{1}{2}$ et $s_\theta(\theta_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

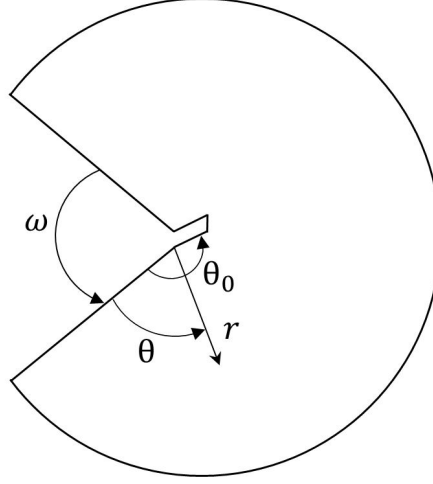


FIGURE 1.19. Entaille fissurée dans un système homogène [62].

La condition en énergie fournit une limite inférieure à une longueur caractéristique l_a et la condition en contrainte fournit une limite supérieure à l_a . Les deux limites se rapprochent quand le chargement augmente et la rupture a lieu lorsque les deux limites se rejoignent à une longueur d'amorçage unique $l_a = l_G = l_\sigma$. Les deux critères étant ainsi satisfaits, la rupture est amorcée. Pour le cas de l'entaille, on obtient :

$$l_a = \frac{G_c s_\theta(\theta_0)^2}{A(\omega, \theta_0) \sigma_{max}^2} \quad (1.27)$$

Le nouveau critère d'initiation de la rupture se déduit en remplaçant les expressions de l_G et l_σ par celle de l_a dans l'équation 1.25. Pour le cas de l'entaille, en combinant les équations 1.26 et 1.27, on obtient un critère de rupture en facteur d'intensité de contrainte [62] :

$$K \geq K_c = \left(\frac{G_c}{A(\omega, \theta_0)} \right)^{1-\alpha} \left(\frac{\sigma_{max}}{s_\theta(\theta_0)} \right)^{2\alpha-1} \quad (1.28)$$

Ce critère donne des résultats cohérents avec les valeurs expérimentales [62]. Li [65] et Zhang [66] ont démontré la cohérence de leurs résultats expérimentaux avec le modèle à deux paramètres (σ_{max} et G_c) proposé par Leguillon ainsi qu'avec un modèle à trois paramètres. En effet, ils ont introduit une nouvelle propriété du matériau qui est la ténacité sous contrainte uniforme. Ce paramètre peut être considéré comme l'énergie dissipée par

unité de surface lorsque le matériau est soumis à une traction uniaxiale uniforme [65] [66]. Sa valeur est différente de G_c pour la plupart des matériaux fragiles.

L'approche de la mécanique finie de la rupture représente une avancée importante dans la modélisation de l'initiation de la rupture. Le couplage des deux critères, en énergie et en contrainte, est valable pour les deux cas extrêmes, en présence et absence de fissure, et pour les concentrations de contraintes modérées qui représentent la plupart des cas de fissuration dans les structures réelles.

1.3 Conclusion

Ce premier chapitre permet de fixer le cadre dans lequel s'inscrit le sujet de cette thèse. Toute structure sollicitée mécaniquement est menacée de rupture, en présence et en absence de défaut. Des critères de rupture ont été identifiés : résistance en contrainte σ_{max} pour des systèmes intacts où il n'y a pas de concentration de contrainte, et taux de restitution d'énergie critique G_c libéré par la propagation d'une fissure préexistante induisant de fortes concentrations de contrainte à ses fronts.

Les situations réelles présentent des situations intermédiaires où les concentrations de contraintes sont modérées. De nombreux critères existent, tels que le modèle de zone cohésive, les approches non locales et la mécanique de la fracture finie, mais n'aboutissent à aucun consensus dans la communauté scientifique concernant les cas intermédiaire entre structure intacte et pré-fissurée, même s'ils restent valables pour les deux situations extrêmes. Cependant, la plupart de ces approches introduisent une longueur caractéristique reliant résistance maximale à la rupture et ténacité : $l_c \propto (\frac{K_c}{\sigma_{max}})^2$. La rupture survient ainsi quand la contrainte moyennée sur la zone d'élaboration de taille l_c atteint la résistance du matériau.

Pour étudier l'initiation de la rupture à différentes configurations, des techniques de simulation de dynamique moléculaire ont été utilisées et seront présentées dans le chapitre suivant. On explore l'origine de la rupture à l'échelle atomique afin de mieux comprendre le mécanisme de la rupture et identifier des lois d'échelles nécessaires à la formulation d'un critère macroscopique fiable quelle que soit la concentration de contrainte dans la structure.

Chapitre 2

Méthodes numériques

Ce chapitre présente les notions et méthodes de simulations atomistiques que nous utilisons dans cette thèse pour l'étude de la rupture à l'échelle atomique. À cette échelle, un état de la matière est décrit par les positions et vitesses des atomes qui la constituent et dont le comportement est la conséquence des interactions atomiques. À température nulle, les atomes sont en équilibre statique obtenu par minimisation de l'énergie d'interaction. La rupture peut alors être abordée comme un problème de stabilité en étudiant la matrice hessienne du système atomique. À température non nulle, l'agitation thermique peut être simulée par dynamique moléculaire, en intégrant les équations du mouvement pour chaque atome. Les propriétés macroscopiques, telle que la contrainte, sont obtenues par les relations usuelles de la physique statistique. Enfin, on introduit également la méthode NEB pour la recherche de points selles et de barrières d'énergie, qui sera utilisée dans cette thèse.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

2.1	Introduction	33
2.2	Simulation atomistique	33
2.2.1	Potentiel interatomique	34
2.2.2	Structure atomique	34
2.2.3	Calcul d'observables	36
2.2.4	Ensembles statistiques	36
2.2.4.1	Contrôle de la température - Ensemble canonique <i>NVT</i>	37
2.2.4.2	Contrôle de la pression - Ensemble isobare-isotherme <i>NPT</i>	39
2.2.4.3	Cas particulier : limite athermique	40
2.3	Notions de la simulation de dynamique moléculaire	41
2.3.1	Intégration de Verlet	41
2.3.2	Échelle de temps	42
2.4	Simulation athermique	42
2.4.1	Minimisation d'énergie	42
2.4.2	Matrice hessienne	43
2.5	Mise en œuvre	44
2.5.1	Déroulement d'un calcul de dynamique moléculaire	44
2.5.2	LAMMPS	45
2.5.2.1	Calcul de la matrice hessienne	45
2.5.2.2	Couplage LAMMPS-Python	46
2.5.2.3	Méthode NEB	46
2.6	Récapitulatif	47

2.1 Introduction

Tout système macroscopique est constitué d'un grand nombre d'atomes (de l'ordre du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). L'évolution spatiale et temporelle de chaque atome dépend de ses interactions avec les autres atomes proches. La description des systèmes atomiques est donc très complexe et nécessite des techniques de modélisation à la fois rapides et précises. La simulation atomistique est un outil numérique permettant de simuler l'évolution temporelle d'un système de molécules ou d'atomes à partir de leur énergie potentielle interatomique.

De manière générale, le but des simulations numériques est de modéliser le comportement macroscopique d'un matériau à partir des interactions atomiques. La simulation atomistique permet [67] :

- une meilleure compréhension et interprétation des tests expérimentaux.
- une estimation quantitative et qualitative des résultats expérimentaux.
- une extrapolation des données expérimentales au-delà des conditions accessibles dans un laboratoire.
- une meilleure compréhension de la physique à des échelles d'espace et de temps inaccessibles à l'expérimental.

Ce dernier point représente le but des différentes études réalisées dans cette thèse. En effet, on utilise des techniques de simulation atomistique pour étudier la rupture à l'échelle atomique et mieux comprendre son origine et les mécanismes de l'initiation.

2.2 Simulation atomistique

La simulation atomistique est un ensemble de méthodes numériques utilisant une description atomistique pour simuler la matière sous ses différents états. Cette description est représentée de manière exacte par la mécanique quantique. Il est toutefois possible de représenter des systèmes atomiques de façon approchée en utilisant la loi de Newton de la mécanique classique. La validité de l'approche classique dépend de la longueur d'onde thermique de de Broglie pour le système considéré [68]. De manière générale pour une large gamme de matériaux et à température ambiante, la longueur d'onde thermique de de Broglie est nettement plus petite que la distance interatomique. Par conséquent, la mécanique classique de Newton est valide pour étudier la dynamique des systèmes atomiques en négligeant les effets quantiques. Cependant, la rupture induit la modification des liaisons chimiques entre atomes, ce qui implique les électrons dont la longueur d'onde est largement supérieure à la distance interatomique. À cet effet, on traitera dans cette thèse les réarrangements atomiques au moyen de potentiels "réactifs". La chimie sous-jacente est alors modélisée de façon empirique dans le cadre de la physique classique. On évite ainsi le recours à la mécanique quantique dont le coût computationnel serait prohibitif pour les besoins de la présente étude.

On distingue 3 grandes familles de méthodes numériques pour simuler la dynamique des systèmes atomiques :

- les méthodes de mécanique quantique, appelées *ab initio*.
- les méthodes probabilistes de Monte Carlo.
- les méthodes déterministes de dynamique moléculaire.

Dans cette thèse, on utilise la dynamique moléculaire pour déterminer l'évolution temporelle des systèmes atomiques. Son principe consiste à générer les trajectoires d'un ensemble de particules en intégrant de façon numériques les équations classiques du mouvement [69] d'après lesquelles chaque atome i est considéré comme un point matériel de masse m_i et soumis à une force $\mathbf{F}_i$ selon le principe fondamental de la dynamique [70] :

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

avec $\mathbf{r}_i$ le vecteur position de l'atome i .

Les premières simulations de dynamique moléculaire ont vu le jour avec l'apparition des premiers ordinateurs [71] [72] [73]. Les premiers calculs simulaient des systèmes de sphères dures sur de courtes durées. Ils étaient limités à un petit nombre de particules interagissant avec des potentiels simples en raison des capacités limitées des machines de l'époque. Rahman [74] a effectué les premières simulations de matériaux réalistes : il a travaillé sur la simulation de l'argon liquide (10 ps), puis sur l'eau liquide (5 ps) [75]. De nos jours, la technique de dynamique moléculaire permet de simuler le comportement d'une large gamme de matériaux, mais reste limitée en échelles de temps ($\approx$ ns) et d'espace ($\approx$ nm).

L'approche de la dynamique moléculaire nécessite deux ingrédients essentiels : un potentiel d'interaction entre les atomes, nécessaire à la définition des trajectoires, et une structure atomique, nécessaire à la modélisation de la répartition des particules dans le matériau.

2.2.1 Potentiel interatomique

Le potentiel interatomique est une fonction mathématique qui permet de décrire l'interaction entre les particules du système atomique en fonction de leurs positions. Les différents paramètres de cette fonction sont obtenus par des essais expérimentaux et des calculs de mécanique quantique. On distingue un ou plusieurs potentiels valables par catégorie de système moléculaire (protéines, hydrocarbures, métaux, etc.). En général, la fonction de l'énergie potentielle U d'un système de N particules s'écrit comme une somme des interactions à 1 corps V_1 , à 2 corps V_2 , à 3 corps V_3 , ..., à N corps V_N .

2.2.2 Structure atomique

Dans le cas de simulation d'un solide cristallin, les atomes sont positionnés sur les sites connus des réseaux cristallins. De manière générale, le nombre N de particules du système est limité par le temps d'exécution de la simulation numérique. En effet, si toutes les particules interagissent entre elles (cas d'un potentiel de longue portée), le temps de calcul des interactions interatomiques est proportionnel à $N \times (\frac{N-1}{2})$ à chaque pas de temps de simulation [76]. Pour diminuer ce temps de simulation, et pour des potentiels interatomiques

de courte portée, on introduit une distance caractéristique dite de "cut-off" r_c au-delà de laquelle la force d'interaction s'annule (figure 2.1). Seules les interactions à des distances inférieures à r_c sont prises en compte.

Si on se limite à la simulation d'un système atomique de taille finie dans le vide, l'existence de surfaces libres affecte les propriétés physique du matériau. Pour éviter les effets de bords, on impose le plus souvent une condition de périodicité aux limites [77] [78]. Selon cette condition, la boîte de simulation est dupliquée dans l'espace afin de former un réseau infini (figure 2.1). Quand une particule se déplace dans la cellule de base, toutes ses images se déplacent de la même manière, dans les autres cellules périodiques. Lorsqu'une particule sort de la boîte, elle réapparaît du côté opposé. Alors, chaque atome de la boîte principale interagit à la fois avec les atomes voisins de la même boîte et avec leurs images et les siennes dans les boîtes périodiques selon la convention d'image minimale : si la distance entre deux particules i et j est supérieure à la moitié de la boîte de simulation, la particule i interagit avec l'image j' la plus proche dans la cellule périodique voisine. Cette approche est uniquement valable en cas de potentiel de courte portée.

Dans le cas des potentiels de longue portée, comme le potentiel électrostatique, la méthode de sommation d'Ewald [79] est utilisée pour calculer rapidement les interactions atomiques dont la portée s'étend bien au-delà de la boîte de simulation périodique. Cette approche consiste à décomposer le potentiel d'interaction en termes de courte portée (boîte de simulation), dont la sommation se fait dans l'espace réel, et en termes de longue portée (répliques périodiques), dont la sommation se fait dans l'espace de Fourier.

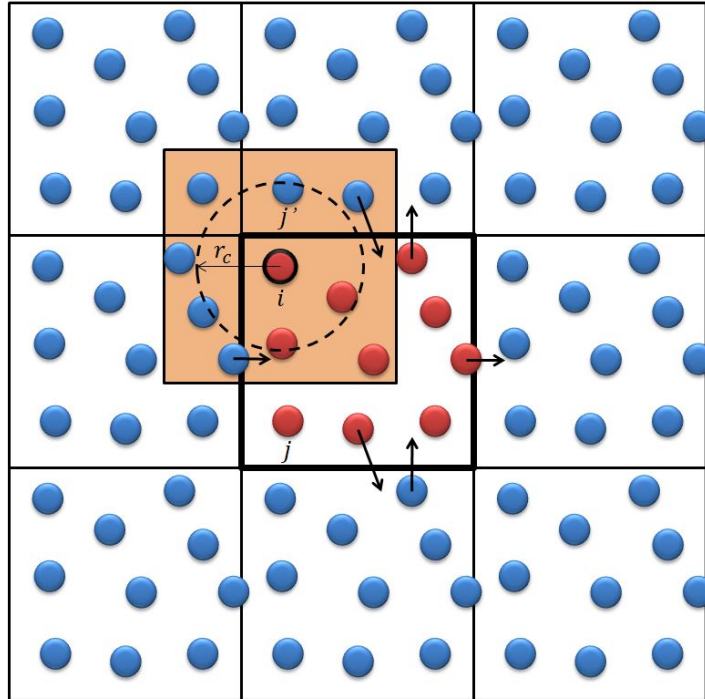


FIGURE 2.1. Schématisation des conditions aux limites périodiques : les points rouges représentent les particules dans le système et les points bleus leurs images périodiques. La boîte orange schématise la convention d'image minimale pour la particule encerclée.

2.2.3 Calcul d'observables

À partir des positions et vitesses des atomes, il est possible d'évaluer les propriétés thermodynamiques du système atomique par des moyennes temporelles, qui coïncident avec les moyennes statistiques pour des systèmes ergodiques :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\mathcal{A}}_t = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (2.2)$$

avec $\mathcal{A}$ une observable quelconque, $\bar{\mathcal{A}}_t$ sa moyenne temporelle et $\langle \mathcal{A} \rangle$ sa moyenne d'ensemble statistique.

Sous l'hypothèse d'ergodicité, on peut calculer des propriétés thermodynamiques, comme la température ou la pression, à partir des micro-états échantillonnés. Par exemple, le théorème d'équipartition permet d'établir que la température est reliée à l'énergie cinétique moyenne E_c par [76] [78] :

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{N_f} \sum_{i=1} \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.3)$$

avec m_i et v_i la masse et la vitesse de l'atome i respectivement, k_B la constante de Boltzmann, T la température globale du système et $N_f = dN - d$ le nombre de degrés de liberté (N étant le nombre d'atomes et d le nombre de dimension).

De même, dans les ensembles à volume imposé, la pression est donnée par la formule du viriel [78], obtenue par dérivation de la fonction de partition :

$$P = \frac{1}{dV} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right) \quad (2.4)$$

où V est le volume du système, $\vec{r}_i$ le vecteur position de la particule i et $\vec{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$ désigne la force appliquée sur l'atome i .

2.2.4 Ensembles statistiques

À température finie, les atomes ne sont pas au repos mais se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique et des interactions entre eux. L'ensemble des positions r_i et vitesses v_i des particules i forment un micro-état. Le système est décrit par une succession de micro-états qui sont explorés au cours du temps. D'après l'hypothèse fondamentale de la physique statistique formulée par Boltzmann, tous les micro-états de même énergie sont équiprobables. La physique statistique utilise la répartition statistique des micro-états pour estimer les propriétés thermodynamiques, telles que la température et la pression, à partir des interactions qui régissent le mouvement des particules à l'échelle atomique.

Par défaut, la mécanique classique de Newton préserve l'énergie totale E du système. Ainsi, en gardant le volume V et le nombre d'atomes N constants, on échantillonne l'ensemble

microcanonique NVE . En pratique, on préfère souvent contrôler la température ou la pression. On a alors recours à des thermostats et barostats permettant d'accéder aux ensembles canonique NVT et isobare-isotherme NPT . Le contrôle de la température est réalisé en modifiant les vitesses v_i des atomes, tandis que le contrôle de la pression est effectué en changeant le volume V de la boîte de simulation.

La probabilité d'occurrence d'un micro-état m d'énergie U_m dans l'ensemble canonique NVT est donnée par la distribution de Boltzmann-Gibbs :

$$p_m = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U_m}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

avec T la température imposée par le thermostat et $Z = \sum_m \exp(-\frac{U_m}{k_B T})$ la fonction de partition canonique. Pour un ensemble isobare-isotherme NPT , la probabilité d'occurrence d'un micro-état n d'énergie U_n et de volume V_n s'écrit :

$$p_n = \frac{1}{Z_{NPT}} \exp\left(-\frac{U_n + PV_n}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

avec P la pression imposée par le barostat et $Z_{NPT} = \sum_n \exp(-\frac{U_n + PV_n}{k_B T})$ la fonction de partition isobare-isotherme.

2.2.4.1 Contrôle de la température - Ensemble canonique NVT

D'après la physique statistique, garder constante la température thermodynamique revient à faire en sorte que le système échantillonne la distribution de Boltzmann de l'ensemble NVT (équation 2.5). Comme l'indique l'équation 2.3, la température statistique ne dépend que des vitesses des atomes. La température peut donc être contrôlée en ajustant directement les vitesses des atomes ou par l'intermédiaire d'un thermostat.

La méthode directe d'ajustement de vitesse fut historiquement la première méthode à être mise en place [76] [80] pour garder la température instantanée $T(t)$ à une valeur constante T_0 pendant une simulation numérique. Cette méthode consiste à multiplier les vitesses v_i des atomes par un facteur α à chaque pas de temps. L'écart de température ΔT est calculé par :

$$\begin{aligned} \Delta T &= T_0 - T(t) \\ \Delta T &= \sum_{i=1}^N \frac{m_i (\alpha v_i(t))^2}{k_B N_f} - \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \\ \Delta T &= (\alpha^2 - 1) T(t) \\ \alpha &= \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Puisque les vitesses de tous les atomes sont multipliées par le même facteur, les longueurs des liens interatomiques et le centre d'inertie ne sont pas affectés. L'ajustement des vitesses peut avoir lieu soit régulièrement à une fréquence prédéterminée ou à chaque pas de temps,

soit lorsque l'énergie cinétique dépasse un certain intervalle de tolérance. Cette méthode se montre efficace pour fixer une température statistique mais elle élimine toute fluctuation thermique, ce qui est en désaccord avec la physique statistique, i.e. on n'échantillonne pas l'ensemble NVT (équation 2.5). Cette méthode reste néanmoins efficace pour la phase d'équilibration.

Le thermostat de Nosé-Hoover [81] [82] [83] [84] est l'un des thermostats les plus utilisés pour simuler l'ensemble canonique NVT [85]. Le principe de cette méthode est d'introduire un degré de liberté supplémentaire $\tilde{s}$ auquel on associe une masse $Q_T > 0$, une vitesse $\dot{\tilde{s}}$ et une énergie potentielle $N_f k_B T_0 \ln(\tilde{s})$ [78]. La variable $\tilde{s}$ représente un paramètre d'ajustement de temps. Ainsi la nouvelle échelle de temps du système étendu est multipliée par le facteur $\tilde{s}$: $d\tilde{t} = \tilde{s}dt$. Les coordonnées atomiques sont identiques dans les deux systèmes. Cela mène à :

$$\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}, \quad \dot{\tilde{\mathbf{r}}} = \tilde{s}^{-1} \dot{\mathbf{r}}, \quad \tilde{s} = s, \quad \dot{\tilde{s}} = \tilde{s}^{-1} \dot{s} \quad (2.8)$$

Le lagrangien du système étendu est choisi de manière à s'écrire en fonction de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle U du système réel, et des énergies cinétique et potentielle du degré de liberté supplémentaire $\tilde{s}$:

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} \tilde{s}^2 \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - U(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{1}{2} Q_T \dot{\tilde{s}}^2 - N_f k_B T_0 \ln(\tilde{s}) \quad (2.9)$$

Cela conduit aux équations du mouvement de Nosé [86] :

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i &= \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i}{m_i \tilde{s}^2} - \frac{2\dot{\tilde{s}}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i}{\tilde{s}} \\ \ddot{\tilde{s}} &= \frac{1}{Q_T \tilde{s}} \left(\sum_i m_i \tilde{s}^2 \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - N_f k_B T_0 \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Les équations de mouvement de Nosé sont déterministes et réversibles dans le temps. Cependant, l'évolution temporelle de la variable $\tilde{s}$ au second ordre mène à des fluctuations de température presque périodiques. Comme le montrent Nosé et Hoover [81] [83], les équations de mouvement de Nosé peuvent être reformulées en termes de variables du système réel à travers la transformation :

$$\begin{aligned} s &= \tilde{s}, \quad \dot{s} = \tilde{s}\dot{\tilde{s}}, \quad \ddot{s} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{s}} + \dot{\tilde{s}}^2 \\ \mathbf{r} &= \tilde{\mathbf{r}}, \quad \dot{\mathbf{r}} = \tilde{s}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}, \quad \ddot{\mathbf{r}} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{\mathbf{r}}} + \dot{\tilde{s}}^2\dot{\tilde{\mathbf{r}}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

En reprenant l'équation 2.10 et en introduisant un coefficient d'amortissement $\mu = \frac{\dot{s}}{s}$, on retrouve l'équation de mouvement modifiée :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} + \mu m_i \mathbf{v}_i \\ \frac{d\mu(t)}{dt} &= \frac{N_f k_B}{Q_T} (T(t) - T_0) \end{aligned} \quad (2.12)$$

avec $\mathbf{F}_i$ la force appliquée sur l'atome i , m_i , $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{v}_i$ sa masse, sa position et sa vitesse, respectivement, $T(t)$ la température instantannée et T_0 la température cible imposée par le thermostat.

La masse effective Q_T du thermostat, détermine l'efficacité du couplage entre le bain thermique et le système atomique et influence ainsi les fluctuations de la température. On définit ainsi un temps spécifique τ_T pour les fluctuations thermiques :

$$\tau_T^2 = \frac{Q}{N_f k_B T_0} \quad (2.13)$$

τ_T doit généralement être de l'ordre de quelques centaines de pas de temps pour assurer une transition lisse de la température $T(t)$ vers la cible T_0 . À hautes valeurs de Q_T la convergence de la température est atteinte après un long temps de simulation. Cependant, de petites valeurs de Q_T causent des fluctuations thermiques à hautes fréquences.

Le thermostat de Langevin [78] introduit un terme supplémentaire à l'équation de mouvement afin de prendre en compte l'effet stochastique des forces aléatoires (forces Browniennes par exemple) :

$$\mathbf{F}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} m_i + \mu m_i \mathbf{v}_i - \mathbf{f}_i \quad (2.14)$$

avec $\mathbf{f}_i$ une force aléatoire choisie suivant une distribution de probabilité normale de moyenne nulle et d'écart type σ_i relié au coefficient d'amortissement μ par :

$$\sigma_i^2 = \frac{2m_i \mu k_B T}{\Delta t} \quad (2.15)$$

En absence d'amortissement, $\mu = 0$, on retrouve le problème classique du mouvement newtonien.

2.2.4.2 Contrôle de la pression - Ensemble isobare-isotherme NPT

D'après l'équation 2.4, le contrôle de la pression s'effectue en ajustant le volume de la boîte de simulation en couplant le système étudié à un barostat. Le barostat de Nosé-Hoover [87] [85] est un moyen efficace pour maintenir la pression instantannée $P(t)$ à une valeur cible P_0 dans un système atomique au cours d'une simulation numérique. Cette approche introduit un coefficient d'ajustement η des dimensions de la boîte de simulation à chaque pas de temps. Comme pour le cas du thermostat de Nosé-Hoover, l'équation du mouvement modifiée s'écrit :

$$\mathbf{F}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} m_i + \eta m_i \mathbf{v}_i \quad (2.16)$$

Le coefficient η est déterminé par :

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{V(t)}{Q_P} (P(t) - P_0) \quad (2.17)$$

avec Q_P la masse effective du barostat. On définit aussi un temps spécifique de relaxation pour le barostat de Nosé-Hoover :

$$\tau_P^2 = \frac{Q_P}{N_f k_B T_0} \quad (2.18)$$

La valeur de τ_P doit être de l'ordre de milliers de pas de temps afin d'établir une transition lisse entre la pression instantannée $P(t)$ et la pression imposée P_0 à une température constante T_0 . Le nouveau volume $V(t)$ ajusté est calculé par :

$$\frac{dV(t)}{dt} = 3\eta(t)V(t) \quad (2.19)$$

L'ensemble isobare-isotherme NPT est obtenu en associant un thermostat et un barostat en même temps. Par exemple, avec Nosé-Hoover [88] [89], les équation d'évolution s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i(t) &= \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} m_i + (\mu(t) + \eta(t)) m_i \mathbf{v}_i(t) \\ \frac{d\mu(t)}{dt} &= \frac{N_f k_B}{Q_T} (T(t) - T_0) \\ \frac{d\eta(t)}{dt} &= \frac{V(t)}{Q_P} (P(t) - P_0) \\ Q_T &= N_f k_B T_0 \tau_T^2 \\ Q_P &= N_f k_B T_0 \tau_P^2 \\ \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(t) + \eta(t)(\mathbf{r}(t) - \mathbf{R}_0) \\ \frac{dV(t)}{dt} &= 3\eta(t)V(t) \end{aligned} \quad (2.20)$$

avec $\mathbf{R}_0$ le vecteur position du centre de masse du système.

2.2.4.3 Cas particulier : limite athermique

Afin de mieux comprendre les mécanismes de rupture à l'échelle atomique, il s'avère utile d'explorer le cas athermique ($T = 0K$) pour exclure tout effet de fluctuation thermique. En absence de température, la dynamique des atomes est stoppée. Les atomes sont figés dans leurs positions d'équilibre statique obtenues par minimisation de l'énergie potentielle d'interaction.

Une simulation numérique à température nulle revient à explorer le profil du potentiel d'interaction et en particulier les minima et points selles (figure 2.2). Les minima de la surface d'énergie potentielle sont les configurations de plus basses énergies ; celles-ci sont obtenues par optimisation de la géométrie (positions des atomes et dimensions de la boîte de simulation). À chaque minimum d'énergie potentielle correspond une configuration atomique (positions $\mathbf{r}_i$) correspondant à l'équilibre statique des atomes dans le champ de force associé au potentiel d'interaction. Les points selles représentent des états de transition menant à l'initiation de la rupture.

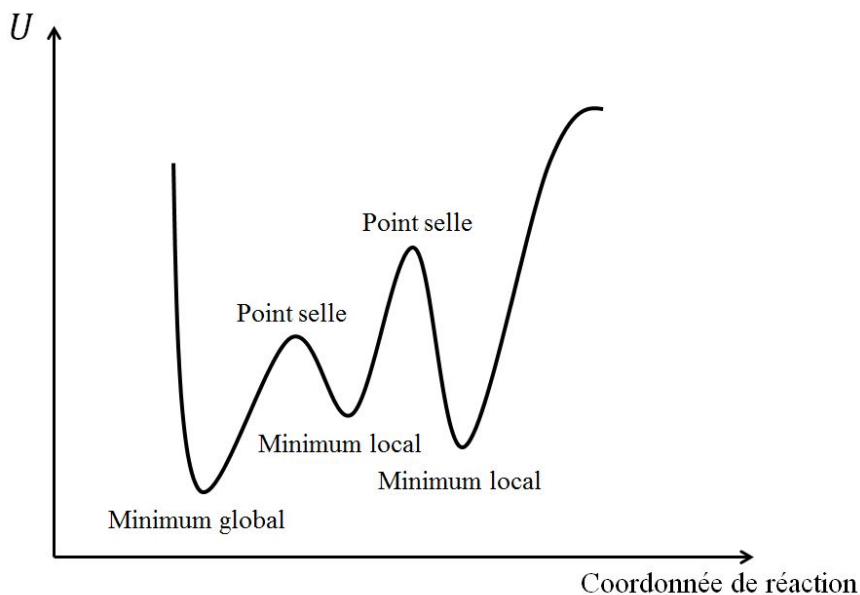


FIGURE 2.2. *Profil de l'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de réaction correspondant à une déformation macroscopique.*

2.3 Notions de la simulation de dynamique moléculaire

Un calcul typique en dynamique moléculaire se divise en deux grandes étapes :

- calculer l'énergie potentielle totale U du système ce qui permet de déterminer les forces F_i appliquées sur chaque atome i .
- déterminer le mouvement de chaque atome en intégrant les équations de Newton.

Les forces F_i appliquées sur chaque atome sont liées au gradient de l'énergie potentielle par la relation [70] :

$$F_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_{r_j, j \neq i} \quad (2.21)$$

avec U l'énergie potentielle et r_i la position de l'atome i par rapport aux atomes j .

Une fois la force agissant sur chaque atome définie, le comportement dynamique est déterminé par la deuxième loi de Newton.

Cette équation peut être intégrée afin de calculer les nouvelles coordonnées des atomes au cours de la simulation et modéliser ainsi l'évolution du comportement dynamique du système atomique.

2.3.1 Intégration de Verlet

L'intégration de Verlet est un algorithme de calcul développé par le physicien français Loup Verlet en 1967 [90] et qui permet de calculer la trajectoire de tout point matériel en

intégrant son équation de mouvement. Cette méthode assure une bonne stabilité de l'énergie dans le temps. Cet algorithme procède comme suit :

$$\begin{aligned} v(t_0 + \frac{\Delta t}{2}) &= v(t_0) + \frac{F(t_0)}{m} \frac{\Delta t}{2} \\ r(t_0 + \Delta t) &= r(t_0) + v(t_0 + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \\ v(t_0 + \Delta t) &= v(t_0 + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F(t_0 + \Delta t)}{m} \Delta t \end{aligned} \quad (2.22)$$

où v est la vitesse, r la position, F la force appliquée sur le corps de masse m , t_0 l'instant initial et Δt le pas de temps d'intégration.

2.3.2 Échelle de temps

Le pas en temps Δt doit être suffisamment grand pour optimiser les temps de calcul mais doit rester petit devant les temps caractéristiques de la dynamique du système et en particulier les périodes de vibrations optiques des atomes. L'inverse de ce temps caractéristique correspond à la fréquence de Debye [91] qui représente la limite supérieure de fréquence de vibration telle que la longueur d'onde soit supérieure au double de la distance entre atomes voisins. Pour la plupart des solides cristallins, la fréquence de Debye f_D est de l'ordre de $10^{13} Hz$ ce qui donne une période T de vibration :

$$T = \frac{1}{f_D} \approx 10^{-13} s = 100 fs \quad (2.23)$$

On peut donc prendre un pas d'intégration Δt de l'ordre de la femtoseconde. Ce temps est suffisamment court pour décrire les vibrations et les mouvements atomiques et pour assurer la stabilité de l'algorithme de Verlet.

2.4 Simulation athermique

2.4.1 Minimisation d'énergie

Il existe des algorithmes numériques spécifiques pour trouver minima de la surface d'énergie potentielle suivant que l'on a accès aux dérivées de l'énergie ou pas. Les algorithmes communément employés pour la minimisation sont [92] :

- à l'ordre 0 : utilisation de U (méthode simplex, ...).
- à l'ordre 1 : utilisation de U et son gradient au premier ordre $\mathbf{g}$ (méthode de la plus grande pente, gradients conjugués, ...).
- à l'ordre 2 : utilisation de U , son gradient au premier ordre $\mathbf{g}$ et au second ordre $\mathbf{H}$ (méthode de Newton-Raphson, ...).

La méthode utilisée dans cette thèse est celle du gradient conjugué avec l'approche de Polak-Ribiere [92]. Cette approche consiste à minimiser à chaque itération k le gradient

d'énergie $\mathbf{g}_k$ par rapport à celui obtenu à l'itération précédente $\mathbf{g}_{k-1}$ en imposant des déplacements aux atomes jusqu'à leurs positions d'équilibre stable.

2.4.2 Matrice hessienne

À basse température (par rapport à la température de fusion), l'énergie potentielle U d'un système à l'état solide peut-être approximée au second ordre par :

$$U \approx U(\mathbf{r}^0) + \sum_{i=1}^{N_d} \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_0 (r_i - r_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{j=1}^{N_d} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 (r_i - r_i^0)(r_j - r_j^0) \quad (2.24)$$

avec $N_d = d \times N$ où N est le nombre d'atomes et d la dimension de l'espace de modélisation, l'indice 0 correspondant à la configuration d'énergie minimale et $U(\mathbf{r}^0) = U^0$ la valeur de l'énergie potentielle du système quand les atomes sont en position d'équilibre $\mathbf{r}^0$. Le terme au premier ordre correspond à la force $\left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_0 = F_i^0$ appliquée sur l'atome i et $(r_i - r_i^0)$ la position de l'atome par rapport à sa position d'équilibre. En une situation d'équilibre, la force totale F_i^0 appliquée sur chaque atome i est nulle. Par conséquent, le terme au premier ordre dans l'équation 2.24 s'annule et seule la contribution de second ordre subsiste. Le terme au second ordre peut s'écrire sous forme matricielle comme suit :

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_d} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 (r_i - r_i^0)(r_j - r_j^0) = \frac{1}{2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} \quad (2.25)$$

où $\mathbf{r}$ est le vecteur colonne de taille N_d contenant les positions des atomes relativement aux positions d'équilibre et $\mathbf{H}$ est une matrice symétrique carrée de dimension (N_d, N_d) dont les termes s'écrivent :

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_1} \right)_0 & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_2} \right)_0 & \cdots & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_{N_d}} \right)_0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_2 \partial r_1} \right)_0 & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_2 \partial r_2} \right)_0 & \cdots & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_2 \partial r_{N_d}} \right)_0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{N_d} \partial r_1} \right)_0 & \cdots & \cdots & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_{N_d} \partial r_{N_d}} \right)_0 \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

$\mathbf{H}$ est appelée matrice hessienne du système atomique. En combinant les équations 2.24 et 2.25 après diagonalisation de la matrice hessienne, l'énergie du système s'écrit sous la forme :

$$U = U^0 + \sum_{i=1}^{N_d} \lambda_i C_i^2 \quad (2.27)$$

avec λ_i les valeurs propres de la matrice hessienne H et C_i les positions des atomes dans la base des vecteurs propres de la matrice hessienne. L'équation 2.27 met en évidence que la structure est en configuration d'équilibre stable si toutes les valeurs propres λ_i sont strictement positives (figure 2.3).

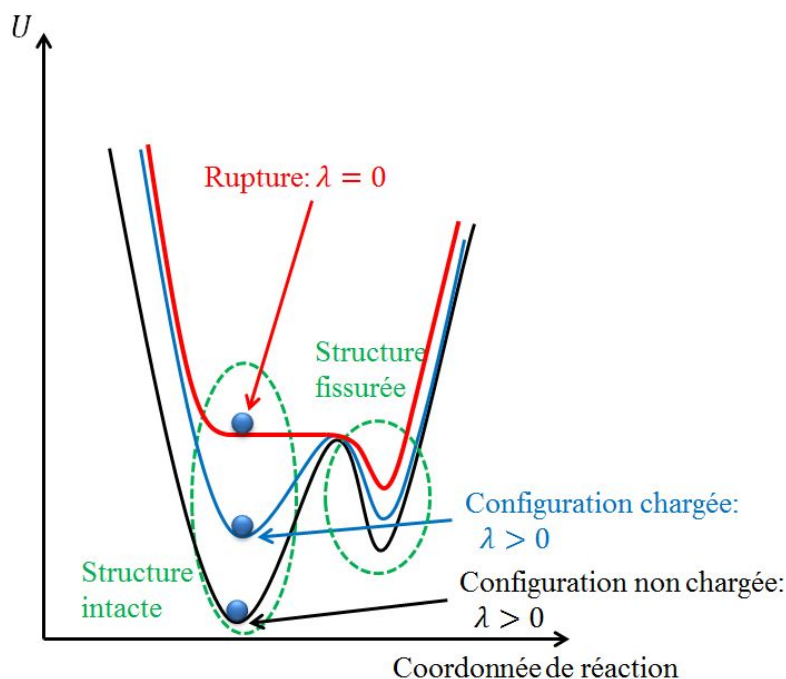


FIGURE 2.3. Variation du profil de l'énergie potentielle à différents chargements jusqu'à la rupture.

2.5 Mise en œuvre

Cette partie est consacrée au déroulement typique d'une simulation de dynamique moléculaire et son implémentation sur un logiciel académique. On présente aussi les différents modules numériques nécessaires aux calculs dans la suite de cette thèse.

2.5.1 Déroulement d'un calcul de dynamique moléculaire

Un calcul typique de simulation en dynamique moléculaire se déroule de la manière suivante [76] :

- étape 1 : initialisation des positions et vitesses des atomes en accord avec la structure du matériau à modéliser. Les positions et vitesses initiales ne sont généralement pas représentatives de l'ensemble statistique visé. Une première phase de simulation sert donc à équilibrer le système pour l'amener dans une configuration représentative. Puis la phase de production sert à calculer les observables d'intérêt.
- étape 2 : calcul des forces appliquées sur chaque particule.
- étape 3 : application du thermostat et/ou barostat.
- étape 4 : Intégration des équations de mouvements permettant de calculer les vitesses et les positions des atomes après un pas de temps Δt .
- répéter les étapes 2, 3 et 4 jusqu'à satisfaire une condition d'arrêt (exemple : nombre de pas de chargement prédéfini atteint).

2.5.2 LAMMPS

Dans cette thèse, tous les calculs de simulation de dynamique moléculaire ont été effectués avec LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [93]. Il s'agit d'un logiciel libre open-source développé par "Sandia National Laboratories" pour les simulations moléculaires classiques et les simulations granulaires.

2.5.2.1 Calcul de la matrice hessienne

Le module LAMMPS-HESSIAN [94] a été développé afin de permettre à LAMMPS de calculer la matrice hessienne H de l'énergie potentielle U du système atomique à N particules. Les termes de la matrice H de taille $(dN)^2$ (d la dimension) s'écrivent :

$$H_{mn}(U) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ik} \partial x_{jl}} = -\frac{\partial F_{ik}}{\partial x_{jl}} \quad (2.28)$$

avec $m = d \times i + k - d$, $n = d \times j + l - d$, $(i, j) \in \{1..N\}^2$ l'indice de l'atome, $(k, l) \in \{1..d\}^2$ l'indice de la coordonnée de chaque atome dans l'espace et F_{ik} la force totale appliquée sur l'atome i dans la direction k .

Les dérivées secondes du potentiel ne sont généralement pas implémentées dans les outils de simulation atomistique, dont LAMMPS. Dès lors le module LAMMPS-HESSIAN calcule les termes de la matrice hessienne par différence finie en appliquant un petit incrément de déplacement fictif ε (inférieur ou égal au pas de chargement) dans chaque direction de l'espace. La méthode implémentée calcule les dérivées partielles "à droite" :

$$H_{mn}(U) \approx \frac{F_{ik}(r_0 + \varepsilon) - F_{ik}(r_0)}{\varepsilon} \quad (2.29)$$

avec r_0 la position initiale de l'atome i dans la direction k .

Cette méthode introduit un biais (figure 2.4) qui s'avère inacceptable au regard du niveau de précision requis dans ce travail de thèse. Pour résoudre ce problème, nous avons dû modifier le code du module LAMMPS-HESSIAN. En considérant l'approximation centrée de la dérivée du champ de force (figure 2.4), les termes de la matrice hessienne s'écrivent :

$$H_{mn}(U) \approx \frac{F_{ik}(r_0 + \varepsilon) - F_{ik}(r_0 - \varepsilon)}{2\varepsilon} \quad (2.30)$$

ce qui permet de récupérer des valeurs suffisamment précises pour les besoins de ce travail.

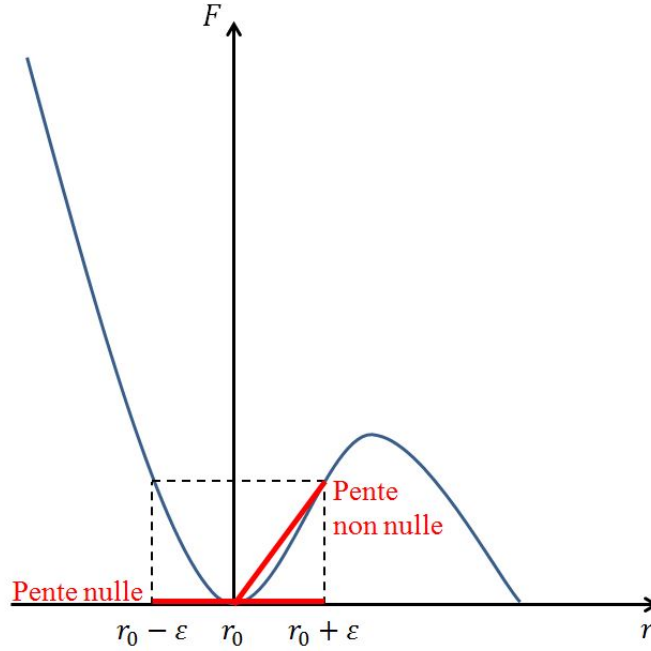


FIGURE 2.4. Calcul de la dérivée du champ de force au point $r = r_0$.

2.5.2.2 Couplage LAMMPS-Python

Dans la suite de la thèse, nous avons besoin de déterminer les valeurs et vecteurs propres de la matrice hessienne de l'énergie potentielle à chaque pas de chargement. La taille de ces matrices et le fait que le pas de chargement doit être faible font que l'espace nécessaire pour le stockage des matrices hessiennes est très significatif. En outre, LAMMPS fournit un seul fichier contenant toutes les matrices sous forme d'un seul vecteur et sa taille peut être trop importante pour que les opérations de diagonalisation soient effectuées.

La première étape pour résoudre ce problème est de stocker uniquement les valeurs non nulles de la matrice hessienne ainsi que leurs indices de position dans la matrice. La deuxième étape consiste à réduire la taille des données récupérées. LAMMPS présente la capacité d'être couplé à Python. Par conséquent, à chaque pas de chargement, une seule matrice hessienne est calculée, stockée dans un seul fichier, diagonalisée et ensuite supprimée. On récupère à la fin de l'opération un fichier contenant les valeurs propres et un autre contenant les vecteurs propres.

2.5.2.3 Méthode NEB

Nous avons besoin dans une certaine partie de la thèse de calculer l'évolution des barrières d'énergie en fonction du chargement appliqué afin de déterminer une loi d'échelle pour le matériau considéré. La méthode NEB (Nudged Elastic Band) sur LAMMPS consiste à effectuer un calcul élastique à l'aide d'au moins deux répliques, initiale et finale, d'un système pour déterminer le chemin énergétique de barrière énergétique minimale et ainsi le

point selle du profil d'énergie (figure 2.5). L'interpolation entre les différentes répliques est linéaire pour des transitions simples.

