



**HAL**  
open science

# Fragilisation du cuivre par le mercure liquide : étude expérimentale et numérique

Julien Colombeau

► **To cite this version:**

Julien Colombeau. Fragilisation du cuivre par le mercure liquide : étude expérimentale et numérique. Autre. Ecole Centrale Paris, 2014. Français. NNT : 2014ECAP0026 . tel-01127115

**HAL Id: tel-01127115**

**<https://theses.hal.science/tel-01127115v1>**

Submitted on 7 Mar 2015

**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.



ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURE  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »

**THÈSE**  
présentée par

**Julien COLOMBEAU**

pour l'obtention du  
**GRADE DE DOCTEUR**

Spécialité : Physique des Matériaux  
Laboratoires d'accueil : MSSMat et LGPM

## **Fragilisation du cuivre par le mercure liquide : étude expérimentale et numérique**

soutenue le 7 mars 2014

devant un jury composé de :

Mr. Vassilis PONTIKIS (CEA)  
Mr. Alexandre LEGRIS (UMET)  
Mr. Pietro CORTONA (SPMS)  
Mr. Olivier HARDOUIN DUPARC (LSI)  
Mr. François WILLAIME (CEA)  
Mr. Thierry AUGER (CNRS)  
Mme. Marie-Laurence GIORGI (LGPM)



# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 La fragilisation par les métaux liquides</b>	<b>5</b>
1.1 La fragilisation par les métaux liquide . . . . .	7
1.1.1 Définitions et propriétés . . . . .	7
1.1.1.1 Définition . . . . .	7
1.1.1.2 Propriétés de base . . . . .	7
1.1.2 Conditions d'apparition et paramètres influents . . . . .	8
1.1.3 Paramètres influents . . . . .	10
1.1.3.1 Température et vitesse de déformation . . . . .	10
1.1.3.2 Microstructure du métal solide . . . . .	11
1.1.3.3 Natures relatives des atomes . . . . .	12
1.1.4 Les modèles de FML . . . . .	13
1.1.4.1 Modèle SJWK ( <i>Stoloff, Johnson, Westwood et Kamdar</i> ) . . . . .	13
1.1.4.2 Modèle de Lynch . . . . .	15
1.1.4.3 Modèle de Robertson et Glickman . . . . .	16
1.1.4.4 Modèle de Kristhal et Gordon . . . . .	17
1.1.4.5 Le mouillage aux joints de grains . . . . .	18
1.1.4.6 Le modèle de Rice et Wang . . . . .	20
1.2 Les modèles atomiques et le calcul ab-initio . . . . .	21
1.2.1 Les processus de fragilisation . . . . .	21
1.2.1.1 Fragilisation par effet de taille . . . . .	22
1.2.1.2 Fragilisation par effet électronique : affaiblissement des liaisons atomiques . . . . .	23

1.2.1.3	Fragilisation par effet électronique : durcissement des liaisons atomiques . . . . .	25
1.3	Le cuivre et le mercure dans la FML . . . . .	27
1.3.1	Le système cuivre/mercure . . . . .	27
1.3.2	Les couples métal solide/mercure et cuivre/métal liquide . . . . .	28
1.3.2.1	Le système laiton/mercure . . . . .	28
1.3.2.2	Le cuivre . . . . .	30
1.3.2.3	Le mercure . . . . .	31
	Bibliographie . . . . .	32
<b>Partie expérimentale : Introduction</b>		<b>35</b>
	Bibliographie . . . . .	37
<b>2</b>	<b>Mise en évidence et quantification de la fragilisation du cuivre par le mercure liquide.</b>	<b>39</b>
2.1	Essais de fragilisation . . . . .	40
2.1.1	Description des matériaux . . . . .	40
2.1.1.1	Cuivre OFHC . . . . .	40
2.1.1.2	Mercure, bismuth et sodium . . . . .	41
2.1.2	Dispositif expérimental . . . . .	41
2.1.2.1	Description des éprouvettes . . . . .	41
2.1.2.2	Mouillage des éprouvettes . . . . .	43
2.1.2.3	Déroulement des essais . . . . .	44
2.2	Résultats . . . . .	46
2.2.1	Analyse des courbes force/déplacement . . . . .	46
2.2.2	Résistance à la rupture : Courbe $J - \Delta a$ . . . . .	48
2.2.3	Analyse fractographique . . . . .	52
2.3	Discussion . . . . .	55
	Bibliographie . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Les joints <math>\Sigma 3</math> et la FML : expériences.</b>	<b>59</b>
3.1	Introduction . . . . .	60
3.2	Ingénierie des joints de grains . . . . .	61
3.3	Expériences : ingénierie des joints de grains et FML . . . . .	66
3.3.1	Matériaux . . . . .	66
3.3.2	Traitement du cuivre . . . . .	66
3.3.2.1	Caractérisation de l'état de réception . . . . .	66
3.3.2.2	Recuit . . . . .	69
3.3.2.3	Cycles déformation/recuit . . . . .	69
3.3.3	Dispositif experimental . . . . .	72
3.3.4	Résultats . . . . .	74

3.3.4.1	Courbes force/déplacement . . . . .	74
3.3.4.2	Chemin de fissuration . . . . .	79
3.4	Conclusion et discussion . . . . .	84
	Bibliographie . . . . .	85
<b>Calculs ab-initio : Introduction</b>		<b>86</b>
<b>4</b>	<b>Calculs préliminaires</b>	<b>89</b>
4.1	Introduction . . . . .	91
4.2	Le calcul DFT . . . . .	92
4.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	92
4.2.1.1	Principe . . . . .	92
4.2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	93
4.2.1.3	Formalisme . . . . .	93
4.2.2	Fonctionnelle d'échange et corrélation . . . . .	95
4.2.2.1	Approche LDA . . . . .	95
4.2.2.2	Approche GGA . . . . .	96
4.2.3	Code de calcul : VASP . . . . .	97
4.2.4	Paramètres de convergence . . . . .	97
4.2.4.1	Discrétisation de l'espace réciproque : k-point . . . . .	98
4.2.4.2	Décomposition des ondes planes : cutoff . . . . .	99
4.3	Propriétés du cuivre et du mercure par calcul DFT . . . . .	100
4.3.1	Cas du cuivre . . . . .	100
4.3.1.1	Phase Cristalline . . . . .	100
4.3.1.2	Surface de cuivre . . . . .	101
4.3.2	Cas du mercure . . . . .	103
4.3.3	Choix de la fonctionnelle . . . . .	106
4.4	Modélisation d'un liquide . . . . .	108
4.4.1	Introduction . . . . .	108
4.4.2	Méthode numérique . . . . .	109
4.4.2.1	Stratégie . . . . .	109
4.4.2.2	Dynamique moléculaire Ab-Initio . . . . .	111
4.4.2.3	Fonction de corrélation de paires . . . . .	112
	Bibliographie . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Adsorption, interfaces solide/liquide et mouillage</b>	<b>117</b>
5.1	Introduction . . . . .	119
5.2	Généralités sur le phénomène de mouillage . . . . .	121
5.3	Adsorption de Hg sur Cu(100), Cu(210) et Cu(111) . . . . .	124
5.3.1	Introduction . . . . .	124
5.3.1.1	Paramètres de calcul . . . . .	124

5.3.1.2	Adsorption et calcul DFT	125
5.3.2	Hg sur Cu(100)	129
5.3.2.1	Choix de la cellule	129
5.3.2.2	Sites d'adsorption	130
5.3.2.3	Structures d'adsorption en fonction de $\Theta$	131
5.3.2.4	Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$	132
5.3.2.5	Énergies de surface en fonction de $\Theta$	135
5.3.2.6	Conclusion	136
5.3.3	Hg sur Cu(210)	137
5.3.3.1	Choix de la cellule	137
5.3.3.2	Sites d'adsorption	138
5.3.3.3	Structures d'adsorption en fonction de $\Theta$	139
5.3.3.4	Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$	139
5.3.3.5	Énergies de surface en fonction de $\Theta$	142
5.3.3.6	Conclusion	142
5.3.4	Hg sur Cu(111)	143
5.3.4.1	Choix de la cellule	143
5.3.4.2	Sites d'adsorption	144
5.3.4.3	Structures d'adsorption en fonction de $\Theta$	145
5.3.4.4	Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$	146
5.3.4.5	Énergies de surface en fonction de $\Theta$	146
5.3.4.6	Conclusion	148
5.3.5	Conclusions sur l'adsorption	148
5.4	Interface L/V	150
5.4.1	Modélisation du mercure liquide	150
5.4.1.1	Paramètres de calculs	150
5.4.1.2	Résultats	151
5.4.2	Énergie de surface $\gamma_{LV}$	157
5.4.2.1	Méthode numérique	157
5.4.2.2	Résultats	158
5.5	Interface Solide/Liquide	159
5.5.1	Introduction	159
5.5.2	Méthode numérique	160
5.5.2.1	Méthode générale	160
5.5.2.2	Correction de la pression	161
5.5.3	Résultats	162
5.5.3.1	Structure à l'interface S/L	162
5.5.3.2	Énergie de l'interface $\gamma_{SL}$	167
5.6	Synthèse et conclusion	170
	Bibliographie	172

<b>6</b>	<b>Les joints <math>\Sigma 3</math> et la FML : calculs</b>	<b>175</b>
6.1	Introduction . . . . .	177
6.2	Géométrie des joints $\Sigma 3$ et $\Sigma 5$ et détails de calculs . . . . .	180
6.2.1	Modélisation d'un joint de grains . . . . .	180
6.2.1.1	Méthode numérique . . . . .	180
6.2.1.2	Le modèle CSL . . . . .	180
6.2.2	Structure du joint $\Sigma 3(111) < 110 > 70, 52^\circ$ . . . . .	181
6.2.3	Structure du joint $\Sigma 5(012) < 100 > 36.87^\circ$ . . . . .	182
6.2.4	Caractéristiques des joints de grains . . . . .	184
6.2.4.1	Énergétique du joint de grains . . . . .	184
6.2.4.2	Énergie de rupture . . . . .	185
6.2.4.3	Géométrie et expansion du joint de grains . . . . .	185
6.3	Étude de la ségrégation dans les joints $\Sigma 3$ et $\Sigma 5$ . . . . .	188
6.3.1	Énergétique de la ségrégation . . . . .	188
6.3.1.1	Energie de ségrégation . . . . .	188
6.3.1.2	Dépendance de $E_{seg}$ à la concentration en mercure dans le joint $C_{jdg}^{Hg}$ . . . . .	190
6.3.1.3	Concentration du joint en mercure : modèle de McLean . . . . .	192
6.3.2	Les effets énergétiques de la ségrégation aux joints de grains . . . . .	194
6.3.2.1	Variation de $\gamma_{jdg}$ . . . . .	194
6.3.2.2	Énergie de rupture et ségrégation : modèle de Rice et Wang . . . . .	197
6.3.3	Les effets structurels de la ségrégation aux joints de grains . . . . .	200
6.3.3.1	Structure du joint . . . . .	200
6.3.3.2	Densité de charge électronique . . . . .	202
6.4	Mouillage aux joints de grains . . . . .	206
6.5	Tests de traction ab-initio . . . . .	210
6.5.1	Introduction . . . . .	210
6.5.2	Description de la cellule de calcul . . . . .	212
6.5.3	Résultats . . . . .	213
6.5.3.1	Courbes de traction . . . . .	213
6.5.3.2	Densité de charge électronique . . . . .	218
6.6	Conclusions . . . . .	220
	Bibliographie . . . . .	221
<b>7</b>	<b>Modèle non local de la FML : pression de disjonction</b>	<b>223</b>
7.1	Introduction et justification . . . . .	224
7.2	Modèle de zone cohésive . . . . .	225
7.2.1	Description du modèle . . . . .	225
7.2.2	Essais de traction ab-initio . . . . .	226
7.2.2.1	Loi de cohésion . . . . .	227
7.2.2.2	Énergie de cohésion . . . . .	230



7.2.2.3	Effet fragilisant du mercure liquide . . . . .	232
7.3	Force structurale . . . . .	233
7.3.1	Introduction . . . . .	233
7.3.2	Méthode numérique . . . . .	233
7.3.3	Résultats . . . . .	235
7.3.3.1	Forme analytique de la force structurale . . . . .	235
7.3.3.2	Prise en compte de $\Pi_y$ dans la FML . . . . .	237
7.4	Essais de FML en pression . . . . .	240
7.4.1	Dispositif expérimental . . . . .	240
7.4.2	Résultats . . . . .	240
	Bibliographie . . . . .	244
	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>245</b>
	<b>A Paramètres de calculs</b>	<b>249</b>
A.1	Maille cristalline . . . . .	249
A.2	Adsorption . . . . .	250
A.3	Dynamique moléculaire ab-initio . . . . .	251
A.4	Joints de grains . . . . .	251

# INTRODUCTION

Les métaux liquides constituent un élément particulièrement intéressant, voire indispensable, pour diverses applications industrielles. L'une des ces principales applications, justifiée par la très bonne conductivité thermique des métaux liquides, est leur utilisation comme caloporteur dans des systèmes de refroidissement, en particulier pour les centrales nucléaires. Dans ce cas, on parle essentiellement de sodium liquide, ou de l'eutectique plomb/bismuth. Dans un tout autre domaine, et de manière beaucoup plus anecdotique, on peut également parler de système de refroidissement de CPU (Central Process Unit) d'ordinateurs par l'eutectique sodium/potassium (*Danamics LMX Superleggera Cooler*)...

La galvanisation est également un procédé industriel, largement employé, faisant intervenir un métal liquide. Dans ce cas il s'agit de faire tremper une pièce métallique dans un bain de zinc liquide, afin de former une couche protectrice inoxydable.

Dans tous les cas, ces procédés impliquent un contact entre un métal liquide et un métal solide. La compréhension des interactions entre ces deux milieux est donc une nécessité.

Parmi les diverses interactions existantes entre un métal solide et un métal liquide, on peut observer, selon le couple métal solide/métal liquide considéré, une réduction des propriétés mécaniques du métal solide lorsque ce dernier est soumis à un effort en même temps qu'il est en contact avec le métal liquide. Dans ce cas, et en l'absence de réactions chimiques, on parle de *fragilisation par les métaux liquide*, ou *FML* en abrégé.

La FML est un phénomène néfaste, qui est donc susceptible d'apparaître dès lors qu'un métal liquide est mis au contact d'un métal solide. Malgré un travail de recherche important pour déterminer les phénomènes physiques et les processus conduisant à la fragilisation du métal solide, la FML reste encore aujourd'hui en partie inconnue, aussi bien à l'échelle atomique que macroscopique, et est difficilement prévisible pour un couple métal solide/métal liquide donné.

Ce travail de thèse est une étude de la FML dans le cadre du système cuivre/mercure.

Le choix de ce système sera justifié et discuté dans l'introduction de la partie expérimentale (chapitre 2) de ce manuscrit.

Il s'agit d'abord de caractériser expérimentalement la fragilisation du cuivre pur par le mercure liquide, ainsi que d'évaluer le rôle de certains joints de grains particuliers dans l'apparition et la sévérité du phénomène. En parallèle, une étude numérique à l'échelle atomique est menée dans le but de déterminer l'origine physique des différents comportements observés expérimentalement. Cette étude est essentiellement réalisée par calculs *ab-initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité), mais également, en tout dernier lieu, sur une description à plus grande échelle basées sur un modèle de zone cohésive.

Ce document est composé de sept chapitres. Il contient une partie expérimentale constituée des chapitres 2 et 3, et d'une partie numérique constituée des chapitres 4 à 7.

Le premier chapitre représente l'étude bibliographique *principale* de ce travail. Elle comporte une étude documentaire axée sur la fragilisation par les métaux liquides seulement. On trouvera dans le reste du document des bibliographies *secondaires*, dont l'inclusion dans le premier chapitre aurait conduit à alourdir et disperser l'étude bibliographique principale. Ces bibliographies secondaires se trouvent au début de chacun des chapitres suivants, hormis les chapitres 2 et 6, dont l'étude documentaire se réfère essentiellement à celle du chapitre 1.

Les chapitres 2 et 3 constituent la quasi-totalité de l'étude expérimentale menée durant cette thèse, à l'exception de la dernière partie du chapitre 7, qui expose également une investigation expérimentale de la FML.

Le chapitre 2 présente des essais mécaniques réalisés sur des éprouvette de type CT comportant un chevron, élaborées en cuivre OFHC, et fragilisées par du mercure liquide. Le rôle de cette étude est d'établir et de quantifier l'effet fragilisant du mercure liquide sur le cuivre pur. Nous y déterminons en particulier la résistance à la rupture (ténacité) du cuivre en présence ou non de mercure liquide.

Le chapitre 3 vise à déterminer le rôle des joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$  dans la fragilisation du cuivre par le mercure liquide. Nous procédons à des traitements du cuivre pas ingénierie des joints de grains afin de réaliser des éprouvettes contenant une forte proportion de joints de grains  $\Sigma 3$ , et desquelles nous pouvons déduire le rôle de ces joints de grains en particulier dans la FML.

Nous débutons la partie numérique par une introduction au calcul DFT, présentée dans le chapitre 4. Nous y exposons les principes théoriques de base, ainsi que certains principes de fonctionnement du code de calculs utilisé dans cette étude. Ce chapitre se poursuit par une étude préliminaire sur les propriétés cristallines du cuivre et du mercure, traités par calcul DFT à 0 K. Enfin, ce chapitre se termine par la présentation d'une méthode numérique dont le but est de modéliser, par calcul DFT, un liquide à 0 K.

L'objectif du chapitre 5 est de déterminer certaines grandeurs thermodynamiques utiles à l'application de modèles énergétiques de fragilisation. Nous y déterminons en particulier les énergies de surface du cuivre en fonction de l'adsorption d'atomes de mercure,  $\gamma_{SV}$ , ainsi que l'énergie d'interface solide/liquide pour le système cuivre/mercure,  $\gamma_{SL}$ . Nous complétons ce chapitre par une étude détaillée du mouillage du cuivre par le mercure liquide.

Le chapitre 6 est une étude numérique de la fragilisation des joints de grains de cuivre par des atomes de mercure. Nous y modélisons deux joints de grains issus du modèle CSL (*Coincident Site Lattice*), un  $\Sigma 3$  et un  $\Sigma 5$ . Une étude détaillée de leurs propriétés, en fonction de la quantité d'atomes de mercure ségrégués, est réalisée.

Nous présentons également dans ce chapitre l'application de deux modèles énergétiques de fragilisation, le modèle de Rice et Wang et le modèle du mouillage aux joints de grains. L'application de ces modèles repose en partie sur l'utilisation de grandeurs déterminées dans le chapitre 5. Nous terminons ce chapitre par la présentation d'essais de traction ab-initio, réalisés sur les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  contenant ou non des atomes de mercure. Ces essais permettent de quantifier l'effet de la présence d'atomes de mercure sur la cohésion de ces deux joints de grains.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons un modèle non local de la FML. Ce modèle s'appuie sur un modèle de zone cohésive, dont les différentes composantes sont alimentées par calcul DFT. En particulier, nous déterminons une force provenant de l'état de confinement du liquide en pointe de fissure, et ayant pour effet d'ouvrir la fissure. L'introduction de cette force dans le modèle produit une amélioration dans la comparaison des résultats expérimentaux et numériques.



# CHAPITRE

# 1

# LA FRAGILISATION PAR LES MÉTAUX LIQUIDES

## Sommaire

<b>1.1</b>	<b>La fragilisation par les métaux liquide . . . . .</b>	<b>7</b>
1.1.1	Définitions et propriétés . . . . .	7
1.1.1.1	Définition . . . . .	7
1.1.1.2	Propriétés de base . . . . .	7
1.1.2	Conditions d'apparition et paramètres influents . . . . .	8
1.1.3	Paramètres influents . . . . .	10
1.1.3.1	Température et vitesse de déformation . . . . .	10
1.1.3.2	Microstructure du métal solide . . . . .	11
1.1.3.3	Natures relatives des atomes . . . . .	12
1.1.4	Les modèles de FML . . . . .	13
1.1.4.1	Modèle SJWK ( <i>Stoloff, Johnson, Westwood et Kamdar</i> ) . . . . .	13
1.1.4.2	Modèle de Lynch . . . . .	15
1.1.4.3	Modèle de Robertson et Glickman . . . . .	16
1.1.4.4	Modèle de Kristhal et Gordon . . . . .	17
1.1.4.5	Le mouillage aux joints de grains . . . . .	18
1.1.4.6	Le modèle de Rice et Wang . . . . .	20
<b>1.2</b>	<b>Les modèles atomiques et le calcul ab-initio . . . . .</b>	<b>21</b>
1.2.1	Les processus de fragilisation . . . . .	21
1.2.1.1	Fragilisation par effet de taille . . . . .	22
1.2.1.2	Fragilisation par effet électronique : affaiblissement des liaisons atomiques . . . . .	23
1.2.1.3	Fragilisation par effet électronique : durcissement des liaisons atomiques . . . . .	25
<b>1.3</b>	<b>Le cuivre et le mercure dans la FML . . . . .</b>	<b>27</b>

1.3.1	Le système cuivre/mercure . . . . .	27
1.3.2	Les couples métal solide/mercure et cuivre/métal liquide . . . . .	28
1.3.2.1	Le système laiton/mercure . . . . .	28
1.3.2.2	Le cuivre . . . . .	30
1.3.2.3	Le mercure . . . . .	31
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>32</b>

---

Dans ce premier chapitre, nous décrivons le phénomène de *fragilisation par les métaux liquides*. Après en avoir donné une définition, nous en décrivons ensuite brièvement les principales propriétés : conditions d'apparition, paramètres influents, et enfin les différents modèles qui sont basés sur la prise en compte de différents phénomènes physiques.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la vision microscopique de la fragilisation, en nous attachant plus particulièrement au rôle des joints de grains comme lieu de fragilisation. Nous verrons comment les descriptions atomiques et thermodynamiques des joints de grains peuvent mener à des modèles de fragilisation. Finalement, la dernière partie fera une description des connaissances concernant le rôle et le comportement du cuivre et du mercure dans les phénomènes de fragilisation.

---

## 1.1 La fragilisation par les métaux liquide

### 1.1.1 Définitions et propriétés

#### 1.1.1.1 Définition

La fragilisation par les métaux liquides (FML) est un phénomène qui est susceptible d'apparaître dès lors qu'un métal solide (MS) est en contact direct avec un métal liquide (ML) en même temps qu'il est soumis à une contrainte. On dira qu'un couple métal solide/métal liquide est *fragilisant* lorsqu'il est sujet au phénomène de FML.

Il existe plusieurs définitions de la FML, toutes décrivant globalement le même phénomène, mais avec quelques subtilités pouvant, dans certains cas limites, faire passer un couple métal solide/métal liquide de la catégorie *fragilisant* à *non fragilisant*, ou inversement.

Dans cette thèse, nous appellerons FML la perte partielle ou totale de la ductilité ainsi que la réduction de la résistance mécanique du métal solide soumis à une contrainte mécanique alors qu'il est en contact intime avec le métal liquide (Glickman [20]). Cette définition dévie de celles de Kamdar ([25]) ou de Joseph ([23]) par exemple, dans lesquelles la présence d'une contrainte appliquée au métal solide n'est pas indispensable. La définition de Kamdar, plus large, inclue donc des cas particuliers comme le cas aluminium/gallium, pour lequel une détérioration complète du matériau, sans application de contrainte, est observée.

#### 1.1.1.2 Propriétés de base

La réduction, partielle ou totale, de ductilité d'un matériau se traduit par la transition, partielle ou totale, d'un mode de rupture ductile transgranulaire à un mode de rupture fragile intergranulaire pour les polycristaux, et fragile transgranulaire par clivage (le long des plans les plus denses) pour les monocristaux ([52]).

La réduction de la résistance mécanique du métal solide se traduit généralement par la réduction simultanée de l'élongation et de la contrainte à rupture. La figure 1.1 présente les



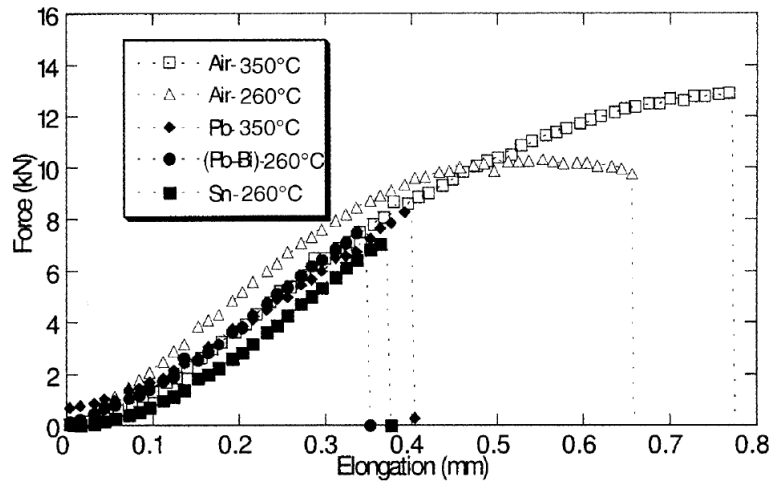


FIGURE 1.1 – Exemple de courbes d’essais mécanique illustrant l’effet fragilisant de divers métaux liquides sur des éprouvette d’acier martensitique T91 testées en traction ([26]).

courbes force/déplacement d’une éprouvette d’acier T91 testée en traction en présence ou non de divers métaux liquides. Quelque soit le métal liquide, on observe une importante réduction de l’allongement à rupture, caractéristique de la FML.

Généralement, les lois de comportement force/déplacement du métal solide, testé en présence ou non d’un métal liquide, sont identiques jusqu’au moment où la rupture du matériau apparaît de manière brutale (figure 1.1). Cette rupture a lieu au delà du domaine de déformation élastique, lorsque les processus de plasticité sont présents. La similarité des lois de comportement implique qu’il n’y a pas de changement du module d’Young et de la limite élastique du matériau en présence de métal liquide ([12]).

La contrainte nécessaire à la rupture du matériau en présence de métal liquide peut provenir soit d’une source extérieure (essai de traction, pièce de construction,...), soit provenir de l’état précontraint du matériau, en raison par exemple de son mode de mise en forme. On parle dans ce dernier cas de contraintes résiduelles ou contraintes internes. Par ailleurs, le phénomène de FML est observable pour tous les types de contraintes imposées au métal solide (traction uniaxiale, cisaillement, et torsion), à l’exception de la compression uniaxiale.

### 1.1.2 Conditions d’apparition et paramètres influents

Qualifier un couple métal solide/métal liquide de fragilisant n’a de sens que si un ensemble de paramètres précisant les conditions de l’expérience est défini. Il existe en effet un nombre important de paramètres expérimentaux influents sur l’occurrence et la sévérité du phénomène de FML pour un couple donné. D’une manière générale, pour un couple métal solide/métal liquide donné, la fragilisation n’apparaît que pour certaines valeurs de ces paramètres, et le métal solide peut retrouver un comportement totalement ductile hors de cette gamme de paramètres. Par ailleurs, le domaine d’apparition de la FML peut varier très fortement d’un couple à un autre.

Il existe certains couples métal solide/métal liquide qui ont d'abord été décrit comme non fragilisant, avant que l'on parvienne finalement à trouver des paramètres pour lesquels la FML apparait. C'est par exemple le cas de l'acier T91 testé en présence de sodium liquide qui a été rapporté comme non fragilisant ([43]) pendant plusieurs décennies, avant de finalement être identifié comme un couple fragilisant ([14]).

Si l'implication de la plupart des paramètres dans la fragilisation par les métaux liquides ne peut être définie de manière univoque pour l'ensemble des couples métal solide/ métal liquide, il existe cependant deux conditions qui sont reconnues unanimement comme essentielles à l'apparition du phénomène :

1. L'existence d'un contact intime entre le métal solide et le métal liquide, caractérisé par la présence d'une interface métal solide/métal liquide (interface S/L). Cette condition exclut les cas où le métal solide est recouvert d'une couche d'oxyde, ou bien les cas où il existe un composé inter-métallique dans le diagramme de phase binaire du métal solide et du métal liquide, empêchant ainsi un contact direct entre le métal solide et le métal liquide.

Par ailleurs, la description théorique du phénomène de mouillage entre un substrat solide et un liquide autorise une situation de non-mouillage, c'est à dire une répulsion entre les deux phases entraînant une interface S/L de taille très réduite. Nous développerons ces aspects concernant le mouillage dans la partie 5.2 du chapitre 5.

Cette condition de contact intime doit être satisfaite au moment de l'amorçage de la fissure fragile, mais également lors de sa propagation. Si l'apport de métal liquide en pointe de fissure, assuré par capillarité, lors de la propagation vient à s'interrompre, alors le phénomène de FML est stoppé. Il existe cependant certains cas où le contact (le mouillage) initial entre le métal liquide et le métal solide est bloqué par une couche d'oxyde. La contrainte exercée sur le matériau peut alors rompre la couche d'oxyde et ainsi laisser le métal liquide mouiller le métal solide. Dans ce cas on observe bien l'apparition du phénomène de fragilisation par le métal liquide.

Il existe également certains cas où un contact direct entre le métal solide et le métal liquide n'est *initialement* pas indispensable. On peut par exemple observer la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre lorsque ce dernier est en contact avec du bismuth gazeux ([53]). Le bismuth peut alors former un film liquide dans les joints de grains du cuivre et ainsi le fragiliser. Dans ce cas on peut bien parler de FML.

2. La deuxième condition nécessaire à l'apparition de la FML est une déformation plastique non nulle du matériau. Bien que le rôle de la plasticité dans le phénomène de fragilisation par les métaux liquides soit encore largement débattue, il a été observé qu'une quantité non nulle de déformation plastique était nécessaire. Les exceptions à cette règle sont discutables. Par exemple, l'aluminium peut rompre durant son régime de déformation élastique en présence de gallium liquide. Cependant, pour des temps d'exposition au gallium suffisants, l'aluminium subit une pénétration intergranulaire qui mène à sa décohésion, éventuellement en l'absence totale de contraintes externes. C'est

également le cas du couple cuivre/bismuth.

Nous faisons maintenant une brève description des paramètres les plus influents sur l'occurrence et l'intensité du phénomène de FML, pour un couple métal solide/métal liquide donné.

### 1.1.3 Paramètres influents

La FML est un phénomène complexe, fortement dépendant des conditions dans lesquelles les essais sont réalisés. Parler de FML, en toute généralité, pour un couple métal solide/métal liquide donné, est donc un raccourci dangereux. Certains couples métal solide/métal liquide sont plus sensibles aux variations de ces paramètres que d'autres, ne laissant qu'un intervalle très réduit pour l'apparition du phénomène. Par ailleurs, une étude exhaustive de l'influence des divers paramètres existants, pour un couple métal solide/métal liquide donné, semble difficile.

Les paramètres influents sur l'occurrence et l'intensité de la FML peuvent être répartis en deux catégories. La première contient les paramètres de *l'environnement expérimental*, parmi lesquels figurent la température et la vitesse de déformation ; la seconde contient les paramètres liés aux matériaux eux-mêmes : la taille de grains et l'état microstructural général du métal solide, la nature chimique (allié ou non par exemple) du métal solide ainsi que celle du métal liquide, et les natures atomiques (électronégativité, taille des atomes) relatives des atomes du métal solide et du métal liquide, bien que ces derniers ne soient pas des paramètres modifiables pour un couple fixé.

#### 1.1.3.1 Température et vitesse de déformation

Nous avons énoncé deux conditions essentielles à l'apparition de la FML : une condition de mouillage, et une condition de déformation plastique. Les deux dépendant de la température  $T$  de l'essai, l'apparition du phénomène de FML va donc également dépendre de la température.

Plus précisément, pour un couple donné, on peut définir deux températures limites au delà desquelles le phénomène de FML ne peut exister. La première température est notée  $T_f$  et correspond à la température de fusion du liquide. Si  $T < T_f$  le métal « liquide » n'est pas liquide (hors phénomène de surfusion) et par définition, le phénomène de FML ne peut exister. On peut toutefois observer un phénomène de fragilisation. Il existe quelques cas (cuivre/bismuth) où le métal solide présente un comportement fragile même pour  $T < T_f$ . Dans ce cas, la fragilisation peut être due à la diffusion surfacique des atomes du métal fragilisant. Cependant, ce phénomène sort du cadre de la FML, et la température de fusion  $T_f$  du métal liquide constitue donc une borne inférieure au domaine d'apparition de la FML, du moins avec une dynamique de propagation rapide de la fissure.

Pour un couple métal solide/métal liquide donné, la température d'apparition de la FML, notée ici  $T_1$ , peut ne pas coïncider avec  $T_f$  et largement dépasser cette valeur,  $T_1 \gg T_f$ . C'est par exemple le cas pour le système fer/indium ([35]).

De même, pour chaque couple métal solide/métal liquide, il existe une température  $T_2$  correspondant à la borne supérieure de l'intervalle d'apparition de la FML. L'existence de cette température limite  $T_2$  provient d'une compétition entre les processus (non connus) de rupture fragile induits par la FML d'une part, et les processus de plasticité, à l'origine de la rupture ductile, et dont l'activation est facilitée par l'augmentation de la température d'autre part. Au delà de cette limite  $T_2$ , le phénomène de FML n'existe plus, supplanté par la plasticité qui empêche le métal solide d'atteindre les niveaux de contrainte nécessaires à l'apparition de la FML.

La valeur  $\Delta T = T_2 - T_1$ , pour un couple métal solide/métal liquide donné, définit la largeur de la fenêtre d'apparition du phénomène de FML. Cette largeur peut très fortement varier d'un couple à un autre. A titre d'exemple, citons le couple laiton/mercure, pour lequel  $\Delta T \simeq 300^\circ C$  ([36]) et le couple zinc/indium pour lequel  $\Delta T \simeq 10^\circ C$  ([47]). On conçoit, dans ce dernier cas, les difficultés à mettre en évidence un phénomène dont l'apparition est si sensible aux conditions extérieures.

En plus de ces deux températures limites, on peut également citer l'éventuelle apparition de phases inter-métalliques pour des températures données, bloquant ou modifiant le mouillage et donc la FML.

La température a également une influence sur la vitesse de déformation, qui a par ailleurs un effet direct sur l'apparition de la FML ([43]). Dans le cas de ruptures fragiles intergranulaires, il est admis que l'augmentation de la vitesse de déformation conduit à une réduction de la fragilité du métal solide. Il n'existe a priori pas de limite inférieure à la vitesse de déformation qui conduirait à un retour à la ductilité du métal solide. On peut cependant observer l'effet inverse dans le cas du zinc testé avec différents métaux liquides (mercure, indium,...[43]).

### 1.1.3.2 Microstructure du métal solide

L'effet fragilisant d'un métal liquide sur un métal solide est généralement mis en évidence par la transition d'un mode de rupture ductile transgranulaire à un mode de rupture fragile intergranulaire. Ce constat souligne l'importance des joints de grains, par lesquels se propagent les fissures issues de l'effet fragilisant du métal liquide, ainsi que de la microstructure du métal solide dans le phénomène de FML ([10]).

La présence de joints de grains n'est cependant pas indispensable. Par exemple, lors d'essais de fragilisation sur des monocristaux de zinc par du mercure liquide, il a été observée une rupture fragile par clivage ([51]), par opposition au mode de rupture ductile usuel. Ce phénomène n'est toutefois pas généralisable, puisqu'un monocristal de cuivre mouillé par du bismuth liquide ne présente pas de fragilisation, alors que son équivalent polycristallin est fragilisé ([37]).

Par ailleurs, dans les cas de fragilisation sur des polycristaux, il a été observée une influence de la taille de grains  $d_g$  sur la contrainte à rupture  $\sigma_r$ . Ce comportement est contraire à ce que l'on peut observer pour la plupart des métaux ductiles testés à l'air, pour lesquels la taille de grains n'est pas corrélée à la contrainte à rupture. Cependant, la nature de cette

dépendance n'est pas claire et toujours sujette à discussions. Dans certains cas, il semblerait que  $\sigma_r$  obéisse à la loi de Stroh-Petch ([37]), en étant proportionnelle à  $1/\sqrt{d_g}$  ([48]). Cela a par exemple été mis en évidence sur du cuivre testé en présence de lithium liquide ([43]). En d'autres termes, plus la taille de grains est faible et moins l'effet fragilisant est important. Ce constat a cependant été contrasté par Nicholas et Old ([35]), qui ont bien observé cet effet pour le système cuivre/mercure, mais l'inverse pour le système aluminium/étain-zinc.

L'apparition et la sévérité de la fragilisation peuvent également être corrélées à la nature structural de certains joints de grains. Les joints de macles (ou joints  $\Sigma 3$ ) dans plusieurs matériaux, caractérisés par une très faible énergie, sont connus comme étant un rempart à la fragilisation par les métaux liquides. Nous reviendrons en détail sur cet aspect dans le chapitre 3.

### 1.1.3.3 Natures relatives des atomes

Il est clair que la nature physico-chimique des espèces mises en jeux dans un essai de FML joue un rôle important. Plusieurs critères ont été avancés concernant l'influence des caractéristiques relatives des atomes du métal solide et du métal liquide impliqués sur l'apparition et la sévérité du la FML. On sait cependant aujourd'hui que des prédictions sur le comportement d'un métal solide testé en présence d'un métal liquide donné, basées sur ces caractéristiques relatives, sont très difficiles. En effet, pour chaque « règle » établie, des contre-exemples ont systématiquement été mis à jour, rendant impossible toute généralisation.

Par ailleurs, la nature physico-chimique d'un élément (électronégativité, taille atomique, structure électronique...) ne peut être modifiée. La seule marche de manœuvre consiste à faire varier les espèces chimiques, et donc généralement à faire varier plusieurs caractéristiques d'un seul coup. Cela rend la tâche particulièrement compliquée et l'identification de l'influence d'une caractéristique physico-chimique particulière très délicate.

Il a malgré tout été dégagé quelques tendances, mais toujours affublées d'exceptions, si bien que leur application ne peut être utilisée comme un critère pour identifier au préalable un couple métal solide/métal liquide comme fragilisant ou non. Nous présentons quelques une de ces tendances.

Plusieurs exemples tendent à montrer que plus la différence d'électronégativité entre les deux espèces est élevée, et moins le phénomène de fragilisation est important ([25]). Comme explication, il a été avancé qu'une différence notable d'électronégativité indique la possibilité de liaisons ioniques fortes entre les deux espèces, et donc éventuellement la possibilité d'une phase intermétallique. Ce critère peut donc être vu comme une reformulation du fait que la présence d'un composé intermétallique est bloquant pour l'apparition de la FML ([25]).

D'après Stoloff, les tailles atomiques relatives des deux espèces sont également un critère important. La fragilisation serait favorisée pour des tailles atomiques voisines. Cependant, nous allons voir que des simulations à l'échelle atomique ont permis de mettre en évidence que le rayon atomique important d'un métal liquide comme le bismuth pouvait être l'origine physique de l'effet fragilisant sur du cuivre ([44]), dont le rayon atomique est environ 20%

inférieur.

Il est également souvent reporté qu'une faible solubilité mutuelle entre le métal solide et le métal liquide favorise la FML. Cependant, on ne peut pas non plus parler dans ce cas de règle puisqu'il existe des exceptions (acier/zinc).

En conclusion, on constate que malgré les efforts de classification pour comprendre le rôle des différents paramètres influents dans le phénomène de FML, il est très difficile, voire impossible, de formuler des règles s'appliquant à la totalité des cas. Ce constat rend la FML difficilement prévisible pour un couple métal solide/métal liquide donné, et seule une étude détaillée des divers paramètres du système peut permettre, pour le moment, de rendre compte de l'occurrence et de la sévérité de la fragilisation pour ce couple.

Depuis sa découverte il y a plus d'un siècle, la FML n'a cessé d'être étudiée. Tout au long de ces études, souvent expérimentales, divers modèles analytiques, généralement basés sur les observations expérimentales et tentant de produire un scénario explicatif du phénomène ont été proposés. La multiplicité de ces modèles témoigne de la complexité du phénomène et la difficulté à fournir une explication universelle qui vaudrait pour tout couple fragilisant.

#### 1.1.4 Les modèles de FML

On peut de classer les différents modèles de FML selon la nature du rôle tenu par le métal liquide. En ce sens, on peut classer les deux premiers modèles (parties 1.1.4.1 et 1.1.4.2) que présentés ici dans la même catégorie. Ces deux modèles décrivent le phénomène de FML comme la manifestation de l'affaiblissement des liaisons atomiques du matériau solide en pointe de fissure par la présence d'atomes provenant du métal liquide. Cependant, les conséquences liées à cet affaiblissement de liaisons présentées dans les deux modèles sont très différentes.

##### 1.1.4.1 Modèle SJWK (*Stoloff, Johnson, Westwood et Kamdar*)

Le modèle SJWK ([49], [25]), du nom de ces créateurs Stoloff, Johnson, Westwood et Kamdar, est un modèle local à l'échelle atomique de la fragilisation. Ce modèle est basé sur l'idée que la barrière énergétique pour rompre des liaisons atomiques en pointe de fissure peut être abaissée par l'adsorption d'atomes de métal liquide sur les surfaces libres du métal solide en fond de fissure (figure 1.2).

En reprenant les notations de la figure 1.2, les atomes du métal solide à l'équilibre mécanique sont espacés d'une distance  $a_0$ , et le potentiel énergétique entre deux de ces atomes en fonction de leur séparation  $a$  est notée  $U = U(a)$ . Ce potentiel présente un minimum en  $a_0$ , qui est la position d'équilibre.

Dans l'approximation élastique, la contrainte  $\sigma$  (également représentée sur la figure 1.2), engendrée par l'éloignement de l'état d'équilibre, est par définition proportionnelle à  $\frac{dU(a)}{da}$ .

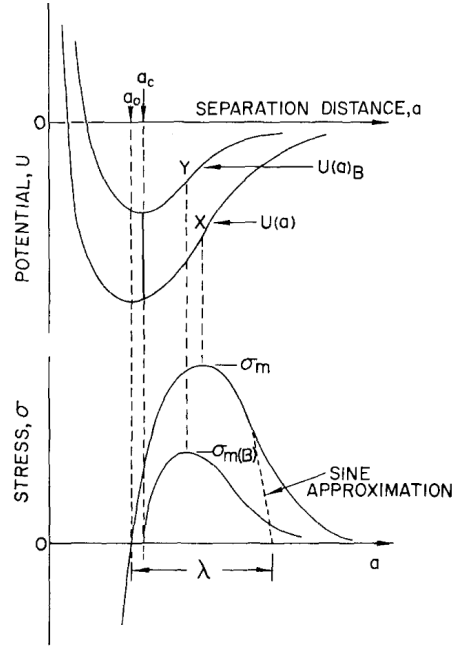


FIGURE 1.2 – Description schématique du modèle SJWK. Les atomes de métal liquide adsorbés en pointe de fissure affaiblissent localement les liaisons atomiques du métal solide. Figure empruntée [25]

Cette fonction est évidemment nulle en  $a_0$ , puis croit jusqu'à atteindre un maximum  $\sigma_m$  correspondant au point d'inflexion de la fonction  $U(a)$ .

Il peut être montré, en supposant que le travail d'ouverture de la fissure est égal à l'énergie des surfaces créées (hypothèse de plasticité nulle), que la contrainte  $\sigma_{at}$  nécessaire à la rupture de la liaison atomique, prend la forme suivante :

$$\sigma_{at} = \sqrt{\frac{E\gamma_{SV}}{a_0}} \quad (1.1)$$

où  $E$  est le module d'Young et  $\gamma_{SV}$  l'énergie de surface du solide. Un fait important à ce point est que  $\sigma_{at}$  dépend directement de  $\gamma_{SV}$ . Une diminution de  $\gamma_{SV}$ , par adsorption d'atomes de métal liquide, implique donc une diminution de  $\sigma_{at}$ .

Par ailleurs, il peut être montré que la contrainte *locale* maximale  $\sigma_m$  supportée par une fissure de longueur  $2c$ , de rayon de courbure en fond d'entaille  $\rho$  et soumise à une contrainte extérieure  $\sigma_{ext}$ , peut être exprimée de la façon suivante :

$$\sigma_m = 2\sigma_{ext} \frac{a}{\rho} \quad (1.2)$$

Si l'on utilise l'équation 1.1 comme critère de rupture de la liaison atomique en pointe de fissure, et en supposant que  $\rho = a_0$  (fissure très aiguë), alors pour que la fissure se propage on doit avoir  $\sigma_m \geq \sigma_{at}$ , soit :

$$\sigma_{ext} \geq \sqrt{\frac{E\gamma_{SV}}{4a}} \quad (1.3)$$

où la contrainte à appliquer est directement proportionnelle à l'énergie de surface du solide,  $\gamma_{SV}$ .

Le modèle peut être raffiné en considérant un rayon de courbure supérieur à  $a_0$  en pointe de fissure. En pratique c'est bien ce qui se passe, divers phénomènes (plasticité) tendent à émousser le fond de fissure. Cependant, la phénoménologie reste la même, le modèle repose sur l'abaissement de l'énergie de surface en pointe de fissure par l'adsorption des atomes du métal liquide.

Ce modèle peut aujourd'hui être confronté aux données fournies par le calcul ab-initio, qui permettent une détermination des variations de  $\gamma_{SV}$  en fonction de l'adsorption. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 1.2.

Le modèle suivant repose également sur l'abaissement de l'énergie de cohésion en pointe de fissure. Cependant, contrairement au modèle SJWK, les phénomènes de plasticité sont pris en compte et jouent un rôle direct dans l'explication de la FML.

#### 1.1.4.2 Modèle de Lynch

Le modèle proposé par Lynch ([30]) a été établi à partir de l'étude de faciès de rupture obtenus en milieu métal liquide. Lynch a remarqué que, généralement, les faciès de rupture d'un métal solide fragilisé par un métal liquide, bien que fragile, présentent de légères traces de plasticité matérialisées par la présence de cupules de petites tailles.

Lors de la propagation d'une fissure en rupture ductile, de nombreuses émissions de dislocation se produisent en pointe de fissure dans toutes les directions permises. Dans ce cas, la déformation du matériau n'est pas localisée (figure 1.3(a)). La plupart de ces dislocations ne participent pas à l'avancée de la fissure, mais plutôt à son émoussement. Sur la figure 1.3(a), seules les dislocations émises du point  $A$  participent à l'avancée de la fissure, celles émises des points  $B$  et  $C$  ne participent qu'à son ouverture ou son émoussement. Des zones importantes de déformation plastique se développent et coalescent tout autour de la fissure pour former des cupules.

Le modèle de Lynch propose que l'adsorption des atomes de métal liquide en pointe de fissure affaiblit les liaisons atomiques du métal solide et réduit les contraintes de cisaillement entraînant l'émission de dislocations. Les dislocations sont alors émises majoritairement en pointe de fissure (plans  $D_1$  et  $D_2$  sur la figure 1.3(b)). La propagation de la fissure est beaucoup plus rapide, ne laissant pas d'importantes zones de plasticité se développer tout autour de la fissure, et ne formant ainsi que des cupules de tailles réduites (figure 1.3(b)).

Le modèle suivant repose sur une idée totalement différente. La fragilisation et la propagation de fissure ont lieu par dissolution du métal solide dans le métal liquide en pointe de fissure.



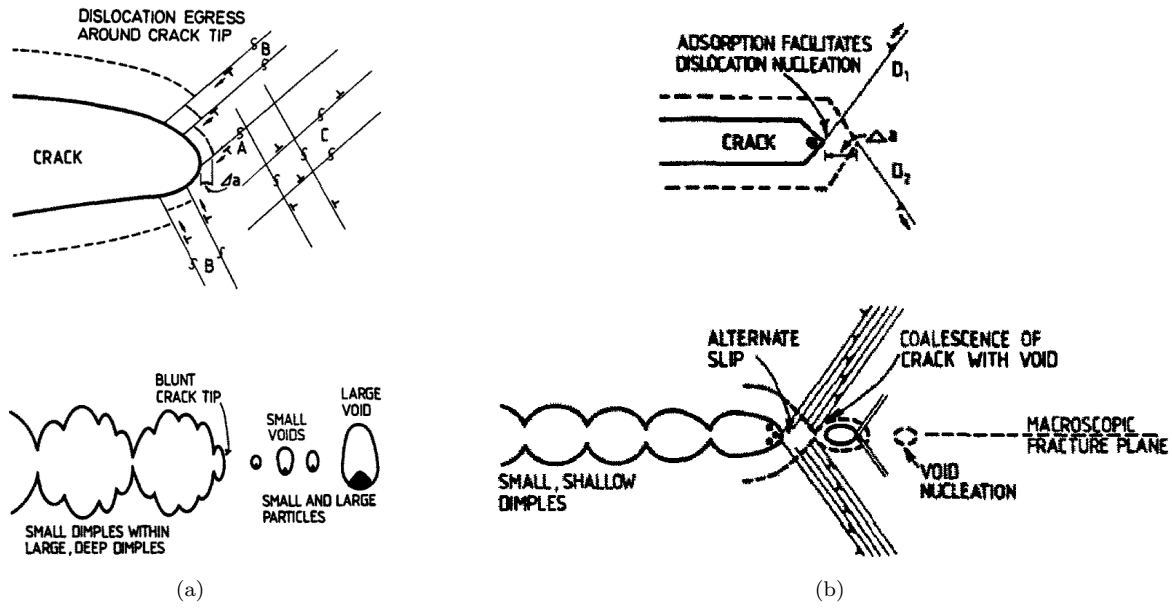


FIGURE 1.3 – Description du modèle de Lynch. 1.3(a) plasticité en pointe de fissure dans un matériau ductile. 1.3(b) localisation de la plasticité en avant de la pointe de fissure, induite par l’adsorption des atomes du métal liquide.

### 1.1.4.3 Modèle de Robertson et Glickman

Le modèle proposé par Robertson ([42]) et modifié par Glickman ([9]) interprète la fragilisation par un métal liquide comme la conséquence de la dissolution du métal solide dans le métal liquide en pointe de fissure. La fissure se propage donc par dissolution. Le modèle repose sur l’idée que la dissolution est favorisée en pointe de fissure par la concentration de contrainte qui fait augmenter le potentiel chimique des atomes du métal solide. Ce gradient de potentiel chimique fait que les atomes en pointe de fissure diffusent dans le liquide avant de se redéposer sur les surfaces libres de la fissure, où les atomes du métal solide y retrouvent un potentiel chimique plus faible.

Une expression de la vitesse de propagation de la fissure peut être déterminée en considérant que cette vitesse est proportionnelle au flux d’atomes dissous loin de la pointe de fissure. L’expression de la vitesse ainsi obtenue est la suivante :

$$v = \frac{1}{r^2} \frac{C_0 D \Omega^2 \gamma_{SL}}{k_B T} \left( \frac{2a\sigma^2}{E \gamma_{SL}} - 1 \right) \quad (1.4)$$

où  $r$  est le rayon en fond de fissure,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $E$  le module d’Young,  $C_0$  la concentration d’équilibre du métal liquide dans le métal solide,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $\Omega$  le volume atomique du métal solide,  $\gamma_{SL}$  l’énergie d’interface solide/liquide et  $\sigma$  la contrainte appliquée au métal solide.

Une vitesse de propagation limite peut également être déterminée, en faisant les hypothèses suivantes :

1. le rayon  $r$  en pointe de fissure est supérieur ou égal au paramètre de maille  $a_0$  du métal

solide ;

2. la contrainte en pointe de fissure est inférieure ou égale à la limite élastique du matériau ;
3. le rapport  $\gamma_{SL}/r$  est petit devant  $E/2$ .

Dans ces conditions, la vitesse limite est égale à :

$$v_l = \frac{C_0 D \Omega^2 E}{2 a_0 k_B T} \quad (1.5)$$

L'application numérique pour la plupart des systèmes donne une vitesse limite de l'ordre du  $cm.s^{-1}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur des vitesses effectivement observées pour plusieurs couples fragilisants.

Cependant, ce modèle prédit que la fragilisation est piloté par la miscibilité. Le modèle prédit qu'une haute solubilité du métal solide dans le métal liquide augmente la sévérité de la FML, ce qui est contradictoire avec un grand nombre d'observations expérimentales. La contradiction la plus flagrante est qu'un grand nombre de couples métal solide/ métal liquide fragilisants ne sont pas miscibles.

Glickman a apporté une modification au modèle de Robertson en proposant que l'adsorption des atomes de métal liquide en pointe de fissure permet d'augmenter l'activité des dislocations et de créer une importante rugosité en pointe de fissure. Cette rugosité a pour effet d'augmenter le flux d'atomes dans le liquide et donc d'accroître la dissolution du métal solide. Cependant, le problème du rôle de la miscibilité des deux espèces en jeux persiste.

#### 1.1.4.4 Modèle de Kristhal et Gordon

Kristhal propose en premier que la FML peut être une conséquence de la pénétration des atomes du métal liquide dans les joints de grains du métal solide. Gordon propose ([10]) alors de décrire la FML comme un processus en deux étapes :

1. une première étape d'incubation, durant laquelle les atomes de métal liquide pénètrent dans les joints de grains. D'après le modèle, cela se produit en deux étapes : les atomes de métal liquide rentrent en solution solide, puis migrent à travers ce dernier vers les joints de grains. Une fois une concentration seuil atteinte dans les joints, une fissure s'amorce ;
2. une seconde étape de propagation de fissure.

Le modèle de la pénétration intergranulaire est soutenu par des observations expérimentales qui ont permis de mettre en évidence, pour certains couples métal liquide/métal solide fragilisants, la pénétration du métal liquide dans les joints de grains du métal solide. C'est le cas pour les systèmes cuivre/bismuth ([22]), nickel bismuth ([29]), ou argent/mercure ([19]) par exemple.

Différentes cinétiques de pénétration ont pu être mises en évidence. On observe généralement des cinétiques dépendant linéairement du temps  $t$  (Aluminium/gallium [19], [17]),  $x \propto t$  où  $x$  est la profondeur de pénétration, ou alors des cinétiques en  $x \propto t^{1/2}$  (fer/cuivre [16]).

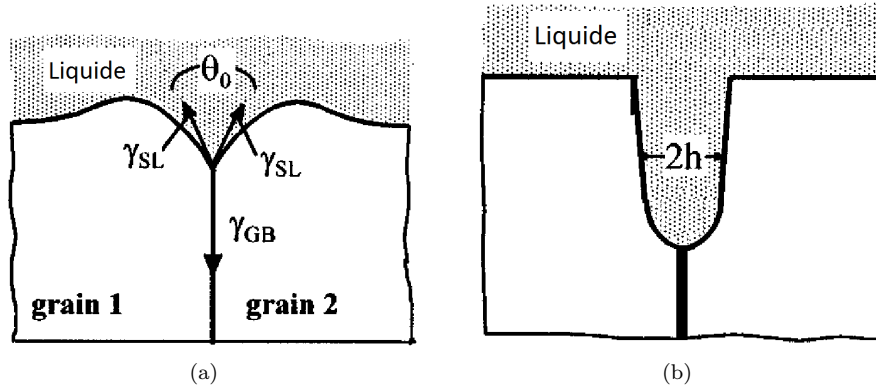


FIGURE 1.4 – Les deux situations de mouillage au joint de grains, le mouillage partiel (1.4(a)) et le mouillage total (1.4(b)).

La faiblesse de ce modèle tel qu'il a été présenté est qu'il ne donne aucune explication sur l'origine physico-chimique de la fragilisation du métal solide. Il n'explique pas, en particulier, pourquoi la présence d'atomes du métal liquide dans les joints de grains aurait un effet fragilisant. Ce point a néanmoins pu être développé ces dernières années grâce à l'apport du calcul *ab-initio*, entre autre, par modélisation de joints de grains contenant des impuretés. Nous reviendrons en détails sur ce point dans la partie 1.2.

Le modèle de pénétration intergranulaire de Gordon est étroitement lié au *mouillage aux joints de grains*, qui est l'objet de la partie suivante.

#### 1.1.4.5 Le mouillage aux joints de grains

Le mouillage aux joints de grains est défini comme la pénétration d'un film de métal liquide dans les joints de grains du métal solide. La présence d'un tel film liquide est thermodynamiquement gouvernée par l'équation :

$$\Delta E = \gamma_{jdg} - 2\gamma_{SL} \quad (1.6)$$

où  $\gamma_{jdg}$  et  $\gamma_{SL}$  sont les énergies (par unité de surface) du joint de grains, et de l'interface solide/liquide, respectivement. On observe deux cas de figure, selon le signe de  $\Delta E$  :

1.  $\Delta E > 0$ , alors il est énergétiquement favorable pour le système d'exposer deux interfaces solide/liquide plutôt que le joint de grains. Dans ce cas on observe le mouillage total du joint de grains, caractérisé par un angle dièdre égal à  $0^\circ$  (figure 1.4(a)). Le film liquide est caractérisé par des épaisseurs  $h$  variant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Une telle étendue d'épaisseur est thermodynamiquement difficile à expliquer ([4], [38]), puisqu'à partir de quelques nanomètres, il n'existe plus d'interactions entre les deux interfaces solide/liquide.
2.  $\Delta E < 0$ , alors il est énergétiquement favorable de ne pas exposer les deux interfaces solide/liquide. Dans ce cas, on observe un mouillage partiel du joint de grains, caractérisé

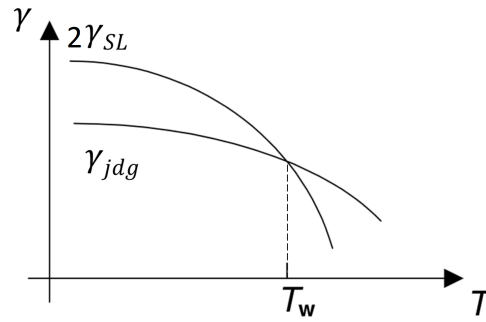


FIGURE 1.5 – Transition de mouillage au joint de grains.

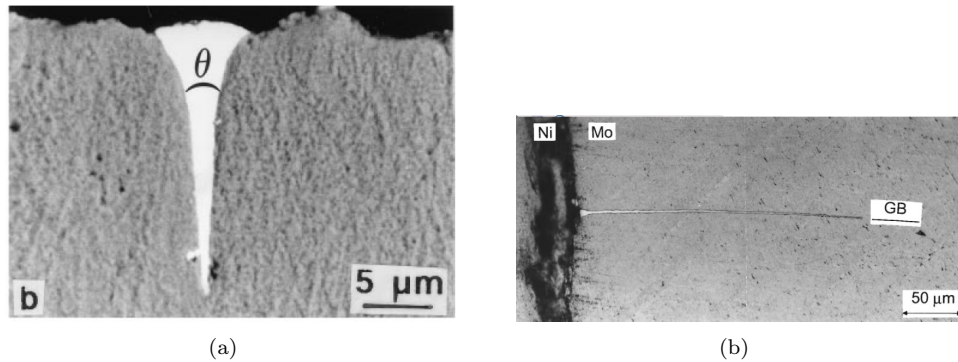


FIGURE 1.6 – 1.6(a) Film de bismuth liquide pré-saturé en cuivre et pénétrant un joint de grains dans un échantillon de cuivre. Image empruntée à [22]. 1.6(b) film de nickel liquide dans un joint de grains de molybdène. Image empruntée à [38]. Ces deux situations sont des situations de mouillage total.

par un angle  $\theta$  supérieur à  $0^\circ$  (figure 1.4(b)).

L'évolution de  $\Delta E$  en fonction de la température laisse apparaître une température critique,  $T_w$  (figure 1.5), pour laquelle une transition de mouillage est observée ([54]). Cette température de transition existe car les dépendances en température de  $\gamma_{jdg}$  et de  $\gamma_{SL}$  ne sont pas identiques. On observe en principe une dépendance plus forte de  $\gamma_{SL}$ , alors que  $\gamma_{jdg}$  semble peu sensible aux variations de température ([34]). Cela provient de l'entropie de vibration, qui est beaucoup plus importante pour une interface solide/liquide que pour un joint de grains.

Le mouillage aux joints de grains est un phénomène particulièrement visible dans les systèmes cuivre/bismuth ([54], [22]), nickel/bismuth ([31], [31], [29]) et aluminium/gallium ([17], [18]) par exemple. Il est observé pour le système cuivre/mercure ([19]), mais la cinétique semble très lente, environ deux ordres de grandeurs inférieurs à la cinétique des systèmes aluminium/gallium ou argent/mercure par exemple.

Si ce modèle est intéressant par sa simplicité apparente (équation 1.6), le problème réside surtout dans l'évaluation de  $\gamma_{SL}$ , puisque très peu de valeurs pour des couples métal solide/métal liquide sont disponibles dans la littérature. Généralement, l'application numérique de l'équation 1.6 repose sur une valeur supposée de  $\gamma_{SL}$ , le plus souvent sans explica-

tions ou justifications supplémentaires. On trouve pas exemple dans [3], l'approximation  $\gamma_{SL} \simeq 0,1 - 0,2 \gamma_{SV}$ , où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie de surface du solide.

S'il semble intuitif que le mouillage aux joints de grains est une composante de l'explication de la FML, au moins pour les couples fragilisants présentant du mouillage aux joints de grains, le modèle ne mentionne pas de mécanisme de fragilisation. De même que pour le modèle de Gordon, la question est de savoir comment la présence d'atomes, ou d'un film liquide, dans les joints de grains, peut entraîner la fragilisation du matériau. Par ailleurs, d'après Nichols ([37]), la plupart des couples fragilisants ne présentent pas de pénétration intergranulaire pour les faibles temps d'exposition couramment impliqués dans des expériences de FML, parfois moins d'une minute.

Le modèle décrit dans la prochaine partie n'est pas un modèle de FML. Il s'agit également d'un modèle thermodynamique, similaire au mouillage aux joints de grains, mais ne considère que la présence d'impuretés dans les joints, et non l'invasion par un métal liquide.

#### 1.1.4.6 Le modèle de Rice et Wang

Rice et Wang proposent en 1989 ([40]) un modèle énergétique de la fragilisation par des impuretés, non appliqué à la FML. Leur idée est de comparer énergétiquement les états initiaux et finaux intervenants lors de la rupture fragile d'un matériau induite par des impuretés. L'état initial, considéré dans une telle expérience de fragilisation, consiste en un joint de grains contenant une certaine concentration en impuretés. Ces impuretés sont caractérisées par leur énergie de liaison dans le joint de grains,  $E_{jdg}^c$ . L'état final est constitué du même joint de grains, mais séparé en deux parties, et exhibant donc deux surfaces libres. Les impuretés initialement présentes dans le joint sont adsorbées sur les deux surfaces libres, et sont alors caractérisées par leur énergie de liaison à la surface du métal solide,  $E_{surf}^c$ . Le modèle proposé par Rice et Wang prédit alors que le degré de fragilisation de l'impureté dans le joint de grains est quantifié par la différence :

$$\Delta E = E_{jdg}^c - E_{surf}^c \quad (1.7)$$

$\Delta E$  définit la différence d'énergie de cohésion de l'impureté dans le joint de grains et à la surface du solide. Le modèle prévoit que, s'il est énergétiquement favorable pour l'impureté d'être à la surface du métal solide plutôt que dans le joint de grains, alors il existe une force motrice tendant à séparer le joint pour exposer les deux surfaces libres.

Ce modèle fournit donc un critère énergétique caractérisant l'effet fragilisant d'une impureté dans un joint de grains, cependant il n'explique pas les mécanismes de fragilisation. De plus, ce modèle tel qu'il est décrit, n'est pas directement applicable à la FML, en raison de l'absence du métal liquide dans l'état final.

## 1.2 Les modèles atomiques et le calcul ab-initio

---

Depuis une vingtaine d'années, le calcul ab-initio est totalement rentré dans les méthodes classiques d'analyses fines de la structure atomique des matériaux. Il permet en particulier de modéliser des phénomènes difficiles, voire impossibles à observer par des méthodes expérimentales.

C'est donc tout naturellement que les divers problèmes de fragilisation des matériaux ont commencé à être étudiés par calcul ab-initio. Compte tenu des observations expérimentales concluant à l'importance des joints de grains dans les phénomènes de fragilisation, les méthodes de modélisation consistent le plus souvent à modéliser un joint de grains, à l'échelle atomique, contenant ou non des impuretés, et d'analyser leurs effets sur la nature physico-chimique du joint.

Il existe plusieurs centaines, voir plusieurs milliers d'articles traitant de ces problèmes. Cependant, peu d'entre eux discutent spécifiquement de la FML. Il s'agit, d'une manière plus générale, de comprendre les effets d'une impureté sur les joints de grains, et donc tout problème de fragilisation caractérisé par la ségrégation ou la diffusion d'impuretés aux joints de grains est concerné.

Dans cette partie, nous faisons une étude bibliographique (non exhaustive) des articles qui nous ont semblé les plus pertinents dans notre étude de la fragilisation par les métaux liquides. En particulier, nous présentons les différentes phénoménologies visant à expliquer l'affaiblissement d'un joint de grains par une impureté.

### 1.2.1 Les processus de fragilisation

Dans cette partie, nous passons en revue les différents processus physiques selon lesquels la présence d'une impureté dans un joint de grains peut entraîner une fragilisation de ce dernier. Trois principaux processus de fragilisation ont été avancés. Deux invoquent un effet de structure électronique, le troisième un effet de taille.

Pour « illustrer » l'effet induit par la présence d'une impureté dans un joint de grains, il peut être intéressant de considérer les deux grandeurs suivantes ([44]) :

1. Le taux de restitution d'énergie  $G$ . Il s'agit de l'énergie nécessaire pour faire avancer une fissure dans le matériau considéré, par unité de longueur. En l'absence de déformation plastique (cas de la rupture fragile idéale), le taux de restitution d'énergie  $G$  s'identifie avec l'énergie de surface correspondant à l'exposition de nouvelles surfaces libres par l'avancée de la fissure. Dans ce cas on a  $G_{frag} = 2\gamma$ , où  $\gamma$  est l'énergie de surface. Cette expression dépend fortement du problème considéré. Par exemple, dans le cadre de la FML, la surface libre exposée après l'avancée de la fissure est en réalité une interface solide/liquide, et l'énergie caractéristique est  $\gamma_{SL}$ .

2. Le taux de restitution par émission de dislocation  $G_{disl}$ . Lors d'une forte concentration de contrainte en pointe de fissure par exemple, le matériau peut relaxer une partie de l'énergie stockée par émission de dislocation plutôt que par propagation de fissure. Dans ce cas il y a émoussement de la pointe de fissure et, éventuellement, propagation par rupture ductile.

Généralement, pour un métal pur, on a  $G_{frag} \gg G_{disl}$ , ce qui traduit que le comportement du matériau en rupture est totalement ductile. On observe une transition ductile/fragile lorsque l'ordre entre  $G_{frag}$  et  $G_{disl}$  s'inverse,  $G_{frag} < G_{disl}$  ([40]).

Le taux de restitution  $G_{disl}$  a été estimé dans le cuivre à  $G_{disl} \simeq 1 - 2 \text{ J.m}^{-2}$  ([2], [44]), alors que l'estimation par calculs ab-initio de  $G_{frag} = 2\gamma_{SV}$  (dans le cas hypothétique d'une rupture fragile à l'air du cuivre) donne  $G_{frag} = 3 - 3,5 \text{ J.m}^{-2}$  selon les orientations des surfaces de cuivre ([44]). Lorsqu'un échantillon de cuivre est mis sous contrainte à l'air, l'énergie élastique stockée sera donc relaxée par plasticité (émission de dislocations) bien avant qu'une rupture fragile ne puisse avoir lieu. On retrouve donc le fait que le cuivre pur est ductile.

Le premier processus de fragilisation à l'échelle atomique présenté ici est l'*effet de taille*.

#### 1.2.1.1 Fragilisation par effet de taille

Ce mode de fragilisation ne concerne à priori que les impuretés de taille suffisamment importante par rapport à la taille des atomes du métal solide. Il ne peut donc pas expliquer tous les phénomènes de fragilisation, comme la fragilisation par l'hydrogène par exemple. Les atomes pouvant être impliqués dans ce mode de fragilisation sont donc les « gros » atomes, typiquement le sodium, le mercure ou le plomb.

L'effet de l'impureté sur le joint de grains est décrit de la façon suivante. En se positionnant en substitution (c'est généralement ce que font les atomes étrangers de taille importante), l'atome étranger déforme la maille cristalline du métal solide et repousse les atomes de la matrice ([50], [44]). Les atomes du métal solide ne sont plus à leur position d'équilibre, en raison des contraintes dues à la présence de l'impureté, et cela entraîne donc un affaiblissement des liaisons atomiques liant les atomes du métal solide de part et d'autre du joint de grains.

Dans ce cas, la fragilisation est la conséquence d'un abaissement du taux de restitution d'énergie  $G_{frag}$ .

Il est argumenté dans [44], appuyé par des calculs ab-initio DFT (chapitre 4), que ce processus de fragilisation est responsable de la fragilisation du cuivre par le bismuth (non nécessairement provenant de bismuth liquide) préalablement présent dans le joint. Il est également défendu que ce mode de fragilisation est transposable à toutes les impuretés de taille équivalente à celle du bismuth, à savoir le mercure et le plomb.

Dans le cas spécifique du système cuivre/bismuth, Schweinfest et al ([44]) défendent également que ce mode de fragilisation est le seul impliqué. En particulier, il est argumenté qu'aucun effet électronique (déplacement de charge, localisation des électrons) n'intervient. Cependant,

ce point de vue va à l'encontre des observations réalisées dans [44] pour le même système (partie 1.2.1.3).

L'importance des effets de taille est également soulignée par Freeman et *al.* Des études par calcul ab-initio DFT sont réalisées principalement sur des joints de grains  $\Sigma 3$  dans le fer ([56], [59], [7], [55]) et  $\Sigma 5$  dans le nickel ([8]). Dans tous les cas où l'impureté est de taille relativement importante comparée à la taille des atomes de fer ou de nickel, la substitution d'un atome dans le joint de grains par une telle impureté entraîne une expansion du joint de grains et un éloignement des atomes de fer (ou de nickel) de part et d'autre du joint, fragilisant ainsi les liaisons atomiques.

Le même effet est observé, également par calcul ab-initio DFT, pour le système nickel/soufre [57]. La modélisation d'un joint de grains  $\Sigma 5$  et l'insertion par substitution d'atomes de soufre dans le joint engendre une importante expansion de ce dernier, ce qui entraîne une réduction de la résistance à la rupture. Ce cas est cependant sensiblement différent des précédents, puisque le soufre est un atome environ 20% plus petit que le nickel, ce qui semble à priori contradictoire avec un effet de taille. Toutefois, en accord avec des expériences menées sur le même système ([15]), un seuil de concentration en atomes de soufre dans le joint de grains est observé. En dessous de ce seuil, aucun phénomène de fragilisation n'est observable. La présence de ce seuil indique que la fragilisation provient d'une forte répulsion entre les atomes de soufre, lorsque ces derniers ont atteint une certaine concentration et sont alors trop confinés.

Si ce mécanisme de fragilisation par effet de taille semble bien établi et bien accepté, il n'en va cependant pas de même lorsqu'il s'agit d'attribuer à un couple métal solide/métal liquide donné un mécanisme spécifique. A titre d'exemple, l'effet de taille attribué aux systèmes cuivre/bismuth et nickel/soufre fait encore débat, puisque d'autres auteurs affirment que pour ces systèmes, le mécanisme de fragilisation repose sur un effet électronique ([5] et partie 1.2.1.3).

### 1.2.1.2 Fragilisation par effet électronique : affaiblissement des liaisons atomiques

Ce modèle repose sur l'affaiblissement des liaisons entre les atomes du métal solide, dans le voisinage proche d'une impureté. Une partie des électrons liant les atomes du métal solide sont localisés afin de former des liaisons covalentes avec les impuretés. L'affaiblissement provient donc d'une déplétion en électrons dans les liaisons atomiques. Ce modèle a vu le jour à la fin des années 1970, avec comme système modèle le système nickel/soufre ([27]). Un schéma d'un joint de grains dans le nickel est présenté sur la figure 1.7(a).

Le nickel a la structure électronique suivante :



La liaison entre un atome de nickel et un atome de soufre est due à l'hybridation des orbitales  $3p^4$  du soufre avec les orbitales  $4s^1$  des atomes de nickel voisins. Cette hybridation est



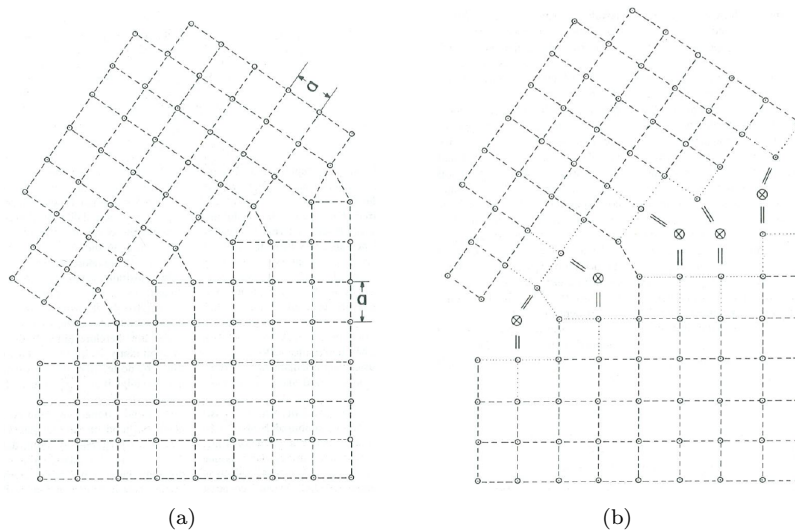


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d’un joint de grains pur (1.7(a)) et contenant des impuretés ségréguées (1.7(b)). Dans le cas du couple nickel/soufre (les atomes de sulfures sont représentés par les croix encerclées), les liaisons covalentes  $\sigma$  localisées entre les atomes de soufre et les premiers atomes de nickel engendrent une déplétion des électrons constituant les liaisons entre les atomes de nickel directement adjacents. Cette déplétion entraîne un affaiblissement des liaisons atomiques, représentées par les traits pointillés entre les atomes de nickel ([27]).

représentée sur les schémas de la figure 1.8. Les électrons délocalisés des orbitales à symétrie sphérique  $4s^1$  du nickel sont alors localisés dans le plan joignant l’atome de soufre, le long des orbitales  $3p$ . Ces électrons localisés ne sont alors plus disponibles pour participer aux liaisons nickel-nickel dans le voisinage des impuretés, et en conséquence les liaisons atomiques entre les atomes de nickel sont affaiblies (figure 1.7(b)). La figure 1.7(b) représente le même joint de grains que celui de la figure 1.7(a), mais contenant des atomes de sulfures représentés par les croix encerclées. Les doubles traits représentent les liaisons entre les atomes de soufre et les premiers voisins (ces doubles traits ne font pas référence à une double liaison). Les traits pointillés représentent les liaisons entre atomes de nickel affaiblies par la déplétion d’électrons.

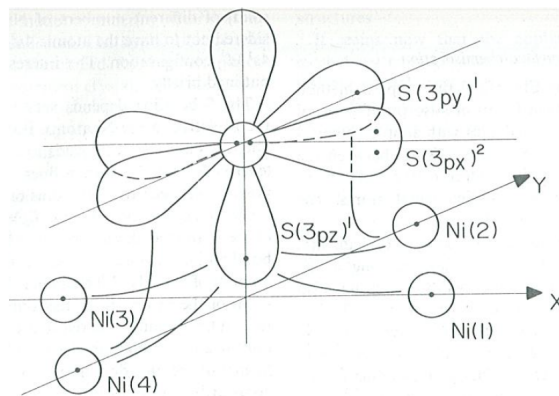


FIGURE 1.8 – Liaison par hybridation des orbitales  $3p_4$  du soufre avec les orbitales  $4s^1$  du nickel ([27]).

Host metal	Impurity	Experimentally determined effect of impurities
Fe	S	Strong Embrittler
Fe	P	Moderate to Weak Embrittler
Fe	C	Cohesive Enhancer
Ni	S	Strong Embrittler
Ni	B	Cohesive Enhancer

FIGURE 1.9 – Effet fragilisation de diverses impuretés dans le fer et le nickel ([32]).

D'après ce modèle, la fragilisation du nickel par le soufre se produit par rupture intergranulaire en rompant les liaisons nickel-nickel fragilisées, et non les liaisons nickel-soufre, qui sont énergétiquement plus stables.

Ce point de vue est partagé par Messmer ([32]). Une étude de la fragilisation du nickel et du fer par diverses impuretés est réalisée en examinant la projection de certaines orbitales atomiques afin d'évaluer le degré de localisation des électrons, en fonction de la nature de l'impureté. Il a été montré, en comparant ces données avec des données expérimentales sur la fragilisation du fer et du nickel (tableau 1.9), que plus l'impureté est fragilisante et plus les électrons sont localisés autour de l'impureté, affaiblissant ainsi fortement les liaisons atomiques voisines. Ceci est illustré par une représentation de la probabilité de présence des électrons entre un atome de soufre et quatre atomes de nickel d'une part (figure 1.10(a)), et un atome de bore et quatre atomes de nickel d'autre part (figure 1.10(b)). Le soufre est connu expérimentalement pour fortement fragiliser le nickel, alors que le bore est connu pour le renforcer (tableau 1.9). Les « cercles » concentriques sont centrés sur l'impureté. On remarque en particulier que les électrons sont beaucoup plus localisés sur l'impureté dans le cas où l'impureté est un atome de soufre, alors que dans le cas d'un atome de bore, le domaine des électrons est beaucoup plus étendu.

Cet effet d'affaiblissement n'est pas le seul effet électronique connu. Il en existe un second, dont le principe est à l'inverse de durcir les liaisons atomiques voisines.

### 1.2.1.3 Fragilisation par effet électronique : durcissement des liaisons atomiques

Considérant toujours le système nickel/soufre, Losch ([27]) suppose l'existence d'un deuxième mécanisme menant à une fragilisation du métal solide par des impuretés ségréguées aux joints de grains.

L'impureté présente dans le joint de grains peut se lier aux atomes voisins par des liaisons plus directionnelles que les liaisons atomiques présentent dans le métal solide ([27], [13]). Cela peut être le cas, comme nous venons de le voir, pour le système nickel/soufre. Ces liaisons plus directionnelles sont également moins flexibles et moins mobiles, et rendent ainsi plus difficile

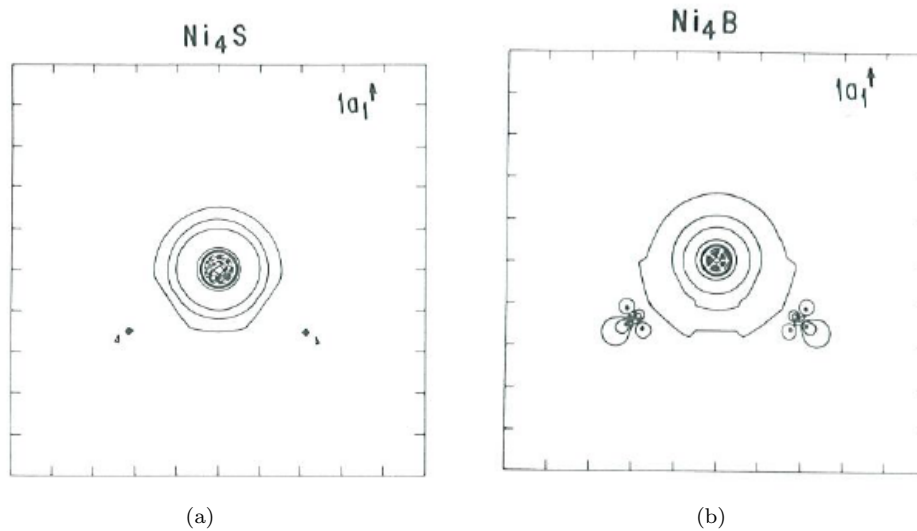


FIGURE 1.10 – Probabilité de présence électronique dans le cas du système nickel/soufre (figure 1.10(a)) et dans le cas du système nickel/bore (figure 1.10(b)) ([32]). Dans les deux cas, seuls deux de quatre atomes de nickel sont représentés.

l'émission de dislocations. Dans ce cas, on peut alors observer une transition ductile/fragile due à un accroissement de  $G_{disl}$ .

On peut cependant trouver dans la littérature un contre exemple à ce modèle. Dans les métaux nobles, l'hybridation des orbitales atomiques  $s$  et  $d$  entraîne une directionnalité des liaisons atomiques qui se traduit par un renforcement de ces dernières ([45]). Des observations ([5]) par spectroscopie de perte d'énergie des électrons sur un joint de grains  $\Sigma 5$  dans du cuivre montrent que la réduction de l'hybridation des orbitales  $s$  et  $d$ , due à la présence d'atomes de bismuth, entraîne une réduction de la directionnalité des liaisons. Cette réduction de directionnalité est interprétée comme la cause de leur affaiblissement et de la fragilisation du cuivre. Cet exemple contredit donc le mécanisme selon lequel la fragilisation est entraînée par une certaine directionnalité (rigidité) des liaisons atomiques du métal solide. Les explications décrites dans [5] sont cependant contredites dans [44], qui favorise la fragilisation par effet de taille pour ce même système.

## 1.3 Le cuivre et le mercure dans la FML

---

### 1.3.1 Le système cuivre/mercure

Le cuivre, en tant que métal solide, et le mercure en tant qu'espèce fragilisante, sont deux éléments qui ont été largement sollicités dans l'étude du phénomène de fragilisation par les métaux liquides ou de fragilisation par ségrégation des impuretés dans les joints de grains. Cependant, de manière assez surprenante, on retrouve dans la littérature peu d'études portant sur le système cuivre/mercure. Le faible attrait pour ce système peut s'expliquer par l'existence de couples métal solide/mercure ou cuivre/métal liquide présentant un plus fort degré de fragilisation et des effets généralement plus nets et plus faciles à mettre en évidence, comme les couples aluminium/mercure ou cuivre/bismuth par exemple.

On relève plusieurs études dans lesquelles l'effet fragilisant du mercure sur le cuivre semblent très limité, voire inexistant. Moore étudie en 1921 ([33]) la fragilisation du laiton et du cuivre pur par le mercure liquide. Cet auteur observe une fragilisation, caractérisée par une rupture intergranulaire, pour le couple laiton/mercure, mais aucune fragilisation pour le système cuivre/mercure. Ces résultats sont confirmés par Edmunds en 1944 ([6]), qui n'observe pas de fragilisation du cuivre par le mercure. Cet auteur observe également une augmentation de l'effet fragilisant du laiton à mesure que la proportion en zinc augmente.

Dans [51], les courbes force/déplacement d'essais de traction réalisés sur des éprouvettes de cuivre cylindres non-entaillées n'ont pas permis de mettre en évidence une rupture prématurée des éprouvettes testées en présence de mercure liquide. Cependant, la section finale des éprouvettes mouillées par le mercure liquide s'est avérée plus importante, signe que le cuivre avait subi moins de déformation plastique avant de rompre.

Ina et Koizumi ([19]) ont montré que le cuivre subit une pénétration intergranulaire lorsqu'il est en contact avec du mercure (saturé en cuivre) liquide. Cependant la cinétique de cette pénétration intergranulaire est très lente et n'apparaît que pour des temps d'exposition de l'ordre d'une journée ( $10^5$  secondes) à température ambiante. La figure 1.11 représente les vitesses de pénétrations intergranulaires pour les systèmes cuivre/mercure, aluminium/gallium et argent/mercure, en fonction de la température. On voit que, le système aluminium gallium qui est un exemple modèle de la pénétration intergranulaire, est caractérisé par des vitesses de pénétration supérieures à celles du système cuivre/mercure de deux ordres de grandeurs. Auparavant, Greenwood ([11]) avait également déterminé que le cuivre pouvait être pénétré par le mercure liquide, contrairement à Robertson qui n'avait pu observer aucune pénétration à  $170^\circ\text{C}$  ([41]). Cette température avait été choisie car elle est supérieure à la température de stabilité de la phase intermétallique existante dans le diagramme de phase cuivre/mercure (figure 1.12). Ina et Koizumi ne mentionnent pas cette phase, bien que leurs

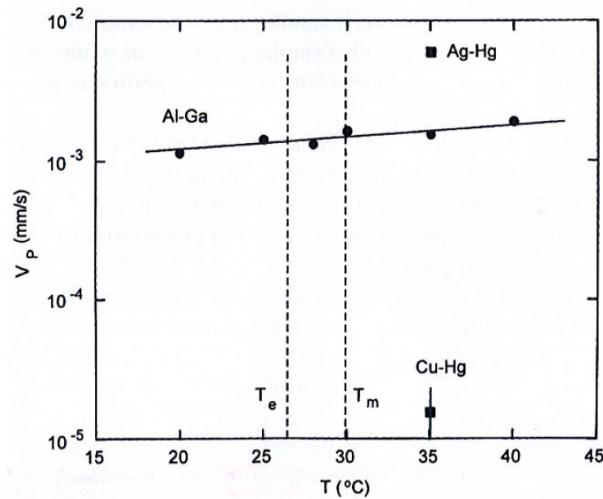


FIGURE 1.11 – Vitesses de pénétration intergranulaire en fonction de la température, pour les systèmes cuivre/mercure, aluminium/gallium et argent/mercure ([19]).

conditions expérimentales se trouvent dans sa gamme de stabilité.

Ina et Koizumi ont par ailleurs mesuré l'effet fragilisant du mercure liquide sur le cuivre en déterminant la proportion de rupture fragile lors d'essais en traction (figure 1.13). Il apparaît que pour des temps d'exposition inférieurs au temps nécessaire à la pénétration intergranulaire, aucune rupture fragile n'est observée. D'après cette étude, il semblerait donc que la fragilisation du cuivre soit fortement corrélée à la pénétration intergranulaire du mercure liquide. Greenwood ([11]) a observé une fragilisation du cuivre testé en traction et en présence de mercure liquide. Il rapporte une rupture fragile intergranulaire, ainsi qu'une réduction notable de l'élongation à rupture. Enfin, toujours d'après cet auteur, l'effet fragilisant du mercure semble plus prononcé lorsque la vitesse de déformation décroît, en accord avec les observations habituelles faites sur les effets de la vitesse de déformation ([43]).

Greenwood ([11]) constate, lors de ces expériences de FML, que la présence de mercure liquide n'a que très peu d'effets sur la contrainte à rupture du cuivre. D'après cet auteur, cela peut expliquer pourquoi certains auteurs ([33], [6]) n'ont pas observé de fragilisation pour ce système.

## 1.3.2 Les couples métal solide/mercure et cuivre/métal liquide

### 1.3.2.1 Le système laiton/mercure

Un système intéressant dans notre étude est le système laiton/mercure, pour sa proximité avec le système cuivre/mercure et la possibilité de faire varier les proportions relatives de zinc et de cuivre. Ce système a été largement étudié, en raison de son fort degré de fragilisation et de sa mise en place possible à température ambiante. D'une manière plus générale, beaucoup d'auteurs ont montré un intérêt dans l'étude de la FML sur divers alliages de compositions proches, notamment des alliages de cuivre, aluminium ou encore divers aciers.

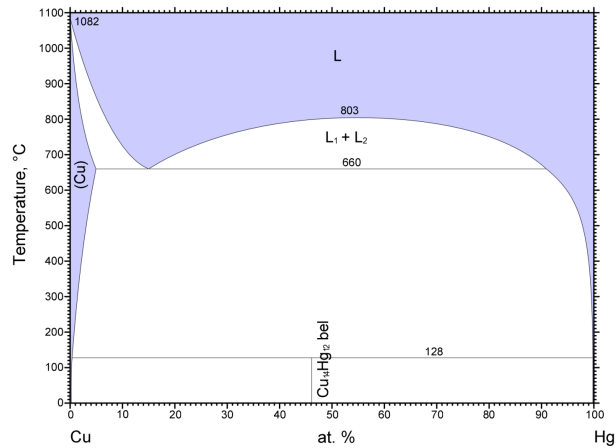


FIGURE 1.12 – Diagramme de phase cuivre/mercure ([28]). Il existe une phase intermétallique pour des températures allant jusqu'à 128°C.

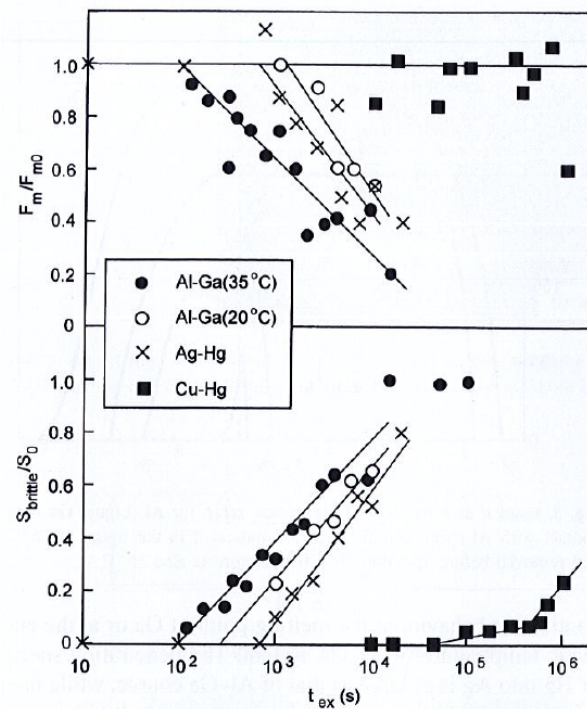


FIGURE 1.13 – Éffet fragilisant pour les couples cuivre/mercure, aluminium/gallium et argent/mercure. Le rapport  $F_m/F_{m0}$  représente la force maximale subi par l'éprouvette en présence de métal liquide sur la force maximale lors d'un essai à l'air ambiant, et le rapport  $S_{brittle}/S_0$  représente la superficie du faciès qui a un aspect fragile par la surface totale du faciès de rupture ([19]).

Edmunds ([6]) a réalisé une étude de la fragilisation du laiton par le mercure liquide en fonction de la proportion de zinc, variant de 10% à 40%. Il y observe une augmentation de la fragilité du matériau lorsque la proportion de zinc augmente.

On trouve dans le livre de Rostoker ([43]) des études de l'influence de la température sur l'effet fragilisant du mercure sur le laiton. Cette influence a été mise en évidence, en mesurant l'élongation à rupture en fonction de la température, pour un laiton 70/30 (70% de cuivre et 30% de zinc) mouillé par du mercure liquide et sur une gamme de température allant d'environ 20°C à environ 220°C. La fragilisation du laiton est observée jusqu'à environ 200°C, où l'on observe une transition fragile/ductile en raison de la plasticité qui prend alors le dessus (partie 1.1.3.1). Ce type d'étude n'a, à notre connaissance, pas été réalisée pour le système cuivre/mercure.

Par ailleurs, Rhines ([39]) a observé, lors d'essais de flexion sur du laiton mouillé par du mercure liquide, une réduction de la vitesse de propagation de fissure fragile lorsque la température devient supérieure à environ 50°C, soit bien en-dessous de la température limite de 200°C. Ce phénomène a été attribué par l'auteur à la formation rapide de la phase cuivre/mercure à cette température. Cependant, ce point de vue n'est appuyé par aucune donnée quantitative sur la cinétique de formation de cette phase.

Shea et Stoloff ont étudié la fragilisation de plusieurs types d'alliages binaire et ternaire, essentiellement à base de cuivre et de zinc ([46]). En particulier, deux nuances de laiton, 55/45 et 52/48, fragilisés par un alliage liquide mercure/70% indium et à des températures variant de 25°C à 300°C. Les deux nuances de laiton sont fortement fragilisées, et présentent une pénétration intergranulaire loin en avant de la fissure principale. Une transition fragile/ductile est observée à environ 230°C, soit sensiblement plus élevée que la valeur déterminée pour le laiton 70/30 fragilisé par du mercure pur.

### 1.3.2.2 Le cuivre

Le cuivre solide est fragilisé par un nombre important de métaux liquides. Le système cuivre/bismuth est l'un des plus étudié. Le cuivre subit une rupture fragile intergranulaire lorsqu'il est soumis à une contrainte en présence de bismuth liquide ([21]), mais également lorsque le cuivre a été préalablement exposé au bismuth liquide, puis nettoyé avant l'essai mécanique ([22]). Dans le cas où le cuivre est mouillé par le bismuth liquide, des essais de traction montrent que son élongation à rupture peut chuter de 40% lorsqu'il est testé à l'air, à environ 1% (figure 1.14).

Une forte corrélation entre la fragilisation des joints de grains dans le cuivre et la pénétration intergranulaire par les atomes de bismuth a été mise en évidence par Yukawa et Sinott ([58]). Ils ont réalisé des essais de flexion sur des bicristaux de cuivre ayant été exposés de façon variable à du bismuth. Ils concluent que plus la longueur de pénétration intergranulaire est importante, et plus le cuivre est fragilisé. Plus tard, la fragilisation du cuivre par le bismuth liquide est attribué par Joseph et *al.* à la pénétration d'un film de bismuth liquide dans les

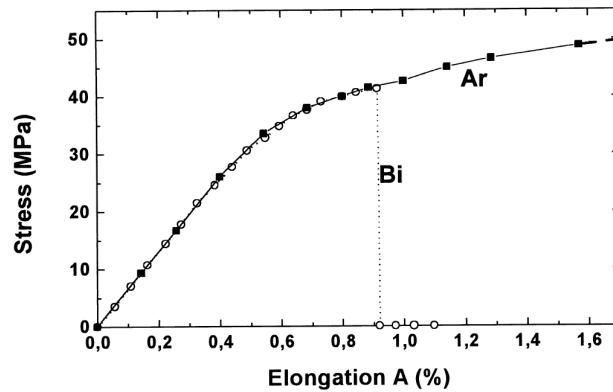


FIGURE 1.14 – Courbes contrainte/déformation résultantes d’essais de traction réalisés sur du cuivre pur et sur du cuivre préalablement exposé au bismuth liquide. La courbe correspondant au cuivre pur n’est pas présentée dans sa totalité car la rupture survient aux alentours de 40% de déformation ([21]).

jointes de grains du cuivre ([22]). La pénétration du bismuth a été observée à plus de  $100\ \mu m$  en avant du film liquide. Tout cela fait écho à un résultat cité par Rostoker et obtenu 50 ans plus tôt ([43]) : des monocristaux de cuivre ne sont pas fragilisés par le bismuth liquide, soulignant le rôle fondamental des joints de grains pour ce système. Cependant, Joseph et *al.* pensent que la diffusion des atomes de bismuth, trop lente, ne peut pas expliquer la FML pour ce couple ([22]).

Pour plus de détails sur la fragilisation du cuivre par le bismuth, on pourra se référer à la thèse de B. Joseph ([24]).

### 1.3.2.3 Le mercure

Le mercure est connu pour avoir un effet fragilisant sur un nombre important de métaux solides, purs ou alliés. Il est très utilisé dans les expériences de FML en raison de son bas point de fusion (environ  $-39^{\circ}C$ ) qui permet de réaliser les expériences sur une large gamme de température, et en particulier à température ambiante.

Nous avons vu dans les deux parties précédentes que le mercure est fragilisant pour le cuivre et le laiton. Le mercure est également rapporté comme fragilisant pour le zinc et ses alliages. Il est rapporté de très importantes réductions de l’élongation à rupture du zinc testé en présence de mercure liquide à température ambiante ([51]). Un mode de rupture transgranulaire est observé pour ce couple ([25]), bien que la pénétration intergranulaire du mercure ait été observée dans le zinc ([51]).

Le mercure est également connu pour fragiliser l’aluminium et les alliages d’aluminium ([39], [37]). Dans ce cas, la propagation de fissure se fait de façon intergranulaire.

Le mercure a également un effet fragilisant sur la plupart des aciers. Pour plus de détails sur ce sujet, on pourra se référer à la thèse de A. L. Medina Almazán ([1]).



## Bibliographie

---

- [1] Aida Liliana Medina Almazan. *Etude expérimentale et numérique de l'effet du mercure sur le comportement mécanique des aciers 316L et T91*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, (2008).
- [2] P. M. Anderson and J. R. Rice. *Scripta Metallurgica*, 20 :1467–1472, (1986).
- [3] B. S. Bokstein, L. M. Klinger, and I. V. Apikhtina. *Materials Science and Engineering A*, 203 :373–376, (1995).
- [4] D. Chatain, E. Rabkin, J. Derenne, and J. Bernardini. *Acta Materialia*, 49 :1123–1128, (2001).
- [5] G. Duscher, M. F. Chisholm, U. Alber, and M. Rühle. *Nature Materials*, 3 :621–626, (2004).
- [6] G. Edmunds. *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals*, A.S.T.M.-A.I.M.E. :67–89, (1944).
- [7] W. T. Geng, A. J. Freeman, R. Wu, and G. B. Olson. *Physical Review B*, 62 :6208, (2000).
- [8] W. T. Geng, A. J. Freeman, R. Wu, and C. B. Geller and J. E. Raynolds. *Physical Review B*, 60 :7149, (1999).
- [9] E. E. Glickman, Y. V. Goryunov, V. M. Demin, and K. Y. Sarychev. *Soviet Physics Journal*, 5 :554–561, (1976).
- [10] P. Gordon and H. An. *Metallurgical Transactions A*, 13A :457–472, (1982).
- [11] J. N. Greenwood. *Journal : Institute of Metals*, 81, 7 :177, (1953).
- [12] E. Levine H. T. Michels, I. B. Cadoff. *Metallurgical Transactions*, 3 :2139, (1972).
- [13] R. Haydock. *Journal of Physics C*, 14 :3807–3816,, (1981).
- [14] S. Hemery, T. Auger, J. L. Courouau, and F. Balbaud-Celerier. *Corrosion Science*, 76 :441–452, (2013).
- [15] J. K. Heuer, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, and J. F. Stubbins. *Journal of Nuclear Materials*, 301 :129, (2002).
- [16] R. R. Hough and R. Rolls. *Metallurgical Transactions*, 9 :2471, (1971).
- [17] R. C. Hugo and R. G. Hoagland. *Scripta Materialia*, 38, 3 :523–529, (1998).
- [18] R. C. Hugo and R. G. Hoagland. *Scripta Materialia*, 41, 12 :1341–1346, (1999).
- [19] K. Ina and H. Koizumi. *Materials Science and Engineering A*, 387–389 :390–394, (2004).
- [20] E. E. Glickman J. Lepinoux et al. (eds.). *Multiscale Phenomena in Plasticity*. Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [21] B. Joseph, F. Barbier, and M. Aucleouturier. *Scripta Materialia*, 40 :893–897, (1999).

- 
- [22] B. Joseph, F. Barbier, G. Dagoury, and M. Aucouturier. *Scripta Materialia*, 39 :775–781, (1998).
- [23] B. Joseph, M. Picat, and F. Barbier. *The European Physical Journal : Applied Physics*, 5 :19–31, (1999).
- [24] Benoît Joseph. *Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide : Etude cinétique et mécanisme*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d’Orsay, (1998).
- [25] M. H. Kamdar. *Progress in Materials Science*, 15(4) :289–374, (1973).
- [26] A. Legris, G. Nicaise, J-B. Vogt, and J. Foct. *Journal of Nuclear Materials*, 301 :70–76, (2002).
- [27] W. Losch. *Acta Metallurgica*, 27 :1885–1892, (1979).
- [28] E. Lugscheider and G. Jangg. *Zeitschrift Fur Metallkund*, 62 :548, (1971).
- [29] J. Luo, H. Cheng, K. M. Asl, C. J. Kiely, and M. P. Harmer. *Science*, 333 :1730, (2011).
- [30] S. P. Lynch. *Acta Metallurgica*, 36, 10 :2639–2661, (1988).
- [31] N. Marié and M. Biscondi K. Wolsk and. *Scripta Materialia*, 43 :943, (2000).
- [32] R. P. Messmer and C. L. Briant. *Acta Metallurgica*, 30 :457–467, (1982).
- [33] H. Moore, S. Beckinsale, and C.E. Mallinson. *Journal : Institute of Metals*, 25 :35–126, (1921).
- [34] L.E. Murr. *Interfacial phenomena in metals and alloys*. Addison-Wesley Educational Publishers, (1975).
- [35] M.G. Nicholas and C.F. Old. *Journal of Materials Science*, 14(1) :1–18, (1979).
- [36] H. Nichols and W. Rostoker. *Acta Metallurgica*, 8(12) :848–850, (1960).
- [37] H. Nichols and W. Rostoker. *Acta Metallurgica*, 9 :504, (1961).
- [38] E. Rabkin. *Scripta Materialia*, 39 :685–690, (1998).
- [39] F. N. Rhines, J. A. Alexander, and W. F. Barclay. *Transactions of the ASM*, 55 :22–44, (1962).
- [40] J. R. Rice and J.-S. Wang. *Materials Science and Engineering A*, 107 :23–40, (1989).
- [41] W. Robertson. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 191 :1190, (1951).
- [42] W. Robertson. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236 :1478, (1966).
- [43] W. Rostoker, J.M. McCaughey, and H. Markus. *Embrittlement by Liquid Metals*. Reinhold Publishing Corporation, New York, (1960).
- [44] R. Schweinfest, A. T. Paxton, and M. W. Finnis. *Nature*, 432 :1008, (2004).
- [45] S. Schweizer, C. Elsasser, K. Hummler, and M. Fahnle. *Physical Review B*, 46 :14270, (1992).
- [46] M. M. Shea and N. S. Stoloff. *Materials Science and Engineering*, 12 :245–253, (1973).
- [47] N. Stoloff and M.H. Kamdar. *The Metallurgical Society*, (1982).
-

- [48] N.S. Stoloff. *Surface and Interfaces*. Sagamore Army Mat. Res. Conf., (1968).
- [49] N.S. Stoloff and T.L. Johnston. *Acta Metallurgica*, 11 :251, (1963).
- [50] A.P. Sutton and V. Vitek. *Acta Metallurgica*, 30 :2011–2033, (1982).
- [51] N.A. Tiner. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 221 :261, (1961).
- [52] A. R. C. Westwood and M. H. Kamdar. *Philosophical Magazine*, 8 :787, (1963).
- [53] K. Wolski and V. Laporte. *Materials Science and Engineering A*, 495 :138–146, (2008).
- [54] K. Wolski, V. Laporte, N. Marié, and M. Biscondi. *Interface Science*, 9 :183–189, (2001).
- [55] R. Wu, A. J. Freeman, and G. B. Olson. *Science*, 265 :376, (1994).
- [56] R. Wu, A. J. Freeman, and G. B. Olson. *Physical Review B*, 53 :7504, (1996).
- [57] M. Yamaguchi, M. Shiga, and H. Kaburaki. *Science*, 307 :393, (2005).
- [58] S. Yukawa and M. J. Sinott. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 215 :338–340, (1959).
- [59] L. Zhong, R. Wu, A. J. Freeman, and G. B. Olson. *Physical Review B*, 55 :11133, (1997).

# PREMIÈRE PARTIE : EXPÉRIENCES DE FML

La nécessité de cette partie expérimentale provient d'une littérature peu abondante sur le système cuivre/mercure, ainsi que de certaines difficultés à faire converger les diverses observations expérimentales vers une unique conclusion. Cette première partie se compose de deux chapitres, les chapitres 2 et 3 de ce document.

Le chapitre 2 est une étude quantitative de la fragilisation du cuivre pur par le mercure liquide, ainsi que par deux alliages mercure/bismuth et mercure/sodium. Au cours de ce chapitre, nous présentons des expériences de fragilisation réalisées sur des éprouvettes de type *CT*, afin de déterminer la résistance à la rupture du matériau, testé sous différentes conditions. Ces mesures de résistance à la rupture permettent de quantifier l'effet fragilisant du mercure et des deux alliages sur le cuivre, qui par ailleurs est largement favorisé par la géométrie des éprouvettes.

Le chapitre 3 est une étude de l'influence de la microstructure du cuivre sur la fragilisation par le mercure liquide. Plus particulièrement, nous étudions le rôle des joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$  (ou joints de macles), par l'utilisation de traitements d'ingénierie des joints de grains qui permettent d'augmenter significativement leur proportion.

S'il est vrai que le phénomène de fragilisation peut apparaître de façon totalement inattendue (et dangereuse) dans certaines situations, il n'est pour autant pas nécessairement évident de le provoquer dans des conditions bien spécifiques, compte-tenu de la quantité importante de paramètres influents sur son occurrence.

D'un point de vue expérimental, le couple cuivre/mercure est un système idéal pour l'étude de la fragilisation par les métaux liquides :

1. le mercure est le seul métal liquide à température ambiante, et jusqu'à environ  $-39^{\circ}\text{C}$  ([1], [2]). Cela permet de réaliser des expériences de FML sans l'ajout d'un dispositif de chauffage, simplifiant la mise en place ;
2. très faible dissolution du cuivre dans le mercure à température ambiante (diagramme de phase sur la figure 1.15 et [3]). La pré-saturation du mercure par du cuivre n'est donc

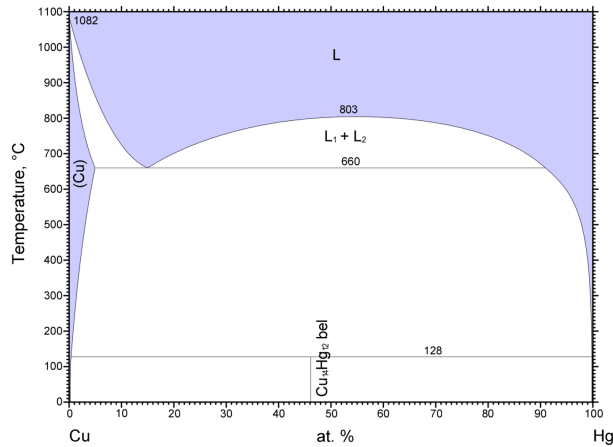


FIGURE 1.15 – Diagramme de phases du système cuivre/mercure ([4]).

pas nécessaire ;

3. mouillage total du cuivre par le mercure ;
4. une seule phase intermétallique, stable jusqu'à  $128^{\circ}\text{C}$  (diagramme de phase 1.15), non bloquante pour le mouillage grâce à sa cinétique de formation lente. Bien qu'aucune étude n'ait pu être trouvée sur ce sujet, l'expérience nous a montré qu'au cours d'une expérience de fragilisation du cuivre par le mercure, le mercure liquide est toujours présent en pointe de fissure et permet la propagation de la fissure fragile. La phase intermétallique n'a donc pas le temps de se former avant que la fissure ne se propage. Cependant, l'observation post-mortem des faciès de rupture montre que les faciès de cuivre exposés pendant plusieurs minutes au mercure liquide sont recouverts par la phase cuivre/mercure.

La nature cristallographique de cette phase n'a pas été à ce jour déterminée avec certitude. Il existe même un débat sur sa stœchiométrie, probablement de l'ordre de  $\text{Cu}_{14}\text{Hg}_{12}$  ou  $\text{Cu}_{15}\text{Hg}_{11}$  ([5], [6], [7]).

Cependant, d'un point de vue pratique, ce système comporte également quelques inconvénients, à commencer par la nature toxique du mercure (classé comme CMR, *Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique*), et qui rend nécessaire l'adoption de certaines précautions de manipulations. Néanmoins, la manipulation sous hotte aspirante ainsi que l'utilisation de gants suffisent. Par ailleurs, les très faibles propriétés mécaniques du cuivre rendent sa mise en forme (confection d'éprouvettes) et sa manipulation (mise en place dans des mors, préparations d'échantillons minces, polissage, désenrobage,...) parfois délicates.

Les deux chapitres de cette partie expérimentale permettent de clairement mettre en évidence certaines tendances. Le but de la partie suivante, la partie *calculs numériques*, sera de vérifier si le calcul ab-initio permet de retrouver ou non ces tendances, et de leur fournir une explication.

## Bibliographie

---

- [1] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.)*. CRC Press, (2005).
- [2] L. J. Norrby. *Journal of Chemical Education*, 68 :110, (1991).
- [3] M. H. Kamdar. *Progress in Materials Science*, 15(4) :289–374, (1973).
- [4] E. Lugscheider and G. Jangg. *Zeitschrift Fur Metallkund*, 62 :548, (1971).
- [5] T. Lindahl, A. Pilotti, and S. Westman. *Acta Chemica Scandinavica*, 22 :748, (1968).
- [6] T. Lindahl and S. Westman. *Acta Chemica Scandinavica*, 23 :1181, (1969).
- [7] M. M. Carnasciali and G. A. Costa. *Journal of Alloys and Compounds*, 317-318 :491, (2001).



## CHAPITRE

# 2

# MISE EN ÉVIDENCE ET QUANTIFICATION DE LA FRAGILISATION DU CUIVRE PAR LE MERCURE LIQUIDE.

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Essais de fragilisation</b>	<b>40</b>
2.1.1	Description des matériaux	40
2.1.1.1	Cuivre OFHC	40
2.1.1.2	Mercure, bismuth et sodium	41
2.1.2	Dispositif expérimental	41
2.1.2.1	Description des éprouvettes	41
2.1.2.2	Mouillage des éprouvettes	43
2.1.2.3	Déroulement des essais	44
<b>2.2</b>	<b>Résultats</b>	<b>46</b>
2.2.1	Analyse des courbes force/déplacement	46
2.2.2	Résistance à la rupture : Courbe $J - \Delta a$	48
2.2.3	Analyse fractographique	52
<b>2.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>55</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>57</b>

---



## 2.1 Essais de fragilisation

---

Nous débutons ce chapitre par la description de la nature et de la microstructure du cuivre utilisé. Étant donnée la complexité du phénomène de FML, cette étape de description est absolument nécessaire pour l'analyse et la comparaison des résultats. En particulier, nous verrons au chapitre 3 que la nature des joints de grains a une importance fondamentale dans les processus qui peuvent mener à la fragilisation.

Nous décrirons ensuite les premières expériences de fragilisation que nous avons menées dans le but de mettre en évidence et de quantifier la fragilisation du cuivre par le mercure liquide, ainsi que par deux alliages liquides mercure/bismuth et mercure/sodium. Nous en déduisons en particulier les variations de la ténacité (ou résistance à l'avancée de fissure) du cuivre due à la présence ou non d'un métal liquide ; Ces variations de ténacité permettent de constater l'effet fragilisant du métal liquide sur le cuivre, mais également de hiérarchiser les différents métaux liquides utilisés vis-à-vis de la FML.

### 2.1.1 Description des matériaux

#### 2.1.1.1 Cuivre OFHC

Le cuivre utilisé est de type OFHC (pour *Oxygen Free High Conductivity*) et d'une pureté de 99,99%. La dénomination OFHC est basée sur un critère de conductivité du cuivre, au moins 101% IACS (*International Annealed Copper Standard*), et est atteinte en diminuant la quantité d'oxygène présente dans le matériau jusqu'à des taux inférieurs à 5 ppm. Aucune analyse de la composition chimique exacte du matériau n'est donc réalisée par le fabricant (Alfa Aesar).

Par ailleurs, le cuivre OFHC est naturellement immunisé contre la fragilisation par l'hydrogène ([1]). En effet, la fragilisation du cuivre par l'hydrogène provient de l'interaction entre l'oxygène présent comme impureté dans le cuivre avec l'hydrogène dissous. Cette interaction produit des bulles de vapeur d'eau, fortement comprimées dans la maille du cuivre et qui peuvent endommager le matériau par création de cavitations ([2]).

Nous disposons d'une plaque de cuivre OFHC de  $150 \times 150$  mm et de 6,35 mm d'épaisseur. La quantité était juste suffisante pour élaborer quatre éprouvettes de type CT (figure 2.3). Nous avons caractérisé la microstructure initiale du cuivre, en état de réception, par *diffraction des électrons rétrodiffusés* (EBSD). Le cliché est présenté sur la figure 2.1.

Le traitement des données obtenues par EBSD est réalisé avec le logiciel OIM (*Orientation Imaging Microscopy*). La taille moyenne des grains est d'environ  $30 \mu\text{m}$ , avec cependant quelques inhomogénéités visibles sur la figure 2.1. On remarque en particulier la présence de grains dont les tailles peuvent être supérieures à  $120 \mu\text{m}$  ou inférieures à  $5 \mu\text{m}$ . On peut également noter une faible présence de *macles* (appelées dans la suite *joints de grains*  $\Sigma 3$ ) ; Cette remarque prendra son importance dans le chapitre suivant. Les grains ne présentent pas

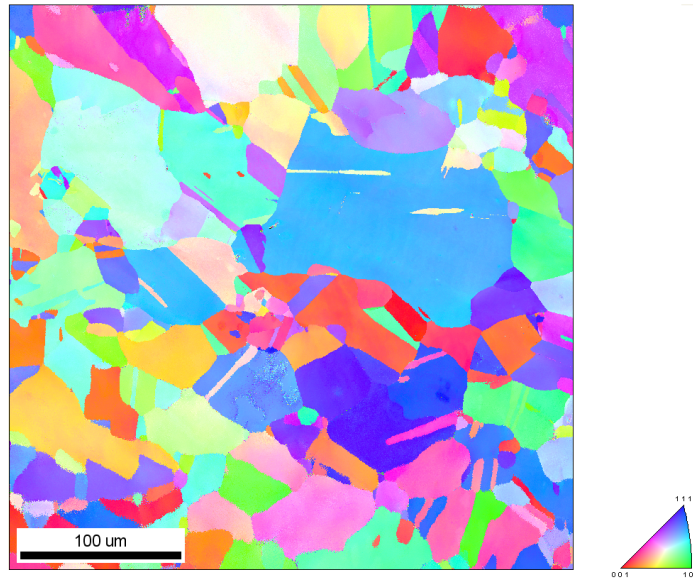


FIGURE 2.1 – Cliché EBSD de la microstructure du cuivre OFHC dans son état de réception.

de texture particulière et semblent être de forme assez régulières et isotropes, à l'exception de quelques sous-grains de forme allongée.

#### 2.1.1.2 Mercure, bismuth et sodium

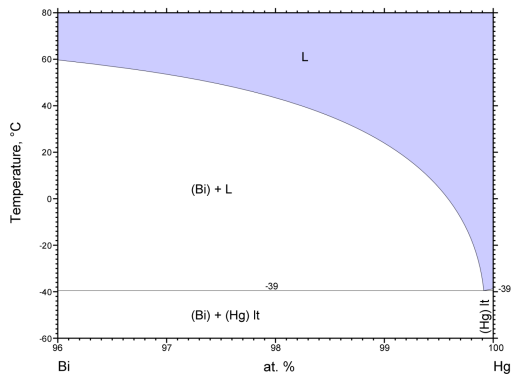
Le mercure utilisé est d'une pureté de 99,9%. Les diagrammes de phases binaires des systèmes mercure/bismuth et mercure/sodium sont présentés sur les figures 2.2(a) et 2.2(b). Le bismuth et le sodium se dissolvent tous les deux dans le mercure liquide à température ambiante. Les alliages liquides Hg/2%Bi (% massique) et Hg/2%Na sont donc réalisés par simple dissolution du bismuth solide et du sodium solide dans le mercure liquide. La dissolution a lieu spontanément par amalgamation.

### 2.1.2 Dispositif expérimental

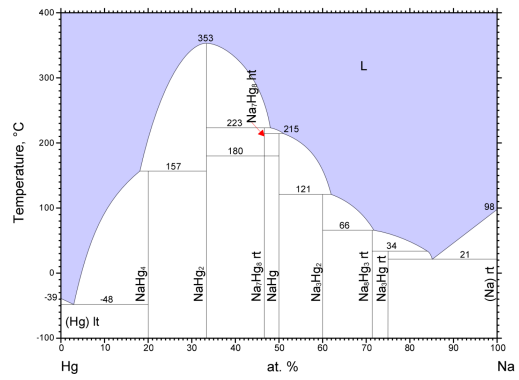
#### 2.1.2.1 Description des éprouvettes

Les essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes de type CT (*Compact Tension*) sur laquelle nous avons usiné une rainure sur toute la longueur. Cette géométrie a été choisie pour la forte triaxialité qu'elle présente dans le plan rainuré, favorisant l'occurrence du phénomène de fragilisation, et pour la détermination de la ténacité des différentes éprouvettes qui peut être réalisée via l'application numérique de formules définies pour ce type d'éprouvettes.

L'éprouvette comporte une entaille en V à  $60^\circ$  en son centre. Cette entaille sert d'une part à concentrer les contraintes dans cette zone et donc à guider la fissure, mais aussi à contenir et guider le métal liquide lors des essais en présence de métal liquide. L'entaille se termine par un chevron (figure 2.3 et 2.4(b)) qui permet de se soustraire de la pré-fissuration en fatigue



(a) Diagramme de phase mercure/bismuth ([3]).



(b) Diagramme de phases mercure/sodium ([4]).

FIGURE 2.2 – Diagrammes de phase des deux alliages 2.2(a) Hg-Bi et 2.2(b) Hg-Na.

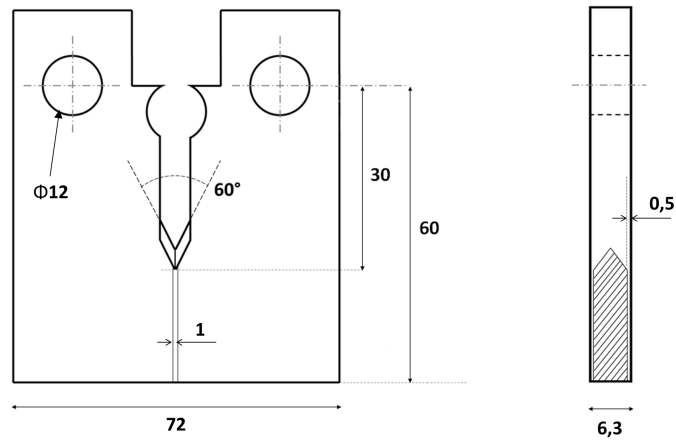
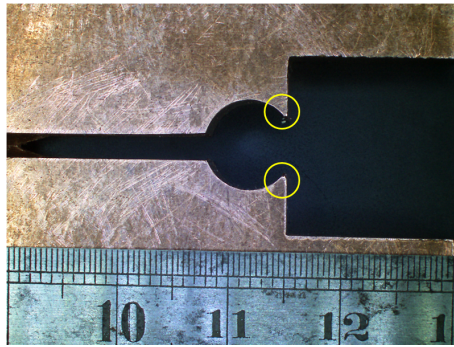
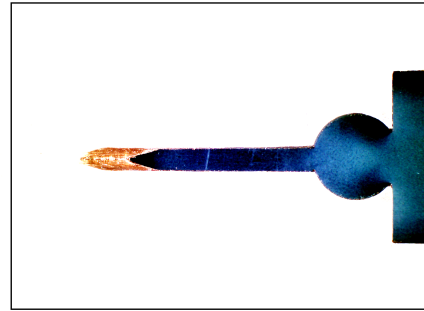


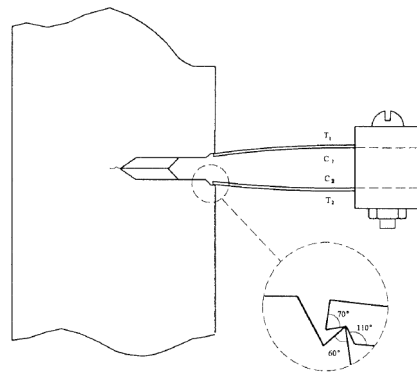
FIGURE 2.3 – Éprouvette de type CT (Compact Tension) et comportant un chevron.



(a) Emplacement de l'extensomètre marqué par les cercles jaunes.



(b) Géométrie de la partie centrale de l'éprouvette, avec le chevron visible en couleur cuivre. La partie blanche, obtenue par surexposition afin de faire ressortir le chevron, correspond à la face avant de l'éprouvette.



(c) Recommandation de la norme ASTM-E 1820 ([5]).

FIGURE 2.4 – Vues de la partie centrale de l'éprouvette.

généralement utilisée afin de déterminer la ténacité.

Un emplacement pour l'extensomètre a été prévu, comme indiqué sur la figure 2.4(a) (cercles jaunes). Cet emplacement se trouve exactement dans l'axe de traction et permet donc d'interpréter directement les valeurs observées, sans avoir à apporter de corrections.

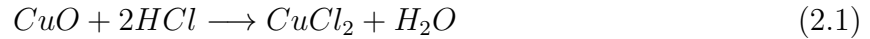
### 2.1.2.2 Mouillage des éprouvettes

Nous avons élaboré quatre éprouvettes à partir de la plaque de cuivre dont nous disposons. Nous avons choisi d'utiliser ces quatre éprouvettes afin de tester quatre conditions d'essais de FML différentes :

1. essai de référence : l'éprouvette de cuivre est testée à l'air ambiant et sans métal liquide ;
2. essai en présence de mercure liquide ;
3. essai en présence de l'alliage mercure/bismuth déjà décrit ;
4. essai en présence de l'alliage mercure/sodium déjà décrit.

Pour les essais en présence de métal liquide, le métal liquide est placé au niveau du chevron, à l'aide d'une seringue. Une pré-étape de dissolution de l'oxyde de cuivre dans cette zone

est nécessaire afin que le métal liquide mouille correctement la surface du solide. L'oxyde est supprimé par simple application d'acide chlorhydrique dilué à 50% volumique avec de l'eau distillée, selon la formule suivante :



La zone de cuivre dépourvue d'oxyde est très facilement reconnaissable par sa couleur rose pale, à comparer avec le rose-orangé du cuivre oxydé. Il faut prêter attention à ce que la solution d'acide ne se répande pas trop en dehors de la zone de mouillage, au risque que le mercure se répande à son tour hors de la zone. Par ailleurs, le cuivre s'oxydant très rapidement à l'air, il est indispensable de déposer la goutte de mercure à son emplacement avant de retirer la solution acide. Ainsi le mercure mouille immédiatement le cuivre dépourvu d'oxyde, et on peut ensuite retirer l'acide simplement à l'aide d'un papier absorbant par exemple.

### 2.1.2.3 Déroulement des essais

Tous les essais ont été réalisés sur une machine de traction hydraulique de marque MTS et munie d'une cellule de force d'une capacité de 25 *kN*. Tous les essais réalisés sont de type traction uni-axiale monotone. Au cours de chaque essai, plusieurs décharges contrôlées en force ont été réalisées.

La vitesse de déplacement de la traverse est constante et fixée à  $v_{dep} = 50 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ . Cette vitesse de déplacement étant assez lente, et le montage de l'éprouvette dans les mors de la machine très souple (présence de jeux importants au niveau des goupilles), nous avons imposé une pré-contrainte sur l'éprouvette. Cette pré-contrainte, qui doit être suffisamment faible pour ne pas endommager le matériau, a été imposée uniquement pour des raisons pratiques, afin que l'essai de traction débute aussitôt que le déplacement de la traverse commence. La pré-force imposée sur l'éprouvette était de 200 *N*.

Les déplacements imposés à l'éprouvette ont été mesurés localement à l'aide d'un extensomètre de marque MTS d'un débattement de  $-1 \text{ mm}$  (en compression) et  $+4 \text{ mm}$  (en traction). L'extensomètre a été positionné dans l'axe de traction de la machine (figure 2.4(a)) afin que la mesure de déplacement fournie soit directement équivalente à celle imposée par la traverse sur l'éprouvette.

Des photographies des entailles où se propagent les fissures ont été prises tout au long des essais, à intervalles de temps réguliers. Nous avons utilisé un appareil photo numérique Canon 60D muni d'un objectif macro Sigma avec une focale de 150 *mm*, et d'une résolution de 18 *Mpixels*. L'utilisation d'une caméra ne nous a pas semblé nécessaire dans ce cas de figure ; la vitesse de déplacement de la traverse étant très faible et la vitesse de propagation de fissure étant de quelques mm/min (à posteriori), nous avons jugé plus intéressant de ne disposer que de quelques photographies espacées de plusieurs secondes mais de profiter de la pleine résolution de l'appareil photo. Ces photos seront utilisées par la suite pour déterminer l'avancée de fissure (et la vitesse de propagation) de laquelle nous déduirons la résistance à la rupture du cuivre.

Les décharges effectuées pendant les essais de traction ont initialement été réalisées dans le but de faire une seconde mesure de l'avancée de fissure, complémentaire à la méthode optique. Cependant, faute de temps, ces mesures n'auront pas été faites.

A la fin de chaque essai, le métal liquide présent sur les éprouvettes doit être éliminé. Plusieurs passages dans un bain d'eau distillée dans des bacs à ultra-sons sont nécessaires. Nous verrons cependant que cette précaution ne supprime pas la totalité du mercure, et qu'une partie reste présente aux surfaces de cuivre créées durant les essais, sous la forme de la phase cuivre/mercure. Nous avons également pu observer des phases ternaires dans le cas des essais en présence des alliages Hg-Bi et Hg-Na.

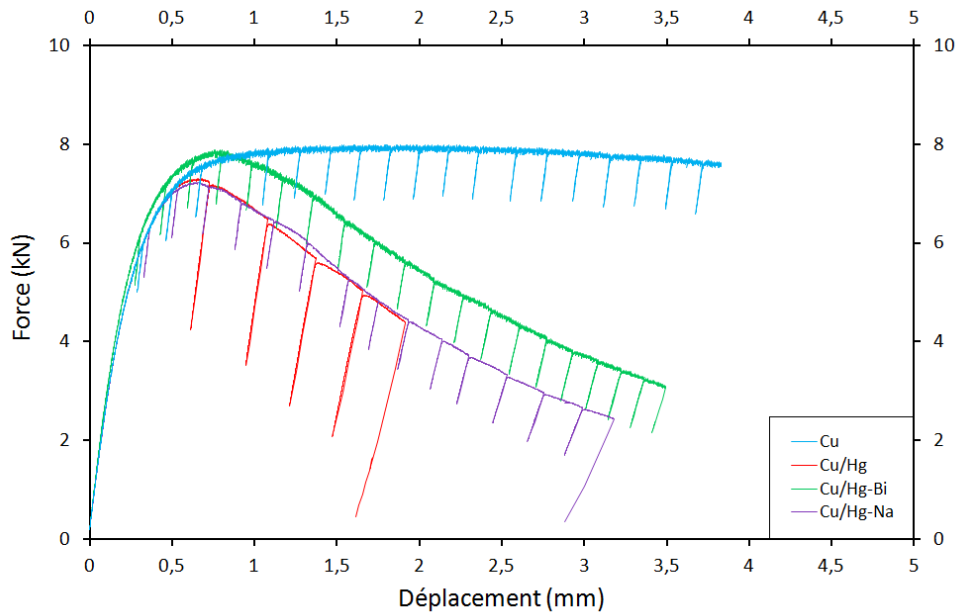


FIGURE 2.5 – Courbe force= $f$ (déplacement) pour le cuivre testé seul ( $Cu$ ), le cuivre testé en présence de mercure liquide ( $Cu/Hg$ ) et le cuivre testé en présence des alliages mercure-bismuth ( $Cu/(Hg-Bi)$ ) et mercure-sodium ( $Cu/(Hg-Na)$ ). Le déplacement correspond à celui mesuré par l’extensomètre, dont la position est définie sur la figure 2.4(a).

## 2.2 Résultats

Nous allons maintenant exposer et analyser les différents résultats obtenus. Cette partie sera partagée en trois sous-parties, basées sur différentes méthodes d’analyse. Nous allons tout d’abord traiter les données concernant les forces et les déplacements mesurés par l’extensomètre au cours des essais en traçant les courbes force/déplacement. Le phénomène de fragilisation est déjà nettement visible sur ces courbes. Nous quantifierons ensuite la fragilisation du cuivre par les divers métaux liquides utilisés en déterminant la résistance à la rupture du cuivre testé en présence des divers métaux liquides. Finalement, nous explorerons ensuite les faciès de rupture par microscopie électronique à balayage (MEB), mettant en évidence la transition d’une rupture ductile dans les cas du cuivre testé à l’air, à une rupture fragile dans les cas du cuivre testé en présence de métal liquide.

### 2.2.1 Analyse des courbes force/déplacement

Les courbes force/déplacement des différents essais menés sont présentées sur la figure 2.5. On y retrouve les quatre essais de fragilisation réalisés, à savoir *cuivre/air*, *cuivre/mercure*, *cuivre/mercure-bismuth* et *cuivre/mercure-sodium*. Le déplacement correspond à celui mesuré par l’extensomètre, dont la position est définie sur la figure 2.4(a).

La courbe de référence (système *cuivre/air*) est tout à fait caractéristique d’un matériau extrêmement ductile, avec un quasi-plateau au niveau de la force maximale ici égale à environ

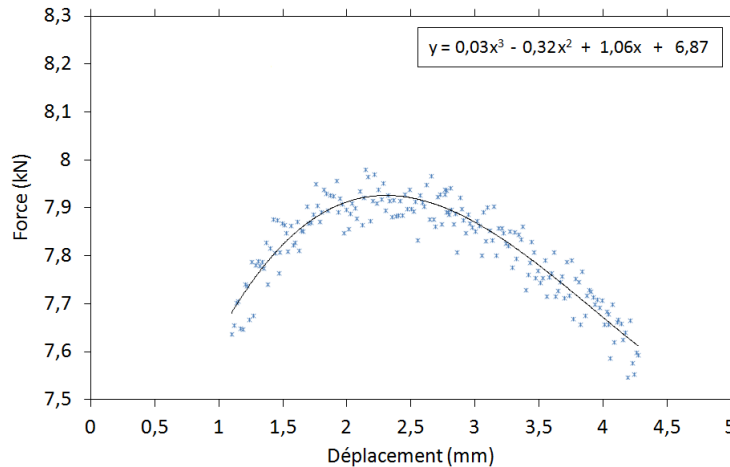


FIGURE 2.6 – Régression polynomiale sur le quasi-plateau de la courbe force/déplacement de l’essai du cuivre à l’air. La force maximale  $F_{max}$  atteinte lors de l’essai ainsi que le déplacement correspondant  $d_F$  sont déterminés comme le maximum local de la régression.

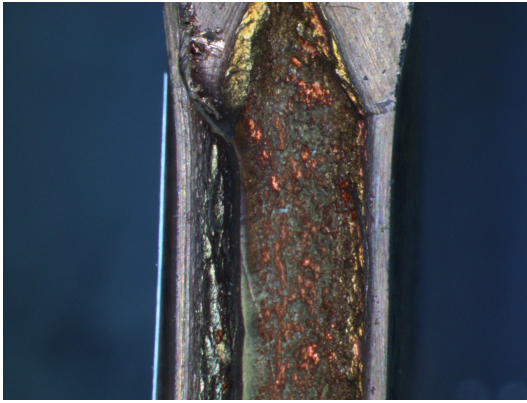
8kN. Ce quasi-plateau est défini par une force quasi-constante en fonction du déplacement. En conséquence, il est difficile de déterminer visuellement le déplacement pour lequel la force est maximale ; nous avons donc réalisé une régression polynomiale d’ordre 3 sur le quasi-plateau, définie par ses extrémités  $d_{min} \simeq 1,1$  mm et  $d_{max} \simeq 4,2$  mm (figure 2.6). Nous trouvons que la force maximale  $F_{max} \simeq 7,9$  kN est atteinte pour  $d_F \simeq 2,3$  mm.

La présence d’un quasi-plateau traduit l’existence d’une cohésion toujours importante entre les deux parties de l’éprouvette. Puisque la force appliquée ne travaille pas à la décohésion directe du matériau (et donc pas de propagation de fissure), le déplacement continue de la traverse, à force quasi-constante, traduit donc une forte quantité de déformation plastique. Contrairement à un matériau fragile, on observe donc dans ce cas une forte variation de la géométrie de l’éprouvette (due à la déformation plastique) au cours de l’essai, en particulier une importante striction dans la zone à proximité de l’entaille.