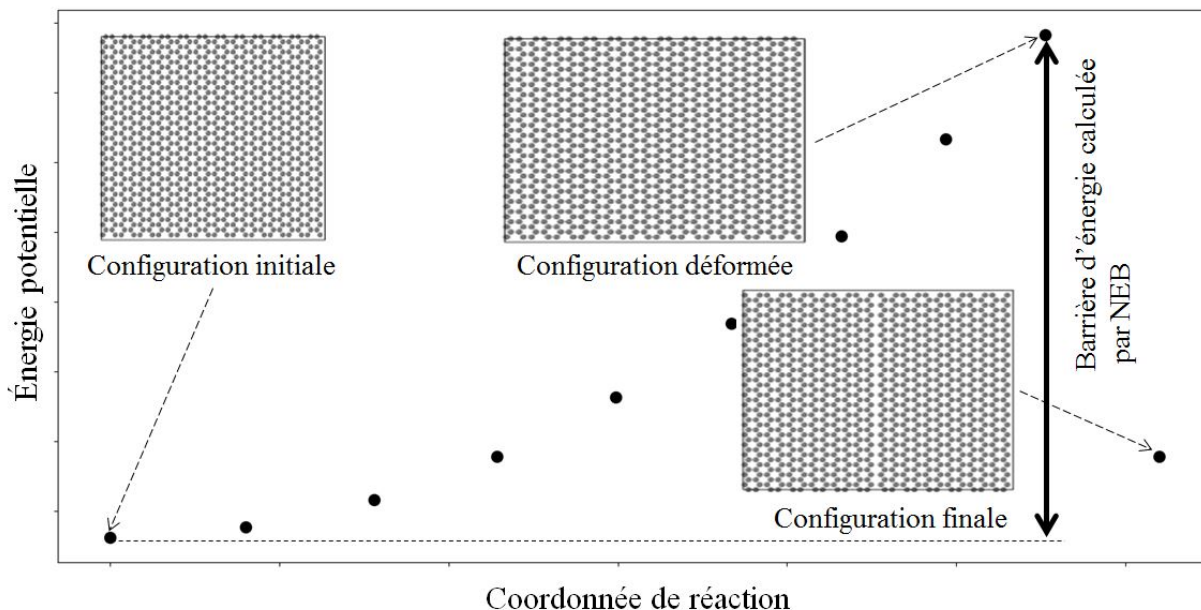


FIGURE 2.5. *Chemin énergétique de transition déterminé par la méthode NEB.*

2.6 Récapitulatif

À l'échelle microscopique, la matière est constituée d'atomes dont le mouvement est régi par les interactions interatomiques. Dans cette thèse, on utilise des simulations numériques de dynamique moléculaire pour déterminer les positions et les vitesses des particules, grâce auxquelles on obtient une description des propriétés macroscopiques (température et pression). La physique statistique vise à relier ces propriétés macroscopiques au mouvement des particules qui composent ce système à l'échelle microscopique. En absence de température, le mouvement atomique est nul ce qui nécessite l'utilisation d'un algorithme de minimisation d'énergie potentielle pour la simulation athermique de la rupture des matériaux fragiles.

Chapitre 3

Systèmes étudiés

Ce chapitre est consacré à la présentation des deux matériaux qui sont les cas d'étude tout au long de cette thèse : un matériau modèle à maille triangulaire et le graphène. Les deux matériaux présentent un comportement fragile ainsi qu'une zone d'élaboration assez petite pour les simulations moléculaires. Pour le matériau modèle, on définit deux potentiels interatomiques (harmonique et Morse) suivant les besoins de l'étude. La géométrie de la cellule unitaire et l'écriture simple de l'énergie potentielle permettent de comparer les résultats analytiques avec les résultats de simulation atomistique. Le graphène représente un cas plus réaliste et intéressant à étudier grâce à sa petite longueur caractéristique d'élaboration. Afin d'explorer l'origine de la rupture à l'échelle moléculaire de ces deux matériaux, on détermine pour chacun, à température nulle, le comportement mécanique, la surface de résistance ainsi que la ténacité.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

3.1	Introduction	51
3.2	Matériau modèle 2D	52
3.2.1	Présentation	52
3.2.2	Fonction du potentiel interatomique	52
3.2.2.1	Potentiel harmonique	53
3.2.2.1.1	Comportement mécanique	53
3.2.2.1.2	Estimation analytique de la ténacité	55
3.2.2.1.3	Calcul numérique de la ténacité	55
3.2.2.2	Potentiel Morse modifié pour l'approche athermique	57
3.3	Graphène	58
3.3.1	Présentation	58
3.3.2	Potentiel d'interaction REBO	59
3.3.2.1	Potentiel de Brenner	59
3.3.2.2	Potentiel REBO modifié	61
3.3.3	Propriétés mécaniques du graphène	63
3.3.3.1	Résistance à la rupture	63
3.3.3.2	Calcul de la ténacité	65
3.4	Conclusion	65

3.1 Introduction

Dans le but d'explorer l'origine physique de la rupture fragile, on utilise les techniques de simulation atomistique mentionnées dans le chapitre précédent pour modéliser le processus de la rupture à l'échelle atomique. Dans cette thèse, on étudie la rupture de deux matériaux :

- un matériau modèle avec une structure et un potentiel simples autorisant un traitement analytique.
- le graphène monocristallin dit "pristine" dont le comportement mécanique est une idéalisation de la réalité. Ce matériau "parfait" représente le cas réel de cette étude. D'après la classification d'Ashby (figure 3.1), ce matériau, présentant une résistance à la rupture σ_{max} particulièrement élevée au regard de sa ténacité K_{Ic} si bien qu'il présente l'une des plus petites tailles de zone d'élaboration ($l_c = (\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}})^2 \approx 10^{-9}$ nm) par rapport aux autres matériaux fragiles [95]. Par conséquent, les concepts de la rupture fragile, en particulier la mécanique de la fracture, sont applicables jusqu'à l'échelle nanométrique de la simulation moléculaire. Il s'agit d'une condition indispensable pour la pertinence de cette étude. Aussi le choix du graphène est-il dicté avant tout par des motivations pratiques plus que par ses propriétés exceptionnelles.

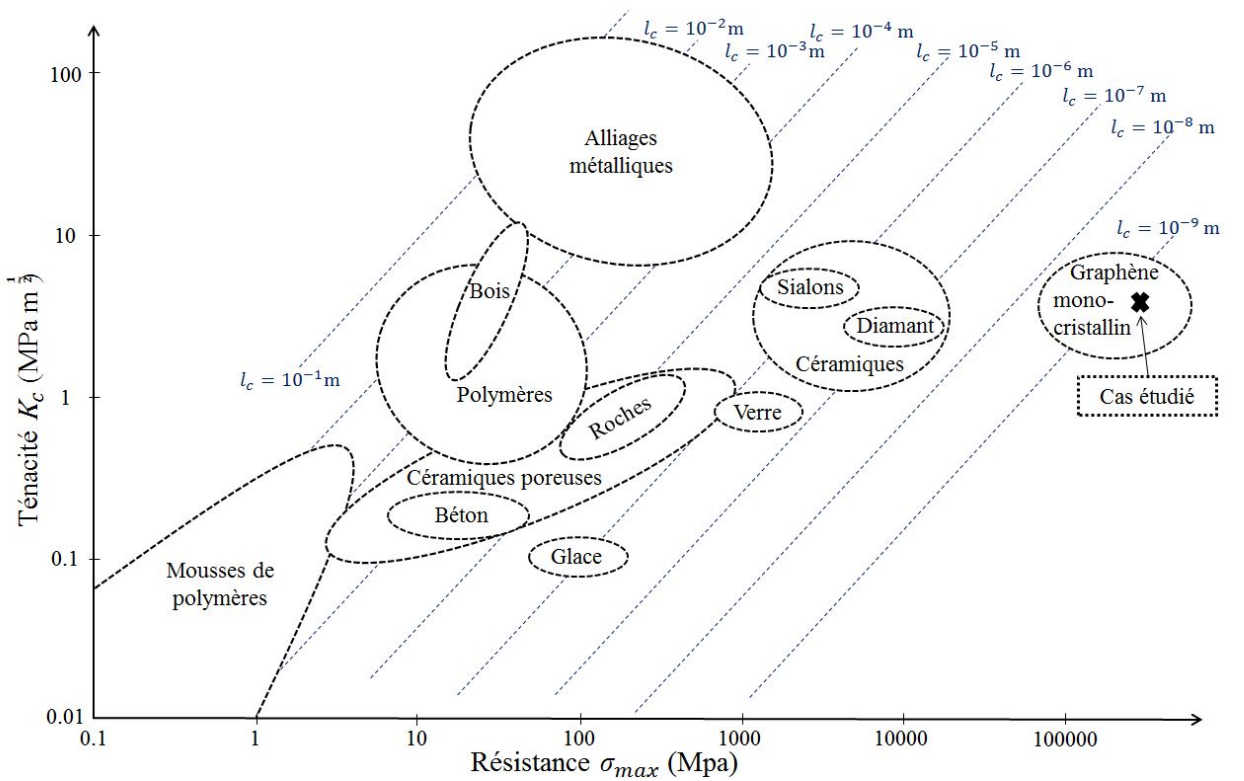


FIGURE 3.1. Représentation graphique de la classification d'Ashby des matériaux en fonction de leur résistance et ténacité [95].

3.2 Matériau modèle 2D

3.2.1 Présentation

Le matériau modèle étudié dans cette thèse est une structure cristalline de réseau triangulaire régulier 2D dans laquelle les interactions sont limitées aux paires de plus proches voisins (figure 3.2). Ce type de système présente un tenseur de rigidité défini positif, notamment la rigidité en cisaillement est non nulle, ce qui assure la stabilité mécanique. Il présente aussi une longueur caractéristique de la zone d'élaboration très faible puisqu'il a été conçu de manière à ce que la rupture du matériau soit engendrée par la rupture d'un seul lien [96], ce qui permet une grande liberté quant à l'échelle d'espace pour les simulations atomistiques. Cela sera mis à profit pour l'étude de la loi d'échelle de la rupture de ce matériau dans la suite de la thèse. L'intérêt de ce matériau modèle est qu'il permet facilement de confronter théorie et simulation numérique.

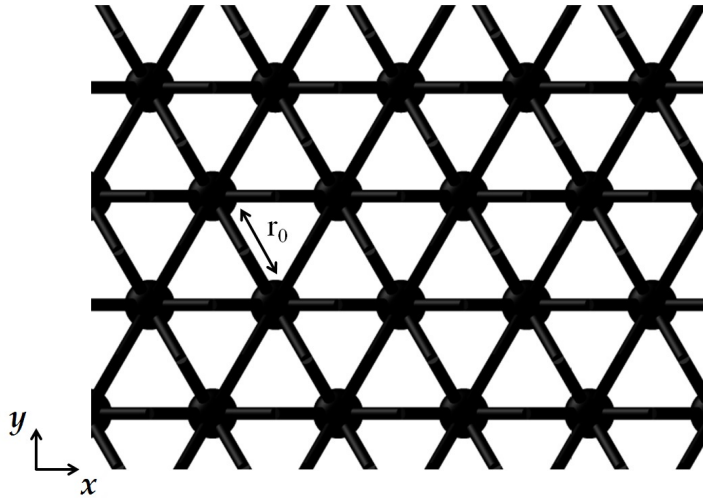


FIGURE 3.2. *Représentation du matériau modèle.*

Les matériaux à réseau triangulaire ont été largement étudiés dans la littérature depuis les années 1970 pour comprendre la physique de la rupture. Thomson [97] a identifié des barrières énergétiques à la rupture en utilisant les fonctions de Green. Slepian [98] a étudié la dynamique des fissures dans le cas d'un système triangulaire. D'autres études ont suivi sur les matériaux à structure triangulaire pour caractériser la rupture que ce soit sur des modèles ou sur des structures réelles [99] [100] [101].

3.2.2 Fonction du potentiel interatomique

Dans le cas de ce matériau modèle, on utilise deux potentiels d'interaction différents : l'un pour les simulations à température finie (chapitre 5) et l'autre pour les simulations athermiques (chapitre 4). Le premier potentiel, harmonique, est utilisé pour l'étude des lois d'échelle de la rupture car il permet un traitement analytique de ces lois ; tandis que le second

potentiel, Morse modifié, est utilisé pour l'analyse de la rupture à $T = 0\text{K}$ car il assure la continue dérivabilité au second ordre indispensable pour le calcul de la matrice hessienne.

3.2.2.1 Potentiel harmonique

Le premier potentiel d'interaction considéré est un potentiel harmonique avec "cut-off". Au-delà du coût du calcul, ce choix de potentiel permet des calculs théoriques simples. On considère donc un potentiel harmonique tronqué entre atomes plus proches voisins :

$$U_{\text{harm}}(r) : \begin{cases} \frac{K}{2}(r - r_0)^2 - U_{cr} & \text{si } r < r_{cr} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.1)$$

avec r la distance interatomique, K la constante harmonique, r_0 la distance interatomique à l'équilibre, et r_{cr} la distance critique à partir de laquelle le potentiel est tronqué, correspondant à la rupture. Le terme $U_{cr} = \frac{K}{2}(r_{cr} - r_0)^2$ assure la continuité de la fonction du potentiel au point de rupture à $r = r_{cr}$. La fonction de l'énergie potentielle harmonique a été écrite de sorte que la rupture d'un lien soit un processus irréversible : un lien rompu est supprimé du système empêchant ainsi sa reformation. Cette irréversibilité se veut cohérente avec la chimie associée à la rupture (généralement irréversible).

Dans un souci de rigueur, et afin de ne pas s'encombrer de paramètres inutiles, on considère dans la suite de cette thèse les quantités adimensionnelles :

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{r}{r_0} & U^* &= \frac{U}{Kr_0^2} & \sigma^* &= \frac{\sigma}{K} & T^* &= \frac{k_B T}{Kr_0^2} \\ K_I^* &= \frac{K_I}{K\sqrt{r_0}} & G^* &= \frac{G}{Kr_0} & t^* &= t\sqrt{\frac{K}{m}} & \dot{\varepsilon}^* &= \frac{d\varepsilon}{dt^*} \end{aligned} \quad (3.2)$$

avec T la température, k_B la constante de Boltzmann, K_I le facteur d'intensité de contrainte en mode I , G le taux de restitution d'énergie, m la masse atomique et ε la déformation appliquée. Dans ce cadre adimensionné, les paramètres r_0 et K n'interviennent plus.

3.2.2.1.1 Comportement mécanique

Sous l'hypothèse de petites déformations, les équations du comportement élastique et de la résistance à la rupture peuvent être obtenues sans difficulté à partir du potentiel :

$$\text{comportement élastique : } \begin{cases} \sigma_{xx} &= \sqrt{3}K \left(\frac{3\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{4} \right) \\ \sigma_{yy} &= \sqrt{3}K \left(\frac{\varepsilon_{xx} + 3\varepsilon_{yy}}{4} \right) \\ \sigma_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{2}K\varepsilon_{xy} \end{cases} \quad (3.3)$$

$$\text{résistance à la rupture : } \begin{cases} \frac{\frac{\sigma_{yy}}{\sqrt{3}} + \sigma_{xy}}{K} &\leq \frac{r_{cr}}{r_0} - 1 \\ \frac{\frac{\sigma_{yy}}{\sqrt{3}} - \sigma_{xy}}{K} &\leq \frac{r_{cr}}{r_0} - 1 \\ \frac{3\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{2\sqrt{3}K} &\leq \frac{r_{cr}}{r_0} - 1 \end{cases} \quad (3.4)$$

L'équation 3.3 montre que le comportement mécanique du matériau triangulaire considéré est élastique isotrope avec un module de rigidité égal à $\frac{\sqrt{3}K}{2}$ et un module de cisaillement $\frac{\sqrt{3}K}{4}$. Cependant, l'équation 3.4 montre une surface limite de résistance anisotrope en raison de la géométrie triangulaire de la cellule unitaire.

Pour visualiser les surfaces de résistance du matériau modèle intact, on procède à la simulation numérique de la réponse mécanique du modèle soumis à un chargement biaxial dans différentes directions, à $T^* = 0$ et $r_{cr}^* = 1.1$. Les résultats sont présentés à la figure 3.3. La valeur de la résistance est normalisée par rapport à la contrainte caractéristique $\sigma_0^* = \frac{\sigma_0}{K} = r_{cr}^* - 1 = 0.1$. L'équation 3.4 donne la surface de résistance théorique à $T = 0K$. Pour pouvoir comparer les résultats de simulation atomistique avec cette surface théorique, on calcule les contraintes de Piola-Kirchhoff et non celles de Cauchy obtenues par la formule du viriel. En effet, les contraintes théoriques sont calculées pour une configuration initiale non déformée tandis que les contraintes de Cauchy concernent des configurations déformées. Le passage de la contrainte de Cauchy ($\underline{\sigma}$) à celle de Piola-Kirchhoff ($\underline{\pi}$) est obtenu par :

$$\underline{\pi} = \det(\underline{F}) \underline{\sigma}^t \cdot \underline{F}^{-t} \quad (3.5)$$

où $\underline{F} = \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{\Phi})$ est le tenseur gradient de déformation et Φ la fonction de transformation entre configuration initiale et finale.

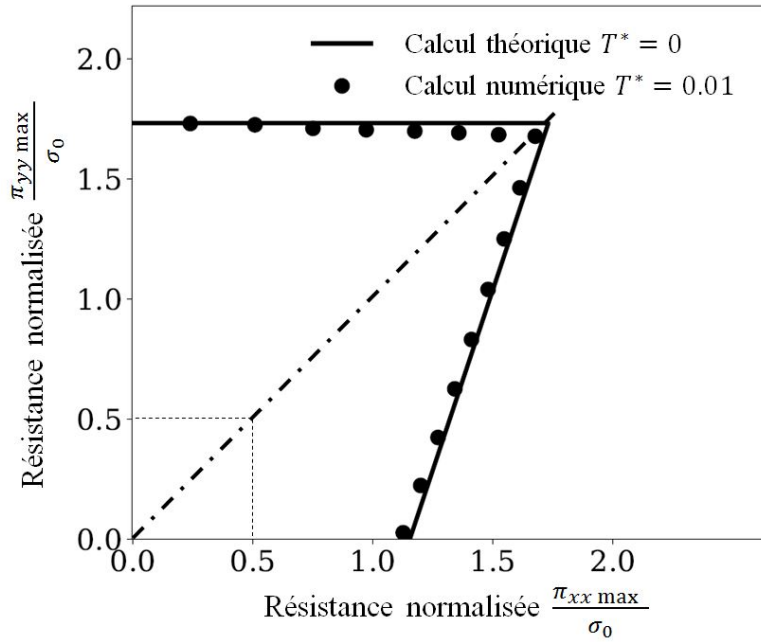


FIGURE 3.3. Surface de résistance pour le matériau modèle. Le petit écart entre les deux courbes correspond aux non linéarités géométriques.

Les résultats de simulation numérique à température presque nulle $T^* = 0.01$ sont en accord avec la surface théorique (figure 3.3). En examinant les branches des surfaces obtenues, on remarque l'existence de deux modes de rupture. La branche horizontale à contrainte constante correspond à la rupture des liens orientés de $\pm 30^\circ$ par rapport à la verticale (axe y). La branche oblique représente la fonction linéaire qui relie les contraintes dans les deux

directions d'après l'équation 3.4 et correspond à la rupture des liens dans la direction de l'axe x . Pour un chargement isotrope, le matériau modèle a un comportement mécanique isotrope même à grandes déformations.

3.2.2.1.2 Estimation analytique de la ténacité

Afin d'étudier le comportement du cas pré-fissuré du matériau modèle, on peut estimer une valeur théorique approximative de sa ténacité à $T = 0\text{K}$ en considérant que la fracture se produit lorsque la première liaison atomique au front de la fissure se brise. Selon la mécanique de la rupture, pour une fissure dans la direction x et un chargement dans la direction y , le champ de contrainte est singulier à la pointe de la fissure avec une contrainte asymptotique de la forme :

$$\sigma_{yy}(r) \approx K_I \sqrt{2\pi r} \quad (3.6)$$

où r est la distance à la pointe de la fissure et K_I est le facteur d'intensité de contrainte. La première liaison se brise lorsque la force à laquelle elle est soumise dépasse sa résistance. On peut estimer la force F supportée par ce lien comme l'intégrale de la contrainte sur la longueur du lien projetée sur la direction de fissuration (pour une fissure dans la direction x le premier lien sollicité est oblique et la projection de sa longueur r_0 sur cet axe est égale à $\frac{r_0}{2}$) :

$$F = \int_0^{\frac{r_0}{2}} \sigma_{yy}(r) dr = K_I \sqrt{\frac{r_0}{\pi}} \quad (3.7)$$

La résistance du lien est déduite de l'équation de la surface de résistance 3.4 :

$$F_{max} = \frac{r_0}{2} \sqrt{3} K \left(\frac{r_{cr}}{r_0} - 1 \right) \quad (3.8)$$

D'après les équations 3.7 et 3.8, la ténacité K_{Ic} est estimée, dans la limite à 0K pour un chargement quasi-statique, comme le facteur d'intensité de contrainte tel que $F = F_{max}$:

$$\begin{aligned} K_{Ic} &\sim K \sqrt{\frac{3\pi}{4} r_0} \left(\frac{r_{cr}}{r_0} - 1 \right) \\ K_{Ic}^* &= \frac{K_{Ic}}{K \sqrt{r_0}} = \sqrt{\frac{3\pi}{4}} (r_{cr}^* - 1) = 0.153 \end{aligned} \quad (3.9)$$

3.2.2.1.3 Calcul numérique de la ténacité

Le calcul par simulation atomistique de la ténacité nécessite de simuler le comportement de structures pré-fissurées. La figure 3.4 montre l'introduction de fissure dans le système par suppression de liaisons atomiques. En raison des conditions aux limites périodiques, la boîte de simulation pré-fissurée est entourée par ses images, contenant elles aussi des fissures. Pour l'application de la mécanique de la fracture, il convient de s'assurer que les fissures sont

suffisamment éloignées les unes des autres par rapport à la taille de la zone d'élaboration au front de la fissure [31] [32] [59] [62] :

$$l_c^* = \frac{1}{r_0} \times \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}} \right)^2 \quad (3.10)$$

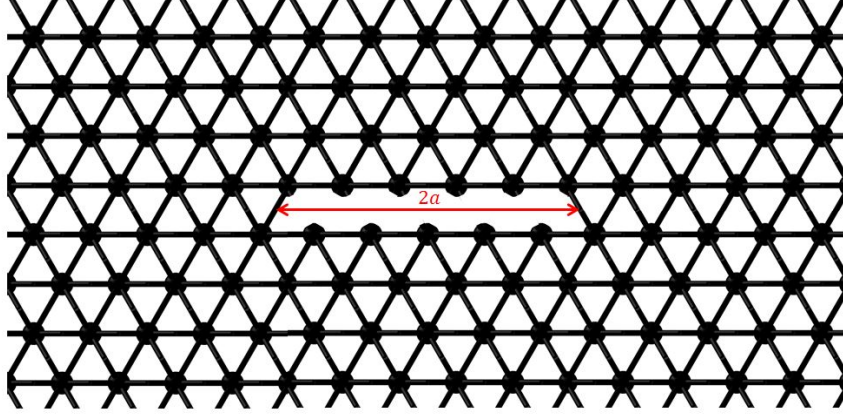


FIGURE 3.4. *Matériau modèle pré-fissuré.*

En remplaçant K_{Ic}^* par son estimation 3.9 et σ_{max}^* par son expression analytique 3.4 $\sigma_{max}^* = \frac{\sigma_{max}}{K} = \sqrt{3}(r_{cr}^* - 1) = 0.173$, on obtient une longueur d'élaboration, pour le matériau modèle avec un potentiel harmonique, $l_c^* = \frac{\pi}{4} = 0.785$. Cette longueur théorique est de l'ordre d'un lien ($r_0^* = 1$) donc une distance entre fissures de 5 – 6 atomes est suffisante pour pouvoir appliquer la mécanique de la fracture.

Pour l'application de la mécanique de la fracture linéaire élastique, la périodicité des conditions aux limites du système étudié nécessite l'introduction d'une correction, par rapport au cas du milieu infini, qui dépend de la hauteur H et de la largeur L de la boîte de simulation périodique, ainsi que la longueur $2a$ de la fissure. Sous un chargement en contrainte σ à l'infini, orthogonal à la direction des fissures périodiques, la relation entre facteur d'intensité de contrainte et chargement s'écrit [96] [102] :

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} C\left(\frac{2a}{L}, \frac{H}{L}\right) \quad (3.11)$$

Le facteur correctif C vérifie $C \xrightarrow{\frac{2a}{L} \rightarrow 0} 1$ si bien que l'on retrouve le cas d'une fissure unique dans un milieu infini ($K_{Ic} = \sigma_{cr} \sqrt{\pi a}$) et $C \xrightarrow{\frac{2a}{L} \rightarrow 1} +\infty$ puisque dans ce cas les fissures périodiques se rejoignent et dans ce cas $\sigma_{cr} \rightarrow 0$ [103]. Dans notre étude, on utilise l'estimation numérique proposée par Karihaloo [104]. On trace la variation de la contrainte à la rupture σ_{cr} en fonction de différentes longueurs de fissure $2a$ (figure 3.5) et on détermine la valeur de la ténacité K_{Ic} correspondant au meilleur fit de la relation :

$$\sigma_{cr} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a} C\left(\frac{2a}{L}, \frac{H}{L}\right)} \quad (3.12)$$

Le calcul de simulation athermique par minimisation d'énergie, aboutit à une valeur de ténacité $K_{Ic}^* = 0.198$ comparable à celle obtenue par estimation théorique (équation 3.9). Avec cette valeur obtenue numériquement, la longueur d'élaboration à 0K est évalué par $l_c^* = 1.31$. Cette valeur numérique est en accord avec le résultat de l'étude analytique : la zone d'élaboration au front de la fissure est de l'ordre d'un lien atomique.

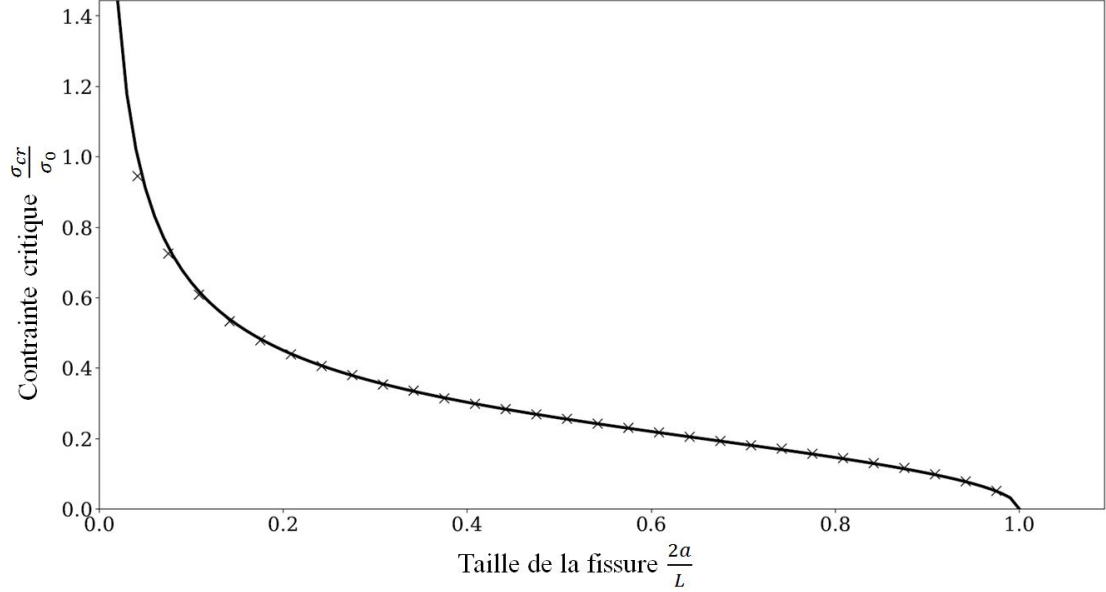


FIGURE 3.5. Contrainte critique à la rupture du matériau modèle à différentes tailles de fissures. Les points représentent les résultats numériques et la ligne continue représente la fonction 3.12.

3.2.2.2 Potentiel Morse modifié pour l'approche athermique

Le potentiel harmonique présente le défaut d'être non dérivable en r_{cr} . Or, une partie de cette étude consiste en des analyses de stabilité, nécessitant des dérivations au second ordre du potentiel, notamment pour le calcul de la matrice hessienne. Pour résoudre ce problème, on utilise un potentiel de Morse [105] modifié pour qu'il s'annule en r_{cr} tout en assurant la continue dérivabilité au second ordre. Ce potentiel s'écrit :

$$U_{Morse} = \begin{cases} D(1 - \exp(-\alpha(r^2 - r_0^2)))^2 - D & \text{si } r < r_0 \\ D\left(1 - \exp\left(-\alpha\frac{2}{\pi}(r_{cr}^2 - r_0^2)\tan\left(\frac{\pi}{2}\frac{r^2 - r_0^2}{r_{cr}^2 - r_0^2}\right)\right)\right)^2 - D & \text{si } r_0 < r < r_{cr} \\ 0 & \text{si } r > r_{cr} \end{cases} \quad (3.13)$$

avec $D = U_{cr}$ la profondeur du puits de potentiel en $r = r_0$ et α le paramètre de Morse caractérisant la largeur du puits de potentiel. Pour que l'approximation au second ordre en r_0 soit la même pour le potentiel de Morse modifié et pour le potentiel harmonique, $\frac{d^2 U_{harm}}{dr^2} = \left| \frac{d^2 U_{Morse}}{dr^2} \right|_{r=r_0}$, il faut $\alpha = \sqrt{\frac{K}{8r_0^2 D}}$. Ainsi, le comportement élastique s'écrit en absence de température (par application de la formule du viriel 2.4) :

$$\sigma_{ab}(T^* = 0) = \frac{1}{V} \sum_{i < j} (\mathbf{r}_{ij})_a \frac{dU}{dr}(r_{ij}) \frac{(\mathbf{r}_{ij})_b}{r_{ij}} \quad (3.14)$$

avec $\{a, b\} = \{x, y\}$, V le volume de la boîte de simulation, $(\mathbf{r}_{ij})_\beta$ la projection du vecteur distance entre les atomes i et j , $(\mathbf{r}_{ij})$ de norme r_{ij} sur l'axe β . Le gradient de l'énergie potentielle est donné par :

$$\frac{dU_{Morse}}{dr} = \begin{cases} 4\alpha r D \exp(-\alpha(r^2 - r_0^2)) (1 - \exp(-\alpha(r^2 - r_0^2))) & \text{si } r < r_0 \\ 4\alpha r D \left(1 + \left(\tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{r^2 - r_0^2}{r_{cr}^2 - r_0^2}\right) \right)^2 \right) \exp\left(-\alpha \frac{2}{\pi} (r_{cr}^2 - r_0^2) \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{r^2 - r_0^2}{r_{cr}^2 - r_0^2}\right)\right) & \text{si } r_0 < r < r_{cr} \\ 0 & \text{si } r > r_{cr} \end{cases} \quad (3.15)$$

3.3 Graphène

3.3.1 Présentation

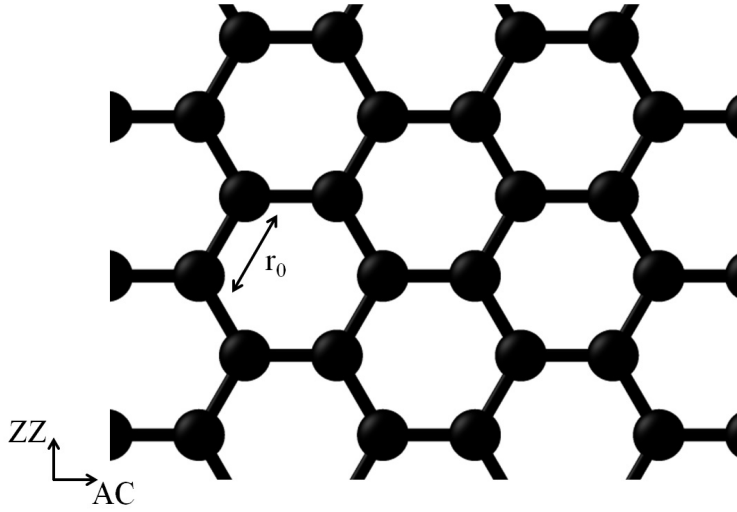


FIGURE 3.6. Représentation du graphène 2D.

Le graphène a été le sujet de plusieurs recherches académiques et industrielles depuis sa découverte en 2004 [106] grâce à ses propriétés électroniques [107], thermiques [108], optiques [109] et mécaniques [110] remarquables. Il s'agit d'un matériau d'épaisseur atomique (≈ 0.334 nm) constitué d'atomes de carbone organisés en un réseau hexagonal bidimensionnel (figure 3.6). Les propriétés thermiques du graphène sont meilleures que celles du diamant et sa conductivité électrique est supérieure à celle du cuivre [111]. Ces caractéristiques remarquables font du graphène un matériau révolutionnaire aux applications potentielles très

variées notamment dans les domaines des nanodispositifs comme les capteurs [112] [113] [114] [115] et des matériaux composites [116] [117] [118] [119].

Avec sa résistance à la rupture $\sigma_{max} = 140$ GPa et son module d'Young $E = 1$ TPa mesurés expérimentalement par un essai d'indentation effectué sous un microscope à force atomique [120], le graphène est considéré comme le matériau le plus résistant et le plus rigide jamais mesuré. À titre de comparaison, il est cent fois plus résistant et cinq fois plus rigide que l'acier ($\sigma_{max} \approx 1$ GPa et $E \approx 200$ GPa). La ténacité du graphène a aussi été mesurée expérimentalement [121] [122] $K_{Ic} = 4$ MPa $\sqrt{m}$. Cette valeur est faible par rapport à d'autres matériaux (voir diagramme d'Ashby [95] figure 3.1). Par exemple, l'acier de construction possède une ténacité $K_{Ic} \sim 120 - 200$ MPa $\sqrt{m}$ [123]). Par conséquent, le graphène se situe dans la catégorie des matériaux plutôt fragiles à petite zone d'élaboration $l_c = (\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}})^2 \approx 0.8$ nm, ce qui justifie le choix de ce matériau comme sujet d'étude pour cette thèse. En effet, sa zone d'élaboration, de l'ordre de quelques atomes, est suffisamment petite pour l'échelle des simulations moléculaires. Ainsi, cette échelle autorise une étude en simulation atomistique sans avoir recours à des super-calculateurs.

3.3.2 Potentiel d'interaction REBO

3.3.2.1 Potentiel de Brenner

Plusieurs potentiels atomistiques empiriques ont été proposés pour modéliser le graphène, notamment REBO ("Reactive Empirical Bond Order") [124], AIREBO ("Adaptive Intermolecular REBO") [125], Tersoff [126], ReaxFF [127], Morse [128] et LCBOP ("Long-range Carbon Bond Order Potential") [129]. Le potentiel REBO est particulièrement adapté pour modéliser la rupture mécanique du graphène car il est réactif, c'est à dire qu'il permet aux liaisons covalentes de se rompre et de se reformer. REBO reproduit correctement les énergies de liaison, les paramètres de maille, l'énergie de surface et les propriétés élastique et mécaniques des hydrocarbures [130]. Le potentiel AIREBO est une forme généralisée de REBO contenant en particulier un terme supplémentaire associé à la torsion des liaisons atomiques. Dans le cas 2D, il n'y a pas de différence entre les deux potentiels. AIREBO est spécialement plus adapté pour l'étude des nanotubes de graphène en raison de leur grande courbure [125].

La formulation du potentiel REBO s'inspire du formalisme de l'énergie intramoléculaire proposé dans la théorie des pseudopotentiels chimiques d'Abell [131]. L'énergie de liaison chimique est écrite comme une somme sur les paires d'atomes d'une énergie de la forme :

$$U_{ij} = U(r_{ij}) = U_R(r_{ij}) - b_{ij}U_A(r_{ij}) \quad (3.16)$$

avec r_{ij} la distance entre les atomes i et j , U_R et U_A des contributions répulsives et attractives, respectivement, qui ne dépendent que de la distance r_{ij} et b_{ij} un terme modulant la contribution attractive et dépendant des voisinages des atomes i et j . Dès lors, U_{ij} n'est pas un terme de paire uniquement puisque les voisinages des atomes interviennent dans le calcul du potentiel. U_R et U_A s'écrivent comme suit [130] :

$$\begin{aligned}
U_R &= f_c(r) \left(1 + \frac{Q}{r}\right) A e^{-\alpha r} \\
U_A &= f_c(r) \sum_{n=1}^3 B_n e^{-\beta_n r}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

où A , B , Q , α et β sont des coefficients empiriques. Le terme $\frac{1}{r}$ dans le terme répulsif fait tendre la force de répulsion vers l'infini quand la distance interatomique r s'approche de zéro et le terme attractif s'annule quand r tend vers l'infini. Le terme f_c est une fonction de "cut-off" lisse qui limite la portée des interactions covalentes aux voisins se situant à une distance inférieure à un rayon R_2 . La fonction de lissage opère entre deux distances R_1 et R_2 et s'écrit [130] :

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r < R_1 \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos\left[\frac{(r-R_1)\pi}{R_2-R_1}\right]\right) & \text{si } R_1 < r < R_2 \\ 0 & \text{si } r > R_2 \end{cases} \tag{3.18}$$

b_{ij} est une fonction empirique, dite "bond order", qui module l'intensité d'un lien interatomique en fonction de sa nature (simple, double, ...). Elle caractérise l'environnement local du lien de sorte que le potentiel peut décrire plusieurs états de lien et s'écrit [124] :

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}) + b_{ij}^{\pi} \tag{3.19}$$

Les valeurs des fonctions $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ et $b_{ji}^{\sigma-\pi}$ dépendent des coordinations locales et des angles des liens entre les atomes i et j . σ et π définissent le type de la liaison covalente en fonction du recouvrement d'orbitales (axial pour la liaison σ et latéral pour la liaison π). La fonction b_{ij}^{π} s'écrit comme une somme de deux termes :

$$b_{ij}^{\pi} = \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \tag{3.20}$$

Le premier terme Π_{ij}^{RC} détermine si un lien entre les atomes i et j a un caractère radicalaire et est nécessaire pour tenir compte des effets de conjugaison non locale tels que ceux qui dominent les différentes propriétés des liaisons C-C dans le graphène [130]. La valeur du second terme b_{ij}^{DH} dépend de l'angle dièdre des liens doubles C-C.

Les paramètres des contributions répulsives et attractives de l'équation 3.17 pour la simulation du graphène sont donnés par [130] :

$$\begin{aligned}
Q &= 0.031346 \text{ nm} & A &= 10953.5 \text{ eV} & \alpha &= 47.465 \text{ nm}^{-1} \\
B_1 &= 12388.8 \text{ eV} & B_2 &= 17.5674 \text{ eV} & B_3 &= 30.7149 \text{ eV} \\
\beta_1 &= 47.2045 \text{ nm}^{-1} & \beta_2 &= 14.332 \text{ nm}^{-1} & \beta_3 &= 13.827 \text{ nm}^{-1} \\
R_1 &= 0.17 \text{ nm} & R_2 &= 0.20 \text{ nm} & r_0 &= 0.142 \text{ nm}
\end{aligned} \tag{3.21}$$

La valeur r_0 correspond à la longueur des liens C-C dans une couche de graphène en équilibre.

3.3.2.2 Potentiel REBO modifié

Le potentiel REBO est fréquemment utilisé dans la littérature pour simuler le comportement mécanique du graphène. Cependant, si le comportement élastique est reproduit fidèlement, le comportement à rupture présente un artéfact non physique. Ce potentiel génère une force parasite entre les atomes avant la rupture de la liaison C-C. La figure 3.8 montre l'évolution de la force interatomique générée par la séparation progressive de deux atomes tout en gardant les positions relatives des autres atomes inchangées comme illustré sur la figure 3.7. Ce défaut du potentiel REBO induit un durcissement du graphène avant sa rupture [132] (Figure 3.9) qui n'apparaît ni dans l'expérience [120] ni dans les calculs *ab initio* [133].

Afin d'éliminer cette réponse non physique dans la rupture du graphène, il a été proposé de modifier la fonction de "cut-off" f_c dans le potentiel REBO [134] :

$$f_{c,modif}(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r < R_2 \\ 0 & \text{si } r > R_2 \end{cases} \quad (3.22)$$

L'effet de la modification de la fonction f_c sur le comportement du graphène est illustré sur les courbe force-déformation et énergie-déformation d'un lien C-C soumis à une traction uniaxiale dans la figure 3.8. Avec la fonction de "cut-off" modifiée, la courbe contrainte-déformation du graphène est en accord avec les résultats *ab initio* [133] (figure 3.10). Ainsi, le potentiel REBO modifié reproduit avec précision le comportement mécanique du graphène aussi bien élastique qu'à rupture.

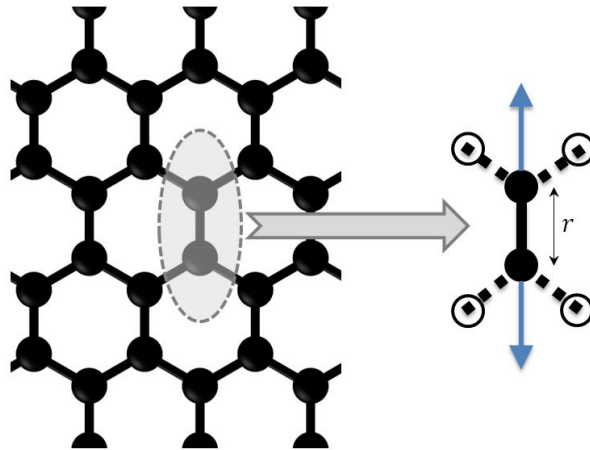


FIGURE 3.7. Méthode de mesure de la force interatomique en fonction de la distance interatomique r .

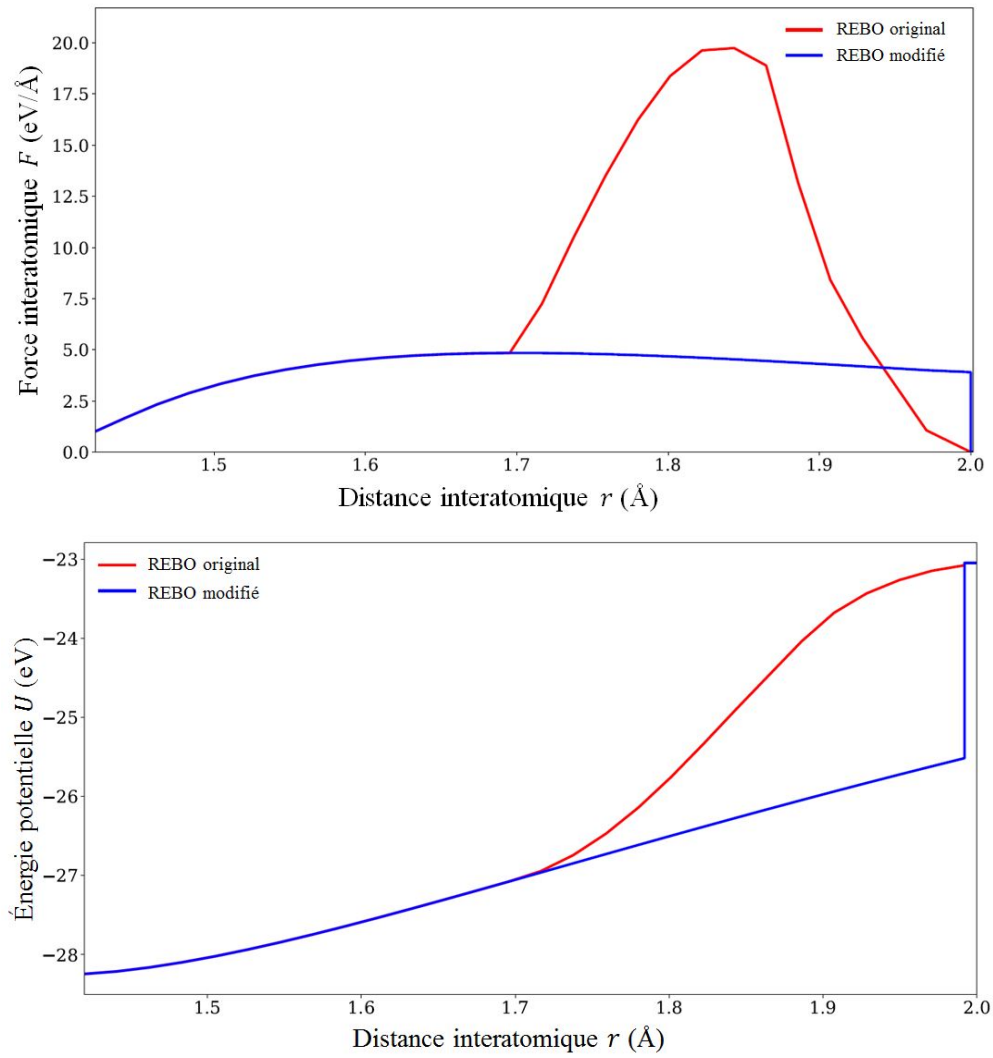


FIGURE 3.8. *Evolution de la force interatomique et de l'énergie potentielle en fonction de la distance r .*

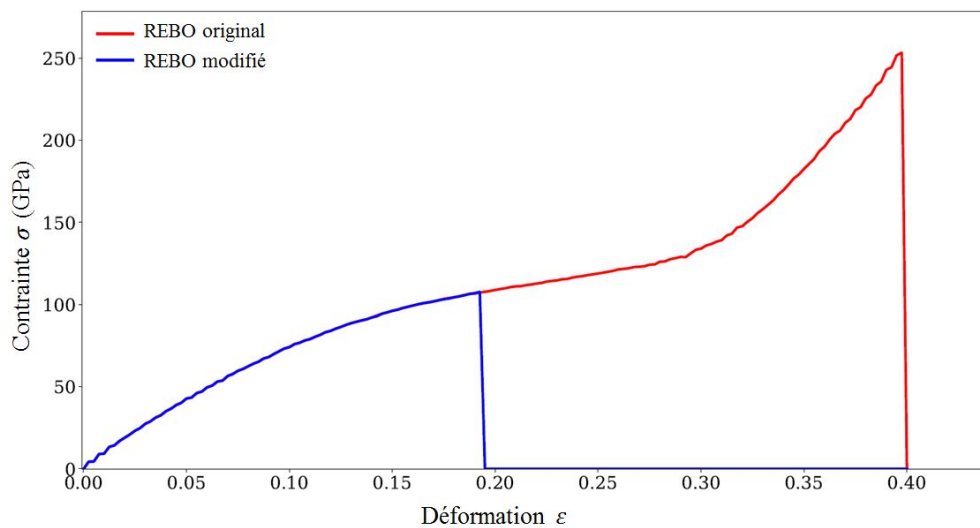


FIGURE 3.9. *Effet de la modification de la fonction "cut-off" sur le comportement du graphène intact pour un chargement dans la direction AC.*

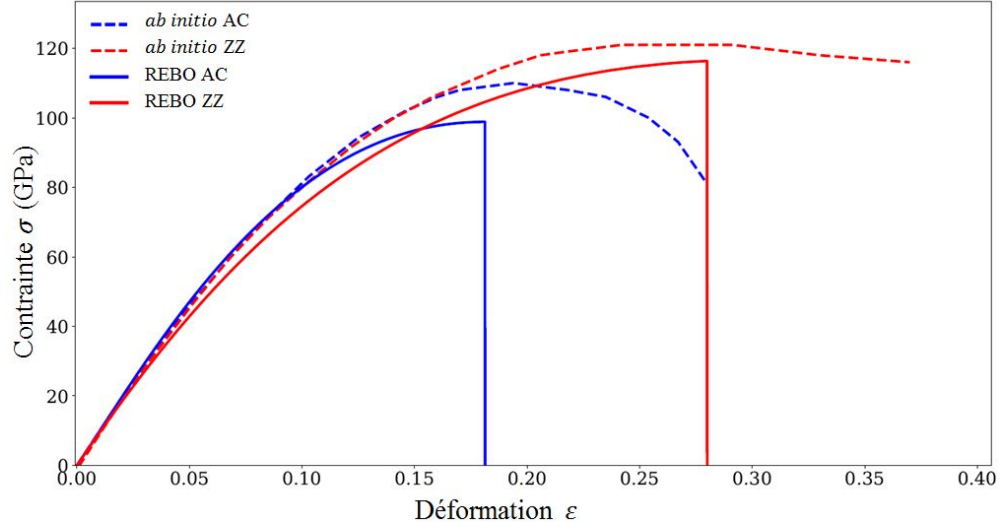


FIGURE 3.10. Validation du potentiel REBO modifié avec les résultats abinitio [133].

La fonction de troncation modifiée $f_{c,modif}$ ne permet plus une transition progressive de l'énergie potentielle vers zéro au delà de la distance de "cut-off", mais une transition brusque à $r = R_2$. Cette modification induit une discontinuité dans la courbe d'énergie potentielle et donc une impulsion de Dirac dans celle de la force interatomique (figure 3.8). Par conséquent, la fonction d'énergie n'est plus dérivable au point de la rupture ($r = 0.2$ nm). Pour garantir la validité de l'étude de la matrice hessienne, dont les termes s'écrivent en dérivée seconde de l'énergie potentielle, on s'assure que, à l'échelle des systèmes atomiques considérés (intacts et pré-fissurés), la rupture a lieu quand la longueur des liens soumis à la plus grande déformation ne dépasse pas $r \approx 0.18$ nm. La discontinuité engendrée par la modification de la fonction de "cut-off" n'a alors aucun impact sur la validité des résultats des études effectuées sur le graphène.

3.3.3 Propriétés mécaniques du graphène

En raison de ses dimensions extrêmement petites, peu de données expérimentales sur la mécanique du graphène sont disponibles. À l'inverse, les simulations moléculaires classiques permettent d'explorer en détail le comportement mécanique du graphène. Ces simulations ont montré que le graphène présente un comportement orthotrope à grandes déformations avec différentes valeurs de contrainte limite à la rupture σ_{max} selon les directions en "zigzag" (σ_{ZZ}) et en "armchair" (σ_{AC}) [135], ce qui permet d'estimer la surface seuil de résistance qu'on calcule numériquement. On utilise les techniques de simulation atomistique pour calculer la ténacité K_{Ic} dans les deux directions.

3.3.3.1 Résistance à la rupture

Les résultats expérimentaux d'indentation [120] concluent à un module d'Young $E = 1$ TPa et à une résistance $\sigma_{max} = 140$ GPa. Les calculs *ab initio* utilisant la méthode DFT

("Density Functional Theory") [133] [134] [136] [137] [138] [139] donnent des valeurs de module d'Young E compris entre 1.029 et 1.24 TPa et des résistances en traction uniaxiale de $\sigma_{ZZ} = 84 - 105$ GPa dans la direction "zigzag" et $\sigma_{AC} = 84 - 97$ GPa dans la direction "armchair".

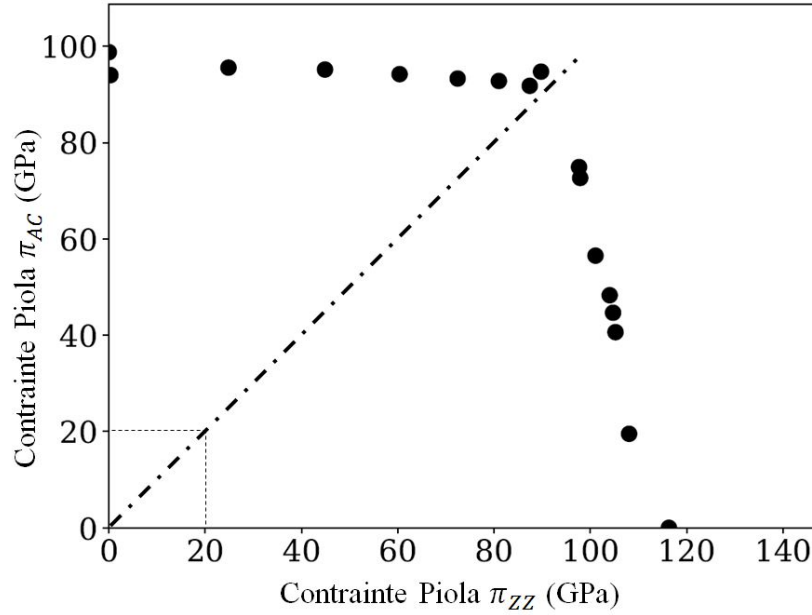


FIGURE 3.11. Surface de résistance pour le graphène à $T = 0K$.

L'étude de la réponse mécanique du graphène sous chargement uniaxial, dans le cadre de cette thèse, montre que la rupture fragile se produit à une déformation égale à 18% dans la direction AC avec une contrainte seuil de 99 GPa. Dans la direction ZZ , le graphène se rompt sous une déformation de 28% une contrainte limite à la rupture égale à 117 GPa (figure 3.10). On remarque que le graphène montre un comportement isotrope à petite déformation ($\varepsilon < 2\%$) [120] [140] avec un module d'Young identique dans les deux directions : $E(AC) = E(ZZ) = 1.127$ TPa. Une comparaison de ces résultats avec des calculs de simulation moléculaire à différents potentiels est représentée dans le tableau 3.1. À haute déformation ($\varepsilon > 2\%$), comme attendu en raison de sa structure cristalline hexagonale, le comportement mécanique du graphène est anisotrope non linéaire et montre un adoucissement au niveau de sa courbe proche de la rupture [136] [141].

Pour déterminer les surfaces de résistance du graphène, on procède à la simulation athermique (minimisation d'énergie) de la réponse mécanique du matériau soumis à un chargement biaxial (figure 3.11). Comme dans le cas du matériau modèle, on représente les contraintes de Piola-Kirchhoff dans les deux directions ZZ et AC . On identifie aussi pour le graphène deux modes de rupture correspondant aux deux branches de la surface de résistance. La branche horizontale correspond à la rupture des liaisons orientées suivant la direction AC (limite constante π_{AC}) tandis que la branche verticale correspond à la rupture des liens obliques dans la direction ZZ . Malgré son comportement anisotrope à haute déformation dans le cas d'un chargement uniaxial, le graphène montre un comportement isotrope à la rupture pour une déformation sphérique de sa géométrie dans les directions AC et ZZ .

Potentiel	Référence	Module d'Young E (TPa)	Résistance σ_{max} (GPa)
Expérience	[120]	1	140
REBO	Travail actuel	1.127	117 (ZZ) 99 (AC)
	[142]	1.026	-
	[143]	1.135	118 (ZZ) 101 (AC)
	[144]	0.8	94 (ZZ) 87 (AC)
	[145]	0.99	107 (ZZ)
AIREBO	[135]	1.01	115 (ZZ) 98 (AC)
	[146]	0.832 (ZZ) 0.893 (AC)	132 (ZZ) 117 (AC)
	[147]	0.995	125 (ZZ) 103 (AC)
	[148]	0.83 (ZZ) 0.89 (AC)	137 (ZZ) 105 (AC)
Morse	[149]	1.06	-
	[150]	0.945	-
	[151]	0.922 (ZZ) 0.944 (AC)	-
Tersoff	[152]	0.669	-
	[126]	-	130 (ZZ) 124 (AC)
ReaxFF	[127]	1.235	134 (ZZ) 96 (AC)
	[153]	1.266 (ZZ) 1.269 (ZZ)	150 (ZZ) 115 (AC)
LCBOPII	[154]	1.06	-

TABLEAU 3.1. *Propriétés mécaniques du graphène calculées par simulation atomistique.*

3.3.3.2 Calcul de la ténacité

On procède au calcul de la ténacité du graphène dans les deux directions ZZ et AC par simulation atomistique. On étudie le comportement mécanique de structures contenant des fissures préexistantes par suppression d'atomes (figure 3.12). On trace la variation de la contrainte à la rupture σ_{cr} en fonction de différentes longueurs de fissure $2a$ (figure 3.13) et en utilisant l'équation 3.12, on détermine la valeur de la ténacité $K_{Ic}(ZZ) = 3.05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ et $K_{Ic}(AC) = 2.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Comme prévu, le graphène présente une ténacité faible et les résultats de notre étude sont comparés aux valeurs existantes dans la littérature dans le tableau 3.2. À partir des valeurs de ténacité calculées, on récupère des tailles de zone d'élaboration comparables à celle déterminée expérimentalement ($l_c = (\frac{K_{Ic}(exp)}{\sigma_{max}(exp)})^2 \approx 0.8 \text{ nm}$) :

$$\begin{aligned}
 l_c(ZZ) &= \left(\frac{K_{Ic}(ZZ)}{\sigma_{max}(ZZ)} \right)^2 = 0.69 \text{ nm} \\
 l_c(AC) &= \left(\frac{K_{Ic}(AC)}{\sigma_{max}(AC)} \right)^2 = 0.59 \text{ nm}
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

3.4 Conclusion

Les deux matériaux concernés par ce travail de thèse, le modèle à maille triangulaire et le graphène, ont été présentés dans ce chapitre. On s'est assuré de leur comportement fragile ainsi que de la taille de leur zone d'élaboration qui doit être assez petite pour les simulations

Méthode	Référence	Ténacité K_{Ic} (MPa $\sqrt{m}$)
Expérience	[121]	4
REBO	Travail actuel [155] [156]	3.05 (ZZ) 2.4 (AC) 3.05 (ZZ) 3.38 (AC) 4.7
AIREBO	[157] [158]	3.6 (ZZ) 3.2 (AC) 4.57 (ZZ) 4 (AC)
Tersoff	[159]	2.64
DFT	[160]	4.21 (ZZ) 3.71 (AC)

TABLEAU 3.2. Comparaison des valeurs de ténacité du graphène.

moléculaires. Le premier matériau est un matériau modèle de structure cristalline triangulaire dont nous avons défini deux types de potentiel interatomique (harmonique et Morse) en fonction de l'étude appliquée. La simplicité de la géométrie et du potentiel d'interaction de ce matériau permet de confronter les résultats analytiques aux résultats de simulations numériques. Le second matériau représente un cas plus réaliste : le graphène. Ce matériau révolutionnaire présente un cas intéressant d'étude vu ses différentes applications et surtout ses caractéristiques mécaniques par rapport aux autres matériaux. Avec sa haute résistance σ_{max} et sa faible ténacité K_{Ic} , le graphène présente une zone d'élaboration d'une taille de quelques atomes. Il est donc possible d'explorer l'origine de la rupture à l'échelle moléculaire de ces deux matériaux par étude d'instabilité atomique à 0K.

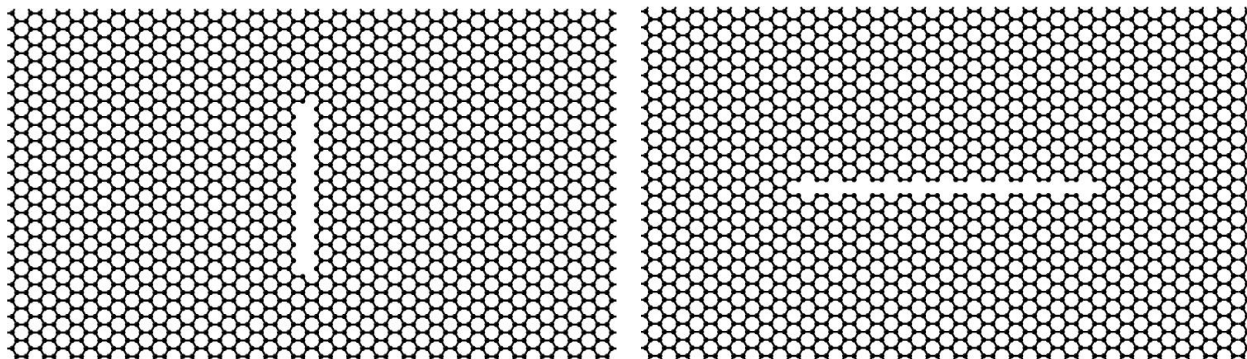


FIGURE 3.12. Graphène pré-fissuré en AC (gauche) et en ZZ (droite).

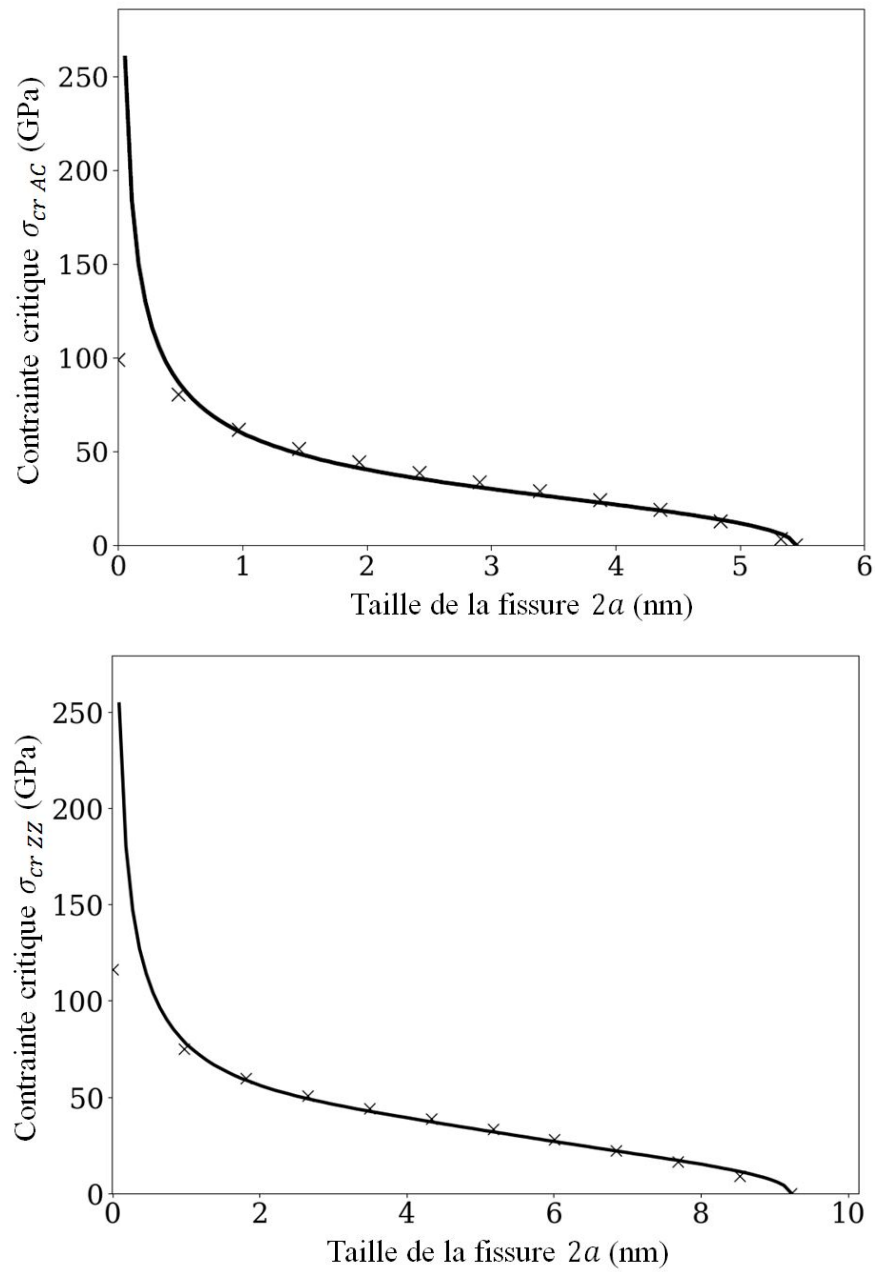


FIGURE 3.13. Contrainte critique à la rupture du graphène à différentes tailles de fissures en AC (haut) et en ZZ (bas). Les points représentent les résultats numériques et la ligne continue représente la fonction 3.12.

Chapitre 4

L'instabilité atomique à l'origine de la rupture

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes à l'origine de la rupture à 0K. Une étude du profil énergétique au second ordre est réalisée en analysant l'évolution des valeurs propres de la matrice hessienne au cours du chargement, en particulier la plus petite valeur propre et le vecteur propre associé afin d'identifier le mécanisme de rupture et sa dégénérescence éventuelle. On étudie pour les deux matériaux, modèle triangulaire et graphène, l'effet de la présence de concentration de contrainte sur l'évolution de la plus petite valeur propre indiquant l'instabilité et le mode de rupture correspondant. Pour un matériau intact comme pour un matériau avec défaut, cette étude met l'accent sur l'origine physique de la longueur d'élaboration généralement introduite dans des théories macroscopiques d'initiation de la rupture.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

4.1	Introduction	71
4.2	Rupture et stabilité atomique	71
4.2.1	Instabilité et localisation à l'échelle macroscopique	71
4.2.2	Instabilité locale à l'échelle atomique	72
4.3	Calculs numériques et résultats	72
4.3.1	Paramètres de calcul	72
4.3.2	Système sans concentration de contrainte	73
4.3.2.1	Matériau modèle	73
4.3.2.1.1	Étude semi-analytique	73
4.3.2.1.2	Étude numérique	75
4.3.2.2	Graphène	77
4.3.2.3	Instabilité et longueur d'élaboration en absence de concentration de contrainte	79
4.3.3	Système avec concentration de contrainte	79
4.3.3.1	Matériau modèle	80
4.3.3.2	Graphène	82
4.3.3.3	Instabilité et longueur d'élaboration en présence de concentration de contrainte	83
4.3.4	Étude de dégénérescence de valeurs propres à la rupture	83
4.3.4.1	Effet de la taille du système	83
4.3.4.1.1	Matériau modèle	83
4.3.4.1.2	Graphène	88
4.3.4.2	Effet de la périodicité diagonale	90
4.4	Conclusion	92

4.1 Introduction

La rupture des matériaux trouve son origine à l'échelle atomique avec la rupture des liaisons entre atomes. Par conséquent, pour comprendre le phénomène d'initiation de la rupture, il convient de s'intéresser aux mécanismes de rupture à l'échelle atomique. On s'intéresse donc ici à l'échelle des atomes et des molécules pour mieux comprendre l'origine physique de la rupture. Une liaison atomique se rompt quand une barrière d'énergie est franchie par l'action combinée des sollicitations extérieures (mécanique, thermique, chimique, ...). Cette partie de la thèse est donc consacrée à l'étude du profil énergétique du système atomique pendant le chargement à température nulle ($T = 0\text{K}$) afin d'explorer l'origine physique de la rupture.

4.2 Rupture et stabilité atomique

D'après le critère de stabilité de Hill [161] [162], une structure soumise à un chargement est en équilibre instable lorsqu'au moins une valeur propre de la matrice hessienne H de l'énergie potentielle atteint une valeur nulle et devient négative. Ceci s'explique par le fait qu'au moment de la rupture, lorsque la première liaison atomique se brise, l'énergie atteint sa valeur maximale suivant une direction particulière, celle-ci correspond au vecteur propre associé à la valeur propre négative ou nulle. Le système s'échappe alors de son puits d'énergie car la contribution à l'énergie au second ordre change de signe, ce qui correspond à une situation localement instable et ainsi à la rupture de la structure.

4.2.1 Instabilité et localisation à l'échelle macroscopique

Le phénomène d'instabilité locale a été introduit par Hadamard [163], Thomas [164], Hill [165] et Mandel [166] qui ont démontré que des bandes de déformation localisées apparaissent à l'approche de la rupture. Ces points de nucléation sont rencontrés lorsque la structure atteint sa charge maximale et la rupture se produit au point de faiblesse de la structure. Plus précisément, les lois de comportement qui introduisent le gradient au second ordre sont les modèles les plus simples [167] qui présentent des solutions d'instabilités locales. D'un point de vue numérique, ces solutions sont fortement dépendantes de la taille et de l'orientation du maillage. Des méthodes, dites de régularisation, ont été proposées pour résoudre le problème de sensibilité des résultats vis-à-vis de la taille de maillage, telles que les modèles à effet retard, la régularisation viscoplastique, etc. L'introduction d'un terme de gradient du second ordre dans la loi de comportement a trouvé de nombreuses applications dans l'étude des phénomènes de localisation pour les solides homogènes [168] [169] [170], hétérogènes [171] et composites [172].

Une grande partie de l'approche du gradient de second ordre s'intéresse à l'étude de l'évolution des valeurs propres de la matrice hessienne H en fonction du chargement appliqué. Menzel et Steinmann [173] ont montré analytiquement, pour un matériau modèle compressible de Mooney-Rivlin, isotrope et anisotrope, qu'il existe au moins une valeur propre de

la matrice hessienne qui tend vers 0 quand le chargement de cisaillement augmente. Ils ont évoqué dans leurs travaux le fait que le nombre de ces valeurs propres nulles dépend de l'isotropie de la structure.

4.2.2 Instabilité locale à l'échelle atomique

Les théories de dérivation pour inspecter l'instabilité locale sont aussi appliquées sur des microstructures périodiques discrètes linéaires [174] [175] [176] [177] et non linéaires [178] [179] [180] [181] [182] dont les propriétés élastiques dépendent d'un potentiel interatomique (potentiel simple pour la résolution analytique). Ainsi, Triantafyllidis et al. [183] ont étudié un modèle microscopique élastique non-linéaire unidimensionnel discret et ont établi le modèle de gradient d'ordre supérieur correspondant. Ce modèle s'est avéré donner des résultats en excellent accord avec le modèle microscopique exact correspondant pour des solutions de déformation localisées. L'étude a été ensuite étendue pour inclure les structures 2D et 3D [167] comme par exemple le cas d'initiation de la rupture des matériaux en structure hexagonale en nid d'abeille soumise à un chargement plan [184] [185].

Des études par simulation atomistique athermique de nanostructures cristallines et de solides amorphes montrent que la déformation instable qui mène à la rupture a lieu quand la plus petite valeur propre de la matrice hessienne approche de zéro [186] [187] [188] [189] [190]. Grâce à la résolution numérique efficace du problème de diagonalisation de la matrice hessienne, il est possible de visualiser la direction d'instabilité locale à partir du vecteur propre correspondant à la plus petite valeur propre négative ou nulle. Cette approche indique les particules impliquées dans l'instabilité menant à la rupture de la structure [186] [191]. L'étude de la matrice hessienne (valeurs et vecteurs propres) s'avère alors déterminante pour comprendre la stabilité à l'échelle atomique et ainsi identifier les mécanismes de rupture des liens atomiques.

4.3 Calculs numériques et résultats

4.3.1 Paramètres de calcul

On s'intéresse dans un premier temps au cas du matériau triangulaire modèle. Toutes les observables sont normalisées et les résultats sont adimensionnés (voir Chapitre 3). Dans cette étude, on considère un système triangulaire de 162 atomes ($9 \times 15.5 r_0^2$). Les interactions interatomiques sont données par le potentiel Morse modifié. La deuxième étude concerne un feuillet de graphène composé de 484 atomes ($4.6 \times 2.65 \text{ nm}^2$). Pour les deux matériaux, les calculs sont effectués à température $T = 0\text{K}$, ce qui signifie que l'énergie est toujours à son minimum. À chaque pas de chargement, on commence par appliquer une faible température, de l'ordre de $T = 10^{-3} \text{ K}$ pour le graphène et $T^* = 10^{-9}$ pour le matériau modèle juste avant d'appliquer l'algorithme du gradient conjugué pour la minimisation. Cette méthode, élaborée empiriquement, a permis d'atteindre une précision suffisante dans la minimisation d'énergie avec le logiciel utilisé pour cette étude (LAMMPS). La faible température est

imposée par un thermostat de Nosé-Hoover pendant 5000 à 10000 pas de temps, en fonction de la vitesse d'exécution des calculs. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées le long des directions horizontale et verticale pour exclure tout effet de bord. Les dimensions des boîtes de simulation sont définies de manière à préserver la périodicité du matériau le long de la diagonale matérielle comme le montre la figure 4.1 pour les deux matériaux. Le calcul de la matrice hessienne est effectué à chaque pas de chargement. On la diagonalise, puis on récupère la plus petite valeur propre et le vecteur propre associé.

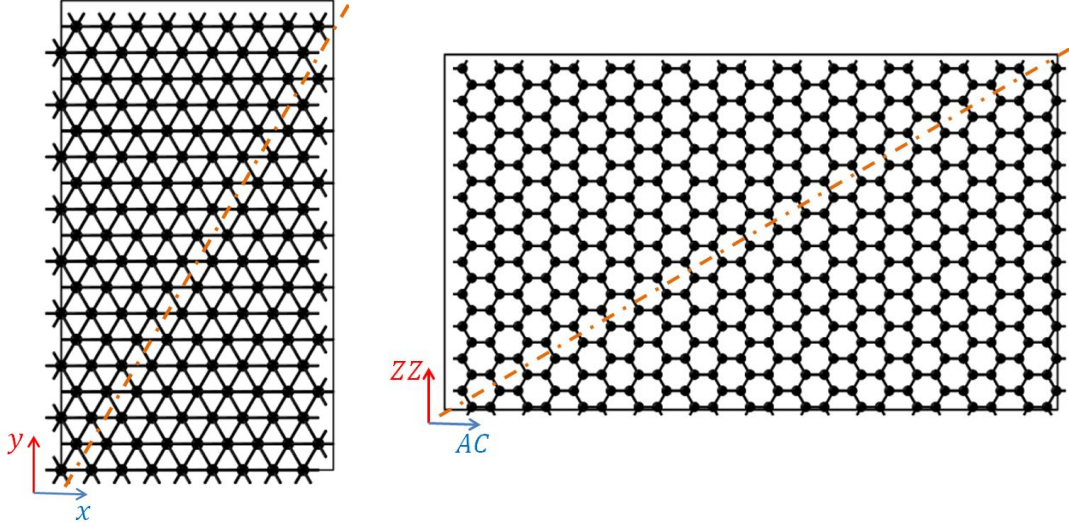


FIGURE 4.1. Boîte de simulation périodique pour le matériau modèle (gauche) et le graphène (droite).

4.3.2 Système sans concentration de contrainte

4.3.2.1 Matériau modèle

On étudie d'abord le comportement du matériau modèle à maille triangulaire soumis à une déformation uniaxiale. On réalise une étude semi-analytique sur la stabilité d'un système composé de quelques atomes pendant le chargement jusqu'à la rupture. Les résultats analytiques sont confrontés aux résultats numériques de systèmes plus grands.

4.3.2.1.1 Étude semi-analytique

On considère un système triangulaire composé de 4 atomes (figure 4.2) soumis à une déformation ε_{yy} dans la direction y . Les dimensions dans la direction x sont inchangées et la contrainte σ_{yy} est calculée analytiquement en utilisant les équations 3.14 et 3.15. On calcule la matrice hessienne, terme par terme, en appliquant un déplacement infinitésimal à chaque atome et dans chaque direction et en calculant ensuite le gradient de la force associée, tout en prenant en compte l'existence d'images périodiques de chaque atome. La diagonalisation est réalisée numériquement sur Python par souci de précision et temps de résolution.

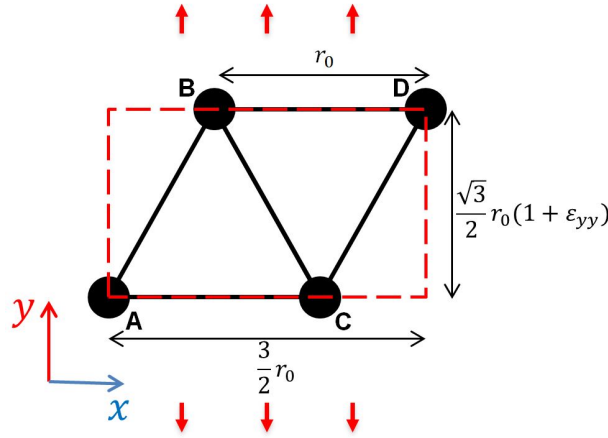


FIGURE 4.2. Représentation du système triangulaire pour le calcul semi-analytique.

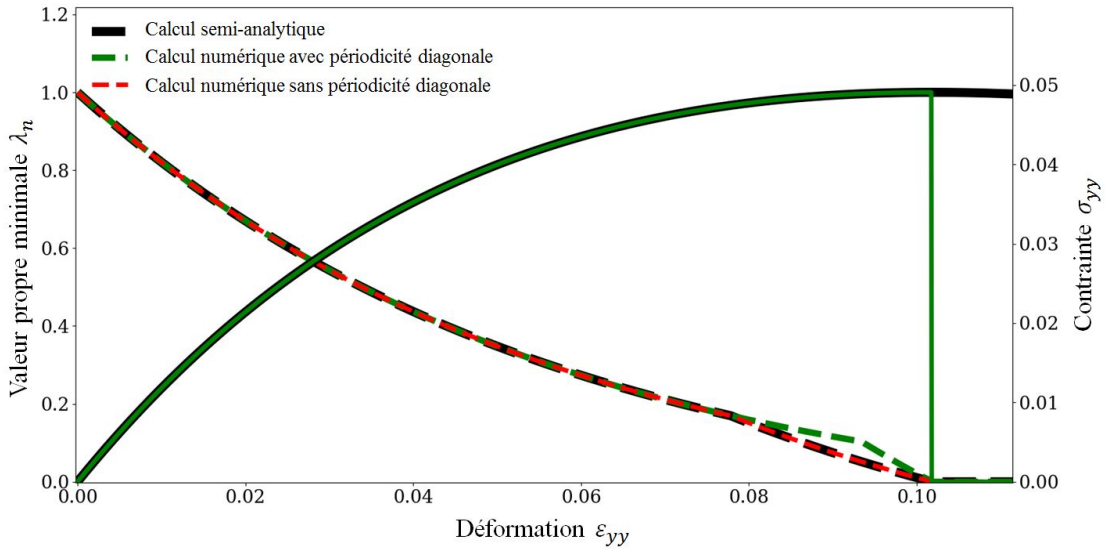


FIGURE 4.3. Comparaison des résultats semi-analytiques avec les résultats de simulation atomistique : contrainte (ligne continue) et plus petite valeur propre de la matrice hessienne (ligne discontinue).

La figure 4.3 présente les résultats de l'étude semi-analytique et les compare aux résultats numériques correspondant à un système triangulaire à plus grande échelle. Pour le cas analytique simple, la valeur théorique de la contrainte σ_{yy} à $T^* = 0$ est en cohérence avec la simulation athermique. En prenant en compte la périodicité de la boîte de simulation, l'évolution de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne calculée pour le cas semi-analytique correspond à l'évolution numérique pour un système non périodique selon la diagonale matérielle. Le fait que le système respecte la périodicité de la diagonale matérielle ou pas induit à une différence au niveau de l'évolution de la plus petite valeur propre à l'approche de la rupture. Les valeurs propres λ ont été normalisées par la valeur maximale (état initial sans chargement) : $\lambda_n = \frac{\lambda}{\lambda_{max}}$ afin de pouvoir comparer les résultats semi-analytiques et numériques à différentes échelles.

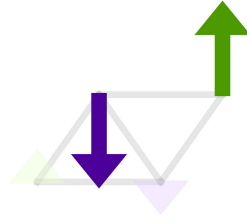


FIGURE 4.4. *Mode d'instabilité atomique calculé pour le cas semi-analytique et correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture.*

On s'intéresse dans cette partie au calcul numérique. La plus petite valeur propre de la matrice hessienne diminue au cours du chargement et s'annule quand la contrainte appliquée atteint sa valeur maximale (figure 4.3). Le vecteur propre correspondant au moment de la rupture donne les déplacements atomiques menant à l'instabilité locale et ainsi à la rupture. L'ensemble de ces déplacements représente un mode d'instabilité. Dans le cas semi-analytique, le mode d'instabilité correspond à une zone de cisaillement de la taille d'une liaison atomique (figure 4.4).

4.3.2.1.2 Étude numérique

Après avoir vérifié la validité du potentiel de Morse modifié, de la méthode de calcul de la matrice hessienne en particulier et de l'étude d'instabilité en général, nous appliquons l'étude sur des systèmes à plus grande échelle par simulation athermique. Nous étudions le comportement du matériau modèle sous une déformation uniaxiale (directions x et y). La courbe contrainte-déformation présentée dans la figure 4.5 montre que ce matériau subit une rupture fragile à une déformation de 8% dans la direction x et 10% dans la direction y . La différence entre les contraintes et les déformations à la rupture pour les deux directions est le résultat de l'anisotropie qui devient flagrante à grande déformation. Cependant, le matériau montre un comportement isotrope pour des déformations inférieures à 2%.

L'évolution de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne montre une diminution progressive en fonction de la déformation appliquée (figure 4.5). Comme attendu, la valeur propre considérée est la même dans les deux directions dans la configuration initiale en absence de chargement. Elle tend vers zéro au voisinage de la rupture fragile et devient négative exactement quand le premier lien atomique se brise. Ce résultat montre aussi que l'évolution de la valeur propre dépend de la direction de chargement. Ceci vient du fait que le matériau modèle présente un seul type de liens soumis au chargement vertical y alors que dans la direction horizontale x , deux types de liaisons sont sollicitées, ce qui explique l'existence de deux modes propres au cours du chargement.

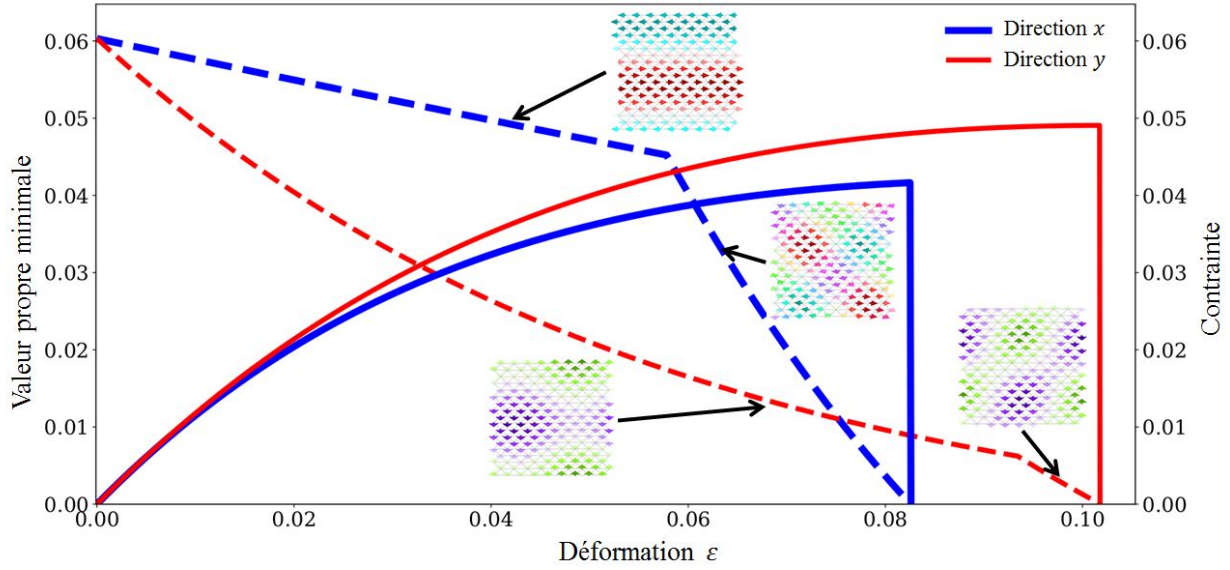


FIGURE 4.5. Réponse mécanique du matériau modèle intact sous déformation uniaxiale (ligne continue) et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne (ligne discontinue) dans les directions x et y .

Après avoir identifié la valeur propre négative ou nulle correspondant à l'instabilité au moment de la rupture, on étudie le vecteur propre associé. Les composantes de ce vecteur donnent les déplacements atomiques, dans les directions horizontales et verticales, qui mènent à une diminution d'énergie puis à la rupture de la première liaison. Ces déplacements sont représentés par des flèches de différentes couleurs selon leur direction et intensité (figure 4.6) On utilise les paramètres H , S , L et la transparence d'affichage sur Python comme suit :

- H ("Hue") pour définir l'orientation (0° à 360°).
- L ("Lightness") pour définir la norme du vecteur de déplacement et ainsi son intensité varie entre 0 (couleur foncée) et 1 (couleur claire).
- $S = 1$ ("Saturation") pour avoir des couleurs saturées
- plus un déplacement est faible plus son affichage est transparent ; ceci sert à mettre en avant les déplacements les plus significatifs

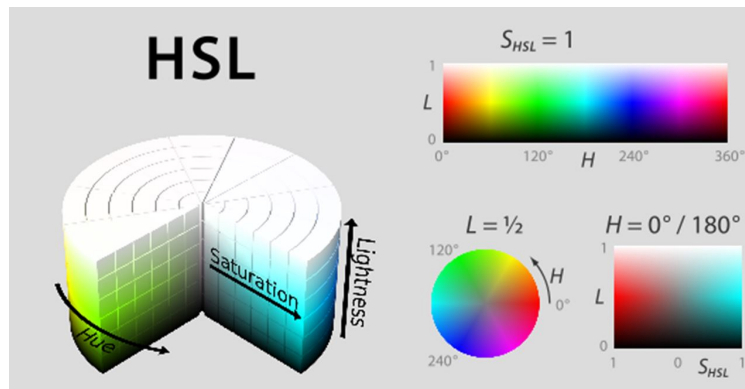


FIGURE 4.6. Légende des couleurs en fonction de l'orientation et l'intensité des déplacements atomiques.

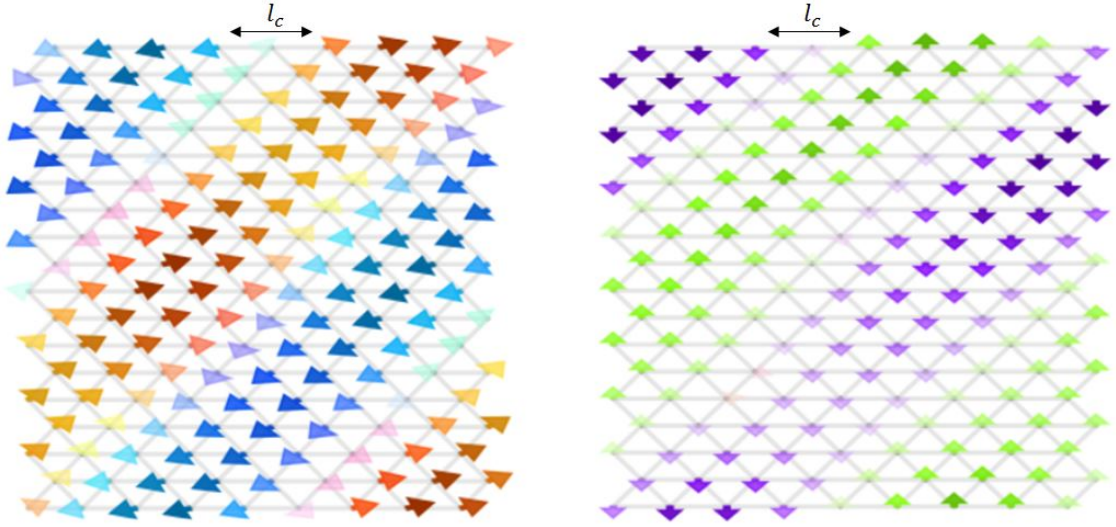


FIGURE 4.7. Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact pour un chargement dans la direction horizontale x (gauche) et verticale y (droite).

Il apparaît que, pour rompre une liaison et amorcer la rupture du matériau, tout le système subit des déplacements (figure 4.7). Ainsi, le mode de rupture est un mouvement collectif global et non localisé autour de la liaison qui va rompre comme on pourrait l'imaginer naïvement. Pour le matériau modèle, le mode de rupture correspond à un cisaillement global le long d'une bande oblique par rapport au chargement en raison de la géométrie triangulaire de la maille élémentaire. Chaque bande de cisaillement est une transition entre des zones de mouvement homogène. La déformation y est très localisée (épaisseur de l'ordre de l'atome) et la rupture s'initie en un point le long de celle-ci.

4.3.2.2 Graphène

On procède de la même manière que pour le matériau modèle en étudiant l'évolution de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne pendant le chargement dans les directions AC et ZZ . La figure 4.8 montre que l'on obtient la même valeur propre pour la configuration initiale et qu'elle diminue vers une valeur nulle quand on s'approche de la rupture. La variation de la valeur propre montre une forte dépendance à la direction de chargement. En effet, la déformation en ZZ ne concerne qu'un seul type de liaisons alors qu'en AC il y a deux types de liaisons soumis au chargement ce qui explique le chevauchement de deux modes différents à 14% de déformation.

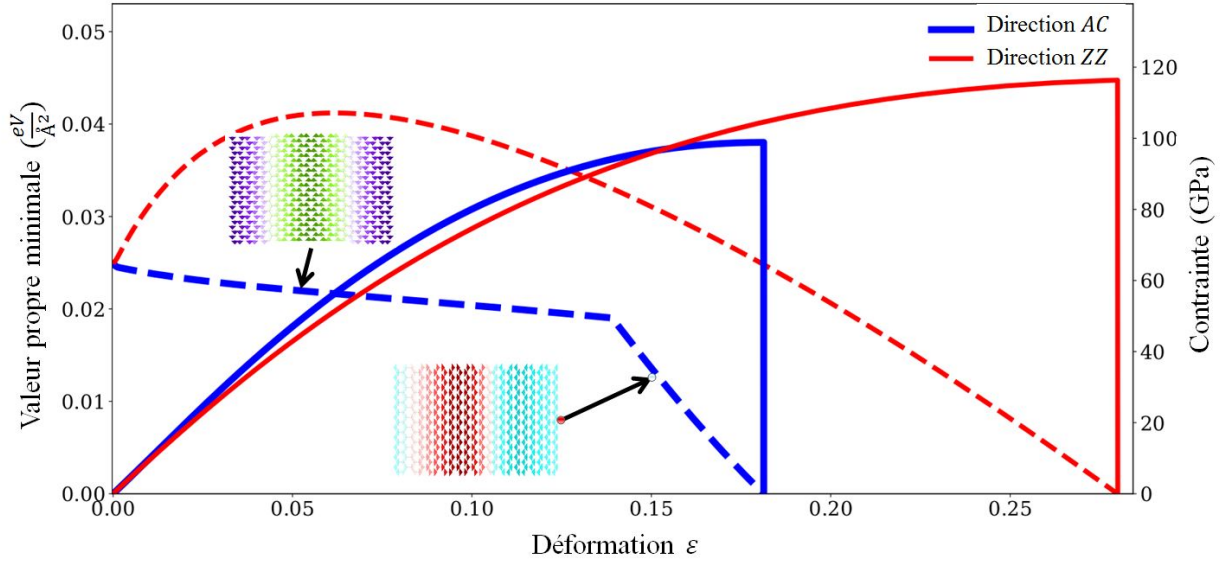


FIGURE 4.8. Réponse mécanique du graphène intact sous déformation uniaxiale (ligne continue) et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne (ligne discontinue) dans les directions AC et ZZ.