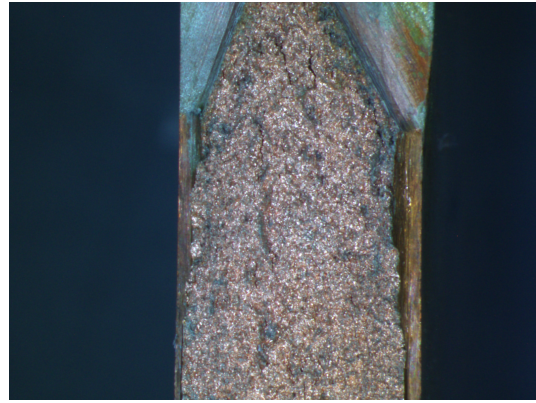
La réduction de l’épaisseur des éprouvettes a été mesurée, en présence ou non de métal liquide (figure 2.7). La plaque de cuivre mesurait initialement  $6,3$  mm. Dans le plan de rupture, qui est le plan contenant les entailles de  $0,5$  mm de chaque côté de l’éprouvette, la dimension était donc initialement de  $5,3$  mm. Les mesures des épaisseurs après rupture donne  $3,1$  mm pour l’éprouvette testée à l’air, et environ  $5,3$  mm pour l’éprouvette testée en présence de mercure. L’éprouvette de cuivre testée à l’air a donc subi une réduction de son épaisseur de 41%, due à la déformation plastique, alors que l’éprouvette testée en présence de mercure liquide n’a subi pratiquement aucune réduction d’épaisseur. Ce comportement est le signe d’une déformation plastique très limitée. Il est donc visible que la présence du métal liquide a fortement réduit la quantité de déformation plastique associée à la propagation de fissure dans du cuivre pur.

Les courbes force/déplacement du cuivre testé en présence de métal liquide exhibent un comportement totalement différent du cuivre testé à l’air. Les trois essais en présence de





(a) Profil de l'éprouvette testée à l'air après rupture. L'épaisseur finale de l'éprouvette est d'environ 3,1 mm.



(b) Profil de l'éprouvette testée en présence de mercure liquide après rupture. L'épaisseur finale de l'éprouvette est d'environ 5,3 mm.

FIGURE 2.7 – Striction engendré par l'essai en traction, en présence ou non de mercure liquide. On remarque que le cuivre, très ductile, présente une importante réduction de section de l'éprouvette. Inversement, lorsqu'il est testé en présence de mercure liquide, la section reste proche de ses dimensions initiales.

	$F_{max}$ (kN)	$d_F$ (mm)
Cu/air	7,92	2,30
Cu/Hg	7,28	0,65
Cu/Hg-Bi	7,85	0,75
Cu/Hg-Na	7,24	0,65

TABLE 2.1 – Force maximale ( $F_{max}$ ) et déplacement correspondant ( $d_F$ ) pour les quatre essais.

métal liquide montrent la même tendance, avec cependant quelques variations quantitatives. Le cuivre testé en présence de mercure liquide semble être le cas le plus extrême, dans le sens où la courbe de l'essai est la plus éloignée numériquement de la courbe de référence. On remarque immédiatement que la résistance du cuivre à la rupture est fortement diminuée (nous le quantifierons dans la sous-partie 2.2.2). Cette réduction de résistance à la rupture est caractérisée par la force mesurée qui diminue rapidement une fois la force maximale  $F_{max}$  atteinte. On note de plus une diminution de  $F_{max}$  et du déplacement  $d_F$  correspondant, par rapport à l'essai de référence. En appliquant la même méthode de régression polynomiale que pour le système *cuivre/air*, nous trouvons les coordonnées ( $F_{max}; d_F$ ) pour les quatre systèmes étudiés, récapitulées dans le tableau 2.1.

### 2.2.2 Résistance à la rupture : Courbe $J - \Delta a$

L'influence d'un métal liquide sur les propriétés mécaniques d'un métal solide peut également être mise en évidence et quantifiée par le calcul de l'énergie nécessaire à l'amorçage et à la propagation de la fissure, en présence ou non de métal liquide. Les modifications de cette énergie en fonction de l'environnement dans lequel se trouve le matériau traduit directement l'effet de l'environnement sur la résistance mécanique du matériau.

Plus précisément, nous avons calculé l'énergie nécessaire à l'amorçage de la fissure, ainsi que

l'énergie nécessaire à l'avancée de la fissure en fonction de la longueur de cette dernière. La courbe représentant ces énergies en fonction de la longueur de fissure est appelée *courbe de résistance à l'extension de la fissure*, et est notée *courbe*  $J - \Delta a$ .

L'énergie nécessaire pour faire avancer la fissure est proportionnelle à l'aire sous la courbe force/déplacement de l'essai mécanique considéré. Cette énergie, notée  $J$ , est appelée *ténacité* et est une caractéristique du matériau (et de son environnement). Il existe une valeur particulière de  $J$ , notée  $J_{IC}$  et appelée *ténacité critique*, qui correspond à l'énergie nécessaire à l'amorçage de l'avancée en régime stable de la fissure. La valeur de  $J_{IC}$  peut être déterminée graphiquement, elle correspond à l'intersection de  $J - \Delta a$  avec la courbe d'érouissage (à définir).

Cependant, dans notre étude, nous avons calculé une valeur  $J_0$  qui correspond simplement à la valeur de la ténacité du matériau pour une avancée de fissure nulle,  $\Delta a = 0$ , et qui se détermine donc graphiquement comme l'intersection de la courbe  $J - \Delta a$  avec l'axe des ordonnées.

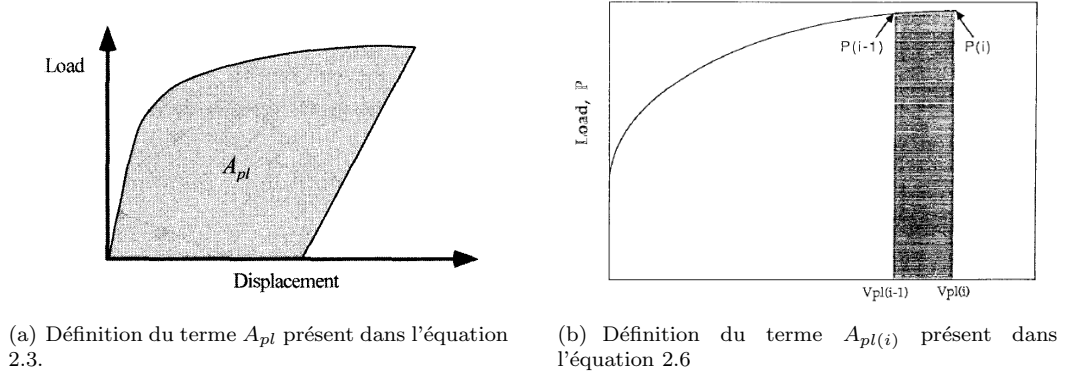
D'un point de vue pratique, la courbe  $J - \Delta a$  peut se calculer de plusieurs façons non nécessairement équivalentes. Il existe des normes internationales, connues sous le sigle ASTM (*American Society for Testing and Materials*) décrivant précisément les procédures à suivre pour les expériences et les calculs. Cependant, il existe différentes variantes des normes ASTM, et ces différentes variantes ne fournissent pas nécessairement les mêmes résultats. On peut par exemple trouver dans [6] une détermination de la ténacité sur de l'Acrylonitril-Butadiène-Styrène (ABS), et calculée selon trois normes différentes : ASTM E813-81 (de 1981), ASTM E813-87 (de 1987) et par une méthode par hystérésis. Des résultats similaires sont obtenus avec les méthodes ASTM E813-81 et hystérésis, alors qu'une augmentation de plus de 40% est observée en utilisant la méthode décrite dans ASTM E813-87.

Enfin, nous pouvons préciser qu'il existe une indétermination sur la façon de déterminer la ténacité  $J_{IC}$  à partir de la courbe  $J - \Delta a$  ([6]), donnant lieu à différentes interprétations physiques de  $J_{IC}$ .

L'objectif n'est pas ici de donner une valeur précise de  $J$  pour le cuivre OFHC, mais plutôt de réaliser une comparaison entre les différents  $J$  associés aux différents essais de fragilisation. Pour cela, nous avons réalisé le calcul de  $J - \Delta a$  en utilisant les formules proposées dans la norme ASTM-E 1820 ([5]), s'appliquant à des éprouvettes de type CT et remplissant donc les conditions de déformation plane.

La grandeur  $J$  peut se décomposer en deux parties, l'une provenant de la réaction linéaire élastique du matériau,  $J_{el}$ , et l'autre provenant de la dissipation plastique du matériau,  $J_{pl}$ .  $J$  est alors simplement la somme de ces deux termes. Formellement, dans le cadre de l'élasticité linéaire,  $J_{el}$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_{el} = \frac{K^2(1 - \nu^2)}{E} \quad (2.2)$$


 FIGURE 2.8 – Définition des termes  $A_{pl}$  et  $A_{pl(i)}$ .

où  $K$  est le facteur d'intensité des contraintes,  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $E$  le module de Young. Le calcul de  $J_{pl}$  se fait via l'équation suivante :

$$J_{pl} = \frac{\eta A_{pl}}{B_N B_0} \quad (2.3)$$

où  $B_N$  est l'épaisseur de l'éprouvette prise au fond de l'entaille (épaisseur nette de l'éprouvette moins deux fois la profondeur de l'entaille),  $B_0$  est la longueur d'éprouvette non fissurée,  $\eta$  est un coefficient dépendant de la géométrie, et  $A_{pl}$  est l'aire sous la courbe montrée sur la figure suivante (2.8(a)) : Le tracé de  $J - \Delta a$  se fait en calculant plusieurs valeurs de  $J$  pour des avancées de fissures  $\Delta a$  données, puis en interpolant entre ces points. Le calcul de  $J_{(i)}$  pour une avancée de fissure  $\Delta a_{(i)}$  se fait en calculant  $J_{el(i)}$  et  $J_{pl(i)}$  de la façon suivante :

$$J_{el(i)} = \frac{K_{(i)}^2 (1 - \nu^2)}{E}, \quad K_{(i)} = \frac{P_i}{\sqrt{B B_N W}} f\left(\frac{a_i}{W}\right) \quad (2.4)$$

et  $J_{pl(i)}$  est définie de façon récursive :

$$J_{pl(i)} = \left[ J_{pl(i-1)} + \left( \frac{\eta_{(i-1)}}{b_{(i-1)}} \right) \frac{A_{pl(i)} - A_{pl(i-1)}}{B_N} \right] \left[ 1 - \gamma_{(i-1)} \frac{a_{(i)} - a_{(i-1)}}{b_{(i-1)}} \right] \quad (2.5)$$

où  $\gamma_{(i-1)}$  dépend de la géométrie de l'éprouvette, et  $a_{(i)}$  est l'avancée de fissure à l'instant considéré, déterminée mesure directe sur les photos comme expliqué précédemment (photos 2.9(a) à 2.9(d)). Les termes  $A_{pl(i)}$  sont également définis de façon récursive :

$$A_{pl(i)} = A_{pl(i-1)} + \frac{[P_{(i-1)} + P_{(i)}] [V_{pl(i)} - V_{pl(i-1)}]}{2} \quad (2.6)$$

Tous les termes de cette équation sont définis sur la figure 2.8(b).

Les courbes  $J - \Delta a$  sont présentées sur la figure 2.10 pour seulement trois des quatre éprouvettes CT testées. Le cuivre testé en présence de l'alliage mercure-sodium n'y figure pas. Les photographies réalisées durant l'essai ne nous ont pas permis de remonter à la

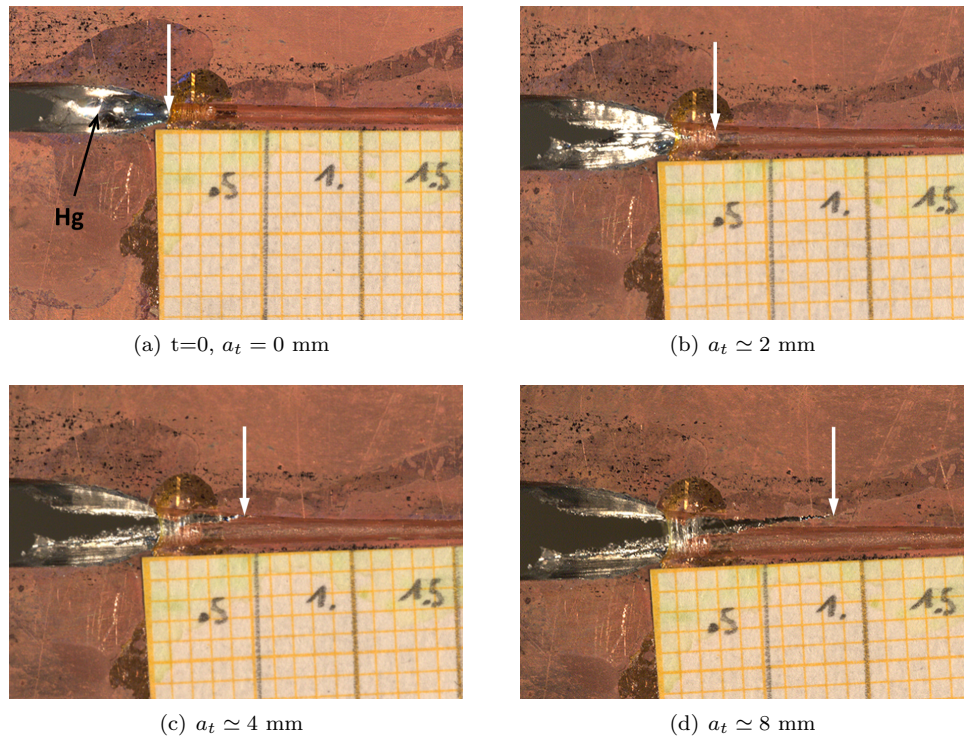


FIGURE 2.9 – Photographies de l’avancée de fissure à différents instants lors de l’essai Cu/Hg. La flèche blanche marque la pointe de fissure.

	$J_0$ ( $\text{kJ.m}^{-2}$ )	$\frac{dJ}{da}$ ( $\text{kJ.m}^{-3}$ )
Cu/air	432	$5,2.10^5$
Cu/Hg	38	$1,0.10^4$
Cu/Hg-Bi	90	$1,8.10^4$

TABLE 2.2 – Valeurs spécifiques des courbes  $J - \Delta a$  pour les trois essais : cuivre, cuivre/mercure et cuivre/mercure-bismuth. Les valeurs de  $\frac{dJ}{da}$  ont été calculées en exprimant la longueur de fissure  $a$  en mètre.

longueur de fissure et donc à la courbe  $J - \Delta a$ .

La réduction de la résistance mécanique du cuivre en présence de mercure et mercure/bismuth est très clairement mise en évidence, aussi bien par les valeurs  $J_0$  (intersection de  $J - \Delta a$  et de l’axe des ordonnées) que par les pentes des courbes  $J - \Delta a$ .

De façon plus qualitative, nous avons reporté dans le tableau 2.2 les valeurs de  $J_0$  et des pentes des courbes  $J - \Delta a$  pour les différents essais menés. On voit qu’il existe une nette dégradation de la résistance mécanique du cuivre OFHC en présence de chacun des métaux liquides étudiés. Le cas le plus sévère est celui de la fragilisation par le mercure, pour lesquels on observe une diminution de  $J_0$  et de  $\frac{dJ}{da}$  de plus d’un ordre de grandeur.

Un cas intéressant est celui de l’essai réalisé en présence de l’alliage mercure/bismuth. En effet, le couple cuivre/bismuth a été largement étudié et est connu comme un cas modèle de fragilisation par les métaux liquides, présentant la formation d’une bi-couche intergranulaire de bismuth. En particulier, la fragilisation du cuivre par le bismuth est rapportée comme

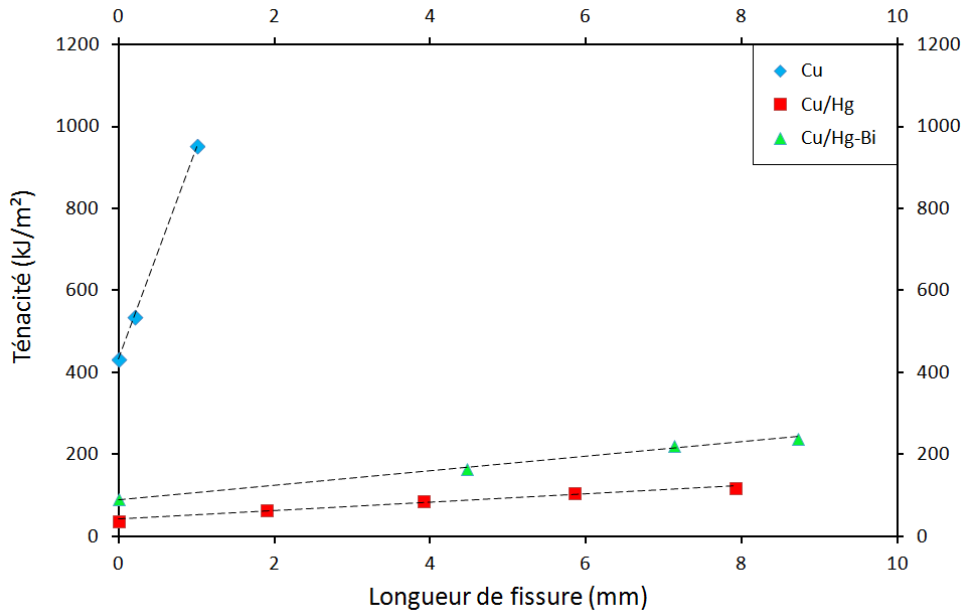


FIGURE 2.10 – Courbes  $J - \Delta a$  pour les systèmes cuivre pur, cuivre/mercure et cuivre/mercure-bismuth. Le cas du système cuivre/mercure-sodium n'a pas pu être traité.

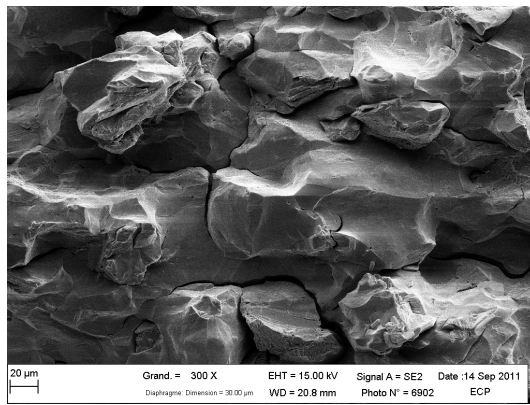
étant plus sévère que celle par le mercure. On s'attendait donc logiquement à ce que l'alliage mercure/bismuth soit plus fragilisant pour le cuivre que le mercure simple. Or, comme le laissait présager les courbes force/déplacement de la figure 2.5 et comme le confirment les courbes de la figure 2.10 et les valeurs du tableau 2.2, l'alliage mercure/bismuth est moins fragilisant pour le cuivre que le mercure. Pour expliquer cette apparente contradiction, on peut déjà soupçonner la présence d'une phase intermétallique dans le système ternaire Cu-Hg-Bi. Ce soupçon sera confirmé par les analyses fractographiques de la prochaine partie.

### 2.2.3 Analyse fractographique

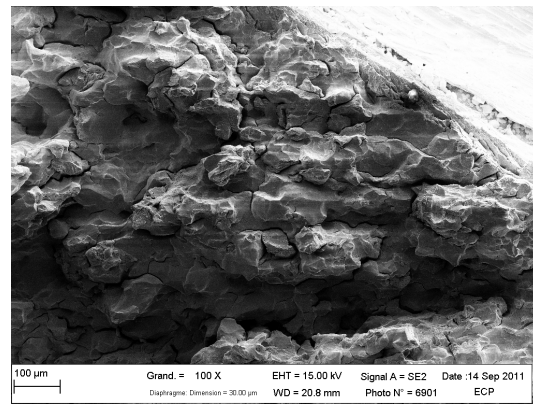
La fragilisation d'un métal solide par un métal liquide est caractérisée par la dégradation des propriétés mécaniques du métal solide, mais également par la transition d'un mode de rupture généralement ductile intragranulaire (cas de tous les métaux purs) à un mode de rupture fragile intergranulaire. La propagation de fissure ne se produit donc plus par croissance et coalescence de cavités (cupules), mais par décohésion des joints de grains. Cette transition du mode de rupture peut être mise en évidence par l'observation des faciès de rupture.

L'observation des faciès de rupture (2.11(a) à 2.11(c)) par microscopie électronique à balayage (MEB) ne laisse aucun doute sur la nature fragile de type intergranulaire de la rupture du cuivre en présence des différents métaux liquides. Dans tous les cas, les faciès sont typiques d'un mode de rupture intergranulaire, avec notamment la présence de grains peu déformés et déchaussés les uns par rapport aux autres, la fissure les ayant séparés en se propageant le long des joints de grains.

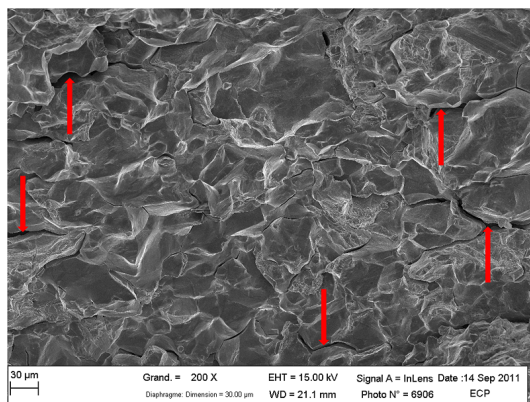
La nature de ces faciès est en totale opposition avec les faciès typiquement ductiles (cupules)



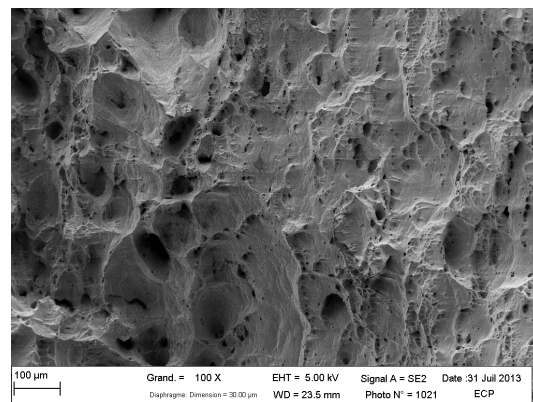
(a) Rupture fragile intergranulaire dans le système cuivre/mercure.



(b) Rupture fragile intergranulaire dans le système cuivre/mercure.



(c) Rupture fragile intergranulaire dans le système cuivre/mercure.



(d) Rupture ductile transgranulaire dans le cuivre.

FIGURE 2.11 – Observation MEB des faciès de rupture du cuivre testé en différents milieux. Rupture fragile sur les clichés 2.11(a) à 2.11(c) et rupture ductile sur le cliché 2.11(d), avec présence de nombreuses cupules.

engendrés par une rupture du cuivre OFHC menée à l'air (figure 2.11(d)), caractéristiques d'une propagation de fissure transgranulaire. Ces cupules sont le signe d'une forte déformation plastique ; c'est le mécanisme classique de l'endommagement ductile.

Bien que souvent le phénomène de fragilisation par les métaux liquides entraîne des modes mixtes de rupture, caractérisés par la présence de zones de rupture fragile et de zones de rupture ductile, on note ici dans le cas des trois métaux liquides testés une absence totale de zones ductiles.

On peut également observer la présence de multiples fissures intergranulaires sur le faciès présenté sur la figure 2.11(c) (flèches rouges), testé en présence de mercure liquide. Cette fissuration multiple montre l'importance de la fragilisation du cuivre dans ces conditions.

Les clichés 2.12(a) et 2.12(b) ont été réalisés sur le faciès de l'éprouvette rompue en présence de l'alliage mercure-bismuth. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce métal liquide, contrairement à ce qui pouvait être attendu, présente moins de fragilisation que le mercure pur (tableau 2.2). Les atomes de bismuth devraient diffuser aux joints de grains et accroître la fragilisation due au mercure. Dans ce cas le mercure jouerait principalement le rôle de trans-

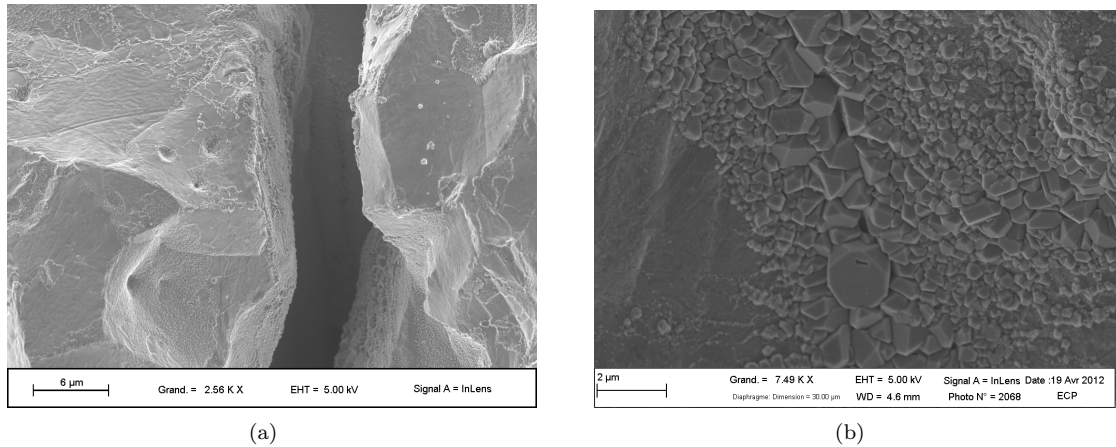


FIGURE 2.12 – Observation de la phase intermétallique Cu-Hg-Bi.

porter les atomes de bismuth jusqu'en pointe de fissure, à température ambiante.

Une étude des clichés 2.12(a) et 2.12(b) montre l'existence d'une phase recouvrant une partie de la surface de cuivre. Cette phase se caractérise par des cristaux réguliers, visibles sur la figure 2.12(b). Une étude par analyse par *Dispersion d'Énergie de rayons X* (EDX) montre que cette phase est une phase ternaire composée de cuivre, de mercure et de bismuth. Nous n'avons pas réalisé d'analyse supplémentaire de cette phase, et à notre connaissance aucune documentation n'existe sur ce sujet. Aucune certitude ne peut donc être émise concernant la cinétique de création de cette phase, ni donc si elle est présente dès les premiers instants où le métal liquide entre en contact avec le cuivre fraîchement exposé par la propagation de la fissure.

Cependant, la présence de cette phase peut laisser penser que les atomes de bismuth, présents en faible quantité, ont servi à la création de cette phase plutôt qu'à la fragilisation du cuivre. Néanmoins, un tel comportement devrait se traduire par une fragilisation de l'alliage mercure-bismuth égale à celle du mercure pur, le bismuth ne tenant aucune rôle actif dans la fragilisation. Ce n'est pas ce qui est observé (courbes 2.5 et tableau 2.2), et l'alliage mercure-bismuth est moins fragilisant pour le cuivre que le mercure pur. Cela implique que cette phase joue effectivement un rôle actif dans le phénomène de fragilisation en l'amenuisant. Une hypothèse probable serait donc que la présence de cette phase limite le mouillage en pointe de fissure. En effet, l'alliage mercure-bismuth n'est alors plus en contact direct avec le cuivre, mais avec la phase en question. La phase mercure-bismuth pourrait donc dans ce cas avoir le même effet qu'une couche d'oxyde en surface du cuivre, bloquant le mouillage.

---

## 2.3 Discussion

---

Nous avons réalisé des expériences de fragilisation sur des éprouvettes de cuivre OFHC, par du mercure, et deux alliages mercure/bismuth(2%) et mercure/sodium(2%). Nous avons choisi d'utiliser des éprouvettes de type CT afin de pouvoir estimer la résistance à la rupture du cuivre dans ces différentes conditions, et ainsi de quantifier l'effet fragilisant de chacun des métaux liquides.

Une tendance très nette à la fragilisation a été observée pour la totalité des métaux liquides testés. La fragilisation a été mise en évidence de différentes façons. Elle peut être caractérisée par une réduction de l'allongement à rupture, comme cela est visible sur les courbes force/déplacement obtenues suites aux essais mécaniques réalisés. Une fois une force maximale atteinte, les propriétés mécaniques du cuivre pur ne se dégradent pas immédiatement. La réponse du cuivre à la sollicitation mécanique est alors quasiment constante pour des déplacements de plusieurs millimètres. Ce comportement est caractéristique d'un matériau ductile.

Lorsque le cuivre est fragilisé par l'un quelconque des trois métaux liquides testés, une fois la force maximale atteinte, les propriétés mécaniques du matériau se dégradent rapidement. En particulier, cela est observé par la diminution rapide de la force à mesure que le déplacement augmente, signe que la fissure se propage anormalement rapidement.

Nous avons également pu quantifier l'effet fragilisant des métaux liquides, à l'exception de l'alliage mercure/sodium, dont les données n'ont pas permis cette évaluation.

L'alliage mercure/bismuth, qui était présumé comme étant le métal liquide le plus fragilisant des trois, s'avère finalement être le moins fragilisant. Cette comparaison peut être faite à première vue par les courbes forces/déplacement, où l'on remarque un retard à l'amorçage de fissure avec l'alliage mercure/bismuth comparé aux deux autres métaux liquides. Cependant, il est plus formel de se référer au calcul de la résistance à la rupture.

La résistance à la rupture  $J_0$  du cuivre pur est environ 5 fois supérieure à celle du cuivre testé en présence de mercure/bismuth, et environ 10 fois supérieure à celle du cuivre testé avec le mercure. On observe des effets encore plus importants sur la pente de la courbe de la résistance à la rupture, avec des facteurs d'environ 30 et 50 respectivement (tableau 2.2), comparé au cuivre testé à l'air.

La comparaison des résistances à la rupture du cuivre fragilisé par le mercure et par le mercure/bismuth ne laisse aucun doute sur la hiérarchie des effets fragilisants de ces deux métaux liquides. L'alliage mercure/bismuth, de façon surprenante, est moins fragilisant que le mercure pur. Ce résultat semble être en contradiction avec les observations couramment faites selon lesquelles le bismuth a un fort effet fragilisant sur le cuivre.



Cet effet amoindri du bismuth lorsqu'il est allié à du mercure peut provenir de la présence d'une phase ternaire, composée de cuivre, de mercure et de bismuth. Cette phase est observée sur les faciès de rupture par MEB et identifiée par EDX. Elle peut avoir un double effet, tous deux menant à une réduction de la fragilisation par le bismuth. D'une part, les atomes de bismuth censés diffuser aux joints de grains du cuivre et menant à l'importante fragilisation de ce dernier peuvent être bloqués à la surface du solide, pris dans la phase observée. D'autre part, la présence même de la phase peut limiter le mouillage du cuivre par le métal liquide et ainsi limiter la fragilisation par diffusion aux joints de grains. Cependant, nous n'avons pas poussé d'avantage les investigations autour de cette phase, et nous ne pouvons donner de réponse définitive à cette question.

Enfin, la nature intergranulaire de la rupture en condition de fragilisation a également été observée. Ce mode de rupture est totalement opposé au mode de rupture transgranulaire ductile usuel du cuivre. Cette constatation permet de souligner l'importance des joints de grains dans le phénomène de FML.

Dans la suite de notre étude, nous allons adopter le modèle de ségrégation aux joints de grains. Les atomes du métal liquide ségrègent (ou non) aux joints de grains du métal solide. Cette ségrégation et les interactions entre les atomes du métal solide et les atomes du métal liquide en résultant, conduisent (en partie) au phénomène de fragilisation aux joints de grains.

Nous allons en particulier montrer l'importance de la nature des joints de grains dans le phénomène de fragilisation, et également qu'il est possible de rendre le cuivre OFHC quasiment insensible à ce phénomène par des traitements thermo-mécaniques appropriés.

## *Bibliographie*

---

- [1] S. H. Goods. *Effects of Radiation on Materials, Vol 1*. Packan/Stoller/Kumar editors, (1990).
- [2] W. D. Nix T. G. Nieh. *Acta Metallurgica*, 28 :557, (1980).
- [3] L. Zabdyr and C. Guminski. *J. Phase Equilib.*, 17 :230, (1996).
- [4] H. Okamoto. *Binary alloy phase diagrams*. Materials Park, Ohio : ASM International, (1990).
- [5] *Polymer Engineering and Science*, (2001).
- [6] M.-L. Lu, C.-B. Lee, and F.-C. Changi. *Polymer Engineering and Science*, 35 :1433, (1995).



## CHAPITRE

# 3

## LES JOINTS $\Sigma 3$ ET LA FML : EXPÉRIENCES.

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Ingénierie des joints de grains</b>	<b>61</b>
<b>3.3</b>	<b>Expériences : ingénierie des joints de grains et FML</b>	<b>66</b>
3.3.1	Matériaux	66
3.3.2	Traitement du cuivre	66
3.3.2.1	Caractérisation de l'état de réception	66
3.3.2.2	Recuit	69
3.3.2.3	Cycles déformation/recuit	69
3.3.3	Dispositif expérimental	72
3.3.4	Résultats	74
3.3.4.1	Courbes force/déplacement	74
3.3.4.2	Chemin de fissuration	79
<b>3.4</b>	<b>Conclusion et discussion</b>	<b>84</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>85</b>

---

### 3.1 Introduction

---

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il existe, pour un couple métal solide/métal liquide fragilisant donné, tout un ensemble de paramètres influents sur l'apparition et la sévérité de la fragilisation. Certains de ces paramètres ont été largement étudiés, c'est par exemple le cas des paramètres liés à l'environnement de l'expérience, comme la température ou la vitesse de sollicitation.

On peut également envisager d'étudier des paramètres liés à la nature même des éléments impliqués. Devant la multiplicité et les corrélations existant entre ces paramètres, nous simplifions la discussion en ne parlant dans ce chapitre que de l'influence de la microstructure du métal solide.

Plus précisément, nous présentons dans ce chapitre une étude expérimentale menée sur le couple cuivre/mercure et visant à déterminer le rôle des joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$  dans la fragilisation du cuivre OFHC par le mercure liquide à température ambiante.

Les joints de grains  $\Sigma 3$  sont des joints de grains spéciaux issus du modèle CSL, et dont la principale caractéristique est qu'il existe une très forte coïncidence entre les deux grains de part et d'autre du joint. La structure atomique de ces joints spéciaux sera décrite précisément dans la partie 6.2.2 du chapitre 6.

Afin d'étudier le comportement d'un joint de grains en particulier, il est habituel de réaliser des expériences sur des bicristaux, dont le joint est de type souhaité. Dans cette étude, nous n'avons pas réalisé nos expériences avec des bicristaux, mais avec des polycristaux pour lesquels nous n'avons pas de contrôle sur le nombre de grains. Dans ce cas, l'étude de l'influence des joints de grains  $\Sigma 3$  sur la FML par le mercure liquide, doit donc passer par une forte augmentation de la proportion de ce type de joints dans le cuivre, afin que le comportement mécanique des échantillons tout entier soit influencé par la forte proportion de joints  $\Sigma 3$ . La méthode *d'ingénierie des joints de grains*, consistant généralement en une série de traitements thermo-mécaniques appropriés permettant de contrôler certains paramètres de la microstructure, a été appliquée au cuivre dans ce but.

Suite aux résultats obtenus dans ce chapitre, le chapitre 6 sera dédié à la modélisation du joint de grains  $\Sigma 3$  et à la comparaison avec un joint de grains plus « général ». Divers paramètres liés à la FML seront alors calculés dans ces deux cas afin d'expliquer les tendances observés dans le présent chapitre.

Nous commençons tout de suite ce chapitre par une présentation de la méthode d'ingénierie des joints de grains, avant de décrire le protocole expérimental utilisé ainsi que les résultats obtenus.

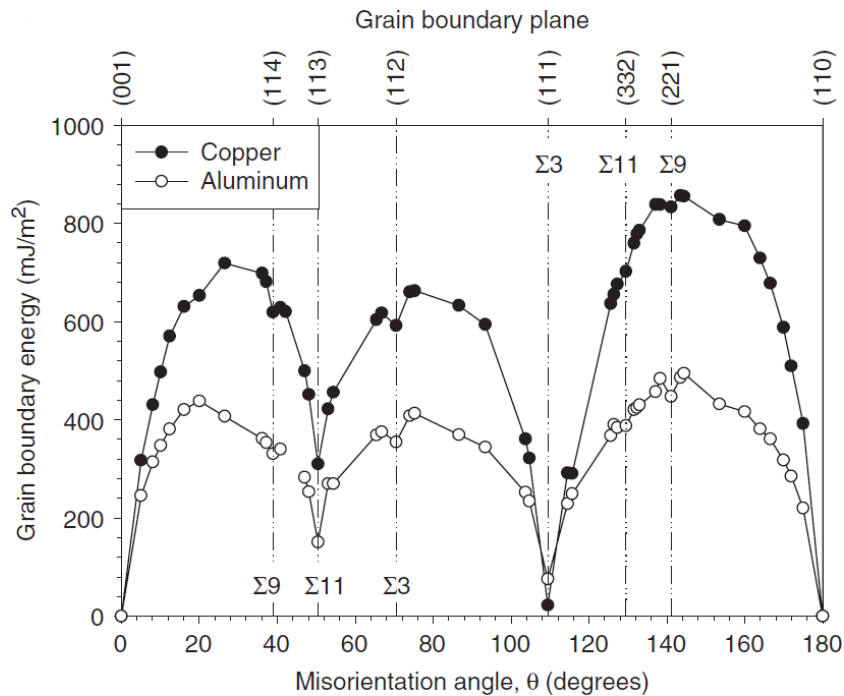


FIGURE 3.1 – Évolution de l'énergie du joint de grains (en  $J.m^{-2}$ ) en fonction de la désorientation autour de l'axe  $\langle 110 \rangle$  pour le cuivre et l'aluminium, déterminée par calcul EAM ([2]).

## 3.2 Ingénierie des joints de grains

Les propriétés d'un matériau polycristallin sont en partie issues des propriétés de ses joints de grains. On peut par exemple citer le rôle des joints de grains dans les phénomènes de plasticité, comme barrières au mouvement des dislocations, ou dans les phénomènes de ségrégation, comme zone préférentielle de migration. Cependant, si cette constatation est assez aisée à formuler, il n'en va pas de même des propriétés des joints de grains qui sont fortement non-uniformes en fonction de leurs caractéristiques (structure, désorientation, énergie, [1]). À titre d'exemple, nous présentons sur la figure 6.1 la courbe de l'évolution de l'énergie des joints de grains dans l'aluminium et le cuivre, en fonction de la désorientation autour de l'axe  $[100]$ . Ces valeurs sont obtenues ([2]) à 0 K par calcul *EAM* (Embedded Atom Model). On remarque en particulier que l'énergie du joint n'est pas monotone en fonction de la désorientation, et peut même varier très rapidement aux alentours de certaines désorientations « particulières ».

Durant ces dernières décennies, il a été remarqué que certains joints de grains, souvent qualifiés de *spéciaux* (par opposition aux joints de grains *généraux*, [3]), possèdent des propriétés particulièrement intéressantes vis à vis de certains phénomènes tels que la ségrégation, la corrosion ou encore la fissuration. Ces dernières années, dans un souci d'optimisation de la microstructure d'un matériau en fonction de son utilisation future, il est donc paru nécessaire de comprendre les relations entre la nature des joints de grains (énergies, désorientation, plans,

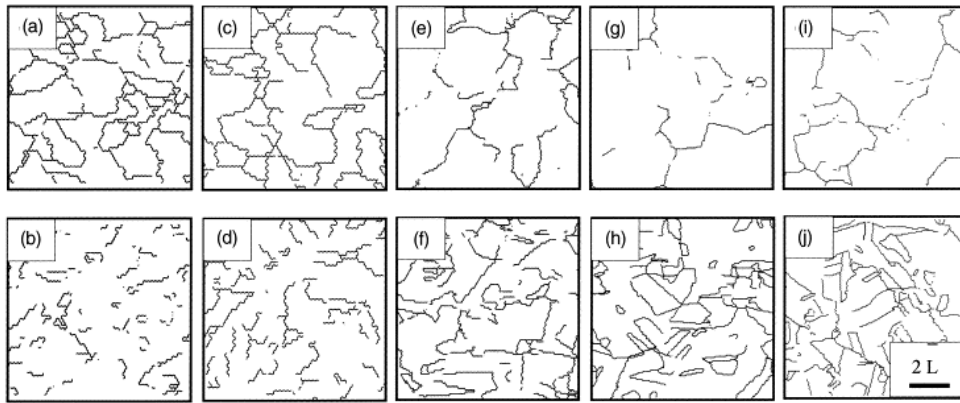


FIGURE 3.2 – Evolution des réseaux de joints de grains généraux (rangée du haut) et joints de grains  $\Sigma 3$  (rangée du bas) au cours d’un traitement d’ingénierie des joints de grains sur un alliage à base nickel ([4]).

degrés de coïncidence) et les propriétés (mécanique ou autre) d’un matériau, et d’exploiter ces connaissances dans le but de contrôler certaines propriétés d’intérêts pour une utilisation spécifique du matériau.

Par définition, l’ingénierie des joints de grains consiste à modifier la microstructure d’un matériau, généralement par une succession de traitements thermo-mécaniques, afin de faire apparaître une proportion appréciable de joints de grains spéciaux, et permettant ainsi d’atteindre les propriétés désirées ([5]).

Cependant, il a été montré ([4]) que les « bonnes » propriétés d’un matériau traité par ingénierie des joints de grains ne sont pas simplement dues à la forte proportion de joints de grains spéciaux, mais avant tout aux multiples ruptures de la continuité des réseaux de joints de grains généraux, ainsi qu’à la création de réseaux continus de joints de grains spéciaux (figure 3.2).

A titre d’exemple, une diminution de la corrosion par l’eutectique plomb/bismuth de l’acier 316L, traité par ingénierie des joints de grains, a été mise en évidence ([6]). Des observations par microscopie électronique à balayage ont permis de mettre en évidence que la pénétration intergranulaire de l’eutectique plomb/bismuth était fortement réduite dans l’acier traité. Cela a été attribué à la discontinuité des réseaux de joints de grains généraux, par lesquelles la pénétration du métal liquide semble favorisée. Les mêmes observations ont été faites sur de l’acier 316 fragilisé par corrosion à l’acide « sulfate-sulfurique » ([7]). Après traitement par ingénierie des joints de grains, le matériau présente une résistance considérablement accrue à la corrosion intergranulaire par l’acide (figure 3.3(a)). En parallèle, il a été déterminé que la probabilité de percolation (de continuité) des réseaux de joints de grains généraux, pour des proportions de joints de grains spéciaux de l’ordre de 80%, chutait brutalement (figure 3.3(b)).

Des observations similaires ont été réalisées sur un super alliage à base nickel, fragilisé par la diffusion d’oxygène dans les joints de grains ([8], [9]). Il est montré qu’un traitement par

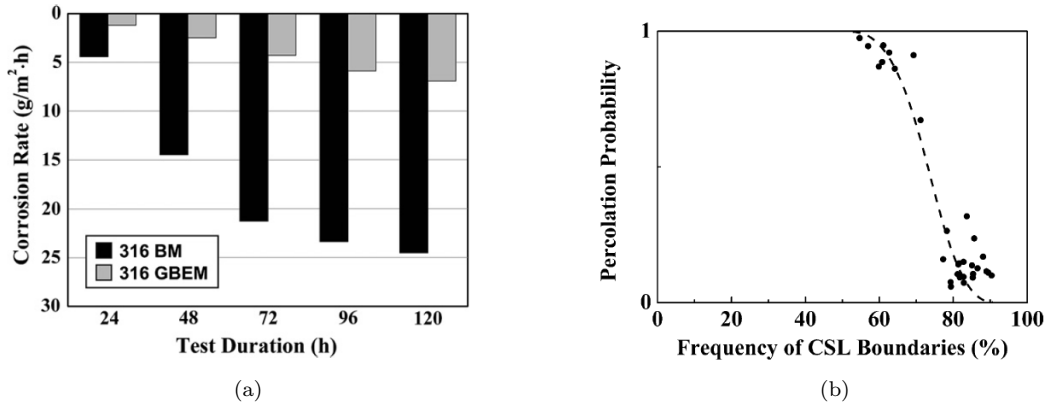


FIGURE 3.3 – 3.3(a) évolution de la corrosion au cours du temps pour un acier 316 non traité ("BM" sur la figure 3.3(a)) et du même acier traité par ingénierie des joints de grains ("GBEM" sur 3.3(a)). 3.3(b) probabilité de percolation en fonction du taux de joints de grains CSL. Figures empruntées à [7].

ingénierie des joints de grains du matériau permet de réduire considérablement la vitesse de propagation des fissures, ainsi que le taux d'oxydation du matériau lorsque ce dernier est soumis à des températures allant de  $650^\circ\text{C}$  à  $850^\circ\text{C}$  ([8]). Encore une fois, bien que non quantifié, cet effet a été attribué aux multiples ruptures de la continuité des réseaux de joints de grains généraux.

Enfin, à l'échelle atomique, de tels comportements on également pu être observer. Des observations par microscopie électronique en transmissions ont été réalisées sur des échantillons d'aluminium dans lesquels ont été implanté des ions de gallium ([10]). Il a en particulier été observé que les atomes de gallium diffusent aux joints de grains, exception faite du joint  $\Sigma 3$ . Il a donc été conclu qu'un échantillon d'aluminium riche en joints de grains  $\Sigma 3$  devrait être moins susceptible à la fragilisation par le gallium ([10]).

Si le rôle des joints de grains spéciaux, et plus spécifiquement des joints de grains  $\Sigma 3$ , est souvent mis en avant dans l'augmentation de la résistance d'un matériau traité par ingénierie des joints de grains face à divers phénomènes de fragilisation, il est néanmoins montré ([9]) que les joints de grains  $\Sigma 3$  dans un aper-alliage base nickel ne sont pas pour autant totalement immunes à la fragilisation, et que le seuil de dégradation est seulement plus élevé. De plus, il est constaté dans cette même étude que certains joints de grains spéciaux, comme les  $\Sigma 19$  et  $\Sigma 31$ , ne présentent aucune résistance particulière à la fragilisation par l'oxygène.

Il existe différents modes d'ingénierie des joints de grains, caractérisés par différentes familles de traitement ([11], [12]). On distingue en particulier l'ingénierie dite par *déformation-recuit*, pour laquelle les déformations pratiquées sont de l'ordre de 5 – 10%, ce qui occasionne une migration des joints de grains après recuit, et l'ingénierie dite par *déformation-recristallisation*, pour laquelle les déformations mises en jeu sont de l'ordre de 20 – 30% et où la température de recuit est supérieure à la température de recristallisation. Contraire-



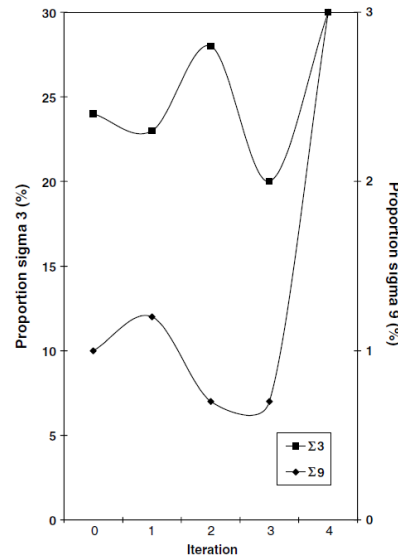


FIGURE 3.4 – Évolution de la quantité de joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  dans un acier 316 au cours d'un processus itératif d'ingénierie des joints de grains. Image empruntée à [12].

ment au mode *déformation-recuit*, on observe ici une recristallisation du matériau. Une étude comparative de ces deux procédés dans le cuivre peut être trouvée dans [11].

Dans le cas du cuivre, il a été montré ([11]) que la proportion de joints de grains  $\Sigma 3$  pouvait être significativement augmentée par de tels processus itératifs. La quantité de joints  $\Sigma 3$  croît au fil des itérations, puis semble revenir à son point de départ, faisant penser que le phénomène d'accroissement des joints de grains  $\Sigma 3$  obéit à des cycles. Il a également été montré que la microstructure d'échantillons de cuivre traité de cette façon était caractérisée par une rupture de la continuité des joints de grains généraux ([11]).

Les mêmes conclusions ont pu être tirées pour dans un acier 316 ([12]). Cependant, dans ce cas, la croissance de la quantité de joints  $\Sigma 3$  semble plus compliquée et moins linéaire. Cela peut être observé sur la figure 3.4 où l'on constate que le nombre de joints  $\Sigma 3$  s'accroît significativement à la quatrième itération (déformation-recuit), soulignant ainsi l'importance de la nature itérative de l'ingénierie des joints de grains. ([13]).

Les méthodes de détermination de la nature des joints de grains reposent généralement sur la détermination de trois paramètres, au lieu des cinq définissant la « totalité » du joint de grains (d'un point de vue macroscopique). Dans ces déterminations, les deux paramètres manquant déterminent l'orientation du plan du joint ([14]). Il a cependant été mis au point une méthode permettant de déterminer les cinq paramètres caractérisant un joint ([15], [16]) ; cette méthode, encore peu répandue aujourd'hui, a été utilisée pour déterminer la nature complète des joints de grains  $\Sigma 3$  dans du laiton traité par ingénierie des joints de grains ([14]). Les résultats montrent que la majorité des plans des joints  $\Sigma 3$  sont des plans (111), comme cela est théoriquement défini dans le modèle CSL. Il est également montré, dans le cas du laiton, qu'une grande proportion des joints de grains généraux sont orientés selon des

plans (110) ([14]).

Dans ce chapitre, nous allons appliquer des traitements d'ingénierie des joints de grains à des échantillons de cuivre OFHC, afin d'augmenter leur proportion en joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$ , et de rompre la continuité des réseaux de joints de grains généraux. Le cuivre ainsi traité est ensuite soumis à des expériences de fragilisation par le mercure liquide, et comparé à des échantillons non traités par ingénierie des joints de grains.

### 3.3 Expériences : ingénierie des joints de grains et FML

---

#### 3.3.1 Matériaux

Le cuivre utilisé pour les expériences présentées dans ce chapitre est le même cuivre OFHC utilisé pour la réalisation des éprouvettes CT, et dont la description est faite dans le chapitre 2.

Le format de distribution du fournisseur était cependant légèrement différent, ce qui peut engendrer des variations dans la microstructure et l'état de contraintes résiduelles initial. Ici, le cuivre était livré sous forme d'une plaque de 3,18mm d'épaisseur et de 150 × 150mm de côté. La microstructure de ce cuivre a été caractérisée par observations EBSD, et sera présentée dans la partie suivante, sur la figure 3.5.

#### 3.3.2 Traitement du cuivre

##### 3.3.2.1 Caractérisation de l'état de réception

Le cuivre en état de réception (noté *ER* dans la suite) a subi une série de traitements thermo-mécaniques dans le but de modifier sa microstructure et de rejoindre l'état final souhaité, caractérisé par une forte proportion de joints de grains  $\Sigma 3$ . Il a donc été nécessaire, dans un premier temps, de caractériser l'évolution de la microstructure du matériau au fil des itérations du processus d'ingénierie des joints de grains.

La microstructure du cuivre OFHC en état de réception est présentée sur le cliché EBSD de la figure 3.5. La taille de grains moyenne est d'environ 60  $\mu m$ . La zone du matériau présentée sur ce cliché est homogène et isotrope. Les grains ne semblent pas avoir d'orientation préférentielle et leur forme est globalement polygonale régulière, ne distinguant aucune direction particulière.

Les joints de grains  $\Sigma 3$  ont été identifiés à l'aide du logiciel OIM. Une cartographie des différents joints de grains sur la zone étudiée a pu être réalisée et est présentée sur la figure 3.6(a).

La procédure de préparation pour les analyses EBSD consiste à prélever un échantillon de cuivre de la plaque d'intérêt, puis le polir mécaniquement jusqu'au papier 4000 avant de le polir par électrochimie avec l'électrolyte *D2* de *Struers*, essentiellement composé d'eau (50 – 70%), d'acide phosphorique (15 – 35%), d'éthanol (15 – 25%), et de moins de 10% de propane-1-ol

Avec le logiciel OIM, les joints de grains  $\Sigma 3$  sont identifiés via l'application du critère de Brandon ([17]) qui se base sur deux critères afin de distinguer les joints issus du modèle CSL : la désorientation entre les deux grains d'une part, et la nature du plan du joint d'autre part. À ces mesures d'angles sont adjointes des déviations maximales, autorisant au joint caractérisé de légères déviations par rapport au modèle théorique. Le critère de Brandon utilise une même déviation maximale sur la mesure de l'angle de désorientation et sur l'orientation

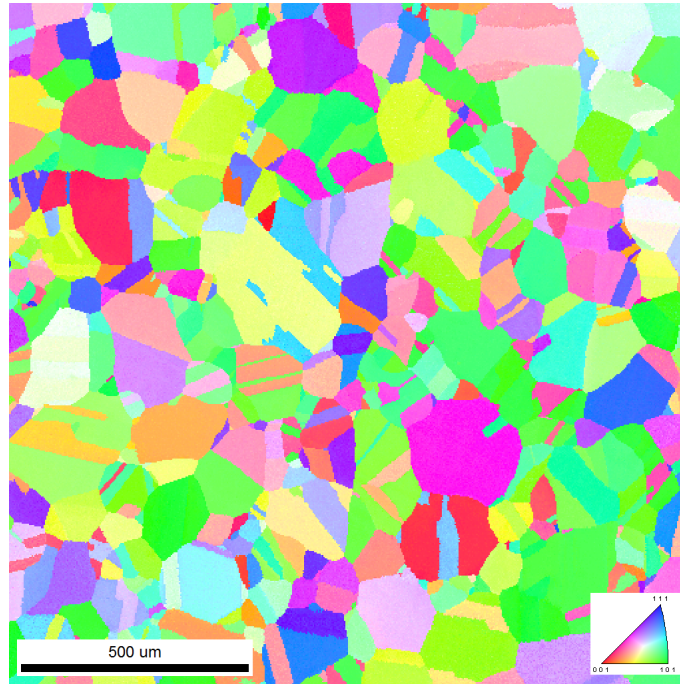


FIGURE 3.5 – Vue EBSD de la microstructure du cuivre OFHC en état de réception (ER)

du plan du joint. Cette déviation est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta\theta = \frac{15}{\sqrt{\Sigma}} \quad (3.1)$$

où  $\Sigma$  quantifie l'état de coïncidence entre les deux grains.

Les valeurs théoriques de l'angle de désorientation et du plan du joint sont déterminées par le modèle CSL. Pour le joint  $\Sigma 3$ , l'angle de désorientation est égal à  $\theta = 60^\circ$ , et le plan du joint est un plan (111). L'application du critère de Brandon donne une déviation maximale  $\Delta\theta \simeq 8,7^\circ$  sur la détermination de l'angle de désorientation et sur le plan du joint.

Les joints de grains  $\Sigma 3$  ainsi déterminés sont ensuite comparés avec les joints de grains « généraux », dont la cartographie est présentée sur la figure 3.6(b). Ici, le terme « général » n'est pas utilisé au sens habituel ; le critère utilisé pour classer ces grains est simplement l'angle de désorientation qui est compris dans l'intervalle  $[15^\circ; 55^\circ] \cup [65^\circ; 180^\circ]$ , et dont le plan n'est pas un plan (111). Ces joints de grains « généraux » comportent donc la totalité des joints de grains, à l'exception des joints  $\Sigma 3$  et des joints de faible désorientation  $\theta < 15^\circ$ .

La proportion initiale de joints  $\Sigma 3$  est d'environ 34%, aussi bien en terme de longueur qu'en proportion de joints de grains. Ces données sont calculées directement par le logiciel OIM, à partir des cartographies présentées sur les figures 3.6(a) et 3.6(b).

Les deux réseaux formés par les joints de grains  $\Sigma 3$  et les joints de grains généraux sont présentés sur les figures 3.6(a) et 3.6(b) respectivement, et sont visiblement de natures très différentes. Les joints de grains généraux forment un réseau, dont les différentes branches

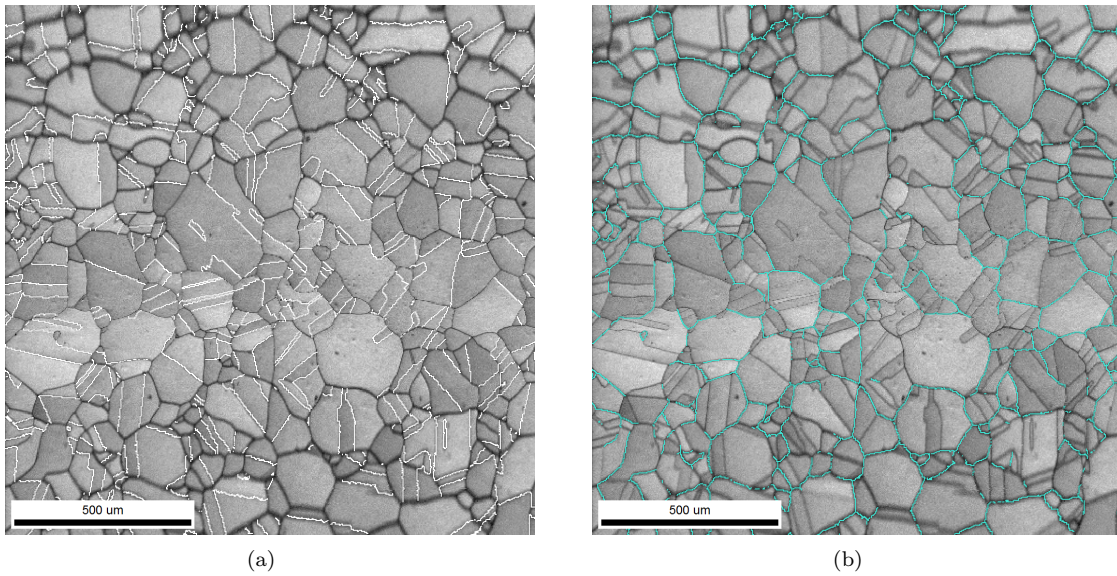


FIGURE 3.6 – Réseaux de joints de grains  $\Sigma 3$  (3.6(a)) et généraux 3.6(b).

semble globalement constituer les contours des grains visibles sur le cliché EBSD de la figure 3.5, et donc constituer un réseau interconnecté de joints de grains.

De façon complémentaire, les joints  $\Sigma 3$  sont globalement contenus dans l'intérieur des grains délimités par les joints généraux, et forment donc un réseau discontinu. Nous précisons qu'il ne s'agit ici que d'une analyse visuelle à deux dimensions, et qu'aucune analyse formelle visant à évaluer la connexité des réseaux n'a été réalisée. Ce type d'analyse existe mais est compliqué à mettre en œuvre, en partie en raison des problèmes d'indexation rencontrés à proximité d'un joint de grains, et pouvant donc rompre de façon artificielle des réseaux en réalité continus. Dans le cadre de cette étude, l'objectif du traitement par ingénierie des joints de grains est de modifier la microstructure observée sur les clichés 3.6(a) et 3.6(b) en créant de multiples discontinuités dans le réseau des joints de grains généraux et en augmentant la proportion de joints  $\Sigma 3$ .

Un protocole visant à faire croître la proportion de joints  $\Sigma 3$  dans du cuivre pur est décrit dans [11]. Ce traitement est composé de cycle *petite déformation à 5%/recuit de 3 minutes à 750°C*.

Il a cependant été nécessaire d'apporter quelques modifications à ce traitement. Les recuits successifs à 750°C entraînaient une augmentation indésirable de la taille des grains de plus d'un facteur deux. Après une étude de l'effet de la température de recuit sur la taille des grains, une température de 400°C pour l'ensemble des recuits réalisés à été choisie. Bien que les déformations soient faibles, la température choisie reste au-dessus de la température de recristallisation du cuivre OFHC,  $T_r \simeq 100^\circ\text{C}$  ([18]).

Finalement, le traitement retenu et réalisé sur notre lot de cuivre OFHC est le suivant :

1. ER

2. Recuit à 400°C pendant 45 minutes ;
3. Cycles déformation à 5% / recuit à 400°C pendant 3 minutes.

Le recuit initial est réalisé une unique fois sur chaque échantillon. Il est ensuite nécessaire de répéter les cycles déformation/recuit afin d'atteindre l'état final désiré. Ici, le critère retenu est simplement basé sur la proportion de joints de grains  $\Sigma 3$  qui doit être maximale.

D'après Schuh ([4]), la continuité du réseau de joints de grains généraux n'est pas directement liée à la proportion de joints  $\Sigma 3$ . Cette proportion permet néanmoins d'observer les effets du traitement sur le matériau. Comme nous l'avons déjà mentionné, vérifier la continuité (ou discontinuité) d'un réseau de joints de grains, même en 2 dimensions, est une tâche difficile. Nous ne l'avons pas formellement réalisée au cours de cette étude et nous supposons, d'après l'étude réalisée dans [4], que le réseau de joints de grains généraux devient discontinu au cours des itérations cycle déformation/recuit. À chaque nouveau cycle déformation/recuit, la proportion de joints  $\Sigma 3$  est donc quantifiée par observation EBSD couplée à l'utilisation du logiciel OIM.

Nous caractérisons maintenant l'état de structure du matériau après chaque étape du traitement. Le cuivre à l'état de réception a déjà été caractérisé au cours de cette partie, nous passons donc à la première étape de recuit.

### 3.3.2.2 Recuit

L'état microstructural de l'échantillon de cuivre après le recuit initial est présenté sur le cliché EBSD de la figure 3.7.

La taille moyenne des grains est d'environ 50  $\mu\text{m}$ , soit la même taille qu'à l'état de réception. On note cependant, de façon visuelle, une inhomogénéité de la taille des grains plus importante que dans l'état de réception.

De la même façon que pour l'état de réception, nous avons caractérisé les réseaux de joints de grains généraux et  $\Sigma 3$  (figures 3.8(a) et 3.8(b)). De façon visuelle, les natures continues et discontinues des réseaux de joints de grains généraux et  $\Sigma 3$  ne semblent pas avoir changées par rapport à l'état de réception. Il semblerait que les joints de grains généraux forment toujours des réseaux continus, formant globalement le contour des grains, alors que les joints de grains sont toujours intragranulaire et ne forment pas de réseaux continus.

### 3.3.2.3 Cycles déformation/recuit

À chaque cycle déformation/recuit, la proportion de joints  $\Sigma 3$  est déterminée par la même méthode que précédemment, via l'utilisation du critère de Brandon sur le logiciel OIM. L'évolution de la proportion de joints de grains  $\Sigma 3$  ainsi que la taille moyenne des grains au cours du traitement thermo-mécanique sont résumées sur le graphique de la figure 3.9. Les sous figures 3.9(a) et 3.9(b) représentent la proportion de joints  $\Sigma 3$  en terme de longueur totale de joint de grains et en terme de nombre total de joints de grains, respectivement.

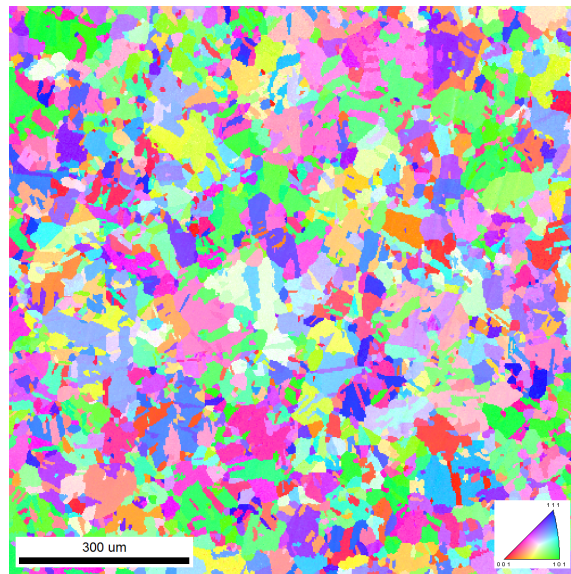


FIGURE 3.7 – Vue EBSD de la microstructure de l'échantillon cuivre OFHC après recuit à 400°C pendant 45 minutes.

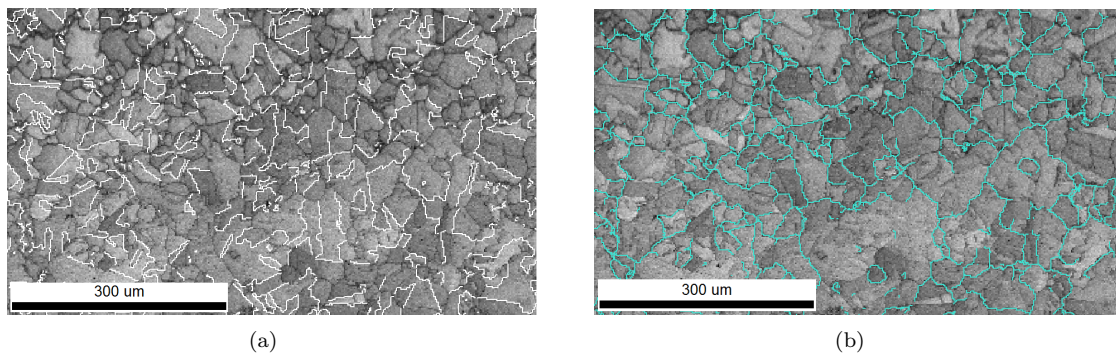


FIGURE 3.8 – Réseaux de joints de grains  $\Sigma 3$  (3.6(a)) et généraux 3.6(b).