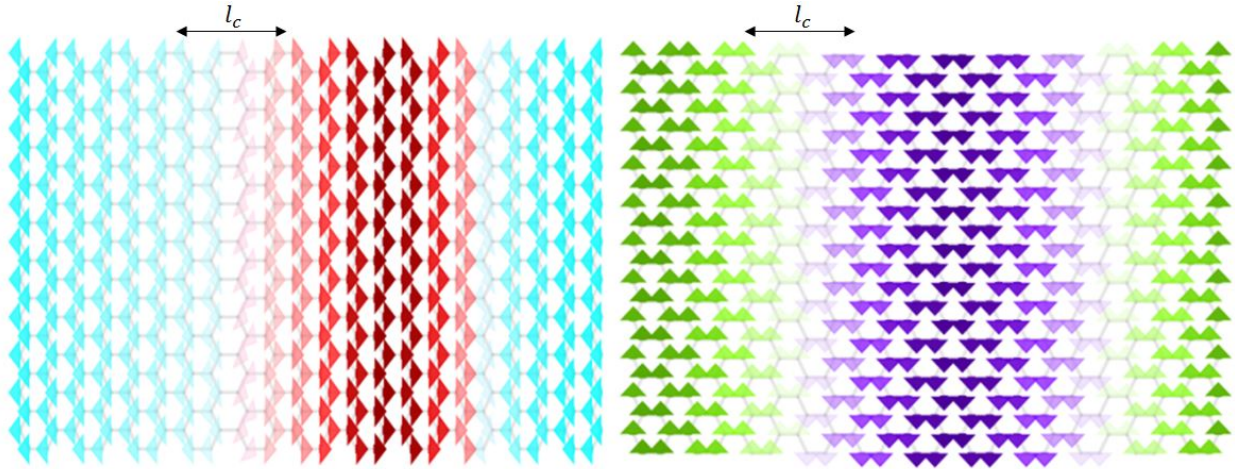


FIGURE 4.9. Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du graphène intact pour un chargement dans la direction horizontale AC (gauche) et verticale ZZ (droite).

Suite à l'identification de la valeur propre responsable de l'instabilité, on étudie le vecteur propre correspondant au moment de la rupture. Les déplacements atomiques donnés par ce vecteur montrent que, pour que le matériau se rompe dans la direction AC, les atomes subissent un déplacement dans la direction du chargement appliqué dans tout le système mais avec des signes opposés de sorte que le mode de rupture est un mode d'ouverture. Cependant, lorsque le graphène est sollicité dans la direction ZZ, le mode obtenu par les déplacements du vecteur propre est plutôt un mode de cisaillement analogue au cas du matériau modèle (figure 4.9). Il apparaît donc énergétiquement plus favorable de rompre par cisaillement pour un chargement suivant ZZ et par ouverture pour un chargement suivant

AC. On constate ainsi que pour le graphène, comme pour le matériau modèle, le mode de rupture fait apparaître une bande fortement déformée séparant des groupes d'atomes en mouvement quasi-rigide. On note cependant que l'épaisseur de la bande est significativement plus grande que celle observée dans le cas du matériau modèle.

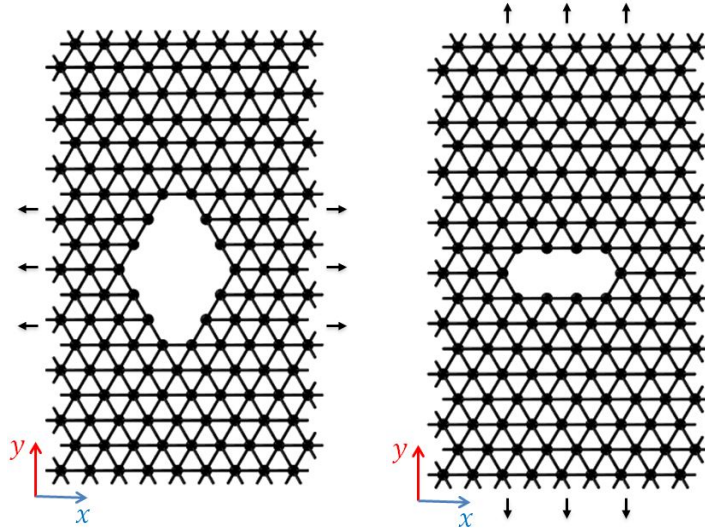
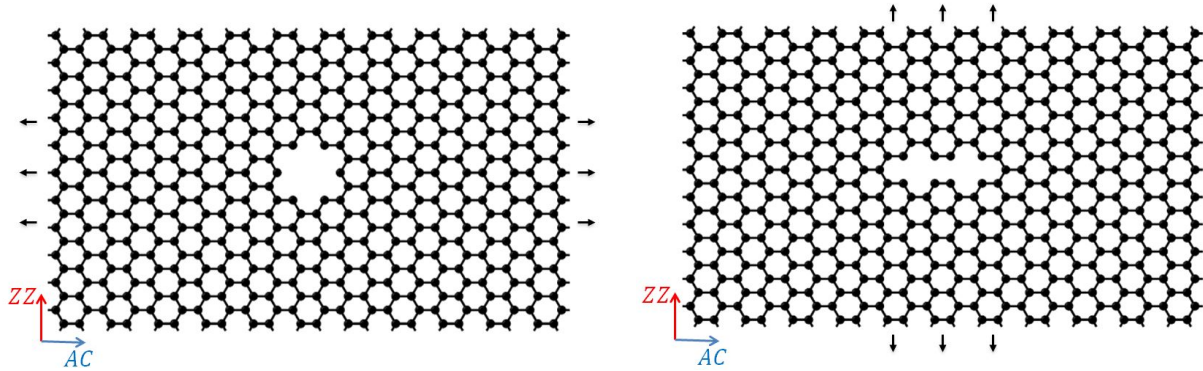
4.3.2.3 Instabilité et longueur d'élaboration en absence de concentration de contrainte

Pour les deux matériaux, modèle triangulaire et graphène, l'étude de la matrice hessienne montre qu'il existe au moins une valeur propre négative ou nulle au moment de la rupture. Le vecteur propre associé correspond à un mode d'instabilité où les déplacements atomiques concernent tout le système pour une structure intacte : il s'agit de mouvement non localisé de différents groupes d'atomes séparés par des zones de transition. Ces zones constituent des bandes de cisaillement ou d'ouverture, selon la géométrie et le chargement, d'épaisseur qui varie selon le matériau et qui rappelle naturellement la longueur d'élaboration $l_c = (\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}})^2$. En effet, l'étude analytique et numérique du matériau modèle montrent que l'épaisseur de la zone de transition est de l'ordre de l'atome ($l_c = 0.785 r_0$ par estimation analytique et $l_c = 1.31 r_0$ par calcul de simulation), ce qui correspond à la largeur de bande de transition mesurée sur la figure 4.7. Dans le cas du graphène, la bande de transition est plus large et correspond à quelques cellules élémentaires (figure 4.9). Sa largeur est comparable à la valeur de $l_c = 0.59(AC) - 0.69(ZZ)$ nm. Ainsi, en connaissant la valeur de résistance σ_{max} et en déterminant la taille de la zone d'élaboration l_c par une analyse d'instabilité du matériau intact, il est possible d'estimer la ténacité $K_{Ic} = \sigma_{max} \sqrt{l_c}$. Ce résultat est remarquable car cela signifie que l'étude du matériau intact fournit une propriété d'ordinaire obtenue sur le matériau fissuré.

L'analyse des modes d'instabilité révèle un autre résultat intéressant : la longueur des bandes de transition est de l'ordre de la taille du système atomique intact considéré. Cela signifie qu'en absence de concentration de contrainte, la rupture s'amorce sur une longueur infinie. Ce résultat est cohérent avec les théories de la mécanique de la fracture finie.

4.3.3 Système avec concentration de contrainte

En plus du matériau intact, on étudie le cas où la structure présente des défauts pré-existants par suppression de quelques atomes créant ainsi une concentration de contrainte comme indiqué dans les figures 4.10 et 4.11.

FIGURE 4.10. *Matériau modèle avec défaut préexistant.*FIGURE 4.11. *Graphène avec défaut préexistant.*

4.3.3.1 Matériau modèle

À l'échelle atomique, le mécanisme de rupture peut être abordé comme pour un matériau intact. En effet, la plus petite valeur propre de la matrice hessienne devient négative menant à une instabilité locale et à la rupture de la première liaison atomique, puis à la ruine de la structure. Au niveau de la modélisation numérique, on s'arrête à la simulation de l'initiation de la rupture sans s'intéresser à la propagation des fissures qui ne peut pas être fidèlement simulée par la méthode moléculaire utilisée dans ce travail. Une baisse rapide de la plus petite valeur propre vers zéro au point de la rupture est observée : il apparaît que la concentration de contrainte au niveau de la pointe d'un défaut favorise une baisse plus prononcée de la valeur propre à l'approche de la rupture que pour le matériau intact. Les résultats pour les chargements uniaxiaux dans les directions x et y sont représentés dans la figure 4.12.

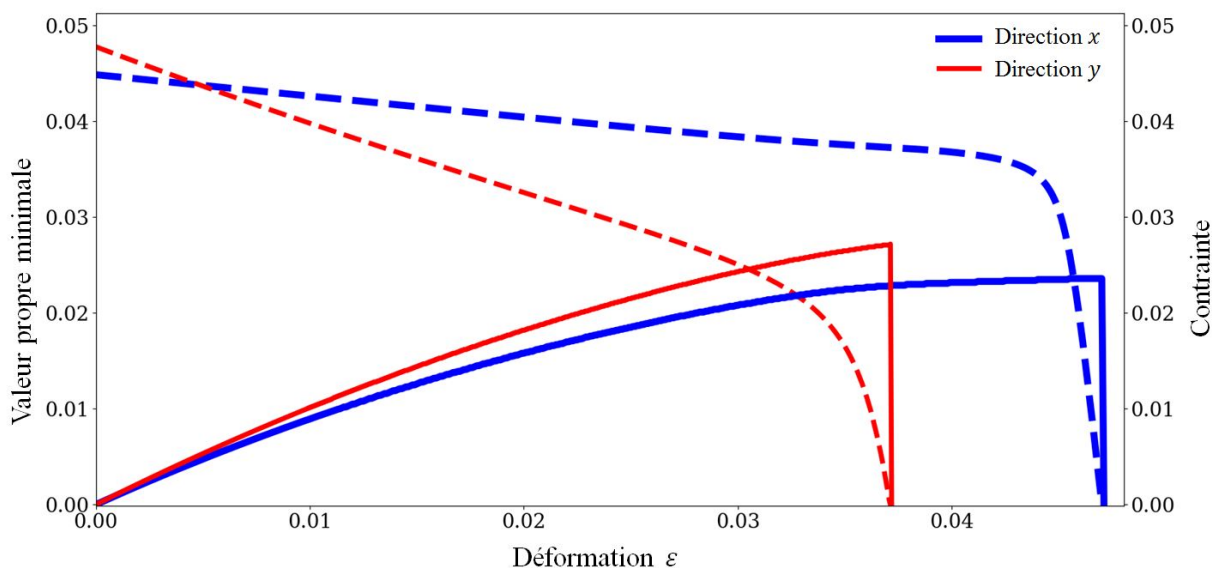


FIGURE 4.12. Réponse mécanique du matériau modèle avec défaut préexistant sous déformation uniaxiale (ligne continue) et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne (ligne discontinue) dans les directions x et y .

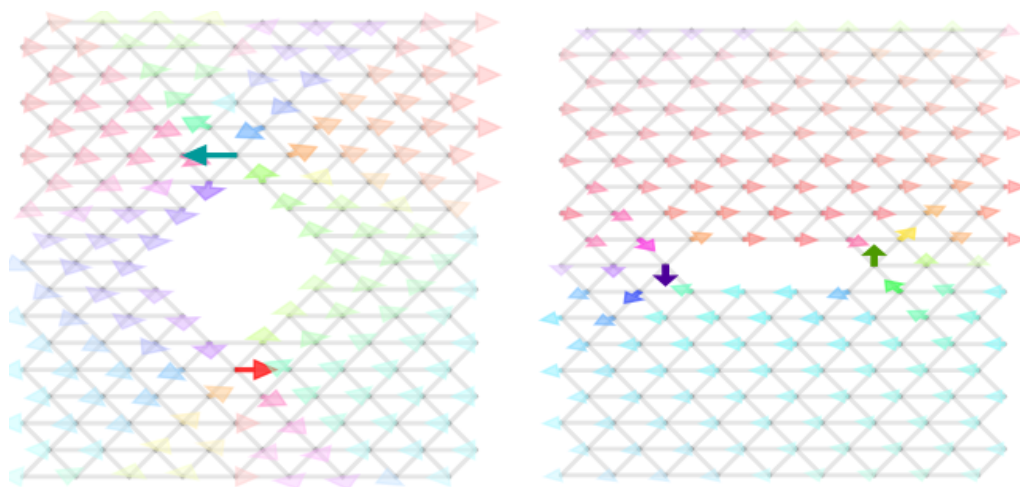


FIGURE 4.13. Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle avec défaut préexistant pour un chargement dans la direction horizontale x (gauche) et verticale y (droite).

L'étude des modes de rupture donnés par les vecteurs propres correspondant aux plus petites valeurs propres pour les deux directions principales (figure 4.13), révèle que les déplacements les plus importants sont situés dans une zone au voisinage des extrémités du défaut et les particules impliquées dans l'insabilité atomique sont nettement moins nombreuses que dans le cas du système intact. Autrement dit, le mode de rupture est localisé par rapport au cas intact où le mode est global. Cela signifie que seuls les quelques atomes autour du défaut préexistant, où la concentration de contrainte est importante, sont concernés par l'initiation de la rupture.

4.3.3.2 Graphène

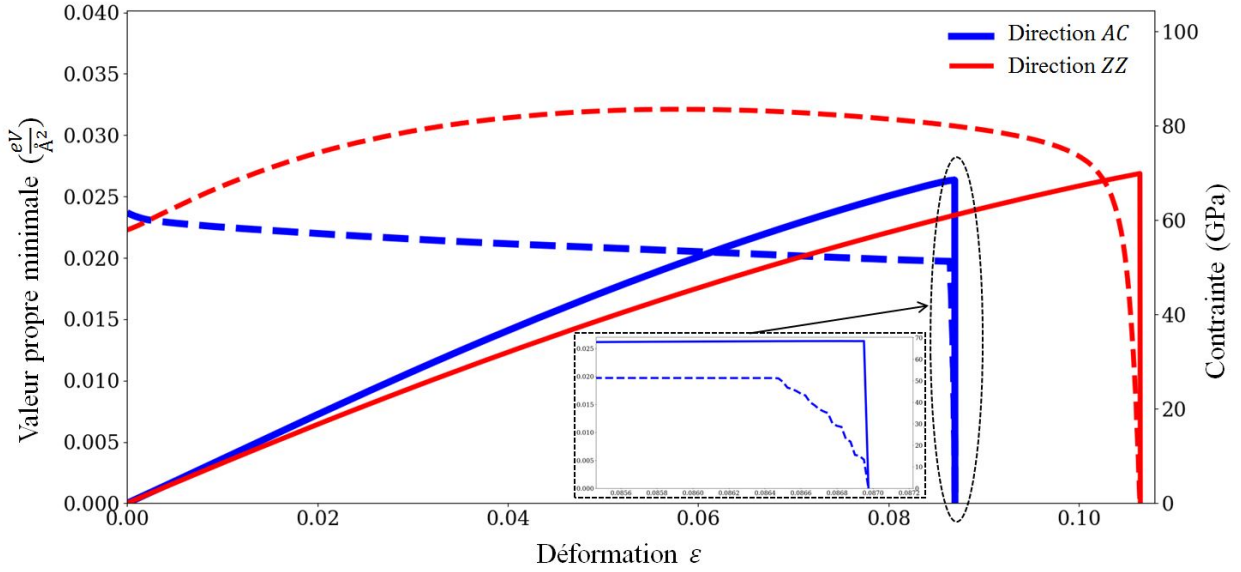


FIGURE 4.14. Réponse mécanique du graphène avec défaut préexistant sous déformation uniaxiale (ligne continue) et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne (ligne discontinue) dans les directions AC et ZZ.

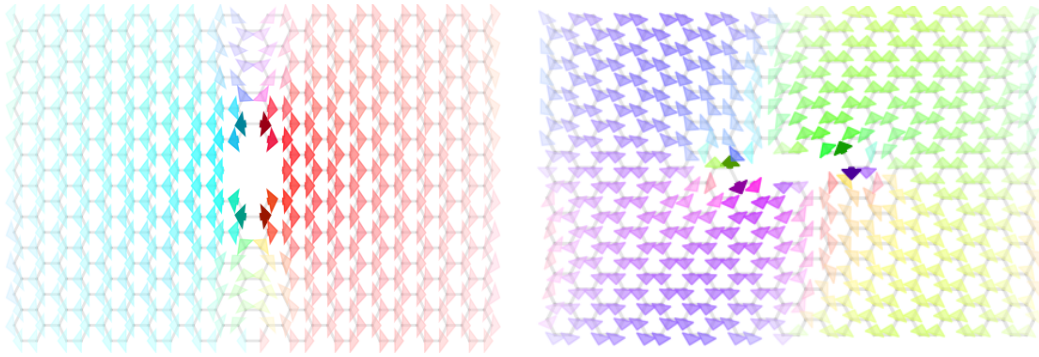


FIGURE 4.15. Modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du graphène avec défaut préexistant pour un chargement dans la direction horizontale AC (gauche) et verticale ZZ (droite).

Comme pour le matériau modèle, la rupture du graphène avec défaut préexistant est le résultat de la localisation d'une instabilité atomique. La figure 4.14 montre clairement que la plus petite valeur propre de la matrice hessienne s'annule quand une rupture survient dans les premières liaisons au niveau des extrémités du défaut. La concentration de contrainte rend cette évolution très rapide au voisinage du point de rupture, en particulier dans le cas du chargement dans la direction AC.

L'étude des déplacements atomiques donnés par les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres s'annulant à la rupture aboutit au fait que les atomes situés au voisinage des défauts participent le plus à l'amorçage de la rupture (figure 4.15).

4.3.3.3 Instabilité et longueur d'élaboration en présence de concentration de contrainte

En comparant les modes propres correspondant à chaque valeur propre associée à la plus petite valeur propre négative ou nulle au moment de la rupture du matériau modèle (figure 4.13) et du graphène (figure 4.15), on constate, dans un premier temps, que le mouvement atomique n'est plus global mais plutôt localisé au niveau des atomes situés aux zones de concentration de contrainte. La rupture semble donc s'amorcer sur une longueur finie de la taille de la zone d'élaboration, ce qui est en accord avec la mécanique de la fracture finie. Dans un second temps, il apparaît, qualitativement, que la zone contenant les atomes concernés par l'instabilité aux extrémités du défaut est plus large pour le graphène que pour le matériau modèle. En effet, la taille de cette zone semble être de l'ordre de l'atome pour le matériau modèle et de la taille de quelques cellules élémentaires pour le graphène. Cette taille est comparable à la longueur d'élaboration caractéristique au matériau modèle ($\approx r_0$) et au graphène (≈ 0.6 nm).

4.3.4 Étude de dégénérescence de valeurs propres à la rupture

On s'intéresse dans cette section à la dégénérescence des modes propres, c'est-à-dire la multiplicité des valeurs propres devenant négatives ou nulles au moment de la rupture pour les deux types de structure, sans et avec concentration de contrainte. Pour le matériau modèle et le graphène, et dans les deux directions de chargement, la structure intacte montre un nombre de valeurs propres dégénérées proches de zéro supérieur à celui dans un système avec défaut préexistant (figures 4.16 et 4.17). D'une part, dans un matériau intact, un mode d'instabilité correspond au mouvement global des particules dans la structure et en conséquence de l'invariance par translation, ce mode se reproduit par périodicité et le nombre de modes propres dégénérés est de l'ordre de la taille du système. D'autre part, la présence d'un défaut dans la structure induit la localisation de l'instabilité à ses extrémités et le nombre de modes propres dégénérés se limite au nombre de degrés de liberté des atomes au voisinage de la concentration de contrainte contribuant à la rupture.

4.3.4.1 Effet de la taille du système

4.3.4.1.1 Matériau modèle

On examine de plus près la signification de chaque valeur du rapport entre le nombre de valeurs propres négatives ou nulles au moment de la rupture et le nombre total d'atomes N dans la structure intacte pour les deux matériaux étudiés à différentes tailles de système. Dans la figure 4.18, ce rapport est calculé pour différentes tailles de système N pour le matériau modèle triangulaire. En négligeant les deux valeurs propres quasi-nulles correspondant aux déplacements de corps rigide et pour un chargement dans la direction x , on retrouve un ratio de 0.11 pour $N = 162$ atomes, 0.067 pour $N = 450$ atomes et 0.034 pour $N = 1800$ atomes ce qui correspond à un nombre de valeurs propres négatives ou nulles à la rupture de 18, 30 et 62, respectivement. Ce nombre correspond, pour chaque système triangulaire, au

double du nombre de degrés de liberté (dans la direction du chargement) des atomes situés sur la largeur x . La multiplication par 2 se justifie par le fait que les bandes de transition peuvent être inclinées suivant les deux diagonales de la boîte de simulation.

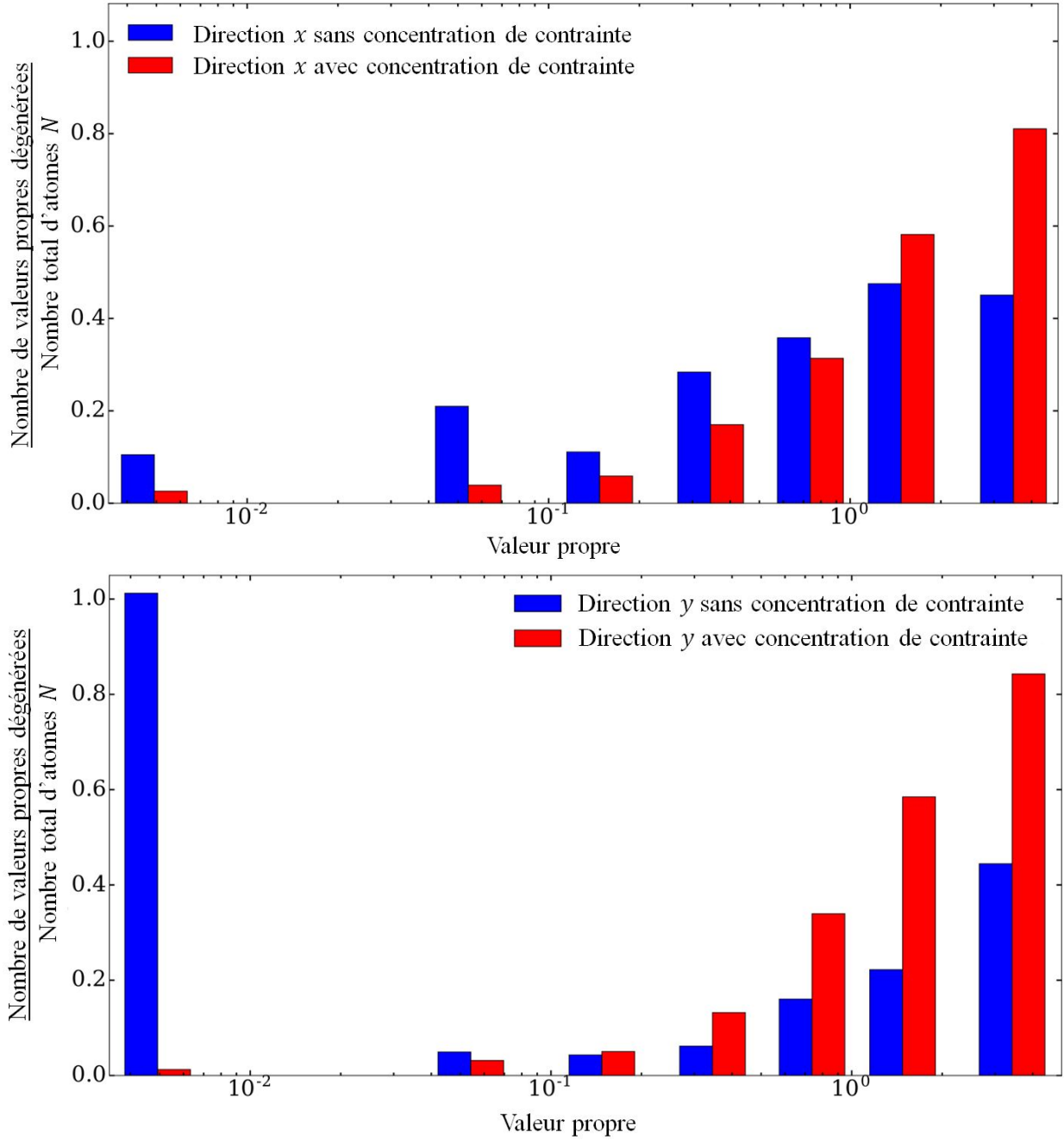


FIGURE 4.16. Comparaison des nombres de valeurs propres dégénérées au point de rupture pour le matériau modèle intact et avec défaut dans la direction x (haut) et la direction y (bas).

Dans le cas du chargement dans la direction y (figure 4.18), le nombre de valeurs propres presque nulles est de l'ordre du nombre total d'atomes pour le matériau modèle intact. Ce résultat montre une analogie avec le résultat présenté au chapitre 5 sur la loi d'échelle pour le matériau modèle à température non nulle : la contrainte à la rupture dépend du nombre

d'atomes pour un système intact, tandis que la ténacité d'un système avec défaut dépend du nombre de fissures N_c [96] (figure 4.21).

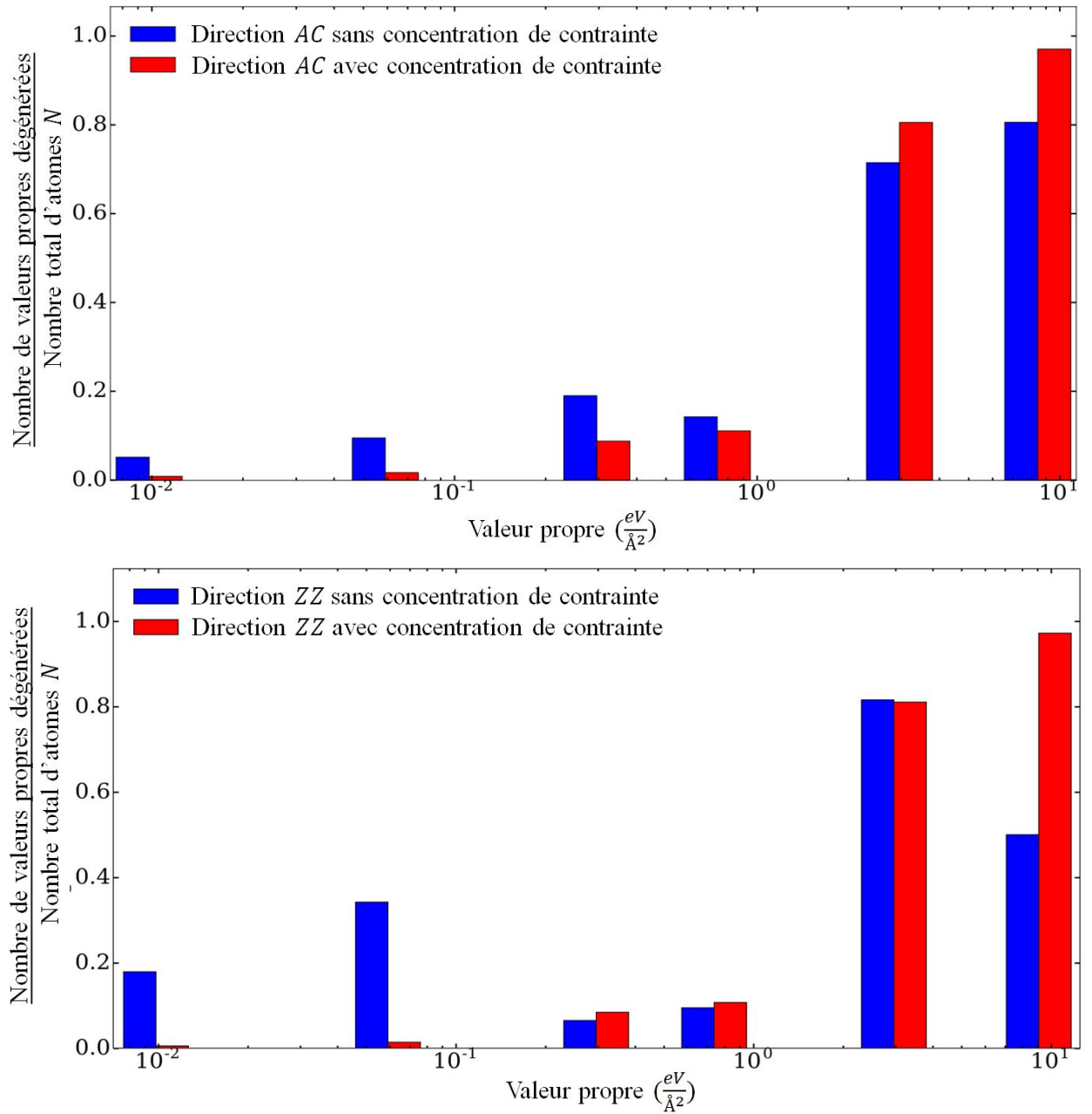


FIGURE 4.17. Comparaison des nombres de valeurs propres dégénérées au point de rupture pour le graphène intact et avec défaut dans la direction AC (haut) et la direction ZZ (bas).

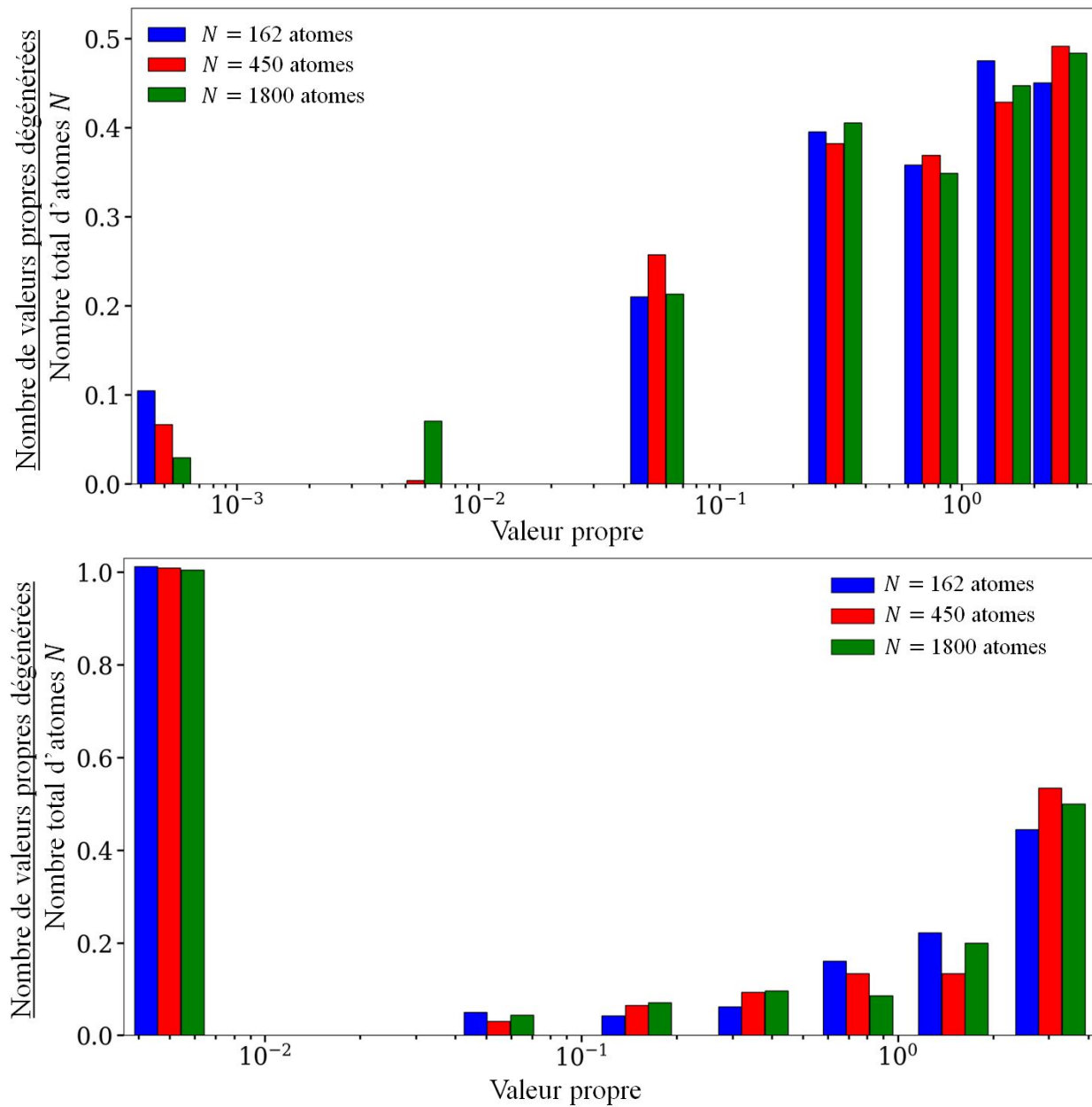


FIGURE 4.18. Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture en fonction de la taille du matériau modèle intact dans la direction x (haut) et la direction y (bas).

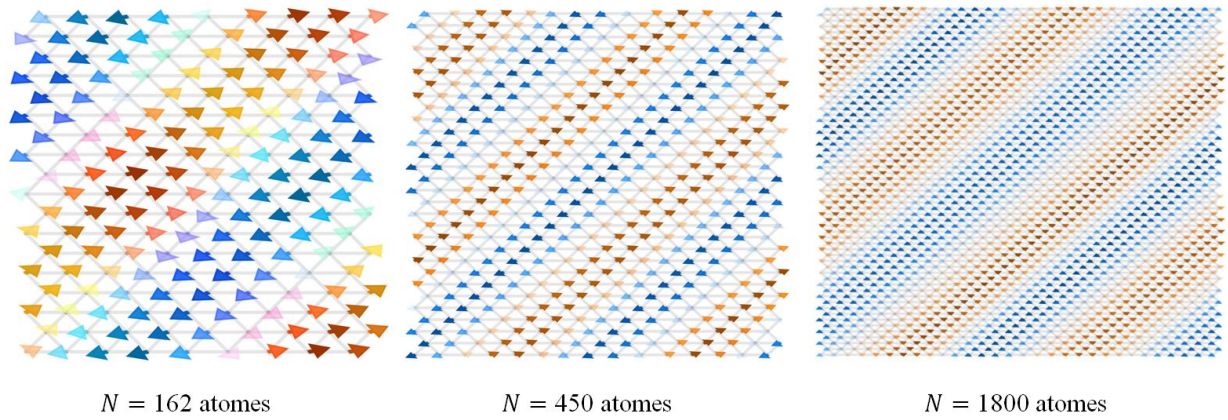


FIGURE 4.19. *Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact avec différentes tailles pour un chargement dans la direction horizontale x .*

Il est intéressant de noter que, pour les différentes tailles de système, les modes d'instabilité sont similaires et les bandes de transition de déplacement atomique subsistent dans le cas du matériau modèle pour des chargements dans les deux directions, x et y , comme le montrent les figures 4.19 et 4.20. Aussi la largeur de ces bandes est toujours de l'ordre d'un lien atomique, on préserve donc bien cette propriété du matériau à différentes tailles. On remarque aussi que le nombre de bandes de transition varie avec le nombre d'atomes dans le système, mais on ne trouve toujours pas d'explication pertinente à ce phénomène.

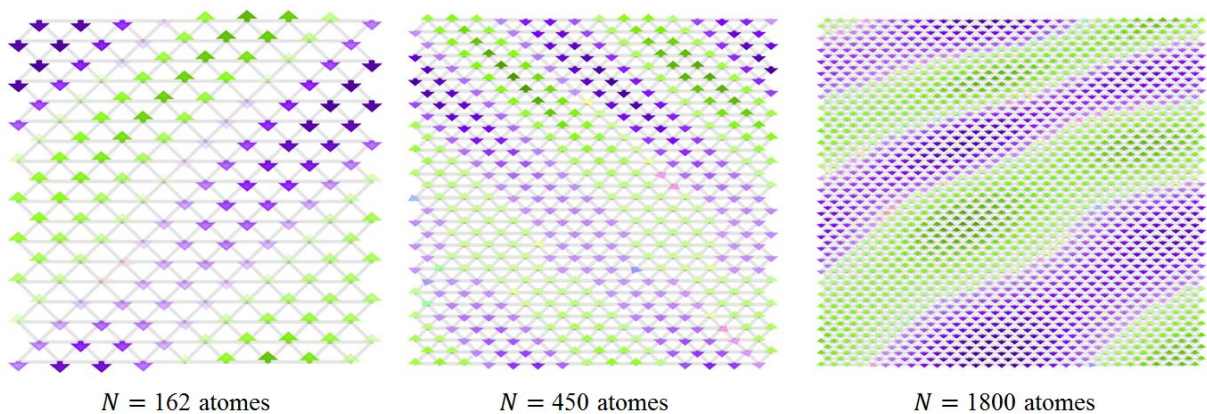


FIGURE 4.20. *Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact avec différentes tailles pour un chargement dans la direction verticale y .*

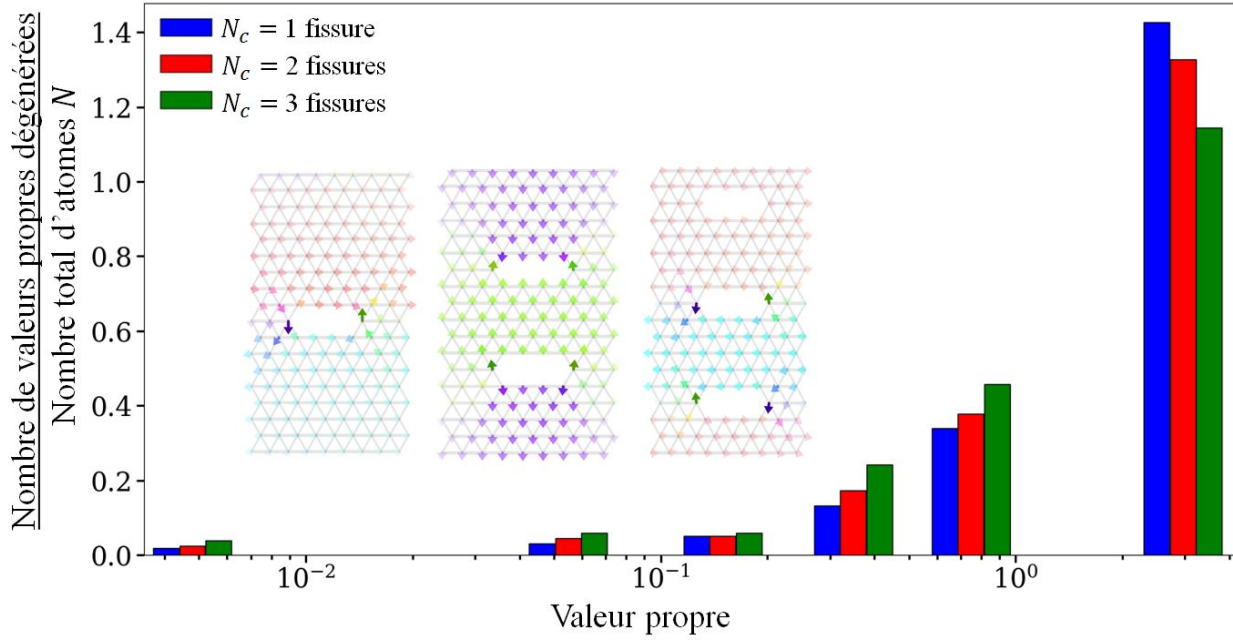


FIGURE 4.21. Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture du matériau modèle en fonction du nombre de fissures pour un chargement dans la direction y et modes d'instabilités correspondant à chaque nombre de fissures N_c .

4.3.4.1.2 Graphène

En ce qui concerne le graphène intact, le nombre de valeurs propres s'annulant pour le chargement en AC correspond au nombre de degrés de liberté dans la direction horizontale le long d'une bande d'atomes verticale. En effet, d'après une étude réalisée sur deux tailles de système $N = 484$ atomes et $N = 1936$ atomes (figure 4.22), le rapport entre le nombre de valeurs propres négatives ou nulles dégénérées et le nombre total de particules vaut 0.024 pour le petit système et 0.012 pour le grand. On remarque que ce ratio est divisé par 2 quand la taille du système est multipliée par 4 en conséquence de la périodicité diagonale. On obtient alors 11 valeurs propres dégénérées pour le petit système et 22 pour le grand. Dans les deux cas, on obtient le même nombre de liaisons atomiques sur une rangée d'atomes AC . La rupture est alors amorcée sur chaque lien de cette rangée par translation, ce qui justifie le nombre de dégénérescence des modes d'instabilité.

Dans le cas du chargement dans la direction ZZ , on obtient le même ratio (≈ 0.2) pour les deux tailles de système (figure 4.22). On en conclut alors que le nombre de valeurs propres dégénérées est proportionnel au nombre total d'atomes. En effet, ce nombre correspond au nombre de degrés de liberté nécessaires pour amorcer la rupture d'une première liaison ZZ . Le nombre de dégénérescence correspond au nombre de modes propres invariants par translation pour la rupture d'un même type de lien ZZ .

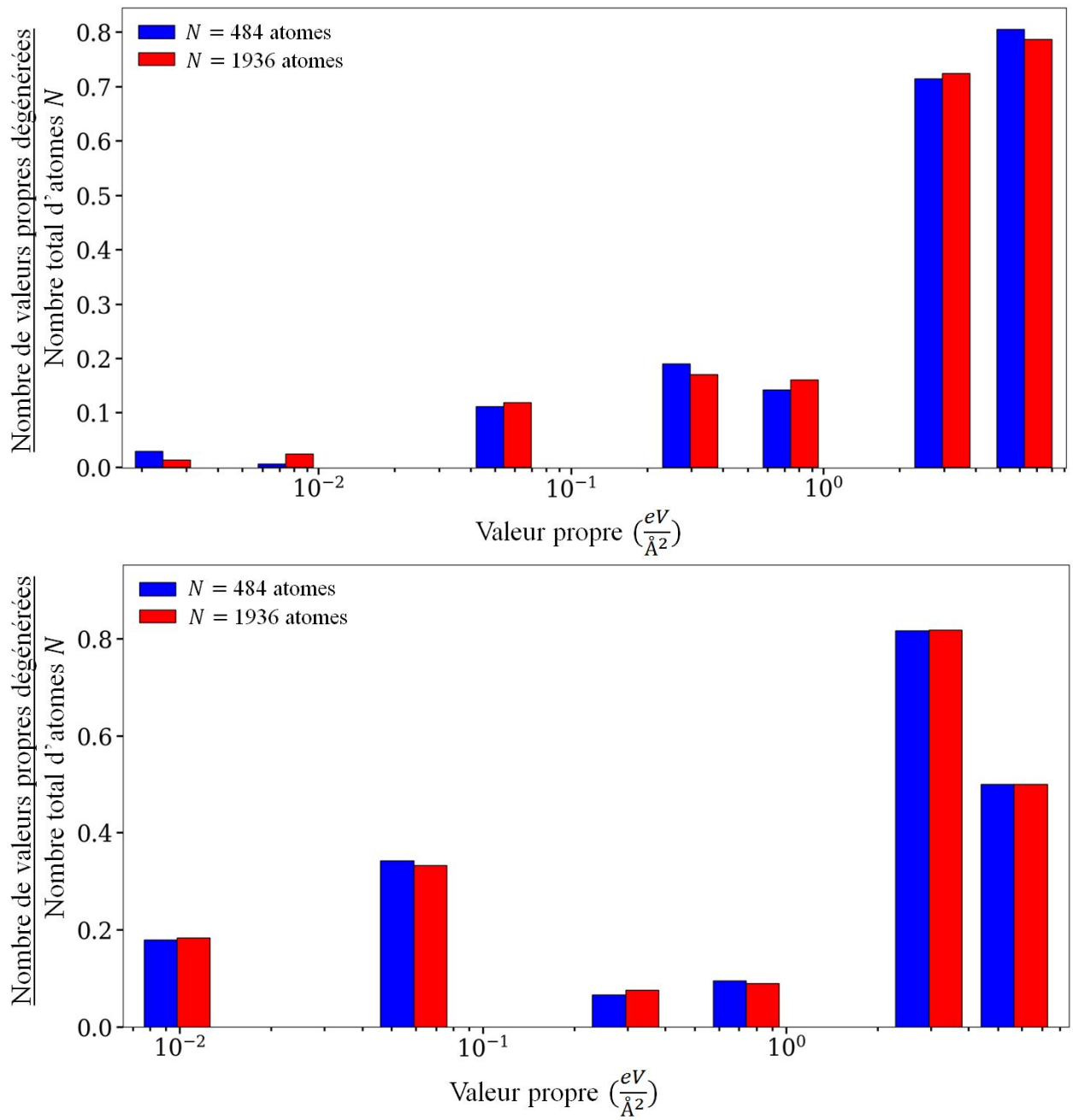


FIGURE 4.22. Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture en fonction de la taille du graphène intact dans la direction AC (haut) et la direction ZZ (bas).

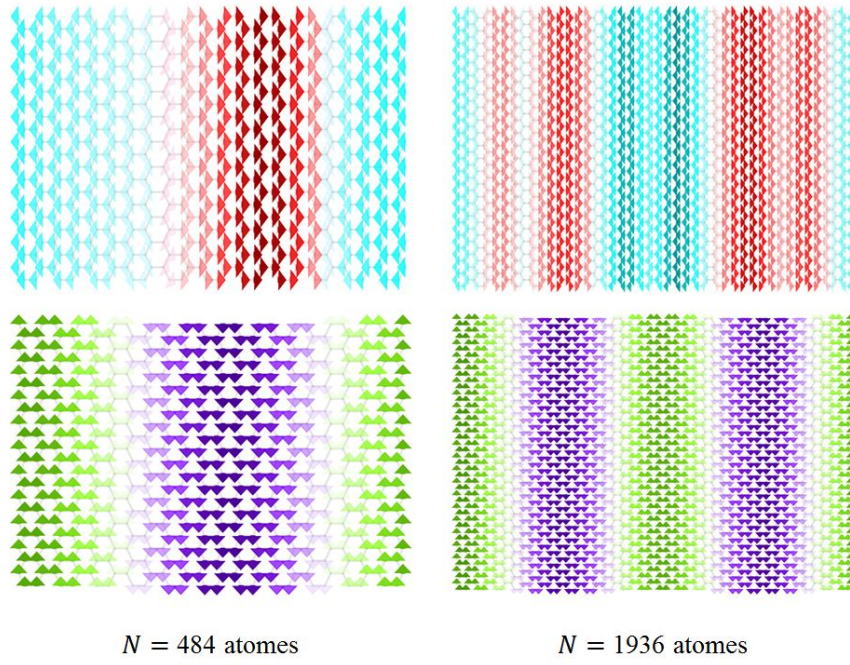


FIGURE 4.23. *Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du graphène intact avec différentes tailles dans la direction AC (haut) et dans la direction ZZ (bas).*

On remarque aussi dans le cas du graphène, que les modes d'instabilité montrent, à différentes tailles, des bandes de transition d'une largeur identique qui est de la taille de quelques cellules élémentaires (figure 4.23). La longueur caractéristique d'élaboration représentée par cette largeur est bien préservée et constitue bien une propriété intrinsèque du matériau.

4.3.4.2 Effet de la périodicité diagonale

Dans cette partie, on étudie la dégénérescence des valeurs propres à la rupture du matériau modèle en fonction de l'existence ou non de la périodicité de la diagonale matérielle. Pour ce faire, on casse la périodicité diagonale en variant la taille du système périodique à chaque fois soit en x soit en y . Pour un chargement dans la direction x (figure 4.24), en multipliant les dimensions de la boîte de simulation en x et en y à chaque fois par 2, on note que le nombre de valeurs propres nulles est divisé par deux. Les bandes de transition ne respectent plus exactement la cristallinité mais on continue à avoir des bandes à des largeurs comparables à l_c (4.25). Les résultats de notre étude semblent alors robustes et ne sont pas impactés par la périodicité.

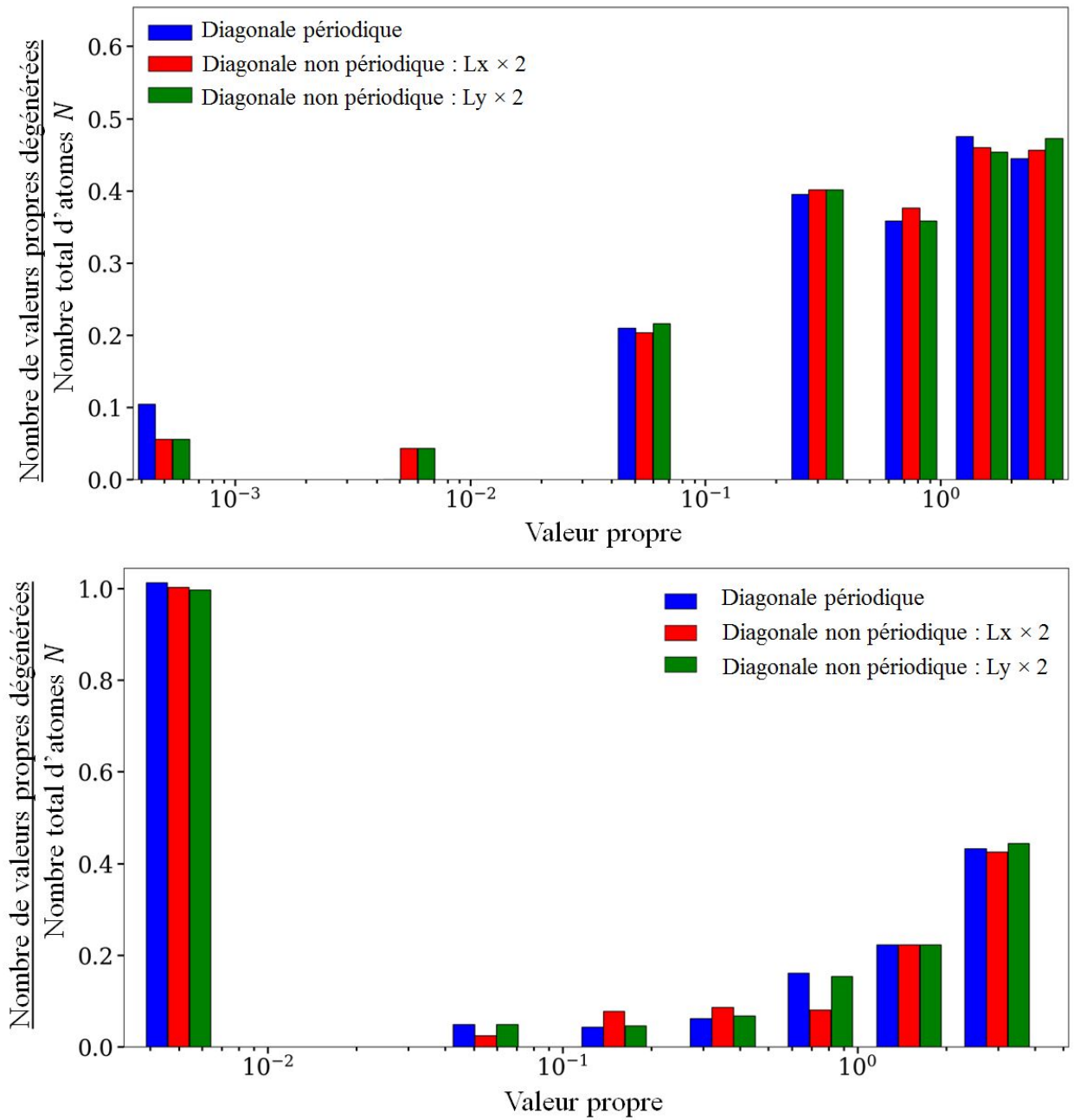


FIGURE 4.24. Évolution du nombre de valeurs propres dégénérées à la rupture en fonction de la périodicité diagonale du matériau modèle intact dans la direction x (haut) et la direction y (bas).

Pour un chargement dans la direction y (figure 4.24), le nombre de valeurs propres nulles à la rupture est insensible à la périodicité diagonale. En effet, ce nombre étant de l'ordre de la taille du système pour ce type de chargement, il ne dépend pas de la périodicité diagonale et la bande d'instabilité est localisée au niveau de la diagonale de la structure (figure 4.26) .

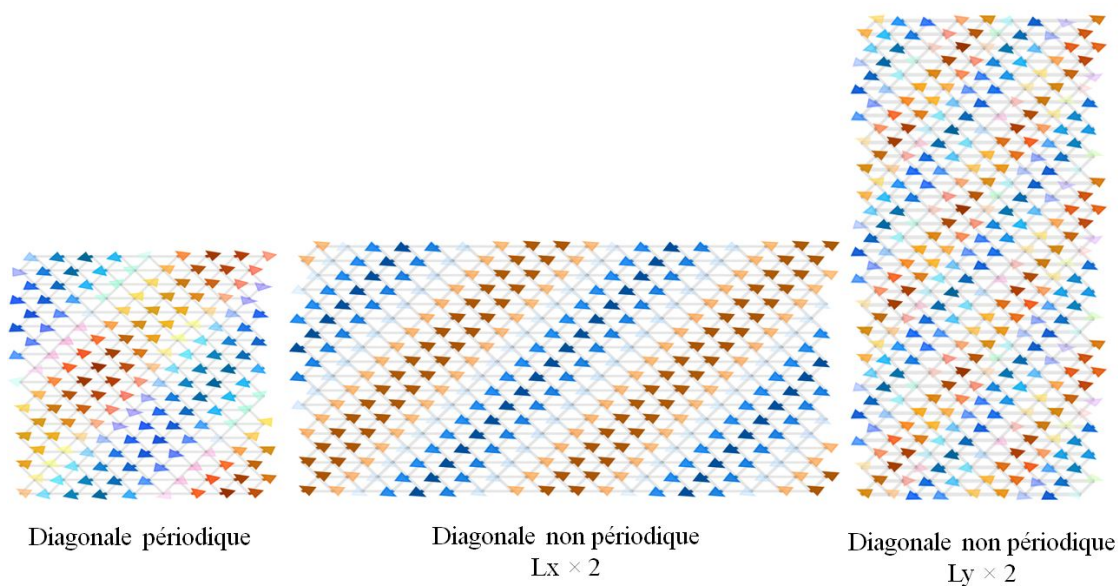


FIGURE 4.25. *Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact en fonction de la périodicité diagonale pour un chargement dans la direction x .*

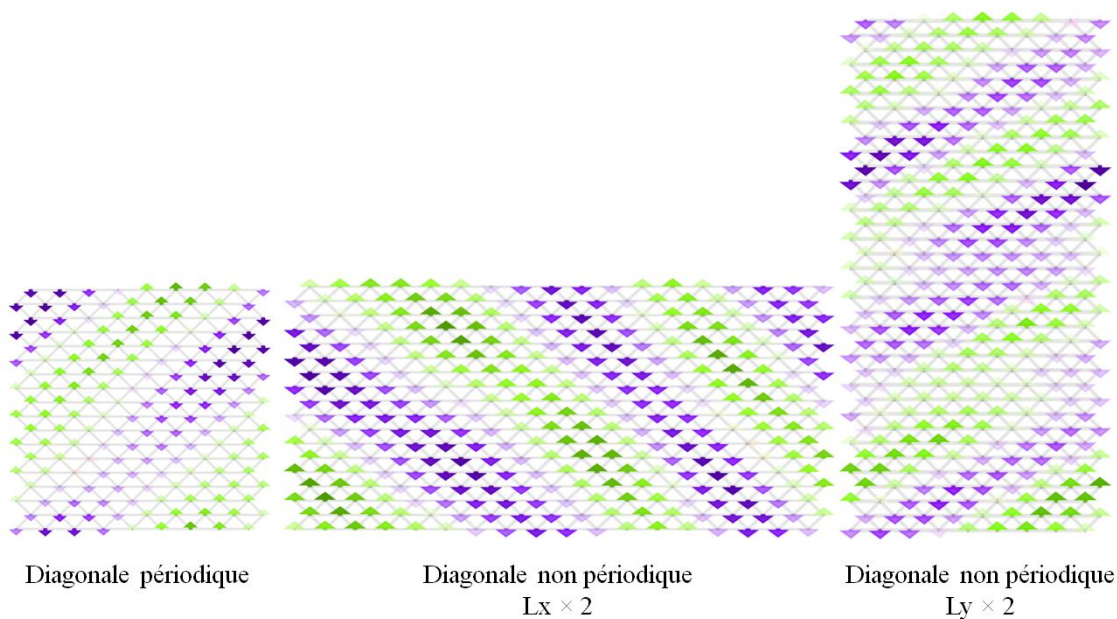


FIGURE 4.26. *Comparaison des modes de rupture correspondant à la plus petite valeur propre à la rupture du matériau modèle intact en fonction de la périodicité diagonale pour un chargement dans la direction y .*

4.4 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que l'étude de la matrice hessienne d'un système atomique fournit une méthode universelle pour comprendre les mécanismes physiques de la rupture à l'échelle atomique en présence ou non de la concentration de

contrainte. L'approche au second ordre par analyse de la matrice hessienne peut être adaptée sans difficulté à différents matériaux et géométries, tout en se limitant à un nombre de degrés de liberté raisonnable. Pour des systèmes simples avec un potentiel de paire à courte portée, tel que le matériau modèle triangulaire, l'étude peut être appliquée à différentes échelles. En revanche, pour un matériau réaliste complexe, tel que le graphène, l'étude est limitée à de petites échelles.

La rupture dans un matériau, qu'il soit intact ou avec défaut, apparaît comme le résultat d'une instabilité atomique. En se focalisant sur le profil énergétique lors d'un chargement uniaxial en absence de température, on démontre que la plus petite valeur propre de la matrice hessienne tend vers zéro à l'approche de la rupture et devient négative ou nulle causant une instabilité responsable de la rupture du matériau.

Pour les matériaux intacts, on note l'existence de bandes de déformation le long desquelles l'instabilité se produit et implique le déplacement de tous les atomes collectivement pour l'initiation de la rupture (longueur d'amorçage infinie d'après la mécanique de la fracture finie). La largeur de ces bandes semble dépendre du matériau étudié et rappelle la longueur caractéristique d'élaboration $l_c = (\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}})^2$. Pour un matériau avec défaut, seuls les atomes au voisinage des extrémités du défaut sont sollicités dans une zone de la même taille caractéristique. Ce résultat est notable et pointe l'origine physique de la longueur d'élaboration caractéristique, paramètre fondamental introduit dans de nombreuses théories macroscopiques [31] [32] [62].

Chapitre 5

Lois d'échelle

Ce chapitre s'intéresse à la dépendance de la résistance et de la ténacité à la température, à la vitesse de chargement et à la taille du système afin d'en dégager des lois d'échelle. La confrontation des lois pour la résistance et la ténacité est une façon alternative de comparer rupture en énergie et en contrainte. On utilise la simulation moléculaire pour calculer la rupture de structures intactes et pré-fissurées en faisant varier la température, la vitesse de chargement et la taille du système sur plusieurs ordres de grandeur, ce qui permet d'identifier les lois d'échelle pour les deux matériaux : le modèle à maille triangulaire et le graphène. Les résultats montrent que la résistance et la ténacité suivent des lois d'échelles similaires en température et en taux de chargement, mais différentes en taille du système. La résistance évolue avec le nombre d'atomes alors que la ténacité évolue avec le nombre de fissures. Suite à une analyse théorique de la rupture en tant que processus activé thermiquement, nous avons pu expliquer analytiquement les lois d'échelle observées. La loi d'échelle du matériau modèle peut être dérivée de manière rigoureuse mais ne peut pas être considérée comme représentative des matériaux réels. Une loi d'échelle plus réaliste est obtenue pour le graphène.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 5

5.1	Introduction	97
5.2	Lois d'échelle	97
5.2.1	Résistance	97
5.2.2	Ténacité	98
5.2.3	Etude des lois d'échelle par simulation moléculaire	98
5.3	Méthodes numériques	99
5.3.1	Matériau modèle	99
5.3.2	Graphène	101
5.4	Loi d'échelle pour le matériau modèle	102
5.4.1	Loi d'échelle en résistance	102
5.4.1.1	Effet de la température	102
5.4.1.2	Effet de la taille du système et de la vitesse de chargement	104
5.4.1.3	Loi d'échelle	105
5.4.2	Loi d'échelle en ténacité	107
5.4.2.1	Effet de la température	107
5.4.2.2	Effet de la taille du système et de la vitesse de chargement	108
5.4.2.3	Loi d'échelle	109
5.5	Loi d'échelle pour le graphène	109
5.5.1	Effet de la température	109
5.5.2	Loi d'échelle en résistance à la rupture	111
5.5.3	Loi d'échelle en ténacité	112
5.5.4	Conclusion	113

5.1 Introduction

Il a été démontré dans le chapitre précédent que l'origine de la rupture des matériaux est une instabilité à l'échelle atomique. Cette instabilité conduit à la rupture de liens atomiques et à l'initiation de fissures responsables de la ruine de la structure, ce qui rend la rupture complexe à modéliser, car elle implique à la fois des paramètres locaux (géométrie du système, fissures localisées, ...) et globaux (température, vitesse de chargement, ...).

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'à la limite à 0K. Dans ce chapitre, nous étudions le cas de températures non nulles. À l'instant où $T > 0K$, la physique statistique nous apprend que le comportement macroscopique est la conséquence d'une distribution statistique des états microscopiques. Ainsi, concernant la rupture à l'échelle atomique, il apparaît une variabilité statistique. En conséquence, on observe que la résistance et la ténacité d'un matériau dépendent de la température, de la taille du système ou encore de la vitesse de chargement. Se pose alors la question des lois permettant de relier les propriétés de rupture à ces paramètres.

5.2 Lois d'échelle

Il existe des approches macroscopiques [192] [193] mais elles sont basées sur la théorie d'endommagement dans un milieu continu, elles ne modélisent pas explicitement une microstructure ou un processus d'endommagement microscopique, mais seulement leurs effets sur les propriétés mécaniques macroscopique. Malgré leur efficacité à modéliser certaines structures spécifiques, ces modèles nécessitent des données expérimentales pour l'étalonnage. Une approche intermédiaire est celle de Bazant et al. [194] [195] [196] où ils ont déterminé des lois d'échelle en se basant sur des principes énergétiques à l'échelle atomique [196] [197] [198].

Dans la continuité de ce qui se trouve dans la littérature concernant les lois d'échelle, on s'intéresse dans cette étude aux facteurs qui contrôlent la résistance, pour une structure intacte, et la ténacité, pour une structure pré-fissurée, à l'échelle atomique en prenant comme point de départ l'aspect statistique de la rupture des liens atomiques.

5.2.1 Résistance

À l'échelle atomique, la rupture d'une liaison interatomique correspond au franchissement d'une barrière d'énergie ΔU , toute fluctuation thermique $k_B T$ de l'ordre de ΔU est donc significative et doit impérativement être prise en compte dans le calcul statistique. Puisque la rupture est un phénomène activé thermiquement, la théorie cinétique de la résistance s'applique pour relier la résistance mécanique σ_{max} d'un matériau aux fluctuations thermiques à température T à travers un temps de chargement spécifique τ qu'on appelle aussi durée de vie [199]. À partir de résultats d'essais expérimentaux sur divers matériaux, Zhurkov a montré que cette loi d'échelle généralisée prend la forme d'une loi d'Arrhenius [200] :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

avec τ_0 une constante correspondant à la période d'oscillation des atomes dans un solide et k_B la constante de Boltzmann.

Les expériences de Zhurkov ont montré que $\Delta U \approx U_0 - \gamma \sigma$ avec U_0 l'énergie de liaison atomique, γ un coefficient ayant la dimension d'un volume [199]. Avec cette approximation, la contrainte à la rupture σ_{max} s'écrit en fonction de la température T :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} = 1 - \frac{T}{T_{cr}} \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right) \quad (5.2)$$

avec T_{cr} et τ_{cr} une température caractéristique et un temps caractéristique, respectivement, propres au matériau.

Il est important de noter que l'équation 5.2 est valable à condition que la barrière d'énergie dépende linéairement de la contrainte, ce qui n'est pas forcément toujours le cas. D'autres lois d'échelles sont proposées dans la littérature correspondant à des mécanismes de rupture différents et où l'expression de la variation de la barrière d'énergie ΔU conduit à d'autres exposants de $T \ln(\tau)$ dans l'équation 5.2. On peut mentionner notamment les cas des verres métalliques [187] [201] [202] [203] [204], des cristaux ductiles [205] et fragiles [187] et des nanotubes de carbone [206] [207]. Ainsi, les cristaux fragiles présentent une loi d'échelle en $T^{\frac{1}{3}}$ et les verres métalliques amorphes en $T^{\frac{2}{3}}$.

5.2.2 Ténacité

Un cas particulier à mentionner est la rupture par fracture, qui a été étudiée théoriquement à partir de l'hypothèse d'activation thermique en présence de micro-fissures par Petrov et Orlov [208] [209]. Ils ont souligné l'importance de l'effet de la concentration des états de transition aux pointes d'une fissure préexistante. En effet, dans un système comportant de nombreuses micro-fissures identiques, chacune représente un état de transition et peut être la source de la rupture, mais une seule d'entre elles devient réellement une macro-fissure. Un des effets de taille sur la rupture concerne alors les distributions de défauts [102] [210] [211] [212] [213]. Néanmoins, la ténacité est très peu étudiée dans la littérature.

5.2.3 Etude des lois d'échelle par simulation moléculaire

Une difficulté pour l'étude des lois d'échelle combinant température, taille de système et vitesse de chargement est qu'il convient de collecter des résultats sur des échelles logarithmiques, ce qui est compliqué expérimentalement. Alternativement à l'expérience, les techniques de simulation moléculaire permettent de faire varier taux de chargement et taille du système sur 7 ordres de grandeur pour des temps de calcul raisonnables. Par exemple, Slutsker [214] a proposé une étude détaillée de la théorie de Zhurkov par simulation moléculaire en s'intéressant à la variation de la résistance à la rupture en fonction de la température

et du taux de chargement. Dans toutes ces études, expérimentales et numériques, l'effet de la taille du système n'a pas été étudié, or ce point va s'avérer essentiel pour comparer résistance et ténacité car à notre connaissance, cette confrontation n'a pas encore été étudiée. Le but de notre étude est d'étudier et comparer, avec des calculs de dynamique moléculaire, la loi d'échelle en résistance d'un matériau intact et celle en ténacité d'un matériau pré-fissuré pour nos deux cas d'étude : le matériau modèle et le graphène.

5.3 Méthodes numériques

5.3.1 Matériau modèle

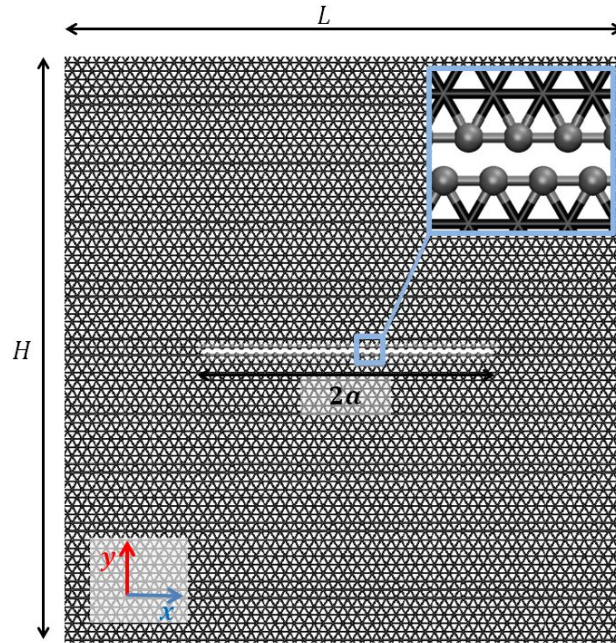


FIGURE 5.1. *Système considéré pour la mesure de la ténacité du matériau modèle.*

Dans cette étude, les atomes du matériau modèle à maille triangulaire interagissent avec un potentiel harmonique (équation 3.1). Au delà du temps de calcul, la simplicité de ce potentiel permet des démonstrations analytiques des lois d'échelle, ce qui sera mis à profit dans la suite de ce chapitre. Pour déterminer la loi d'échelle en résistance, on effectue des simulations de dynamique moléculaire sur des milieux périodiques. Nous calculons la résistance du matériau à différentes tailles N , températures T^* et vitesses de chargement $\dot{\epsilon}^*$. On considère des tailles de système N allant de 30 à 491520 atomes, des températures T^* allant de 10^{-4} à 1 et des vitesses de chargement $\dot{\epsilon}^*$ allant de $6.87 \cdot 10^{-11}$ à $2.06 \cdot 10^{-5}$. Les résistances à la rupture théoriques dans différentes directions de chargement à $T^* = 0$ sont données par l'équation 3.4.

Dans un second temps, nous étudions la variation de la ténacité de ce même matériau modèle afin d'établir une loi d'échelle correspondante. La valeur théorique de la ténacité à $T^* = 0$ est donnée par l'équation 3.9. On rappelle que le calcul de la ténacité est effectué

en réalisant des simulations moléculaires du matériau modèle pré-fissuré (figure 5.1) à différentes tailles de fissure $2a$, en fonction desquelles on représente les contraintes critiques à la rupture σ_{cr} (figure 5.2). On détermine ensuite la valeur de la ténacité K_{Ic} permettant le meilleur accord entre les résultats du calcul numérique et l'équation 3.12 afin de bien prendre en compte la périodicité des conditions aux limites. Avec cette méthode, on calcule la ténacité du matériau modèle pour diverses tailles de système, températures et vitesses de chargement comme pour l'étude de la résistance. Cependant, nous avons été amenés à considérer des vitesses de chargement plus faibles encore que pour l'étude de la résistance afin de dégager une loi d'échelle propre.

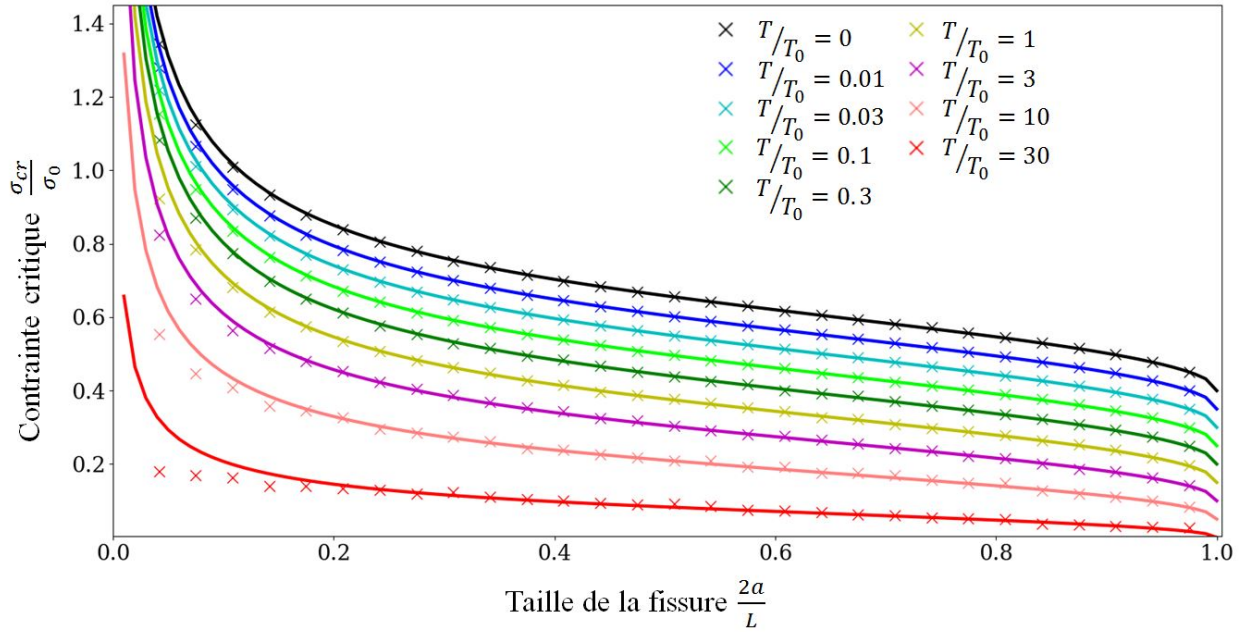


FIGURE 5.2. *Contrainte critique à la rupture en fonction de la longueur de la fissure $\frac{2a}{L}$ à différentes températures. Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté.*

En complément, nous avons étudié l'effet du nombre de fissures initiales dans une même cellule périodique sur la loi d'échelle. Pour cela, on multiplie les fissures initiales au sein de la boîte de simulation tout en augmentant la taille de la boîte en conséquence comme illustré à la figure 5.3. Cette configuration semble identique à celle avec une seule fissure dans la cellule périodique (figure 5.1) mais elles ne sont pas équivalentes statistiquement. En effet, quand une fissure unique dans une cellule périodique se propage, ses images périodiques rencontrent la même évolution. Tandis que, quand les fissures sont multipliées dans la cellule périodique, l'évolution au cours du chargement est différente d'une fissure à l'autre, et la propagation d'une seule fissure conduit à la rupture du matériau, ce qui donne des valeurs différentes de ténacité K_{Ic} entre les deux configurations, faisant ainsi du nombre de fissures un paramètre à prendre en compte dans l'expression de la loi d'échelle en ténacité. Pour notre étude, on considère une évolution périodique du nombre de fissures dans la cellule périodique allant de $N_c = 1$ à $N_c = 256$.

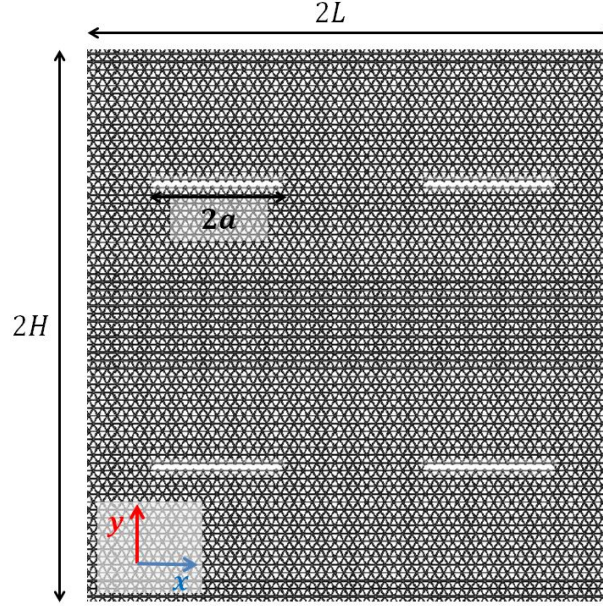


FIGURE 5.3. *Système considéré pour étudier l'effet du nombre de fissures sur la ténacité du matériau modèle.*

Dans toutes nos simulations pour le matériau modèle, on applique un thermostat de Langevin plutôt qu'un thermostat conventionnel de Nosé-Hoover car celui-ci est connu pour être non ergodique dans le cas d'un potentiel harmonique [215]. Les conditions isothermes sont applicables dans notre cas d'étude car le système étudié ne présente aucune irréversibilité jusqu'à l'initiation de la rupture. En présence d'irréversibilité, le champ de température n'est pas homogène, car il y a un échauffement localisé [216] qui peut affecter de manière significative le comportement à la rupture [217] [218] [219] [220].

5.3.2 Graphène

On applique une étude similaire sur le cas réaliste du graphène. Afin d'établir une loi d'échelle propre au graphène, nous étudions la variation de sa résistance à la rupture avec la température. Sachant que la température à la fusion du graphène est située entre 4510 K [221] et 4900 K [222], on applique différentes températures allant de 0 à $T = 2500$ K sur un système de 2618 atomes ($8 \times 8 \text{ nm}^2$) avec un taux de déformation $\dot{\epsilon} = 0.001 \text{ ps}^{-1}$. La température est maintenue dans le système à la valeur souhaitée par un thermostat de Nosé-Hoover. Les températures appliquées sont faibles par rapport à la température de fusion car avec le potentiel REBO on rencontre des difficultés au-delà de 2500 K (exemple : chauffage en pointe de la fissure, ...).

D'après la théorie cinétique (équation 5.1), la dépendance de la rupture au taux de chargement et à la taille de système sont en échelle logarithmique. La complexité du potentiel d'interaction pour le graphène (REBO) limite les échelles de temps et d'espace pouvant être simulées. On se contente donc de simuler la résistance à la rupture du graphène intact et la ténacité du graphène pré-fissuré (figure 5.4) pour différentes températures sous des chargements dans les directions AC et ZZ . Bien que le graphène soit plan (structure

bidimensionnelle), la troisième direction a un effet sur la rupture à cause des mouvements hors plan (vibrations par exemple). Ainsi, nous avons réalisé des simulations numériques dans les deux cas, $3D$ et $2D$ (suppression des degrés de liberté hors plan) afin d'analyser la différence entre les deux cas de modélisation quant à la description statistique de la rupture (résistance uniquement).

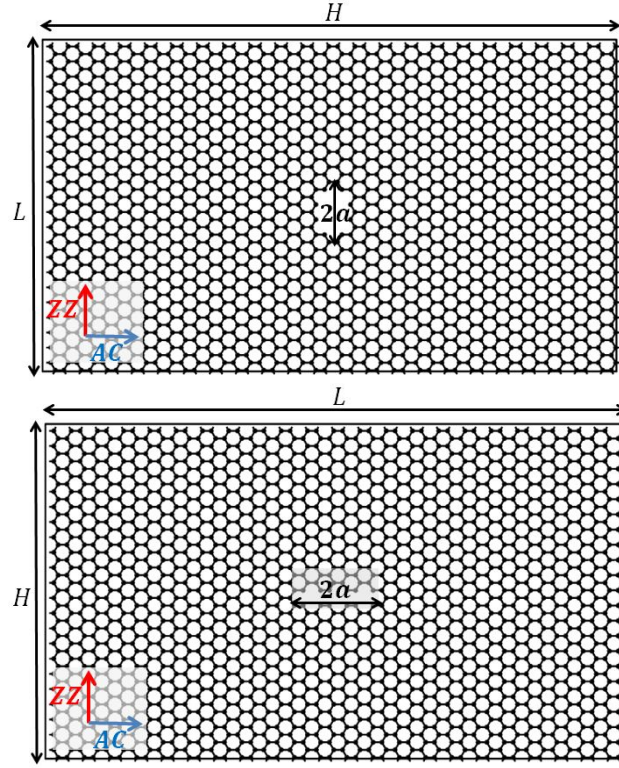


FIGURE 5.4. *Systèmes considérés pour l'étude de la ténacité du graphène à différentes températures dans les directions Armchair (haut) et Zigzag (bas)*

5.4 Loi d'échelle pour le matériau modèle

5.4.1 Loi d'échelle en résistance

5.4.1.1 Effet de la température

On s'intéresse dans un premier temps à l'effet de la température sur la résistance dans le cas du matériau modèle. On procède à la simulation numérique de la réponse mécanique du modèle soumis à un chargement biaxial dans différentes directions à différentes températures. D'après les résultats présentés à la figure 5.5 la résistance diminue avec la température et cette diminution apparaît uniforme relativement à 0K quelle que soit la direction de chargement.

Nous étudions ensuite l'évolution relative de la résistance, toutes directions confondues, en fonction de la température (figure 5.6). On remarque que la contrainte à la rupture

diminue de manière non linéaire quand la température augmente. Un bon ajustement peut être obtenu par la loi suivante :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} = 1 - \sqrt{\alpha T} \quad (5.3)$$

avec α un paramètre d'ajustement. L'exposant du terme $T \ln(\tau)$ de l'équation 5.2 semble donc être égal à $\frac{1}{2}$ pour ce cas d'exemple.

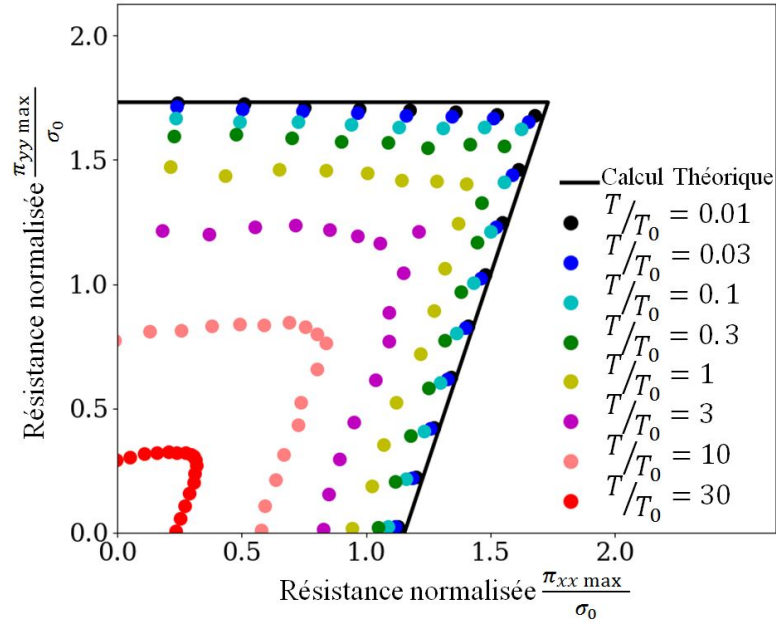


FIGURE 5.5. Surfaces de résistance du matériau modèle à différentes températures.

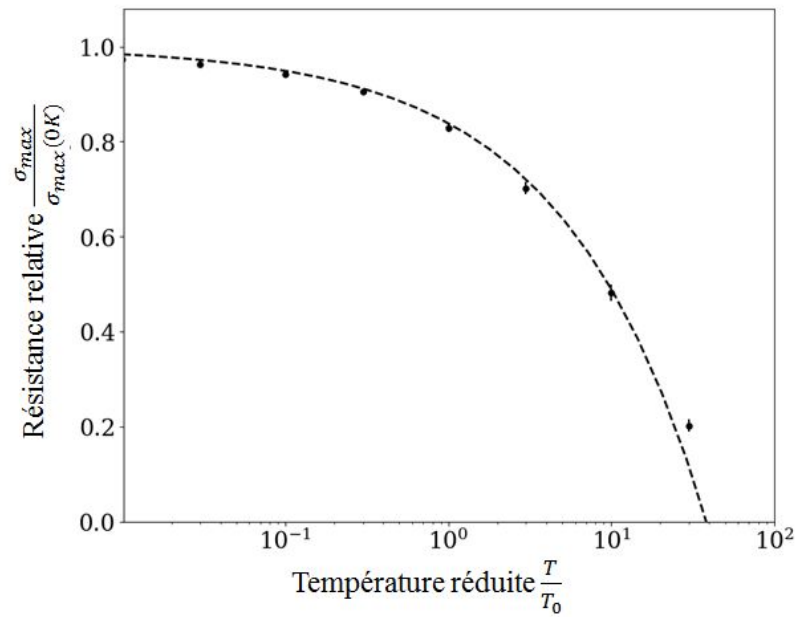


FIGURE 5.6. Évolution de la résistance du matériau modèle en fonction de la température. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type associé à la direction du chargement.

5.4.1.2 Effet de la taille du système et de la vitesse de chargement

La théorie cinétique décrite par l'équation 5.1 prédit une relation entre l'effet de la température et celui du temps de chargement (ou de façon équivalente de la vitesse de chargement). Aussi, on s'intéresse à présent à l'effet de la vitesse de chargement. Par ailleurs, l'équation 5.1 concerne la rupture d'un seul lien et ainsi la probabilité d'un seul état de transition. Dans un système constitué de nombreux liens, de nombreux états de transition sont possibles. Aussi s'attend-on à ce que la loi d'échelle fasse intervenir la taille du système.

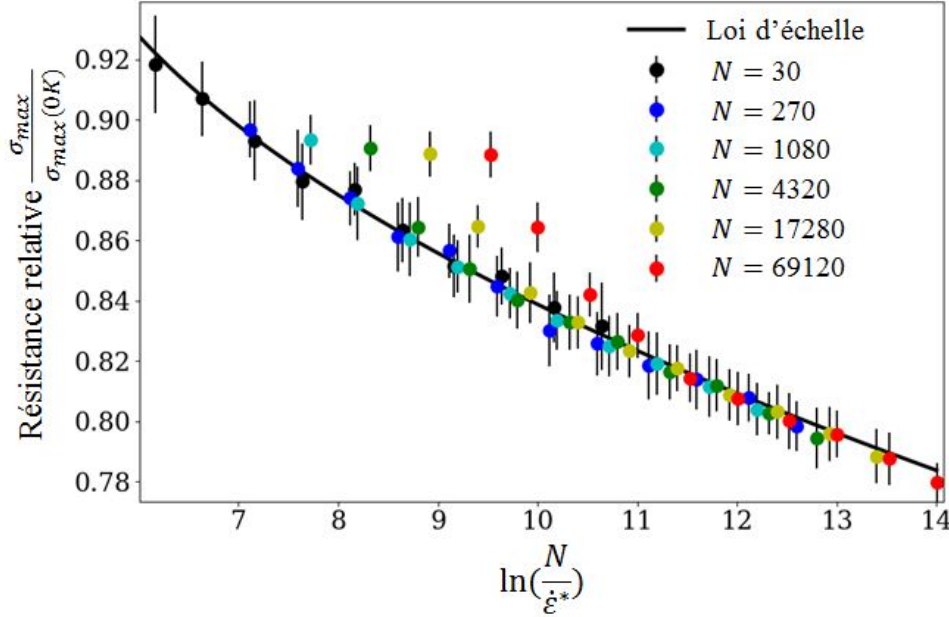


FIGURE 5.7. Variation de la résistance du matériau modèle avec la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}^*$ et la taille du système N à $\frac{T}{T_0} = 1$.

Nous étudions donc la variation de la résistance avec la taille du système N . L'équation 5.1 suggère une loi d'échelle en $T \ln(\frac{\dot{\epsilon}_{cr}}{\dot{\epsilon}})$, avec $\dot{\epsilon} = \frac{1}{\tau}$. Après étude des résultats en taille de système, cette loi se généralise en $T \ln(\frac{N}{\dot{\epsilon} \epsilon_{cr}})$ comme le montre le tracé de la figure 5.7. D'après ces résultats numériques, la résistance du modèle augmente quand la vitesse de chargement est importante et diminue quand le nombre d'atomes dans le système augmente. Ces résultats suggèrent donc une loi d'échelle dont l'expression est d'après l'équation 5.3 :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} = 1 - \sqrt{\beta_r T \left(\ln\left(\frac{N}{\dot{\epsilon}}\right) + \gamma_r \right)} \quad (5.4)$$

avec β_r et γ_r des constantes d'ajustement. On constate sur la figure 5.7 un écart à cette loi d'échelle pour des vitesses de chargement importantes. Nous interprétons cet écart à un chargement trop rapide par rapport au temps d'équilibration du thermostat, ce qui empêche le système d'explorer correctement l'espace des phases.

En fixant la taille du système à $N = 270$ atomes, on récupère les résultats de simulation numérique correspondant aux valeurs de la résistance du matériau modèle en fonction de

$\frac{T}{T_0} \ln\left(\frac{N}{\dot{\epsilon}}\right)$ comme le montre la figure 5.8.

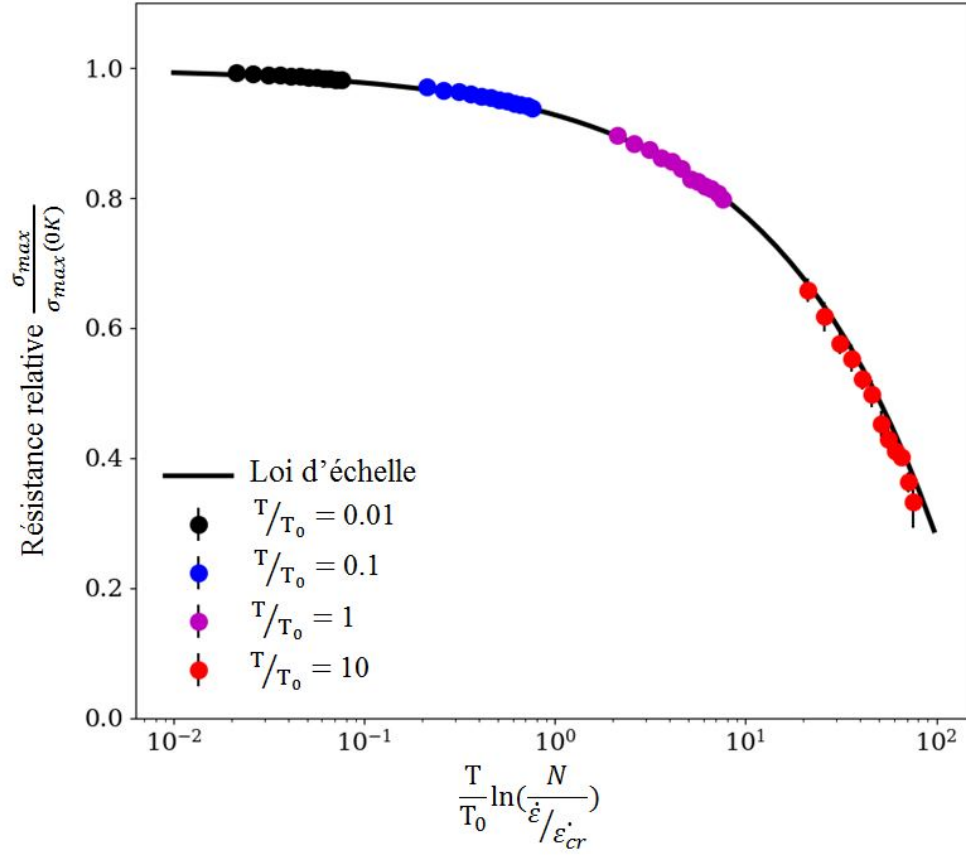


FIGURE 5.8. Variation de la résistance du matériau modèle avec la température T et la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}$ pour une même taille du système $N = 270$ atomes.