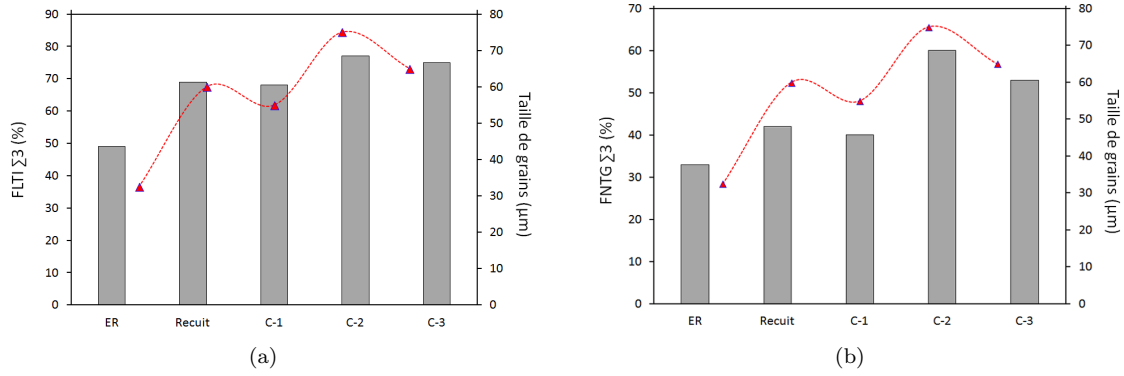


FIGURE 3.9 – État de la microstructure au fil du traitement d'ingénierie des joints de grains. Les barres correspondant à la proportion de joints  $\Sigma 3$  et les triangles rouges à la taille de grain moyenne. 3.9(a) Fraction de la Longueur Totale d'Interface; 3.9(b) Fraction Totale du Nombre de Grains. Les termes  $C - i$  en abscisse représentent les itérations des cycles déformation recuit.

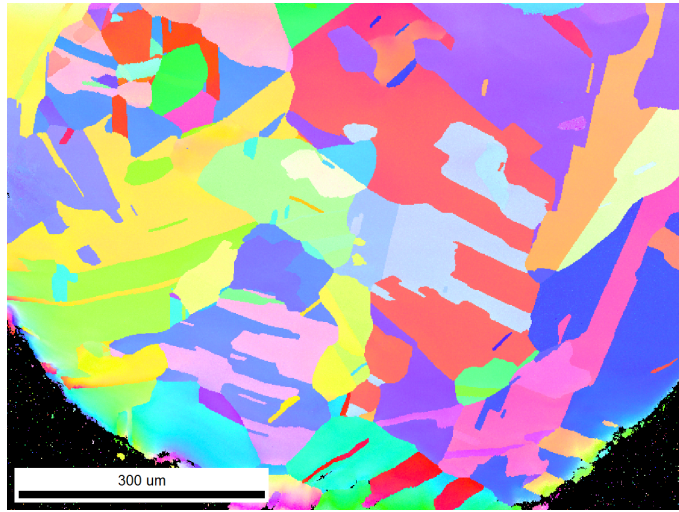


FIGURE 3.10 – Vue EBSD de la microstructure du cuivre dans l'état  $C-2$

Comme cela avait été observé dans [11], l'évolution de la quantité de joints spéciaux  $\Sigma 3$  n'est pas monotone et semble obéir à des cycles. La présence d'un pic à la suite de l'application du deuxième cycle est néanmoins mise en évidence. Ce résultat diffère légèrement des observations faites dans [11], où le pic apparaissait après le troisième cycle. Cette différence peut provenir des différences dans le traitement utilisé (température de recuit) mais également de l'état de la microstructure initiale.

On constate une proportion de joints  $\Sigma 3$  maximale de 77% en longueur totale, et de 60% en quantité de joints de grains. Ces deux maximums sont atteints après application du même traitement, soit après 2 cycles déformation/recuit.

Une cartographie EBSD de la microstructure du cuivre après deux cycles déformation/recuit est présentée sur la figure 3.10.



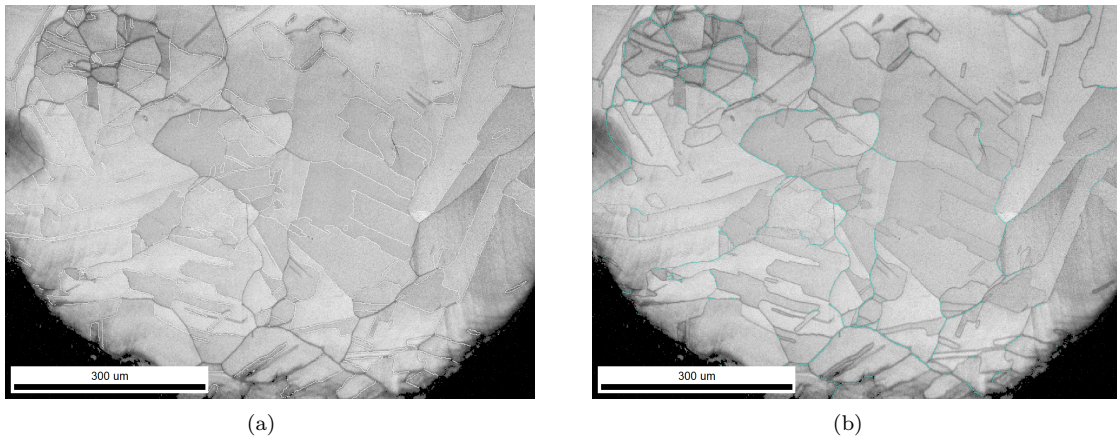


FIGURE 3.11 – Réseaux de joints de grains  $\Sigma 3$  (3.11(a)) et généraux 3.11(b).

Finalement, le protocole d'ingénierie des joints de grains retenu pour maximiser la proportion de joints de grains  $\Sigma 3$  dans le cuivre OFHC est composé d'un recuit initial à  $400^{\circ}\text{C}$  pendant 45 minutes, suivi de deux cycles composés d'une déformation à 5%, suivie d'un recuit à  $400^{\circ}\text{C}$  pendant 3 minutes.

Dans la suite de ce chapitre, nous comparons les comportements mécaniques, en présence ou non de mercure liquide, de deux *types* de cuivre OFHC. Ces deux types de cuivre varient seulement par le traitement thermo-mécanique subi, et donc par leur microstructure :

1. le premier type n'a subi que le recuit à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 45 minutes. Il s'agit du matériau qui se réfère à la légende « Recuit » de la figure 3.9. Ce type de cuivre sera dans la suite simplement appelé et noté *cuivre* ou *Cu*.
2. le second type de cuivre a subi le recuit à  $450^{\circ}\text{C}$ , suivi des deux cycles déformation/recuit. Il s'agit du matériau appelé *C-2* sur la figure 3.9. Ce cuivre présente une forte proportion de joints de grains  $\Sigma 3$ , et sera par la suite noté *cuivre*  $\Sigma 3$  ou *Cu* –  $\Sigma 3$ .

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence le rôle des joints  $\Sigma 3$  dans la fragilisation du cuivre par le mercure liquide. Nous décrivons maintenant le protocole expérimental des essais de FML menés dans ce but.

### 3.3.3 Dispositif experimental

Nous avons réalisé des éprouvettes des deux types cuivre à partir d'une plaque de cuivre OFHC de 3 mm d'épaisseur. La géométrie choisie est présentée sur la figure 3.12. Les éprouvettes sont à base rectangulaire, munies de deux entailles en V (une sur chaque face) courant sur toute la largeur, et de deux encoches circulaires placées aux extrémités des entailles. Cette géométrie particulière a été choisie suite à des essais préliminaires réalisés sur des éprouvettes de même dimensions mais sans entailles ni encoches. Avec cette géométrie d'éprouvettes lisses, l'effet fragilisant du mercure n'était pas observable. La présence des entailles permet d'augmenter le taux de triaxialité, ce qui permet généralement de mettre en

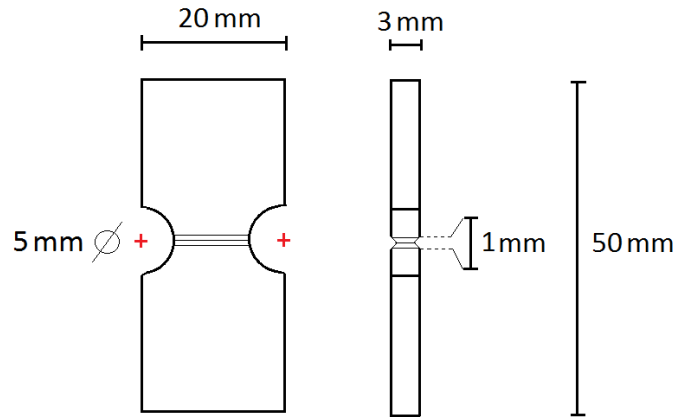


FIGURE 3.12 – Géométrie des éprouvettes réalisées dans le cuivre et le cuivre *Sigma3*. Lors des essais de fragilisation, les entailles et encoches sont remplies de métal liquide.

évidence de façon très claire le phénomène de FML ([19], [20]).

Nous procédons à deux types d'essais, sur chacun des deux types d'éprouvettes. Des essais de référence, où les éprouvettes sont testées à l'air ambiant et à température ambiante, et des essais de FML, où les éprouvettes sont testées en présence de mercure liquide, à l'air et à la température ambiante. Pour les essais de FML, les deux entailles ainsi que les deux encoches sont remplies de métal liquide.

Les phases de mouillage se déroulent exactement de la même façon que lors des essais réalisés sur les éprouvettes CT, présentés dans le chapitre 2. Une étape de réduction de l'oxyde de cuivre présent dans les entailles et encoches par de l'acide chlorhydrique dilué à 40% dans de l'eau distillée (équation 2.1) est nécessaire. Ensuite, le mouillage est spontané et total, et les entailles ainsi que les encoches se remplissent totalement de mercure liquide.

Les essais mécaniques réalisés sont des essais de traction monotone, à vitesse de déplacement de la traverse constante et fixée à  $1,25\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les éprouvettes sont mordues à chaque extrémité par des mors auto-serrants. Les faibles dimensions des éprouvettes n'ont pas permis l'utilisation d'un extensomètre. Toutes les mesures de déplacement données dans la suite sont donc les mesures de déplacement de la traverse.

Pour résumer, quatre types d'essais ont été réalisés :

1. essais sur éprouvette de cuivre, sans mercure liquide ;
2. essais sur éprouvette de cuivre et avec mercure liquide ;
3. essais sur éprouvette de cuivre  $\Sigma 3$ , sans mercure liquide ;
4. essais sur éprouvette de cuivre  $\Sigma 3$ , avec mercure liquide ;

Nous avons effectué des analyses des courbes force/déplacement, des analyses fractographiques, ainsi que des simulations numériques par éléments finis. Nous présentons maintenant les résultats de ces essais, en commençant par l'analyse des courbes force/déplacement.

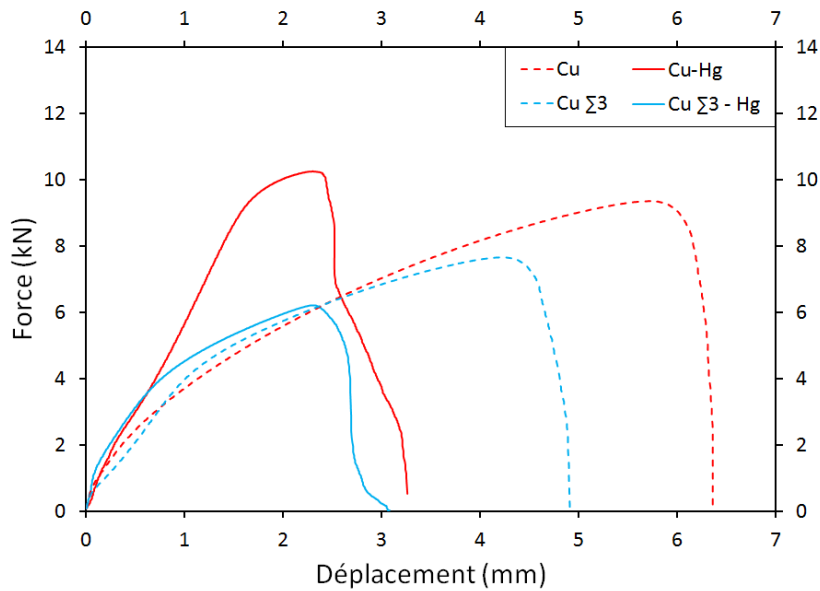


FIGURE 3.13 – Courbes forces/déplacement des essais en traction monotone réalisés sur le cuivre et le cuivre  $\Sigma 3$ , en présence ou non de mercure liquide.

### 3.3.4 Résultats

#### 3.3.4.1 Courbes force/déplacement

Les courbes force/déplacement correspondant aux essais en traction des éprouvettes de cuivre et de cuivre  $\Sigma 3$ , en présence ou non de mercure liquide, sont présentées sur la figure 3.13 par les courbes rouges et bleues, respectivement.

L'éprouvette en cuivre  $\Sigma 3$  présente une résistance à la rupture moins élevée que l'éprouvette en cuivre. On note en réduction de l'allongement à rupture de près de 23% et une réduction de la force maximale d'environ 19%. C'est la conséquence de la forte proportion de joints de grains  $\Sigma 3$  qui durcit et limite la plasticité dans le matériau.

Nous commençons par la description de l'effet fragilisant du mercure sur les éprouvettes de cuivre.

#### Effet fragilisant du mercure sur le cuivre

La courbe correspondant au cuivre mouillé par le mercure (courbe rouge pointillée) présente un comportement très différent de celle du cuivre testé sans mercure (courbe rouge en trait plein). Très tôt, pour environ 0,2 mm de déplacement de la traverse, les deux courbes se séparent et présentent alors des pentes très différentes. La force maximale enregistrée pour l'éprouvette testée en présence mercure est supérieure d'environ 7%, bien que le déplacement final soit environ 50% inférieur.

Ce comportement est explicable en examinant le faciès de rupture de l'éprouvette testée avec le mercure. Un cliché réalisé par MEB est présenté sur la figure 3.14. On remarque un chemin de fissuration (cadre pointillé rouge sur la figure 3.14) complexe qui ne semble pas s'être propagé dans le plan normal à l'axe de traction, mais plutôt dans une direction présentant

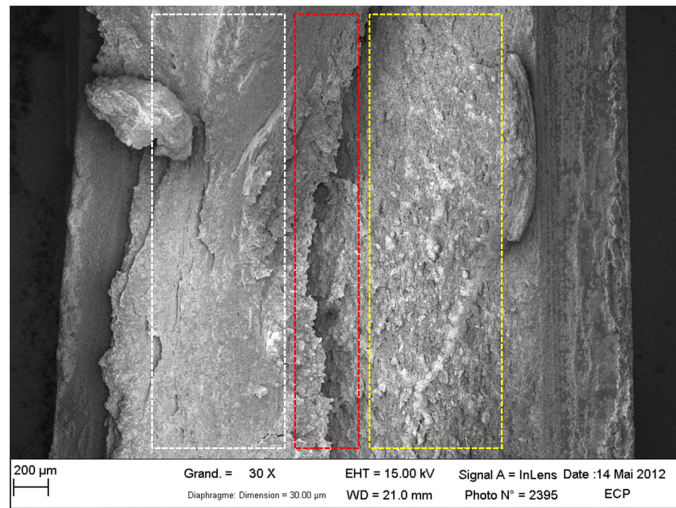


FIGURE 3.14 – Faciès de rupture de l'éprouvette de cuivre testée en présence de mercure liquide (courbe rouge en trait plein sur la figure 3.13).

un angle d'environ  $45^\circ$  avec cet axe.

On remarque également, de part et d'autre de cette fissure, des zones de décohésion de natures très différentes. La zone marquée par le cadre pointillé jaune sur la figure 3.14 est une zone de rupture fragile intergranulaire. Cette zone s'étend dans la zone marquée par les pointillés rouges et semble s'enfoncer dans le matériau. La fissure encadrée par les pointillés rouges est donc la prolongation de la fissuration intergranulaire de la zone en pointillés jaunes.

La zone de l'autre côté de la fissure, marquée par les pointillés blancs, présente un faciès totalement différent et typique d'une rupture ductile. Le mercure liquide semble donc, à première vue, ne pas avoir eu d'effet à cet endroit de l'éprouvette.

Pour expliquer cela, on peut imaginer le scénario suivant. La fissure s'est d'abord propagée dans la zone pointillée jaune, aidée par le mercure liquide, puis a quitté le plan normal à l'axe de traction. Ce nouveau plan présentant une section plus importante, la force croît rapidement comme cela est visible sur la courbe en trait plein rouge de la figure 3.13. À ce moment de l'essai, les forces de traction agissant dans la zone en pointillés blancs sont alors suffisantes pour rompre subitement, sans l'aide du mercure liquide qui se trouve en fond de fissure dans un autre plan, et donc de façon totalement ductile, le cuivre présent dans cette zone.

La totalité de l'éprouvette n'est donc pas rompue de manière fragile sous l'effet du mercure, et une portion conserve un comportement totalement ductile, caractéristique du cuivre pur. Ce comportement a été observé sur toutes les éprouvettes de cuivre testées dans les mêmes conditions, ce qui laisse penser à un effet de la géométrie particulière de l'éprouvette.

### Éffet fragilisant du mercure sur le cuivre $\Sigma 3$

Le cas du cuivre  $\Sigma 3$  est différent. La courbe correspondant à l'éprouvette fragilisée par le

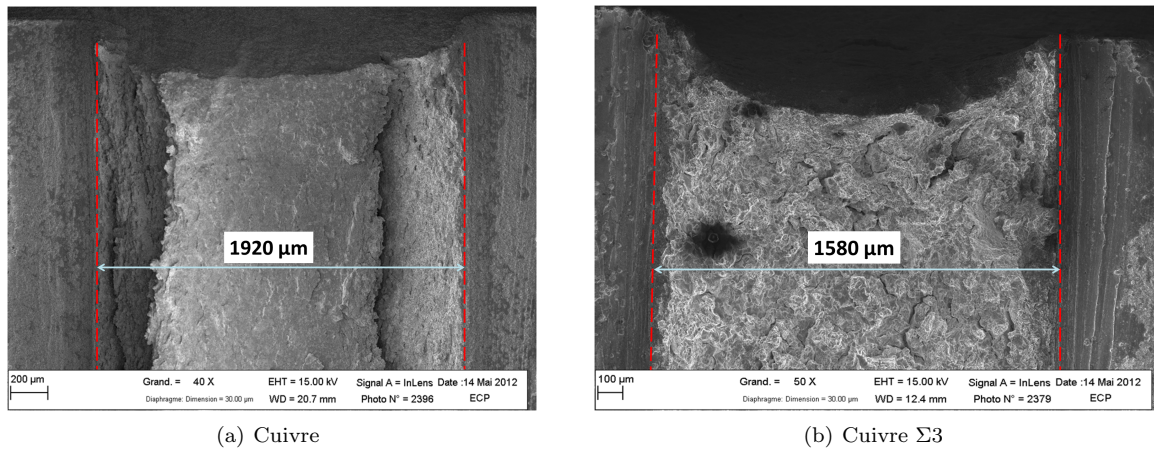


FIGURE 3.15 – Mesure des épaisseurs d’une éprouvette en cuivre (3.15(a)) et une éprouvette en cuivre  $\Sigma 3$  (3.15(b)) après rupture en milieu mercure liquide.

mercure liquide a une allure plus en accord avec les courbes correspondant aux éprouvettes testées sans métal liquide.

On constate un effet fragilisant important du mercure sur la résistance de l’éprouvette. Cependant, la diminution de l’allongement maximum représente une réduction d’environ 34% par rapport à l’éprouvette testée sans mercure. Cette valeur est à comparer avec la réduction de 50% causée par la présence de mercure liquide dans le cas du cuivre non traité.

### Comparaison de l’effet fragilisant du mercure sur le cuivre et cuivre $\Sigma 3$ .

L’effet fragilisant d’un métal solide sur un métal liquide est généralement visible sur l’amorçage de la fissure. Cependant, cet instant particulier n’est pas directement identifiable sur les courbes force/déplacement, et il est nécessaire d’effectuer une analyse plus approfondie.

La mesure de l’épaisseur finale (après rupture) d’une éprouvette au niveau de son faciès de rupture informe qualitativement sur le taux de striction subi avant que la fissure ne commence à se propager, et donc sur l’instant de l’amorçage de la fissure. Une mesure de l’épaisseur finale des éprouvettes de cuivre et de cuivre  $\Sigma 3$  testées en présence de mercure liquide, permet donc, en principe, de déterminer sur quel type de cuivre le mercure produit le plus fort effet fragilisant.

Cette mesure est directement effectuée sur les clichés MEB de deux éprouvettes de cuivre et de cuivre  $\Sigma 3$ , à l’aide du logiciel graphique Gimp. Les résultats sont présentés sur la figure 3.15.

Cependant, ces deux valeurs ne peuvent pas être comparées directement. En effet, les deux types d’éprouvettes ( $Cu$  et  $Cu - \Sigma 3$ ) ont été réalisées dans la même plaque de cuivre, mais les éprouvettes de cuivre  $\Sigma 3$  ont été confectionnées dans des bandes de cuivre ayant subies deux déformations à 5% avant d’être usinées. L’application de ces deux cycles a réduit l’épaisseur totale de la bande de cuivre qui est alors inférieure aux 3 mm initiaux, et l’épaisseur en fond d’entaille (figure 3.12) des éprouvettes de cuivre  $\Sigma 3$  est donc inférieure aux 2 mm de la

géométrie choisie.

Ne disposant pas d'une mesure précise de l'épaisseur initiale en fond d'entaille des éprouvettes de cuivre  $\Sigma 3$ , nous avons réalisé une première modélisation par éléments finis afin de connaître la réduction de l'épaisseur d'une bande de cuivre de 3 mm après deux déformations à 5%. Le calcul a été réalisé avec le logiciel Abaqus.

La modélisation consiste en une bande de cuivre de 100mm de long, 20mm de large et 3mm d'épaisseur. Nous avons modélisé un comportement élasto-plastique « combiné » : la déformation élastique se produit jusqu'à la limite élastique  $\sigma_e$  que nous avons fixée à 15 MPa ; Le module de Young utilisé pour la modélisation est celui mesuré sur notre lot de cuivre,  $E = 90 \text{ GPa}$ . La partie plastique de la loi de comportement est modélisée par l'expression suivante :

$$\sigma_p = \frac{C}{\gamma} (1 - e^{-\gamma \epsilon_p}) \quad (3.2)$$

où  $\epsilon_p$  est la déformation due à la plasticité et  $C$  et  $\gamma$  sont des paramètres à déterminer en fonction du matériau afin que la courbe de plasticité corresponde effectivement à une courbe typique obtenue expérimentalement.

Pour les conditions aux limites, nous avons encastré une extrémité et imposé un déplacement de 5 mm correspondant à 5% de déformation sur l'extrémité opposée, ce qui correspond à un essai en traction monotone. Toutes les autres faces de l'éprouvette sont laissées libres. Un premier calcul est réalisé selon ces paramètres, et un second calcul est réalisé à partir de la configuration finale du premier et selon les mêmes paramètres, correspondant à une deuxième déformation à 5%.

Comme résultat, la diminution de l'épaisseur de la bande de cuivre de 3 mm due à l'application successive de deux déformations à 5% est d'environ 100 $\mu\text{m}$ , soit une épaisseur finale de la bande de 2,9 mm. L'usinage de l'entaille de 1 mm à partir d'une telle bande conduit donc à une épaisseur initiale en fond d'entaille des éprouvettes de cuivre  $\Sigma 3$  d'environ 1,9 mm, contre une épaisseur de 2 mm pour les éprouvettes en cuivre.

Compte tenu de cela et des mesures des épaisseurs finales des deux éprouvettes présentées sur la figure 3.15, on en déduit que, lors des essais en présence de mercure liquide, les éprouvettes de cuivre et de cuivre  $\Sigma 3$  ont subi une réduction d'épaisseur d'environ 80 $\mu\text{m}$  et 320 $\mu\text{m}$  respectivement. Ces deux valeurs sont très différentes et expriment le fait que l'éprouvette de cuivre  $\Sigma 3$  a subi une striction plus importante que l'éprouvette de cuivre, et donc que dans l'éprouvette de cuivre, la fissure a commencé à se propager beaucoup plus tôt que dans l'éprouvette de cuivre  $\Sigma 3$ .

Pour déterminer approximativement l'instant de l'amorçage de fissure pour les éprouvettes testées en présence de mercure liquide, nous avons modélisé par éléments finis l'éprouvette définie par la géométrie de la figure 3.12. En raison des symétries, nous n'avons eu à modéliser que 1/8 de l'éprouvette (figure 3.16). Comme nous n'avons qu'un seul calcul à faire, et que nous n'avons pas réalisé d'étude de convergence en fonction du maillage, nous avons choisi un maillage extrêmement fin (figure 3.16). Tous les paramètres de calculs (loi de plasticité,...) utilisés pour cette modélisation sont les mêmes que ceux utilisés pour la modélisation

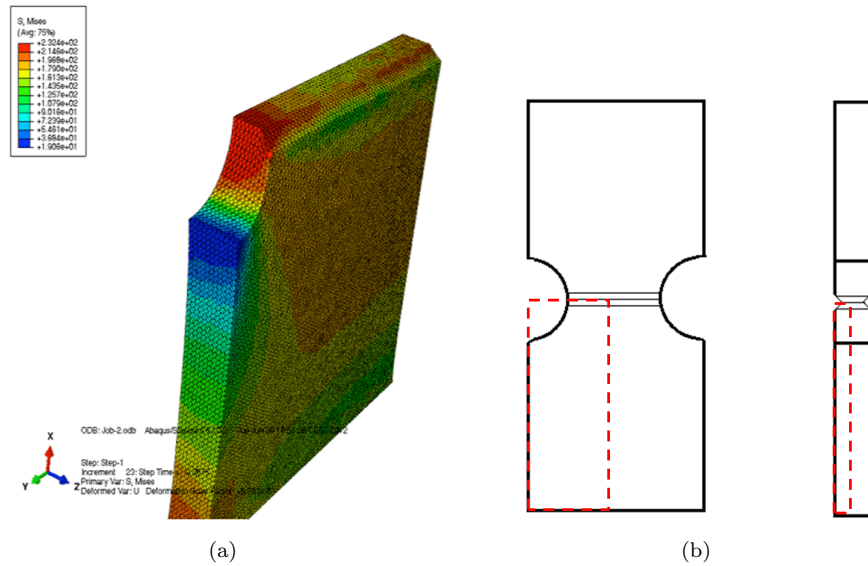


FIGURE 3.16 – Modélisation sous Abaqus de 1/8 de l'éprouvette présentée sur la figure 3.12. On voit demi-encoche et une demi-entaille en V. Les mesures de l'épaisseur de l'éprouvette en fonction de l'effort est mesurée au niveau du fond de l'entaille.

précédente. Nous avons simulé un essai de traction en encastrant une extrémité et en imposant un déplacement à l'extrémité opposée. Nous avons imposé que le calcul se déroule en 40 incréments afin de pouvoir analyser les résultats à différents instants de la déformation. Afin de remonter à l'amorçage de la fissuration pour chacune des deux éprouvettes testées avec le mercure liquide, nous avons simulé la réponse mécanique d'une éprouvette de même géométrie et constituée du même matériau que lors des essais expérimentaux, et nous avons recherché les deux étapes de calcul (ie le temps de simulation) pour lesquelles les réductions d'épaisseur en fond d'entaille correspondent aux réductions observées sur les clichés 3.15 pour les deux éprouvettes de cuivre et de cuivre  $\Sigma 3$ . À ces étapes de calcul, ou temps de simulation, correspondent directement deux déplacements de l'extrémité mobile de l'éprouvette modélisée. Ces déplacements sont approximativement identifiables avec les déplacements de traverse (figure 3.13) menant aux réductions de sections observés sur les figures 3.15. À partir de cette modélisation par éléments finis, nous pouvons donc déterminer l'amorçage de fissure sur les courbes force/déplacement de la figure 3.13, pour chacune des deux éprouvettes testées en présence de mercure liquide.

Les déplacements de traverse nécessaires pour réduire les épaisseurs des éprouvettes de cuivre et de cuivre  $\Sigma 3$  d'une quantité égale à celle observée expérimentalement (figures 3.15), sont environ égaux à  $0,71 \text{ mm}$  et  $2,50 \text{ mm}$  respectivement (figure 3.17).

En conclusion, l'éprouvette de cuivre  $\Sigma 3$  présente une résistance à l'amorçage de fissure induit par la présence du mercure liquide que l'éprouvette de cuivre ne présente pas. Plus précisément, en présence de mercure liquide, la fissure commence à se propager pour un déplacement de la traverse d'environ  $2,5 \text{ mm}$  correspondant à une force d'environ  $5,5 \text{ kN}$  dans le cas d'une éprouvette en cuivre  $\Sigma 3$ , contre un déplacement et une force de  $0,7 \text{ mm}$  et

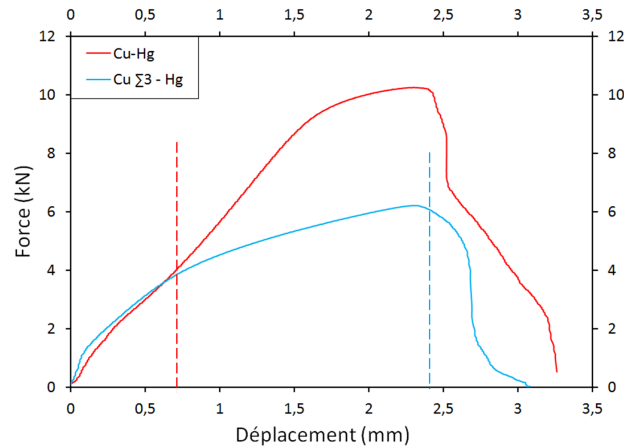


FIGURE 3.17 – Courbes force/déplacement des éprouvettes en cuivre et cuivre  $\Sigma 3$  testées en présence de mercure liquide. L’amorçage de fissure pour ces deux éprouvettes, déterminé par comparaison des faciès de rupture avec des calculs éléments finis, sont représentées par les segments pointillés rouge et bleu et correspondent à des déplacements de  $0,7\text{ mm}$  et  $2,5\text{ mm}$ , respectivement.

de  $4\text{ kN}$ , respectivement, dans le cas d’une éprouvette en cuivre. On constate donc une forte augmentation de la résistance à la fragilisation par le mercure liquide dans le cas où le cuivre contient une forte proportion de joints de grains  $\Sigma 3$ .

Après l’analyse du comportement *global* du cuivre traité par ingénierie des joints de grains vis à vis de la fragilisation par le mercure liquide, une étude *locale* complémentaire a été réalisée. Afin de vérifier de manière plus directe le rôle des joints de grains  $\Sigma 3$  dans la propagation de fissure induite par la présence du mercure liquide, nous avons exploré le chemin suivi par plusieurs fissures, et tenté d’identifier les joints de grains fragilisés et ceux qui ont résisté au mercure.

### 3.3.4.2 Chemin de fissuration

Une pré-découpe mécanique transverse a été réalisée sur une éprouvette traitée par ingénierie des joints de grains et testée en présence de mercure liquide. La pré-découpe suit le plan indiqué sur la figure 3.18(a). Une découpe ionique a finalement été réalisée sur la surface pré-découpée (figure 3.18(b)).

Les parties sombres sur le cliché 3.18(b) correspondent à une résine conductrice dont la présence atténue les effets de bord lorsque le faisceau d’ion de la découpe ionique rencontre une interface cuivre/vide par exemple. La zone ainsi découpée mesure environ  $1,2 \times 1,8\text{ mm}$ . Des sous-zones (simplement « zone » dans la suite) de cette zone présentant des fissures sont ensuite repérées, et des cartographies EBSD sont réalisées sur ces zones. L’analyse EBSD permet d’identifier les joints de grains généraux et les joints de grains  $\Sigma 3$ . L’identification des joints de grains  $\Sigma 3$  a cependant nécessité quelques précautions. La déformation plastique subi par l’éprouvette, bien que largement réduite par l’effet fragilisant du mercure liquide, rend plus difficile l’identification d’un joint de grains spécifique. Afin de prendre en compte



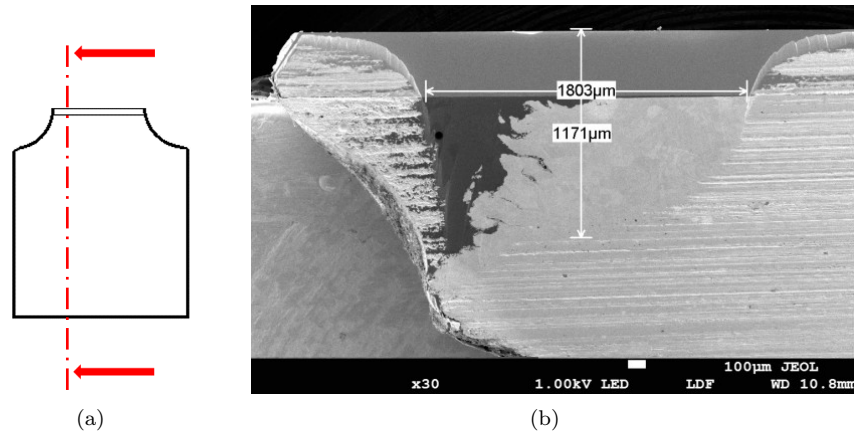


FIGURE 3.18 – 3.18(a) plan de coupe ; 3.18(b) image par microscopie électronique à balayage de la découpe ionique réalisée, tournée de  $90^\circ$  par rapport au plan de coupe.

ces effets au maximum, nous avons utilisé un critère de Brandon (équation 3.1) légèrement modifié pour l'identification des joints  $\Sigma 3$ . Nous avons simplement augmenté la déviation maximale autorisée dans la détermination de l'angle de désorientation et du plan du joint de grains. Le critère retenu est le suivant :

$$\Delta\theta = \frac{20}{\sqrt{\Sigma}} \quad (3.3)$$

donnant lieu à une déviation maximale  $\Delta\theta \simeq 11,5^\circ$ .

Au delà de ce problème d'identification, on peut également se demander quel effet peut avoir la plasticité sur un joint de grains  $\Sigma 3$ . Une étude à l'échelle atomique de la structure cristallographique d'un joint de grains au cours de la déformation serait à envisager par HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*).

L'identification d'un joint de grains spécifique après déformation plastique n'est donc pas simple, et certains cas limites ne pourront donc pas être déterminés avec certitude.

Néanmoins, l'application du critère 3.3 sur les zones dégagées par la découpe ionique produit les résultats présentés sur les figures 3.19. Ces figures représentent les orientations cristallographiques des différents grains, superposées aux images qualités, ainsi que les joints de grains  $\Sigma 3$  marqués par les lignes blanches. Les images qualités permettent de mettre en évidence quelques rayures provenant de la découpe ionique, visibles sur la figure 3.19(c) dans le cercle pointillé jaune, et qui ne doivent pas être confondues avec des fissures provenant de l'essai de FML. La propagation de fissure est clairement intergranulaire dans ces zones.

On remarque que certains grains sont écrouis, alors que d'autres semblent ne pratiquement pas avoir été déformés plastiquement. Globalement la déformation plastique a été très contenue. On remarque également quelques zones, visibles sur la figure 3.19(a) dans le cercle pointillé jaune, généralement proches des fissures, où l'indexation semble ne pas avoir été réalisée correctement. Ces problèmes d'indexation sont dus à la présence de la phase cuivre/mercure encore présente dans ces zones.

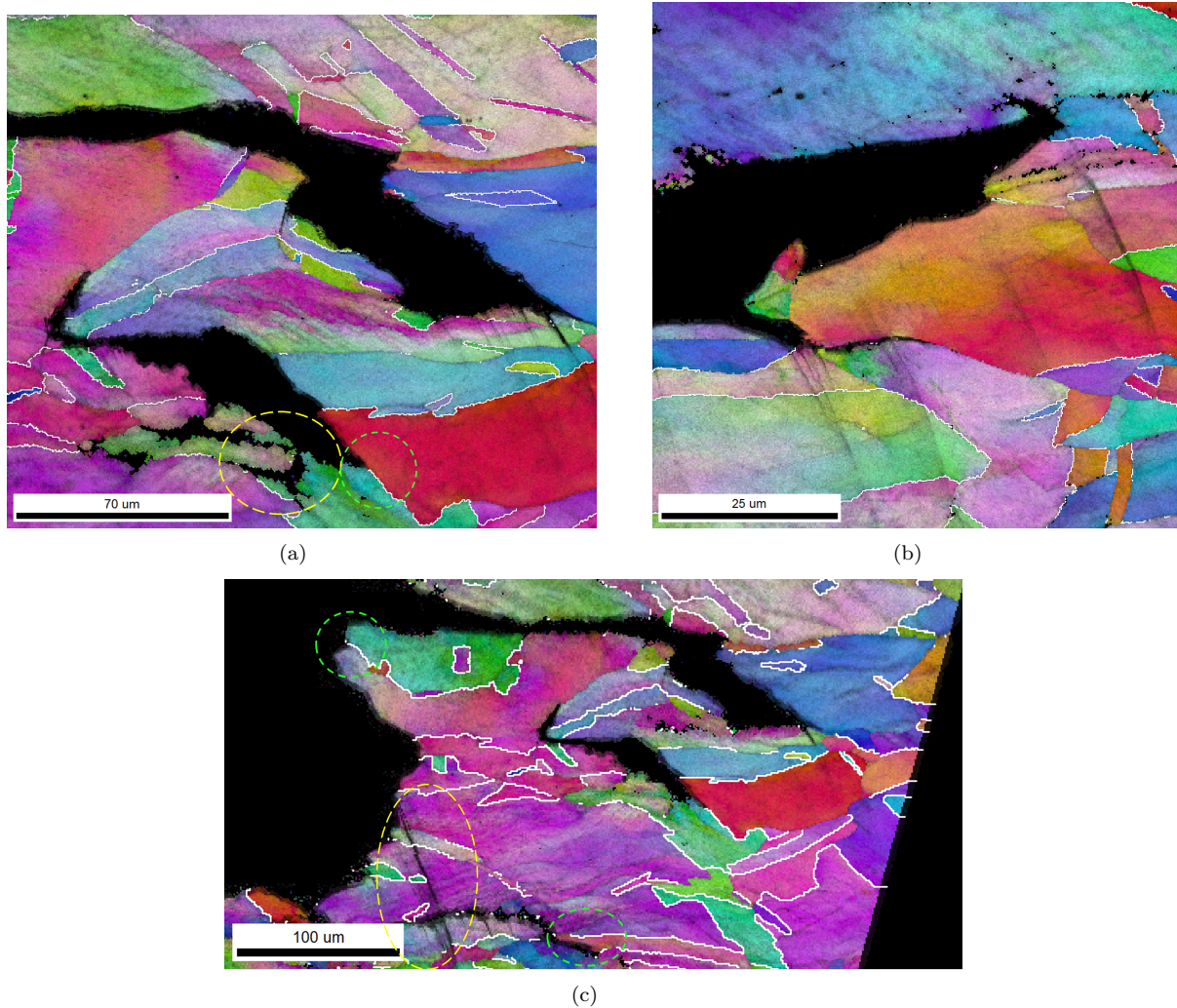


FIGURE 3.19 – Trois zones observées sur le faciès dégagé par découpe ionique (3.18(b)). Les traits blancs sur chacune des trois figures marquent les joints de grains  $\Sigma 3$ , déterminés avec le critère 3.3. Le cercle pointillé jaune sur la figure 3.19(a) montre la présence d'une zone où l'indexation n'a pas pu être réalisée correctement à cause de la présence de la phase cuivre/mercure. Le cercle jaune sur la figure 3.19(c) montre une rayure produite par la découpe ionique.

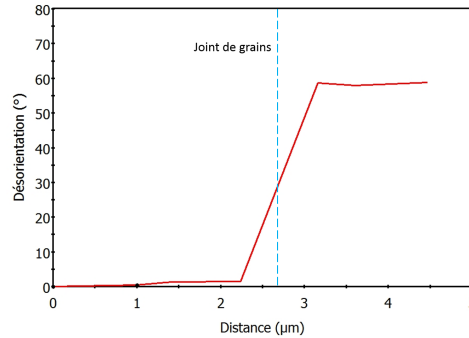


FIGURE 3.20 – Profil de désorientation le long d’un segment joignant deux grains séparés par une fissure. Les abscisses correspondent aux pixels le long du segment, et les ordonnées représentent la désorientation par rapport au premier point du segment. L’angle de désorientation de  $60^\circ$  entre les deux grains est caractéristique d’un joint  $\Sigma 3$ .

Les figures 3.19 nous montrent l’existence de multiples joints de grains  $\Sigma 3$  à proximité des fissures et qui ne sont pas rompus. On observe également, de façon plus marquante, des arrêts de fissure sur des joints de grains  $\Sigma 3$ , visibles par exemples dans les cercles pointillés verts des figures 3.19(a) et 3.19(c).

Afin de compléter cette analyse, nous avons par ailleurs cherché à savoir si certains joints de grains qui ont été rompus par la propagation de fissure intergranulaire, sont de types  $\Sigma 3$  ou autre. Par définition, les joints de grains rompus n’étant plus des joints de grains au moment de l’observation, il n’est pas possible pour OIM de faire une détermination automatique de leur nature.

Nous nous sommes donc contenté de simplement différencier, de façon « manuelle », les joints de grains semblant être des joints  $\Sigma 3$  de ceux qui n’en sont pas. Dans la plupart des cas, la détermination de l’angle de désorientation entre les deux grains de part et d’autre de la fissure est suffisante puisque les angles mesurés ont des valeurs relativement éloignées de l’angle de  $60^\circ$  caractéristique d’un joint  $\Sigma 3$ .

La désorientation entre deux grains est déterminée en traçant le profil de désorientation le long d’un segment dont les deux extrémités se trouvent dans les deux grains différents. Le logiciel OIM peut alors déterminer la désorientation de chaque pixel par rapport au pixel constituant l’une des extrémités du segment (option *point to origin* dans OIM), ou par rapport au pixel immédiatement adjacent (option *point to point*). Un exemple de profil de désorientation typique d’un joint de grains  $\Sigma 3$  est présenté sur la figure 3.20. On remarque une désorientation de  $60^\circ$  entre les deux grains, et peu de désorientation (donc peu de déformation) dans un même grain.

La figure 3.21 représente une fissure le long de laquelle les désorientations ont été mesurées. Les traits pointillés jaunes sont les différents segments le long desquels les mesures ont été faites, et les angles de désorientation correspondants sont présentés dans le tableau 3.1.

L’étude de ces angles de désorientation indique que la fissure s’est propagée le long de joints de grains n’étant pas des joints  $\Sigma 3$ , les angles étant très éloignés de  $60^\circ$ . D’autres mesures

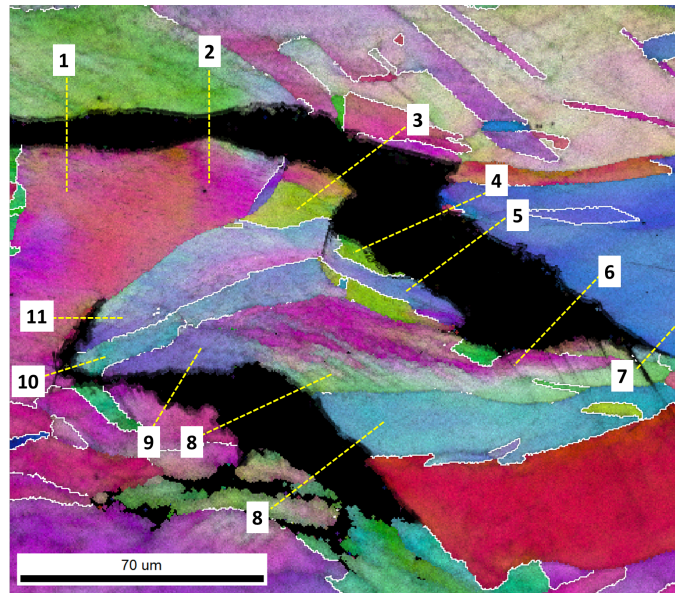


FIGURE 3.21 – Cliché EBSD d'une zone utilisée afin de déterminer la désorientation entre les grains traversés par la fissure. Les traits pointillés jaunes représentent les endroits où les mesures ont été faites, et les numéros correspondent aux numéros du tableau 3.1 où sont répertoriés les angles de désorientation.

Numéro mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Désorientation (°)	47	43	26	39	41	46	40	29	37	33	41

TABLE 3.1 – Angles de désorientation correspondant à la zone de la figure 3.21. Les numéros de mesure sont les numéros visibles sur la même figure.

ont été réalisées en différents endroits de la zone découpée par découpe ionique et le long de différentes fissures. Aucun des joints rompus étudiés n'est susceptible d'avoir été un joint  $\Sigma 3$ .

En conclusion, cette étude du chemin de fissuration nous a montré que la fissure semble s'être propagée uniquement à travers des joints de grains généraux (ie tous les joints de grains sauf les  $\Sigma 3$ ), et que les joints  $\Sigma 3$  présents ne semblent pas avoir été affectés par la présence du mercure.

### 3.4 Conclusion et discussion

---

Dans cette étude expérimentale, nous avons élaboré des éprouvettes de cuivre issus d'un cuivre « brut » et présentant une proportion de joints  $\Sigma 3$  d'environ 50%. De plus, d'après des observations visuelles à deux dimensions, mais également grâce à des études précédemment réalisées ([11]), il semble clair que le cuivre non-traité est parcouru de réseau inter-connectés de joints de grains généraux (figure 3.8(b)). Cela a pour conséquence qu'une fissure intergranulaire pourrait, à priori, se propager d'un bout à l'autre d'un échantillon en ne passant que par des joints de grains généraux.

Par ailleurs, nous avons élaboré des éprouvettes dans un cuivre ayant subi un traitement d'ingénierie des joints de grains, consistant en une série de traitements thermo-mécaniques, et faisant augmenter de façon importante la proportion de joints de grains  $\Sigma 3$ . De plus, la conséquence la plus importante de ce traitement, bien que non vérifiée de manière rigoureuse, est la rupture de la continuité des réseaux de joints de grains généraux ([11]). Si nous ne pouvons rigoureusement infirmer l'existence de réseaux continus de joints de grains généraux, nous pouvons au moins affirmer que si ces réseaux existent, alors ils sont nettement moins nombreux que dans le cuivre non traité.

Des essais de fragilisation par du mercure liquide ont été réalisés sur ces deux types d'éprouvette. Les différentes analyses effectuées tendent à montrer que les joints  $\Sigma 3$  présentent une bonne résistance à la fragilisation. L'étude des courbes force/déplacement, conjointement à l'étude des faciès de rupture, montrent que l'amorçage de fissure est largement retardé sur les éprouvettes de cuivre  $\Sigma 3$ .

Par ailleurs, l'étude locale des chemins de fissuration nous apprend que les joints de grains  $\Sigma 3$  sont moins sensibles, voire insensibles, à la FML par le mercure liquide, contrairement aux autres joints de grains. Aucun joint de grains  $\Sigma 3$  rompu n'a pu être observé sur la totalité des fissures observées.

La faible sensibilité à la FML des joints de grains  $\Sigma 3$  ainsi que la rupture des réseaux de joints de grains généraux sont les raisons de la résistance des éprouvettes de cuivre  $\Sigma 3$ . Il est beaucoup plus difficile, voire impossible, pour la fissure intergranulaire de trouver un chemin continu constitué de joints de grains « généraux ».

Nous avons montré dans ce chapitre qu'un traitement approprié d'ingénierie des joints de grains pouvait immuniser, ou au moins rendre résistant, du cuivre OFHC à la fragilisation par le mercure liquide. La résistance des joints spéciaux  $\Sigma 3$  à divers phénomènes de fragilisation n'est pas nouvelle. Cependant, si cette constatation a déjà été faite, peu d'explications ont été avancées. Nous entreprenons dans la suite, une étude à l'échelle atomique par calcul ab-initio de la fragilisation par le mercure des joints de grains  $\Sigma 3$  dans le cuivre pur, comparativement à un joint de grains « plus général ».

---

## Bibliographie

---

- [1] V. Randle, Y. Hu, and M. Coleman. *J. Mater. Sci.*, 43 :3782–3791, (2008).
- [2] M.A. Tschopp and D.L. McDowell. *Philosophical Magazine*, 87 :3871–3892, (2007).
- [3] V. Randle. *Scripta Materialia*, 54 :1011–1015, (2006).
- [4] C. A. Schuh, M. Kumar, and W.E. King. *Acta Mater.*, 51 :687–700, (2003).
- [5] T. Watanabe. *J. Mater. Sci.*, 46 :4095–4115, (2011).
- [6] S. Saito, K. Kikuchi, D. Hamaguchi, M. Tezuka, M. Miyagi, H. Kokawa, and S. Watanabe. *Journal of Nuclear Materials*, 431 :91–96, (2012).
- [7] M. Michiuchi, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, and K. Sakai. *Acta materialia*, 54 :5179–5184, (2006).
- [8] U. Krupp. *Journal of Materials Science*, 43 :3908–3916, (2008).
- [9] W. M. Kane and C. J. McMahon Jr. *Materials Science and Engineering A*, 507 :61–65, (2009).
- [10] W. Sigle, G. Richter, M. Rühle, and S. Schmidt. *Applied Physics Letters*, 89 :121911, (2006).
- [11] V. Randle and M. Coleman. *Acta Mater.*, 57 :3410–3421, (2009).
- [12] G. Owen and V. Randle. *Scripta Materialia*, 55 :959–962, (2006).
- [13] A. J. Schwartz, W. E. King, and M. Kumar. *Scripta Materialia*, 54 :963, (2006).
- [14] C.-S. Kim, Y. Hu, G. S. Rohrer, and V. Randle. *Scripta Materialia*, 52 :633–637, (2005).
- [15] D. M. Saylor, B. S. El-Dasher, and G. S. Rohrer. *Acta Materialia*, 52 :3649, (2004).
- [16] V. Randle. *Scripta Materialia*, 44 :2789–2794, (2001).
- [17] D. G. Brandon. *Acta Metallurgica*, 14 :1479, (1966).
- [18] D. Coutsouradis, E. Diderrich, J. Smets, G. Crocq, and L. Pauwels. *Metallurgical reports C.R.M.*, 39 :73, (1974).
- [19] A. Legris, G. Nicaise, J-B. Vogt, and J. Foct. *Journal of Nuclear Materials*, 301 :70–76, (2002).
- [20] Aida Liliana Medina Almazan. *Etude expérimentale et numérique de l'effet du mercure sur le comportement mécanique des aciers 316L et T91*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, (2008).



## SECONDE PARTIE : LES CALCULS AB-INITIO

Les expériences nous ont permis de mettre en évidence et de quantifier l'effet fragilisant du mercure liquide sur le cuivre. On a en particulier pu observer une importante réduction de la ténacité du cuivre d'un facteur dix lorsque ce dernier est testé en présence de mercure liquide.

Le faciès de rupture de nature intergranulaire souligne, une fois de plus, l'importance des joints de grains dans la FML. Si l'on veut comprendre fondamentalement ce phénomène, il semble donc indispensable de comprendre les interactions qui peuvent exister entre un métal liquide et les joints de grains du métal solide.

Un nombre important d'expériences ont permis de mettre en évidence l'intrusion de joints de grains par des atomes provenant du métal liquide, pouvant même parfois former plusieurs couches atomiques de métal liquide. Même si les processus de pénétration intergranulaire restent un problème ouvert, il est aujourd'hui admis que de tels processus jouent un rôle important dans les phénomènes de fragilisation.

Par ailleurs, partant d'une situation consistant en un joint de grains contenant des atomes de métal liquide, les processus physiques fondamentaux par lesquels se produisent l'affaiblissement, et parfois la décohésion des joints de grains, sont encore discutés, bien que plusieurs scénarios aient été avancés. Les études expérimentales visant à répondre à ces questions sont peu nombreuses. En raison de l'échelle à laquelle ces processus sont susceptibles d'apparaître, les expériences restent délicates malgré les avancées technologiques. Un moyen de contourner ce problème est la modélisation à l'échelle atomique. Bien qu'il existe un nombre important de types de modélisation, le procédé reste généralement le même et consiste à modéliser un joint de grains et d'observer comment ce dernier répond à l'insertion d'impuretés.

Ce type de modélisation à vue le jour une vingtaine d'années auparavant, et un grand nombre d'articles basés sur ces principes ont été publiés depuis. Aujourd'hui, malgré une diversité importante des méthodes de calculs, la méthode dite *DFT*, pour *Density Functional Theory*, et l'une des plus utilisées en raison d'un bon compromis entre la précision des résultats, la taille des systèmes modélisés et des temps de calculs acceptables.

Les quatre prochains chapitres de ce documents exposent des modélisations par calcul DFT



que nous avons menées dans le cadre de cette étude. Le chapitre 4 est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité, mais expose également plusieurs résultats concernant le traitement du cuivre et du mercure par calcul DFT.

Le chapitre 5 a pour but de déterminer certaines quantités physiques apparaissant dans des modèles de la FML, comme l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$ . D'une manière plus générale, ce chapitre s'étend à l'étude du mouillage du cuivre par le mercure liquide. Plusieurs études de la fragilisation de joints de grains dans du cuivre par des atomes de mercure sont réalisées dans le chapitre 6. Nous cherchons en particulier à expliquer les tendances que nous avons observées expérimentalement au cours des chapitres 2 et 6. Nous verrons que si les modélisations permettent de donner une explication à l'apparente immunité des joints de grains  $\Sigma 3$  vis à vis de la FML, l'effet fragilisant du mercure semble largement sous-estimé.

Enfin, compte tenu de ce dernier constat, et estimant que la modélisation très locale d'un joint de grains par calcul ab-initio est insuffisante dans modélisation du phénomène de FML, nous proposons une approche non locale dans le chapitre 7.

# CHAPITRE

## 4

# CALCULS PRÉLIMINAIRES

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>91</b>
<b>4.2</b>	<b>Le calcul DFT</b>	<b>92</b>
4.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	92
4.2.1.1	Principe	92
4.2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	93
4.2.1.3	Formalisme	93
4.2.2	Fonctionnelle d'échange et corrélation	95
4.2.2.1	Approche LDA	95
4.2.2.2	Approche GGA	96
4.2.3	Code de calcul : VASP	97
4.2.4	Paramètres de convergence	97
4.2.4.1	Discrétisation de l'espace réciproque : k-point	98
4.2.4.2	Décomposition des ondes planes : cutoff	99
<b>4.3</b>	<b>Propriétés du cuivre et du mercure par calcul DFT</b>	<b>100</b>
4.3.1	Cas du cuivre	100
4.3.1.1	Phase Cristalline	100
4.3.1.2	Surface de cuivre	101
4.3.2	Cas du mercure	103
4.3.3	Choix de la fonctionnelle	106
<b>4.4</b>	<b>Modélisation d'un liquide</b>	<b>108</b>
4.4.1	Introduction	108
4.4.2	Méthode numérique	109
4.4.2.1	Stratégie	109
4.4.2.2	Dynamique moléculaire Ab-Initio	111
4.4.2.3	Fonction de corrélation de paires	112

**Bibliographie . . . . . 114**

---

## 4.1 Introduction

---

Ce premier chapitre de calculs est un chapitre préliminaire à l'étude proprement dite de la fragilisation par les métaux liquides. On y trouve en premier une description succincte du calcul *DFT*. Il ne s'agit pas d'un exposé complet sur le sujet, mais d'un rapide tour d'horizon permettant de poser quelques règles théoriques et pratiques, et nous l'espérons, permettant également à un lecteur non familier avec cette méthode de calcul d'avoir quelques repères. Nous présentons donc dans un premier temps l'aspect théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), notamment les différentes approximations faites dans cette théorie. Nous ferons ensuite une description du code de calcul utilisé dans cette étude, des fonctionnelles d'échanges et de corrélations qui constituent la principale approximation de ce type de calculs, ainsi que de quelques paramètres ayant été jugés comme les plus importants. La seconde partie du chapitre sera consacrée au cas spécifique du traitement du cuivre et du mercure par le calcul DFT. Le but de cette partie est double : il s'agit, d'après certains résultats parfois obtenus plus loin dans le manuscrit, de choisir une fonctionnelle d'échange et de corrélation pour mener notre étude. Le deuxième objectif est de calculer certaines grandeurs physiques qui seront utilisées à mainte dans les chapitres suivants.

Enfin, la troisième partie du chapitre, qui peut être lue indépendamment, expose une méthode de calcul qui sera par la suite appliquée dans les chapitre 5 et 7. Le but de cette méthode est de simuler un liquide à 0 K.

## 4.2 Le calcul DFT

Dans toute la suite, les unités sont simplifiées en considérant la charge électrique élémentaire (charge de l'électron/proton) ainsi que la masse de l'électron, égales à l'unité. De même, la constante de Planck réduite,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , sera mise égale à 1.

### 4.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

#### 4.2.1.1 Principe

La complexité des problèmes traitant des interactions atomiques provient en partie de ce que l'interaction entre plusieurs atomes est en réalité une interaction résultante d'interactions plus fondamentales entre chaque électron de chacun des deux atomes. Si l'on prend l'exemple d'un atome de cuivre constitué d'un noyau atomique, comportant 29 charges positives, et d'un ensemble de 29 électrons, on imagine sans peine la difficulté de traiter l'interaction entre deux atomes de cuivre en traitant chacune des  $29! \simeq 10^{30}$  interactions électron/électron, qui par ailleurs sont couplées. Il s'agit donc d'un problème à N corps, où N est très grand dès que l'on souhaite modéliser au moins un atome comportant plus de quelques électrons.

Un système quantique composé de N électrons est totalement décrit par sa fonction d'onde  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , où les coordonnées  $x_i$  sont une contraction des coordonnées d'espace  $r_i$  ( $r_i$  est une grandeur vectorielle, regroupant les trois coordonnées d'espace) et de spin  $s_i$ ,  $x_i = (r_i, s_i)$ . Dans la suite, nous noterons  $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_N)$ . Un système composé de N électrons est entièrement défini par la donnée d'une fonction dépendante de 4N paramètres, et donc décomposable sur une base à 4N dimensions. A titre d'exemple, la description par sa fonction d'onde d'un système nanométrique composé de 100 atomes de mercure (80 électrons chacun), doit donc se faire dans un espace à 32000 dimensions. Devant une telle complexité, déjà pour des systèmes de tailles très modestes (un système de 100 atomes de mercure représente un volume d'environ  $2,5 \text{ nm}^3$ ), il semble indispensable de procéder à des simplifications en vue de pouvoir faire un traitement plus général.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une réponse à cette problématique. Cette théorie apporte, de façon formelle, la preuve qu'un système composé de N électrons peut être décrit par la donnée d'une fonction de seulement 3 paramètres, remplaçant très avantageusement la fonction d'onde à 4N paramètres.

Le principe est de ne plus traiter les électrons comme entité de bases, mais plutôt la *densité électronique*, notée  $\rho(r)$  et définie par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{s_i=s_1}^{s_N} \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (4.1)$$

qui est sommée sur les spins et intégrée sur toutes les variables d'espace sauf une quelconque. Par définition de  $\Psi(\mathbf{r})$ , la probabilité de trouver les N électrons aux positions  $\mathbf{r} = r_1, \dots, r_N$  est

égale à  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ .

Cependant, exprimée de cette façon, la densité n'apporte aucune simplification puisqu'elle dépend entièrement de la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$  elle-même dépendante de  $4N$  paramètres. Nous allons voir qu'une seconde simplification est nécessaire afin de rendre la résolution du problème accessible.

#### 4.2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Imaginons un ensemble d'atomes, composés de leur noyaux et de leur électrons. L'objectif est de traiter les propriétés électroniques d'un tel système. La DFT (comme d'autres méthodes de calcul) repose sur l'approximation de *Born-Oppenheimer*. Dans cette approximation, les mouvements des électrons et ceux des noyaux atomiques sont découplés. On considère que la faible masse des électrons (environ 2000 fois plus faible que celle d'un nucléon) les autorise à se déplacer suffisamment rapidement comparé aux noyaux, de telle sorte que lorsqu'un noyau subit un déplacement, les électrons atteignent instantanément leur position d'équilibre dans le potentiel défini par l'ensemble des noyaux. Dans cette approximation, les positions des noyaux sont considérées comme des paramètres, et la résolution du système électronique se fait donc de manière indépendante du mouvement des ions, en considérant que ces derniers génèrent simplement un potentiel extérieur noté  $V(\mathbf{r})$ .

#### 4.2.1.3 Formalisme

Un système quantique non relativiste composé de  $N$  particules est décrit par l'équation de Schrödinger, ici présentée dans sa forme stationnaire (non relativiste) :

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.2)$$

où  $H$  et  $E$  représentent le hamiltonien et l'énergie totale du système, et  $\Psi = \Psi(\mathbf{r})$  sa fonction d'onde. Cette équation est une équation aux valeurs propres, où  $H$  est un opérateur agissant dans l'espace des fonctions d'ondes et  $E$  la valeur propre associée.

Pour un système composé de  $N_{at}$  atomes et  $N$  électrons, l'équation 4.2 correspondant à la *partie électronique* du système s'écrit alors (dans certains ouvrages, on trouve un indice  $e$  à chaque terme de l'équation suivante, pour bien rappeler qu'il s'agit de la partie électronique du problème. Ici nous utiliserons une notation sans cet indice.) :

$$\left[ T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j) + V_{xc} \right] \Psi = E\Psi \quad (4.3)$$

Le premier terme  $T(\mathbf{r})$  correspond à l'énergie cinétique des électrons, le second  $V(\mathbf{r})$  à l'interaction des électrons avec le potentiel ionique, et le troisième  $U(r_i, r_j)$  aux interactions entre les électrons eux même. Le quatrième terme  $V_{xc}$ , appelé terme *d'échange et corrélation*, est plus subtil. Si chacun des trois premiers termes est traité de façon exacte, alors  $V_{xc} = 0$ . Dans les cas où l'un au moins des trois premiers termes contient une approximation, alors

$V_{xc}$  contient une correction.

Développons chacun des termes de l'équation 4.3. Suivant les lois de l'électrostatique, le potentiel extérieur  $V(\mathbf{r})$  dû à la présence des noyaux atomiques se développe de la façon suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{at}} \frac{Z_j}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\|} \quad (4.4)$$

qui est la somme des interactions de chaque électron avec chaque noyau, de charge  $Z_j$ . Les coordonnées  $\mathbf{R}_j$  sont les coordonnées associées aux noyaux atomiques.

L'énergie résultante de cette interaction peut s'exprimer en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  de la façon suivante :

$$E[\rho]_V = \langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (4.5)$$

en notation *braket* et en notation analytique.

Le potentiel d'interaction électronique peut également s'exprimer en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$U(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}' \quad (4.6)$$

et l'énergie résultant de l'interaction de l'ensemble des électrons est alors égale à :

$$E[\rho]_e = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (4.7)$$

où le terme  $\frac{1}{2}$  apparait pour éviter le double comptage lié à la symétrie des indices  $i$  et  $j$ . Le passage d'une distribution discrète des charges électroniques à la densité de charge électronique continue entraîne cependant le comptage d'un terme non physique. Dans l'équation 4.7, chaque électron interagit avec le potentiel moyen généré par l'ensemble des électrons du système, et donc avec lui-même. Cet effet artificiel d'auto-interaction doit donc être corrigé et cette correction est prise en compte dans le potentiel  $V_{xc}$ .

L'expression de l'énergie cinétique en fonction de la fonction d'onde électronique est donnée par la relation suivante :

$$T(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \langle \Psi(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \Psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (4.8)$$

Cependant, à ce jour, hormis pour le cas spécifique du gaz d'électrons sans interaction, aucune expression analytique de l'énergie cinétique en fonction de la densité  $[\rho]$  n'est connue.

Dans le cas du gaz d'électrons indépendants, encore appelé *gaz uniforme d'électrons*, la densité électronique est une constante,  $\rho(r) = \rho$ . Dans ces conditions, la forme de la fonctionnelle d'échange et corrélation  $V_{xc}^{gaz}$  est en partie connue de façon exacte. Par ailleurs, la condition de non-interaction entraîne que la fonction d'onde électronique  $\Psi(\mathbf{r})$  est simplement le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques, et se décompose donc de la façon suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) \quad (4.9)$$

Cependant, la symétrie de la fonction d'onde électronique écrite sous cette forme ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui doit s'appliquer à des fermions. Il est donc nécessaire de la rendre anti-symétrique (sous permutation de deux électrons quelconques) en l'exprimant sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1, \dots, \Psi_N] \quad (4.10)$$

La densité électronique prend alors la forme suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\Psi_i(r_i)|^2 \quad (4.11)$$

où  $f_i$  est l'occupation de l'orbitale  $\Psi_i$  et est égal soit à 0 soit à 1.

Kohn et Sham ont proposé ([1]) d'utiliser la densité électronique du gaz d'électrons pour approcher l'énergie cinétique du système réel. La correction à apporter, qui est égale à la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système d'électrons non-interagissants, est également contenue dans le terme  $V_{xc}$  de l'équation 4.3.

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, tous les termes non connus analytiquement sont placés dans le terme  $V_{xc}$ . Si l'on souhaite pouvoir déterminer l'énergie totale du système électronique, ce terme doit donc faire l'objet d'approximations.

Nous allons voir qu'il existe diverses méthodes pour approximer  $V_{xc}$ , et que le traitement d'un système électronique donné peut fortement en dépendre. C'est pourquoi nous en faisons une présentation dans la prochaine partie. Cette présentation, couplée avec certains résultats numériques, doit nous mener au choix de  $V_{xc}$  le plus approprié pour notre étude.

### 4.2.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation

La fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation,  $E_{xc}$ , dérive directement du potentiel  $V_{xc}$ . On peut décomposer  $E_{xc}$  de la façon suivante :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (4.12)$$

où  $E_x$  est la partie échange (anti-symétrisation en raison du principe de Pauli) de la fonctionnelle, et  $E_c$  est la partie corrélation (les électrons ne sont en réalité pas indépendants comme dans le modèle du gaz uniforme d'électrons).