5.4.1.3 Loi d'échelle

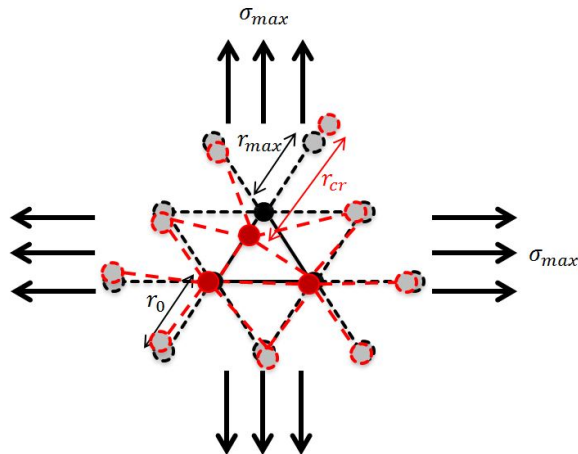


FIGURE 5.9. Configuration correspondante à la rupture d'un lien au sein du matériau modèle.

Nous cherchons à présent à expliquer cette loi d'échelle particulière (équation 5.4). Pour cela, il convient de déterminer l'expression de la barrière d'énergie de transition à la rupture en fonction de la contrainte. La rupture d'un lien atomique, quand $r = r_{cr}$, donne une énergie de transition égale à l'intégrale de la force de répulsion à exercer sur les atomes du lien sollicité pour l'amener à rompre, tout en maintenant les autres atomes à l'équilibre statique (figure 5.9). Par linéarité du réseau atomique, cette force répulsive dépend linéairement de la longueur du lien (potentiel harmonique), d'où la forme quadratique de la barrière d'énergie :

$$\Delta U = \frac{K}{2} \kappa (r_{cr} - r_{max})^2 \quad (5.5)$$

avec $\kappa > 0$ une constante représentant l'effet des autres liaisons autour de celle concernée par la rupture. La déformation étant homogène, on détermine les déformations critiques à la rupture à 0K et à température non nulle :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{max} &= \frac{r_{max}}{r_0} - 1 \\ \varepsilon_{max}(0K) &= \frac{r_{cr}}{r_0} - 1 \end{aligned} \quad (5.6)$$

on obtient alors :

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_{max}(0K)} = 1 - \frac{r_{cr} - r_{max}}{r_{cr} - r_0} \quad (5.7)$$

Le comportement mécanique du matériau modèle est linéaire, on retrouve alors d'après la loi de comportement :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} = \frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_{max}(0K)} = 1 - \frac{r_{cr} - r_{max}}{r_{cr} - r_0} \quad (5.8)$$

En remplaçant l'expression de la longueur r_{max} du lien atomique dans l'équation 5.5 par celle donnée par l'équation 5.8, on obtient :

$$\Delta U = k_B T_{cr} \left(1 - \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} \right)^2 \quad (5.9)$$

avec $k_B T_{cr} = \frac{K}{2} \kappa (r_{cr} - r_0)^2 = \frac{\kappa}{2} k_B T_0$ une énergie caractéristique à la rupture. En reprenant l'expression 5.1, et comme tous les états de transition sont identiques par périodicité de la structure atomique, la probabilité d'occurrence de la rupture est multipliée par le nombre d'états de transition $N_{ET} \propto N$. On obtient donc :

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{cr}} \propto N \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

On obtient ainsi une loi d'échelle analytique de la forme :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} = 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{cr}} \ln\left(\frac{\gamma N}{\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{cr}}}\right)} \quad (5.11)$$

avec γ un terme d'ajustement qui représente la proportionnalité entre N_{ET} et N . Dans

cette situation où le chargement est appliqué dans la direction y , et d'après l'étude de dégénérescence des valeurs propres (figure 4.18), la mise en échelle avec $N_{ET} \propto N$ est valide. Pour un chargement appliqué dans la direction x , la mise en échelle serait en $N_{ET} \propto \sqrt{N}$. L'étude réalisée dans le chapitre 4 montre que suivant les situations de chargement et de géométrie, on peut avoir d'autres relations entre N_{ET} et N (exemple : multiplicité liée au nombre de diagonales, périodicité, ...). On en conclut qu'à ce stade, la mise en échelle est du type $N_{ET} \propto N^\beta$, avec β un facteur qui dépend de chaque situation.

5.4.2 Loi d'échelle en ténacité

5.4.2.1 Effet de la température

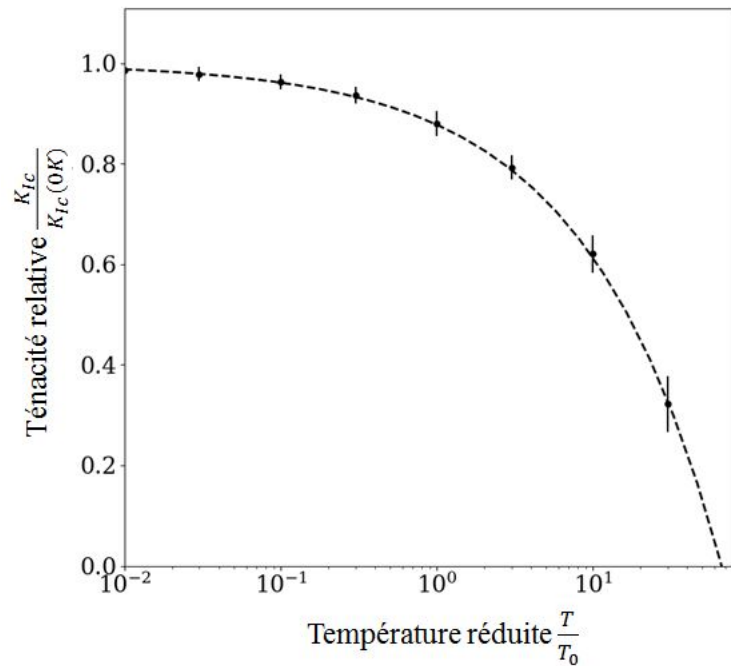


FIGURE 5.10. Évolution de la ténacité du matériau modèle en fonction de la température. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude associée à la méthode d'estimation de la ténacité (équation 3.12).

On s'intéresse à présent au cas de systèmes pré-fissurés pour étudier la variation de leur ténacité en fonction de la température. On réalise des simulations numériques à différentes températures. On obtient ainsi la courbe représentée à la figure 5.10. On remarque que la ténacité du matériau modèle diminue quand la température augmente avec une allure similaire à celle de la résistance mais de manière moins rapide selon une expression de la forme :

$$\frac{K_{Ic}}{K_{Ic}(0K)} = 1 - \sqrt{\alpha_t T} \quad (5.12)$$

avec $\alpha_t < \alpha$ un paramètre d'ajustement. Dès lors la loi d'échelle pour la ténacité semble être analogue à celle pour la résistance.

5.4.2.2 Effet de la taille du système et de la vitesse de chargement

En étudiant la variation de la ténacité en fonction de N , il apparaît qu'elle est indépendante de la taille du système. Ceci peut être interprété comme le fait que le nombre d'états de transition n'est plus de l'ordre de N mais plutôt de l'ordre du nombre de fissures N_c dans la cellule périodique. Comme le montre la figure 5.11, la ténacité du modèle pré-fissuré diminue quand le nombre initial de fissures augmente à température constante. Comme pour la résistance, une étude attentive des résultats permet de proposer une loi d'échelle d'expression :

$$\frac{K_{Ic}}{K_{Ic}(0K)} = 1 - \sqrt{\beta_t T \ln\left(\frac{N_c}{\dot{\epsilon}}\right)} \quad (5.13)$$

avec β_t une constante d'ajustement. Comme précédemment, on constate un écart à cette loi d'échelle pour les vitesses de chargement élevées. L'écart est plus prononcé que pour les simulations de calcul de résistance, ce qui a nécessité d'étendre l'étude à des vitesses de chargement un ordre de grandeur plus petites. Comme suggéré précédemment, cet écart à la loi d'échelle est attribué à un défaut d'équilibration en température à grande vitesse de chargement. Le problème est plus prononcé pour la ténacité que pour la résistance car le système pré-fissuré nécessite plus de temps d'équilibration en raison de l'amplification de la vitesse de chargement en pointe de fissure. À nombre de fissures $N_c = 1$, la loi d'échelle en température et vitesse de chargement est présentée à la figure 5.12.

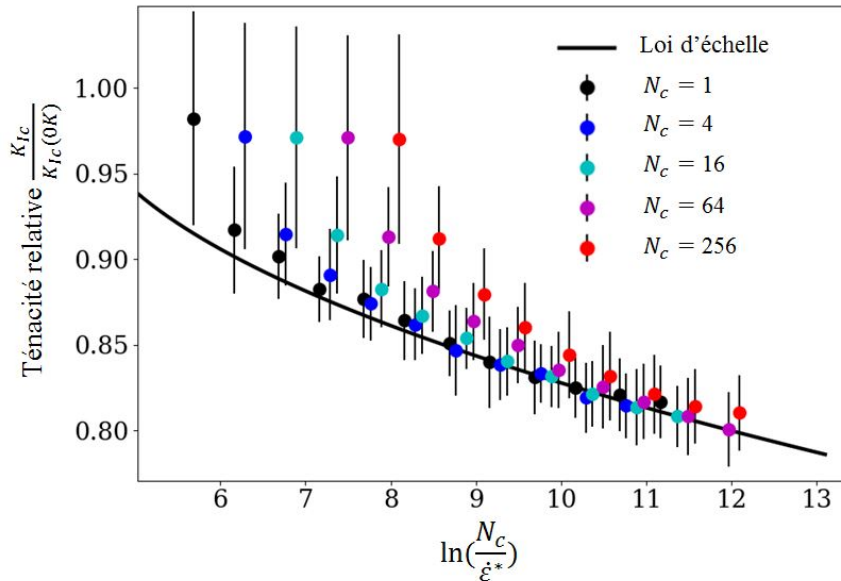


FIGURE 5.11. Variation de la ténacité du matériau modèle avec la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}^*$ et le nombre de fissures N_c à $\frac{T}{T_0} = 1$.

5.4.2.3 Loi d'échelle

Comme pour la résistance, l'expression analytique de la loi d'échelle en ténacité peut être comprise analytiquement. La même démonstration que pour la résistance s'applique, mais en prenant en compte que $N_{ET} \propto N_c$. On obtient ainsi la loi d'échelle :

$$\frac{K_{Ic}}{K_{Ic}(0K)} = 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{cr}} \ln\left(\frac{\gamma_t N_c}{\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{cr}}}\right)} \quad (5.14)$$

avec γ_t un terme d'ajustement qui représente la proportionnalité entre N_{ET} et N_c .

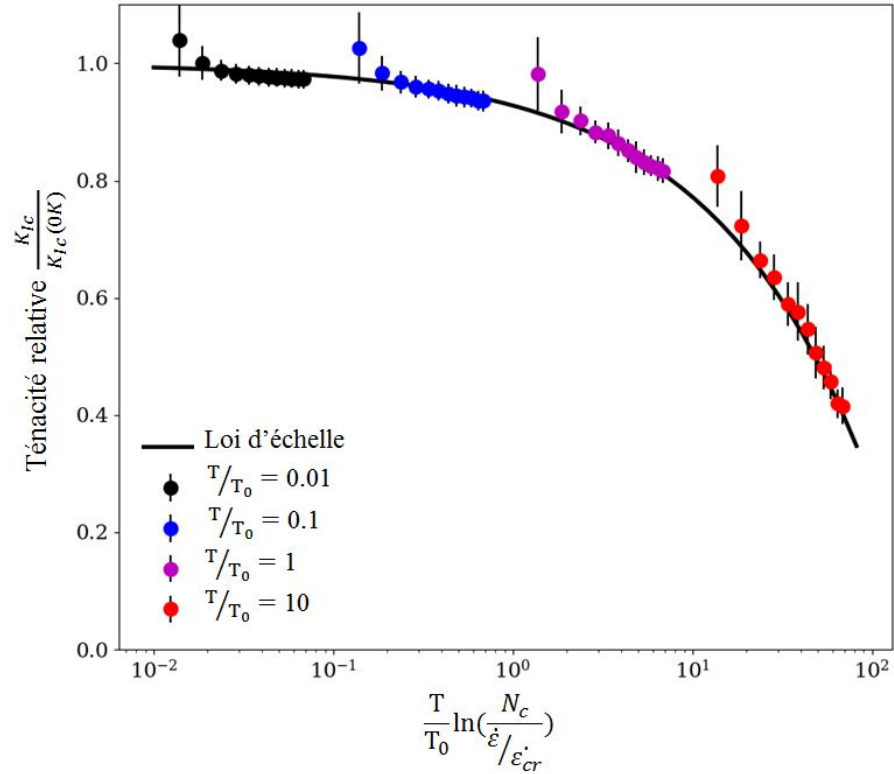


FIGURE 5.12. Variation de la ténacité du matériau modèle avec la température T et la vitesse du chargement $\dot{\epsilon}$ pour un système contenant une fissure $N_c = 1$.

5.5 Loi d'échelle pour le graphène

5.5.1 Effet de la température

Nous étudions dans cette partie l'évolution de la résistance du graphène en fonction de la température. La figure 5.13 présente les résultats des simulations numériques dans le cas de chargement biaxial à différentes températures. Comme dans le cas du matériau modèle, on représente les contraintes de Piola-Kirchhoff dans les deux directions ZZ et AC . Comme attendu, la surface de résistance diminue quand la température augmente [223].

Nous étudions ensuite le cas d'un chargement uniaxial dans les directions AC et ZZ à différentes températures. La figure 5.14 met en évidence une relation linéaire de la résistance en fonction de la température [158] [223] [224] [225] avec une dépendance à la direction de chargement et à la prise en compte de la 3^{ème} dimension. On distingue en effet deux évolutions différentes entre les directions AC et ZZ et aussi entre les résultats de modélisation en 2D et 3D. On observe que les fluctuations thermiques hors-plan accélèrent le processus de rupture menant ainsi à des résistances plus faibles.

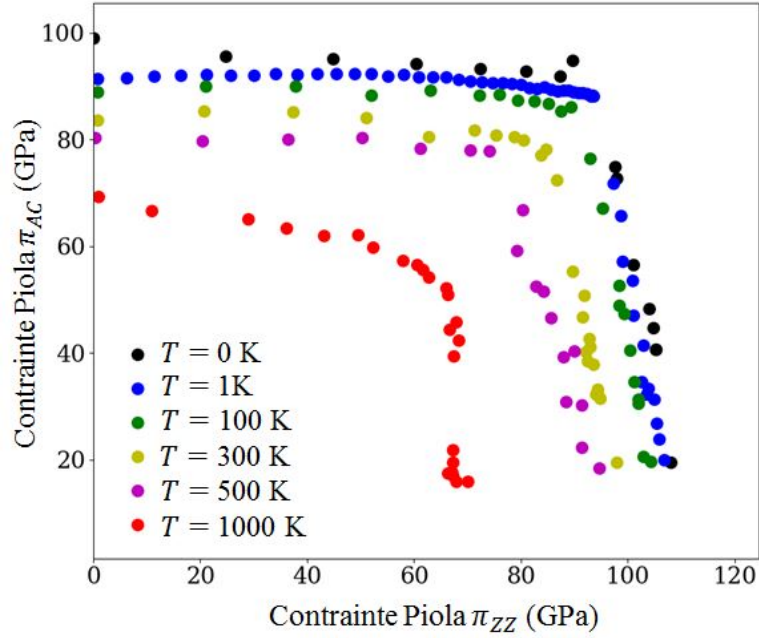


FIGURE 5.13. *Surfaces de résistance du graphène à différentes températures.*

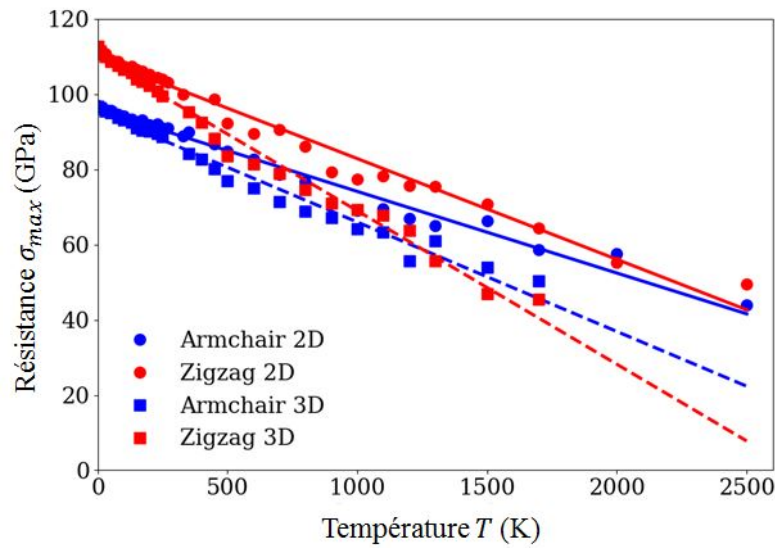


FIGURE 5.14. *Évolution de la résistance du graphène en fonction de la température dans les directions AC et ZZ .*

5.5.2 Loi d'échelle en résistance à la rupture

La loi d'échelle linéaire en température est en accord avec la théorie de Zhurkov (équation 5.2). La différence avec le matériau modèle est attribuable à l'expression de la barrière d'énergie de transition et donc à la nature du potentiel d'interaction. En particulier, le potentiel du matériau modèle n'assure pas la continue dérivabilité en r_{cr} ce qui présente une différence qualitative avec des situations plus réalistes comme celle du graphène pour lequel la continue dérivabilité est assurée par le potentiel REBO. Ainsi, l'expression de la loi d'échelle pour les situations réalistes diffère qualitativement du cas du matériau modèle.

Une loi d'échelle linéaire en température est associée à une barrière d'énergie linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Contrairement au cas du matériau modèle, une démonstration analytique n'est pas possible en raison de la complexité de l'expression du potentiel REBO. On procède alors à une estimation numérique de la valeur de ΔU en fonction du chargement appliqué dans différentes directions AC , ZZ et sphérique.

Afin de déterminer l'évolution de la barrière d'énergie ΔU avec la contrainte σ appliquée, on simule la rupture d'un lien atomique tout en gardant les autres atomes du système dans leurs positions d'équilibre pour des chargements AC , ZZ et sphérique. À chaque pas de déformation appliquée, deux atomes sont séparés progressivement tout en variant l'angle d'inclinaison de la liaison atomique afin de déterminer le minimum absolu de l'énergie potentielle (figure 5.15).

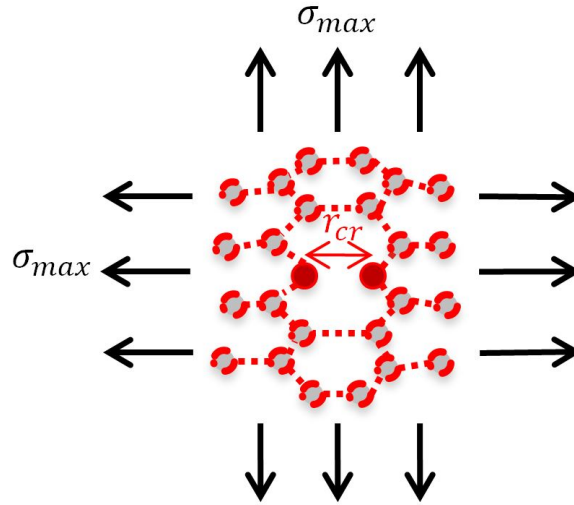


FIGURE 5.15. Configuration correspondante à la rupture d'un lien au sein du graphène.

On récupère à chaque pas de chargement la barrière d'énergie correspondante à la rupture du lien concerné. Pour valider les résultats de cette approche, on considère le cas du chargement dans la direction AC où on sait que la rupture survient dans des liens dans la même direction du chargement et on estime la même barrière d'énergie par la méthode NEB. Les deux méthodes donnent des résultats en bon accord (figure 5.16). La méthode "à la main" s'avère plus précise. On met en évidence une relation linéaire entre ΔU et la contrainte, comme attendu. Bien entendu, les valeurs de contraintes à $\Delta U = 0$ correspondent

à la résistance du graphène à 0K. L'expression de la barrière d'énergie ΔU en fonction de la contrainte est donc bien :

$$\Delta U = k_B T_{cr} \left(1 - \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} \right) \quad (5.15)$$

avec $k_B T_{cr}$ la barrière d'énergie à la rupture en absence de chargement. En appliquant la théorie cinétique, on obtient une loi d'échelle de la forme :

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}(0K)} = 1 - \frac{T}{T_{cr}} \ln \left(\frac{N_{ET}}{\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon_{cr}}} \right) \quad (5.16)$$

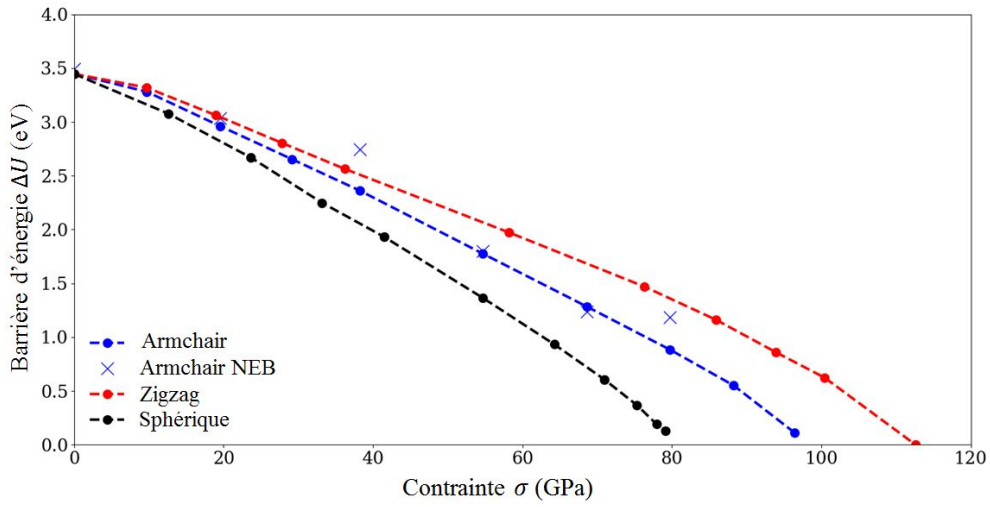


FIGURE 5.16. Évolution linéaire de la barrière d'énergie ΔU en fonction de la contrainte appliquée σ_{AC} , σ_{ZZ} et $\sigma_{Sphérique} = \frac{\sigma_{AC} + \sigma_{ZZ}}{2}$.

Cette loi d'échelle étend la loi de Zhurkov [199] à la taille des systèmes. On peut s'attendre à ce qu'elle corresponde mieux aux cas de matériaux réels que celle obtenue pour le matériau modèle.

5.5.3 Loi d'échelle en ténacité

On s'intéresse maintenant au cas du graphène pré-fissuré pour étudier la variation de sa ténacité en fonction de la température. On réalise des simulations numériques à différentes températures et dans différentes direction de chargement. On obtient ainsi les résultats représentés à la figure 5.17. On remarque que la ténacité du graphène diminue quand la température augmente avec une allure similaire à celle de la résistance mais de manière moins rapide ($N_{ET} \propto N_c < N^\beta$) selon une expression de la forme :

$$\frac{K_{Ic}}{K_{Ic}(0K)} = 1 - \frac{T}{T_{cr}} \ln \left(\frac{N_{ET}}{\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon_{cr}}} \right) \quad (5.17)$$

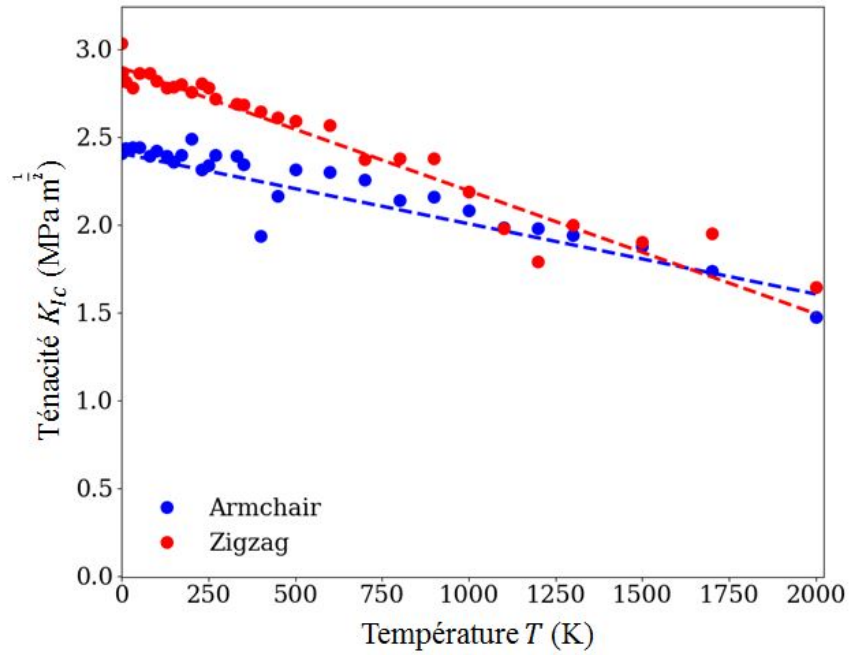


FIGURE 5.17. Évolution de la ténacité du graphène en fonction de la température dans les directions AC et ZZ.

5.5.4 Conclusion

L'étude du comportement à rupture à température finie pour les deux matériaux a permis de dégager des lois d'échelle généralisées fournissant une équivalence : température, vitesse de chargement et taille du système. Une différence notable entre résistance et ténacité est attribuable au nombre d'états de transition, proportionnel au nombre d'atomes pour la résistance et au nombre de fissures pour la ténacité. Ceci s'explique par le fait que la concentration de contrainte dans un système diminue significativement le nombre d'états de transition par rapport au cas homogène. Il n'en reste pas moins que ces lois d'échelle sont très semblables par ailleurs et peuvent être interprétées de façon analogue comme des processus activés thermiquement, ce qui souligne une origine fondamentale commune entre ténacité et résistance.

Sur un plan plus pratique, ces lois d'échelle permettent de confronter rigoureusement des résultats de simulation atomistique à des résultats expérimentaux macroscopiques : ordres de grandeur très différents en taille de système ($N \approx 10^{23}$ atomes) et vitesse de chargement ($\dot{\epsilon} \approx 1 \text{ s}^{-1}$). Ces lois sont donc de portée générale et sont applicables à toute comparaison de résistance et ténacité impliquant des échelles spatiales et temporelles très différentes. On peut également profiter de la loi d'échelle en température uniquement pour en déduire l'effet de la taille de système et de la vitesse de chargement dont la caractérisation est bien plus coûteuse en temps de calcul.

Chapitre 6

Cas particuliers de concentration de contrainte

Ce chapitre présente une étude des cas intermédiaires entre structure intacte et structure fissurée. On s'intéresse dans un premier temps à la transition entre le critère en énergie et le critère en contrainte en fonction de la taille de la fissure. On utilise l'étude d'instabilité pour comprendre l'origine d'un comportement inhabituel dans nos résultats numériques et qui n'existe pas dans la plupart des théories macroscopiques. On étudie ensuite la rupture à des concentrations de contrainte modérées en variant le rapport d'aspect des trous elliptiques et on s'intéresse dans ce cas aussi à la transition entre les deux critères. Dans le cas particulier où le trou est infiniment large, l'effet de la surface libre devient significatif. L'existence d'une contrainte de surface sur les bords libres a un effet important sur le mécanisme d'initiation de rupture, et qui est différent entre les deux types de bords non périodiques (AC et ZZ).

SOMMAIRE DU CHAPITRE 6

6.1	Introduction	117
6.2	Transition entre critère en énergie et critère en contrainte	117
6.2.1	Transition en fonction de la taille de la fissure	118
6.2.2	Transition en fonction du rapport d'aspect	121
6.3	Effet des bords libres	124
6.4	Conclusion	130

6.1 Introduction

Après avoir identifié l'origine de la rupture dans les structures atomiques intactes et avec défauts à 0K et à température finie, on s'intéresse dans cette partie à l'étude des situations intermédiaires plus réelles présentant des concentrations de contrainte modérées, les trous elliptiques dans notre cas. Les théories macroscopiques mentionnées dans le premier chapitre de cette thèse, valides dans les situations limites (rupture en résistance et fracture), assurent la transition entre les deux critères, en énergie et en contrainte en fonction de l'intensité de la concentration de contrainte aux fronts du défaut mais n'aboutissent pas à un consensus clair dans la communauté scientifique. En outre, la physique de l'initiation de la rupture est encore mal comprise, ce qui représente un autre handicap important pour enfin aboutir à un critère faisant consensus.

Pour mieux comprendre l'initiation de la rupture dans les situations intermédiaires, on s'intéresse à la simulation numérique de la rupture de structures présentant des trous elliptiques. Nous étudions en premier lieu la transition entre critère en énergie et critère en résistance en fonction de l'intensité de la concentration de contrainte, contrôlée par le rapport d'aspect du trou. En augmentant la largeur du trou, on se rend compte de l'existence d'un effet significatif des bords libres. On s'intéresse ainsi, en second lieu, à la compréhension des mécanismes de rupture en présence des surfaces libres et leur effet sur le comportement mécanique de la structure atomique.

6.2 Transition entre critère en énergie et critère en contrainte

Il a été démontré qu'il était possible d'identifier le mécanisme d'initiation de la rupture à l'échelle atomique en utilisant les techniques de simulation moléculaire et l'étude d'instabilité localisée à température nulle dans les deux cas de configurations limites, intacte et pré-fissurée. Il est intéressant d'étudier la transition entre les deux types de rupture (résistance et fracture) en utilisant les techniques de simulation numériques afin d'explorer l'origine de la rupture pour des concentrations de contrainte modérées.

Dans le cas des matériaux fragiles pré-fissurées, la fracture a lieu suivant le critère en énergie (théorie de Griffith). Cependant, pour de faibles longueurs de fissure ($< l_c$), un écart par rapport à ce critère est observé [103] [226] [227] [228]. Cet écart correspond à la rupture en résistance. Par conséquent, la concentration de contrainte ne devient significative que pour des longueurs de fissures supérieures à l_c . Pour un défaut de taille quelconque, on peut contrôler l'intensité de la concentration en fonction de la géométrie du défaut. Dans le cas des défauts elliptiques, la concentration de contrainte dépend du rapport d'aspect. En effet, quand le défaut est fin, la concentration de contrainte est importante et le critère de rupture est celui en énergie tandis que, pour un défaut large dans la direction du chargement, la rupture a lieu en critère de résistance [103] [227] assurant ainsi une transition continue entre les deux critères.

6.2.1 Transition en fonction de la taille de la fissure

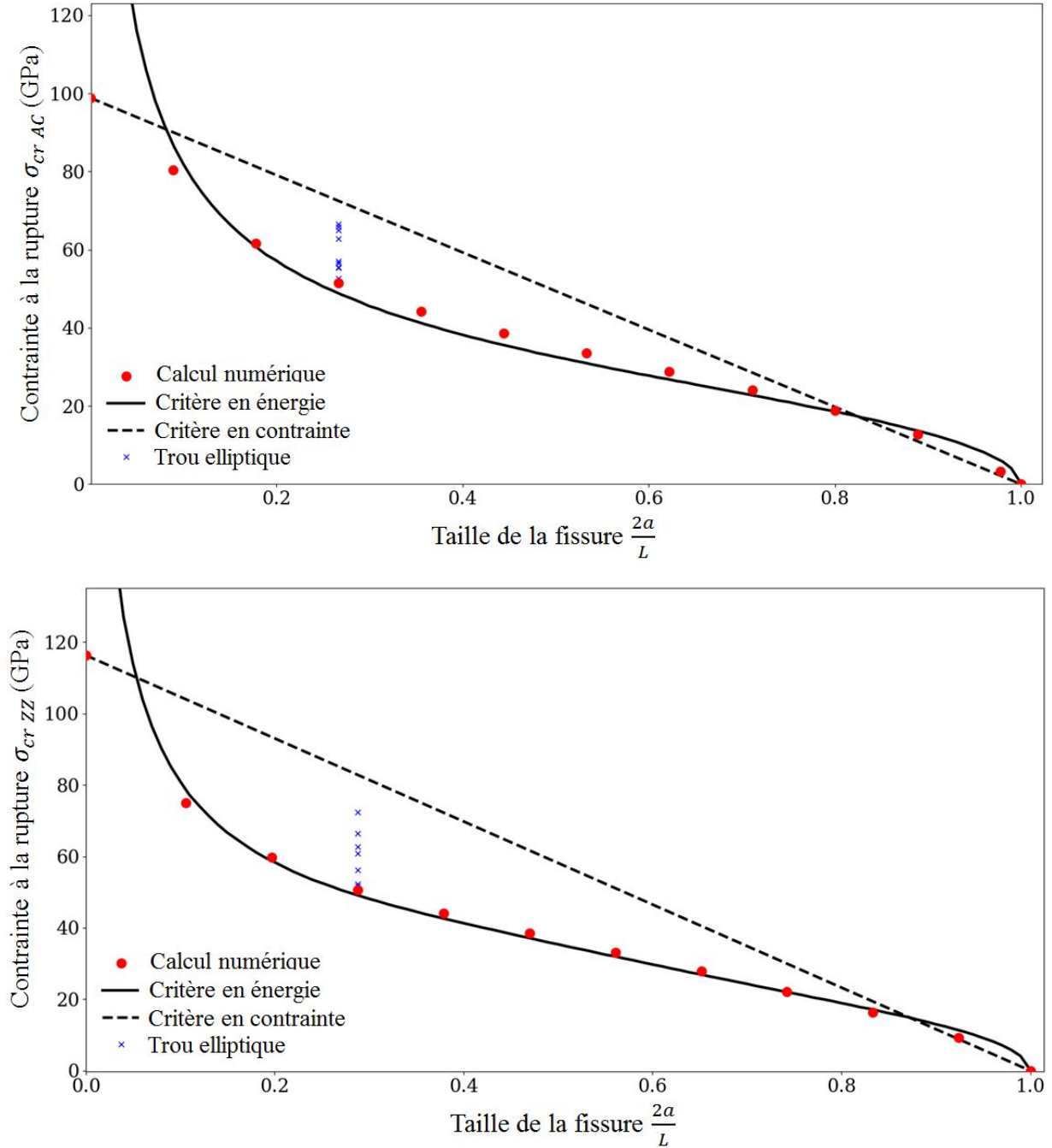


FIGURE 6.1. Résultats des simulations athermiques de la rupture du graphène dans les directions AC (haut) et ZZ (bas) avec fissure préexistante et trou elliptique de différents rapports d'aspect, et comparaison avec les limites théoriques définies par le critère en énergie et le critère en contrainte.

Dans un premier temps, on étudie le cas du graphène pré-fissuré avec des fissures de tailles $2a$ allant de 0 jusqu'à L (5.447 nm (AC) et 9.225 nm (ZZ)) , la largeur du système dans la direction orthogonale au chargement. On récupère les valeurs de contrainte critique à la rupture σ_{cr} pour chaque taille de fissure $\frac{2a}{L}$ et on les compare avec les valeurs données

par le critère en énergie : $\sigma_{cr} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a C(\frac{2a}{L}, \frac{H}{L})}}$ et le critère en contrainte : $\sigma_{cr} = \sigma_{max}(1 - \frac{2a}{L})$ (figure 6.1).

Comme attendu, la contrainte critique à la rupture diminue quand la taille de la fissure $2a$ augmente. Dans le cas du graphène, la longueur d'élaboration l_c est de l'ordre de 0.6 nm (AC) - 0.7 nm (ZZ) (équation 3.23) ce qui correspond à une valeur $\frac{l_c}{L} \approx 0.1$ (AC) - 0.07 (ZZ), l'abscisse du point d'intersection entre les deux limites théoriques correspondant aux critères en énergie et en contrainte. Pour des fissures de tailles inférieures à la longueur d'élaboration l_c , les résultats de simulation numérique s'écartent de la limite du critère en énergie et la rupture satisfait le critère en contrainte. La plupart des théories d'initiation concordent avec cette déviation [103] [226] [227] [228].

Dans le régime où la rupture en contrainte dépasse la rupture en énergie, les résultats numériques suivent la théorie de la mécanique de la fracture à des longueurs de fissure $2a$ telles que : $l_c < 2a < L$. On note que, à de grandes tailles de fissures de l'ordre de la largeur de la structure ($\frac{2a}{L} \approx 1$), la contrainte critique à la rupture dépasse la valeur de la résistance du matériau (figure 6.1). Cette observation est remarquable, car de nombreuses théories d'initiation considèrent la rupture en critère de résistance comme une limite supérieure de la contrainte critique. Dans cette situation, les pointes de fissure périodiques sont très proches les unes des autres (distance de séparation de l'ordre de quelques atomes), cette distance est insuffisante pour générer assez d'énergie pour amorcer la rupture ce qui engendre le dépassement de la résistance du matériau.

Certaines approches de la mécanique de la fracture finie réussissent à prédire la rupture à des contraintes supérieures à la résistance du matériau, en particulier le critère de Leguillon [62] d'après lequel la contrainte et l'énergie critiques libérées sont deux conditions nécessaires à l'initiation de la rupture. Brochard et al. [103] a réalisé une étude comparant des résultats de simulation moléculaire à l'approche de Leguillon [62]. Il a été démontré que la contrainte dans un système peut dépasser la résistance σ_{max} si l'énergie libérée par l'avancée de la fissure préexistante est inférieure au taux de restitution d'énergie critique G_c . Un constat similaire a été observé dans les expériences de Parvizi [63] sur la rupture de composites renforcés en fibre de verre à différentes épaisseurs de couche interne. D'après ces expériences, à faible épaisseur, la rupture survient à des déformations dépassant la limite de résistance et obéit au critère en énergie alors qu'à épaisseurs élevées, la rupture se produit selon le critère en contrainte.

Pour mieux comprendre l'origine physique de ce comportement inhabituel, nous procédons à l'étude d'instabilité atomique, à 0K, de structures contenant des fissures de différentes tailles. On étudie les modes d'instabilité correspondants en vérifiant les déplacements atomiques au voisinage des fronts des fissures quand ils se rapprochent périodiquement. On représente sur les figures 6.2 et 6.3 les déplacements atomiques donnés par les vecteurs propres correspondant à la plus petite valeur propre nulle au moment de la rupture de chaque configuration dans les directions AC et ZZ.

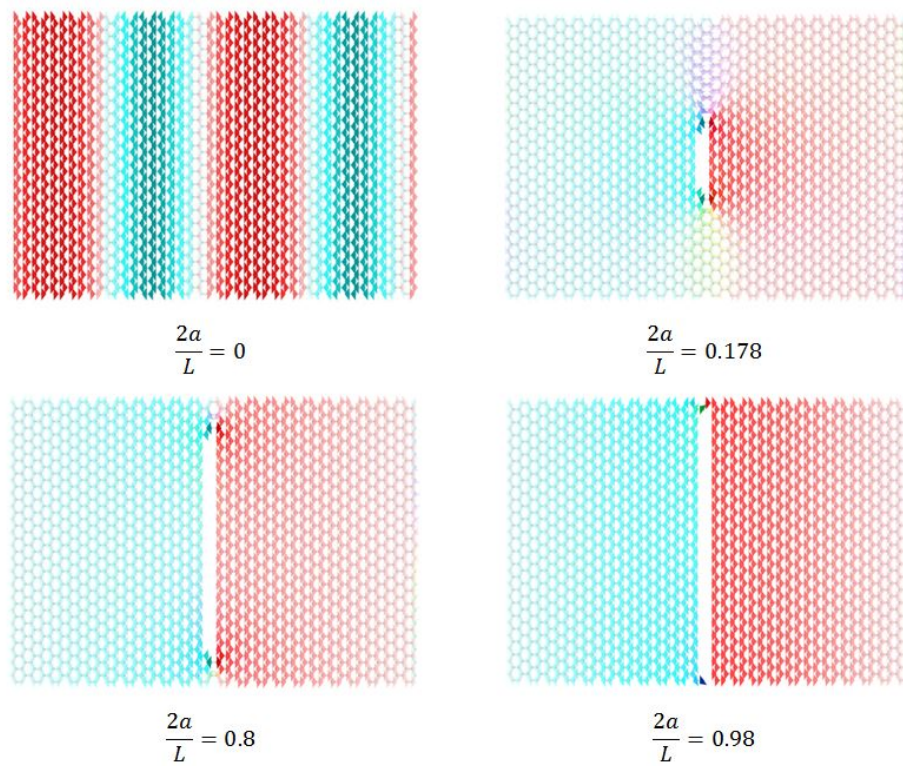


FIGURE 6.2. *Modes d'instabilité à différentes tailles de fissure pour un chargement dans la direction AC.*

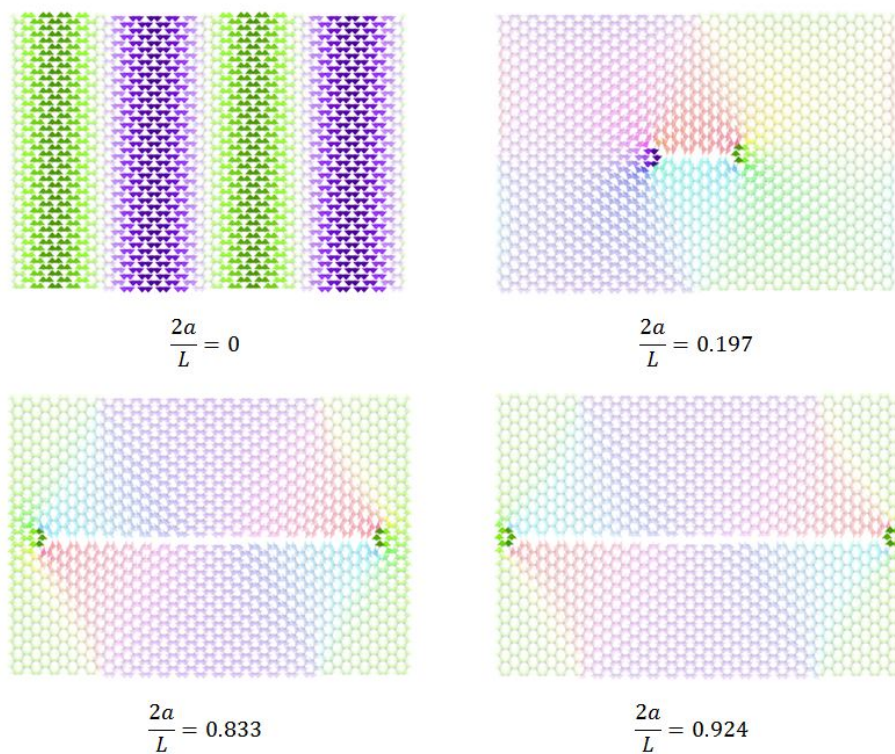


FIGURE 6.3. *Modes d'instabilité à différentes tailles de fissure pour un chargement dans la direction ZZ.*

L'étude d'instabilité révèle que, pour les structures fissurées et quand les fronts des fissures périodiques sont rapprochés, la zone de transition entre mouvements atomiques rigides est plus large (figure 6.2 et 6.3). En effet, quand le critère de rupture en contrainte est vérifié, la distance entre les fronts de fissures est trop petite pour libérer suffisamment d'énergie pour excéder le taux critique G_c et ainsi initier la rupture, ce qui nécessite la sollicitation d'une zone plus large que celle située au voisinage de la fissure. Par conséquent, dans ce cas, le critère en contrainte est plus facilement atteint que le critère en énergie. Afin que ce dernier soit satisfait, la contrainte doit dépasser la résistance σ_{max} avant qu'une énergie suffisante puisse être libérée par l'initiation de la rupture, ce qui représente un accord parfait avec la théorie macroscopique de Leguillon [103].

6.2.2 Transition en fonction du rapport d'aspect

On isole un cas de graphène fissuré avec une longueur de fissure $2a$ et on étudie sa rupture en diminuant l'intensité de la concentration de contrainte aux pointes, ceci est possible en remplaçant la fissure par un trou elliptique dont on contrôle le rapport d'aspect. Les résultats présentés à la figure 6.1 montrent une transition continue entre les critères en énergie et en contrainte, qui semblent représenter une limite inférieure et une limite supérieure, respectivement, dans les deux directions AC et ZZ .

Afin de mieux représenter cette transition entre les deux critères, nous étudions la variation de la contrainte à la rupture σ_{cr} en fonction du rapport d'aspect $\frac{b}{a}$ du trou elliptique dans les directions AC et ZZ (figures 6.4 et 6.5). À faibles valeurs de b , la concentration de contrainte est importante aux pointes du trou elliptique, dans ce cas le critère en énergie s'applique. En augmentant la largeur b , une surface émoussée dans la direction du chargement est créée et la concentration de contrainte est modérée. Dans ce cas, un plus grand nombre d'atomes est sollicité, ce qui s'éloigne du cas du critère en énergie et se rapproche des résultats théoriques calculés par le critère en contrainte. Ces résultats s'accordent avec la plupart des théories macroscopiques et notamment celle de Leguillon [103].

Pour comprendre l'origine physique de cette transition entre les deux critères, on effectue une étude d'instabilité sur différentes configurations avec des concentrations de contrainte importantes, modérées et faibles. On récupère la plus petite valeur propre de la matrice hessienne au moment de l'initiation de la rupture et on représente le vecteur propre correspondant pour visualiser les déplacements atomiques responsables de l'instabilité (figures 6.6 et 6.7). Dans les deux directions de chargement, AC et ZZ , seuls les atomes au voisinage du front du trou sont concernés par l'instabilité quand la largeur b est faible. Cette concentration de contrainte importante implique l'application du critère en énergie. Quand le trou devient plus large, la concentration de contrainte diminue et de plus en plus d'atomes sont sollicités et on retrouve les bandes de transition déterminées pour le graphène intact, ce qui explique la convergence des valeurs de la contrainte à la rupture vers le critère en contrainte (résistance). On pourrait s'attendre dans ce cas à ce que l'instabilité se répartisse de manière homogène dans la zone intacte de la structure, mais il s'avère que ce n'est pas le cas et que les atomes situés à la surface libre sont clairement plus sollicités. On peut donc penser qu'il

convient d'étudier les effets de surface vu leur contribution au comportement d'initiation de rupture.

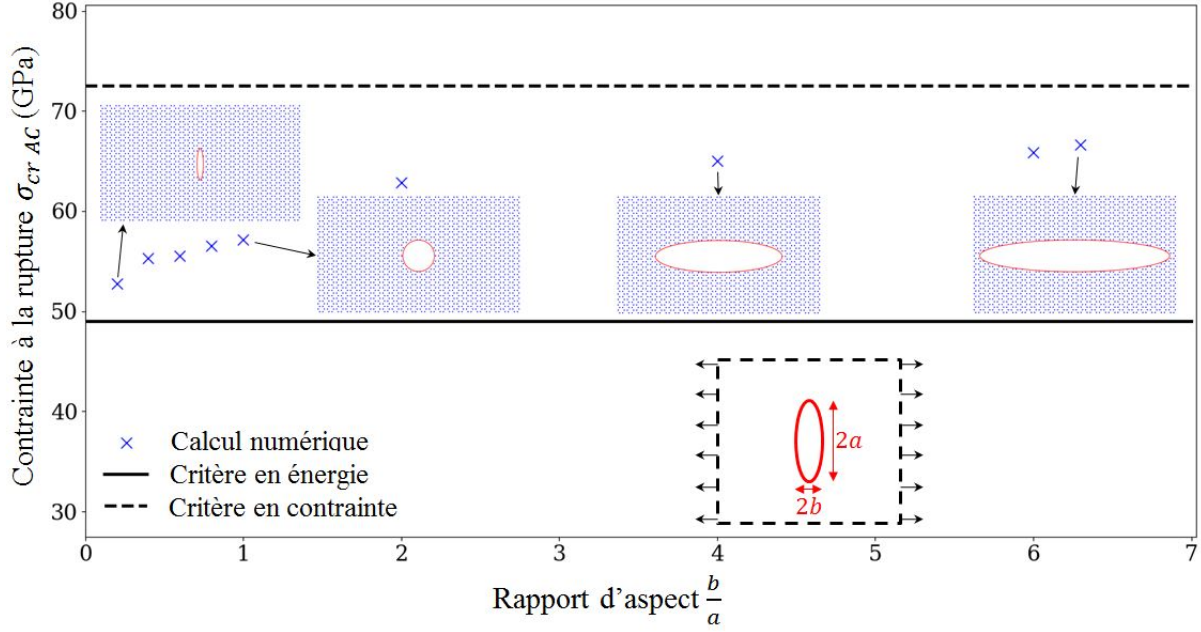


FIGURE 6.4. Contrainte à la rupture du graphène avec des trous elliptiques, dans la direction AC, en fonction du rapport d'aspect. Les lignes limites représentent les valeurs théoriques données par le critère en énergie et le critère en contrainte calculées à la figure 6.1.

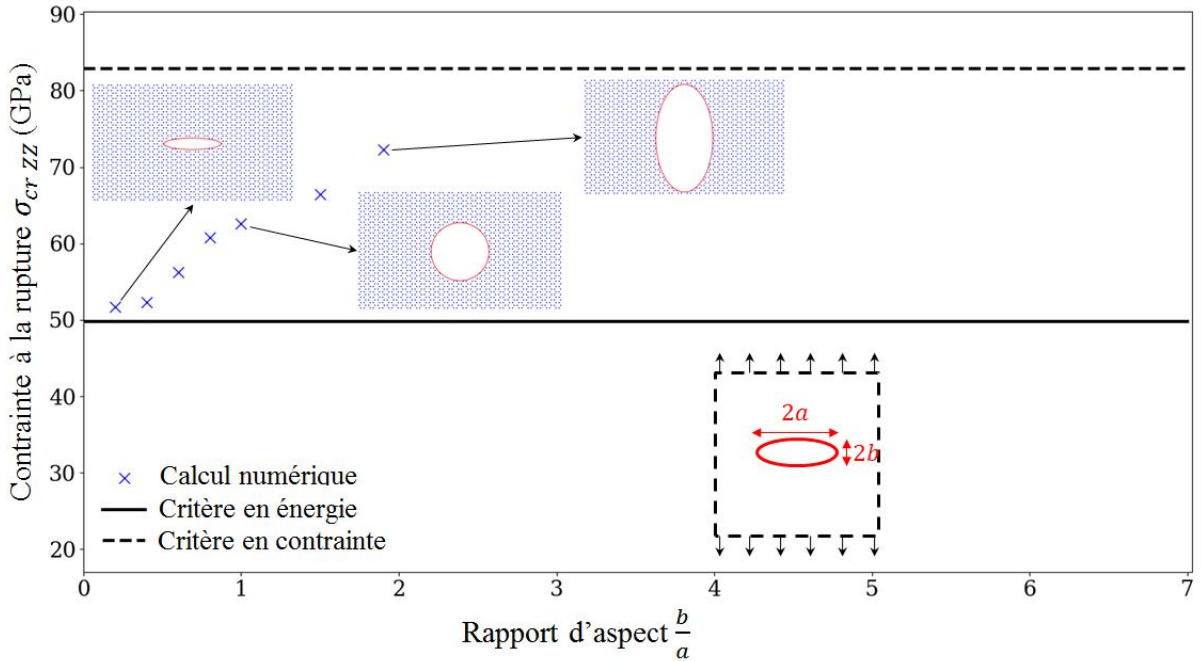


FIGURE 6.5. Contrainte à la rupture du graphène avec des trous elliptiques, dans la direction ZZ, en fonction du rapport d'aspect. Les lignes limites représentent les valeurs théoriques données par le critère en énergie et le critère en contrainte calculées à la figure 6.1.

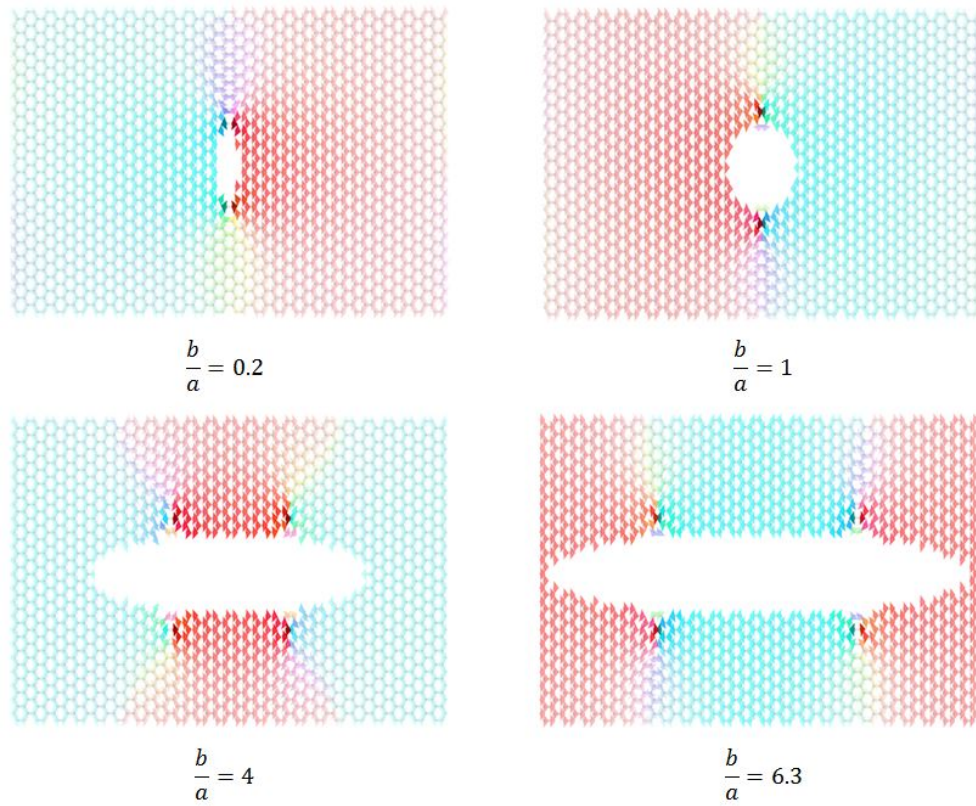


FIGURE 6.6. Modes d'instabilité à différents rapports d'aspect du trou elliptique pour un chargement dans la direction AC.

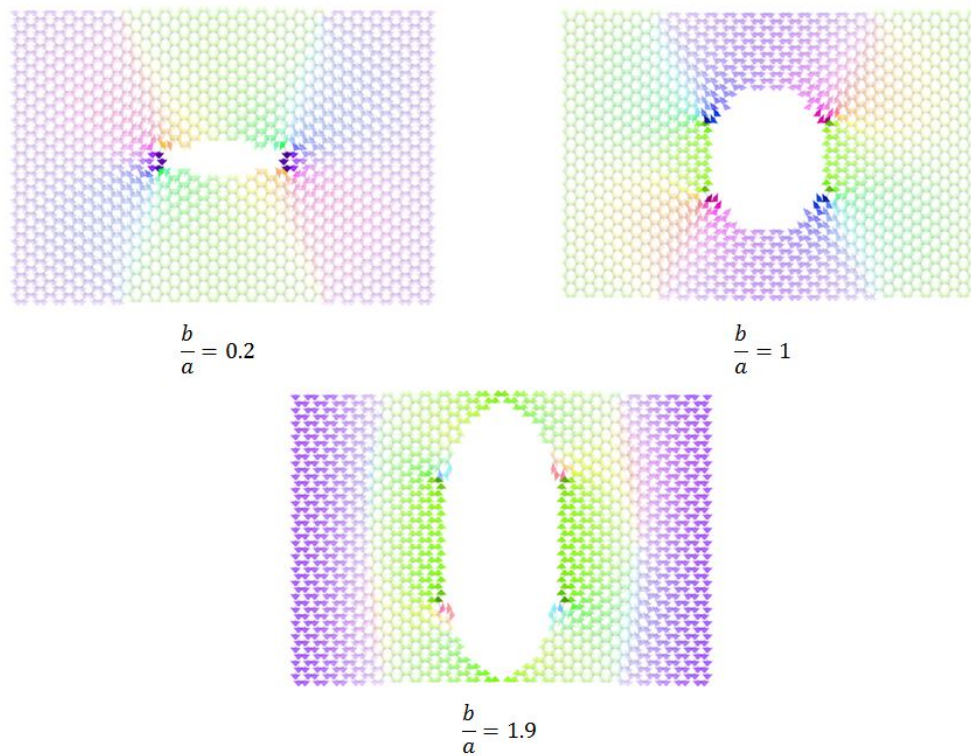


FIGURE 6.7. Modes d'instabilité à différents rapports d'aspect du trou elliptique pour un chargement dans la direction ZZ.

6.3 Effet des bords libres

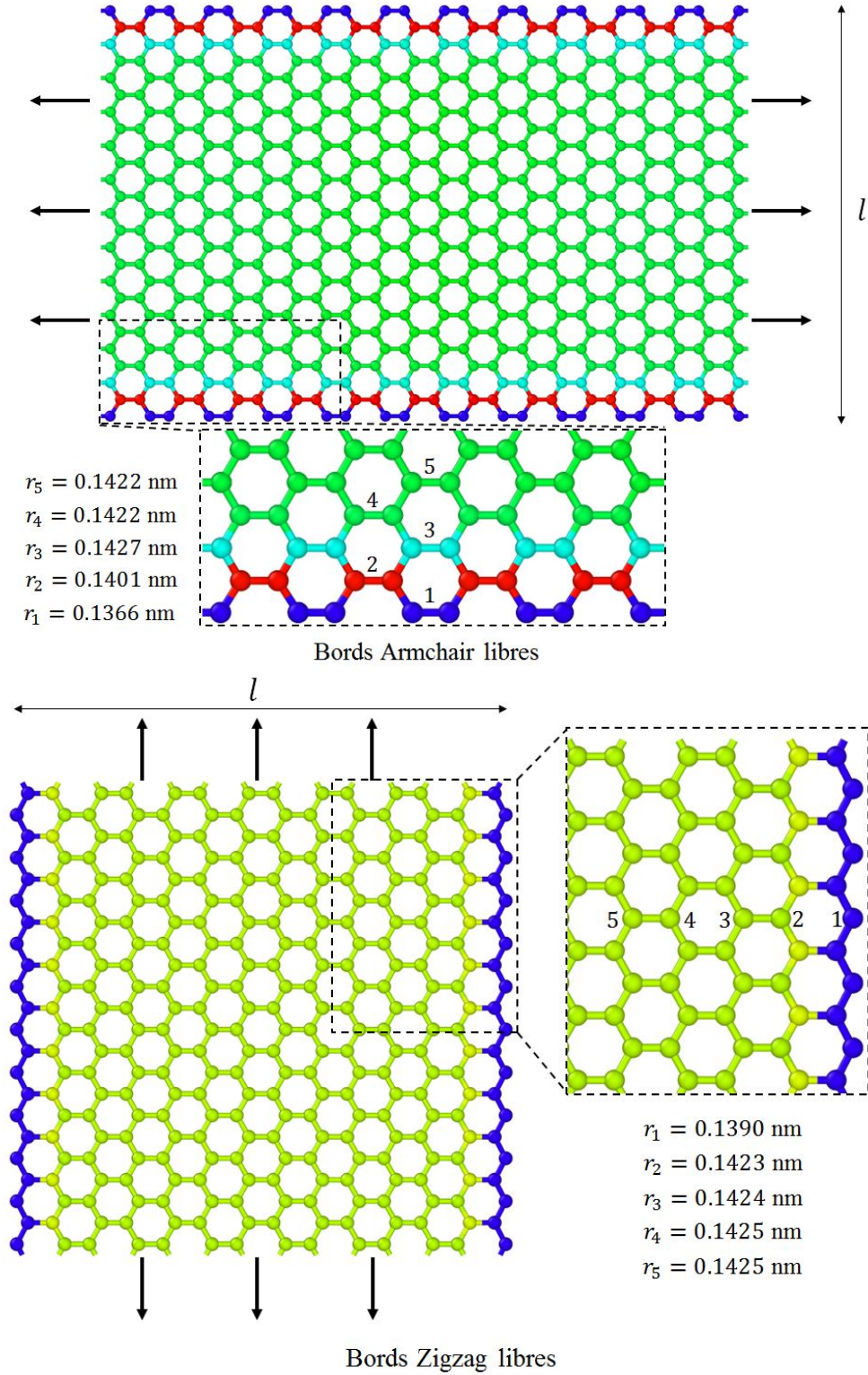


FIGURE 6.8. Représentation du graphène à bords libres. Les conditions aux limites sont périodiques dans la direction du chargement.

Des études théoriques ont montré que les propriétés électroniques et mécaniques du graphène dépendent de la configuration des bords [132] [144] [146] [148] [229] [230] [231]

[232] [233] [234] [235]. Cette dernière partie de la thèse présente une étude de l'effet des bords sur les propriétés mécaniques du graphène en utilisant la simulation athermique et l'étude d'instabilité. Pour ce faire, nous étudions des structures atomiques de graphène à 0K avec différentes largeurs l entre 3 nm et 20 nm pour les deux types de bord libre (AC et ZZ) afin d'étudier l'effet des bords libres en négligeant les effets thermiques. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans la direction du chargement (figure 6.8).

Une feuille de graphène de taille finie s'écarte de la configuration périodique idéale au voisinage d'un bord libre, ce qui entraîne des contraintes de traction ou de compression près du bord [231]. Dans la littérature [236], ces contraintes de surface, communément appelées "contraintes d'interface", représentent les forces qui s'opposent à la déformation élastique de la surface, modifiant ainsi les distances interatomiques dans le voisinage du bord (figure 6.8). Pour le cas de notre graphène, ce voisinage s'étend à 0.24 nm du bord pour les bords AC libres et 0.27 nm pour les bords ZZ . En analysant les distances interatomiques $r_1, \dots, r_5$ au voisinage du bord libre (figure 6.8), on se rend compte du rôle de la contrainte de surface dans la modification des distances interatomiques par rapport à la distance d'équilibre ($r_0 = 0.142$ nm) définie pour les liaisons C-C.

D'après le concept de contrainte de surface d'un solide [237] [238] composé d'un volume V et d'une surface libre d'aire A , on peut exprimer la variation de l'énergie potentielle par unité de longueur d'une feuille de graphène de largeur finie l par :

$$dU = V \boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} + A \boldsymbol{\sigma}_s : \boldsymbol{\varepsilon}_s \quad (6.1)$$

avec $d\boldsymbol{\varepsilon}$ la déformation uniaxiale appliquée et $d\boldsymbol{\varepsilon}_s$ la déformation surfacique appliquée conjuguée à la contrainte de surface $\boldsymbol{\sigma}_s = \frac{1}{A} \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_s} |_{\boldsymbol{\varepsilon}}$. On définit l'énergie de surface γ comme le grand potentiel Ω_s en excès à la surface par unité de surface : $\gamma = \frac{\Omega_s}{A}$. La relation entre la contrainte de surface σ_s et l'énergie de surface γ , à température T constante, est donnée par la relation de Shuttleworth [237] :

$$\frac{1}{A} \frac{\partial \Omega_s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_s} \Big|_T = \boldsymbol{\sigma}_s = \gamma \cdot \mathbb{1} + \frac{\partial \gamma}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_s} \Big|_T \quad (6.2)$$

La contrainte de surface et l'énergie de surface sont égales pour les interfaces fluide-fluide, mais sont différentes pour les interfaces impliquant un solide. On s'intéresse au cas d'une bande avec 2 bords libres ($\frac{V}{A} = \frac{l}{2}$) et sous un chargement uniaxial, le bilan d'énergie prend donc la forme :

$$dU = \sigma l d\varepsilon + 2\sigma_s d\varepsilon_s \quad (6.3)$$

Au 1^{er} ordre, les contraintes sont approximées par $\sigma = \sigma_0 + E(\varepsilon - \varepsilon_0)$ et $\sigma_s = \sigma_{s0} + E_s(\varepsilon_s - \varepsilon_{s0})$, avec E et E_s le module de Young et le module élastique des bords, respectivement et σ_0 , ε_0 , σ_{s0} et ε_{s0} les contraintes et déformations (volumiques et surfaciques, respectivement) de la configuration de référence. En considérant comme état de référence : $\sigma_0 = 0$ lorsque $\varepsilon_0 = 0$, l'énergie potentielle s'intègre sous la forme :

$$U = U_0 + 2\sigma_{s0}\varepsilon_s + 2\frac{1}{2}E_s\varepsilon_s^2 + \frac{1}{2}E\varepsilon^2l \quad (6.4)$$

où $U_0 = -2\sigma_{s0}\varepsilon_{s0}$ est l'énergie potentielle à déformation appliquée nulle. Dans le cadre de notre étude, on considère une feuille $2D$ de graphène (pas de mouvement hors plan) ce qui implique $\varepsilon_s = \varepsilon$. La contrainte $\sigma(\varepsilon, l)$ de la feuille de graphène peut être obtenue en dérivant l'énergie de l'équation 6.4 par rapport à ε :

$$\sigma(\varepsilon, l) = \frac{2\tau}{l} + 2\frac{E_s}{l}\varepsilon + E\varepsilon \quad (6.5)$$

avec $\tau = \sigma_{s0} = \gamma_0 + \left.\frac{d\gamma}{d\varepsilon}\right|_{T_0}$ la contrainte de surface du graphène sans chargement appliqué à $T_0 = 0K$. On définit ainsi un module élastique effectif :

$$E_{eff} = 2\frac{E_s}{l} + E \quad (6.6)$$

La thermodynamique postule qu'une feuille de graphène périodiquement infinie à température nulle doit avoir son minimum d'énergie potentielle à une déformation nulle. Toutefois, dans le cas de la feuille de graphène finie à bord libre, le minimum d'énergie potentielle ne se produit pas à déformation nulle, mais à une valeur non nulle de la déformation appelée déformation résiduelle ε_r . Cette déformation résiduelle peut être positive ou négative en fonction de la composition du bord libre. La relation entre la déformation résiduelle ε_r , la contrainte de surface τ et le module élastique effectif E_{eff} est obtenue à partir de l'équation 6.5 :

$$\sigma(\varepsilon_r) = 0 \Rightarrow \varepsilon_r = \frac{-2\tau}{lE_{eff}} \quad (6.7)$$

Dans notre calcul $2D$, on calcule la contrainte de ligne τ , pour chaque largeur l à déformation résiduelle ε_r et à déformation appliquée ε nulle. Comme attendu, la contrainte de ligne est indépendante de la largeur et correspond à une valeur de -10.188 eV/nm dans la direction AC et -19.625 eV/nm dans la direction ZZ . Ces valeurs sont comparées à celle obtenues dans d'autres études par d'autres méthodes dans le tableau 6.1.

Méthode	Référence	Contrainte de ligne τ (eV/nm)
REBO	Travail actuel [233]	-10.188 (AC) -19.625 (ZZ) -8.53 (AC) -16.22 (ZZ)
AIREBO	[231]	-10.5 (AC) -20.5 (ZZ)
Tersoff-Brenner	[239]	-20.4 (AC) -16.4 (ZZ)
DFT	[240] [241]	-14.5 (AC) -5 (ZZ) -26.4 (AC) -22.48 (ZZ)

TABLEAU 6.1. Comparaison des contraintes de ligne (force de surface) du graphène.

En considérant l'épaisseur de la feuille de graphène (≈ 0.334 nm), les contraintes de surface des deux types de bords libres du graphène sont évaluées à -4.934 N.m $^{-1}$ (AC) et -9.425 N.m $^{-1}$ (ZZ). On note qu'il s'agit de contrainte de surface de compression (signe

négatif) tandis que l'énergie de surface γ est bien positive [240] [241]. Cette différence entre contrainte et énergie de surface pour les interfaces impliquant un solide montre que le terme $\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_s} \right|_T$ domine dans l'équation de Shuttleworth 6.2 alors qu'il est nul pour les interfaces fluide-fluide.

La contrainte de surface négative conduit à l'apparition de forces de compression sur les bords, ce qui représente une résistance supplémentaire à la déformation appliquée. D'après l'équation 6.6, le module d'élasticité effectif est élevé pour de faibles largeurs l . Pour des systèmes plus larges, le comportement du graphène à bords libres se rapproche du graphène périodique infini. Ceci se manifeste par le fait que le module élastique effectif tend vers le module d'Young du graphène quand l augmente (figure 6.9) avec un module élastique de bord $E_s = 250 \text{ N.m}^{-1}$ (AC) - 300 N.m^{-1} (ZZ).

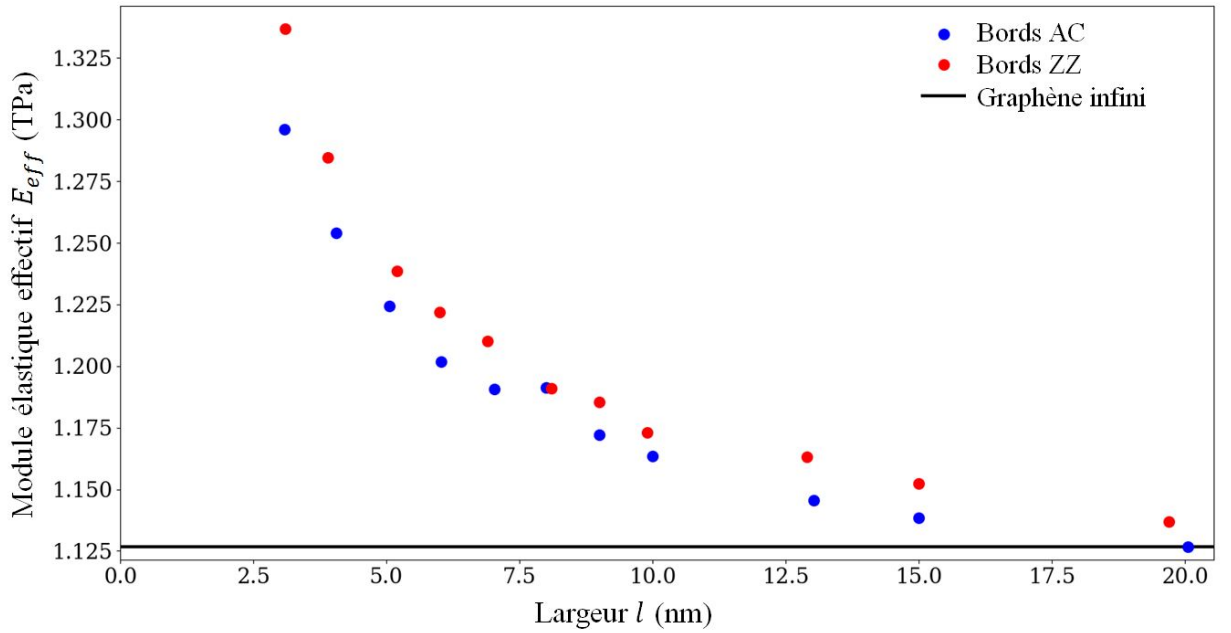


FIGURE 6.9. Évolution du module élastique effectif en fonction de la largeur de la feuille de graphène avec des bords libres.

Contrairement au graphène périodique, la contrainte à la rupture du graphène avec bords libres dépend de la largeur l du système (figure 6.10). Pour de faibles largeurs, la résistance du graphène est remarquablement inférieure à celle du graphène périodique. Cette dernière n'est atteinte qu'à des largeurs $l > 20 \text{ nm}$. En examinant les valeurs de la déformation à la rupture ε_{max} pour le graphène avec les deux types de bords libres (figure 6.11), on note que le comportement mécanique à la rupture pour le graphène avec des bords libres ZZ converge vers celui du graphène périodique, tandis que pour les bords libres AC, la rupture a toujours lieu à une déformation maximale inférieure à celle du graphène périodique. L'analyse par déformation est plus pertinente que celle par contrainte car la surface libre et le volume du matériau partagent la même déformation.

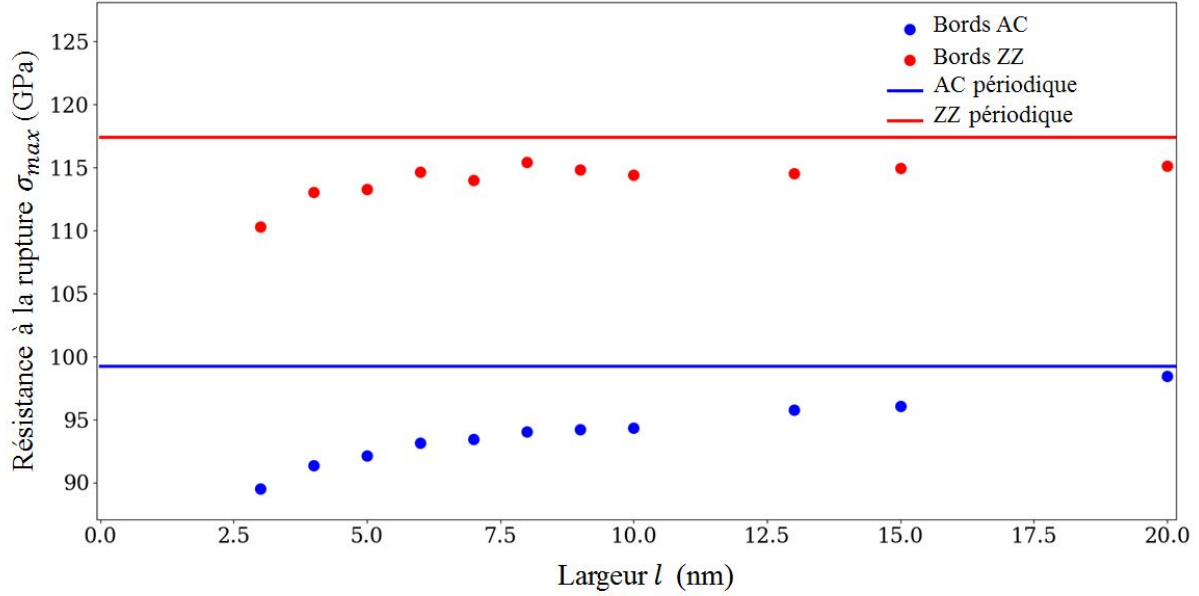


FIGURE 6.10. Variation de la contrainte à la rupture en fonction de la largeur de la feuille de graphène avec des bords libres.

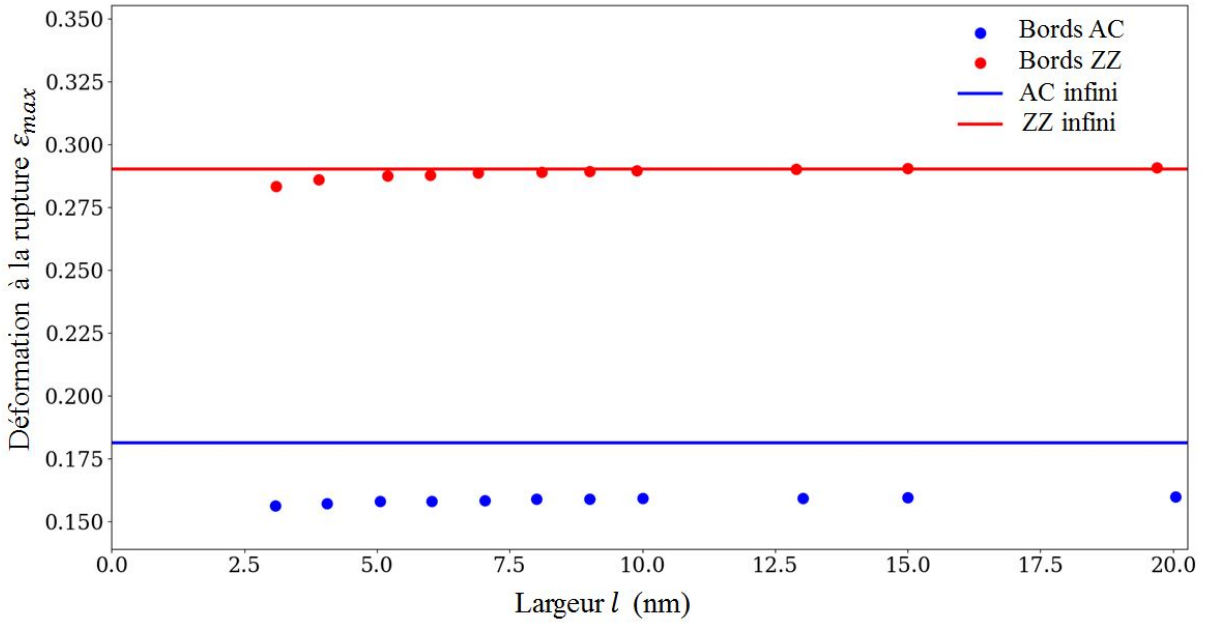


FIGURE 6.11. Variation de la déformation à la rupture en fonction de la largeur de la feuille de graphène avec des bords libres.

Afin de comprendre le mécanisme d'initiation de rupture du graphène à bords libres, on effectue une étude d'instabilité à 0K. On étudie des feuilles de graphène de largeur $l = 10$ nm(AC) – 10.2 nm(ZZ) (figure 6.12). On note qu'à déformation appliquée $\varepsilon = 0$, le système n'est pas à contrainte nulle (configuration non relaxée). En effet, le graphène est relaxé lorsque $\varepsilon = \varepsilon_r$. À déformation résiduelle ε_r , le système est soumis uniquement à la contrainte de surface $\tau < 0$. La plus petite valeur propre de la matrice hessienne du système

diminue progressivement jusqu'à atteindre zéro au moment de la rupture.

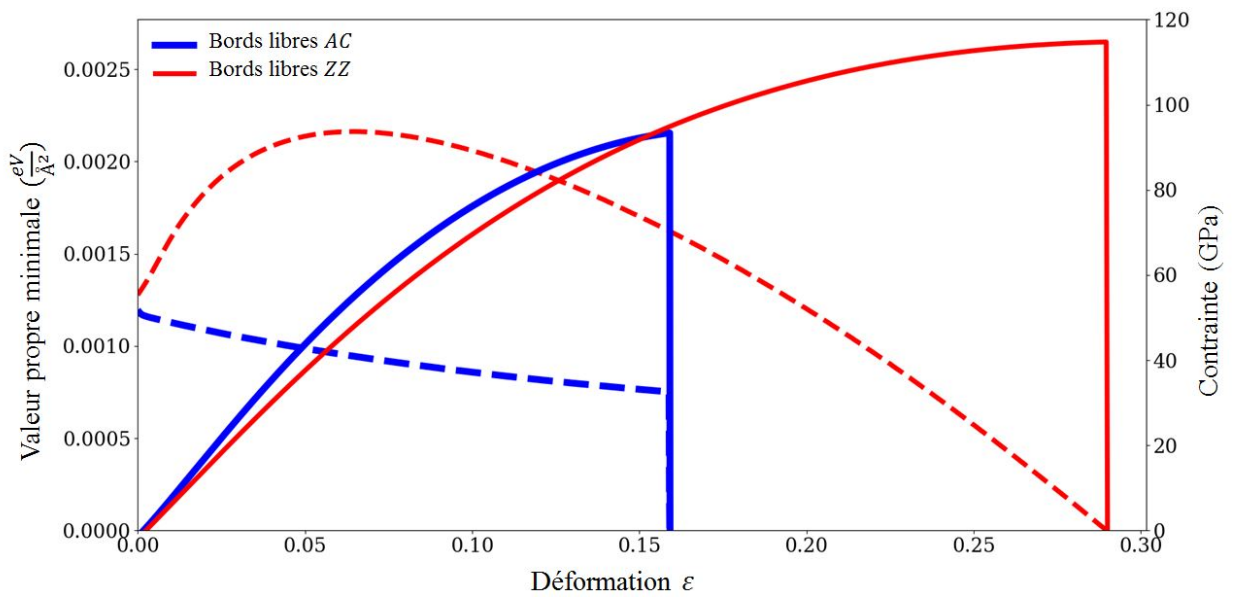


FIGURE 6.12. Réponse mécanique du graphène à bords libres sous déformation uniaxiale (ligne continue) et variation de la plus petite valeur propre de la matrice hessienne (ligne discontinue) dans les directions AC et ZZ.

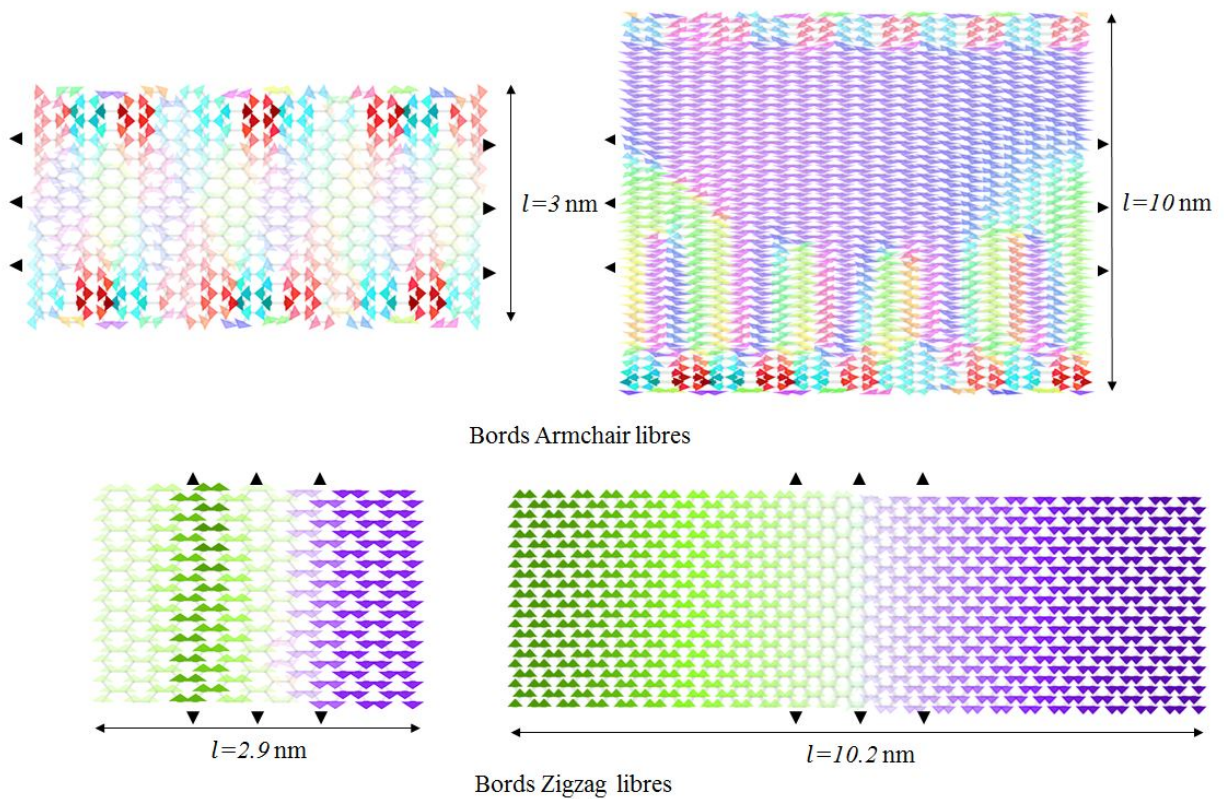


FIGURE 6.13. Modes d'instabilité du graphène fini à différents types de bords libres.

En étudiant les modes d'instabilité définis par les vecteurs propres correspondant aux plus petites valeurs propres au moment de la rupture du graphène dans les deux directions

AC et ZZ , on remarque que l'instabilité est localisée différemment pour chaque type de bord libre (figure 6.13). Dans le cas de bords AC libres, l'instabilité est localisée proche de la surface non périodique. Cependant, l'instabilité est localisée à l'intérieur du système pour les bords ZZ libres. On identifie alors deux mécanismes d'initiation de rupture du graphène fini. L'initiation à l'intérieur du graphène à bords ZZ libres semble proche du graphène périodique infini tandis que l'initiation dans la direction AC est clairement contrôlée par la surface libre à cause de la contrainte de surface qui modifie les distances interatomiques au voisinage des bords libres [234].

6.4 Conclusion

L'étude des cas intermédiaires entre système intact et système pré-fissuré nous rapproche des cas réels qui présentent la plupart du temps des concentrations de contrainte modérées. Il existe des théories macroscopiques pour définir la rupture et la transition continue entre le critère en énergie et le critère en contrainte, mais une meilleure compréhension de la physique à l'origine de la rupture est indispensable pour mener à un consensus dans la communauté scientifique. En effet, nous avons remarqué dans notre étude, qu'à grandes tailles de fissures, la contrainte à la rupture peut dépasser la résistance du matériau afin de générer suffisamment d'énergie pour initier la rupture. Ce constat n'est pas prédit par la plupart des théories d'initiation mais il est cohérent avec la théorie de Leguillon. L'étude d'instabilité clarifie la transition entre les critères et l'origine du dépassement de la résistance du matériau au niveau des déplacements atomiques responsables de l'instabilité menant à la rupture. Pour de petites tailles de fissure, les atomes concernés se situent au voisinage des fronts de la fissure tandis que, quand les fronts périodiques se rapprochent, plus d'atomes sont sollicités dans le but d'augmenter la largeur de la zone de transition et d'atteindre ainsi le taux d'énergie critique, même si cela signifie que la contrainte doit dépasser la résistance.

En étudiant des situations avec des concentrations de contraintes modérées, telles que les trous elliptiques, la transition entre les deux critères limites dépend du rapport d'aspect. Le critère en énergie représente une limite inférieure et plus le trou elliptique est large, plus on se rapproche du critère en contrainte. L'étude d'instabilité confirme que plus d'atomes à la surface du trou sont sollicités quand la largeur du trou augmente. Ceci nous mène à l'étude de l'effet des surfaces libres sur les propriétés mécaniques du graphène, ce qui représente un cas particulier de concentration de contrainte quand le rapport d'aspect tend vers l'infini. On observe une contrainte de surface négative au niveau des bords libres ce qui induit une compression significative pour de faibles largeurs. Pour des systèmes plus larges, le comportement mécanique (module élastique et contrainte à la rupture) tend vers le comportement du système périodique infini. L'étude d'instabilité révèle l'existence de deux mécanismes d'initiation : une rupture à l'intérieur de la structure dans la direction ZZ et une rupture proche du bord libre dans la direction AC à cause de la différence entre les distances interatomiques aux bords libres et celles à l'intérieur du système atomique, qui est engendrée par la contrainte de surface.

Conclusion

Nous avons exploré dans cette thèse l'origine physique de la rupture des matériaux fragiles. Il est communément admis que la rupture des solides pré-fissurés a lieu quand l'énergie libérée par la propagation de la fissure dépasse un taux de restitution critique (propriété du matériau) et que la rupture de systèmes intacts survient lorsque la contrainte appliquée atteint la résistance (également propriété du matériau). L'existence de deux critères pour la rupture soulève la question des cas réels présentant des concentrations de contrainte modérées. Différentes approches existantes (méthode de zone cohésive, approches non locales et mécanique de la fracture finie) sont cohérentes avec les deux situations limites mais sans consensus clair dans la communauté scientifique. La plupart de ces approches introduisent une longueur caractéristique reliant résistance maximale à la rupture et ténacité : $l_c \approx (\frac{K_c}{\sigma_{max}})^2$. Cette longueur représente la taille de la zone d'élaboration sur laquelle la contrainte moyenne doit atteindre la résistance du matériau pour que la rupture ait lieu.

Pour mieux comprendre les mécanismes d'initiation de la rupture à différentes configurations, nous avons utilisé des techniques de simulation atomistique. En effet, la rupture mécanique provient de la rupture des liaisons atomiques. À cette échelle, les essais expérimentaux fournissent peu de résultats. La simulation atomistique représente donc une voie prometteuse pour la compréhension fondamentale de l'initiation de la rupture fournissant ainsi des pistes pour établir un critère macroscopique valable quelle que soit la concentration de contrainte dans la structure.

Nous avons étudié dans cette thèse deux matériaux différents : un modèle à maille triangulaire et le graphène dont les comportements mécaniques sont fragiles et dont les tailles de zone d'élaboration sont suffisamment petites pour les simulations moléculaires. Nous avons défini pour le matériau modèle deux types de potentiel interatomique (harmonique et Morse) en fonction de l'étude appliquée. La simplicité de la géométrie et du potentiel d'interaction de ce matériau permet de confronter les résultats analytiques aux résultats de simulations numériques. Le cas réaliste du graphène présente des caractéristiques mécaniques intéressantes par rapport aux autres matériaux. Avec sa haute résistance σ_{max} et sa faible ténacité K_{Ic} , ce matériau possède une zone d'élaboration d'une taille de quelques atomes.