#### 4.2.2.1 Approche LDA

L'approche la plus simple, appelée *LDA* pour *Local Density Approximation*, consiste à supposer que  $E_{xc}$  ne dépend que de  $\rho(\mathbf{r})$ , c'est à dire uniquement de la densité en un point  $\mathbf{r}$



et non pas de ses variations autour de ce point :

$$E_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (4.13)$$

où  $\epsilon_{xc}(\rho)$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation. Dans l'approche LDA, on se sert du modèle du gaz uniforme d'électrons pour approximer la partie  $E_x$  de  $E_{xc}$ .  $E_x$  prend alors la forme suivante :

$$E_x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (4.14)$$

L'autre composante  $E_c$  de  $E_{xc}$  nécessite également d'être approximée. L'approximation la plus répandue à ce jour est la fonctionnelle proposée par Ceperley et Alder ([3]).

L'approche LDA, qui peut sembler à première vue très crue, est néanmoins aujourd'hui encore très utilisée, et peut, selon les cas, fournir de très bons résultats, notamment en ce qui concerne les solides. À l'opposé, pour le traitement de molécules isolées, l'approche LDA donne généralement de mauvais résultats. Cela provient du fait que pour une molécule isolée, les variations de la densité, non prises en compte par l'approche LDA, deviennent importantes et ne sont alors plus négligeables.

#### 4.2.2.2 Approche GGA

L'approche GGA, pour *Generalized Gradient Approximation*, est le raffinement immédiat de l'approximation LDA. Cette méthode consiste à considérer que  $E_{xc}$  dépend à la fois de  $\rho(\mathbf{r})$ , mais également de sa dérivée  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  par rapport à  $\mathbf{r}$ . Dans ce cas, la fonctionnelle  $E_{xc} = E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (4.15)$$

où  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  est toujours la densité d'énergie d'échange et de corrélation.

Au sein même de l'approximation GGA (définie par la forme générale 4.15), il existe une grande quantité de paramétrisations de la fonctionnelle  $E_{xc}$ , donnant plus ou moins de poids aux corrections dues au terme  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  dans  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$  ([4]).

Parmi toutes les fonctionnelles GGA existantes, nous avons testé au cours de cette étude seulement deux d'entre elles. Il s'agit des fonctionnelles PBE ([5], [6]), pour *Perdew, Burke et Ernzerhof* du nom de ses trois auteurs, et de la fonctionnelle PBEsol ([7]). La fonctionnelle PBEsol est une reformulation de la fonctionnelle PBE, dont le but est de mieux déterminer les paramètres cristallographiques d'un élément, mais qui est également reconnue pour être moins précise en ce qui concerne les énergies de cohésion. On peut trouver une comparaison directe de plusieurs fonctionnelles GGA, dont les fonctionnelles PBE et PBEsol, dans [8].

Les résultats fournis par ces trois fonctionnelles (LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol) pour le cuivre et le mercure solides seront donnés et comparés dans la section 4.3.

### 4.2.3 Code de calcul : VASP

Tous les calculs présentés dans cette étude ont été réalisés avec le code commercial *VASP* (*Vienna Ab-initio Simulation Package*).

Ce code utilise la méthode des ondes planes, c'est-à-dire que chaque fonction d'onde solution du problème modélisé est écrite sur une base d'ondes planes. Cette décomposition des fonctions d'ondes est particulièrement adaptée à l'étude des solides métalliques pour lesquels la fonction d'onde est étendue dans l'espace, contrairement à un atome ou une molécule isolée dont la fonction d'onde est localisée.

Afin de pouvoir exprimer les fonctions d'ondes comme somme d'ondes planes, via le théorème de Bloch, l'utilisation de conditions aux limites périodiques est nécessaire.

Le code VASP repose sur l'utilisation de pseudo-potentiels ([9]). Cette méthode permet de ne traiter formellement et indépendamment qu'une partie des électrons de chaque atome du système, pendant que les autres électrons sont traités de façon commune dans un champ moyen. Les électrons traités de façon individuelle sont généralement les électrons de valence, qui sont le siège des interactions et des liaisons atomiques. Les autres électrons sont appelés électrons de cœur et ne participent généralement pas directement aux propriétés cohésives des solides. Cette approximation permet de très largement réduire les coûts de calculs. À titre d'exemple, dans le cas de l'atome de mercure, la méthode des pseudo-potentiels autorise le traitement formel de seulement 12 électrons de valence au lieu des 80 au total.

Cependant, les électrons restants (les électrons de valence) sont les plus problématiques à traiter. Les fonctions d'onde de ces électrons présentent de oscillations de hautes fréquences à proximité des noyaux atomiques. Cela provient de la condition d'orthogonalité entre les fonctions d'ondes des différents électrons. Ces oscillations rapides ont pour conséquence de rendre difficiles leur décomposition sur la base d'ondes planes.

Pour régler ce problème, la méthode *Projector Augmented Wave* (PAW) est couramment utilisée. Cette méthode consiste à simplifier la description des interactions entre les électrons de valence et le cœur des atomes composés des électrons de cœur et des noyaux en lissant les oscillations rapides des fonctions d'ondes et en les remplaçant par des fonctions monotones ([10]).

Les pseudo-potentiels utilisés lors cette étude sont ceux fournis avec le code VASP. De plus, la méthode PAW a été utilisée pour l'intégralité des calculs, avec les pseudo-potentiels appropriés ([11]).

Pour la fonctionnelle d'échange et corrélation dans son approximation LDA, les pseudo-potentiels fournis sont paramétrisés d'après la méthode proposée par Ceperley et Alder ([3]).

### 4.2.4 Paramètres de convergence

Comme pour tout code de calcul, la discrétisation d'espaces continus engendre l'introduction de paramètres arbitraires dont les valeurs peuvent fortement influencer sur les résultats obtenus (partie 4.2.4.1). Une étude de convergence des résultats en fonction de ces paramètres

est alors nécessaire.

Bien souvent, les grandeurs d'intérêts recherchées par calcul ab-initio ne sont pas le résultat brut d'une unique simulation, mais sont généralement déterminées comme différence des énergies totales de plusieurs simulations (cas des énergies de surface, d'un joint de grains, ...). Ce constat entraîne qu'il n'est généralement pas nécessaire d'atteindre une convergence absolue pour les diverses simulations, car, dans de « bonnes conditions », il est observé que les différences d'énergies convergent plus rapidement que les énergies absolues (dues à la soustraction des erreurs).

De « bonnes conditions » peut signifier que les cellules, ainsi que les paramètres de convergences des différentes simulations, soient identiques. Cependant, dans cette étude, nous seront contraint de comparer des cellules dont les structures et le volume peuvent fortement différer. Dans ce cas, on peut envisager deux solutions pour se trouver dans de bonnes conditions de comparaison. La première, la plus simple mais la plus coûteuse, consiste à assurer une convergence absolue de chacune des deux simulations. La deuxième solution va être explicitée dans la partie suivante.

Nous décrivons maintenant les deux principaux paramètres de convergence utilisés dans le code VASP. Pour une étude plus détaillée de la convergence, on peut par exemple se référer au livre [2] qui donne une vision claire et détaillée de la pratique du calcul ab-initio DFT.

#### 4.2.4.1 Discrétisation de l'espace réciproque : k-point

Pour des raisons pratiques, la résolution du problème à  $N$  électrons se fait dans l'espace réciproque, aussi appelé k-espace. Afin de réaliser les diverses intégrations nécessaires à la résolution du problème, cet espace doit être discrétisé. Les points marquant cette discrétisation sont appelés *k-points*. D'une manière générale, plus le nombre de k-points est élevé et plus le maillage de l'espace réciproque est fin, ce qui entraîne une réduction des erreurs numériques dues à la discrétisation.

D'un point de vue pratique, les k-points peuvent être placés de différentes manières. La plus commode est l'utilisation de la méthode de Monkhorst et Pack [12]. Dans cette méthode, il suffit pour l'utilisateur d'indiquer le nombre de k-points désiré dans chacune des trois directions de l'espace réciproque. La méthode de Monkhorst et Pack estime ensuite le positionnement de ces points, et leur attribue un poids.

Dans le cas où l'on souhaite comparer les résultats de deux modélisations s'appuyant sur des cellules identiques, il suffit de s'assurer que les k-points sont également identiques (tous les autres paramètres de convergence étant par ailleurs égaux). Dans le cas où les deux cellules diffèrent par leur volume, un moyen simple de s'assurer que les deux modélisations peuvent être comparées sans entraîner d'erreurs supplémentaires, est de comparer les densités de k-points des deux cellules dans chacune des directions de l'espace réciproque [2]. Si les densités de k-points sont équivalentes, alors les deux cellules peuvent être comparées.

Dans cette étude, un effort a été fait afin d'homogénéiser du mieux possible les géométries

des cellules des différentes simulations (adsorption, joints de grains, interfaces solide/liquide). Par ailleurs, nous nous sommes assurés de la convergence absolue en fonction de la quantité de k-points pour une partie des simulations recouvrant l'ensemble des géométries de cellules utilisées. Toutes les autres simulations reposent donc sur des cellules ne différant que par leur volume respectif. Dans ce cas, le nombre des k-points a été déterminé par conservation de la densité de k-points.

#### 4.2.4.2 Décomposition des ondes planes : cutoff

La décomposition des fonctions d'ondes en somme d'ondes planes, via le théorème de Bloch :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_k \Psi_k(\mathbf{r}) = \sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

où  $u_k(\mathbf{r})$  est une fonction périodique de même période que le système modélisé, et donc s'écrit de la façon suivante :

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{t}} a_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.17)$$

où la somme est faite sur tous les vecteurs  $\mathbf{t}$  de l'espace réciproque se décomposant de la façon suivante :

$$\mathbf{t} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \quad (4.18)$$

où les  $\mathbf{b}_i$  forment une base de l'espace réciproque, et les  $n_i$  sont des entiers.

Chaque  $u_k(\mathbf{r})$ , et donc chaque  $\Psi_k(\mathbf{r})$ , s'écrit comme une somme infinie sur les vecteurs  $\mathbf{t}$ . Une telle sommation est évidemment un problème d'un point de vue numérique, et il est nécessaire d'imposer une limite à la somme.

On impose  $t_{cut}$  de façon à ce que tous les termes de la somme infinie, définis par le vecteur  $\mathbf{t}$  et tels que :

$$|k + t|^2 > |t_{cut}|^2 \quad (4.19)$$

ne sont pas pris en compte. L'énergie proportionnelle à  $|t_{cut}|^2$ , appelée énergie cutoff et notée  $E_{cut}$  (en eV), est le paramètre à régler dans le code VASP.

### 4.3 Propriétés du cuivre et du mercure par calcul DFT

Dans cette partie, nous décrivons les principaux résultats concernant la modélisation du cuivre et du mercure par calcul DFT, et pour les trois fonctionnelles étudiées.

Pour chaque calcul, nous avons réglé le nombre de k-points ainsi que l'énergie cutoff de façon à obtenir des résultats convergés à moins de 1 meV par atome. Tous les calculs sont réalisés à 0 K.

Nous commençons par décrire les paramètres cristallins et énergétiques du cuivre en phase solide.

#### 4.3.1 Cas du cuivre

##### 4.3.1.1 Phase Cristalline

Pour déterminer le paramètre de maille d'un élément pour une phase cristalline donnée, la méthode la plus fiable consiste à réaliser une série de calculs pour lesquels seul le volume de la cellule varie, la structure étant fixée. On obtient alors un ensemble de points  $\{V, e(V)\}$ , où  $V$  est le volume et  $e(V)$  est l'énergie par atome, déterminée en divisant l'énergie totale de la cellule par le nombre d'atomes présents. La quantité  $e(V)$  est assimilable au potentiel chimique  $\mu$  de l'élément, et les deux notations seront utilisées indifféremment dans toute la suite du texte.

Pour une maille cubique, le paramètre de maille  $a_0$  est défini par :

$$a = a_0 \mid \frac{de(a)}{da} = 0 \quad (4.20)$$

où  $V_0 = a_0^3$ . Dans ce cas on a donc  $e(V) \equiv e(a)$ .

Le graphique sur la figure 4.1 représente la fonction  $e(a)$  pour le cuivre en phase cubique à faces centrées, pour la fonctionnelle PBE. Les points marqués par les triangles sont les points issus du calcul, et la courbe est une approximation de la fonction  $e(a)$  par un polynôme du second degré. La fonction  $e(a)$  présente un minimum bien défini, qui est atteint par définition pour le paramètre de maille  $a_0$  du cuivre pour cette fonctionnelle.

On peut également définir l'énergie cohésive  $E_{coh}$  (ou énergie de liaison) par atome, égale à :

$$E_{coh} = e_{gaz} - e(a_0) \quad (4.21)$$

où  $e_{gaz}$  est le potentiel chimique d'un atome isolé. En pratique, le calcul de  $e_{gaz}$  revient à calculer l'énergie totale d'une grande cellule (afin d'éviter les auto-interactions) ne contenant qu'un seul atome.

Nous avons appliqué cette méthode pour les fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol. Les différents résultats concernant le paramètre de maille  $a_0$ , le potentiel chimique  $\mu$ , et l'énergie cohésive  $E_{coh}$  pour le cuivre en phase cfc sont présentés dans le tableau 4.1.

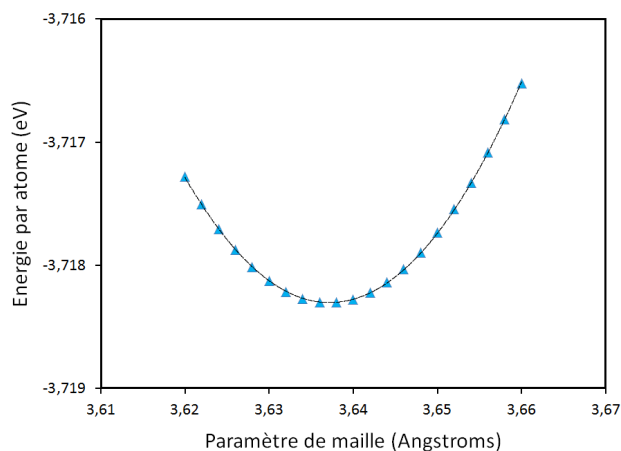


FIGURE 4.1 – Évolution de l'énergie totale par atome (eV/at) du cuivre en phase solide cfc en fonction du volume de la cellule, pour la fonctionnelle PBE.

	LDA	PBE	PBEsol	Exp
$a_0$ (Å)	3,523	3,637	3,569	3,595 ([13])
$\mu$ (eV)	-4,697	-3,718	-4,014	
$E_{coh}$ (eV)	-4,701	-3,708	-4,285	-3,49

TABLE 4.1 – Les principaux paramètres cristallographiques et énergétiques du cuivre en phase cfc, déterminés pour les trois fonctionnelles. La valeur expérimentale du paramètre de maille a été déterminée à basse température, entre 5 K et 0 K ([13]).

Comme attendu, la méthode LDA sous-estime le paramètre de maille et sur-estime l'énergie cohésive, dans les proportions 2,0% et 35%, respectivement, par rapport aux données expérimentales. L'énergie cohésive déterminée par PBE est sur-évaluée de 6%, alors que la fonctionnelle PBEsol, qui est une évolution de la fonctionnelle PBE adaptée aux solides, améliore le paramètre de maille par rapport à PBE, avec une sous-évaluation de 0,7% environ, mais dégrade l'énergie cohésive avec une sur-évaluation de près de 23%.

Concernant le cuivre en phase cristalline, les meilleurs résultats sont donc fournis par la fonctionnelle PBE. Ce résultat n'est cependant pas le seul à prendre en compte. Le travail mené dans cette étude consiste en grande partie à modéliser diverses interfaces (solide/liquide, liquide/vapeur et solide/vapeur). Le traitement de ces interfaces par les différentes fonctionnelles est donc de première importance.

#### 4.3.1.2 Surface de cuivre

Nous exposons ici des résultats dont les détails du calcul seront donnés dans la partie 5.3 du chapitre 5. Il s'agit de résultats d'énergies de surfaces du cuivre pour l'orientation (100), dépendant du taux de recouvrement par des atomes de mercure, ainsi que d'énergie d'adsorption des atomes de mercure. Les énergies de surfaces pour l'orientation (100) sont

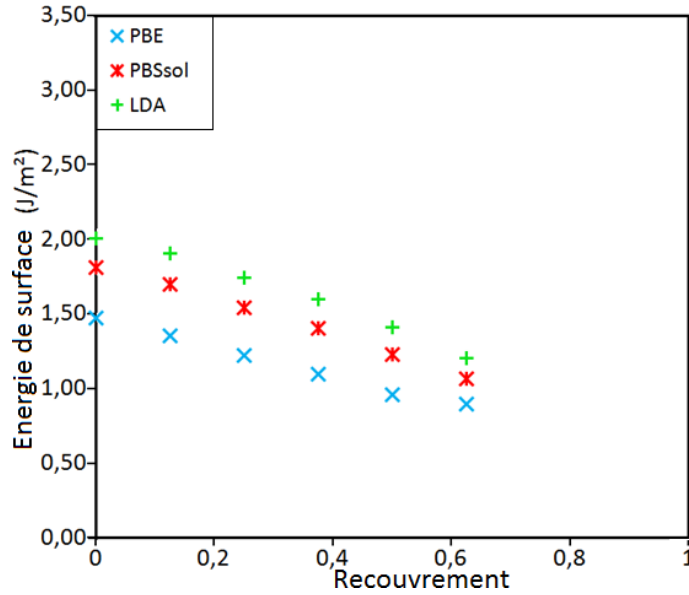


FIGURE 4.2 – Énergies de surface pour l’orientation (100) du cuivre, pour les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol.

présentées sur la figure 4.2 pour les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol. Les énergies d’adsorption correspondantes, ainsi que des valeurs expérimentales empruntées à [14], sont présentées sur la figure 4.3.

Les énergies de surface pures (ie sans atomes de mercure adsorbés) sont égales à  $2,00 \text{ J.m}^{-2}$ ,  $1,46 \text{ J.m}^{-2}$  et  $1,83 \text{ J.m}^{-2}$  pour les fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol respectivement. Cette hiérarchie est conservée lorsque le recouvrement par des atomes de mercure augmente, en dépit des importantes différences dans le traitement de l’atome de mercure entre ces trois fonctionnelles (partie suivante). De plus, l’écart entre les énergies de surfaces déterminées par LDA et par PBE est pratiquement constant à mesure que le taux de recouvrement augmente, de l’ordre de 25%. La fonctionnelle PBEsol fournit des résultats intermédiaires, et exhibant les mêmes tendances. Jusqu’à un taux de recouvrement de 0,375, les énergies d’adsorption sont similaires pour les trois fonctionnelles, et environ 30% inférieures aux valeurs mesurées expérimentalement. Cependant, lorsque le taux de recouvrement atteint 0,5, la fonctionnelle PBE prédit une chute de l’énergie d’adsorption, contrairement aux fonctionnelles LDA et PBEsol. En ce sens, la fonctionnelle PBE décrit plus correctement les observations expérimentales, pour lesquelles l’énergie d’adsorption chute de façon importante lorsque le taux de recouvrement atteint la valeur de 0,5.

Pour les fonctionnelles PBE et LDA, le seuil d’adsorption est obtenu pour un taux de recouvrement de 0,625, légèrement décalé par rapport à l’expérience. Ce résultat est cependant discutable (partie 5.3.2).

Bien que présentant des résultats très différents en ce qui concerne la phase solide cfc du cuivre, les fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol présentent des tendances proches en ce qui concerne les calculs d’énergies de surfaces et d’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (100).

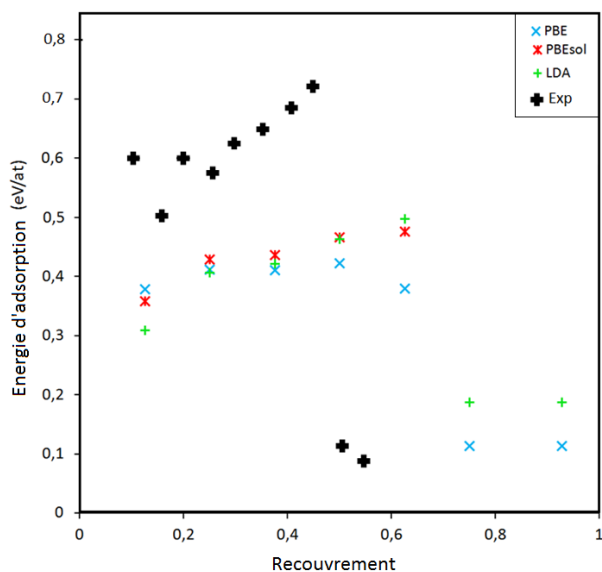


FIGURE 4.3 – Énergies d’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (100) du cuivre, pour les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol. Les données expérimentales sont empruntées à [14].

Un dernier point à noter. Si l’on considère l’adsorption d’un atome de mercure (taux de recouvrement égal à 0,125), on remarque qu’il semble y avoir une corrélation entre la hiérarchie des énergies de surfaces et celle des énergies d’adsorption, en fonction des différentes fonctionnelles. Plus l’énergie de surface est élevée et plus l’énergie d’adsorption est faible. Par exemple, la fonctionnelle LDA est celle qui prédit la plus haute énergie de surface, et c’est elle qui prédit la plus faible énergie d’adsorption. Cette hiérarchie semble contradictoire, ou du moins anti-intuitive. En effet, d’un point de vue intuitif, plus une énergie de surface est faible et plus la surface est stable, et donc plus l’adsorption d’éléments devient improbable. Le calcul ab-initio, par le biais des approximations faites dans les fonctionnelles d’échange et corrélation, produit la tendance opposée en sous-estimant les énergies d’adsorption lorsque les énergies de surfaces sont sur-évaluées([4], [15]).

Nous présentons maintenant les différents résultats concernant le traitement du mercure par les fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol.

### 4.3.2 Cas du mercure

Le mercure est un cas délicat à traiter par calcul DFT. Sa complexité provient de son grand nombre d’électrons (80 en tout), ainsi que de la proximité des couches (pleines)  $5d$  et  $6s$ , laissant supposer une hybridation importante entre ces deux couches ([16],). Par ailleurs, le traitement de la corrélation électronique est de première importance puisqu’à peu près la moitié de l’énergie cohésive du mercure solide en structure rhomboédrique provient des corrélations de la bande  $5d$  ([17]).

Par ailleurs, le nombre élevé d’électrons implique que le « nuage électronique » est de taille



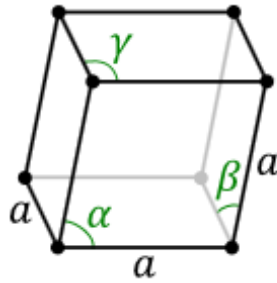


FIGURE 4.4 – Structure à symétrie rhomboédrique. Les trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont égaux mais différents de  $90^\circ$ , et les trois côtés sont de dimensions égales.

importante, et donc que des vitesses de déplacement des électrons extérieurs sont élevées. Les effets relativistes, engendrés par ses vitesses importantes, ne sont alors plus négligeables. Il est donc généralement admis que le traitement correct de l'atome de mercure doit passer par le traitement des effets relativistes. Cependant, la prise en compte de ces effets est rarement effectuée car elle entraîne une importante augmentation des temps de calculs ([18]). En particulier, en dehors du couplage spin/orbite, le code VASP ne prend pas en charge ces effets relativistes, et c'est donc dans cette approximation que tous les calculs présentés ensuite ont été réalisés.

Le mercure cristallise à environ  $-39^\circ C$  dans une structure rhomboédrique (figure 4.4) pour définie par  $\alpha = \beta = \gamma = 70,520^\circ$  et  $a = 3,005\text{\AA}$  ([19]). Son énergie cohésive est relativement faible, avec  $E_{coh} = -0,79\text{ eV}$  par atome ([21]).

Les changements de phase du mercure avec la pression et à température ambiante ont été étudiés ([20]). Le mercure cristallise à température ambiante sous une pression d'environ  $1\text{ GPa}$  (soit  $10^4\text{ b}$ ) dans la structure rhomboédrique, puis subit une seconde transition vers une structure cubique centrée tétragonale pour une pression de  $3,7\text{ GPa}$ . D'autres transitions de phase ont pu être observées avec l'augmentation de la pression ([20]). La masse volumique du mercure liquide est d'environ  $13,5\text{ g.cm}^{-3}$  à température ambiante ([21]). Dans la suite de ce document, plutôt que de parler de masse volumique, nous parlerons de densité atomique, exprimée en  $\text{atomes}/\text{\AA}^3$ . Compte tenu de la masse atomique du mercure, une masse volumique de  $13,5\text{ g.cm}^{-3}$  correspond à une densité atomique de  $0,041\text{ at}/\text{\AA}^3$ .

Contrairement au cas du cuivre, nous avons testé les fonctionnelles pour plusieurs structures cristallines. Comme la structure rhomboédrique (figure 4.4) est une structure cubique à faces centrées légèrement déformée ( $\alpha = 60^\circ$  en cfc), nous avons effectué les calculs avec une structure rhomboédrique ainsi qu'une structure cfc, afin de déterminer si les différentes fonctionnelles prédisent le bon état structural.

La structure rhomboédrique comporte deux paramètres, le paramètre de maille  $a$  et l'angle  $\alpha$  (figure 4.4); nous avons choisi de déterminer ces paramètres par un calcul de relaxation totale, c'est à dire une relaxation du volume et de la structure de la cellule. La structure

	LDA	PBE	PBEsol	Exp ([21])
$a_0$ (Å)	2,951	3,178	3,005	3,005
$\alpha$ (°)	74,2	73,8	73,9	70,5
$\mu$ (eV)	-0,938	-0,281	-0,252	
$E_{coh}$ (eV)	-0,966	-0,156	-0,551	-0,79
$n$ (at.Å <sup>3</sup> )	0,043	0,034	0,041	0,041

TABLE 4.2 – Principaux paramètres cristallographiques et énergétiques du mercure déterminés pour les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol, pour la structure rhomboédrique.

	LDA	PBE	PBEsol
$a_0$ (Å)	3,155	3,577	3,220
$E_{coh}$ (eV)	-0,940	-0,167	-0,536
$\mu$ (eV)	-0,916	-0,291	-0,237
$n$ (at.Å <sup>3</sup> )	0,045	0,031	0,042

TABLE 4.3 – Principaux paramètres cristallographiques et énergétiques du mercure déterminés pour les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol, pour la structure cfc.

initiale (avant relaxation) est la structure déterminée expérimentalement.

Le cas de la structure cfc a été traité différemment. Comme dans le cas du cuivre, nous avons imposé la structure et ensuite fait varier le paramètre de maille afin de trouver la valeur la plus favorable énergétiquement.

Les divers résultats obtenus pour les trois fonctionnelles testées sont données dans les tableaux 4.2 et 4.3 pour les structures rhomboédrique et cfc, respectivement. Les valeurs expérimentales pour la structure rhomboédrique sont tirées de [21].

La fonctionnelle PBE fournit des résultats qualitativement différents des deux autres fonctionnelles en prédisant que la structure cfc est plus stable que la structure rhomboédrique à 0 K. Ce désaccord de la fonctionnelle PBE avec l'expérience avait déjà été observé ([22]).

On remarque également d'importantes différences dans les énergies de liaison et les densités atomiques entre les trois fonctionnelles. Pour la structure rhomboédrique, la fonctionnelle PBE prédit une énergie cohésive plus de 4 fois inférieure à la valeur expérimentale, ainsi qu'une densité de 17% inférieure à la valeur expérimentale.

L'énergie cohésive déterminée par LDA est de  $-0,97$  eV, soit environ 23% supérieure à la valeur expérimentale. La densité déterminée par cette même fonctionnelle est cependant en bon accord avec la valeur expérimentale, avec sous-évaluation de moins de 2% du paramètre de maille.

Malgré l'absence d'ingrédients essentiels dans le traitement de l'atome de mercure, la fonctionnelle PBEsol donne des résultats satisfaisants concernant le paramètre de maille (et donc de densité), en très bon accord avec les données expérimentales. L'énergie cohésive est cependant sous-évaluée de 30%.

La fonctionnelle PBEsol produit des résultats dont l'accord avec l'expérience est proche de

	LDA	PBE	PBEsol	Exp
$a_0(\text{Cu})/a_0(\text{Hg})$	1,19	1,14	1,19	1,20

TABLE 4.4 – Rapport des paramètres de maille du cuivre et du mercure.

celui de LDA. Elle apporte un gain de précision sur la structure cristallographique, mais perd en exactitude sur l'énergie cohésion, pour laquelle LDA fournit la meilleure estimation. Par ailleurs, les temps de calculs de PBEsol sont deux à trois fois supérieurs à ceux de la fonctionnelle LDA.

Ces résultats ne sont cependant pas les seuls à devoir être pris en compte. En particulier, la fonctionnelle choisie devra produire de bons résultats pour divers calculs d'énergies d'interfaces. Ces résultats sont présentés dans la prochaine partie.

### 4.3.3 Choix de la fonctionnelle

L'objectif de cette partie est de fixer un choix sur la fonctionnelle d'échange et corrélation pour mener cette étude. Jusqu'ici, les deux parties précédentes ont mises en évidence d'importantes différences dans le traitement du cuivre et du mercure solides (à 0 K) entre les trois fonctionnelles. Cependant, comme notre étude traite essentiellement de problèmes d'interfaces (interfaces liquide/vapeur, solide/liquide, joints de grains, ...), nous ne pouvions arrêter notre choix uniquement sur l'exactitude du traitement des phases cristallines à 0 K.

On peut cependant, sur ce point, faire une remarque importante. Il s'agit du rapport des paramètres de mailles du cuivre et du mercure, présentés dans le tableau 4.4. Ce rapport peut avoir une importance considérable dans le cas de l'adsorption d'atomes de mercure sur une surface de cuivre par exemple. On constate un très bon accord à moins de 1% d'erreur pour les fonctionnelles LDA et PBEsol, alors que la fonctionnelle PBE commet une sous-estimation du rapport de 5%.

Un critère important nous ayant guidé dans ce choix de fonctionnelle est l'énergie d'interface liquide/vapeur du mercure liquide à 0 K, notée  $\gamma_{LV}$ . La valeur expérimentale de cette grandeur est très bien connue, et permet donc une confrontation directe avec les calculs. Nous présentons ici seulement les résultats numériques obtenus pour  $\gamma_{LV}$  pour les trois fonctionnelles, les détails des calculs seront traités dans la partie 4.4 du chapitre 5. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5.

Ces résultats confirment les problèmes liés à l'utilisation de la fonctionnelle PBE dans le traitement du mercure. Le mercure en phase liquide semble être sujet à des problèmes supplémentaires puisqu'on observe un facteur d'environ 10 entre l'énergie d'interface  $\gamma_{LV}$  calculée avec PBE et la valeur expérimentale.

Bien que donnant de très bons résultats pour la phase solide, la fonctionnelle PBEsol sous-évalue l'énergie d'interface  $\gamma_{LV}$  du mercure de plus de 30%. À l'inverse, la fonctionnelle LDA fournit le meilleur résultat, avec une sous-évaluation de 12%.

	LDA	PBE	PBEsol	Exp (20°C)
$\gamma_{LV}$ ( $J.m^{-2}$ )	0,42	0,05	0,32	0,48

TABLE 4.5 – Énergie de surface  $\gamma_{LV}$  du mercure liquide à 0K, déterminée pour chacune des trois fonctionnelles LDA, PBE et PBEsol. Le détail de ces calculs sera donné dans le chapitre 5.

Bien que la méthode LDA soit une approximation très « crue », elle produit de bons résultats pour un nombre important de simulations, en particulier les problèmes de surfaces pour lesquels elle donne même généralement de meilleurs résultats que les méthodes GGA. Cela provient d'une compensation « heureuse » entre les termes d'échange et de corrélation qui n'a pas lieu dans les méthodes GGA, bien que ces deux termes soient indépendamment améliorés comparé à la méthode LDA ([13]).

La première conclusion que nous tirons de ces calculs est l'élimination de la fonctionnelle PBE dans le traitement de notre problématique. La très faible énergie cohésive du mercure ainsi que la très faible énergie de surface du mercure liquide semble en contradiction avec un traitement réaliste d'un problème tel que le mouillage du cuivre solide par le mercure liquide. D'après les résultats obtenus dans la partie 4.3.2, il est clair que la fonctionnelle PBEsol fournit les meilleurs résultats pour la phase solide du mercure. Cependant, les résultats concernant l'énergie de surface du mercure liquide sont largement en retrait. À l'inverse, comme cela pouvait être attendu, la méthode LDA produit de très bons résultats dans le traitement énergétique du mercure liquide. Par ailleurs, les temps de calculs engendrés par l'utilisation de la fonctionnelle PBEsol, environ deux/trois fois supérieurs à ceux engendrés par l'utilisation de la méthode LDA, ne nous auraient pas permis de modéliser l'ensemble des systèmes souhaités.

L'ensemble de ces résultats nous ont donc conduit à utiliser l'approximation LDA plutôt que GGA (pour les deux fonctionnelles PBE et PBEsol testées). En plus d'un gain de temps de calcul considérable, la méthode LDA fournit généralement, de façon fortuite, de meilleurs résultats en ce qui concerne les modélisations d'interface, en particulier pour le mercure liquide.

En conclusion, tous les calculs présentés dans la suite de cette étude ont donc été réalisés en utilisant l'approximation LDA.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description d'une méthode de modélisation d'un liquide à 0 K qui sera utilisée dans les chapitres 5 et 7.

## 4.4 Modélisation d'un liquide

---

### 4.4.1 Introduction

La modélisation de liquides par calcul ab-initio remonte au début des années 90. Plusieurs approches théoriques existent, en particulier la méthode de Car-Parrinello et celle de Born-Oppenheimer, qui est celle utilisée par le code VASP. La méthode de Car-Parrinello ([23]) traite un lagrangien dans lequel les mouvements des ions et ceux des électrons sont couplés, alors que l'approximation de Born-Oppenheimer découple ces deux entités.

Le calcul ab-initio a depuis été intensivement utilisé dans la modélisation de liquide, et permet entre autre une description minutieuse de sa « structure cristallographique ».

Beaucoup d'études des propriétés structurales et dynamique de liquide ont pu être réalisées et comparées avec succès avec les données expérimentales. On trouvera par exemple une étude du cuivre liquide dans [24], dans lequel la première méthode permettant d'étendre les calculs de dynamique moléculaire ab-initio aux métaux de transition est établie. On peut également trouver une étude de l'état liquide et de l'état de surfusion pour le nickel, le zirconium et le tantale dans [25], ou encore une étude de différents alliages de nickel liquides dans [26].

Plus spécifiquement, le cas du mercure liquide a été particulièrement étudié. Une grande partie de ces études traite de la transition métal/non-métal subie par le mercure lors de son expansion le long de la ligne de coexistence liquide/vapeur. Kresse et Hafner ([27]), utilisant la dynamique moléculaire ab-initio montrent qu'une ouverture se crée dans la densité d'état au niveau de l'énergie de Fermi lorsque la densité du mercure décroît (4.5), comme cela fut conjecturé plusieurs décennies plus tôt ([28]).

Par ailleurs, il a été observé que lorsque la densité du mercure liquide décroît, tant que ce dernier reste dans un état métallique, la distance du premier voisin ne varie pas, alors que le nombre de coordination diminue. À la transition métal/non-métal, l'effet est exactement inversé et la distance du premier voisin commence à augmenter. Ces observations ont d'abord été réalisées par dynamique moléculaire ab-initio ([27]), et confirmées expérimentalement par EDX ([29]).

De façon plus générale, on pourra également trouver des études par dynamique moléculaire ab-initio de la structure et des propriétés électroniques du mercure liquide dans [30] et dans [31].

Toutes ces études ont été réalisées pour  $T > 0$  K. Cependant, dans notre étude, nous voulons modéliser du mercure liquide à 0 K, et donc par une unique configuration statique. Nous décrivons maintenant la méthode.

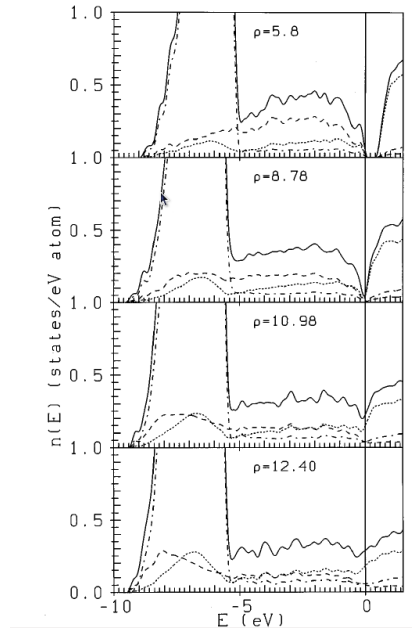


FIGURE 4.5 – Les densités d'états du mercure liquide pour différentes densités variant de  $5,8g.cm^{-3}$  à  $12,4g.cm^{-3}$ . Un net effondrement au niveau de Fermi est observable ([27]).

## 4.4.2 Méthode numérique

### 4.4.2.1 Stratégie

Dans un liquide à  $T > 0 K$ , à un instant  $t$  donné, une *configuration atomique* est définie par l'ensemble des données  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ , où les  $\mathbf{r}_i$  sont les positions des particules constituant le liquide, et les  $\mathbf{p}_i$  les impulsions correspondantes. De plus, l'ensemble des positions  $\{\mathbf{r}_i\}$  présente une distribution caractéristique d'un ordre à courte distance. Pour qu'une phase modélisée à  $0 K$  soit structurellement représentative d'un liquide, il faut donc que les positions des particules aient cette même propriété d'ordre local. Un moyen d'atteindre de telles configurations est de réaliser un calcul de dynamique moléculaire ab-initio à  $T > 0 K$ .

#### Première étape : dynamique moléculaire ab-initio

La première étape de la méthode consiste à emprunter une configuration atomique, soit un ensemble  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ , provenant d'un calcul de dynamique moléculaire ab-initio, et de réduire toutes les impulsions  $\mathbf{p}_i$  à zéro. La configuration ainsi obtenue est alors définie par l'ensemble des positions atomiques  $\{\mathbf{r}_i\}$ , ainsi que par son énergie potentielle totale  $E_p$ .

Cependant, les caractéristiques d'un liquide à  $T > 0 K$  sont une moyenne sur les différentes configurations explorées au cours du temps, et deux configurations successives peuvent par exemple avoir des énergies potentielles très différentes. Il est donc probable que différentes configurations atomiques, empruntées à même calcul de dynamique moléculaire, produisent des modélisations de liquide à  $0 K$  très différentes. Une telle situation n'est évidemment pas souhaitable.

Un moyen de palier, a priori, ce problème est d'avoir une méthode systématique dans le choix

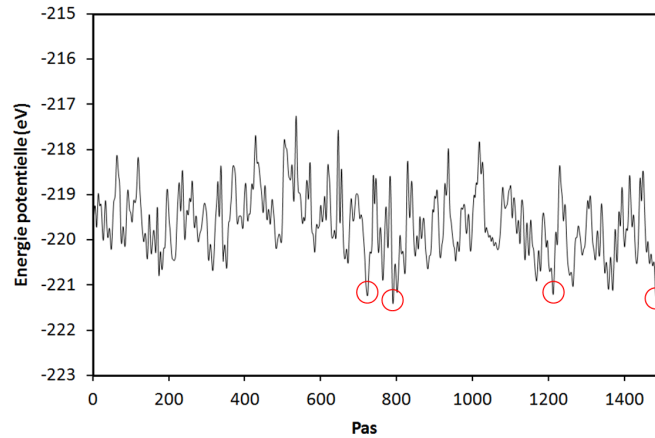


FIGURE 4.6 – Courbe de l'évolution de l'énergie potentielle d'une cellule contenant du mercure liquide au cours d'un calcul de dynamique moléculaire ab-initio. Les énergies les plus basses sont encerclées en rouge.

des configurations atomiques empruntées au calcul de dynamique moléculaire. Un choix, qui peut sembler évident, est d'utiliser les configurations du calcul de dynamique moléculaire de plus basses énergies potentielles  $E_p$  (hors *énergie cinétique* donc, ou  $p_i = 0$ ). Le tracé de l'énergie potentielle de la cellule au cours du calcul de dynamique moléculaire ab-initio permet de localiser ces configurations d'énergie minimale (figure 4.6). Puisque l'énergie cinétique n'est pas prise en compte dans ce choix, ces configurations particulières sont donc caractérisées par des positions atomiques relatives minimisant les interactions et réduisant ainsi l'énergie potentielle associée à la cellule.

Il existe néanmoins une indétermination dans cette méthode. Le calcul de dynamique permet d'explorer l'espace des phases  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$  du système, mais aucun moyen ne permet de savoir si les configurations ainsi déterminées constituent des minimums globaux ou seulement locaux de l'énergie du système. Tous les résultats déterminés par cette méthode doivent donc être considérés comme des bornes supérieures.

### Seconde étape : relaxation à 0 K

Nous effectuons ensuite un calcul de relaxation à 0 K, dont la configuration initiale est une configuration d'énergie minimale, déterminée dans l'étape précédente. En raison de l'absence totale de symétrie dans la cellule à ce moment, les calculs de relaxations peuvent être très longs et nécessiter plusieurs milliers de boucles ioniques.

Durant cette étape de relaxation, il est important de surveiller l'évolution de la structure cristallographique du système. En effet, il est à priori possible que le code de calcul parvienne à relaxer la configuration vers un état totalement ou partiellement cristallisé, qui serait nécessairement de plus basse énergie, mais non représentatif d'un liquide. Il faut donc s'assurer que la phase modélisée conserve son ordre à courte distance. Pour cela, nous déterminons la fonction de corrélation de paires de la phase, et nous la comparons à la fonction de corrélation de paires du liquide, déterminée durant le calcul de dynamique moléculaire ab-initio.

Une description générale des fonctions de corrélation de paires est faite dans la partie 4.4.2.3

de ce même chapitre.

Nous décrivons maintenant brièvement la théorie de la dynamique moléculaire ab-initio.

#### 4.4.2.2 Dynamique moléculaire Ab-Initio

La dynamique moléculaire ab-initio simule l'évolution dans le temps d'un système composé de  $N$  particules en résolvant les équations classiques de la mécanique newtonienne pour chaque particule :

$$r(t) = r_0 + v_0 t + \frac{1}{2} a_0 t^2 \quad (4.22)$$

où les indices  $0$  signifient "pour  $t=0$ ", et où  $r(t)$ ,  $v(t)=dr(t)/dt$  et  $a(t) = d^2r(t)/dt^2$  sont la position, la vitesse et l'accélération associées à une particule au temps  $t$ .

L'accélération  $a(t)$  peut également être exprimée comme proportionnelle à la force totale s'exerçant sur la particule :

$$a(t) = \frac{F(t)}{m} \quad (4.23)$$

où  $m$  est la masse de la particule. Jusqu'ici, ces principes sont valables aussi bien en dynamique moléculaire ab-initio qu'en dynamique moléculaire classique. La différence provient de la façon de calculer  $F(t)$ . En dynamique moléculaire classique,  $F(t)$  provient directement d'un potentiel mis en place spécifiquement pour le système étudié et ne dépendant que du paramètre  $x(t)$ . En dynamique moléculaire ab-initio,  $F(t)$  est calculé exactement de la même façon que pour un calcul DFT à  $T = 0K$ , en prenant en compte les interactions électroniques entre les différentes particules du système.

Un calcul de dynamique moléculaire ab-initio se déroule donc de la façon suivante. On part d'un état initial défini par l'ensemble des positions et des impulsions de chaque particule du système,  $\{r_i; p_i\}$ ; l'énergie totale du système dans cette configuration initiale est calculée, ainsi que la force s'exerçant sur chaque particule. L'équation 4.22, avec un pas de temps  $\Delta t$  choisi par l'utilisateur, peut alors être résolue afin de déterminer les nouvelles positions de chaque particule. Les particules sont alors déplacées à leurs nouvelles positions, et un nouveau calcul de l'énergie totale du système débute.

A chaque étape de calcul, la température du système composé des  $N$  particules peut être calculée :

$$k_B T = \frac{2E_C}{N_f} = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{m_i N_f} \quad (4.24)$$

où les  $p_i$  et les  $m_i$  sont les impulsions et les masses des différentes particules,  $E_C$  est l'énergie cinétique totale du système et  $N_f$  est le nombre de degrés de liberté. Pour un système non contraint, dans lequel les particules peuvent se déplacer librement dans chaque direction, on aura  $N_f = 3N$  où  $N$  est la dimension du problème. La température d'un système macroscopique est égale à la moyenne au cours du temps de la température microscopique définie par l'équation 4.24.

Ce que nous cherchons à modéliser est un ensemble canonique  $(N, T, V)$ , où  $T$  et  $V$  sont la



température et le volume du système respectivement, et  $N$  est le nombre de particules. Cependant, par défaut, si aucun contrôle de la température n'est effectué, la modélisation d'un ensemble  $(N, T, V)$  est impossible et la température pourra subir d'importantes fluctuations, pouvant par exemple fortement dépendre de l'état initial choisi.

La simulation d'un système dans l'ensemble canonique  $(N, V, T)$  nécessite donc l'utilisation d'un thermostat afin d'assurer que la température moyenne du système soit égale à la température désirée. Plusieurs méthodes existent pour cela. Celle utilisée par le code VASP est la méthode du thermostat de Nosé-Hoover. La théorie de cette méthode fut développée par Nosé en 1984 ([32] et [33]) et mise en œuvre par Hoover en 1985 ([34]). La méthode consiste à adjoindre un système fictif au système étudié et d'autoriser les échanges de chaleur entre les deux systèmes avec comme optique de conserver la température moyenne du système étudié.

#### 4.4.2.3 Fonction de corrélation de paires

Une phase liquide est caractérisée par un ordre à courte distance, ou ordre local. Pour un atome donné du liquide, cette structuration à courte distance concerne globalement le premier voisin, et s'estompe rapidement à mesure que l'on s'éloigne.

Une façon formelle de caractériser la structure d'une phase est la détermination de la *fonction de corrélation de paire*, généralement notée  $g(r)$ , où  $r$  est la distance prise à partir d'une particule quelconque du système. La fonction  $g(r)$  peut être définie de la façon suivante : si l'on considère un système composé de  $N$  particules réparties de façon homogène dans un volume fini  $V$ , alors on peut choisir arbitrairement n'importe quelle particule et calculer le nombre de particules  $dn(r)$  comprises dans une couronne centrée sur la particule de référence, d'épaisseur  $dr$  et située à une distance  $r$  de cette particule (figure 4.7(a)). Dans la limite où  $dr \rightarrow 0$ , on peut, par définition de la fonction  $g(r)$ , écrire que :

$$dn(r) = \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.25)$$

où l'on a utilisé le fait que le volume de la couronne est égale à  $\frac{4}{3}\pi(r + dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3$ , et que dans la limite  $dr \rightarrow 0$  on peut faire l'approximation  $dr^2 \simeq 0$  et  $dr^3 \simeq 0$ .

La fonction de corrélation de paire représente donc la distribution des distances interatomiques dans le système considéré. La fonction  $g(r)$  ne se limite pas à l'étude des liquide est peut être exprimée pour tous les types de phase.

Dans un solide cristallin, par exemple, les atomes sont parfaitement ordonnés selon une maille, et donc seul un ensemble discret de valeurs de distances interatomiques est possible. La fonction  $g(r)$  sera donc dans ce cas un ensemble de pics de largeur nulle, positionnés à ces valeurs spécifiques de distances interatomiques, et égale à zéro partout ailleurs.

Dans le cas d'un gaz parfait, où il n'existe par définition aucune interaction à distance entre les atomes, toutes les valeurs de distances interatomiques sont équiprobables, et donc la fonction  $g(r)$  est dans ce cas constante et égale à 1.

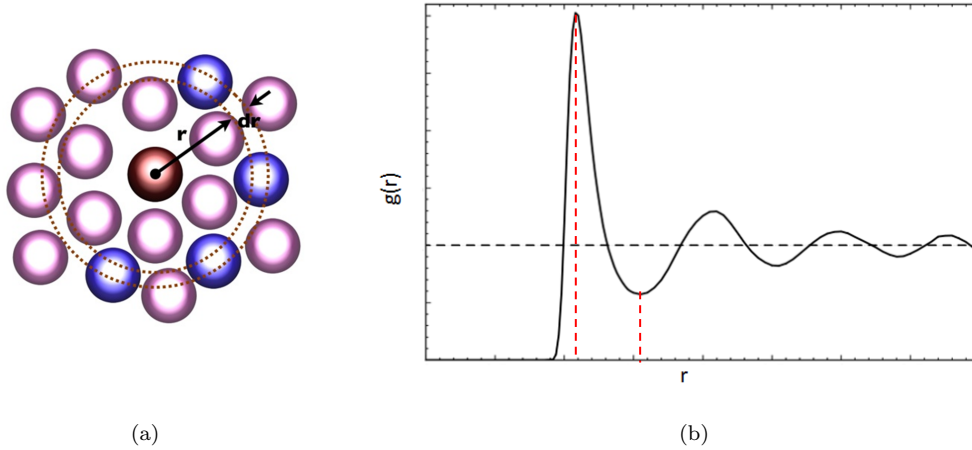


FIGURE 4.7 – 4.7(a) : structure locale dans un liquide. Voir le texte pour les explications sur la construction de  $g(r)$ . 4.7(b) : exemple d'une fonction  $g(r)$  quelconque, avec présence d'un premier pic très distinct et de plusieurs autres pics d'amplitudes de plus en plus faibles. Les deux traits rouges pointillés indiquent la position du premier maximum et du premier minimum.

Un liquide est un cas intermédiaire, où l'on observe un ordre structural pour les courtes distances uniquement. La fonction  $g(r)$  représentative d'une telle structure a la forme spécifique présentée sur la figure 4.7(b). L'ordre à courte distance est caractérisé par la présence d'un premier pic bien distinct, puis parfois par quelques autres pics très largement atténués par rapport au premier. La position du premier pic indique la position moyenne du premier voisin, et est donc caractéristique de l'espèce chimique considérée.

À partir de la fonction de corrélation de paires, on peut également déterminer le nombre de coordination  $N_C$  de la phase. Cette grandeur définit le nombre de plus proches voisins d'un atome quelconque. Le calcul de  $N_C$  peut se faire par intégration de la fonction  $g(r)$ , de  $r = 0$  jusqu'à  $r = R_{max}$ . Il n'existe cependant pas une unique façon de déterminer  $R_{max}$  et différentes conventions peuvent être utilisées, donnant lieu à des définitions sensiblement différentes du nombre de coordination  $N_C$ . Dans cette étude, nous adopterons la définition suivante :

$$N_C = \int_{r=0}^{r=a_{min}} g(r) dr \quad (4.26)$$

où  $r = a_{min}$  est la position du premier minimum de  $g(r)$ . C'est la définition adoptée dans [35], par exemple.

## Bibliographie

---

- [1] W. Kohn and L. J. Sham. *Physical Review*, 140, 4A :1133–1138, (1965).
- [2] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory : A Practical Introduction*. Wiley, (2009).
- [3] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Physical Review Letter*, 45 :566, 1980.
- [4] L. Schimka, J. Harl, A. Stroppa, A. Grüneis, M. Marsman, F. Mittendorfer, and G. Kresse. *Nature Materials*, 9 :741–744, (2010).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letter*, 77 :3865–3868, (1996).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letter*, 78 :1396, (1997).
- [7] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. *Physical Review Letter*, 100 :136406, (2008).
- [8] M. De La Pierre, R. Orlando, L. Maschio, K. Doll, P. Ugliengo, and R. Dovesi. *Journal of Computational Chemistry*, 32, 9 :1775–1784, (2011).
- [9] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoel. *Computational Materials Science : From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. Springer, (1999).
- [10] P. E. Blöchl. *Physical Review B*, 50 :17953, (1994).
- [11] G. Kresse and J. Joubert. *Physical Review B*, 59 :1758, (1999).
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Physical Review B*, 13 :5188–5192, (1976).
- [13] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, and J. G. Ánguán O. A. Vydrov. *Physical Review B*, 79 :155107, (2009).
- [14] P.A. Dowben, Y.J. Kime, C.W. Hutchings, W. Li, and G. Vidali. *Surface Science*, 230 :113–122, (1990).
- [15] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov. *Physical Review B*, 59 :7413, (1999).
- [16] P. P. Singh. *Physical Review B*, 49 :4954, (1994).
- [17] B. Paulus and K. Rosciszewski. *Chemical Physics Letters*, 394 :96–100, (2004).
- [18] J.A. Steckel. *Phys. Rev. B*, 77 :115412, (2008).
- [19] R. Mehl and C. S. Barrett. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 89 :575, (1930).
- [20] O. Schulte and W. B. Holzapfel. *Physical Review B*, 48 :14009, (1993).
- [21] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, (2009).
- [22] N. Gaston, B. Paulus, K. Rosciszewski, P. Schwerdtfeger, and H. Stoll. *Physical Review B*, 74 :094102, (2006).
- [23] R. Car and M. Parrinello. *Physical Review Letter*, 55 :2471, (1985).

- [24] A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Physical Review Letter*, 69 :1982, (1992).
- [25] N. Jakse, O. Le Bacq, and A. Pasturel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :3684–3688, (2007).
- [26] C. Woodward, M. Asta, D.R. Trinkle, J. Lill, and S. Angioletti-Uberti. *Journal of Applied Physics*, 107 :113522, (2010).
- [27] G. Kresse and J. Hafner. *Physical Review B*, 55 :7539, (1997).
- [28] N.F. Mott. *Philosophical Magazine*, 13 :989, (1966).
- [29] K. Tamura and S. Hosokawa. *Physical Review B*, 58 :9030, (1998).
- [30] L. Calderin, L.E. Gonzalez, and D.J. Gonzalez. *Journal of Chemical Physics*, 130 :194505, (2009).
- [31] W. Jank and J. Hafner. *Physical Review B*, 42 :6926, (1990).
- [32] S. Nosé. *J. chem. Phys.*, 81 :511–519, (1984).
- [33] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, (1984).
- [34] W.G. Hoover. *Physical Review A*, 31 :1695, (1985).
- [35] G. Kresse and J. Hafner. *Physical Review B*, 47 :558, (1993).



## CHAPITRE

# 5

# ADSORPTION, INTERFACES SOLIDE/LIQUIDE ET MOUILLAGE

## Sommaire

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>119</b>
<b>5.2</b>	<b>Généralités sur le phénomène de mouillage</b>	<b>121</b>
<b>5.3</b>	<b>Adsorption de Hg sur Cu(100), Cu(210) et Cu(111)</b>	<b>124</b>
5.3.1	Introduction	124
5.3.1.1	Paramètres de calcul	124
5.3.1.2	Adsorption et calcul DFT	125
5.3.2	Hg sur Cu(100)	129
5.3.2.1	Choix de la cellule	129
5.3.2.2	Sites d'adsorption	130
5.3.2.3	Structures d'adsorption en fonction de $\Theta$	131
5.3.2.4	Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$	132
5.3.2.5	Énergies de surface en fonction de $\Theta$	135
5.3.2.6	Conclusion	136
5.3.3	Hg sur Cu(210)	137
5.3.3.1	Choix de la cellule	137
5.3.3.2	Sites d'adsorption	138
5.3.3.3	Structures d'adsorption en fonction de $\Theta$	139
5.3.3.4	Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$	139
5.3.3.5	Énergies de surface en fonction de $\Theta$	142
5.3.3.6	Conclusion	142
5.3.4	Hg sur Cu(111)	143
5.3.4.1	Choix de la cellule	143
5.3.4.2	Sites d'adsorption	144

5.3.4.3	Structures d'adsorption en fonction de $\Theta$	145
5.3.4.4	Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$	146
5.3.4.5	Énergies de surface en fonction de $\Theta$	146
5.3.4.6	Conclusion	148
5.3.5	Conclusions sur l'adsorption	148
<b>5.4</b>	<b>Interface L/V</b>	<b>150</b>
5.4.1	Modélisation du mercure liquide	150
5.4.1.1	Paramètres de calculs	150
5.4.1.2	Résultats	151
5.4.2	Énergie de surface $\gamma_{LV}$	157
5.4.2.1	Méthode numérique	157
5.4.2.2	Résultats	158
<b>5.5</b>	<b>Interface Solide/Liquide</b>	<b>159</b>
5.5.1	Introduction	159
5.5.2	Méthode numérique	160
5.5.2.1	Méthode générale	160
5.5.2.2	Correction de la pression	161
5.5.3	Résultats	162
5.5.3.1	Structure à l'interface S/L	162
5.5.3.2	Énergie de l'interface $\gamma_{SL}$	167
<b>5.6</b>	<b>Synthèse et conclusion</b>	<b>170</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>172</b>

---

## 5.1 Introduction

---

Les modèles thermodynamiques de fragilisation par les métaux liquides reposent sur le bilan énergétique entre l'état initial, consistant généralement en un joint de grains entier (non rompu) contenant généralement des impuretés fragilisantes, et un état final dans lequel le joint de grains est rompu, séparé en deux parties et présentant donc deux interfaces Solide/Liquide (S/L). La détermination de ce bilan énergétique, et par conséquent de l'effet fragilisant de l'impureté, repose sur la connaissance quantitative des grandeurs énergétiques  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{jdg}$ , qui sont respectivement les énergies de surface S/V et S/L et l'énergie du joint de grains.

Dans ce second chapitre dédié au calcul DFT, nous allons déterminer les grandeurs  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  pour le système cuivre/mercure. Le terme  $\gamma_{jdg}$  sera déterminé pour le cuivre, pour deux joints de grains particuliers, dans le chapitre suivant.

Par ailleurs, la connaissance des deux grandeurs  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  pour un système solide/liquide donné, conjointement à la connaissance de l'énergie d'interface liquide/vapeur ( $\gamma_{LV}$ ) du liquide, peut conduire à caractériser la mouillabilité de la surface solide par le liquide. Ce chapitre sera donc complété par le calcul de  $\gamma_{LV}$  pour le mercure liquide, permettant ainsi l'évaluation par calcul ab-initio de la mouillabilité du cuivre par le mercure liquide. Ce résultat pourra directement être comparé avec les observations expérimentales.

Ce chapitre est donc dédié à l'étude du mouillage du cuivre par le mercure liquide. Nous en déduirons plus particulièrement des valeurs de  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{SV}$  pour trois orientations du cuivre différentes. Ces données seront ensuite utilisées dans le chapitre suivant afin d'appliquer les modèles thermodynamiques de la FML à notre système cuivre/mercure.

Nous commençons ce chapitre par une introduction à la description théorique macroscopique du mouillage. La prise en compte des diverses forces mène à la définition d'un paramètre, appelé paramètre d'étalement  $S$ , et dont le signe décrit de manière qualitative la mouillabilité d'une surface solide par un liquide donné. La définition de  $S$  fait directement intervenir les énergies  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$ .

La seconde partie est la détermination du terme  $\gamma_{SV}$  pour le cuivre, et pour les trois orientations (100), (210) et (111). Les raisons de ces choix seront discutées plus loin. Une étude détaillée de cette énergie de surface en fonction de l'adsorption d'atomes de mercure est réalisée. On en déduira une valeur minimale de  $\gamma_{SV}$  pour chacune des trois orientations.

La partie suivante est une simulation du mercure liquide à 0 K. De cette simulation nous déduirons en particulier la valeur de l'énergie de surface  $\gamma_{LV}$  du mercure liquide à 0K. Nous ne présenterons dans ce chapitre que les résultats numériques, les détails techniques concernant la modélisation d'un liquide par calcul ab-initio faisant l'objet de la partie 4.4.

Enfin le terme  $\gamma_{SL}$ , pour chacune des trois orientations (100), (210) et (111), sera calculé dans la quatrième partie de ce chapitre. De même que pour la partie précédente, les détails techniques liés à cette partie se trouvent dans la partie 4.4, à l'exception de certains détails



spécifiques liés à la modélisation d'une interface Solide/Liquide et qui seront donc développés dans cette partie. En plus de l'énergie  $\gamma_{SL}$ , nous ferons une étude de la structure du liquide à l'interface. Cette partie aura un écho lors du chapitre 7.

Enfin, en conclusion de ce chapitre, nous pourrons déterminer le paramètre d'étalement  $S$ , et le comparer avec les observations expérimentales du mouillage du cuivre par le mercure liquide.

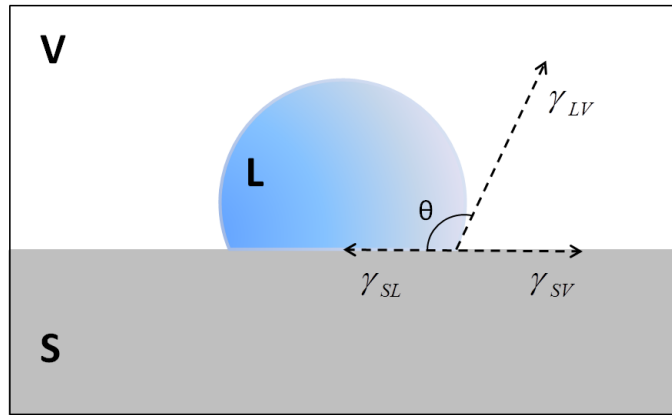


FIGURE 5.1 – Les différentes forces s’exerçant à la ligne triple dans une expérience de mouillage. Les différents termes  $\gamma_{ij}$  sont appelés tensions interfaciales ou énergies de surface, et l’angle  $\theta$  est l’angle de mouillage.

## 5.2 Généralités sur le phénomène de mouillage

Le mouillage joue un rôle de première importance dans le phénomène de fragilisation par les métaux liquides. En effet, comme nous l’avons vu dans la partie 1.1.2, l’apport de métal liquide en pointe de fissure ainsi que le bon mouillage des surfaces créées par l’avancée de fissure par le métal liquide sont des conditions nécessaires à la propagation de la fragilisation. Pour le système cuivre/mercure, nous avons vu dans les chapitres 2 et 3, que le mercure liquide recouvre totalement la surface de cuivre, une fois la couche d’oxyde natif supprimée. Cette situation de contact intime entre un liquide et un solide est appelée *mouillage total* ou *mouillage parfait* et est donc caractérisée par un étalement complet du liquide sur le solide, ainsi qu’une forte adhérence du liquide à la surface ([6]).

Le phénomène de mouillage résulte en partie de l’abaissement de l’énergie de surface du solide par la présence du liquide. Plus précisément, on peut établir le bilan des forces d’un système composé d’un solide (S) supposé idéal, c’est-à-dire plan, sans rugosité et chimiquement homogène, et d’une goutte de liquide (L) posée à sa surface. La ligne définie par l’intersection des trois milieux (S,L et V) est appelée *ligne triple*, et l’angle  $\theta$  formé entre la tangente à la surface de la goutte à la ligne triple et le plan horizontal est appelé *angle de mouillage* (figure 5.1).

Les forces par unité de longueur, ou tensions, s’exerçant sur la ligne triple sont les tensions interfaciales Solide/Vapeur, Liquide/Vapeur et Solide/Liquide, exprimées en  $N.m^{-1}$  et notées  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SL}$ , respectivement. Alternativement, on peut voir ces tensions comme des énergies (par unité de surface) et les exprimer en  $J.m^{-2}$ , comme ce sera le cas dans la suite du document.

L’origine physique de ces énergies de surface (ou d’interface) réside dans ce que l’on pourrait appeler un défaut de coordination des atomes en surface (ou à l’interface). En effet, dans le cas d’une surface solide ou liquide par exemple, contrairement aux atomes présents à

*l'intérieur* de la phase solide ou liquide qui sont totalement entourés dans les trois directions de l'espace par d'autres atomes de la même phase, les atomes en surface perdent en première approximation la moitié de leurs voisins.

Plus formellement, on peut caractériser cette perte de voisins en calculant le nombre de coordination d'un atome en surface. Si l'on prend l'exemple du cuivre qui cristallise selon une maille cubique à faces centrées, le nombre de coordination pour un atome de la maille est  $N_C = 12$ . Maintenant, si l'on coupe le réseau cristallin selon un plan (100), on peut facilement vérifier que pour un atome présent à la surface (100),  $N_C = 8$  (pour une surface parfaitement plane). Un atome présent à une surface n'est donc plus dans le même état physique que les atomes à l'intérieur de la phase (qui sont dans l'état le plus stable à une température donnée), et il en résulte une augmentation de son énergie potentielle. Cette différence d'énergie entre un atome présent en surface et un atome présent à l'intérieur de la maille est l'origine physique des énergies de surface. Pour plus de détails on pourra se référer à [6] ou [5].

L'angle de mouillage (figure 5.1), entre le solide et le liquide, est en théorie l'angle qui minimise l'énergie totale du système solide+liquide. En pratique, cependant, cet angle peut ne jamais être atteint ([5]). Cela peut provenir par exemple de la rugosité de la surface empêchant ou rendant difficile le mouvement de la ligne triple. D'un point de vue énergétique, la rugosité peut jouer le rôle d'une barrière de potentiel, bloquant le système dans un état énergétique qui n'est pas le minimum global.

À l'équilibre mécanique, la projection dans le plan du solide du bilan des forces représentées sur la figure 5.1 conduit à une relation liant l'angle de mouillage  $\theta$  et les trois énergies interfaciales. Cette relation, due à Young et Dupré et appelée relation de *Young-Dupré*, s'exprime de la façon suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{SL} \quad (5.1)$$

Le fait que la fonction cosinus soit une fonction bornée sur son domaine de définition impose une contrainte sur les valeurs relatives des différentes énergies d'interface. On peut réécrire l'équation 5.1 sous la forme :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5.2)$$

qui conduit directement à la conclusion que si la valeur absolue de la différence entre les deux énergies de surface  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  est supérieure à  $\gamma_{LV}$ , alors l'équation de Young-Dupré n'admet aucun angle de mouillage  $\theta$  comme solution.

Cette conclusion permet de distinguer deux cas particuliers de mouillage : le mouillage *partiel*, pour lequel il existe un angle  $\theta > 0$  vérifiant la relation de Young-Dupré, et le mouillage *total* pour lequel on a la relation  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \geq \gamma_{LV}$ , et  $\theta = 0$  par convention. La solution  $\theta = 0$  n'est exacte que dans le cas où  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}$ .