Nous avons ensuite exploré l'origine de la rupture à l'échelle moléculaire de nos deux matériaux par une étude d'instabilité atomique à 0K. Il a été démontré que l'étude de la matrice hessienne d'un système atomique fournit une méthode universelle pour comprendre les mécanismes physiques de la rupture à l'échelle atomique. En se focalisant sur le profil énergétique lors d'un chargement uniaxial à température nulle, nous avons démontré que la plus petite valeur propre de la matrice hessienne tend vers zéro à l'approche de la rupture

et devient négative ou nulle causant une instabilité responsable de la rupture du matériau, qu'il soit intact ou avec défaut. En étudiant le vecteur propre lui correspondant dans le cas des matériaux intacts, on a noté l'existence de bandes de déplacements collectifs non localisés des atomes menant à l'instabilité et initiant ainsi la rupture (longueur d'amorçage infinie). La largeur des bandes de transition dépend du matériau et rappelle la longueur caractéristique d'élaboration l_c . En connaissant la valeur de cette longueur et celle de la résistance du matériau, il est possible d'estimer sa ténacité, ce qui signifie que l'étude du matériau intact fournit une propriété habituellement obtenue sur le matériau fissuré. En appliquant l'étude des modes propres sur les matériaux avec défaut, les résultats montrent que seuls les atomes au voisinage des extrémités du défaut sont sollicités dans une zone de taille caractéristique comparable à la longueur caractéristique l_c .

Après avoir identifié l'origine de l'initiation de la rupture à température nulle, nous avons étudié le comportement à rupture des deux matériaux à température finie, ce qui nous a permis de dégager des lois d'échelle généralisées fournissant une équivalence entre température, vitesse de chargement et taille du système. Une différence notable entre résistance et ténacité est attribuable au nombre d'états de transition, proportionnel au nombre d'atomes pour la résistance et au nombre de fissures pour la ténacité. Ceci s'explique par le fait que la concentration de contrainte dans un système diminue significativement le nombre d'états de transition par rapport au cas intact. La similitude entre les deux lois d'échelle met en évidence une origine fondamentale commune entre ténacité et résistance : la rupture à l'échelle atomique est un processus activé thermiquement menant à un point de transition instable quelle que soit la concentration de contrainte.

On s'est intéressé enfin aux cas intermédiaires se rapprochant le plus des cas réels qui présentent la plupart du temps des concentrations de contrainte modérées. Nous avons étudié la transition continue entre le critère en énergie et le critère en contrainte en variant la taille de la fissure préexistante. Nous avons remarqué qu'à grandes tailles de fissures, la contrainte à la rupture peut dépasser la résistance du matériau afin de générer suffisamment d'énergie pour initier la rupture. L'étude d'instabilité a montré que, pour de petites tailles de fissure, les atomes concernés se situent au voisinage des fronts de la fissure tandis que, quand les fronts périodiques se rapprochent, plus d'atomes sont sollicités dans le but d'augmenter la largeur de la zone de transition et d'atteindre ainsi le taux d'énergie critique. Nous nous sommes focalisés ensuite sur le cas des trous elliptiques avec des concentrations de contraintes modérées. Dans ce cas, la transition entre les deux critères limites dépend du rapport d'aspect. Le critère en énergie représente une limite inférieure à faibles valeurs du rapport d'aspect et plus le trou est large, plus on se rapproche de manière continue de la limite supérieure représentée par le critère en contrainte. L'étude d'instabilité a montré que plus d'atomes à la surface du trou sont sollicités quand la largeur du trou augmente ce qui nous a mené à l'étude de l'effet des surfaces libres sur les propriétés mécaniques du graphène. On a observé l'existence d'une contrainte de surface négative au niveau des bords libres dont l'effet devient de moins en moins important quand la largeur du système augmente. L'étude d'instabilité révèle l'existence de mécanismes d'initiation différents en fonction de la direction de chargement.

Ce travail de thèse a défriché un domaine encore peu exploré de la science et ouvre diverses perspectives. L'étude d'instabilité représente une méthode très générale pour identifier l'origine de la rupture à l'échelle atomique et pour déterminer l'origine physique du paramètre fondamental aux théories macroscopiques d'initiation : la longueur d'élaboration $l_c = (\frac{K_{Ic}}{\sigma_{max}})^2$. Cette méthode peut être transposée aux milieux granulaires en étudiant le travail au second ordre des forces dissipatives [242] ce qui permet d'identifier les points de bifurcation. La nature de la longueur d'élaboration a pu être appréhendée et son lien avec la structure et les interactions atomiques permet d'envisager la possibilité de comprendre et contrôler la fragilité (aussi la ductilité) des matériaux avec une portée applicative certaine (matériau fonctionnel).

L'étude de la contrainte de surface montre qu'il est possible de modifier la composition des bords libres en accrochant des atomes de différents types rendant possible la modification de la résistance en agissant sur la surface du matériau (effet Rehbinder [243]).

Bibliographie

- [1] Richard Palmer Reed. The economic effects of fracture in the United States, volume 647. US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1983.
- [2] Abderrahim Zeghloul. Concepts fondamentaux de la mécanique de la rupture. DEA Mécanique-Matériaux-Structures-Procédés, 2004, 2003.
- [3] Henry C Pusey and Paul L Howard. An historical view of mechanical failure prevention technology. Sound and Vibration, page 11, 2008.
- [4] Ted L Anderson. Fracture mechanics : fundamentals and applications. CRC press, 2017.
- [5] Surjya Kumar Maiti. Fracture mechanics : fundamentals and applications. Cambridge University Press, 2015.
- [6] Norman AF Smith. The failure of the bouzey dam in 1895. Dams, 2017.
- [7] Jean-Baptiste Leblond and Paul Germain. Mécanique de la rupture fragile et ductile. Hermès science publications, 2003.
- [8] Laurent Bauvineau. Approche locale de la rupture ductile : application a un acier carbone-mangahnese. PhD thesis, EMP, 1996.
- [9] Frank A McClintock. A criterion for ductile fracture by the growth of holes. Journal of applied mechanics, 35(2) :363–371, 1968.
- [10] J R Rice and Dennis Michael Tracey. On the ductile enlargement of voids in triaxial stress fields. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 17(3) :201–217, 1969.
- [11] Arthur L Gurson. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth : Part i-yield criteria and flow rules for porous ductile media. Journal of engineering materials and technology, 99(1) :2–15, 1977.
- [12] Viggo Tvergaard. Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions. International Journal of fracture, 17(4) :389–407, 1981.
- [13] Viggo Tvergaard and Alan Needleman. Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar. Acta metallurgica, 32(1) :157–169, 1984.

- [14] G Rousselier. Finite deformation constitutive relations including ductile fracture damage. Three-dimensional constitutive relations and ductile fracture.(A 83-18477 06-39) Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1981, pages 331–355, 1981.
- [15] J-B Leblond, G Perrin, and J Devaux. An improved gurson-type model for hardenable ductile metals. European journal of mechanics. A. Solids, 14(4) :499–527, 1995.
- [16] Gilles Perrin. Contribution à l'étude théorique et numérique de la rupture ductile des métaux. PhD thesis, Palaiseau, Ecole polytechnique, 1992.
- [17] WJ Macquorn Rankine. On the stability of loose earth. Proceedings of the Royal Society of London, pages 185–187, 1856.
- [18] Charles Augustin de Coulomb. Essai sur une application des règles de maximis & minimis à quelques problèmes de statique, relatifs à l'architecture. 1776.
- [19] H Tresca. Mémoire sure Découlement des corpes solides soumis á de fortes pressions. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 59, 1864.
- [20] R von Mises. Mechanik der plastischen formänderung von kristallen. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 8(3) :161–185, 1928.
- [21] Daniel Charles Drucker and William Prager. Soil mechanics and plastic analysis or limit design. Quarterly of applied mathematics, 10(2) :157–165, 1952.
- [22] Ivan Nelson and Melvin L Baron. Investigation of ground shock effects in nonlinear hysteretic media. report 1. development of mathematical material models. Technical report, WEIDLINGER ASSOCIATES NEW YORK, 1968.
- [23] Charles Edward Inglis. Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. Transactions of the institute of naval architects, 55(219-241) :193–198, 1913.
- [24] Alan A Griffith and M Eng. Vi. the phenomena of rupture and flow in solids. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 221(582-593) :163–198, 1921.
- [25] GR Irwin. Fracture dynamics, fracturing of metals. american society of metals, 1948.
- [26] GR Irwin. Fracture in handbuch der physik, vol. v. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
- [27] Max L Williams. The bending stress distribution at the base of a stationary crack. Journal of applied mechanics, 28(1) :78–82, 1961.
- [28] George R Irwin and JA Kies. Critical energy rate analysis of fracture strength. Spie Milestone series MS, 137 :136–141, 1997.
- [29] GR Irwin. Handbuch der physik. Bd, 6 :551–590, 1958.

- [30] George R Irwin. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. J. appl. Mech., 1957.
- [31] Donald S Dugdale. Yielding of steel sheets containing slits. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 8(2) :100–104, 1960.
- [32] Grigory Isaakovich Barenblatt. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. In Advances in applied mechanics, volume 7, pages 55–129. Elsevier, 1962.
- [33] Arne Hillerborg, Mats Mod  er, and P-E Petersson. Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements. Cement and concrete research, 6(6) :773–781, 1976.
- [34] Zdenek P Bazant. Instability, ductility, and size effect in strain-softening concrete. ASCE J Eng Mech Div, 102(2) :331–344, 1976.
- [35] Luigi Cedolin and Zden  k P Ba  ant. Effect of finite element choice in blunt crack band analysis. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 24(3) :305–316, 1980.
- [36] Zden  k P Ba  ant. Size effect in blunt fracture : concrete, rock, metal. Journal of Engineering Mechanics, 110(4) :518–535, 1984.
- [37] R Mueller and GA Maugin. On material forces and finite element discretizations. Computational mechanics, 29(1) :52–60, 2002.
- [38] Sylvain Flouriot, Samuel Forest, Georges Cailletaud, A K  ster, Luc R  my, B Burgardt, Val  rie Gros, S Mosset, and J Delautre. Strain localization at the crack tip in single crystal ct specimens under monotonous loading : 3d finite element analyses and application to nickel-base superalloys. International journal of fracture, 124(1-2) :43–77, 2003.
- [39] Garth N Wells and LJ Sluys. A new method for modelling cohesive cracks using finite elements. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 50(12) :2667–2682, 2001.
- [40] Nicolas Mo  s, John Dolbow, and Ted Belytschko. A finite element method for crack growth without remeshing. International journal for numerical methods in engineering, 46(1) :131–150, 1999.
- [41] John Dolbow, Nicolas Mo  s, and Ted Belytschko. An extended finite element method for modeling crack growth with frictional contact. Computer methods in applied Mechanics and engineering, 190(51-52) :6825–6846, 2001.
- [42] Thomas Menouillard, Julien Rethore, Alain Combescure, and Harri  dh Bung. Efficient explicit time stepping for the extended finite element method (x-fem). International Journal for Numerical Methods in Engineering, 68(9) :911–939, 2006.

- [43] Benoit Prabel, Alain Combescure, Anthony Gravouil, and Stéphane Marie. Level set x-fem non-matching meshes : application to dynamic crack propagation in elastic-plastic media. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 69(8) :1553–1569, 2007.
- [44] CA Duarte, ON Hamzeh, TJ Liszka, and WW Tworzydło. A generalized finite element method for the simulation of three-dimensional dynamic crack propagation. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 190(15-17) :2227–2262, 2001.
- [45] Nicolas Moës and Ted Belytschko. X-fem, de nouvelles frontières pour les éléments finis. Revue Européenne des Eléments, 11(2-4) :305–318, 2002.
- [46] Nicolas Moës, Anthony Gravouil, and Ted Belytschko. Non-planar 3d crack growth by the extended finite element and level sets-part i : Mechanical model. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 53(11) :2549–2568, 2002.
- [47] Anthony Gravouil, Nicolas Moës, and Ted Belytschko. Non-planar 3d crack growth by the extended finite element and level sets-part ii : Level set update. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 53(11) :2569–2586, 2002.
- [48] Nicolas Moës and Ted Belytschko. Extended finite element method for cohesive crack growth. Engineering fracture mechanics, 69(7) :813–833, 2002.
- [49] Antonio Fasano and Mario Primicerio. Free boundary problems : theory and applications, volume 2. Pitman Advanced Pub. Program, 1983.
- [50] JS Langer. Models of pattern formation in first-order phase transitions. In Directions in Condensed Matter Physics : Memorial Volume in Honor of Shang-Keng Ma, pages 165–186. World Scientific, 1986.
- [51] Gilles A Francfort and J-J Marigo. Revisiting brittle fracture as an energy minimization problem. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 46(8) :1319–1342, 1998.
- [52] Luigi Ambrosio and Vincenzo Maria Tortorelli. Approximation of functional depending on jumps by elliptic functional via t-convergence. Communications on Pure and Applied Mathematics, 43(8) :999–1036, 1990.
- [53] Blaise Bourdin, Gilles A Francfort, and Jean-Jacques Marigo. Numerical experiments in revisited brittle fracture. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 48(4) :797–826, 2000.
- [54] Christian Miehe, Martina Hofacker, and Fabian Welschinger. A phase field model for rate-independent crack propagation : Robust algorithmic implementation based on operator splits. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 199(45-48) :2765–2778, 2010.

- [55] TT Nguyen, Julien Yvonnet, Michel Bornert, Camille Chateau, Karam Sab, R Romani, and Robert Le Roy. On the choice of parameters in the phase field method for simulating crack initiation with experimental validation. International Journal of Fracture, 197(2) :213–226, 2016.
- [56] Kim Pham, Hanen Amor, Jean-Jacques Marigo, and Corrado Maurini. Gradient damage models and their use to approximate brittle fracture. International Journal of Damage Mechanics, 20(4) :618–652, 2011.
- [57] Eric Lorentz. A nonlocal damage model for plain concrete consistent with cohesive fracture. International Journal of Fracture, 207(2) :123–159, 2017.
- [58] Jian-Ying Wu and Vinh Phu Nguyen. A length scale insensitive phase-field damage model for brittle fracture. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2018.
- [59] VV Novozhilov. On a necessary and sufficient criterion for brittle strength : Pmm vol. 33, n= 2, 1969, pp. 212–222. Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 33(2) :201–210, 1969.
- [60] Andrzej Seweryn. Brittle fracture criterion for structures with sharp notches. Engineering Fracture Mechanics, 47(5) :673–681, 1994.
- [61] Zvi Hashin. Finite thermoelastic fracture criterion with application to laminate cracking analysis. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 44(7) :1129–1145, 1996.
- [62] Dominique Leguillon. Strength or toughness? a criterion for crack onset at a notch. European Journal of Mechanics-A/Solids, 21(1) :61–72, 2002.
- [63] A Parvizi, KW Garrett, and JE Bailey. Constrained cracking in glass fibre-reinforced epoxy cross-ply laminates. Journal of Materials Science, 13(1) :195–201, 1978.
- [64] D Leguillon. Calcul du taux de restitution de l’énergie au voisinage d’une singularité. Comptes rendus de l’Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l’univers, Sciences de la Terre, 309(10) :945–950, 1989.
- [65] J Li and XB Zhang. A criterion study for non-singular stress concentrations in brittle or quasi-brittle materials. Engineering fracture mechanics, 73(4) :505–523, 2006.
- [66] XB Zhang and J Li. A failure criterion for brittle and quasi-brittle materials under any level of stress concentration. Engineering Fracture Mechanics, 75(17) :4925–4932, 2008.
- [67] Wilfred F van Gunsteren and Herman JC Berendsen. Computer simulation of molecular dynamics : methodology, applications, and perspectives in chemistry. Angewandte Chemie International Edition in English, 29(9) :992–1023, 1990.
- [68] Eric Joos and H Dieter Zeh. The emergence of classical properties through interaction with the environment. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 59(2) :223–243, 1985.

- [69] Christophe Chipot. Les méthodes numériques de la dynamique moléculaire. Nancy : UMR, 7565, 2003.
- [70] Dennis C Rapaport and Dennis C Rapaport Rapaport. The art of molecular dynamics simulation. Cambridge university press, 2004.
- [71] BJ Alder and TEf Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. The Journal of chemical physics, 27(5) :1208–1209, 1957.
- [72] Berni J Alder and T E Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. The Journal of Chemical Physics, 31(2) :459–466, 1959.
- [73] BJ Alder and TE Wainwright. Studies in molecular dynamics. ii. behavior of a small number of elastic spheres. The Journal of Chemical Physics, 33(5) :1439–1451, 1960.
- [74] A Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. Physical Review, 136(2A) :A405, 1964.
- [75] Aneesur Rahman and Frank H Stillinger. Molecular dynamics study of liquid water. The Journal of Chemical Physics, 55(7) :3336–3359, 1971.
- [76] Daan Frenkel and Berend Smit. Understanding molecular simulation : from algorithms to applications, volume 1. Elsevier, 2001.
- [77] M Born and Th von Kármán. On fluctuations in spatial grids. Physikalische Zeitschrift, 13(297-309) :18, 1912.
- [78] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. Computer simulation of liquids. Oxford university press, 2017.
- [79] Paul P Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. Annalen der physik, 369(3) :253–287, 1921.
- [80] L-V_ Woodcock. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. Chemical Physics Letters, 10(3) :257–261, 1971.
- [81] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. Molecular physics, 52(2) :255–268, 1984.
- [82] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. The Journal of chemical physics, 81(1) :511–519, 1984.
- [83] William G Hoover. Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions. Physical review A, 31(3) :1695, 1985.
- [84] Denis J Evans and Brad Lee Holian. The nose–hoover thermostat. The Journal of chemical physics, 83(8) :4069–4074, 1985.
- [85] Philippe H Hünenberger. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. In Advanced computer simulation, pages 105–149. Springer, 2005.

- [86] Victor Rühle. Berendsen and nose-hoover thermostats. Am. J. Phys, 2007.
- [87] Glenn J Martyna, Douglas J Tobias, and Michael L Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. The Journal of Chemical Physics, 101(5) :4177–4189, 1994.
- [88] M Griebel and J Hamaekers. Molecular dynamics simulations of the mechanical properties of polyethylene-carbon nanotube composites. Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology, 9 :409–454, 2005.
- [89] Mark E Tuckerman, José Alejandro, Roberto López-Rendón, Andrea L Jochim, and Glenn J Martyna. A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal–isobaric ensemble. Journal of Physics A : Mathematical and General, 39(19) :5629, 2006.
- [90] Loup Verlet. Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. Physical review, 159(1) :98, 1967.
- [91] Peter Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. Annalen der Physik, 344(14) :789–839, 1912.
- [92] Anthony B Costa. Introduction à la modélisation moléculaire. Formation Continue CNRS, 2003.
- [93] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of computational physics, 117(1) :1–19, 1995.
- [94] Costa Anthony. B., "LAMMPS-HESSIAN" Package Version 0.0.3. <http://bitbucket.org/numericalsolutions/lammps-hessian>, 2016.
- [95] MF Ashby. Materials selection in mechanical design. pergamonpress, 1992.
- [96] Laurent Brochard, Sabri Souguir, and Karam Sab. Scaling of brittle failure : strength versus toughness. International Journal of Fracture, 210(1-2) :153–166, 2018.
- [97] R Thomson. In ehrenreich h. & turnbull d.(eds.) solid state physics, vol. 39, 1, 1986.
- [98] Leonid I Slepyan. Models and phenomena in fracture mechanics. foundations of engineering mechanics, 2002.
- [99] MBAUOT Marder and Steve Gross. Origin of crack tip instabilities. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 43(1) :1–48, 1995.
- [100] Robb Thomson, SJ Zhou, AE Carlsson, and VK Tewary. Lattice imperfections studied by use of lattice green's functions. Physical Review B, 46(17) :10613, 1992.
- [101] Leonid Pechenik, Herbert Levine, and David A Kessler. Steady-state mode i cracks in a viscoelastic triangular lattice. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 50(3) :583–613, 2002.

- [102] Laurent Brochard, György Hantal, Hadrien Laubie, Franz-Joseph Ulm, and Roland JM Pellenq. Capturing material toughness by molecular simulation : accounting for large yielding effects and limits. International Journal of Fracture, 194(2) :149–167, 2015.
- [103] Laurent Brochard, Ignacio G Tejada, and Karam Sab. From yield to fracture, failure initiation captured by molecular simulation. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 95 :632–646, 2016.
- [104] BL Karihaloo, J Wang, and M Grzybowski. Doubly periodic arrays of bridged cracks and short fibre-reinforced cementitious composites. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 44(10) :1565–1586, 1996.
- [105] Philip M Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. Physical Review, 34(1) :57, 1929.
- [106] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 306(5696) :666–669, 2004.
- [107] Joaquín Fernández-Rossier, JJ Palacios, and L Brey. Electronic structure of gated graphene and graphene ribbons. Physical Review B, 75(20) :205441, 2007.
- [108] Huisheng Zhang, Tong Zhou, Guofeng Xie, Juexian Cao, and Zhongqin Yang. Thermal transport in folded zigzag and armchair graphene nanoribbons. Applied Physics Letters, 104(24) :241908, 2014.
- [109] Kin Fai Mak, Matthew Y Sfeir, Yang Wu, Chun Hung Lui, James A Misewich, and Tony F Heinz. Measurement of the optical conductivity of graphene. Physical review letters, 101(19) :196405, 2008.
- [110] Guoxin Cao. Atomistic studies of mechanical properties of graphene. Polymers, 6(9) :2404–2432, 2014.
- [111] KS Novoselov. Nobel lecture : Graphene : Materials in the flatland. Reviews of Modern Physics, 83(3) :837, 2011.
- [112] Changyao Chen, Sami Rosenblatt, Kirill I Bolotin, William Kalb, Philip Kim, Ioannis Kymissis, Horst L Stormer, Tony F Heinz, and James Hone. Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout. Nature nanotechnology, 4(12) :861, 2009.
- [113] Jeremy T Robinson, Maxim Zalalutdinov, Jeffrey W Baldwin, Eric S Snow, Zhongqing Wei, Paul Sheehan, and Brian H Houston. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. Nano letters, 8(10) :3441–3445, 2008.
- [114] J Scott Bunch, Arend M Van Der Zande, Scott S Verbridge, Ian W Frank, David M Tanenbaum, Jeevak M Parpia, Harold G Craighead, and Paul L McEuen. Electromechanical resonators from graphene sheets. Science, 315(5811) :490–493, 2007.

- [115] Antoine Reserbat-Plantey, Laëtitia Marty, Olivier Arcizet, Nedjma Bendiab, and Vincent Bouchiat. A local optical probe for measuring motion and stress in a nanoelectromechanical system. *Nature nanotechnology*, 7(3) :151, 2012.
- [116] Sasha Stankovich, Dmitriy A Dikin, Geoffrey HB Dommett, Kevin M Kohlhaas, Eric J Zimney, Eric A Stach, Richard D Piner, SonBinh T Nguyen, and Rodney S Ruoff. Graphene-based composite materials. *nature*, 442(7100) :282, 2006.
- [117] T Ramanathan, AA Abdala, S Stankovich, DA Dikin, M Herrera-Alonso, RD Piner, DH Adamson, HC Schniepp, XRRS Chen, RS Ruoff, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology*, 3(6) :327, 2008.
- [118] Mohammed A Rafiee, Javad Rafiee, Iti Srivastava, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu, and Nikhil Koratkar. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *small*, 6(2) :179–183, 2010.
- [119] Varrla Eswaraiah, Krishnan Balasubramaniam, and Sundara Ramaprabhu. One-pot synthesis of conducting graphene–polymer composites and their strain sensing application. *Nanoscale*, 4(4) :1258–1262, 2012.
- [120] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887) :385–388, 2008.
- [121] Peng Zhang, Lulu Ma, Feifei Fan, Zhi Zeng, Cheng Peng, Phillip E Loya, Zheng Liu, Yongji Gong, Jiangnan Zhang, Xingxiang Zhang, et al. Fracture toughness of graphene. *Nature communications*, 5 :3782, 2014.
- [122] Teng Zhang, Xiaoyan Li, and Huajian Gao. Fracture of graphene : a review. *International Journal of Fracture*, 196(1-2) :1–31, 2015.
- [123] JR Klepaczko and G Pluvinage. Ténacité d’aciers de construction à différentes températures et vitesse de chargement. *Le Journal de Physique Colloques*, 46(C5) :C5–145, 1985.
- [124] Donald W Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical review B*, 42(15) :9458, 1990.
- [125] Steven J Stuart, Alan B Tutein, and Judith A Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, 112(14) :6472–6486, 2000.
- [126] G Rajasekaran, Rajesh Kumar, and Avinash Parashar. Tersoff potential with improved accuracy for simulating graphene in molecular dynamics environment. *Materials Research Express*, 3(3) :035011, 2016.
- [127] Benjamin D Jensen, Kristopher E Wise, and Gregory M Odegard. Simulation of the elastic and ultimate tensile properties of diamond, graphene, carbon nanotubes, and

- amorphous carbon using a revised reaxff parametrization. The Journal of Physical Chemistry A, 119(37) :9710–9721, 2015.
- [128] T Belytschko, SP Xiao, GC Schatz, and RS Ruoff. Atomistic simulations of nanotube fracture. Physical Review B, 65(23) :235430, 2002.
- [129] JH Los and A Fasolino. Intrinsic long-range bond-order potential for carbon : Performance in monte carlo simulations of graphitization. Physical Review B, 68(2) :024107, 2003.
- [130] Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. Journal of Physics : Condensed Matter, 14(4) :783, 2002.
- [131] GC Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. Physical Review B, 31(10) :6184, 1985.
- [132] Zhonghua Ni, Hao Bu, Min Zou, Hong Yi, Kedong Bi, and Yunfei Chen. Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics. Physica B : Condensed Matter, 405(5) :1301–1306, 2010.
- [133] Fang Liu, Pingbing Ming, and Ju Li. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. Physical Review B, 76(6) :064120, 2007.
- [134] Elena Konstantinova, Sócrates O Dantas, and Paulo MVB Barone. Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes. Physical Review B, 74(3) :035417, 2006.
- [135] H Zhao, K Min, and NR Aluru. Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension. Nano letters, 9(8) :3012–3015, 2009.
- [136] Xiaoding Wei, Benjamin Fragneaud, Chris A Marianetti, and Jeffrey W Kysar. Non-linear elastic behavior of graphene : Ab initio calculations to continuum description. Physical Review B, 80(20) :205407, 2009.
- [137] Gregory Van Lier, Christian Van Alsenoy, Vic Van Doren, and Paul Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. Chemical Physics Letters, 326(1-2) :181–185, 2000.
- [138] Konstantin N Kudin, Gustavo E Scuseria, and Boris I Yakobson. C 2 f, bn, and c nanoshell elasticity from ab initio computations. Physical Review B, 64(23) :235406, 2001.
- [139] Chris A Marianetti and Hannah G Yevick. Failure mechanisms of graphene under tension. Physical review letters, 105(24) :245502, 2010.
- [140] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, and Hyeonsik Cheong. Estimation of young’s modulus of graphene by raman spectroscopy. Nano letters, 12(9) :4444–4448, 2012.

- [141] Emiliano Cadelano, Pier Luca Palla, Stefano Giordano, and Luciano Colombo. Nonlinear elasticity of monolayer graphene. Physical review letters, 102(23) :235502, 2009.
- [142] Bao WenXing, Zhu ChangChun, and Cui WanZhao. Simulation of young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics. Physica B : Condensed Matter, 352(1-4) :156–163, 2004.
- [143] Qiang Lu and Rui Huang. Nonlinear mechanics of single-atomic-layer graphene sheets. International Journal of Applied Mechanics, 1(03) :443–467, 2009.
- [144] Qiang Lu, Wei Gao, and Rui Huang. Atomistic simulation and continuum modeling of graphene nanoribbons under uniaxial tension. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 19(5) :054006, 2011.
- [145] Yongping Zheng, Ning Wei, Zheyong Fan, Lanqing Xu, and Zhigao Huang. Mechanical properties of grafold : a demonstration of strengthened graphene. Nanotechnology, 22(40) :405701, 2011.
- [146] Qing-Xiang Pei, Yong-Wei Zhang, and Vivek B Shenoy. Mechanical properties of methyl functionalized graphene : a molecular dynamics study. Nanotechnology, 21(11) :115709, 2010.
- [147] YY Zhang, QX Pei, and CM Wang. Mechanical properties of graphynes under tension : a molecular dynamics study. Applied Physics Letters, 101(8) :081909, 2012.
- [148] QX Pei, YW Zhang, and VB Shenoy. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. Carbon, 48(3) :898–904, 2010.
- [149] Tienchong Chang and Huajian Gao. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 51(6) :1059–1074, 2003.
- [150] Meo Michele and Rossi Marco. Prediction of young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. Composites Science and Technology, 66(11) :1597–1605, 2006.
- [151] Jacob M Wernik and Shaker A Meguid. Atomistic-based continuum modeling of the nonlinear behavior of carbon nanotubes. Acta Mechanica, 212(1-2) :167–179, 2010.
- [152] CD Reddy, S Rajendran, and KM Liew. Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene. Nanotechnology, 17(3) :864, 2006.
- [153] Benjamin D Jensen, Kristopher E Wise, and Gregory M Odegard. The effect of time step, thermostat, and strain rate on reaxff simulations of mechanical failure in diamond, graphene, and carbon nanotube. Journal of computational chemistry, 36(21) :1587–1596, 2015.
- [154] KV Zakharchenko, MI Katsnelson, and Annalisa Fasolino. Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation. Physical review letters, 102(4) :046808, 2009.

- [155] Bin Zhang, Lanjv Mei, and Haifeng Xiao. Nanofracture in graphene under complex mechanical stresses. Applied Physics Letters, 101(12) :121915, 2012.
- [156] Andrey Omeltchenko, Jin Yu, Rajiv K Kalia, and Priya Vashishta. Crack front propagation and fracture in a graphite sheet : a molecular-dynamics study on parallel computers. Physical review letters, 78(11) :2148, 1997.
- [157] Jihoon Han, Dongwoo Sohn, Wanchuck Woo, and Dong-Kyu Kim. Molecular dynamics study of fracture toughness and trans-intergranular transition in bi-crystalline graphene. Computational Materials Science, 129 :323–331, 2017.
- [158] MAN Dewapriya, RKND Rajapakse, and AS Phani. Atomistic and continuum modeling of temperature-dependent fracture of graphene. International Journal of Fracture, 187(2) :199–212, 2014.
- [159] Sulin Zhang, Ting Zhu, and Ted Belytschko. Atomistic and multiscale analyses of brittle fracture in crystal lattices. Physical Review B, 76(9) :094114, 2007.
- [160] Mei Xu, Alireza Tabarraei, Jeffrey T Paci, Jay Oswald, and Ted Belytschko. A coupled quantum/continuum mechanics study of graphene fracture. International journal of fracture, 173(2) :163–173, 2012.
- [161] R1 Hill. A general theory of uniqueness and stability in elastic-plastic solids. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 6(3) :236–249, 1958.
- [162] N Triantafyllidis and S Bardenhagen. The influence of scale size on the stability of periodic solids and the role of associated higher order gradient continuum models. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 44(11) :1891–1928, 1996.
- [163] Jacques Hadamard. LECONS SUR UN PROPAGATION DES ONDES. 1903.
- [164] Tracy Y Thomas. Plastic Flow and Fracture in Solids by Tracy Y Thomas, volume 2. Elsevier, 1961.
- [165] Rodney Hill. Acceleration waves in solids. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 10(1) :1–16, 1962.
- [166] Jean Mandel. Conditions de stabilité et postulat de drucker. In Rheology and Soil Mechanics/Rhéologie et Mécanique des Sols, pages 58–68. Springer, 1966.
- [167] Scott Bardenhagen and Nicolas Triantafyllidis. Derivation of higher order gradient continuum theories in 2, 3-d non-linear elasticity from periodic lattice models. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 42(1) :111–139, 1994.
- [168] Elias C Aifantis. On the microstructural origin of certain inelastic models. Journal of Engineering Materials and technology, 106(4) :326–330, 1984.
- [169] Bernard D Coleman. Necking and drawing in polymeric fibers under tension. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 83(2) :115–137, 1983.

- [170] Nicolas Triantafyllidis and Elias C Aifantis. A gradient approach to localization of deformation. i. hyperelastic materials. Journal of Elasticity, 16(3) :225–237, 1986.
- [171] Nicolas Triantafyllidis and Ralf Peek. On stability and the worst imperfection shape in solids with nearly simultaneous eigenmodes. International Journal of Solids and Structures, 29(18) :2281–2299, 1992.
- [172] Nicolas Triantafyllidis and William C Schnaidt. Comparison of microscopic and macroscopic instabilities in a class of two-dimensional periodic composites. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 41(9) :1533–1565, 1993.
- [173] A Menzel and P Steinmann. A theoretical and computational framework for anisotropic continuum damage mechanics at large strains. International Journal of Solids and Structures, 38(52) :9505–9523, 2001.
- [174] Attila Askar. Lattice dynamical foundations of continuum theories : elasticity, piezoelectricity, viscoelasticity, plasticity. World Scientific, 1985.
- [175] Isaak Abramovich Kunin. Elastic media with microstructure I : one-dimensional models, volume 26. Springer Science & Business Media, 2012.
- [176] Raymond David Mindlin. Second gradient of strain and surface-tension in linear elasticity. International Journal of Solids and Structures, 1(4) :417–438, 1965.
- [177] RA Toupin and DC Gazis. Surface effects and initial stress in continuum and lattice models of elastic crystals. In Lattice Dynamics, pages 597–605. Elsevier, 1965.
- [178] Max Born and Kun Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon press, 1954.
- [179] Jerome Harris Weiner. Statistical mechanics of elasticity. Courier Corporation, 2012.
- [180] Frederick Milstein and Rodney Hill. Theoretical properties of cubic crystals at arbitrary pressure-i. density and bulk modulus. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 25(6) :457–477, 1977.
- [181] Frederick Milstein and Rodney Hill. Theoretical properties of cubic crystals at arbitrary pressure-ii. shear moduli. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 26(4) :213–239, 1978.
- [182] Frederick Milstein and Rodney Hill. Theoretical properties of cubic crystals at arbitrary pressure-iii. stability. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 27(3) :255–279, 1979.
- [183] Nicolas Triantafyllidis and S Bardenhagen. On higher order gradient continuum theories in 1-d nonlinear elasticity. derivation from and comparison to the corresponding discrete models. Journal of Elasticity, 33(3) :259–293, 1993.

- [184] N Triantafyllidis and MW Schraad. Onset of failure in aluminum honeycombs under general in-plane loading. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 46(6) :1089–1124, 1998.
- [185] Christelle Combescure, Pierre Henry, and Ryan S Elliott. Post-bifurcation and stability of a finitely strained hexagonal honeycomb subjected to equi-biaxial in-plane loading. International Journal of Solids and Structures, 88 :296–318, 2016.
- [186] Takayuki Kitamura, Yoshitaka Umeno, and Nagatomo Tsuji. Analytical evaluation of unstable deformation criterion of atomic structure and its application to nanostructure. Computational Materials Science, 29(4) :499–510, 2004.
- [187] Vladimir Dailidonis, Valery Ilyin, Pankaj Mishra, and Itamar Procaccia. Consequences of disorder on the stability of amorphous solids. Physical Review B, 92(9) :094105, 2015.
- [188] JW Morris Jr and CR Krenn. The internal stability of an elastic solid. Philosophical Magazine A, 80(12) :2827–2840, 2000.
- [189] Vladimir Dailidonis, Valery Ilyin, Pankaj Mishra, and Itamar Procaccia. Mechanical properties and plasticity of a model glass loaded under stress control. Physical Review E, 90(5) :052402, 2014.
- [190] Dennis L Malandro and Daniel J Lacks. Relationships of shear-induced changes in the potential energy landscape to the mechanical properties of ductile glasses. The Journal of chemical physics, 110(9) :4593–4601, 1999.
- [191] Gerard Gagnon, Jaqunda Patton, and Daniel J Lacks. Energy landscape view of fracture and avalanches in disordered materials. Physical Review E, 64(5) :051508, 2001.
- [192] Rodrigue Desmorat, Fabrice Gatuingt, and Frédéric Ragueneau. Nonlocal anisotropic damage model and related computational aspects for quasi-brittle materials. Engineering Fracture Mechanics, 74(10) :1539–1560, 2007.
- [193] Martin Genet, Lionel Marcin, and Pierre Ladeveze. On structural computations until fracture based on an anisotropic and unilateral damage theory. International Journal of Damage Mechanics, 23(4) :483–506, 2014.
- [194] Zdeněk P Bažant and Yunping Xi. Statistical size effect in quasi-brittle structures : Ii. nonlocal theory. Journal of engineering Mechanics, 117(11) :2623–2640, 1991.
- [195] Zdeněk P Bažant. Scaling theory for quasibrittle structural failure. Proceedings of the National Academy of Sciences, 101(37) :13400–13407, 2004.
- [196] Zdeněk P Bažant, Jia-Liang Le, and Martin Z Bazant. Scaling of strength and lifetime probability distributions of quasibrittle structures based on atomistic fracture mechanics. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(28) :11484–11489, 2009.

- [197] Zdeněk P Bažant and Sze-Dai Pang. Activation energy based extreme value statistics and size effect in brittle and quasibrittle fracture. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 55(1) :91–131, 2007.
- [198] Jia-Liang Le, Zdeněk P Bažant, and Martin Z Bazant. Unified nano-mechanics based probabilistic theory of quasibrittle and brittle structures : I. strength, static crack growth, lifetime and scaling. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 59(7) :1291–1321, 2011.
- [199] SN Zhurkov. Kinetic concept of the strength of solids. International Journal of Fracture, 26(4) :295–307, 1984.
- [200] Svante Arrhenius. Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren. Zeitschrift für physikalische Chemie, 4(1) :226–248, 1889.
- [201] AS Argon. Plastic deformation in metallic glasses. Acta metallurgica, 27(1) :47–58, 1979.
- [202] WL Johnson and Konrad Samwer. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(t/t_g)^{2/3}$ temperature dependence. Physical review letters, 95(19) :195501, 2005.
- [203] Christopher A Schuh, Todd C Hufnagel, and Upadrasta Ramamurty. Mechanical behavior of amorphous alloys. Acta Materialia, 55(12) :4067–4109, 2007.
- [204] Ratul Dasgupta, Ashwin Joy, HGE Hentschel, and Itamar Procaccia. Derivation of the johnson-samwer $t^{2/3}$ temperature dependence of the yield strain in metallic glasses. Physical Review B, 87(2) :020101, 2013.
- [205] Ting Zhu, Ju Li, Amit Samanta, Austin Leach, and Ken Gall. Temperature and strain-rate dependence of surface dislocation nucleation. Physical Review Letters, 100(2) :025502, 2008.
- [206] Chenyu Wei, Kyeongjae Cho, and Deepak Srivastava. Tensile strength of carbon nanotubes under realistic temperature and strain rate. Physical Review B, 67(11) :115407, 2003.
- [207] Traian Dumitrica, Ming Hua, and Boris I Yakobson. Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(16) :6105–6109, 2006.
- [208] VA Petrov and AN Orlov. Contribution of thermal fluctuations to the scattering and the gauge effect of longevity. International Journal of Fracture, 11(5) :881–886, 1975.
- [209] VA Petrov and Ao N Orlov. Statistical kinetics of thermally activated fracture. International Journal of Fracture, 12(2) :231–238, 1976.
- [210] Alberto Carpinteri. Scaling laws and renormalization groups for strength and toughness of disordered materials. International Journal of solids and structures, 31(3) :291–302, 1994.

- [211] Alberto Carpinteri and Nicola Pugno. Are scaling laws on strength of solids related to mechanics or to geometry? Nature materials, 4(6) :421, 2005.
- [212] Zdeněk P Bažant. Scaling laws in mechanics of failure. Journal of Engineering Mechanics, 119(9) :1828–1844, 1993.
- [213] Zdenek P Bazant and Er-Ping Chen. Scaling of structural failure. Applied Mechanics Reviews, 50(10) :593–627, 1997.
- [214] AI Slutsker. Atomic-level fluctuation mechanism of the fracture of solids (computer simulation studies). Physics of the Solid State, 47(5) :801–811, 2005.
- [215] Frédéric Legoll, Mitchell Luskin, and Richard Moeckel. Non-ergodicity of the nosé–hoover thermostatted harmonic oscillator. Archive for rational mechanics and analysis, 184(3) :449–463, 2007.
- [216] Nouri Levy and James R Rice. Local heating by plastic deformation at a crack tip. Technical report, BROWN UNIV PROVIDENCE RI DIV OF ENGINEERING, 1968.
- [217] Alan T Zehnder and Ares J Rosakis. On the temperature distribution at the vicinity of dynamically propagating cracks in 4340 steel. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 39(3) :385–415, 1991.
- [218] Katharine M Flores and Reinhold H Dauskardt. Enhanced toughness due to stable crack tip damage zones in bulk metallic glass. Scripta materialia, 41(9) :937–943, 1999.
- [219] Laurent Ponson, Daniel Bonamy, and Luc Barbier. Cleaved surface of i- al pd mn quasicrystals : Influence of the local temperature elevation at the crack tip on the fracture surface roughness. Physical Review B, 74(18) :184205, 2006.
- [220] G Wang, KC Chan, XH Xu, and WH Wang. Instability of crack propagation in brittle bulk metallic glass. Acta Materialia, 56(19) :5845–5860, 2008.
- [221] JH Los, KV Zakharchenko, MI Katsnelson, and Annalisa Fasolino. Melting temperature of graphene. Physical Review B, 91(4) :045415, 2015.
- [222] Kostyantyn V Zakharchenko, Annalisa Fasolino, JH Los, and MI Katsnelson. Melting of graphene : from two to one dimension. Journal of Physics : Condensed Matter, 23(20) :202202, 2011.
- [223] Hessam Yazdani and Kianoosh Hatami. Failure criterion for graphene in biaxial loading - a molecular dynamics study. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 23(6) :065004, 2015.
- [224] H Zhao and NR Aluru. Temperature and strain-rate dependent fracture strength of graphene. Journal of Applied Physics, 108(6) :064321, 2010.
- [225] MAN Dewapriya, A Srikantha Phani, and RKND Rajapakse. Influence of temperature and free edges on the mechanical properties of graphene. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 21(6) :065017, 2013.

- [226] A Mattoni, Luciano Colombo, and F Cleri. Atomic scale origin of crack resistance in brittle fracture. Physical review letters, 95(11) :115501, 2005.
- [227] Teng Zhang, Xiaoyan Li, Sara Kadkhodaei, and Huajian Gao. Flaw insensitive fracture in nanocrystalline graphene. Nano letters, 12(9) :4605–4610, 2012.
- [228] Hanqing Yin, H Jerry Qi, Feifei Fan, Ting Zhu, Baolin Wang, and Yujie Wei. Griffith criterion for brittle fracture in graphene. Nano letters, 15(3) :1918–1924, 2015.
- [229] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. Physical review letters, 97(21) :216803, 2006.
- [230] Kyle A Ritter and Joseph W Lyding. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. Nature materials, 8(3) :235, 2009.
- [231] VB Shenoy, CD Reddy, A Ramasubramaniam, and YW Zhang. Edge-stress-induced warping of graphene sheets and nanoribbons. Physical review letters, 101(24) :245501, 2008.
- [232] CD Reddy, A Ramasubramaniam, VB Shenoy, and Yong-Wei Zhang. Edge elastic properties of defect-free single-layer graphene sheets. Applied Physics Letters, 94(10) :101904, 2009.
- [233] Qiang Lu and Rui Huang. Excess energy and deformation along free edges of graphene nanoribbons. Physical Review B, 81(15) :155410, 2010.
- [234] Qiang Lu and Rui Huang. Effect of edge structures on elastic modulus and fracture of graphene nanoribbons under uniaxial tension. arXiv preprint arXiv :1007.3298, 2010.
- [235] Jannik C Meyer, Andre K Geim, Mikhail I Katsnelson, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, and Siegmund Roth. The structure of suspended graphene sheets. Nature, 446(7131) :60, 2007.
- [236] Dominik Kramer and Jörg Weissmüller. A note on surface stress and surface tension and their interrelation via shuttleworth’s equation and the lippmann equation. Surface Science, 601(14) :3042–3051, 2007.
- [237] Ro Shuttleworth. The surface tension of solids. Proceedings of the physical society. Section A, 63(5) :444, 1950.
- [238] Robert C Cammarata. Surface and interface stress effects in thin films. Progress in surface science, 46(1) :1–38, 1994.
- [239] Ksenia V Bets and Boris I Yakobson. Spontaneous twist and intrinsic instabilities of pristine graphene nanoribbons. Nano Research, 2(2) :161–166, 2009.
- [240] Bing Huang, Miao Liu, Ninghai Su, Jian Wu, Wenhui Duan, Bing-lin Gu, and Feng Liu. Quantum manifestations of graphene edge stress and edge instability : A first-principles study. Physical review letters, 102(16) :166404, 2009.

- [241] Sukky Jun. Density-functional study of edge stress in graphene. Physical Review B, 78(7) :073405, 2008.
- [242] Nejib Hadda, François Nicot, Luc Sibille, Farhang Radjai, Antoinette Tordesillas, and Félix Darve. A multiscale description of failure in granular materials. In AIP Conference Proceedings, volume 1542, pages 585–588. AIP, 2013.
- [243] Eugene D Shchukin. Physical–chemical mechanics in the studies of peter a. rehbinder and his school. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 149(1-3) :529–537, 1999.