Pour résumer simplement la situation, on peut définir un paramètre énergétique, appelé *paramètre d'étalement*, noté  $S$  et exprimé en  $J.m^{-2}$ , égal à :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (5.3)$$

Selon le signe de  $S$ , on distingue les deux cas suivants :

1.  $S > 0$ , le liquide mouille totalement le solide ( $\theta = 0$ );
2.  $S < 0$ , le liquide ne mouille que partiellement le solide ( $\theta > 0$ ).

Il existe également une situation de mouillage particulière non prise en compte par le paramètre d'étalement et non directement décrite par la loi de Young-Dupré. Cette situation consiste en un film liquide très fin (nanométrique/micrométrique) en équilibre entre le solide et la goutte liquide, toujours caractérisée par un angle de mouillage supérieur à  $0^\circ$ . Ce type de mouillage est appelé *mouillage pseudo-partiel*, et est observable pour le système cuivre/plomb, au moins pour les orientations (100) et (111) ([16]).

La description qualitative du mouillage (mouillage total ou partiel) pour un système donné dépend donc de trois paramètres énergétiques,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$ .

Le but de ce chapitre est d'estimer chacun de ces termes par calcul ab-initio, à  $T = 0K$  et pour le système cuivre/mercure. Les termes  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  seront calculés pour trois orientations différentes, (100), (210) et (111) afin de ne pas arrêter la comparaison avec les observations expérimentales à une unique orientation.

Les valeurs obtenues par calculs seront validées en calculant le paramètre d'étalement, et en s'assurant que ce calcul permet bien de rendre compte du mouillage total du cuivre par le mercure liquide observé à température ambiante.

Nous poursuivons ce chapitre par le calcul de l'énergie de surface  $\gamma_{SV}$ . La ligne triple est une zone d'équilibre thermodynamique entre les trois phases présentes. En particulier, la phase vapeur doit être en équilibre avec les phases liquide et solide, et on s'attend à observer de l'adsorption d'atomes du liquide sur la surface du solide. Cela est particulièrement vrai dans le cas du mercure liquide, qui possède une tension de vapeur élevée et qui favorise donc son évaporation afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Le calcul de  $\gamma_{SV}$  doit donc prendre cette adsorption en considération et  $\gamma_{SV}$  doit être définie comme la valeur minimale de  $\gamma_{SV}(\Theta)$ , où  $\Theta$  est le taux de recouvrement de la surface.

## 5.3 Adsorption de Hg sur Cu(100), Cu(210) et Cu(111)

---

### 5.3.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons les calculs des énergies de surface  $\gamma_{SV}$  pour du cuivre pur selon les trois orientations (100), (210) et (111), et également en fonction du taux de recouvrement  $\Theta$  des surfaces par des atomes de mercure.

Nous avons choisi la surface (100) afin de mettre en place la méthode de calcul, et afin de pouvoir comparer directement nos résultats avec des résultats expérimentaux disponibles pour cette orientation, notamment concernant les énergies d'adsorption ([9]).

Les deux autres orientations étudiées, (210) et (111), sont les orientations des plans des joints de grains spéciaux  $\Sigma 5(210)[100]36^\circ 87'$  et  $\Sigma 3(111)[110]70^\circ 52'$ . Les valeurs de  $\gamma_{SV}$  pour ces orientations permettront une application directe de modèles de fragilisation et ainsi d'observer si ces modèles permettent de rendre compte *quantitativement* de la fragilisation du cuivre par le mercure liquide, comme cela est observé dans les chapitres 2 (réduction de la ténacité) et 3.

#### 5.3.1.1 Paramètres de calcul

Une règle est communément admise dans le domaine du calcul ab-initio lorsque l'on calcule des grandeurs physiques définies comme la différence de plusieurs termes calculés indépendamment : les dimensions et structures des cellules utilisées pour les différents termes, ainsi que les paramètres de convergence, doivent avoir des valeurs aussi proches que possible (voir la partie 4.2.4). Cette précaution permet de fortement limiter les erreurs de calculs qui s'annulent alors par soustraction.

Cependant, dans le cas particulier du mouillage, le calcul du paramètre d'étalement se fait par différence de trois termes (équation 5.3). Ceci implique que les erreurs systématiques ne pourront pas s'annuler deux à deux, et que les résultats obtenus concernant le paramètre d'étalement  $S$  pourraient conserver une imprécision.

Afin de limiter du mieux possible les erreurs de calcul, nous avons décidé d'utiliser des cellules aux géométries similaires pour les calculs des différentes énergies d'interface intervenant dans l'équation 5.3. Ainsi, la structure des cellules utilisées pour les calculs de  $\gamma_{SV}$  est identique à celle des cellules utilisées pour les calculs de  $\gamma_{SL}$ , et seul le nombre d'atomes de mercure varie. Ce type de cellule est représenté sur la figure 5.2. Les caractéristiques propres aux cellules utilisées pour les trois orientations seront décrites dans les parties concernées.

Indépendamment de l'orientation, les cellules ont en commun quelques caractéristiques. Tous les atomes de cuivre, à l'exception de ceux appartenant à la couche centrale (cadre rouge sur la figure 5.2) sont autorisés à relaxer dans les trois directions. La couche de cuivre fixe permet aux deux surfaces libres de relaxer de façon totalement indépendante en cas de configuration initiale non parfaitement symétrique. Tous les atomes de mercure sont également autorisés

à relaxer dans les trois directions (sauf quelques cas particuliers mentionnés spécifiquement dans le texte).

Pour chacune des trois orientations étudiées, la convergence de l'énergie totale de la cellule contenant l'ensemble des atomes de cuivre mais sans aucun atome de mercure, a été étudiée en fonction du nombre de k-points et de l'énergie cutoff. Ces deux paramètres ont été réglés afin que l'énergie de la cellule soit convergée à 10 meV près, soit environ 0,18 meV/at pour les orientations (100) et (111) dont les cellules contiennent chacune 56 atomes de cuivre, et environ 0,22 meV/at pour l'orientation (210) dont la cellule contient 44 atomes de cuivre. À titre indicatif, il est recommandé dans le manuel d'utilisation du code VASP d'obtenir une convergence inférieure ou égale à 1 meV/at pour assurer des résultats fiables. On peut donc ici parler de convergence absolue de l'énergie totale de la cellule. Le paramètre de cutoff est identique pour toutes les orientations, avec comme valeur  $E_{cut} = 500 \text{ eV}$ . Les nombres de k-points sont donnés dans les parties dédiées à chaque orientation.

Lors des calculs, la convergence électronique est stoppée lorsque la différence d'énergie totale de la cellule entre deux boucles successives est inférieure à  $10^{-4} \text{ eV}$ . Par ailleurs, tous les calculs sont réalisés en autorisant la relaxation des atomes, afin de pouvoir rejoindre la configuration la plus stable. La convergence ionique est atteinte, et la relaxation stoppée, lorsque la force totale s'exerçant sur chaque atome devient inférieure à  $0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$ .

### 5.3.1.2 Adsorption et calcul DFT

#### Considérations numériques

La création d'une surface libre dans une cellule de calcul se fait par l'insertion d'une zone de vide dans la cellule remplie par la maille cristalline. La présence d'une surface rompt la symétrie du cristal dans la direction normale à la surface, ce qui entraîne une perte de la périodicité dans cette direction. Une conséquence directe est que la cellule contenant une surface libre, disons normale à l'axe z, pourra garder des dimensions réduites (quelques Å) dans les directions x et y ; à l'inverse, dans la direction normale à la surface, la longueur sera largement supérieure.

Il est à noter que l'insertion d'une zone de vide dans une maille cristalline crée toujours deux surfaces libres. Il existe un choix dans la façon de traiter ces deux surfaces. Soit une seule est réellement utilisée comme modélisation effective de la surface, l'autre n'étant pas prise en compte (bien qu'existante), soit les deux surfaces sont utilisées. Ce deuxième cas est parfois qualifié de *symétrique* ([39]). Toutes les cellules utilisées dans cette étude sont de type symétriques. L'avantage de ce type de cellule est qu'aucun dipôle électrique n'est créé comme cela serait le cas dans une cellule non symétrique dans laquelle on ne fait adsorber des atomes que sur l'une des deux surfaces. Dans ce type de cellule asymétrique, il est alors nécessaire d'ajouter une correction consistant en l'ajout d'un dipôle opposé au premier afin de l'annuler et de ne pas créer un champ électrique provenant de la répétition à l'infini de



FIGURE 5.2 – Exemple de cellule symétrique utilisée dans un calcul d’adsorption d’atomes de Hg sur Cu(100). Les atomes bleus et gris sont les atomes de cuivre et de mercure, respectivement. Les deux surfaces sont strictement équivalentes et l’adsorption simultanée sur les deux surfaces permet de ne pas créer de dipôle électrique dans la cellule ([33] et [41]). Compte tenu des conditions aux limites périodiques, le cadre rouge indique la couche atomique centrale du cuivre.

ces dipôles à cause des conditions aux limites périodiques ([33], [41]).

En contre-partie, pour l’utilisation de cellules symétriques, le nombre de couches atomiques nécessaire pour modéliser le substrat est largement augmenté et l’adsorption d’atomes doit être réalisée sur les deux surfaces à la fois, augmentant également la quantité totale d’atomes à modéliser.

La zone de vide entre les deux surfaces libres doit être déterminée avec attention. Il est nécessaire que la distance séparant les deux surfaces libres soit suffisante pour que les deux surfaces n’interagissent pas. Il est généralement admis qu’une distance de 10 Å est suffisante pour réduire à zéro la densité électronique dans la zone de vide ([39]).

### Énergie d’adsorption

L’énergie d’adsorption  $E_{ads}$  d’un atome  $A$  sur un solide  $S$  est, par définition, égale à l’énergie de liaison de l’atome sur la surface. Cette énergie, exprimée ici en  $eV.at^{-1}$ , est égale à l’enthalpie de mélange  $\Delta H_{sol}^A$  de l’atome  $A$  sur la surface du solide. Si  $E_{A+S}$  est l’énergie totale du système  $A + S$ , qui correspond à l’adsorption de  $A$  sur  $S$ , et si  $E_A$  et  $E_S$  sont les énergies totales des systèmes  $A$  et  $S$  isolés, alors l’énergie d’adsorption  $E_{ads}$  se calcule de la façon suivante :

$$E_{ads} = \Delta H_S^A = E_{A+S} - (E_A + E_S) \quad (5.4)$$

Ici  $E_A$  s’apparente au potentiel chimique de l’atome  $A$ , dans l’état considéré.

D’un point de vue pratique, nous calculons les énergies libres de deux cellules :

1. une cellule ne contenant que le solide  $S$  ;
2. une cellule contenant l’atome  $A$  adsorbé sur le solide  $S$  (système  $A + S$ ).

D’après l’équation 5.4,  $E_A$  est l’énergie de l’atome  $A$  isolé du solide  $S$ . Cependant, nous n’avons pas précisé l’état physique dans lequel se trouve l’atome  $A$  (solide, liquide, gaz). Il est donc possible de choisir  $E_A$ , qui est donc le potentiel chimique  $\mu_A$  de  $A$ , en fonction du problème étudié.

On peut généraliser cette formulation à un nombre arbitraire  $N_A$  d'atomes A adsorbés sur le solide S. L'énergie d'adsorption par atome  $E_{ads}$  est alors calculée avec la formule suivante :

$$E_{ads} = \frac{E_{A+S} - (E_S + \mu_A \cdot N_A)}{N_A} \quad (5.5)$$

Dans le cadre de la FML, nous avons choisi d'utiliser le potentiel chimique du mercure en phase liquide  $\mu_{Hg}^l$ . Nous supposons donc que les atomes de mercure adsorbés sur la surface de cuivre proviennent directement du mercure liquide. Les détails de calcul de ce potentiel chimique seront présentés dans la partie 4.4 de ce même chapitre. Nous donnons cependant comme résultat  $\mu_{Hg}^l = -0,923 \text{ eV}$ .

### Énergie de surface $\gamma_{SV}$

Les énergies de surface  $\gamma_{SV}$  du cuivre pour les trois orientations (100), (210) et (111) peuvent également être déterminées, en fonction du nombre d'atomes de mercure adsorbés. Se rappelant de la définition et de l'origine physique d'une énergie de surface discutées dans la partie 5.2, l'énergie de surface d'une surface libre sans impureté adsorbée,  $\gamma_{SV}^0$ , est calculée de la façon suivante :

$$\gamma_{SV}^0 = \frac{E_S - \mu_S \cdot N_S}{2S} \quad (5.6)$$

où  $\mu_S$  et  $N_S$  sont les potentiels chimiques et nombre d'atomes constituant le solide S, et  $2S$  représente l'aire des deux surfaces libres.

Le *taux de recouvrement*  $\Theta$  d'une surface S par  $N_A$  atomes A est défini comme le rapport de  $N_A$  par le nombre d'atomes  $N_S^{surf}$  constituant la première couche atomique de S :

$$\Theta = \frac{N_A}{N_S^{surf}} \quad (5.7)$$

Le taux de recouvrement  $\Theta$  est donc exprimé sans unité. Dans ce document, nous ne présenterons pas de configurations d'adsorption pour lesquelles le taux de recouvrement est supérieur à 1.

La variation de  $\gamma_{SV}$  en fonction du nombre d'atomes adsorbés, notée  $\gamma_{SV}(\Theta)$ , peut être formellement définie de la façon suivante.

$$\gamma_{SV}(\Theta) = \gamma_{SV}^0 + \frac{N_A \Delta H_S^A}{S} = \gamma_{SV}^0 + \frac{\Theta N_S^{surf} \Delta H_S^A}{S} \quad (5.8)$$

où  $\Delta H_S^A$  est l'enthalpie de mélange définie dans l'équation 5.4, et  $N_A$  est le nombre d'atomes A adsorbé sur une seule surface. La variation de l'énergie de surface en fonction de la quantité d'atomes adsorbés est donc égale au gain énergétique engendré par l'adsorption des atomes. Il s'agit donc simplement d'une reformulation du bilan énergétique.



D'un point de vue pratique,  $\gamma_{SV}(\Theta)$  sera calculée de la façon suivante :

$$\gamma_{SV}(\Theta) = \frac{E_{N_A A+S} - (\mu_S \cdot N_S + \mu_A \cdot N_A)}{2\mathcal{S}} \quad (5.9)$$

où  $E_{N_A A+S}$  est l'énergie totale de la cellule contenant le solide S est  $N_A$  atomes adsorbés. Dans toute la suite du document, on exprimera les énergies de surface en  $J.m^{-2}$ .

### Terminologie de Wood

Les atomes adsorbés à la surface d'un solide forment généralement une structure cristallographique à deux dimensions. Il existe une terminologie, appelée *terminologie de Wood* ([43]), qui permet de décrire simplement ces structures par rapport à la structure cristallographique du solide sous-jacent.

La structure à deux dimensions de la surface du substrat peut être engendrée par deux vecteurs, notés  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . La structure cristallographique définie par les atomes adsorbés peut être exprimée dans la base  $(\vec{a}; \vec{b})$ , et en particulier on peut définir une nouvelle base  $(\vec{c}; \vec{d})$  pour cette structure dont les vecteurs générateurs sont colinéaires aux vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . La maille ainsi créée sera donc égale à un nombre entier de fois la maille primitive de la surface de cuivre, et peut s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \vec{c} &= n\vec{a} \\ \vec{d} &= m\vec{b} \end{aligned} \quad (5.10)$$

où  $m, n \in \mathbb{N}$ . Les entiers  $m$  et  $n$  permettent de définir la *terminologie de Wood*, qui décrit la structure d'une sur-couche par rapport à la structure du substrat.

Les notations de Wood sont du type  $(n \times m)$ ,  $c(n \times m)$  ou bien  $p(n \times m)$ , où  $n$  et  $m$  sont les entiers définis par le jeu d'équations 5.10, et où les lettres  $c$  et  $p$  signifient *centré* et *primitif*, respectivement. Le terme *centré* signifie ici qu'un atome de la sur-couche se trouve au centre de la maille engendrée par les vecteurs  $\vec{c}$  et  $\vec{d}$ , et qu'il ne s'agit donc pas d'une maille primitive. Le terme *primitif* signifie que la maille définie par  $\vec{c}$  et  $\vec{d}$  est également la maille primitive.

La terminologie de Wood est couramment utilisée dans les études d'adsorption pour décrire les motifs engendrés par les atomes adsorbés par rapport à la structure de la surface. Nous nous en servons ici pour caractériser les différents motifs d'adsorption en fonction du taux de recouvrement  $\Theta$ .

Nous passons maintenant à l'étude à proprement parlée de l'adsorption d'atomes de mercure sur chacune des trois orientations (100), (210) et (111). Dans un souci de clarté, nous avons choisi de traiter ces trois orientations dans trois parties distinctes.



FIGURE 5.3 – Cellule utilisée pour la modélisation de la surface (100). Il s’agit d’un empilement de type « AB... », où les deux surfaces libres sont de même nature (A ou B).

Dimensions (Å)	k-points	$N_{cou}$	$N_{Cu}$
$7,046 \times 7,046 \times 35,23$	$8 \times 8 \times 1$	7	56

TABLE 5.1 – Paramètres de la cellule contenant les surfaces de cuivre (100).  $N_{cou}$  et  $N_{Cu}$  sont le nombre de couches atomiques de cuivre et le nombre total d’atomes de cuivre dans la cellule, respectivement.

## 5.3.2 Hg sur Cu(100)

### 5.3.2.1 Choix de la cellule

L’orientation (100) est la plus simple à visualiser et à modéliser pour une maille cubique à faces centrées. Les couches atomiques successives présentent une périodicité d’ordre deux « AB... », dans laquelle les couches A et B sont structurellement identiques mais géométriquement décalées l’une par rapport à l’autre d’un demi-paramètre de maille dans les deux directions du plan.

La cellule utilisée pour la modélisation de la surface (100) est composée de 56 atomes de cuivre, répartis en sept couches atomiques de huit atomes chacune. Le nombre de couches a été choisi afin que les deux surfaces libres soient de même « nature » dans la séquence d’empilement « AB... ». Ces données sont rapportées dans le tableau 5.1.

Pour une cellule donnée, le nombre d’atomes de mercure  $N_{Hg}$  peut être calculé par la formule suivante, déduite de la formule 5.7,  $N_{Hg} = \Theta \times 8 \times 2 = 16\Theta$ . Le facteur 8 provient des huit atomes de cuivre composant la première couche atomique, et le facteur 2 vient du fait que la cellule comporte deux surfaces.

Les dimensions de la cellule sont  $2a_0 \times 2a_0 \times 10a_0$ , où  $a_0$  est le paramètre de maille du cuivre déterminé pour la fonctionnelle LDA, soit  $a_0 = 3,523\text{Å}$  (partie 4.3.1.1). Les dimensions sont donc  $7,046 \times 7,046 \times 35,23\text{Å}$ .

L’utilisation des conditions aux limites périodiques implique que chaque atome adsorbé est répété une infinité de fois et crée donc avec ses « copies » un motif périodique. C’est ce motif qui est décrit par la notation de Wood. En théorie il n’est donc pas possible de modéliser l’adsorption d’un unique atome isolé. Cependant, lorsque les dimensions de la surface modélisée sont supérieures à une dizaine d’Angströms, les interactions entre les différents atomes adsorbés deviennent négligeables.

Compte tenu des temps de calculs et du nombre de modélisations à réaliser, nous avons dû nous contenter de cellules aux dimensions plus modestes. Les résultats présentés dans la

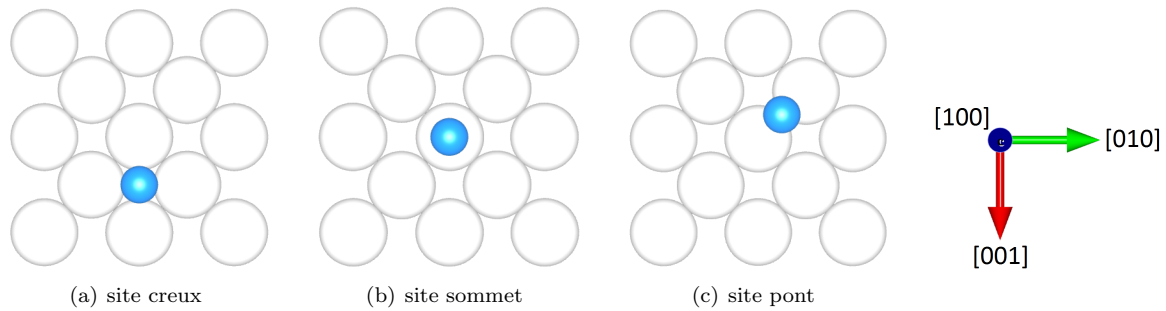


FIGURE 5.4 – Les trois sites d’adsorption remarquables sur la surface (100) d’une maille cubique à faces centrées. Les cercles blancs représentent la première couche atomique orientée (100), les cercles bleus sont les positions des sites d’adsorption.

suite ne constituent donc pas nécessairement les résultats les plus optimisés, et l’utilisation de surfaces plus grandes auraient peut être permis d’identifier des motifs d’adsorption différents.

### 5.3.2.2 Sites d’adsorption

Une étude des symétries et de la structure cristallographique de la surface permet de distinguer des sites d’adsorption particuliers. Ces sites peuvent être considérés comme les sites de bases pour créer des motifs d’adsorption plus complexes. Cependant, cette considération n’est vraie que pour de faibles taux de recouvrement, et des sites d’adsorption à priori rejetés peuvent parfois jouer un rôle fondamental lorsque les taux de recouvrement deviennent plus importants, comme nous le verrons dans la partie 5.3.4 à propos de la surface (111).

Pour la surface (100), on distingue trois sites ([41]), présentés sur la figure 5.4 : le site *creux* (5.4(a)), le site *pont* (5.4(c)), et le site *sommet* (5.4(b)).

Ces trois sites sont caractérisés par leur positionnement par rapport à la première couche de cuivre. Le site creux est positionné à la verticale du barycentre de quatre atomes de cuivre de la première couche. On peut parler dans ce cas de site *creux d’ordre 4* (*four-fold hollow site* en anglais). Le site pont se situe au-dessus du centre du segment joignant deux atomes adjacents de la surface de cuivre, et le site sommet est situé à la verticale d’un atome de cuivre de la première couche.

Sans même réaliser de calculs, on peut déjà observer d’importantes différences « topographiques » entre ces trois sites. Le site creux semble être « pris au piège » entre les quatre atomes de cuivre (entre leur potentiel en réalité), et semble donc être le plus stable des trois. Par opposition, le site sommet semble être au sommet d’un potentiel énergétique, et donc en position d’équilibre instable. Le site pont pourrait être décrit comme une situation intermédiaire, avec une géométrie de selle de cheval.

Ces raisonnements intuitifs sont immédiatement vérifiés par le calcul des énergies d’adsorption associées à chacun de ces sites. Ces énergies, calculées avec la formule 5.5, sont présentées dans le tableau 5.2.

Toutes les énergies sont négatives, ce qui signifie que l’adsorption est favorable pour chacun de ces sites.

	Creux	Pont	Sommet
$E_{ads}$ (eV/at)	-0,31	-0,18	-0,09

TABLE 5.2 – Énergies d’adsorption d’un atome de mercure calculées selon l’équation 5.5 pour les sites creux, pont et sommet de la surface de cuivre orientée (100).

Au site creux est associée une énergie d’adsorption largement plus importante que pour les deux autres sites. Le site pont vient en deuxième position, et loin derrière (mais toujours favorable) vient l’adsorption sur le site sommet.

Cette hiérarchie a déjà été observée pour d’autres systèmes comme le système Au(100)/Hg, avec les mêmes méthodes de calculs et le même code ([41]). Des calculs provenant de simulations utilisant une formulation relativiste de la DFT ont également été réalisés pour ce même système Au(100)/Hg. Les résultats prédisent que le site pont possède l’énergie d’adsorption la plus favorable, suivi du site sommet puis en dernier du site creux ([38]). Ces calculs prédisent donc une tendance totalement inversée. Cependant, dû à l’important temps de calcul de cette méthode, les auteurs de [38] soulignent que ces énergies d’adsorption n’ont pas pu être totalement convergées. Comme cela a déjà été souligné dans le chapitre 4, les effets relativistes peuvent ne plus être négligeables pour des atomes de taille importante comme les atomes de mercure. Cependant leur prise en compte reste difficile et est encore généralement réservée à des calculs de petite taille. Notre étude continuera donc sur cette approximation.

A notre connaissance, il n’existe pas d’étude expérimentale qui aurait conduit à déterminer les énergies d’adsorption de ces différents sites. Dans [9], les structures d’adsorption des atomes de mercure sur l’orientation (100) du cuivre sont mise en évidence par diffraction des électrons lents (*LEED*, pour *Low-Energy Electron Diffraction*), cependant l’emplacement de ces structures par rapport à la surface de cuivre ne peut être déterminé. Une telle détermination expérimentale des sites d’adsorption pourrait être réalisée par microscopie par force atomique (*AFM*) ou par microscopie à effet tunnel (*STM*), mais n’a, à notre connaissance, pas été réalisée à ce jour.

Finalement, à la vue de ces calculs préliminaires, l’importante différence des énergies d’adsorption pour les trois sites creux, pont et sommet nous a conduit à considérer essentiellement les sites creux comme sites d’adsorption.

### 5.3.2.3 Structures d’adsorption en fonction de $\Theta$

Nous décrivons maintenant le remplissage un à un des sites creux, en faisant varier le taux de recouvrement  $\Theta$  de 0 à 1 par incréments de  $\frac{1}{8} = 0,125$ . Pour chaque taux de recouvrement considéré, le nombre  $N_{Hg}$  d’atomes de mercure est fixé mais il existe plusieurs arrangements possibles menant à des structures et donc à des énergies d’adsorption différentes.

Afin de déterminer la structure de plus basse énergie pour chaque  $\Theta$ , nous avons essayé d’être le plus exhaustif possible. Nous n’exposerons pas ici la totalité des structures explorées dans

notre étude, mais seulement celle de plus basse énergie pour chaque  $\Theta$ .

La figure 5.5 représente les structures d'adsorption de plus basses énergies pour des taux de recouvrement  $\Theta$  allant de 0,125 à 0,625. La terminologie de Wood a été utilisée.

Pour  $\Theta \geq 0,75$ , en raison de la trop forte compression des atomes de mercure, aucune structure n'est déterminée comme stable. Dans ces cas, l'algorithme de relaxation « éjecte » automatiquement une parties des atomes de mercure en formant une seconde couche d'adsorption, afin de réduire la compression. La seconde couche est alors adsorbée sur une couche de mercure en non plus sur la surface de cuivre. Bien que sortant du cadre de notre étude, les résultats concernant ces structures sont néanmoins présentés afin de pouvoir faire une comparaison directe avec les expériences.

Pour chaque structure d'adsorption présentée sur la figure 5.5, le carré noir (identique sur chaque figure) est la maille primitive de la surface de cuivre (100), définie par les deux vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (partie 5.3.1.2). Le polygone rouge représente la maille primitive (à deux dimensions) de la structure cristallographique générée par les atomes de mercure. Enfin, le polygone vert représente la maille engendrée par les atomes de mercure et générée par les vecteurs de base  $\vec{c}$  et  $\vec{d}$  colinéaire aux vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

On constate que la quasi-totalité des structures identifiées sont de type  $c(4 \times 4)$ , à l'exception de la structure obtenue pour  $\Theta = 0,5$  qui est de type  $c(2 \times 2)$ . Les structures  $c(4 \times 4)$  et  $c(2 \times 2)$  sont clairement identifiées dans [9] comme les structures thermodynamiquement stables et qui apparaissent lorsqu'une surface de cuivre orientée (100) est mise au contact de mercure gazeux.

Pour  $\Theta \geq 0,75$ , la première couche de mercure est la couche obtenue pour  $\Theta = 0,625$  (figure 5.5(e)) sur laquelle viennent d'adsorber les atomes de mercure supplémentaires.

#### 5.3.2.4 Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$

Pour  $\Theta \leq 0,625$ , les énergies d'adsorption ainsi que les énergies de surfaces, calculées selon les équations 5.5 et 5.9, et correspondantes aux structures d'adsorptions présentés sur la figure 5.5, sont présentées sur le graphique 5.6(a) et dans le tableau 5.3. Pour  $\Theta \geq 0,75$ , les énergies d'adsorption des atomes de la seconde couche de mercure sont calculées comme le gain énergétique par rapport à la structure  $c(4 \times 4)$  obtenue pour  $\Theta = 0,625$  (figure 5.5(e)). La figure 5.6(b) correspond aux données expérimentales pour le système Cu(100)/Hg, issue de [9].

Le calcul DFT-LDA prédit que les énergies d'adsorption augmentent lorsque le taux de recouvrement augmente, jusqu'à  $\Theta = 0,625$  (figure 5.6(a)). Au-delà de cette valeur, on observe un seuil qui correspond à l'adsorption d'une seconde couche de mercure sur la première.

Expérimentalement, la présence d'un seuil a également été observée ([9], et figure 5.6(b)), mais pour un taux de recouvrement de l'ordre de  $\Theta \simeq 0,5$ . La faible adsorption observée expérimentalement pour  $\Theta \geq 0,5$  est attribuée aux interactions latérales répulsives entre les

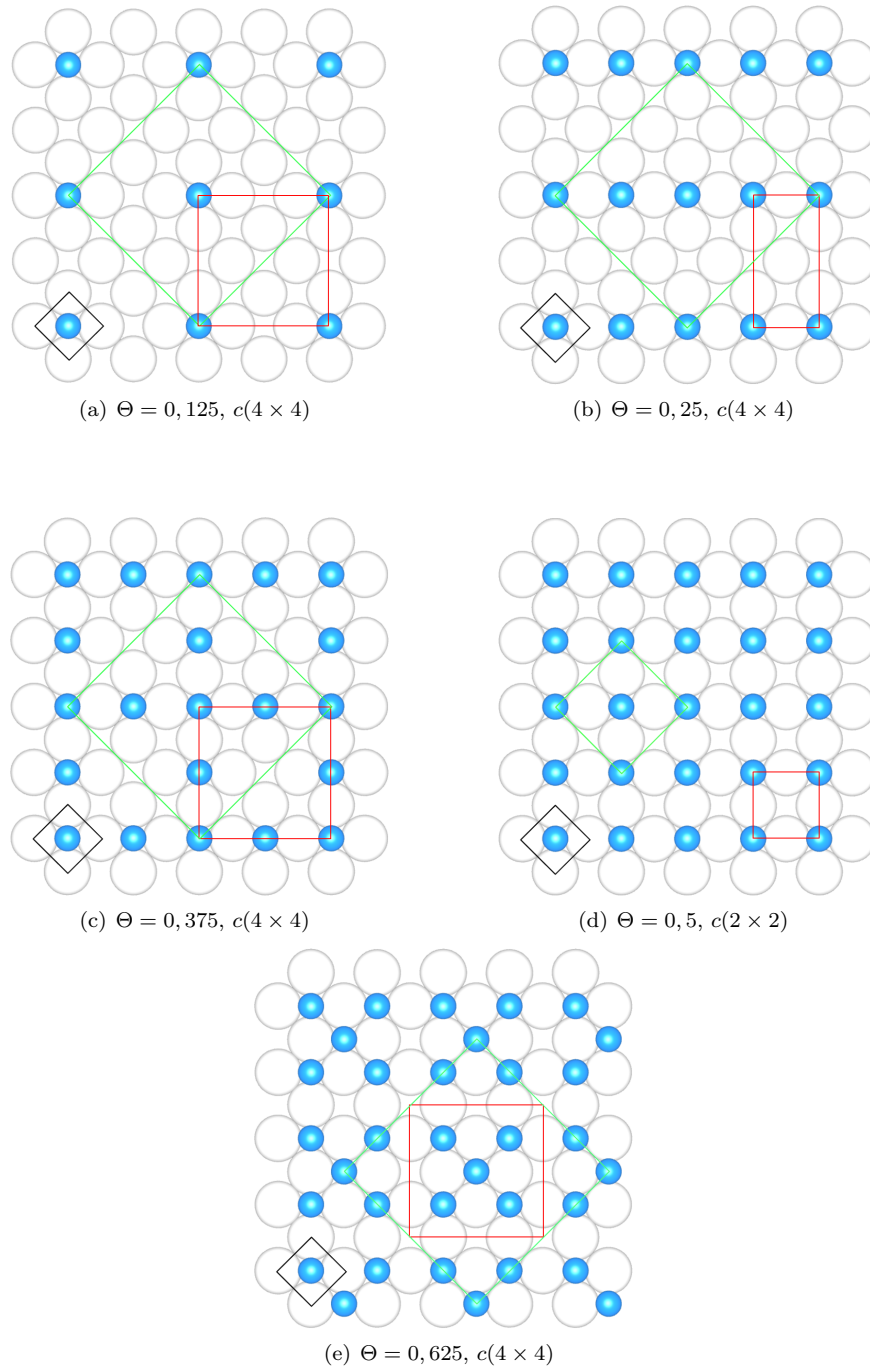


FIGURE 5.5 – Structures d’adsorption d’énergie minimale pour les atomes de Hg adsorbés sur Cu(100), pour  $\Theta$  allant de 0,125 (5.5(a)) à 0,625 (5.5(e)). Les cercles blancs et bleus représentent les atomes de Cu de la première couche atomique et les atomes de Hg respectivement. La signification des polygones est expliquée dans le texte.

différents atomes de mercure. Nous pensons donc, qu'en raison de cette répulsion et en accord avec nos calculs, ce seuil représente l'adsorption des atomes de mercure non plus la surface de cuivre, mais sur les atomes de mercure déjà adsorbés, créant ainsi une seconde couche d'adsorption.

Nous avons vérifié que ce désaccord avec l'expérience ne provenait pas de l'utilisation du potentiel chimique du mercure liquide ( $\mu_{Hg}^l$ ), plutôt que celui du mercure gazeux, dans l'équation 5.5. Nous avons également réalisé ces mêmes calculs avec les fonctionnelles PBE et PBEsol (partie 4.2.2). Ces résultats ont déjà été présentés sur le graphique 4.3 de la partie 4.3.1.2. Aucune de ces deux fonctionnelles ne corrige réellement ce défaut, bien que la fonctionnelle PBE améliore légèrement les choses pour  $\Theta \geq 0,5$ .

La comparaison du calcul DFT-PBE avec les résultats expérimentaux ([9]) a également été réalisée dans [41]. Le même désaccord pour  $\Theta = 0,5$  (tableau 5.3) est visible, bien que cela ne soit pas explicitement relevé dans [41].

Le fait que le seuil, déterminé par calcul DFT, soit observé pour un taux de recouvrement supérieur peut cependant être discuté. Nous avons présenté dans le tableau 5.3 les distances entre atomes de mercure dans les structures d'adsorption observées ( $d_{Hg-Hg}$ ). On remarque que pour  $\Theta = 0,625$ , les atomes de mercure sont légèrement en compression, bien que la structure (figure 5.5(e)) soit déterminée comme stable. Cependant, en pratique, lorsqu'une surface de cuivre est exposée à du mercure gazeux, il est probable que cette structure soit difficilement réalisable, et que les atomes de mercure commencent alors à s'adsorber sur une seconde couche plutôt que de former cette structure. Cependant, cette structure étant déterminée comme stable par nos calculs, nous l'avons prise en compte dans la suite de cette étude.

Outre ce désaccord du calcul ab-initio pour  $\Theta \geq 0,5$ , on note également une sous-évaluation de l'ordre de 30% des énergies d'adsorption par rapport aux mesures expérimentales. Cela peut être attribué à l'utilisation du potentiel chimique du mercure liquide et non gazeux dans l'équation 5.5. Les résultats présentés dans [9] sont produits par la mise en contact d'une surface de cuivre et de mercure gazeux. Cependant, le potentiel chimique du mercure gazeux calculé par DFT-LDA donne un résultat très proche de  $\mu_{Hg} \simeq 0 \text{ eV/at}$ . L'utilisation de ce potentiel dans l'équation 5.5 produit alors des résultats sur-évalués par rapport aux mesures expérimentales de 100% à 140%.

On remarque également un désaccord pour  $\Theta = 1$  entre nos résultats et ceux de [41]. Cela provient du fait que la structure correspondant à  $\Theta = 1$  dans [41] est une structure  $p(1 \times 1)$  où tous les sites creux ont été remplis par un atome de mercure. Cette structure est évidemment en état de compression, rendant défavorable l'adsorption des atomes de mercure.

Finalement, d'après nos calculs, l'adsorption d'atomes de mercure sur la surface (100) du cuivre est énergétiquement favorable jusqu'à  $\Theta = 0,625$ . Au-delà de cette limite, aucune structure n'a été déterminée comme stable, en raison de l'état de compression des atomes de

$\Theta$	Structure	$E_{ads}$ (eV/at)	$E_{ads}$ ((eV/at)) [41]	$\gamma_{SV}$ ( $J.m^{-2}$ )	$d_{Hg-Hg}$ (Å)	$d_{Hg-Cu}$ (Å)
0,125	$c(4 \times 4)$	-0,31	-0,67	1,91	7,05	1,94
0,25	$c(4 \times 4)$	-0,41		1,75	3,52	1,98
0,375	$c(4 \times 4)$	-0,42		1,60	3,52	1,99
0,5	$c(2 \times 2)$	-0,46	-0,71	1,41	3,52	2,02
0,625	$c(4 \times 4)$	-0,50		1,20	2,88	2,15
0,75		-0,19				
0,875		-0,19				
1,0		-0,19	+0,27			

TABLE 5.3 – Résumé des principales caractéristiques géométriques et énergétiques liées à l’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (100) du cuivre.  $d_{Hg-Hg}$  est la plus faible distance entre deux atomes de mercure dans la structure considérée, et  $d_{Hg-Cu}$  est la distance entre la première couche de cuivre et le plan contenant les atomes de mercure. Cette distance n’est pas valable pour  $\Theta \geq 0,625$  puisque la relaxation des atomes de mercure n’a pas pu avoir lieu. Les autres termes ont déjà été explicités dans le texte.

mercure. Il y a alors formation d’une seconde couche d’adsorption. Les énergies d’adsorption subissent une croissance monotone sur l’intervalle  $\Theta \in [0,125; 0,625]$ , allant d’environ  $E_{ads} = -0,3$  eV/at pour  $\Theta = 0,125$  à environ  $E_{ads} = -0,5$  eV/at pour  $\Theta = 0,625$ .

### 5.3.2.5 Énergies de surface en fonction de $\Theta$

L’énergie de surface du cuivre pur orienté (100) à 0 K est trouvée égale à  $\gamma_{SV}(\Theta = 0) = 2,0$   $J.m^{-2}$  par calcul DFT-LDA. Expérimentalement, il a été déterminé que  $\gamma_{SV}^{exp}(100) = 1,42$   $J.m^{-2}$  à  $930^\circ C$  ([14]). La différence de température entre ces deux valeurs est importante, et les termes entropiques peuvent être non-négligeables. On peut déterminer les variations de  $\gamma_{SV}$  avec la température T en supposant que ([30])

$$dS = \frac{\partial \gamma_{SV}}{\partial T} = -3,3 \cdot 10^{-4} \text{ } J.m^{-2} K^{-1} \quad (5.11)$$

Si l’on suppose que l’on peut extrapoler la valeur expérimentale de  $\gamma_{SV}^{exp}$  jusqu’à 0 K, on obtient  $\gamma_{SV}^{exp}(T = 0) = 1,82$   $J.m^{-2}$ . La valeur de  $\gamma_{SV}$  pour le cuivre pur orienté (100) et calculée par DFT-LDA est donc approximativement 10% supérieure.

Les énergies de surface sont directement liées aux énergies d’adsorption (équation 5.8), elles subissent donc les mêmes tendances. On observe en particulier une importante réduction de  $\gamma_{SV}$  pour des taux de recouvrement allant jusqu’à  $\Theta = 0,75$ . On obtient la valeur minimale (hors  $\Theta \geq 0,75$ )  $\gamma_{SV}(\Theta = 0,625) = 1,20$   $J.m^{-2}$ , à comparer avec la valeur  $\gamma_{SV}(\Theta = 0) = 2,0$   $J.m^{-2}$ , soit une réduction d’environ 40% de l’énergie de surface due à l’adsorption d’atomes de mercure.

L’énergie de surface  $\gamma_{SV}$  décroît linéairement en fonction du taux de recouvrement, de  $\Theta = 0$  à  $\Theta = 0,625$ . Le taux de variation de la régression linéaire sur ce domaine peut donc être considéré comme une approximation de l’évolution de l’énergie de surface en fonction du recouvrement par des atomes de mercure. Cependant, le taux de recouvrement dépend totalement de la structure cristallographique de la surface. On peut donc déterminer un



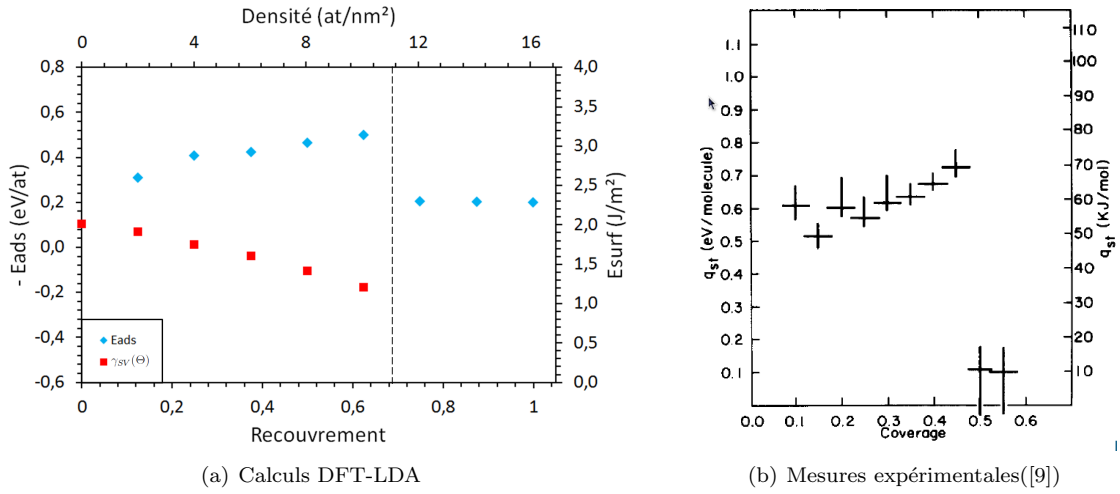


FIGURE 5.6 – Comparaison de l'énergétique de l'adsorption d'atomes de mercure sur la surface (100) du cuivre déterminée par calculs DFT-LDA (5.6(a)) et expérimentalement par LEED (5.6(b), empruntée à [9]). Le trait pointillé vertical sur 5.6(a) délimite les structures stables des structures instables.

coefficient de manière plus intrinsèque, en ne considérant plus le taux de recouvrement  $\Theta$  mais plutôt la densité surfacique d'atomes de mercure adsorbés, notée  $n_{surf}$ . Le taux de variation de  $\gamma_{SV}$  par rapport à  $n_{surf}$ , que l'on notera  $\alpha$ , s'exprime de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{d\gamma_{SV}}{dn_{surf}} = \frac{d\gamma_{SV}}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dn_{surf}} \quad (5.12)$$

Le calcul direct donne :

$$\alpha_{(100)} = -0,5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2} / \text{at} \cdot \text{\AA}^{-2}$$

qui représente le gain en énergie de surface associé à l'augmentation de la densité du mercure d'une unité, pour le système Cu(100)/Hg.

Cette valeur de  $\alpha_{(100)}$  sera à comparer avec les valeurs déterminées dans la suite pour les orientations (210) et (111).

### 5.3.2.6 Conclusion

En conclusion de cette partie, les calculs DFT-LDA prédisent qu'il est énergétiquement favorable, pour une surface de cuivre orientée (100), d'adsorber des atomes de mercure jusqu'à un taux de recouvrement  $\Theta = 0,625$ . Nous retiendrons en particulier, pour la suite de cette étude, que pour cette valeur de  $\Theta$  l'énergie de surface du cuivre atteint une valeur minimale  $\gamma_{SV}(\Theta = 0,625) = 1,20 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . La structure d'adsorption associée est de type  $c(4 \times 4)$ .

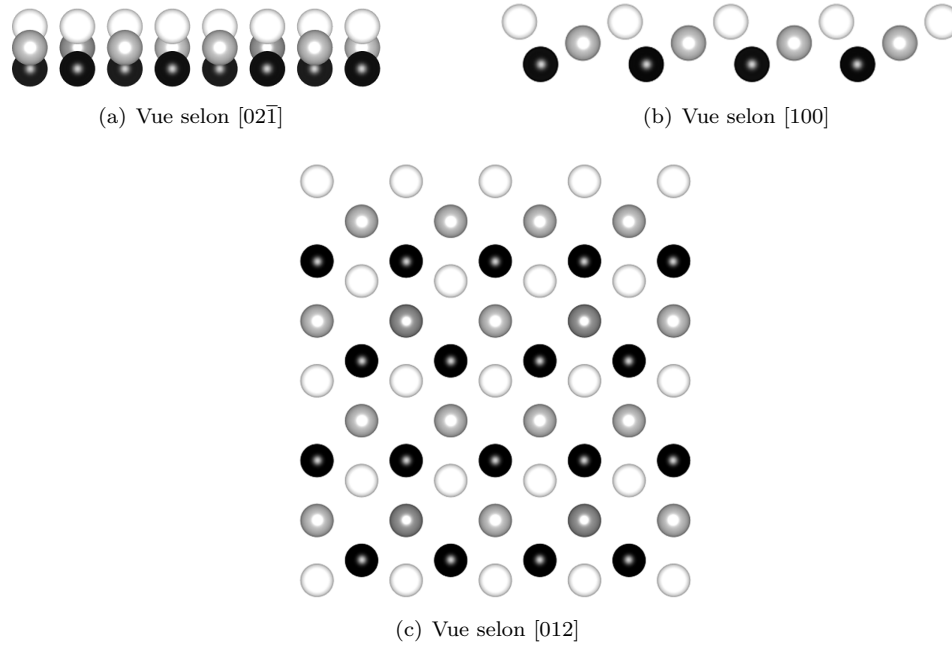


FIGURE 5.7 – Surface (210) du cuivre. Seulement les trois premières couches dans la direction  $[210]$  sont représentées, et sont différenciées par les trois teintes (blanc, gris et noir)

### 5.3.3 Hg sur Cu(210)

#### 5.3.3.1 Choix de la cellule

L'orientation (210) d'un réseau cristallin cubique à faces centrées est la moins commune et la plus complexe des trois orientations étudiées dans ce document. Nous allons donc commencer par une description de sa cristallographie.

La distance réticulaire  $d_{(210)}$  est égale à  $d_{(210)} = \frac{a_0(\text{Cu})}{2\sqrt{5}}$ , où  $a_0(\text{Cu})$  est le paramètre de maille du cuivre. Le facteur  $1/2$  est présent car la maille du cuivre est une maille cubique à faces centrées, qui dans la direction  $[210]$  peut être représentée par la succession de deux mailles cubiques. En DFT-LDA,  $a_0(\text{Cu}) = 3,523 \text{ \AA}$ , ce qui conduit à  $d_{(210)} \simeq 0,79 \text{ \AA}$ . La périodicité du réseau dans la direction  $[210]$  est de dix couches atomiques, ce qui rend une description complète difficile. Compte tenu de cela, nous ne décrivons ici que la cristallographie de l'empilement des trois premières couches, bien que la cellule en comporte onze.

La figure 5.7 représente la surface (210) vue de trois directions orthogonales. L'axe  $[012]$  correspond à une vue de dessus de la surface. La cellule est donc composée de onze couches atomiques de cuivre. Étant donnée la périodicité d'ordre 10 dans la direction  $[012]$ , cela signifie que les deux surfaces de la cellule sont strictement identiques. Une représentation de la cellule complète est donnée sur la figure 5.8. Sur cette figure, le même code couleur que sur la figure 5.7 a été utilisé pour les trois premières couches de chaque surface. Tous les atomes des couches intermédiaires sont représentés en bleu.

Les dimensions de la cellules sont  $a_0(\text{Cu})\sqrt{5} \times 4a_0(\text{Cu})\sqrt{5} \times 2a_0(\text{Cu}) \text{ \AA}$ , soit environ  $7,9 \times 31,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ . La superficie de la surface (012) est donc  $S \simeq 55,5 \text{ \AA}^2$ , et la distance entre les



FIGURE 5.8 – Représentation de la cellule utilisée pour la modélisation de la surface Cu(210). Les trois premières couches sont en blanc, gris et noir, les couches intermédiaires en bleu.

Dimensions (Å)	k-points	$N_{cou}$	$N_{Cu}$
$7,877 \times 31,511 \times 7,046$	$7 \times 1 \times 8$	11	44

TABLE 5.4 – Paramètres géométriques de la cellule contenant les surfaces de cuivre (210).  $N_{cou}$  et  $N_{Cu}$  représentent le nombre de couches de cuivre et le nombre total d’atomes de cuivre dans la cellule.

deux surfaces libres (zone de vide) est d’environ  $24,4 \text{ \AA}$ . Les paramètres géométriques de la cellule sont résumés dans le tableau 5.4.

### 5.3.3.2 Sites d’adsorption

Nous commençons par déterminer les énergies d’adsorption de différents sites spécifiques. Contrairement à la surface (100), on distingue ici deux types de sites creux, représentés sur la figure 5.9. Dans un souci de clarté, nous avons représenté sur cette figure seulement les deux premières couches de cuivre. Ce sont deux sites creux d’ordre trois (ie, entourés de trois atomes de cuivre sur la première couche). La seconde couche de cuivre différencie ces deux sites. Dans la configuration présentée sur la figure 5.9(b), appelée ici *site creux de type 2*, l’atome de mercure se trouve juste au-dessus d’un atome de cuivre de la seconde couche, alors que dans le cas de la configuration 5.9(a), appelée *site creux de type 1*, le site se trouve au-dessus d’un site creux de la seconde couche.

Les sites pont et sommet sont les mêmes que ceux présentés pour la surface (100).

Les énergies d’adsorption pour les différents sites spécifiques sont présentées dans le tableau 5.5.

On note une énergie d’adsorption largement plus importante pour le site creux de type 1 (figure 5.9(a)). Le site creux de type 2 et le site pont possèdent des énergies d’adsorptions identiques, environ trois fois inférieures à celle du site creux de type 1.

Pour la suite de l’étude, nous avons choisi de considérer essentiellement les sites creux de

	Creux 1	Creux 2	Pont	Sommet
$E_{ads} (eV/at)$	-0,73	-0,25	-0,25	

TABLE 5.5 – Les énergies d’adsorption calculées selon l’équation 5.5 pour les sites creux, pont et sommet de la surface (100).

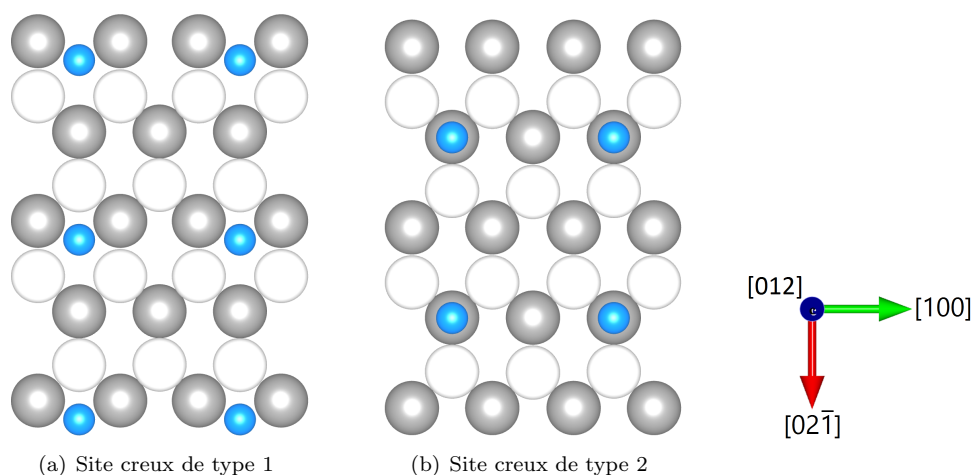


FIGURE 5.9 – Les deux types de site creux sur la surface Cu(012). Les cercles blancs et gris représentent la première et la seconde couche atomique de Cu, respectivement. Les cercles bleus représentent les sites d’adsorption.

type 1 comme site d’adsorption.

### 5.3.3.3 Structures d’adsorption en fonction de $\Theta$

Contrairement à la modélisation de la surface (100) qui présentait huit atomes de cuivre en surface et huit sites (creux) d’adsorption, notre choix de cellule présente seulement quatre atomes de cuivre par couche et quatre sites d’adsorption en surface. Cette différence provient de la plus faible périodicité de l’orientation (210). Les taux de recouvrement étudiés pour la surface (210) balayent la gamme de valeur  $\Theta \in [0; 1]$ , mais par incréments de  $\Theta$  de 0,25 (1/4). Seules les valeurs 0, 0,25, 0,5 et 1 pourront donc être étudiées.

La figure 5.10 représente les structures d’adsorption de plus basses énergies pour des taux de recouvrement  $\Theta$  allant de 0,25 à 1.

Contrairement à ce que l’on a vu pour l’orientation (100), ici toutes les configurations sont stables, même pour  $\Theta = 1$ . Cela provient de la densité surfacique de l’orientation (210), qui est largement moindre que pour l’orientation (100) et qui autorise une distance minimale entre deux atomes de mercure largement suffisante pour que la répulsion n’est pas lieu. Par exemple, pour  $\Theta = 1$ , la distance minimale entre deux atomes de mercure est encore de plus de 3,5 Å.

La nature cristallographique des différentes structures d’adsorption est résumée dans le tableau 5.6.

### 5.3.3.4 Énergies d’adsorption en fonction de $\Theta$

Les énergies d’adsorption et les énergies de surfaces correspondant aux structures présentées sur la figure 5.10, sont représentées en fonction de  $\Theta$  sur le graphique 5.11 et sont rapportées dans le tableau 5.6.

Les énergies d’adsorption sont à peu près constantes sur toute la gamme de recouvrement étudiée, et même pour  $\Theta = 1$  l’énergie d’adsorption reste largement négative. Quelques soit

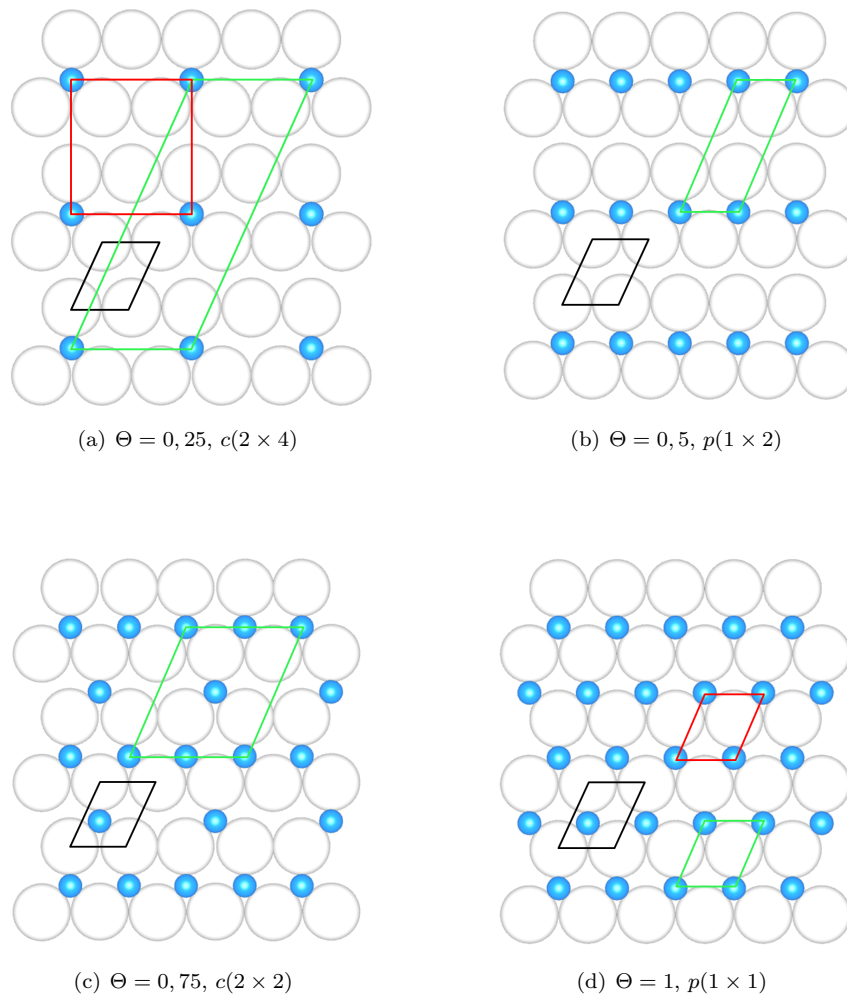


FIGURE 5.10 – Structures d’adsorption d’énergie minimale pour le système Cu(210)/Hg, pour  $\Theta$  allant de 0,25 (5.10(a)) à 1 (5.10(d)). Les cercles blancs et bleus représentent les atomes de cuivre de la première couche et les atomes de mercure, respectivement. Les divers polygones ont la même signification que pour l’orientation (100).

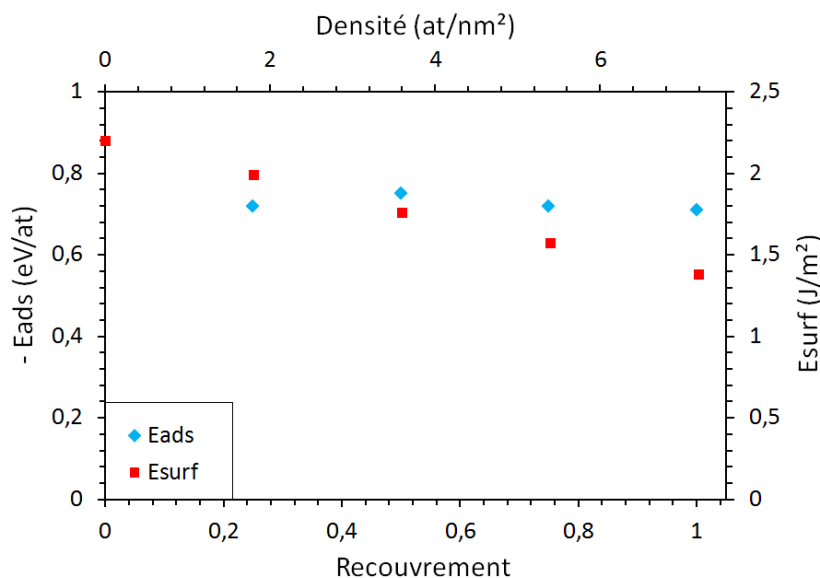


FIGURE 5.11 – Energies d’adsorption (en eV/at) et de surface (en  $J.m^{-2}$ ) en fonction du taux de recouvrement  $\Theta$  de la surface par des atomes de Hg.

$\Theta$ , on note globalement une énergie d’adsorption de l’ordre de  $-0,7 eV/at$ , soit significativement plus élevée que pour l’orientation (100). La quasi-constance des énergies d’adsorption indique qu’il y a très peu d’interaction entre les différents atomes de mercure.

Nous pouvons fournir deux explications à ce phénomène, qui en fait travaillent de concert. D’une part, la faible densité surfacique de la surface de cuivre orienté (210) engendre un espacement assez important entre les différents atomes de mercure adsorbés, avec un minimum de  $3,5 \text{ \AA}$  pour  $\Theta = 1$ . Cette distance est environ 20% supérieure à la distance entre deux atomes de mercure en phase rhomboédrique. Cependant, cela ne suffit pas à les décorrélérer totalement. La deuxième partie de l’explication provient du fait que les sites creux de la surface (210) disposent d’un volume suffisant pour que les atomes de mercure s’y logent « profondément ». Cela peut être quantifié en observant la distance séparant la première couche atomique de cuivre et la couche des atomes de mercure adsorbés. Ces données sont répertoriées dans le tableau 5.6 sous la variable  $d_{Hg-Cu}$ .

Les valeurs de  $d_{Hg-Cu}$  ne semblent pas dépendre du taux de recouvrement. En dehors de la valeur de  $d_{Hg-Cu}$  pour  $\Theta = 0,25$  qui est légèrement plus faible, les valeurs restent constantes avec  $d_{Hg-Cu} \simeq 1,20 \text{ \AA}$ . Il est intéressant de comparer ces valeurs avec les valeurs obtenues pour la surface (100) (tableau 5.3). Les valeurs de  $d_{Hg-Cu}$  pour l’orientation (100) sont proches de  $2,0 \text{ \AA}$ , soit près de 70% supérieures. Cette comparaison entre les orientations (100) et (210) est illustrée sur la figure 5.12. Compte tenu des rayons atomiques  $r_{Cu} = 1,3 \text{ \AA}$  et  $r_{Hg} = 1,6 \text{ \AA}$ , les atomes de mercure sont quasiment « incrustés » dans la surface (210) du cuivre. Les électrons des atomes de mercure sont essentiellement localisés dans la région du site creux, n’autorisant pas de liaisons avec les atomes de mercure voisins. La figure 5.13 représente la densité de charges électroniques dans le plan  $(02\bar{1})$ , pour  $\Theta = 1$ . Les deux

$\Theta$	Structure	$E_{ads}$ (eV/at)	$\gamma_{SV}$ ( $J.m^{-2}$ )	$d_{Hg-Hg}$ (Å)	$d_{Hg-Cu}$ (Å)
0,25	$c(2 \times 4)$	-0,72	1,99	7,05	1,12
0,5	$p(1 \times 2)$	-0,75	1,76	3,52	1,21
0,75	$c(2 \times 2)$	-0,72	1,57	3,52	1,19
1,0	$p(1 \times 1)$	+0,71	1,38	3,52	1,22

TABLE 5.6 – Résumé des principales caractéristiques géométriques et énergétiques liées à l’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (210) du cuivre.  $d_{Hg-Hg}$  est la plus faible distance entre deux atomes de mercure dans la structure considérée, et  $d_{Hg-Cu}$  est la distance entre la première couche de cuivre et le plan contenant les atomes de mercure. Les autres termes ont déjà été explicités.

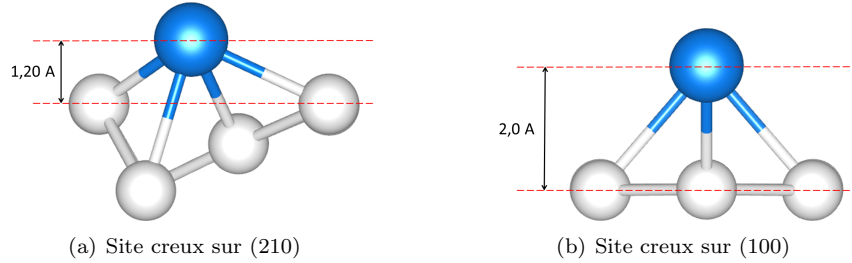


FIGURE 5.12 – Structure des sites creux contenant un atome de mercure pour les surfaces (210) et (100). Les traits pointillés rouges marquent les plans de la première couche de cuivre et de la couche des atomes adsorbés.

atomes de mercure sont espacés d’une distance de 3,52 Å (tableau 5.6). La région entre les deux atomes est pratiquement vide d’électrons, ce qui explique que les différents atomes de mercure n’interagissent pas lors de leur adsorption sur la surface (210).

### 5.3.3.5 Énergies de surface en fonction de $\Theta$

L’énergie de surface du cuivre pur ( $\Theta = 0$ ) pour l’orientation (210) est égale à  $\gamma_{SV} = 2,20 J.m^{-2}$ . Cette énergie décroît à peu près linéairement avec le taux de recouvrement et jusqu’à  $\Theta = 1$ , pour atteindre sa valeur minimale  $\gamma_{SV} = 1,38 J.m^{-2}$ .

Le taux de variation  $\alpha_{(210)}$  de l’énergie de surface en fonction de la densité de mercure peut être déterminé de la même façon que pour l’orientation (100) (équation 5.12). Le calcul direct donne :

$$\alpha_{(210)} = -0,71 \text{ eV.Å}^{-2} / \text{at.Å}^{-2}$$

La réduction de l’énergie de surface par l’augmentation d’une unité de la densité surfacique d’atomes de mercure pour l’orientation (210) est environ 42% supérieure par rapport à l’orientation (100).

### 5.3.3.6 Conclusion

Les énergies d’adsorption des atomes de mercure sur la surface (210) du cuivre sont pratiquement constantes en fonction du taux de recouvrement. Ce comportement traduit une décorrélation des divers atomes de mercure adsorbés en surface. Cela peut provenir de la topographie de la surface (210), qui impose un éloignement important des atomes de mercure

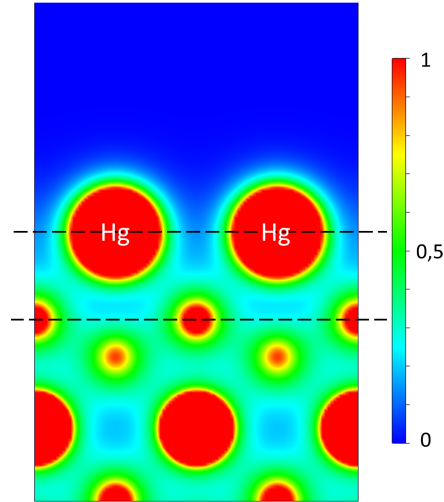


FIGURE 5.13 – Densité de charges électroniques dans le plan  $(02\bar{1})$  dans la cellule contenant la surface  $(210)$  et pour  $\Theta = 1$ . La région entre les deux atomes de mercure est exempte d'électrons.

ainsi qu'un écrantage par les atomes de cuivre et provenant de la position « encastrée » des atomes de mercure dans la surface  $(210)$ .

L'énergie de surface décroît de  $\gamma_{SV}(\Theta = 0) = 2,20 \text{ J.m}^{-2}$  à  $\gamma_{SV}(\Theta = 1) = 1,38 \text{ J.m}^{-2}$ , soit un gain d'environ 40% par l'adsorption d'une monocouche de mercure. La pente décroissante de l'énergie de surface en fonction de  $\Theta$  laisse penser que  $\gamma_{SV}$  peut encore diminuer par l'adsorption d'atomes de mercure pour  $\Theta > 1$  (création d'une seconde couche). Nous n'avons pas étudié ces cas de figure.

### 5.3.4 Hg sur Cu(111)

#### 5.3.4.1 Choix de la cellule

Nous terminons notre étude de l'adsorption d'atomes de mercure par l'orientation  $(111)$ , qui est l'orientation la plus dense dans un matériau cubique à faces centrées.

La distance réticulaire  $d_{(111)}$  est égale à  $d_{(111)} = \frac{a_0(\text{Cu})}{\sqrt{3}} = 2,03 \text{ \AA}$ , où  $a_0(\text{Cu})$  est le paramètre de maille du cuivre déterminé par DFT-LDA. La périodicité du réseau cfc dans la direction  $(111)$  est de trois couches atomiques « ABC... », et les plans  $(111)$  sont caractérisés par une symétrie hexagonale. En conséquence, les sites creux sont d'ordre 3.

La cellule utilisée est composée de 7 couches de cuivre contenant chacune 8 atomes, soit un total de 56 atomes. Les deux surfaces libres sont séparées par une distance d'environ  $29 \text{ \AA}$ . Les dimensions de la cellule sont  $a_0(\text{Cu})\sqrt{2} \times a_0(\text{Cu})\sqrt{6} \times 6,7a_0(\text{Cu}) \text{ \AA}$ , soit environ  $4,98 \times 8,63 \times 0,88 \text{ \AA}$ . Les différentes informations concernant la cellule sont résumées dans le tableau 5.7.

Comme chaque couche atomique est composée de 8 atomes,  $\Theta$  s'écrit sous la forme  $n/8$  (où  $n$  est un entier), et les taux de recouvrement étudiés sont donc les mêmes que pour l'orientation  $(100)$ .



Dimensions (Å)	k-points	$N_{cou}$	$N_{Cu}$
$4,982 \times 8,630 \times 40,884$	$11 \times 7 \times 1$	7	56

TABLE 5.7 – Paramètres géométriques de la cellule contenant les surfaces de cuivre (111).  $N_{cou}$  et  $N_{Cu}$  représentent le nombre de couches de cuivre et le nombre total d’atomes de cuivre dans la cellule.

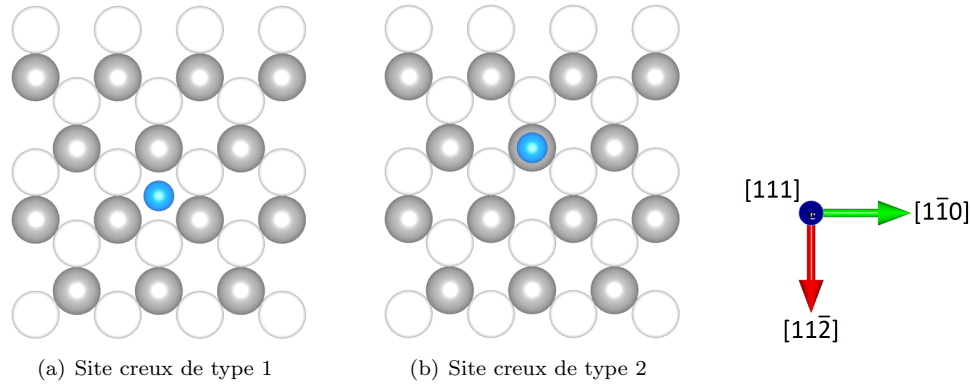


FIGURE 5.14 – Les deux types de site creux sur la surface Cu(111). Les cercles blancs et gris représentent la première et la seconde couches atomiques de Cu, respectivement. Les cercles bleus représentent les sites d’adsorption.

#### 5.3.4.2 Sites d’adsorption

Comme pour l’orientation (210), la périodicité de l’orientation (111) implique l’existence de deux types de sites creux, différenciés par la présence de la seconde couche de cuivre. Cependant, contrairement au cas de l’orientation (210), on peut s’attendre à ce que l’énergie d’adsorption ne dépende pas ou peu du type de site creux, compte tenu de la distance réticulaire largement plus importante que pour l’orientation (210). Les sites pont et sommet sont comme dans les cas précédents et ne sont pas représentés.

Les énergies d’adsorption pour les sites spéciaux sont présentées dans le tableau 5.8. Comme attendu, les deux sites creux présentent des énergies d’adsorption très proches, l’influence de la deuxième couche de cuivre est donc minime. Comme dans les cas précédents, le site sommet est très largement le site le moins favorable pour l’adsorption d’un atome de mercure. Dans ce cas, l’énergie d’adsorption est même positive, ce qui signifie qu’il est énergétiquement défavorable pour un atome de mercure provenant de la phase liquide d’être adsorbé sur une surface (111) de cuivre. Contrairement aux deux autres orientations, le site pont a une énergie d’adsorption proche des sites creux.

Les sites ponts ne sont, à fortiori, pas à exclure de l’étude de l’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (111). Cependant, à cause du grand nombre de configurations à explorer en prenant en compte deux sites d’adsorption privilégiés, nous avons décidé d’explorer principalement les configurations constituées de sites creux.

On peut également noter que les énergies d’adsorption pour l’orientation (111) sont les plus faibles des trois orientations étudiées ici.

	Creux 1	Creux 2	Pont	Sommet
$E_{ads}$ (eV/at)	-0,20	-0,19	-0,17	+0,05

TABLE 5.8 – Les énergies d’adsorption calculées selon l’équation 5.5 pour les sites creux, pont et sommet de la surface (111).

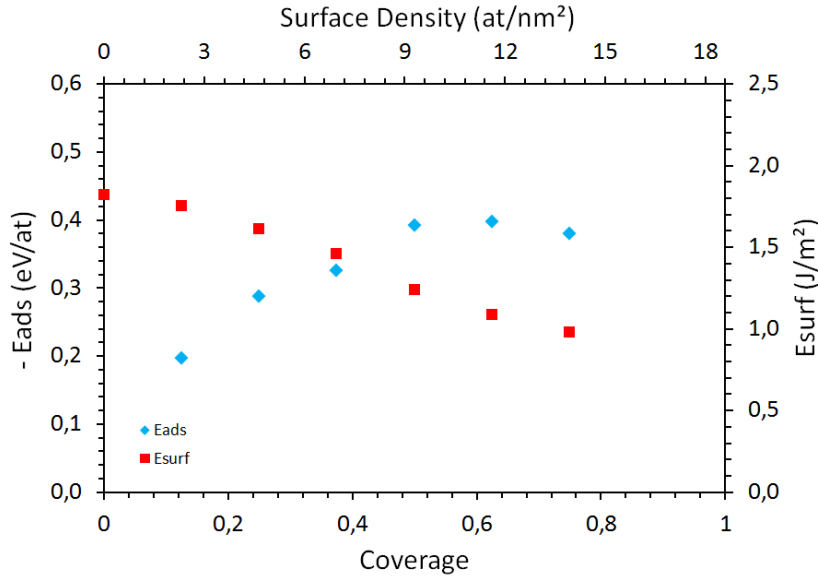


FIGURE 5.15 – Energies d’adsorption (en eV/at) et de surface (en  $J.m^{-2}$ ) en fonction du taux de recouvrement  $\Theta$  de la surface (111) par des atomes de mercure.

### 5.3.4.3 Structures d’adsorption en fonction de $\Theta$

Les différentes structures d’adsorption d’énergie minimale pour chaque taux de recouvrement  $\Theta$ , sont présentées sur les figures 5.17 et 5.18. Les énergies d’adsorption ainsi que les énergies de surface correspondantes sont tracées sur le graphique 5.15.

Les structures d’adsorption ne sont présentées que pour  $\Theta \leq 0,75$ . Pour  $\Theta = 0,875$  et  $\Theta = 1$ , à cause à l’importante densité atomique de l’orientation (111), aucune structure stable d’arrangement des atomes de mercure n’a pu être déterminée.

Les structures pour  $\Theta$  variant de  $\Theta = 0,125$  à  $\Theta = 0,5$  sont intégralement composées de sites creux. Nous avons testé quelques structures composées de sites creux ainsi que de sites ponts, mais ces dernières étaient moins favorables énergétiquement.

Pour  $\Theta = 0,625$  et  $\Theta = 0,75$ , l’utilisation des sites sommets a néanmoins permis de trouver de nouvelles configurations stables, que les sites creux et pont ne pouvaient produire en raison de leur trop grande proximité. Ces deux structures sont visibles sur les figures 5.18(a) et 5.18(b).

Les détails concernant les structures sont données dans le tableau 5.9. On remarque en particulier qu’à partir de  $\Theta = 0,25$ , la distance entre atomes de mercure ne varie pratiquement plus et qu’elle est très proche de la valeur d’équilibre pour le mercure en phase solide. Ceci est une conséquence du fait que pour des taux de recouvrement inférieurs à  $\Theta = 0,5$ , la

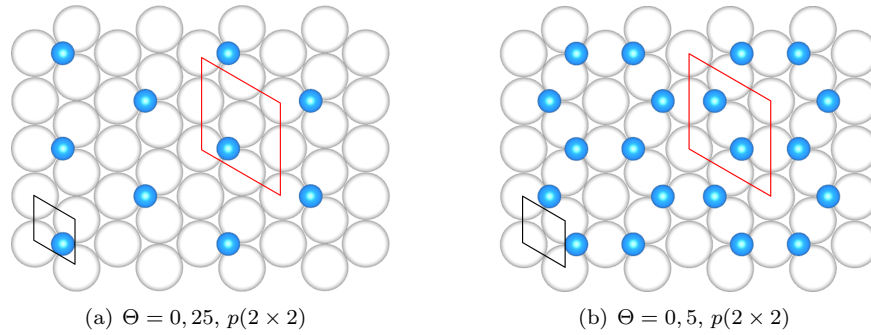


FIGURE 5.16 – Les deux structures étudiées dans [41] pour  $\Theta = 0,25$  et  $\Theta = 0,5$ . Bien que présentant d'importantes symétries, ces deux configurations ne représentent pas les minimas énergétiques pour les taux de recouvrement considérés.

répartition des atomes de mercure est très inhomogène, et les structures résultantes sont en fait composées d'îlots d'atomes.

Ceci est visible en calculant les distances séparant les atomes de mercure (tableau 5.9), qui ne varient pas en fonction de  $\Theta$ .

On retrouve une étude de l'adsorption du mercure sur la surface (111) du cuivre dans [41]. En particulier, les taux de recouvrement  $\Theta = 0,25$  et  $\Theta = 0,5$  sont étudiés avec des structures du type  $p(2 \times 2)$  dans les deux cas, et sont représentées sur la figure 5.16. Ces deux structures ont été testées dans notre étude et n'ont pas été déterminées comme les structures d'énergie minimale pour  $\Theta = 0,25$  et  $\Theta = 0,5$ .

Il est intéressant de noter que le calcul DFT-LDA prédit un changement de structure lors du passage de  $\Theta = 0,5$  à  $\Theta = 0,625$ . La structure  $p(4 \times 2)$  pour  $\Theta = 0,625$  (figure 5.18(a)) est constituée de motifs hexagonaux, tout comme la structure  $p(2 \times 2)$  pour  $\Theta = 0,75$  (figure 5.18(b)). Cependant, la structure  $c(4 \times 2)$  pour  $\Theta = 0,5$  ne suit pas cette symétrie hexagonale.

#### 5.3.4.4 Énergies d'adsorption en fonction de $\Theta$

L'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction de  $\Theta$ , présentée sur le graphique 5.15 ainsi que dans la table 5.9, est similaire à ce que nous avons déjà observé pour l'orientation (100). On note une nette augmentation de l'énergie de  $\Theta = 0,125$  à  $\Theta = 0,5$ , puis sa valeur reste pratiquement constante pour  $\Theta = 0,625$ , avant de légèrement chuter pour  $\Theta = 0,75$ . La valeur maximale de l'énergie d'adsorption est  $E_{ads} = -0,40 \text{ eV/at}$ , atteinte pour  $\Theta = 0,625$ .

#### 5.3.4.5 Énergies de surface en fonction de $\Theta$

Expérimentalement, l'énergie de surface du cuivre pur orienté (111) est égale à  $\gamma_{SV}^{exp}(111) = 1,40 \text{ J.m}^{-2}$  à  $930^\circ\text{C}$  ([30]). Cette valeur est pratiquement identique à celle de l'orientation (100). Prenant en compte les effets entropiques ([30]), on peut extrapoler cette valeur jusqu'à la température 0 K. On obtient alors  $\gamma_{SV}^{exp}(T = 0) = 1,80 \text{ J.m}^{-2}$ . Cette valeur est en très

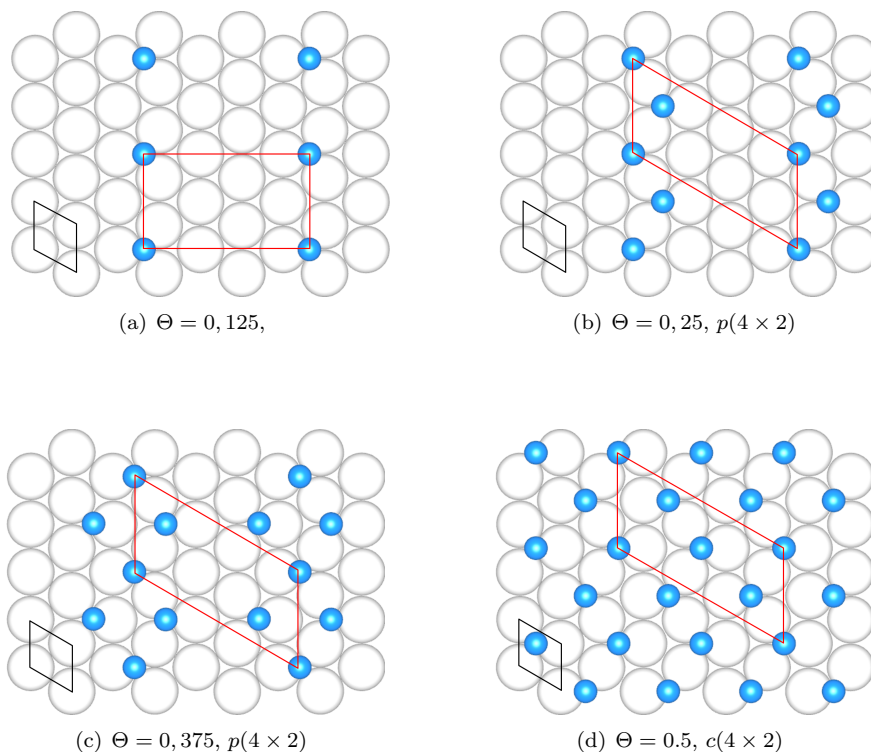


FIGURE 5.17 – Structures d’adsorption d’énergie minimale pour le système Cu(111)/Hg, et pour  $\Theta$  allant de 0,125 (5.17(a)) à 0,5 (5.17(d)). Les cercles blancs et bleus représentent les atomes de Cu de la première couche atomique et les atomes de Hg respectivement.

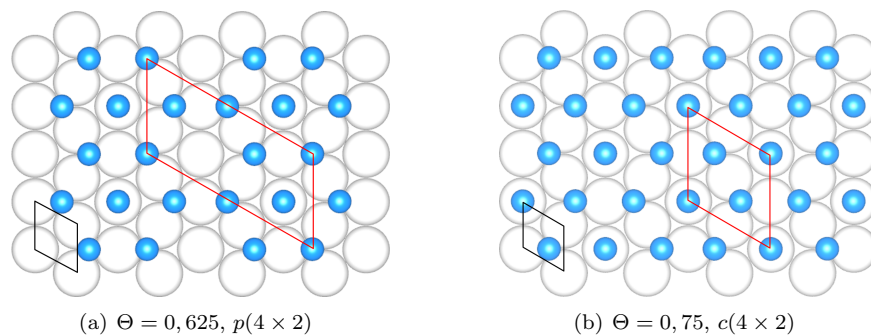


FIGURE 5.18 – Structures d’adsorption d’énergie minimale pour le système Cu(111)/Hg, et pour  $\Theta = 0,625$  (5.18(a)) et  $\Theta = 0,75$  (5.18(b)). Les cercles blancs et bleus représentent les atomes de Cu de la première couche atomique et les atomes de Hg respectivement.

$\Theta$	Structure	$E_{ads}$ (eV/at)	$\gamma_{SV}$ ( $J.m^{-2}$ )	$d_{Hg-Hg}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{Hg-Cu}$ ( $\text{\AA}$ )
0,125	$c(4 \times 4)$	-0,20	1,75	4,98	2,99
0,25	$c(4 \times 4)$	-0,29	1,61	2,93	3,27
0,375	$c(4 \times 4)$	-0,33	1,46	2,98	2,30
0,5	$c(2 \times 2)$	-0,39	1,24	3,03	2,24
0,625	$c(4 \times 4)$	-0,40	1,08	2,88	2,33-2,94
0,75	$c(4 \times 4)$	-0,38	0,98	2,88	2,33-2,94

TABLE 5.9 – Résumé des principales caractéristiques géométriques et énergétiques liées à l’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (111) du cuivre.  $d_{Hg-Hg}$  est la plus faible distance entre deux atomes de mercure dans la structure considérée, et  $d_{Hg-Cu}$  est la distance entre la première couche de cuivre et le plan contenant les atomes de mercure. Pour  $\Theta = 0,625$  et  $\Theta = 0,75$ , la valeur la plus faible de  $d_{Hg-Cu}$  correspond aux atomes de mercure en sites creux, et la seconde valeur correspond aux atomes de mercure en site sommet. Les autres termes ont déjà été explicités.

bon accord avec la valeur déterminée par DFT-LDA,  $\gamma_{SV}(\Theta = 0) = 1,85 J.m^{-2}$ . C’est par ailleurs la plus faible énergie de surface comparée aux orientations (100) et (210). La plus basse valeur de  $\gamma_{SV}$  pour l’orientation (111) est atteinte pour  $\Theta = 0,75$ , avec  $\gamma_{SV}(\Theta = 0,75) = 0,98 J.m^{-2}$ , soit une réduction de près de 50% de l’énergie de surface due à l’adsorption des atomes de mercure.

Comme pour les deux autres orientations, l’énergie de surface varie de façon pratiquement linéaire lorsque  $\Theta$  croît. En appliquant la même procédure que pour les deux orientations précédentes, on détermine la pente  $\alpha$  de cette décroissance :

$$\alpha = -0,41 eV.\text{\AA}^{-2}/at.\text{\AA}^{-2}$$

La réduction de l’énergie de surface par l’augmentation d’une unité de la densité surfacique d’atomes de mercure pour l’orientation (111) est environ 20% inférieure par rapport à l’orientation (100), et environ 43% inférieure par rapport à l’orientation (210).

#### 5.3.4.6 Conclusion

Les énergies d’adsorption des atomes de mercure sur la surface (111) croissent avec le taux de recouvrement, jusqu’à  $\Theta = 0,625$ . Les structures d’adsorption déterminées pour  $\Theta = 0,5$  et  $\Theta = 0,625$  sont composées de sites creux et de sites sommet. Aucune structure d’adsorption stable n’a pu être déterminée pour  $\Theta > 0,75$ . Comme pour l’orientation (100), cela provient de la répulsion latérale entre les atomes de mercure qui sont alors trop proches pour de tels taux de recouvrement.

L’énergie de surface décroît de  $\gamma_{SV}(\Theta = 0) = 1,85 J.m^{-2}$  à  $\gamma_{SV}(\Theta = 0,75) = 0,98 J.m^{-2}$ , soit un gain d’environ 47% par l’adsorption des atomes de mercure.

### 5.3.5 Conclusions sur l’adsorption

L’adsorption d’atomes de mercure sur les surfaces (100), (210) et (111) est énergétiquement favorable. On note cependant que pour les orientations (100) et (111), il n’est pas possible

	$\gamma_{SV}^0$ ( $J.m^{-2}$ )	$\gamma_{SV}^{min}$ ( $J.m^{-2}$ )	%
(100)	2,00	1,20	40
(210)	2,20	1,39	37
(111)	1,85	0,98	46

TABLE 5.10 – Énergies de surfaces pour  $\Theta = 0$  ( $\gamma_{SV}^0$ ), énergies de surfaces minimales induites par l'adsorption d'atomes de mercure  $\gamma_{SV}^{min}$ , et réduction de l'énergie de surface en % pour les trois orientations (100), (210) et (111).

de remplir une monocouche. Cela provient de la proximité des atomes de mercure lors du remplissage des sites d'adsorption qui engendre une répulsion.

Quelques soit l'orientation observée, l'adsorption des atomes de mercure a pour effet de réduire l'énergie de surface du cuivre. Les énergies de surface du cuivre pur pour les orientations (100), (210) et (111), ainsi que les valeurs minimales atteintes par adsorption, sont résumées dans le tableau 5.10.

Les valeurs minimales de  $\gamma_{SV}$  sont les valeurs qui seront utilisées pour la détermination du paramètre d'étalement (équation 5.3) pour chacune des trois orientations. Il reste maintenant à déterminer les valeurs des deux autres énergies d'interface,  $\gamma_{LV}$  pour le mercure liquide et  $\gamma_{SL}$  pour le système cuivre/mercure et pour chacune des trois orientations.

## 5.4 Interface $L/V$

Nous allons maintenant déterminer l'énergie de surface (ou tension superficielle) du mercure liquide,  $\gamma_{LV}$ , apparaissant dans l'équation de Young 5.1 et dans l'expression du paramètre d'étalement 5.3. Cette énergie d'interface est très bien connue expérimentalement, ce qui permet une comparaison directe avec les résultats donnés par le calcul DFT-LDA.

Nous ne présentons pas ici les détails techniques de calcul, en dehors des divers paramètres et détails de cellules utilisés. Pour connaître la méthode de modélisation du mercure liquide à 0K utilisée dans cette étude, le lecteur pourra se reporter à la partie 4.4.

Bien que le terme  $\gamma_{LV}$  fasse référence à l'énergie d'interface liquide/vapeur, les calculs présentés ici sont en réalité la modélisation d'une interface liquide/vide. Nous ferons dans la suite de cette étude, l'approximation que ces deux termes sont équivalents.

### 5.4.1 Modélisation du mercure liquide

#### 5.4.1.1 Paramètres de calculs

Un liquide étant homogène et isotrope, nous avons choisi d'utiliser une cellule de forme cubique afin de ne privilégier aucune direction et donc aucune structuration liée à une direction.

Nous avons modélisé le mercure liquide en utilisant la densité atomique obtenue à  $T = 0K$  pour le mercure solide en phase rhomboédrique et pour calcul DFT-LDA. Nous rappelons que cette densité atomique est  $n_{Hg} = 0,043 \text{ at.}\text{\AA}^3$  (partie 4.3.2).

La cellule utilisée mesure  $a_{cell} = 14,16\text{\AA}$  de côté, ce qui représente un volume d'environ  $2839,2 \text{\AA}^3$ . Ces dimensions particulières correspondent à un nombre entier d'atomes de mercure  $N_{Hg}$  pour atteindre sa densité atomique  $n_{Hg}$ . On obtient directement  $N_{Hg} = 122$  atomes.

Il aurait été intéressant de procéder à une étude de convergence en fonction de la taille du système. Cependant, la cellule étant cubique, l'augmentation des dimensions des trois côtés à la fois entraîne une augmentation à la puissance 3 du nombre d'atomes de mercure dans la cellule. À titre d'exemple, une cellule cubique mesurant seulement  $18 \text{\AA}$  de côté représente déjà 250 atomes de mercure, impliquant des temps de calculs trop importants.

Nous avons choisi de placer initialement les 122 atomes de mercure de façon homogène, selon un réseau cubique à faces centrées. Ce choix est totalement arbitraire mais n'a aucune influence sur le déroulement du calcul après l'exécution de quelques boucles ioniques. En effet, cette structure de départ n'est pas la structure fondamentale du mercure, et les atomes sont initialement dans un état de compression qui fait considérablement augmenter l'énergie totale ainsi que la température de la cellule. Quelques boucles ioniques sont donc nécessaires afin de mélanger les atomes de mercure et d'atteindre une structure pour laquelle la température moyenne soit égale à la température demandée (figure 5.23).

Nous avons choisi une température de simulation de 1500 K afin que les atomes de mercure

puissent se déplacer assez rapidement et ne restent pas bloqués dans des puits de potentiels, empêchant ainsi le système d’explorer des configurations atomiques de plus faible énergie. Le pas de temps  $\Delta t$  intervenant dans l’équation du mouvement 4.22 a été fixé à 10 fs.

Pour le calcul de dynamique moléculaire ab-initio, les paramètres de convergence ont été fixés à de faibles valeurs afin de réduire les temps de calcul et d’explorer un plus grand nombre de configurations. La convergence de l’énergie totale de la cellule n’est pas ici un critère important (partie 4.4). Les k-points ont donc été fixés à  $1 \times 1 \times 1$ , et l’énergie cutoff à 250 eV.

Afin de réduire les temps de calcul, la relaxation de la cellule à 0 K s’est déroulée en deux étapes. La première étape est une étape de pré-convergence, dans laquelle les paramètres de convergence utilisés pour le calcul de dynamique moléculaire ont été conservés. Durant cette première étape, les atomes vont globalement relaxer vers leur position d’équilibre mais l’énergie totale de la cellule ne sera pas convergée.

La deuxième étape consiste à utiliser des paramètres de convergence assurant une convergence absolue de l’énergie totale de la cellule. Les paramètres utilisés lors de cette étape sont les suivants : le maillage de l’espace réciproque est réalisé par une maille  $4 \times 4 \times 4$ , et l’énergie cutoff est égale à 500 eV.

#### 5.4.1.2 Résultats

##### Dynamique moléculaire

Nous avons réalisé un calcul de dynamique moléculaire d’environ 1200 boucles ioniques, soit autant de configurations atomiques. La courbe représentant l’énergie potentielle de la cellule (énergie totale hors énergie cinétique) au cours de la simulation est présentée sur la figure 5.19(a). L’abscisse représente le nombre de boucles ioniques, ou le nombre de pas de temps  $\Delta t$ . Alternativement, on peut voir chaque point de cette courbe comme une configuration atomique et son énergie potentielle.

On constate également le travail du thermostat de Nosé-Hoover, qui régule la température autour de la valeur moyenne de 1500 K (figure 5.19(b)). On remarque en particulier que les températures initiales varient très fortement, avec des valeurs crêtes s’éloignant de façon importante de la température consigne de 1500 K. Ces fortes oscillations sont dues aux conditions initiales décrites précédemment.

On remarque sur la courbe 5.19(a) que certaines configurations (encerclées en bleu) sont caractérisées par des énergies plus faibles. Ces configurations correspondent à des arrangements particuliers des atomes de mercure pour lesquels les énergies potentielles d’interaction sont minimisées.

Les configurations sont ensuite réutilisées comme configurations initiales pour un calcul de relaxation à 0 K. Le but de cette relaxation est d’optimiser la configuration fournie par le calcul de dynamique moléculaire. Cette étape est absolument nécessaire puisque dans la totalité des cas que nous avons traités, elle a permis de diminuer de façon considérable l’énergie potentielle de la configuration. Ce calcul de relaxation est de loin le plus long et peut nécessiter plusieurs milliers de boucles ioniques. Nous avons réalisé cette étape de relaxation à partir de



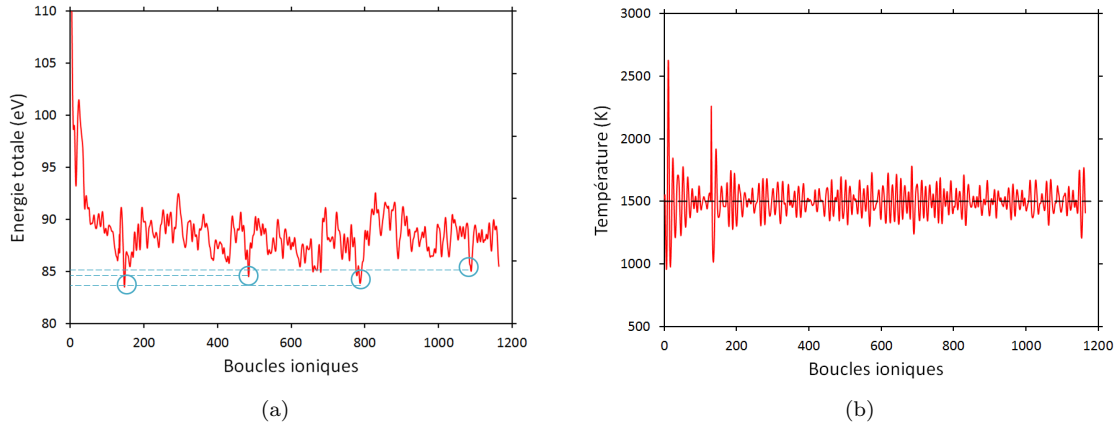


FIGURE 5.19 – Évolution de 5.19(a) l'énergie totale de la cellule et de 5.19(b) la température au cours du calcul de dynamique moléculaire ab-initio modélisant du mercure liquide à 1500 K. Les cercles bleus sur 5.19(a) marquent les configurations pour lesquelles l'énergie de la cellule est minimale.

plusieurs configurations d'énergie minimale (courbe 5.19(a)). Comme les différents résultats recherchés convergeaient, dans ce cas, vers une valeur unique, nous ne présentons ici que ceux concernant une unique configuration.

### Fonction de corrélation de paire

La fonction de corrélation de paire  $g(r)$  (partie 4.4.2.3) correspondant à la cellule de mercure liquide relaxée à 0 K est présentée sur la figure 5.20 en traits pointillés rouges. La courbe est très bruitée. Le bruit provient d'un manque statistique. Ce manque provient essentiellement du fait que la fonction  $g(r)$  est calculée à partir d'une unique configuration, soit un unique ensemble de données  $\{r\}$ .

Il peut être utile de retravailler légèrement la courbe brute de  $g(r)$  afin de rendre certaines grandeurs plus accessibles. Nous avons tracé la moyenne mobile pondérée (MMP) d'ordre 7 de  $g(r)$ , c'est-à-dire que chaque point de la moyenne mobile est calculé comme la moyenne pondérée des  $N$  points de  $g(r)$  entourant ce point. Ici, nous avons choisi de calculer la MMP de façon symétrique autour de chaque point : la moyenne est calculée sur les  $\frac{N-1}{2}$  points précédents et sur les  $\frac{N-1}{2}$  points suivants. Cette symétrisation entraîne qu'il n'y a pas de déphasage entre la MMP et les données brutes. La moyenne pondérée utilisée est de type linéaire, ce qui signifie que la donnée centrale a le poids le plus élevé, puis que le poids décroît linéairement lorsque l'on s'éloigne de cette valeur centrale. La MMP de  $g(r)$  est présentée sur le graphique 5.20.

On trouve le premier pic centré sur  $r_{max} \simeq 3,15 \text{ \AA}$ , à comparer avec les valeurs  $r_{max} = 2,95 \text{ \AA}$  de [3], et  $r_{max} \simeq 3,00 \text{ \AA}$  de [23], qui ont également été déterminées par dynamique moléculaire ab-initio (à  $25^\circ \text{ C}$  dans [3]). Bien que déterminées pour des conditions de température et de masses volumiques (ou densités atomiques) différentes de celles utilisées dans cette étude,

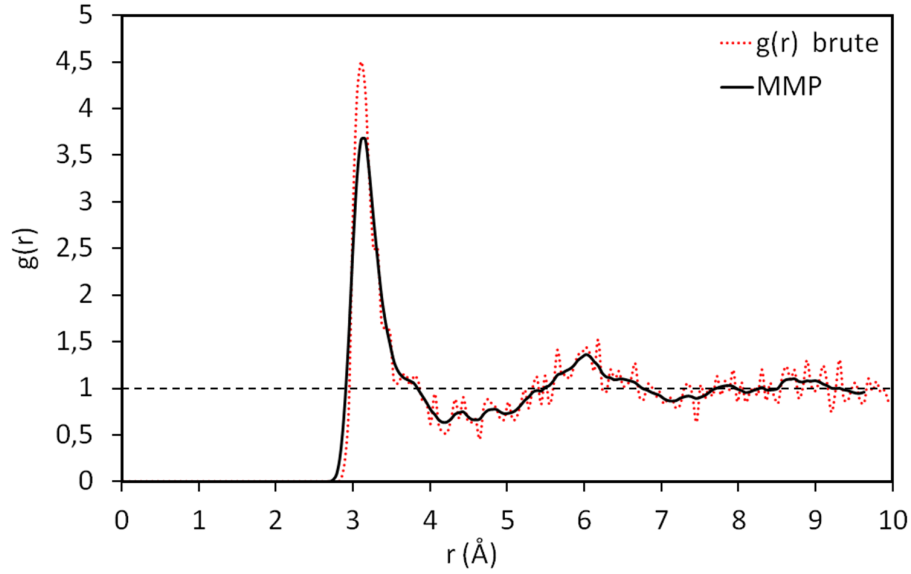


FIGURE 5.20 – Fonction de corrélation de paire tracée à partir d’une cellule cubique contenant 122 atomes de Hg. La courbe en tirés rouges est la fonction  $g(r)$  brute calculée directement à partir des données du calcul ab-initio. La courbe pleine noire est MMP d’ordre 7 de  $g(r)$ .

ces valeurs peuvent directement être comparées à la notre. En effet, il est montré dans [23] et [42] que, dans une gamme de masses volumiques allant approximativement de  $\rho = 14 \text{ g.cm}^{-3}$  à environ  $\rho = 9 \text{ g.cm}^{-3}$  (transition métallique/non-métallique du mercure liquide), la position de ce premier pic ne dépend pas de la masse volumique (densité atomique) ou de la température. Seul le nombre de coordination en dépend. Par ailleurs, La valeur calculée est proche de la valeur expérimentale rapportée dans [17], où  $r_{max} \simeq 3,2 \text{ \AA}$  à  $20^\circ \text{ C}$ .

La position du premier minimum est beaucoup plus délicate à estimer. En effet, ce minimum n’a pas la forme d’un pic bien défini, mais présente plutôt une forme de plateau assez étendu, comme déjà souligné dans [3]. La forme de cette zone rend la détermination du premier minimum délicate et sujette à une forte incertitude.

Nous pouvons cependant estimer sa valeur à  $r_{min} \simeq 4,16 \text{ \AA}$ , légèrement supérieure à la valeur  $r_{min} = 3,94 \text{ \AA}$  obtenue dans [3], mais légèrement inférieure à la valeur  $r_{min} \simeq 4,25 \text{ \AA}$  obtenue dans [42].

La valeur de ce premier minimum nous conduit à la valeur du nombre de coordination  $N_C$ , définie comme l’intégrale à symétrie sphérique de  $g(r)$ , pour  $r$  allant de 0 jusqu’à  $r_{min}$  :

$$N_C = \int_{r=0}^{r_{min}} 4\pi r^2 n_{Hg} g(r) dr \quad (5.13)$$

où  $n_{Hg}$  est la densité atomique du mercure, afin de rendre l’équation 5.13 homogène à un nombre d’atomes. Le calcul de l’intégrale 5.13 conduit à  $N_C = 11,8$  atomes. Contrairement à la position du premier pic, cette valeur dépend de la densité atomique (ou la masse volu-

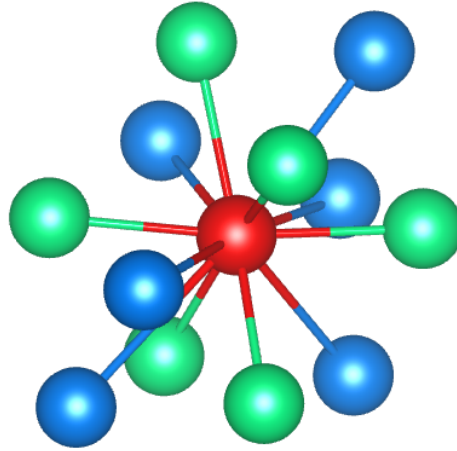


FIGURE 5.21 – Structure à courte distance dans le Hg liquide, après relaxation à 0K. L’atome rouge est l’atome de référence, les atomes verts sont les premiers voisins (leur distance à l’atome rouge est comprise entre 2,80Å et 3,20Å), les atomes bleus sont les atomes dont la distance à l’atome rouge est comprise entre 3,20Å et 4,20Å.

mique) du mercure, et semble varier quasiment linéairement avec elle, comme indiqué dans [23] et [17].

La position du deuxième pic peut être estimée à  $r \simeq 6,0 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de la littérature,  $r = 5,75 \text{ \AA}$  pour  $n_{Hg} = 0,04068 \text{ at.\AA}^{-3}$  et  $T=298 \text{ K}$  ([3]), et  $r \simeq 5,9 \text{ \AA}$  pour  $n_{Hg} = 13,6 \text{ at.\AA}^{-3}$  et  $T=298 \text{ K}$  ([17]) et pour  $n_{Hg} = 12,40 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $T=773 \text{ K}$  ([23]).

### Structure locale du liquide

La figure 5.21 représente le type de structure locale que nous avons pu identifier dans le mercure liquide relaxé. L’atome en rouge est l’atome de référence à partir duquel toutes les distances sont mesurées. Les six atomes en verts sont les atomes dont la distance est comprise entre 2,80 Å et 3,15 Å, et les atomes bleus sont les atomes dont la distance est comprise entre 3,15 Å et 4,20 Å. Les distances limites de 3,15 Å et de 4,20 Å correspondent à la position du premier pic et du premier minimum de la fonction de corrélation de paires (figure 5.20).

Cette structure est représentative des structures cristallines locales présentes dans la cellule relaxée, bien que l’on ait pu observer une certaine variation des résultats. En particulier, on a pu observer que le nombre de coordination  $N_C$  pouvait varier et augmenter jusqu’à 14 pour certains atomes. Cependant, même dans de telles configurations, le nombre d’atomes dans le plus proche voisinage (de 2,80 Å à 3,10 Å) ne varie pas. Ceci peut se comprendre en calculant le volume de la sphère dont le centre est l’atome de référence et de rayon  $r = 3,15 \text{ \AA}$ , et en le multipliant par la densité atomique  $n_{Hg} = 0,043 \text{ at.\AA}^{-3}$ , afin d’obtenir le nombre d’atomes

« logeables » dans ce volume,  $N_V$  :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \simeq 130,92 \text{ \AA}^3$$

$$N_V = V.n_{Hg} \simeq 5,6 \simeq 6$$

Augmenter ce nombre aboutirait à une augmentation notable de l'énergie potentielle du système. Par ailleurs, dans la sphère de rayon  $R = r_{min} = 4,16 \text{ \AA}$ , avec le même calcul on trouve  $N_V \simeq 13$ . Le volume disponible étant beaucoup plus important dans cette sphère, une variation du nombre d'atomes sera beaucoup plus aisée que dans la sphère de rayon  $r = 3,15 \text{ \AA}$ .

La structure cristallographique locale (ie à courte distance) du mercure liquide a été étudiée par diffraction des rayons X ([21], [17]). D'après ces études, il existe dans le mercure liquide une structure cristalline à courte distance similaire à la structure rhomboédrique, caractérisée par six plus proches voisins à une distance d'environ  $3 \text{ \AA}$ , et six autres voisins disposés en hexagone à une distance d'environ  $3,5 \text{ \AA}$ .

La structure locale observée dans cette étude diffère sensiblement de ce qui a été observé dans [21] et dans [17]. Les atomes voisins les plus éloignés (en bleu sur la figure 5.21) ne sont pas disposés en hexagone autour de l'atome central. Ici on observe quatre de ces atomes disposés de façon coplanaire mais non équidistants. Les deux atomes restants sont symétriquement opposés par rapport au plan formé par les quatre autres. Cependant, ces résultats sont difficilement comparables avec l'expérience. Nous avons déterminé l'ordre à courte distance d'un liquide modélisé à  $0 \text{ K}$ , mais pour une unique configuration statique. Les données présentées ici sont données à titre indicatif. Par ailleurs, l'utilisation de conditions aux limites périodiques, non respectueuses de la structure locale du liquide modélisé, engendre nécessairement une adaptation de ce dernier et donc des changements dans sa structure.

Malgré cela, la fonction de corrélation de paire nous permet d'affirmer que le système modélisé à  $0 \text{ K}$  a bien la structure typique d'un liquide. De plus les grandeurs caractéristiques du mercure liquide observées expérimentalement ou par calcul ab-initio pour  $T > 0$ , telles que la position du premier pic ou le nombre de coordination, concordent avec les valeurs que nous avons obtenues après relaxation à  $0 \text{ K}$ .

### Structure électronique

Le code VASP permet également de déterminer la structure électronique des différentes particules de la simulation. La densité d'états électroniques du mercure liquide a été par calcul ab-initio ([24] et [2]). Nous pouvons donc directement comparer nos résultats avec ces résultats, et ainsi nous assurer d'une façon supplémentaire de la validité de la modélisation du mercure liquide à  $0 \text{ K}$ .

Les densités d'états pour les bandes s, p et d, calculées à partir de notre simulation, sont présentées sur la figure 5.22(a). L'échelle des abscisses a été décalée afin que l'énergie de Fermi

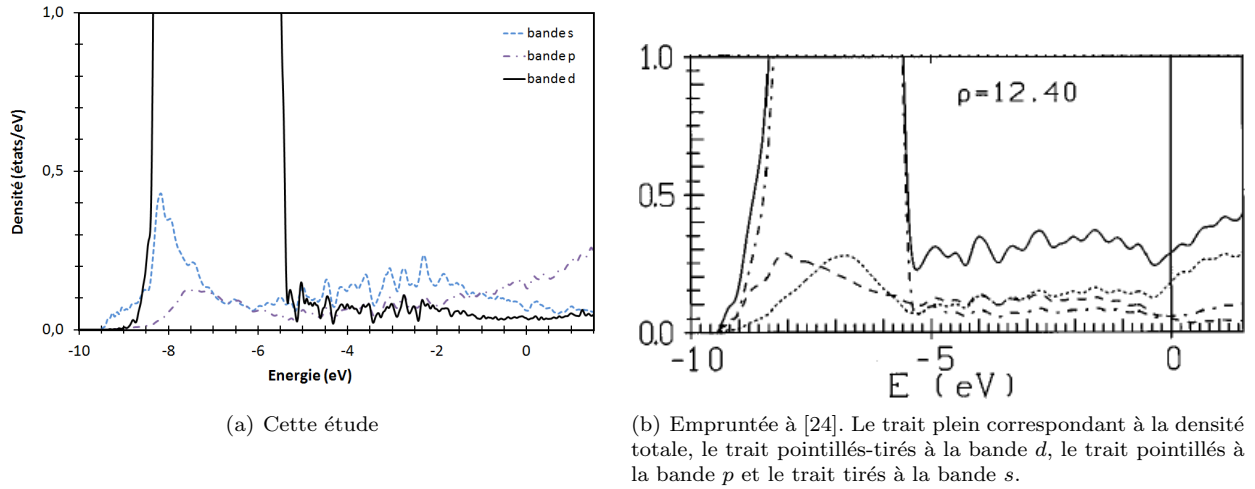


FIGURE 5.22 – Densité d'états électroniques du mercure liquide.

(égale à  $2,74 \text{ eV}$ ), correspond à  $0 \text{ eV}$ . Les densités d'états du mercure liquide déterminées dans [24] pour  $\rho = 12,4 \text{ g.cm}^{-3}$  sont également présentées sur la figure 5.22(b).

La masse volumique  $\rho = 12,4 \text{ g.cm}^{-3}$  correspond à une densité atomique  $n_{Hg} = 0,037 \text{ at.}\text{\AA}^{-3}$ , soit environ 14% inférieure à la valeur  $n_{Hg} = 0,043 \text{ at.}\text{\AA}^{-3}$  que nous avons utilisée.

On remarque une différence assez importante sur la bande s. Dans les deux cas (figures 5.22(a) et 5.22(b)), la bande présente un pic situé à environ  $8 \text{ eV}$ , mais l'intensité de notre pic est plus élevée. Néanmoins, on peut observer l'évolution de ce pic en fonction de la masse volumique du mercure liquide sur la figure 4.5 ([24]), et on constate que l'intensité du pic croît avec la masse volumique. La diminution de 14% de la masse volumique dans [24] par rapport à notre modélisation peut donc expliquer cette différence.

## Conclusions

Nous pouvons finalement conclure en affirmant que la phase modélisée à  $0 \text{ K}$  est bien représentative d'un liquide, bien que quelques différences structurales puissent être observées avec l'expérience. La fonction de corrélation de paire montre clairement que le mercure n'a pas cristallisé durant l'étape de relaxation, mais également que la distance du premier voisin ainsi que le nombre de coordination  $N_C$  concordent avec ce qui est observé expérimentalement et par calcul. La seule réserve provient de la structure locale qui ne correspond pas tout à fait à la structure observée expérimentalement.

La phase modélisée à  $0 \text{ K}$  peut donc être identifiée à un liquide. Nous allons maintenant en déduire un potentiel chimique, avant de déterminer l'énergie de surface  $\gamma_{LV}$ .

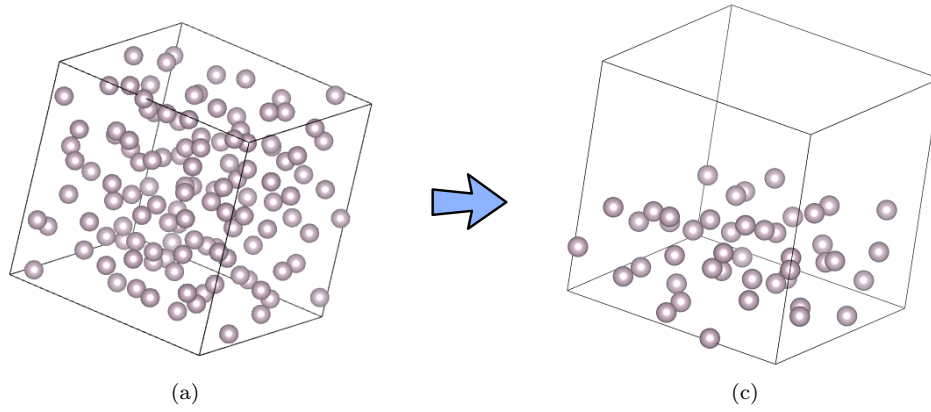


FIGURE 5.23 – Création de deux interfaces L/V en supprimant une partie des atomes de la cellule.

### Potentiel chimique

Nous pouvons déduire, de la simulation précédente, le potentiel chimique du mercure liquide à 0 K, égal à l'énergie totale de la cellule  $E_{tot}$  divisé par le nombre d'atomes de mercure  $N_{Hg}$  :

$$\mu_{Hg}^l = \frac{E_{tot}}{N_{Hg}} = \frac{-112,657}{122} = -0,923 \text{ eV.at}^{-1} \quad (5.14)$$

Cette valeur est très proche de la valeur du potentiel chimique du mercure solide en phase rhomboédrique,  $\mu_{Hg}^R = -0.938 \text{ eV.at}^{-1}$  (partie 4.3.2). Ce résultat peut s'expliquer par la structure locale du mercure liquide qui est proche de la structure en phase solide, notamment la distance du premier voisin et le nombre de coordination (partie 5.4.1.2).

La connaissance de ce potentiel chimique nous permet ensuite de remonter à l'énergie de surface du mercure liquide,  $\gamma_{LV}$ , apparaissant dans les équations de Young-Dupré (5.1) et dans l'expression du paramètre d'étalement (5.3).

## 5.4.2 Énergie de surface $\gamma_{LV}$

### 5.4.2.1 Méthode numérique

La création de deux interfaces L/V (liquide/vide) est réalisée en insérant une zone de vide dans la cellule de modélisation du mercure liquide relaxé à 0 K. Le procédé est représenté sur le schéma 5.23. La méthode consiste à supprimer une « bande » d'atomes, dans une direction privilégiée.

Compte tenu des dimensions relativement faibles de la cellule ( $\simeq 14 \times 14 \times 14 \text{ \AA}$ ), il faut choisir l'épaisseur de la bande de vide à insérer (et donc l'épaisseur de mercure), afin d'assurer du mieux possible, à la fois la décorrélation (au moins partielle) des deux interfaces L/V à travers la zone de vide, ainsi qu'une modélisation correcte du liquide. On peut en particulier citer le phénomène de structuration en couche à la surface d'un liquide métallique, prévu théoriquement en 1973 par S.A. Rice et son équipe ([36]) et largement étudié dans les années suivantes ([1], [27], [35]). Dans cette optique, nous avons décidé d'accorder sensiblement plus

d'importance à l'épaisseur de la zone de vide afin que les deux interfaces L/V interagissent le moins possible.

Nous avons donc inséré une zone de vide dont l'épaisseur représente 60% de la longueur de l'un des trois axes de la cellule. Cela correspond à une séparation d'environ 8,5 Å entre les deux interfaces L/V, et une épaisseur de liquide de 5,7 Å, soit environ deux fois le paramètre de maille du mercure.

Ces dimensions relativement faibles impliquent probablement des effets non désirables dans la simulation, mais l'utilisation d'une cellule plus grande n'a pas été possible, en raison d'un temps de calcul trop élevé.

Afin de vérifier la répétabilité des résultats, nous avons réalisé ce calcul en insérant la bande de vide dans les trois directions principales de la cellule, conduisant donc à trois valeurs de  $\gamma_{LV}$ . Le tableau 5.11 récapitule les caractéristiques des trois calculs. Les noms des cellules sont Axe 1, Axe 2 et Axe 3, faisant référence à la direction de la bande de vide insérée dans la cellule initiale.

Dans les trois cas, un calcul de relaxation à 0 K est mené sur la cellule afin de relaxer les contraintes dues à la présence d'atomes en surface. L'énergie de surface peut alors être calculée en utilisant le potentiel chimique du mercure liquide  $\mu_{Hg}^l$  calculé précédemment :

$$\gamma_{LV} = \frac{E_{tot} - \mu_{Hg}^l \cdot N_{Hg}}{2S} \quad (5.15)$$

où  $E_{tot}$  est l'énergie totale de la cellule contenant les deux interfaces L/V,  $N_{Hg}$  est le nombre d'atomes de mercure dans la cellule et  $2S$  représente la superficie totale des deux interfaces L/V.

#### 5.4.2.2 Résultats

Les résultats des trois calculs sont présentés dans le tableau 5.11. Les énergies d'interface  $\gamma_{LV}$  sont calculées avec la relation 5.15. Les trois valeurs de  $\gamma_{LV}$  déterminées sont assez homogènes, avec un écart de 7,5% entre la valeur la plus faible et la valeur la plus haute.

La valeur moyenne de l'énergie d'interface L/V obtenue est égale à  $\gamma_{LV} \simeq 0.42 \text{ J.m}^{-2}$ .

Cette valeur est en bon accord avec les mesures expérimentales,  $\gamma_{LV} = 0,485 \text{ J.m}^{-2}$  ([31], [25]).

On connaît désormais les termes  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  de l'équation de Young-Dupré (équation 5.1). Nous en arrivons à l'objet principal de ce chapitre, l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  du système cuivre/mercure pour les trois orientations (100), (210) et (111).

	Axe 1	Axe 2	Axe 3
$N_{Hg}$	49	51	49
$\gamma_{LV}$ ( $J.m^{-2}$ )	0,42	0,43	0,40

TABLE 5.11 – Principales caractéristiques des trois cellules utilisées pour la détermination du potentiel chimique du mercure liquide  $\mu_{Hg}$ .  $N_{Hg}$  est le nombre d’atomes de mercure restants dans la cellule après l’insertion de la bande de vide.

## 5.5 Interface Solide/Liquide

### 5.5.1 Introduction

Les interactions entre un solide et un liquide jouent un rôle important dans un grand nombre de phénomènes physiques fondamentaux et d’applications. On peut entre autre citer la lubrification, le refroidissement, ou encore la galvanisation, l’adhérence de la peinture et bien sûr la fragilisation par les métaux liquides.

Dans tous ces phénomènes, le contact intime entre le liquide et le solide est fondamental. Il est donc important de connaître la nature physico-chimique des interactions entre ces deux milieux. Ces interactions sont à courte portée, et loin de l’interface (quelques nanomètres), tout se passe comme si les deux milieux étaient isolés l’un de l’autre. La nature profonde des interactions entre un solide et un liquide se décide donc au niveau de leur interface commune, appelée interface solide/liquide et que nous noterons interface S/L dans la suite.

L’une des principales caractéristiques des interfaces S/L, observée aussi bien expérimentalement que par diverses méthodes de calculs, est l’apparition d’une structuration au sein même du liquide, perpendiculairement au plan de l’interface et étendue sur une distance de quelques couches atomiques ([15], [18]).

Cette structuration a d’abord été prédite théoriquement à la fin des années 1980 ([32], [4], [40] et [26]), puis observée expérimentalement dans les années 1990-2000, par synchrotron ([15]) et par microscopie électronique en transmission [8]. Le phénomène a également été modélisé par dynamique moléculaire, et les mêmes conclusions ont pu être établies ([12]).

Cependant, ces observations directes de la structuration du liquide restent très difficiles à réaliser ([18]), principalement à cause du confinement de l’interface S/L prise en sandwich entre la phase solide et la phase liquide, mais également à cause de la faible épaisseur caractérisant cette zone de structuration.

En pratique, cette structuration du liquide est mise en évidence par les oscillations de sa densité atomique le long de l’axe perpendiculaire à l’interface. Ces oscillations sont caractérisées par des maxima, correspondant à la présence d’une couche atomique, et des minima, correspondant aux zones de vide entre les couches atomiques. La structuration du liquide est visible sur quelques oscillations, dont la période ne semble pas être corrélée avec la nature cristallographique du solide, mais plutôt dépendante de la nature du liquide ([13]). Les distances caractéristiques de ces oscillations sont de l’ordre de 10-20 angströms ([15], [18]), ce



qui explique la grande difficulté à les observer.

D'un point de vue énergétique, une interface S/L est caractérisée par l'énergie (par unité de surface) nécessaire à sa création, à température constante, et notée  $\gamma_{SL}$ .

La méthode de détermination de  $\gamma_{SL}$  la plus couramment utilisée est celle du gravage au joint de grains ([29]). Une description des différentes méthodes expérimentales de détermination de  $\gamma_{SL}$  peut être trouvée dans [20].

Il existe une littérature très riche et très variée dans le domaine des interface S/L à un composé, et donc proche de la température de fusion de l'élément ([19], [10], [7], [22], [37], [20]). Cependant, très peu de valeurs sont disponibles concernant des systèmes à deux composés métalliques, l'un solide et l'autre liquide. En particulier, nous n'avons pas pu trouver de valeur expérimentale de  $\gamma_{SL}$  pour le système cuivre/mercure. Nous avons néanmoins trouvé deux valeurs de  $\gamma_{SL}$  pour les couples Zn/Hg et Cu/Pb (partie 5.5.3.2).

Nous décrivons maintenant la méthode de calcul utilisée pour déterminer  $\gamma_{SL}$ .

## 5.5.2 Méthode numérique

### 5.5.2.1 Méthode générale

La méthode de calcul est sensiblement la même que celle utilisée pour le calcul de  $\gamma_{LV}$ , et s'appuie donc sur la description faite dans la partie 4.4.

Nous avons ré-utilisé les cellules construites pour les calculs d'adsorption et d'énergies de surface  $\gamma_{SV}$  (partie 5.3). Ces cellules présentaient deux interfaces S/V, séparées d'une distance notée  $\delta$ . La zone de vide comprise entre les deux surfaces de cuivre représente une « boîte » de volume  $V$  donné, dans laquelle nous allons introduire un nombre  $N_{Hg}$  d'atomes de mercure tel que  $N_{Hg}/V = n_{Hg} = 0,043 \text{ at.}\text{\AA}^3$ . Comme  $n_{Hg}$  est fixé et que  $N_{Hg}$  est un entier, il est nécessaire de légèrement modifier  $V$  en modifiant l'espacement  $\delta$  entre les deux surfaces de cuivre. Les dimensions finales des cellules utilisées ainsi que le nombre d'atomes de mercure et de cuivre pour chacune des trois orientations (100), (210) et (111) sont donnés dans le tableau 5.12, et une représentation de la cellule utilisée pour l'orientation (111) est présentée sur la figure 5.24. Par répétition périodique de la cellule dans les deux directions normales aux surfaces, on obtient un film de mercure semi-infini et d'épaisseur  $\delta$ , confiné entre deux surfaces infinies de cuivre.

Le calcul de dynamique moléculaire est effectué à température constante  $T = 1500K$ . Seuls les atomes de mercure sont autorisés à se déplacer, alors que tous les atomes de cuivre sont tenus fixes afin de préserver la structure cristalline.

Les configurations atomiques (ie, la position des atomes de mercure) qui sont caractérisées par une énergie potentielle minimale sont ensuite utilisées comme configurations initiales pour un calcul de relaxation à 0 K, durant lequel les atomes de mercure *et* les atomes de cuivre sont autorisés à relaxer.

Orientation	$N_{Cu}$	$N_{Hg}$	$\delta$ (Å)
(100)	56	53	25
(210)	44	52	22
(111)	56	53	28

TABLE 5.12 – Principales caractéristiques des cellules utilisées pour la détermination de  $\gamma_{SL}$  pour les orientations (100), (210) et (111).  $N_{Cu}$  et  $N_{Hg}$  sont les nombres d’atomes de cuivre et de mercure respectivement, et  $\delta$  représente l’espace entre les deux interfaces S/L.

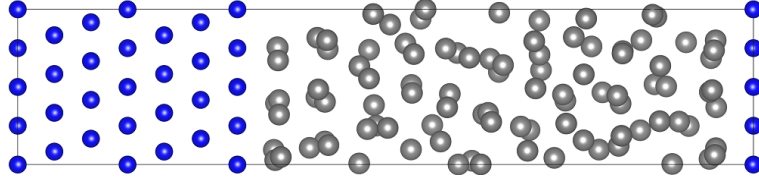


FIGURE 5.24 – Cellule utilisée pour la modélisation de l’interface S/L pour l’orientation (100). Les boules bleues représentent les atomes de cuivre et les boules grises les atomes de mercure.

Les énergies d’interfaces  $\gamma_{SL}$  sont déduites des simulations précédentes par utilisation de la formule suivante :

$$\gamma_{SL} = \frac{E_{SL} - (N_{Cu} \cdot \mu_{Cu} + N_{Hg} \cdot \mu_{Hg})}{2S} \quad (5.16)$$

où  $E_{SL}$  est l’énergie totale de la cellule relaxée,  $N_i$  et  $\mu_i$  sont les nombres d’atomes et potentiels chimiques de l’espèce  $i$ , et  $S$  est la superficie d’une interface S/L. Il s’agit de la même forme d’équation que l’équation 5.9 utilisée pour les calculs de  $\gamma_{SV}$ .

Nous devons cependant ici faire face à une difficulté supplémentaire, que nous décrivons maintenant.

### 5.5.2.2 Correction de la pression

Nous avons choisi de modéliser l’interface solide/liquide en prenant en sandwich le mercure liquide entre deux surfaces de cuivre. Ce choix a pour but d’imposer une valeur fixe de la densité du mercure durant le calcul de dynamique moléculaire à haute température. Sans cette précaution, le mercure se vaporise. Ce choix entraîne néanmoins d’autres complications. La nature exacte de ces complications sera traitée en détails dans le chapitre 7. Pour le moment, nous nous contentons d’affirmer que le choix de confiner le mercure liquide entre deux surfaces de cuivre solide, espacées d’une distance de 20 ou 30 Å (tableau 5.12), entraîne une pression dans le liquide, et à fortiori dans toute la cellule. Cette pression peut être élevée (plusieurs GPa), et doit être prise en compte dans la détermination de l’énergie d’interface  $\gamma_{SL}$ . Cela peut se faire de la façon suivante.

Afin de pouvoir appliquer la relation 5.16 de façon correcte d’un point de vue thermodynamique, il est nécessaire d’utiliser les potentiels chimiques  $\mu_{Cu}^p$  et  $\mu_{Hg}^p$  calculés pour la pression hydrostatique présente dans la cellule. On trouve dans les parties 4.3.1.1 et 4.3.2 l’évolution du potentiel chimique du cuivre et du mercure en fonction du volume par atome, ou de façon

équivalente, de la pression hydrostatique. Il suffit donc de déterminer, à partir de ces courbes, les potentiels chimiques  $\mu_{Cu}^p$  et  $\mu_{Hg}^p$  correspondant à la pression  $p$  dans la cellule, et de les utiliser dans l'équation 5.16.

Dans cette partie, afin de ne pas alourdir le texte, nous ne décrirons pas en détails les pressions présentes dans chaque cellule, ni les valeurs des potentiels chimiques utilisés. Nous donnons simplement les valeurs de  $\gamma_{SL}$  pour les trois orientations (100), (210) et (111), compte tenu de la correction effectuée.

### 5.5.3 Résultats

Nous commençons par l'analyse de la structure du mercure liquide à l'interface, afin de vérifier que le calcul ab-initio permet de retrouver la structuration du liquide observée expérimentalement ([15], [8]) et par dynamique moléculaire ([12]), et ainsi de s'assurer que l'énergie d'interface  $\gamma_{SL}$  peut être calculée dans de bonnes conditions. Sauf mention du contraire, les observations présentées dans cette partie sont issues du calcul de dynamique moléculaire à 1500 K, avant l'étape de relaxation.

#### 5.5.3.1 Structure à l'interface S/L

##### Structuration perpendiculaire à l'interface

Nous commençons par présenter les profils de densité atomique du mercure, le long de l'axe perpendiculaire à l'interface, et pour les trois orientations étudiées (figures 5.25 à 5.27). Les deux profils correspondant aux surface (100) et (210) sont bruités et présentent des irrégularités (asymétrie entre les deux interfaces) qui sont probablement dues au « faible » nombre d'atomes de mercure ainsi qu'au faible nombre de pas de temps réalisés (environ 1500). Le cas de la surface (210) est le plus sévère (figure 5.26). Cela peut provenir de la nature de la surface (210) qui présente un relief plus important que les deux autres orientations et où certains atomes de mercure peuvent « s'incruster » (partie 5.3.3). On y discerne néanmoins les informations nécessaires à la mise en évidence d'une structuration du mercure. La densité de profil relative à l'orientation (111) semble échapper aux problèmes rencontrés pour les deux autres orientations (figure 5.27). Le profil de la densité est très net, avec des pics et des creux très bien définis. Cette caractéristique peut provenir de la nature de la surface (111), qui présente une forte densité surfacique d'atomes, et qui peut être assimilée à un mur homogène rigide.

Par ailleurs, en raison du faible nombre de données, les pas utilisés pour déterminer les distributions atomiques sont assez grossiers afin de bien distinguer les différentes couches, mais cela entraîne quelques imprécisions ; On peut, par exemple, observer sur la figure 5.25 des variations de distance entre deux couches successives de cuivre.

Pour les trois orientations, on observe bien une structuration en couche du mercure liquide. La structuration consiste en une première couche d'atomes de mercure, directement adjacente à la surface de cuivre, et bien plus dense que les suivantes. Cette première couche correspond

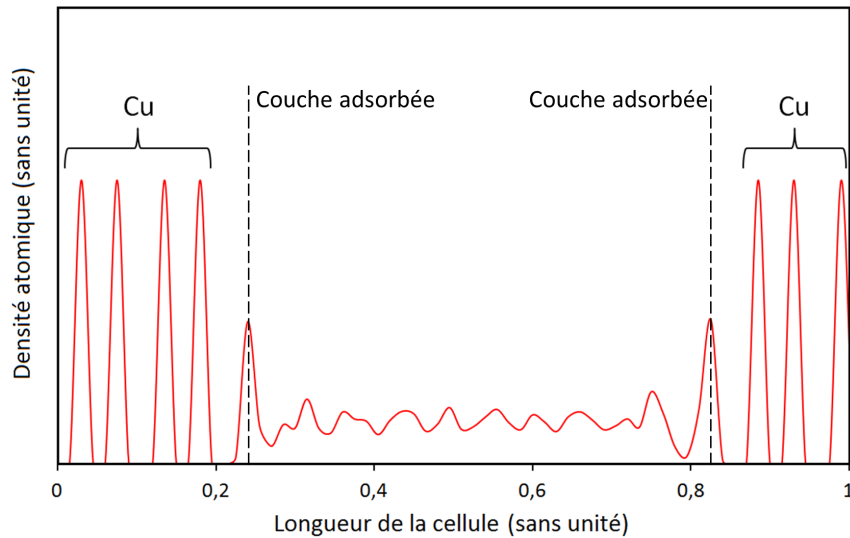


FIGURE 5.25 – Profil de la densité atomique (sans unité) le long de l’axe [100] de la cellule contenant les deux interfaces S/L pour l’orientation (100).

aux atomes de mercure adsorbées sur la surface de cuivre.

On constate ensuite un amortissement du profil de la densité atomique en s’éloignant des surfaces de cuivre. Cette décroissance semble plus ou moins rapide selon l’orientation de la surface solide. Elle est très brutale pour les orientations (100) et (210) : une fois passée la couche de mercure adsorbée, l’amplitude des oscillations décroît fortement et semble ensuite être indépendante de l’éloignement avec les surfaces de cuivre. On observe un comportement plus classique dans le cas de l’orientation (111), avec une décroissance exponentielle des pics de la densité atomique (figure 5.27).

On note également, que dans les trois cas, il y a un recouvrement des zones de structuration induites par chacune des deux surfaces de cuivre. Dans chacune des trois simulations, la distance  $\delta$  (tableau 5.12) entre les deux interfaces ne permet pas l’existence d’une zone dans laquelle le mercure retrouve un état purement amorphe non structuré (fonction de corrélation constante égale à 1). Cela entraîne une corrélation des deux interfaces, dont chacune tente d’imposer sa structuration. Il s’agit, d’après nous, de l’origine de la pression dans la cellule. Nous aborderons ce point plus en détail dans le chapitre 7. Dans cette partie, nous nous contentons de supprimer cette contribution dans la détermination de  $\gamma_{SL}$ .

Les distances séparant les couches atomiques de mercure n’ont pu être calculées que dans le cas de l’orientation (111). Pour les deux autres orientations, les données sont trop éparpillées (figures 5.25 et 5.26). Pour l’orientation (111), les plans de mercure présentent des variations d’espacements assez importantes. Nous avons mesuré des distances inter-couches atomiques allant de 2,0 Å à 2,6 Å. Cela peut provenir du fait que chaque interface tente d’imposer sa propre périodicité.

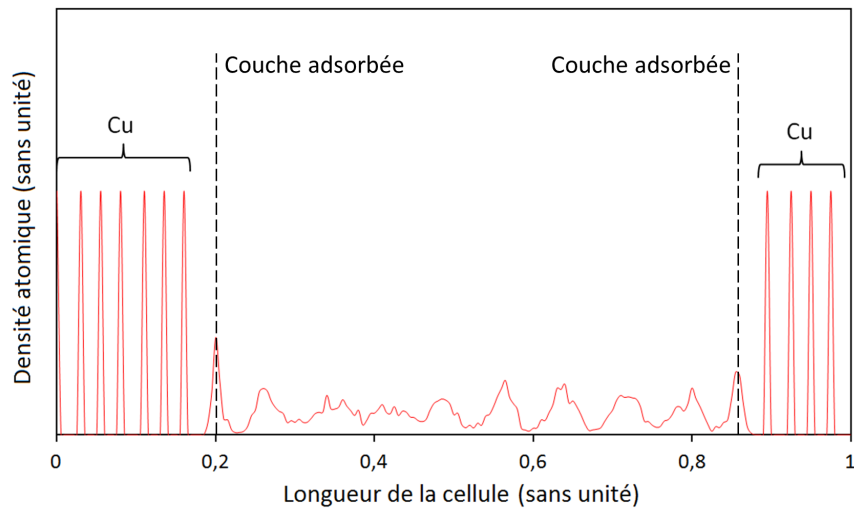


FIGURE 5.26 – Profil de la densité atomique (sans unité) le long de l'axe [210] de la cellule contenant les deux interfaces S/L pour l'orientation (210).

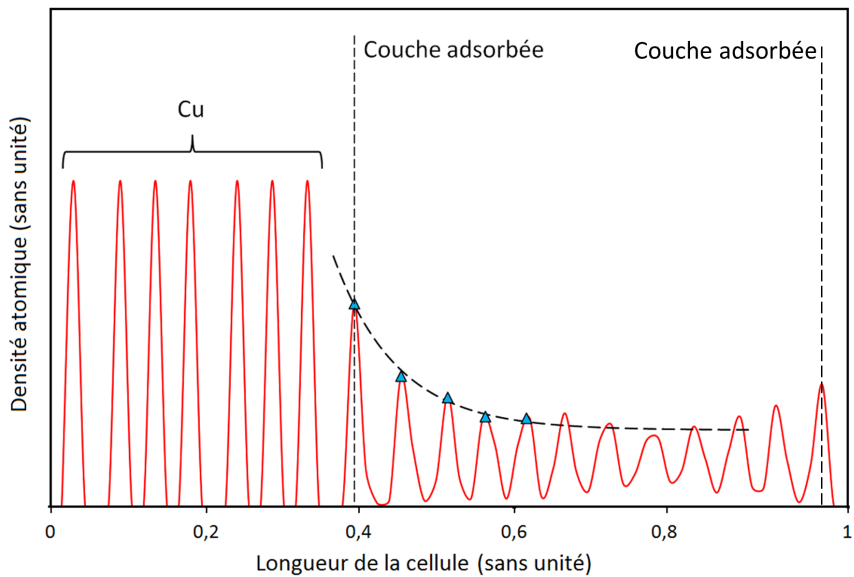


FIGURE 5.27 – Profil de la densité atomique (sans unité) le long de l'axe [111] de la cellule contenant les deux interfaces S/L pour l'orientation (111).

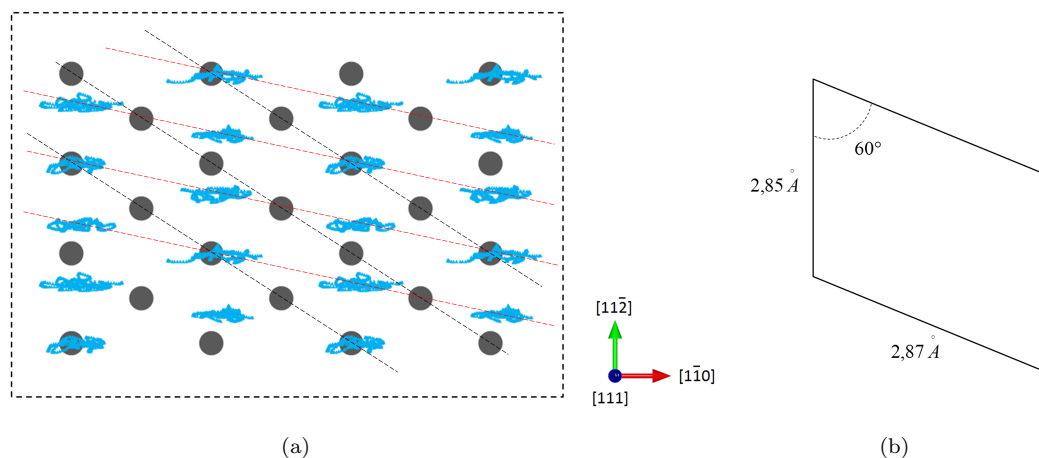


FIGURE 5.28 – Structure (111) planaire de la couche de mercure adjacente à la surface de cuivre. 5.28(a) positions des atomes de mercure au cours du temps en bleu ; les disques noirs représentent les positions des atomes de cuivre à la surface. Les traits pointillés rouges et noirs sont alignés avec le réseau cristallin du mercure et du cuivre respectivement ; 5.28(b) structure cristalline adoptée par le mercure.

### Structuration parallèle à l'interface

Intéressons-nous maintenant à la structuration du mercure dans les couches parallèles à l'interface S/L. Nous avons représenté sur la figure 5.28 la distribution des atomes de mercure de la première couche adjacente à la surface. Les trajectoires de ces atomes au cours de la dynamique moléculaire sont tracées en bleu clair.

Il est clair que les atomes de mercure sont adsorbés sur la surface de cuivre, leur position au cours du temps ne variant que très peu autour d'une position moyenne. Le taux de recouvrement de cette couche adsorbée est  $\Theta \simeq 0,71$ , en bon accord avec la valeur maximale  $\Theta = 0,75$  obtenue dans la partie 5.3.4.

Cependant, de façon assez surprenante, au moins pour l'orientation (111), la structure adoptée par le mercure à l'interface S/L ne semble pas directement liée à la structure hexagonale de la surface (111) du cuivre. Certains atomes de mercure se positionnent directement à la verticale d'un atome de cuivre, en site sommet, bien que ces sites d'adsorption soient défavorables énergétiquement (tableau 5.8). La période de répétition des atomes de mercure est d'environ  $2,85 \text{ \AA}$  dans la direction  $[11\bar{2}]$  et de  $2,49 \text{ \AA}$  dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (voir figure 5.28). Une représentation de la structure planaire adoptée par le mercure sur cette première couche est visible sur la figure 5.28(b). La distance du plus proche voisin est donc de  $d_0 = 2,85 \text{ \AA}$ , soit environ 3,4% inférieure à la distance du plus proche voisin dans l'état fondamental rhomboédrique du mercure déterminé par calcul DFT-LDA. L'angle est également plus faible que celui de la maille rhomboédrique,  $60^\circ$  contre  $74^\circ$ .

D'un point de vue à deux dimensions, on pourrait donc imaginer la structure adoptée par les atomes de mercure comme une structure rhomboédrique légèrement déformée. Cependant, une telle conclusion est délicate à confirmer. Les cellules utilisées pour les trois orientations sont construites sur la base de la cristallographie du cuivre, et ne mesurent que quelques angströms dans le plan de l'interface S/L ; cette structure de la cellule impose donc de sévères

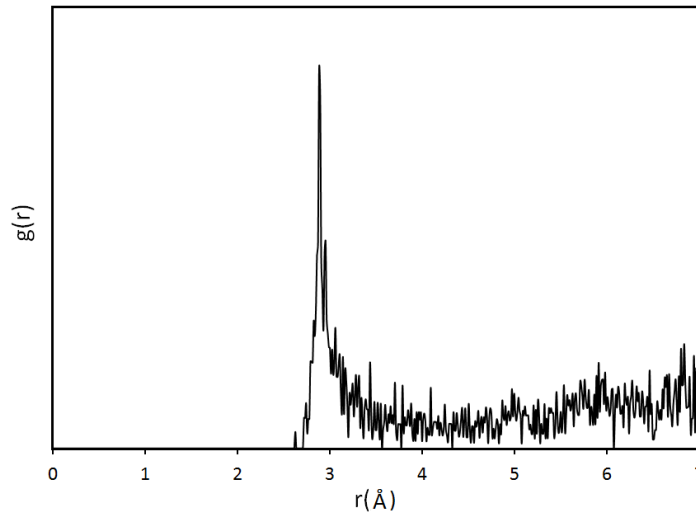


FIGURE 5.29 – Fonction de corrélation de paire  $g(r)$  déterminée pour le mercure liquide dans la cellule Cu(111)/Hg après relaxation.

contraintes sur l'organisation cristallographique du mercure qui n'est pas libre de se fixer à sa propre structure.

Néanmoins, ces contraintes ne suffisent pas à elles seules à imposer la structure cristallographique du cuivre aux atomes de mercure présents à l'interface. La structure du cuivre est énergétiquement très défavorable aux atomes de mercure, en particulier le premier voisin qui se situe à environ 2,5 Å et impose de fortes répulsions.

### Structure du mercure après relaxation

La relaxation permet d'ajuster les atomes de mercure (et de cuivre) afin de réduire l'énergie totale de la cellule. Durant cette étape, le mercure conserve un caractère amorphe avec un ordre à courte distance, mis en évidence par sa fonction de corrélation de paire  $g(r)$  (figure 5.29). La fonction est construite sur un nombre de données très faibles, on ne bénéficie donc pas ici d'un « lissage statistique », ce qui explique la forme très bruitée de la courbe. On observe néanmoins qu'elle présente une enveloppe caractéristique d'un liquide. Cela permet de conclure que cette étape de relaxation n'entraîne pas une cristallisation du mercure et que ce dernier, partiellement structuré en raison de la présence des interfaces, est toujours représentatif d'un liquide de façon acceptable.

### Conclusion

En conclusion, nous venons de voir que la structuration observée expérimentalement à une interface S/L peut être obtenue par calcul de dynamique moléculaire *ab-initio*. La structure est cependant sujette à des perturbations dues aux conditions aux limites périodiques très restrictives. En particulier, il ne nous a pas été possible de réaliser une cellule suffisamment

Système	T(°C)	$\gamma_{SL}$ ( $J.m^{-2}$ )	Référence
zinc/mercure	20	0,25	[28]
cuivre/plomb	350	0,44	[11]
cuivre/plomb	800	0,39	[11]
laiton/mercure	?	0,27	[34]
laiton/mercure	?	0,45	modification de [34] (voir texte)

TABLE 5.13 – Énergies d’interfaces  $\gamma_{SL}$  (en  $J.m^{-2}$ ) pour les système zinc/mercure à  $20^{\circ}C$  ([28]), cuivre/plomb à  $350^{\circ}C$  et  $800^{\circ}C$  ([11]), et laiton(70/30)/mercure ([34]).

grande pour pouvoir décorréler les deux interfaces S/L, et la zone de liquide entre les deux interfaces et donc elle aussi structurée.

Même après relaxation, le mercure préserve une structure en partie amorphe avec un ordre à courte distance. Nous pouvons donc déterminer l’énergie d’interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$ .

### 5.5.3.2 Énergie de l’interface $\gamma_{SL}$

Très peu de valeurs de  $\gamma_{SL}$  pour des systèmes métalliques binaires sont disponibles dans la littérature. Nous en rapportons ici trois, mesurées expérimentalement, afin de les confronter à nos calculs. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 5.13. Nous disposons de deux valeurs de  $\gamma_{SL}$  pour le système cuivre/plomb ([11]), mesurées à  $350^{\circ}C$  et  $800^{\circ}C$ , et d’une valeur pour le système zinc/mercure mesurée à  $20^{\circ}C$  ([28]). Nichols et Rostoker ont une estimation de  $\gamma_{SL}$  pour le système laiton(70/30)/mercure ([34]). Cette valeur a été estimée en utilisant une valeur de l’énergie de joints de grains dans le laiton  $\gamma_{jdg} = 0,57$ , déduite de l’énergie de joints de grains dans le cuivre  $\gamma_{jdg} = 0,64 J.m^{-2}$ . Cependant, dans le cas d’un joint de grains  $\Sigma 5$  par exemple (chapitre 6), l’énergie est bien plus élevée, de l’ordre  $1,0 J.m^{-2}$  dans le cuivre. Compte tenu de cette modification, la valeur de  $\gamma_{SL}$  estimée pour le laiton devient alors  $\gamma_{SL} \simeq 0,45 J.m^{-2}$ .

À défaut d’avoir une valeur expérimentale de  $\gamma_{SL}$  pour le système cuivre/mercure, ces deux valeurs sont très intéressantes puisqu’elles permettent d’une part d’évaluer la réduction de l’énergie de surface du cuivre due à son recouvrement par un métal liquide ( $\gamma_{SV} \rightarrow \gamma_{SL}$ ), et d’autre part d’évaluer l’effet du mercure liquide sur l’énergie de surface d’un métal comme le zinc. De plus, ces trois valeurs fournissent un ordre de grandeur des valeurs de  $\gamma_{SL}$  pour des systèmes binaires métalliques à différentes températures.

Bien que nous ne disposions d’aucune mesure expérimentale de  $\gamma_{SL}$  pour le système cuivre/mercure, il est en principe possible de déterminer une borne supérieure à sa valeur. Partons de l’expression du paramètre d’étalement (équation 5.3). Dans cette expression, le terme  $\gamma_{LV}$  est connu expérimentalement à température ambiante (partie 5.4.2.2). Par ailleurs, l’énergie de surface  $\gamma_{SV}$  du cuivre est également mesurée, pour diverses orientations, mais toujours pour  $\Theta = 0$ . Cependant, les données expérimentales concernant l’adsorption d’atomes de mercure sur la surface (100) du cuivre ([9]), nous permettent d’estimer la valeur de  $\gamma_{SV}(\Theta)$



Orientation	$\gamma_{SL} (J.m^{-2})$
(100)	0,52
(210)	0,43
(111)	0,40

TABLE 5.14 – Les énergies d’interfaces  $\gamma_{SL}$  (en  $J.m^{-2}$ ) pour le système cuivre/mercure pour les trois orientations (100), (210) et (111) à 0 K.

pour  $\Theta > 0$ .

Le taux de recouvrement pour lequel l’énergie d’adsorption est maximale,  $E_{ads} \simeq -0,7$  eV/at est  $\Theta = 0,45$ . Afin de donner une approximation de l’énergie de surface du cuivre pour l’orientation (100) à température ambiante, nous reprenons la valeur mesurée expérimentalement à  $930^\circ C$  ainsi que l’estimation de l’entropie utilisée dans la partie 5.3.2 (équation 5.11). En prenant en compte l’adsorption des atomes de mercure, nous obtenons comme approximation de  $\gamma_{SV} \simeq 1,72 J.m^{-2}$ . En utilisant le paramètre de maille expérimental du cuivre,  $a_0 = 3,62$  Å, on obtient une énergie de surface expérimentale minimale  $\gamma_{SV}^{exp} \simeq 0,97 \pm 0,06 J.m^{-2}$  pour l’orientation (100) et pour  $\Theta = 0,45$ .

Comme le mercure mouille totalement le cuivre, on a  $S > 0$ , et donc :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \geq \gamma_{SL}$$

ou numériquement :

$$\gamma_{SL} \leq 0,49 \pm 0,06 J.m^{-2}$$

qui constitue donc une borne supérieure à  $\gamma_{SL}$  pour l’orientation (100) et à température ambiante. Afin d’estimer une borne supérieure de  $\gamma_{SL}$  à 0 K, on peut extrapoler ce résultat en approximant la dépendance en température de  $\gamma_{SL}$  à partir des données pour le système cuivre/plomb à  $350^\circ C$  et à  $800^\circ C$  (tableau 5.13) :

$$\gamma_{SL}(T) = \gamma_{SL}(T = 0) + T \frac{\partial \gamma_{SL}(T)}{\partial T} \quad (5.17)$$

où l’on calcule directement

$$\frac{\partial \gamma_{SL}(T)}{\partial T} \simeq \frac{0,39 - 0,44}{800 - 350} \simeq -1,1.10^{-4} J.m^{-2}.K^{-1} \quad (5.18)$$

On peut alors extrapoler la borne supérieure  $\gamma_{SL}^{max} = 0,49 J.m^{-2}$  déterminée à température ambiante,  $T = 300 K$ , à une borne supérieure à 0 K :

$$\gamma_{SL}^{max}(T = 0) \simeq 0,52 J.m^{-2} \quad (5.19)$$

Les valeurs de  $\gamma_{SL}$  calculées par DFT-LDA à 0 K et pour les trois orientations (100), (210) et (111), sont présentées dans le tableau 5.14. Ces valeurs ont été déterminées après relaxation d’une ou plusieurs (selon les cas et les temps de calcul) configurations pour chaque orien-

tation, issues des simulations par dynamique moléculaire ab-initio. On a pu observer, pour une orientation donnée, des variations de  $\gamma_{SL}$  assez importantes. Nous pensons que seules les valeurs les plus basses valent et seules ces valeurs sont présentées dans le tableau 5.14. Les autres valeurs sont probablement issues de configurations prises au piège dans des puits de potentiel trop importants pour que l'algorithme de relaxation puisse trouver un chemin vers une solution plus favorable énergétiquement. Les valeurs présentées dans le tableau 5.14 doivent donc être considérées comme des bornes supérieures de la valeur de  $\gamma_{SL}$  pour chacune des orientations.

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées expérimentalement pour les systèmes cuivre/plomb, zinc/mercure et laiton/mercure. On note également un bon accord avec la borne maximale  $\gamma_{SL}^{max}(T = 0)$  déterminée à partir des valeurs expérimentales de  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SV}$ . Cette borne supérieure de  $\gamma_{SL}$  est cependant à considérer avec beaucoup de précautions puisqu'elle a été déterminée par plusieurs extrapolations, parfois discutables.

En conclusion de cette partie, le calcul ab-initio nous a permis de déterminer l'énergie d'interface solide/liquide pour le système cuivre/mercure et pour trois orientations. Les valeurs obtenues, bien que non directement comparables à des valeurs expérimentales, nous semblent en très bon accord avec ce qui pouvait être attendu. En particulier, la comparaison avec des systèmes proches confirme la validité de ces résultats.

Orientation	$\gamma_{SV}$	$\gamma_{SL}$	$\gamma_{LV}$	S
(100)	1,20	0,52	0,42	+0,26
(210)	1,38	0,48	0,42	+0,48
(111)	0,98	0,40	0,42	+0,16

TABLE 5.15 – Résumé des différentes énergies d’interfaces calculées pour les trois orientations (100), (210) et (111), exprimées en  $J.m^{-2}$ . Le paramètre d’étalement a été calculé en utilisant la relation 5.3.

## 5.6 Synthèse et conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons déterminé les grandeurs suivantes, à 0 K :

1.  $\gamma_{SV}(\Theta)$ , pour les orientations (100), (210) et (111) du cuivre, en fonction du taux de recouvrement  $\Theta$  par des atomes de mercure. L’étude sur l’orientation (100) a permis une comparaison directe avec des résultats expérimentaux. Nous avons déduit de ces calculs une valeur minimale de l’énergie de surface  $\gamma_{SV}$  pour chacune des trois orientations (tableau 5.15).
2.  $\gamma_{LV}$ , l’énergie de surface du mercure liquide (tableau 5.11). Une comparaison avec la valeur expérimentale est également possible.
3.  $\gamma_{SL}$ , pour les trois mêmes orientations (tableau 5.15). Nous n’avons trouvé aucune valeur expérimentale dans la littérature. Il existe cependant des valeurs expérimentales de  $\gamma_{SL}$  pour les systèmes cuivre/plomb et zinc/mercure, permettant au moins une comparaison des ordres de grandeur. Cette comparaison permet de vérifier que les résultats donnés par le calcul ab-initio sont dans la gamme attendue.

Il est donc maintenant possible de déterminer le paramètre d’étalement  $S$  pour le système cuivre/mercure à 0 K (équation 5.3), déduit des calculs DFT-LDA. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 5.15.

Le signe positif du paramètre d’étalement, pour chacune des trois orientations étudiées, traduit une situation de mouillage total. Par ailleurs, le paramètre  $S$  est largement positif pour les trois orientations ; si de nouveaux calculs produisaient des énergies d’interface  $\gamma_{SL}$  plus faibles (puisque les valeurs que nous avons déterminées sont à considérer comme des bornes supérieures), il y aurait donc une marge importante avant que le paramètre  $S$  devienne négatif. Les calculs ab-initio nous permettent donc de retrouver la tendance au mouillage total observée expérimentalement pour le système cuivre/mercure.

Par ailleurs, le bon accord des valeurs de  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{LV}$  entre le calcul et les expériences, couplé avec la prédiction du mouillage total, nous laissent penser que les valeurs de  $\gamma_{SL}$  déterminées par calcul sont proches des valeurs réelles.

Le prochain chapitre est une étude directe de la fragilisation du cuivre par le mercure liquide, selon différents points de vue. En particulier, les valeurs de  $\gamma_{SV}$  et de  $\gamma_{SL}$  déterminées dans ce chapitre seront utilisées dans les modèles énergétiques de la FML.

## Bibliographie

---

- [1] J-M. Bomont, J-L. Bretonnet, D.J. Gonzalez, and L.E. Gonzalez. *Phys. Rev. B*, 79 :144202, (2009).
- [2] S.K. Bose. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11 :4597, (1999).
- [3] L. Calderin, L. E. Gonzalez, and D. J. Gonzallez. *Journal of Chemical Physics*, 130 :194505, (2009).
- [4] W.A. Curtin. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1228–1231, (1987).
- [5] P-G. de Gennes. *Reviews on Modern Physics*, 57, (1985).
- [6] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, (2005).
- [7] R.M. Digilov. *Surface Science*, 555 :68–74, (2004).
- [8] S.E. Donnelly, R.C. Birtcher, C.W. Allen, I. Morrison, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, and U. Dahmen. *Science*, 296 :507–510, (2002).
- [9] P.A. Dowben, Y.J. Kime, C.W. Hutchings, W. Li, and G. Vidali. *Surface Science*, 230 :113–122, (1990).
- [10] M. Erol, N. Marasli, K. Keslioglu, and M. Gündüz. *Scripta Materialia*, 51 :131–136, (2004).
- [11] L. Felberbaum. *Microstructure and Embrittlement od Leaded Copper Alloys*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2005).
- [12] P. Geysersmans, D. Gorse, and V. Pontikis. *Journal of Chemical Physics*, 113, 15 :6382, (2000).
- [13] A. Hashibon, J. Adler, M.W. Finnis, and W.D. Kaplan. *Interface Science*, 9 :175–181, (2001).
- [14] E. D. Hondros and M. McLean. *La structure et les propriétés des surfaces solides*, 187 :219, (1970).
- [15] W.J. Huisman, J.F. Peters, M.J. Zwanenburg, S.A. de Vries, T.E. Derry, D. Abernathy, and J.F. van der Veen. *Nature*, 390 :379–381, (1997).
- [16] K.D. Humfeld, S. Garoff, and P. Wynblatt. *Langmuir*, 20 :2726–2729, (2004).
- [17] M. Inui, X. Hong, and K. Tamura. *Phys. Rev. B*, 68 :094108, (2003).
- [18] E. Johnson. *Science*, 296 :477–478, (2002).
- [19] D.R.H. Jones. *Phil. Mag.*, 27 :569, (1973).
- [20] D.R.H. Jones. *Journal of Materials Science*, 9 :1–17, (1974).
- [21] R. Kaplow, S.L. Strong, and B.L. Averbach. *Phys. Rev.*, 138 :A1336, (1965).

- 
- [22] K. Keslioglu, M. Gündüz, H. Kaya, and E. Cadirli. *Materials Letters*, 58 :3067–3073, (2004).
- [23] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 55, 12 :7539, (1997).
- [24] G. Kresse and J. Hafner. *Physical Review B*, 55 :7539, (1997).
- [25] G. Lang. *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th edition. CRC press, Cleveland, (1977).
- [26] W.J. Ma, J.R. Banavar, and J.A. Koplik. *J. chem. Phys.*, 97 :485–493, (1992).
- [27] O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan, and M. Deutsch. *Physical Review Letters*, 74 :4444–4447, (1995).
- [28] A.H. Maitland and G.A. Chadwick. *Philosophical Magazine*, 162 :1305, (1969).
- [29] N. Marash, S. Akbulut, Y. Ocak, K. Keslioglu, U. Büyük, H. Kaya, and E. Cadirli. *Journal of Physics Condensed Matter*, 19 :506102, (2007).
- [30] M. McLean. *Acta Metallurgica*, 19 :387–393, (1971).
- [31] A. R. Miedema and R. Boom. *Sonderdruck aus Zeitschrift für Metallkunde*, 69 :183–190, (1978).
- [32] W.E. Mc Mullen and D.W. Oxtoby. *J. chem. Phys.*, 88 :4146–4156, (1987).
- [33] J. Neugebauer and M. Scheffler. *Physical Review B*, 46 :16067, (1992).
- [34] H. Nichols and W. Rostoker. *Acta Metallurgica*, 9 :504, (1961).
- [35] M. J. Regan, E. H. Kawamoto, S. Lee, P. S. Pershan, N. Maskil, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, and L. E. Berman. *Physical Review Letters*, 75 :2498–2501, (1995).
- [36] S.A. Rice, D. Guidotti, H.L. Lemberg, W.C. Murphy, and A.N. Bloch. *Advances in Chemical Physics XXVII*. Wiley, New York, (1974).
- [37] J.R. Sambles. *Proc. R. Soc. A*, 324 :339, (1971).
- [38] C. Sarpe-Tudoran, B. Fricke, J. Anton, and V. Persina. *Journal of Chemical Physics*, 126 :174702, (2007).
- [39] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory : A Practical Introduction*. Wiley, (2009).
- [40] J.H. Sikkenk, J.O. Indekeu, J.M van Leeuwen, and E.O. Vossnack. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :98–101, (1987).
- [41] J.A. Steckel. *Phys. Rev. B*, 77 :115412, (2008).
- [42] K. Tamura and S. Hosokawa. *Physical Review B*, 58 :9030, (1998).
- [43] E. A. Wood. *J. Appl. Phys.*, 35 :1306–1312, (1964).



## CHAPITRE

# 6

# LES JOINTS $\Sigma 3$ ET LA FML : CALCULS

## Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>177</b>
<b>6.2</b>	<b>Géométrie des joints <math>\Sigma 3</math> et <math>\Sigma 5</math> et détails de calculs</b>	<b>180</b>
6.2.1	Modélisation d'un joint de grains	180
6.2.1.1	Méthode numérique	180
6.2.1.2	Le modèle CSL	180
6.2.2	Structure du joint $\Sigma 3(111) < 110 > 70, 52^\circ$	181
6.2.3	Structure du joint $\Sigma 5(012) < 100 > 36.87^\circ$	182
6.2.4	Caractéristiques des joints de grains	184
6.2.4.1	Énergétique du joint de grains	184
6.2.4.2	Énergie de rupture	185
6.2.4.3	Géométrie et expansion du joint de grains	185
<b>6.3</b>	<b>Étude de la ségrégation dans les joints <math>\Sigma 3</math> et <math>\Sigma 5</math></b>	<b>188</b>
6.3.1	Énergétique de la ségrégation	188
6.3.1.1	Energie de ségrégation	188
6.3.1.2	Dépendance de $E_{seg}$ à la concentration en mercure dans le joint $C_{jdg}^{Hg}$	190
6.3.1.3	Concentration du joint en mercure : modèle de McLean	192
6.3.2	Les effets énergétiques de la ségrégation aux joints de grains	194
6.3.2.1	Variation de $\gamma_{jdg}$	194
6.3.2.2	Énergie de rupture et ségrégation : modèle de Rice et Wang	197
6.3.3	Les effets structurels de la ségrégation aux joints de grains	200
6.3.3.1	Structure du joint	200
6.3.3.2	Densité de charge électronique	202
<b>6.4</b>	<b>Mouillage aux joints de grains</b>	<b>206</b>
<b>6.5</b>	<b>Tests de traction ab-initio</b>	<b>210</b>
6.5.1	Introduction	210
6.5.2	Description de la cellule de calcul	212



6.5.3	Résultats	213
6.5.3.1	Courbes de traction	213
6.5.3.2	Densité de charge électronique	218
6.6	Conclusions	220
	Bibliographie	221

---

Dans le chapitre 3, nous avons montré expérimentalement que les joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$  dans le cuivre sont moins sensibles à la fragilisation par le mercure liquide que les joints de grains généraux. Afin de comprendre les raisons fondamentales de ce comportement particulier des joints  $\Sigma 3$  vis à vis de la FML, nous présentons dans ce chapitre divers approches et diverses modélisations par calcul ab-initio susceptibles d'apporter des éléments de réponse. Pour un couple métal solide/métal liquide donné, il est généralement difficile d'attribuer la responsabilité de la fragilisation à un mécanisme en particulier. D'après nos expériences, pour le système cuivre/mercure, il existe cependant un fait qui permet d'orienter les modélisations. Dans le cas du cuivre, la fragilisation par le mercure liquide entraîne le passage d'un mode de rupture ductile *transgranulaire* à un mode fragile *intergranulaire*. La compréhension du phénomène de FML doit donc passer par la modélisation des joints de grains, qui semblent être le point de départ du phénomène.

Les calculs ab-initio peuvent permettre, par exemple, de déterminer l'influence de la présence d'un atome étranger dans un joint de grains sur la structure ou l'énergie du joint, sur la répartition des électrons (et donc des liaisons atomiques), ou encore de déterminer des grandeurs thermodynamiques visant à évaluer si la présence de l'impureté induit ou non une force motrice propice à la décohésion du joint.

Comme aucun scénario n'est a priori à privilégier ou à écarter dans le phénomène de fragilisation du cuivre par le mercure liquide, nous pouvons envisager n'importe quel processus menant à la dégradation des propriétés mécaniques du cuivre, depuis les phénomènes de transport des atomes de mercure dans les joints de grains du cuivre, jusqu'à la décohésion des joints.

## 6.1 Introduction

---

Le joint de grains  $\Sigma 3$  est géométriquement caractérisé par une haute symétrie et une forte périodicité (figure 6.4), ainsi qu'une forte coïncidence entre les deux grains. Ces propriétés ont pour conséquence directe que toute l'information nécessaire à la définition géométrique du joint de grains peut être contenue dans une cellule primitive de faibles dimensions.

Par définition, un joint de grains général est un joint de grains ne présentant pas ou peu de symétries ni de coïncidences particulières entre les deux grains. En raison des conditions aux limites périodiques ainsi que de la taille des systèmes modélisés à l'heure actuelle, de tels joints de grains ne sont pas modélisables par calcul DFT.

Un fait expérimental permet néanmoins de relativiser ce constat. Outre le joint de grains  $\Sigma 3$ , il n'a jamais été observé que les joints de grains issus du modèle CSL, même pour  $N$  très petit, présentaient des propriétés (énergies, ségrégation, résistance à la rupture,...) différentes des joints de grains généraux, contrairement à ce que pouvait laisser penser leur structure particulière ([1]). D'après ces observations, bien que contraint par les exigences du calcul ab-initio, le choix d'un joint de grains issus du modèle CSL en substitut d'un joint de grains

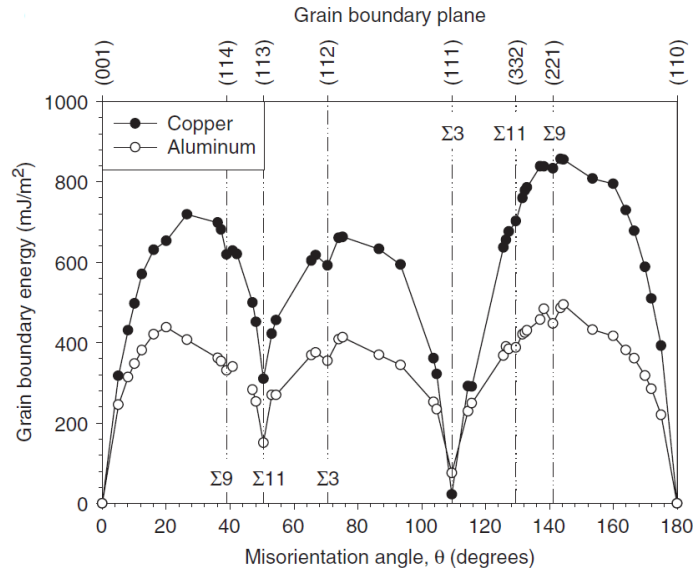


FIGURE 6.1 – Energie du joint de grains en fonction de la désorientation autour des axes  $\langle 110 \rangle$  ([2]).

général est donc justifiable.

La problématique se réduit alors à déterminer un joint de grains  $\Sigma N$ , avec  $N$  suffisamment petit, mais représentatif d'un joint de grains général. Tous les joints  $\Sigma N$  étant caractérisés par de fortes symétries et coïncidences, nous avons tourné notre critère de sélection vers un critère purement énergétique, en choisissant de modéliser un joint de grains  $\Sigma N$  dont l'énergie  $\gamma_{\Sigma N}$  est plus proche de celles des joints de grains généraux dans le cuivre.

Les courbes présentées sur les figures 6.1 et 6.2 ([2]) représentent les énergies des joints de grains dans le cuivre (et l'aluminium) en fonction de la désorientation des deux grains autour des axes  $[100]$  et  $[110]$  respectivement. Ces courbes ont été obtenues par utilisation de la méthode *EAM* (*Embedded Atome Model*) à  $0K$ . On remarque que pour certaines orientations bien spécifiques, le joint de grains peut être décrit par le modèle CSL. La courbe présente de fortes variations dans les voisinages des plus faibles énergies (*cusp*). Globalement, l'énergie du joint varie de pratiquement  $0 J.m^{-2}$  pour le joint  $\Sigma 3$  (figure 6.1) à environ  $1 J.m^{-2}$ . En particulier, le joint de grains  $\Sigma 5(012)$  (figure 6.2), bien que présentant une importante coïncidence entre les deux grains, est caractérisé par une énergie  $\gamma_{\Sigma 5}$  proche de  $1 J.m^{-2}$ . Cette énergie est représentative des plus hautes énergies de joints de grains dans le cuivre, et en particulier des joints de grains généraux. Le joint  $\Sigma 5$ , en plus de son importante énergie, présente l'avantage d'être caractérisé par une forte coïncidence symétrie le rendant facilement modélisable (compte tenu des conditions aux limites périodiques).

Par ailleurs, ce joint de grains a déjà été observé par microscopie électronique en transmission ([3]) dans du cuivre pur, et avec une structure très proche de celle fixée par le modèle CSL. Compte tenu des propriétés énergétiques du joint  $\Sigma 5$ , proches de celles des joints de grains généraux, ainsi que de son existence avérée dans du cuivre pur, nous avons décidé de modéliser ce joint de grains comme représentant des joints de grains généraux, afin de comparer son comportement avec le joint  $\Sigma 3$ .

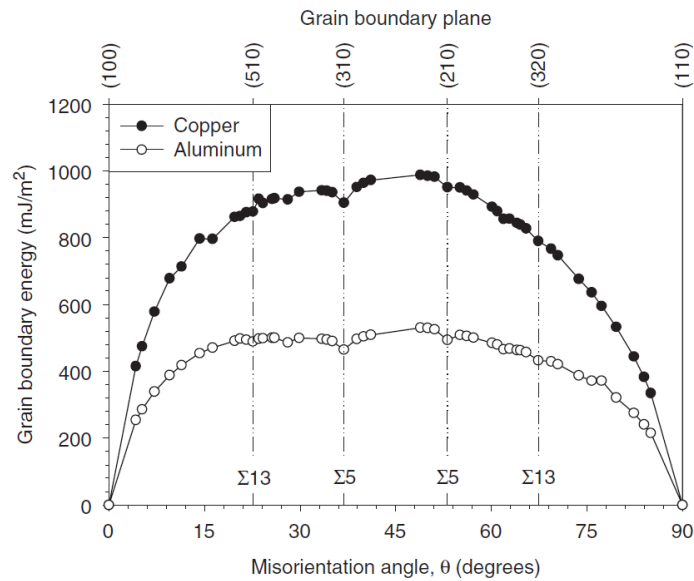


FIGURE 6.2 – Energie du joint de grains en fonction de la désorientation autour des axes  $\langle 001 \rangle$ .

Le but de ce chapitre est triple :

1. comprendre l'immunité des joints de grains  $\Sigma 3$  face à la fragilisation par le mercure liquide ;
2. comprendre les origines physiques de l'affaiblissement des joints de grains du cuivre dans le phénomène de FML ;
3. expliquer l'intensité de la fragilisation du cuivre par le mercure liquide observée dans le chapitre 2.

Ce chapitre présente donc les résultats de calculs concernant les propriétés des joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ . Plus particulièrement, après une description de leur géométrie et de leur énergétique, nous testerons leur comportement face à la ségrégation d'atomes de mercure, ou encore leur réponse mécanique, en présence ou non d'atomes de mercure. Finalement, nous appliquerons des modèles énergétiques de fragilisation à notre problème.

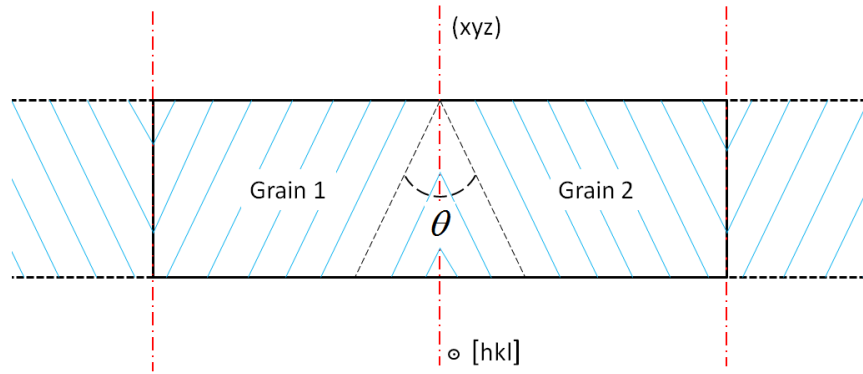


FIGURE 6.3 – Schéma général de la construction d'un joint de grains. La cellule primitive est représentée par les traits noirs continus; les traits noirs pointillés représentent la répétition de la cellule primitive dans la direction perpendiculaire au plan du joint. Les traits bleus symbolisent les plans atomiques de cuivre. La cellule est remplie de plans de cuivre orientés selon deux directions différentes symétriques par rapport au plan du joint de grains ( $xyz$ ). L'interface entre ces deux orientations de plans est le joint de grains et est noté en pointillés rouges sur la figure. La cellule primitive possède donc deux joints de grains, les deux aux extrémités étant en réalité un seul et même joint en vertu des conditions aux limites périodiques.

## 6.2 Géométrie des joints $\Sigma 3$ et $\Sigma 5$ et détails de calculs

### 6.2.1 Modélisation d'un joint de grains

#### 6.2.1.1 Méthode numérique

Dans cette première partie, afin de déterminer les propriétés des joints de grains, nous avons choisi d'utiliser des cellules de calculs totalement remplies d'atomes, ne présentant aucune partie vide et aucune surface libre. Ce choix autorise une relaxation totale de tous les atomes ainsi que du volume et de la structure de la cellule. En raison des conditions aux limites périodiques, chaque cellule contient donc deux joints de grains. Une représentation schématique des cellules utilisées est donnée en figure 6.3.

Nous avons modélisé un joint de grains  $\Sigma 3$  et un joint de grains  $\Sigma 5$ , dont les géométries seront précisément décrites dans les parties 6.2.2 et 6.2.3. Dans les deux cas, les atomes sont initialement disposés dans la cellule selon le modèle *CSL* (partie 6.2.1.2); deux représentations de ces géométries sont visibles sur les figures 6.4 et 6.5.

Tous les paramètres de calculs sont exposés dans l'annexe A. Les valeurs des kpoints seront données en même temps que la description géométrique de chaque joint de grains.

#### 6.2.1.2 Le modèle CSL

Un joint construit avec le modèle *CSL* (*Coincident Site Lattice*) peut être décrit par la donnée de cinq paramètres ou degrés de liberté :

- l'orientation du plan ( $xyz$ ) du joint qui constitue deux paramètres (sous forme d'un vecteur unitaire par exemple);

- l’axe de rotation  $[hkl]$  entre les deux grains, qui constitue également la donnée de deux paramètres (avec la relation  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 1$ );
- l’angle de la rotation  $\theta$  qui lie les deux grains.

Ces cinq paramètres permettent de décrire la structure d’un joint de grains dans l’approximation *continue*, c’est à dire sans prise en compte de la nature discrète du matériau à l’échelle atomique. Le joint peut alors être noté symboliquement  $\Sigma N(xyz)[hkl]\theta^\circ$ , où  $N$  est l’inverse du rapport des sites coïncidents sur les nombre de sites total.

Si l’on considère la nature discrète du matériau, on constate qu’il subsiste un dernier degré de liberté qui est la translation entre les deux grains. D’un point de vue énergétique, cette translation est très importante puisqu’elle détermine la proximité et les angles que forment les atomes dans le joint. Le seul moyen de déterminer cette translation est de calculer l’énergie du joint et de rechercher la translation pour laquelle cette énergie est minimale. Ne disposant pas de forme analytique de l’énergie du joint de grains en fonction de la translation entre les deux grains, l’étude revient alors à construire une cartographie de l’énergie du joint en fonction de la translation qui peut alors être décomposée en deux translations orthogonales. Dans notre étude, nous nous sommes seulement assurés que la position symétrique entre les deux grains (pas de translation du tout) était *localement* la configuration d’énergie la plus basse. Pour cela nous avons réalisé plusieurs calculs en déplaçant d’une petite quantité un grain par rapport à l’autre, dans diverses directions parallèles au plan du joint. Nous nous sommes assurés que chaque translation faisait invariablement augmenter l’énergie du joint. La position symétrique, sans translation, a donc été retenue pour les deux joints de grains.

### 6.2.2 Structure du joint $\Sigma 3(111) < 110 > 70, 52^\circ$

Par définition, le joint de grains  $\Sigma 3(111) < 110 > 70, 52^\circ$ , noté par la suite simplement  $\Sigma 3$ , est le joint de grains dont le plan est le plan (111) et dont les deux grains de part et d’autre de ce plan sont reliés par une rotation de  $70, 52^\circ$  autour de l’axe  $[1\bar{1}0]$ . Ce joint est caractérisé par une symétrie miroir par rapport au plan (111) et une forte coïncidence entre les deux grains, quantifiée par la valeur  $\Sigma = 3$ . C’est le joint de grains de plus forte coïncidence après les joints de grains de faibles désorientations  $\theta < 15^\circ$ , pour lesquels  $\Sigma = 1$  (ie coïncidence totale, mais distorsion du réseau périodique). La structure du joint  $\Sigma 3$  construite à partir du modèle CSL est montrée sur la figure 6.4.

La maille cubique à faces centrées du cuivre présente des périodicités d’ordre 4, 2 et 7 dans les directions  $[111]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[11\bar{2}]$ , respectivement. La géométrie de la cellule doit suivre cette périodicité (puisque la cellule ne présente aucun vide). Nous avons choisi une cellule représentant 4 périodes dans la direction  $[111]$ , 2 dans la direction  $[1\bar{1}0]$  et 2 dans la direction  $[11\bar{2}]$ , pour des dimensions initiales (hors relaxation) égales à environ  $24, 41\text{\AA} \times 4, 98\text{\AA} \times 8, 63\text{\AA}$ . Le choix de ces dimensions est important pour plusieurs raisons. Il faut inclure suffisamment de périodes dans la direction perpendiculaire au joint (direction  $[111]$ ) afin que les effets des deux joints de la cellule soient écrantés. Pour cela, on peut calculer l’énergie du joint de grains pour différentes longueurs de cellule (dans la direction  $[111]$ ) et vérifier qu’au delà

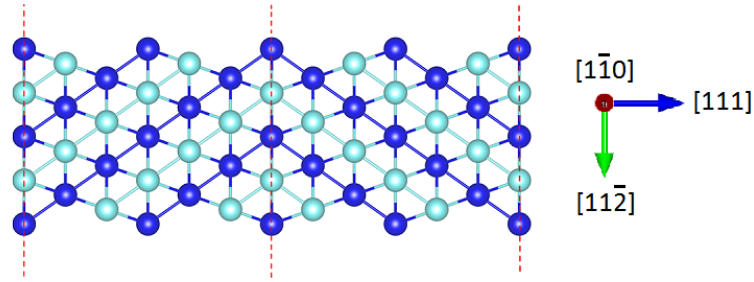


FIGURE 6.4 – Structure du joint  $\Sigma 3(111) < 110 > 70, 52^\circ$ . Les deux couleurs bleu clair et bleu foncé correspondent aux deux couches atomiques dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

d'un certain seuil, le résultat ne dépend plus de cette longueur et converge vers une valeur limite. Ici la distance séparant les deux joints est égale à la moitié de la longueur de la cellule dans la direction  $[111]$ , soit environ  $12,2\text{\AA}$ , ce qui est suffisant pour écranter les deux joints. Le nombre de kpoints utilisés dans les directions  $[111]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[11\bar{2}]$  sont  $1 \times 11 \times 7$  respectivement.

### 6.2.3 Structure du joint $\Sigma 5(012) < 100 > 36.87^\circ$

De la même façon que pour le joint  $\Sigma 3$ , le joint  $\Sigma 5(012) < 100 > 36.87^\circ$ , noté  $\Sigma 5$  dans la suite, est le joint défini par le plan  $(012)$  et une désorientation entre les deux grains de  $36.87^\circ$  autour de l'axe  $[100]$ . Sa structure est plus complexe que celle du  $\Sigma 3$  et on note en particulier qu'il est constitué de plusieurs sites atomiques non équivalents (voir la figure 6.10 pour plus de précisions). Sa structure donnée par le modèle CSL est présentée sur la figure 6.5.

La maille cubique à faces centrées présente des périodicités d'ordre 11 et 2 dans les directions  $[012]$  et  $[100]$ . La cellule choisie présente 5 périodes dans la direction  $[012]$ , 1 dans la direction  $[02\bar{1}]$  et 1 dans la direction  $[100]$ . Les dimensions initiales de la cellule sont approximativement  $36,37\text{\AA} \times 7,89\text{\AA} \times 3,53\text{\AA}$  dans les directions  $[012]$ ,  $[02\bar{1}]$  et  $[100]$  respectivement. La distance séparant les deux joints est environ  $18.2\text{\AA}$ .

Le nombre de Kpoints utilisés dans les directions  $[012]$ ,  $[02\bar{1}]$  et  $[100]$  sont  $1 \times 7 \times 16$  respectivement.

La figure 6.6, empruntée à [3], représente deux simulations d'imagerie électronique en transmission élaborée à partir de positions atomiques calculées pour le joint de grain  $\Sigma 5$  dans le cuivre. La première simulation est caractérisée par une symétrie miroir entre les deux grains par rapport au plan du joint, l'autre par une translation par rapport à la position définie par le modèle CSL. Ces deux configurations ont été déterminées comme énergétiquement stable dans le cuivre pur.

Une représentation des différents sites du joint  $\Sigma 5$  est présentée sur la figure 6.10.

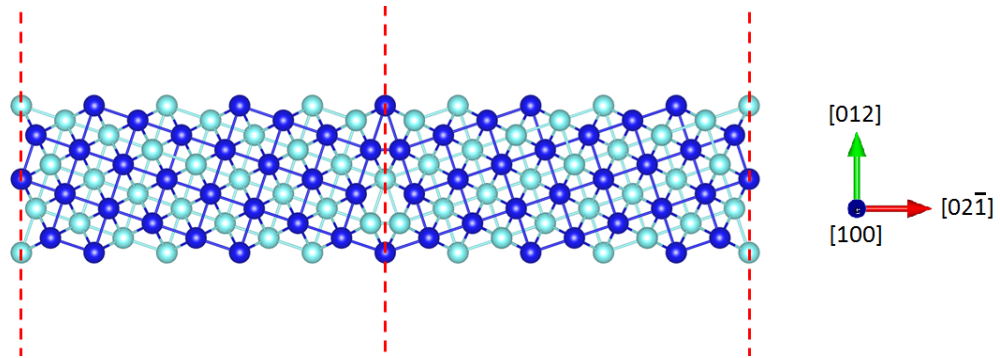


FIGURE 6.5 – Structure du joint  $\Sigma 5(012) \langle 100 \rangle 36.87^\circ$ . Les deux couleurs bleu clair et bleu foncé correspondent aux deux couches atomiques dans la direction  $[100]$ .

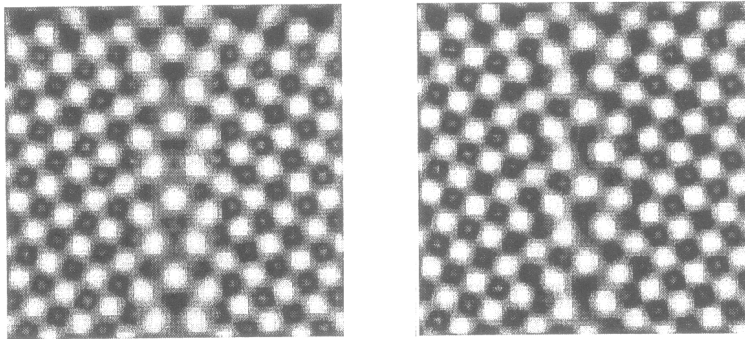


FIGURE 6.6 – Deux configurations du joint de grains  $\Sigma 5$ , l'un symétrique et l'autre avec une translation. Les zones blanches représentent les colonnes atomiques de cuivre et les zones noires sont des zones de vides. Images empruntées à [3].



### 6.2.4 Caractéristiques des joints de grains

Tous les résultats présentés ici ont été obtenus après relaxation totale des cellules. Les paramètres de calculs peuvent être trouvés dans l'annexe A.

#### 6.2.4.1 Énergétique du joint de grains

L'énergie (par unité de surface)  $\gamma_{jdg}$  d'un joint de grain représente le surplus d'énergie (par unité de surface) engendré par le remplacement d'une portion de cristal parfait par ce joint de grains, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs. Elle traduit directement le défaut d'arrangement que représente le joint par rapport au cristal parfait, et la modification du potentiel chimique des atomes du joint.

L'énergie d'un joint de grains est calculée comme la différence des énergies totales d'une cellule contenant le joint de grains,  $E_{jdg}$ , et d'une cellule de même structure et contenant le même nombre d'atomes, mais disposés selon la maille cristalline parfaite,  $E_{cri}$  :

$$\gamma_{jdg} = \frac{E_{cri} - E_{jdg}}{2S} \quad (6.1)$$

où  $S$  est la section de la cellule. Le facteur 2 provient du fait que les cellules contiennent deux joints de grains. Les résultats pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  sont présentés dans le tableau 6.1.

On remarque tout de suite une importante différence entre les deux joints de grains. L'énergie du  $\Sigma 5$ ,  $\gamma_{jdg} = 1,080 \text{ J.m}^{-2}$ , est plus de deux ordres de grandeur supérieure à celle du  $\Sigma 3$ ,  $\gamma_{jdg} = 1,080 \text{ J.m}^{-2}$ , qui est par ailleurs quasiment nulle. Cette très faible énergie du  $\Sigma 3$  s'explique par sa structure très proche du cristal (figure 6.4).

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs de la littérature. Pour le  $\Sigma 3$  on trouve :  $0,022 \text{ J.m}^{-2}$  obtenue par l'utilisation d'un potentiel EAM ([4]) dans [5],  $0,020 \text{ J.m}^{-2}$  obtenue avec l'utilisation d'un potentiel semi-empirique ([6], [7]) dans [8]. Pour le  $\Sigma 5$ , on trouve  $\gamma_{jdg} = 0,996 \text{ J.m}^{-2}$  obtenue par dynamique moléculaire (à  $\simeq 0K$ ) dans [3].

Par ailleurs ([9]), afin de comparer valeurs expérimentales mesurées généralement à  $T \gg 0K$  et valeurs calculées généralement calculées à  $T \simeq 0K$ , la dépendance en température des joints de grains peut être approximativement évaluée par l'équation linéaire due à Murr ([10]) :

$$\gamma_{jdg}(T) = \gamma_{jdg}^0 + T \frac{\partial \gamma_{jdg}}{\partial T} = \gamma_{jdg}^0 - T S_{jdg} \quad (6.2)$$

où  $\gamma_{jdg}^0$  est l'énergie du joint de grains à  $T = 0K$ ,  $S_{jdg} = \frac{\partial \gamma_{jdg}}{\partial T}$  est l'entropie d'interface, et  $T$  est la température (en K). La valeur de  $S_{jdg}$  a été évaluée ([10]) à  $S_{jdg} = 0,1 \text{ mJ.m}^{-2}K^{-1}$  pour les joints de grains généraux et  $S_{jdg} = 0,02 \text{ mJ.m}^{-2}K^{-1}$  pour les joints de grains symétriques à forte coïncidence (typiquement les CSL). Compte tenu de cela, on voit que des différences de température de l'ordre de  $900K$  (la différence entre un calcul à  $0K$  et une expérience typique à  $T = 900K$ ) engendre des variations de  $\gamma_{jdg}$  de  $18 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Cette faible correction des effets de température justifie qu'il est possible de comparer de façon directe

	$\Sigma 3$	$\Sigma 5$
$\gamma_{jdg} (J.m^{-2})$	0,008	1,080
$E_{rup}^0 (J.m^{-2})$	3,26	3,32
$\delta (\%)$	-0,15	+125,7

TABLE 6.1 – Principales caractéristiques des joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  déterminées par DFT-LDA. Les termes  $\gamma_{jdg}$  et  $E_{rup}$  sont calculés en utilisant les équations 6.1 et 6.3 respectivement. L'expansion  $\delta$  des joints de grains est exprimée par rapport au cristal parfait, et normalisée par la distance réticulaire dans la direction [111] pour le joint  $\Sigma 3$  et [210] pour le joint  $\Sigma 5$ .

les résultats obtenus par calculs à  $T = 0K$  et ceux résultants d'expériences à température plus élevée. De plus, tous nos essais de fragilisation ont eu lieu à température ambiante, soit environ 300K. Les résultats énergétiques obtenus par calcul à 0K peuvent donc être comparés à nos résultats expérimentaux.

#### 6.2.4.2 Énergie de rupture

L'énergie de rupture (par unité de surface)  $E_{rup}^0$  d'un joint de grain est définie comme l'énergie nécessaire pour rompre le joint de grains et présenter deux surfaces libres. Par définition, elle est donc calculée de la façon suivante :

$$E_{rup}^0 = 2\gamma_{SV} - \gamma_{jdg} \quad (6.3)$$

où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie de surface dans l'orientation considérée, (111) pour le  $\Sigma 3$  et (210) pour le  $\Sigma 5$ . Nous rappelons que les énergies de surfaces  $\gamma_{SV}$  ont été calculées dans la section 5.3, les résultats pour les surfaces (111) et (210) sont présentés dans les tableaux 5.9 et 5.6, respectivement.

Les deux énergies de rupture sont positives, ce qui signifie que la présence du joint de grains est énergétiquement plus favorable que la présence de deux surfaces libres. Les énergies de rupture calculées pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  sont très proches ; Ceci est dû à une compensation entre la faible énergie du joint  $\Sigma 3$  et l'énergie de surface (111) qui est de  $0,6 J.m^{-2}$  supérieure à celle de l'orientation (210).

#### 6.2.4.3 Géométrie et expansion du joint de grains

D'un point de vue géométrique, on peut également caractériser un joint de grain relativement au cristal parfait selon la même orientation. On peut définir l'*expansion*  $\delta$  du joint de grains, définie comme la différence de longueur d'une cellule contenant le joint de grains et d'une cellule contenant du cristal parfait, divisée par la distance réticulaire dans la direction considérée. Les valeurs de  $\delta$  pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  figurent dans le tableau 6.1.

L'expansion est pratiquement nulle pour le  $\Sigma 3$ , avec environ  $-0,15\%$  de la distance réticulaire dans la direction [111] ; cela s'explique par la structure cristalline du joint qui est extrêmement

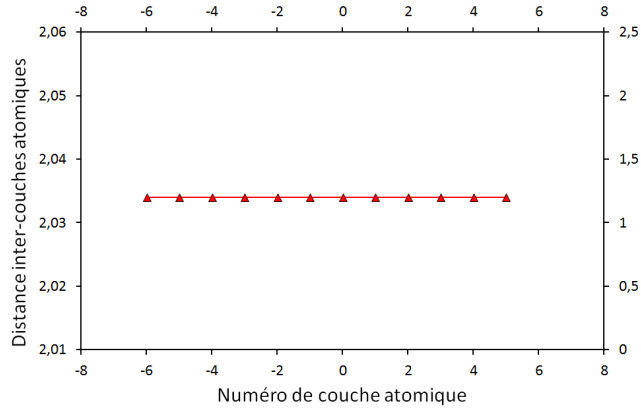


FIGURE 6.7 – Distances inter-couches atomiques dans la direction  $[111]$ , perpendiculaire au joint  $\Sigma 3$ .

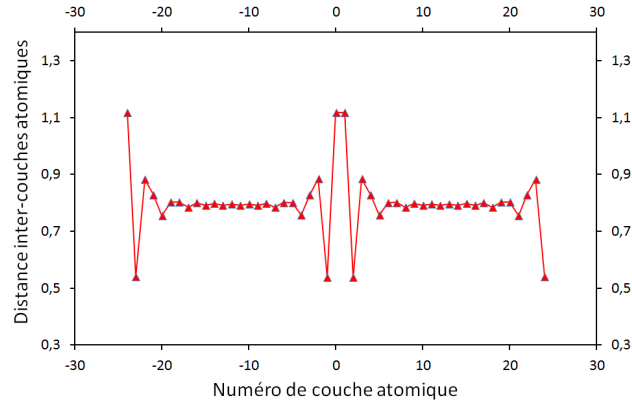
proche de la structure cristalline du cristal ; en particulier, le nombre de coordination du seul site atomique du joint est égal au nombre de coordination d'un atome présent dans le cristal. Ce résultat va donc dans le sens d'une très faible énergie pour le joint  $\Sigma 3$ .

L'expansion (selon la direction  $[210]$ ) due à la présence du joint  $\Sigma 5$  représente environ 125% de la distance réticulaire dans cette même direction. Nous avons donc ici une forte distorsion du réseau cristallin qui explique la haute énergie du joint  $\Sigma 5$ . D'un point de vue intuitif dans un premier temps, il peut sembler évident que cette dilatation de la cellule dans la direction  $[210]$  provient de la proximité des deux atomes de cuivre placés aux sites atomiques numéro 2 (voir la figure 6.10 pour la définition des sites). En effet, leur distance de séparation initiale prévue par le modèle CSL est de seulement  $1,6 \text{ \AA}$ , bien inférieure à la distance du premier voisin dans le cristal parfait ( $2,5 \text{ \AA}$ ). Ces deux atomes sont donc initialement en situation de compression. La forte force répulsive résultant de cet état de compression explique l'expansion de la cellule lors de la relaxation.

Cette approche peut être complétée en décomposant l'expansion de la cellule le long de l'axe  $[210]$  (et  $[111]$  pour le  $\Sigma 3$ ). Pour cela, nous calculons les distances  $d_{[111]}$  et  $d_{[210]}$  séparant deux plans atomiques successifs le long des axes  $[111]$  et  $[210]$  respectivement. Ces distances inter-atomiques sont représentées sur les graphiques 6.7 et 6.8. La couche atomique dans le plan du joint de grains est numérotée 0, puis les couches successives de part et d'autre de ce plan sont numérotées  $+n$  et  $-n$  (les couches  $+n$  et  $-n$  sont les deux couches symétriques par rapport au plan du joint).

Comme attendu, on remarque que le joint de grains  $\Sigma 3$  ne perturbe en rien les distances inter atomiques dans la direction  $[111]$ . La valeur  $d_{[111]}$  est constante est égale à la distance réticulaire dans la direction  $[111]$ ,  $d_{[111]} = 2,034 \text{ \AA}$ .

Le cas du  $\Sigma 5$  est plus complexe ; on remarque des oscillations à proximité du joint de grains. Ces oscillations sont la traduction d'une succession de compression/dilatation des couches atomiques par rapport à la distance réticulaire  $d_{[210]} = 0,788 \text{ \AA}$ . La couche immédiatement

FIGURE 6.8 – Distances inter-couches atomiques dans la direction  $[210]$ , perpendiculaire au joint  $\Sigma 5$ .

adjacente au joint, qui est la couche contenant le site atomique numéro 2 présenté sur la figure 6.10 et que nous suspicions d'être responsable de l'expansion de la cellule du fait de sa proximité avec son symétrique -2, est en effet largement repoussée du plan du joint (couche numéro 0). La distance entre la couche 0 et la couche 1 est d'environ  $1,12 \text{ \AA}$ , à comparer avec la valeur du cristal  $d_{[210]} = 0,788 \text{ \AA}$ , soit une augmentation d'environ 42%. Dans cette configuration, les deux atomes de cuivre présents aux sites 2 et -2 du joint voient leur distance de séparation passer de  $1,6 \text{ \AA}$  à  $2,24 \text{ \AA}$ . Une conséquence directe de cette expansion est la compression des deux couches suivantes, pour lesquelles les distances inter atomiques chutent à environ  $0,54 \text{ \AA}$ . En s'éloignant encore du joint, il persiste quelques oscillations qui disparaissent rapidement pour finalement retrouver la valeur de la distance réticulaire  $d_{[210]} = 0,788 \text{ \AA}$ .

Les structures (après relaxation) très différentes des joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  expliquent leur différence énergétique. Bien que symétrique et de forte coïncidence, le joint  $\Sigma 5(012) \langle 100 \rangle 36,87^\circ$  a une structure assez éloignée de celle du cristal, avec notamment des zones de compression et de dilatation à proximité du plan du joint. Ces perturbations expliquent son énergie relativement élevée. Le joint de grains  $\Sigma 3(111) \langle 110 \rangle 70,52^\circ$ , compte tenu de sa structure très proche de celle du cristal parfait, est caractérisé par une énergie et une expansion pratiquement nulles.

Les caractéristiques des joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  étant établies, nous abordons maintenant la ségrégation d'atomes de mercure dans ces derniers.

## 6.3 Étude de la ségrégation dans les joints $\Sigma 3$ et $\Sigma 5$

### 6.3.1 Énergétique de la ségrégation

#### 6.3.1.1 Energie de ségrégation

D'une manière générale, la ségrégation d'impuretés aux joints de grains joue un rôle fondamental dans tout phénomène faisant intervenir l'énergétique des joints de grains ([11]). Avant d'étudier l'influence que peut avoir une impureté sur un joint de grains donné, il est intéressant de savoir si sa présence dans le joint de grains est énergétiquement favorable. Il existe plusieurs manières pour un atome étranger de se déplacer dans un joint de grains. L'atome étranger peut y diffuser depuis l'extérieur, ou bien y ségréger lorsque ce dernier était déjà présent dans la maille cristalline du matériau. Dans cette étude, nous allons supposer que des atomes de mercures sont initialement présents en position substitutionnelle dans la maille cristalline du cuivre. Nous allons déterminer leur tendance à ségréger aux joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ .

Pour cela, le modèle classiquement utilisé est de considérer que la force motrice de la ségrégation dérive de la différence d'énergie entre la situation initiale où l'impureté se trouve dans le cristal, et la situation finale où l'impureté se trouve dans le joints de grains.

L'énergie de ségrégation (par atome)  $E_{seg}$  d'un atome A d'un milieu X vers un milieu Y est formellement définie comme la différence d'enthalpie de mélange de A dans X et dans Y :

$$E_{seg} = \Delta H_X^A - \Delta H_Y^A \quad (6.4)$$

D'un point de vue pratique, le calcul de l'énergie de ségrégation revient à différencier les énergies totales d'une cellule contenant le joint de grains ainsi qu'un atome de mercure dans le cristal d'une part,  $E_{Hg/cr}$ , et d'une cellule contenant le joint et un atome de mercure dans le joint d'autre part,  $E_{Hg/jdg}$  :

$$E_{seg} = \frac{E_{Hg/jdg} - E_{Hg/cr}}{N_{Hg}} \quad (6.5)$$

Compte tenu de la nature des cellules utilisées pour nos calculs (deux joints de grains par cellule), et dans un souci de symétrie, nous ferons systématiquement ségréger un atome de mercure dans chaque joint.

L'énergie de ségrégation ne dépend théoriquement pas de la position initiale de l'impureté dans le cristal puisque tous les sites sont équivalents, à condition d'être suffisamment éloigné du joint. À l'inverse, l'énergie de ségrégation dépend de la position finale dans le joint. Ljoint  $\Sigma 3$  est l'exception, tous ses sites atomiques sont équivalents et il n'existe donc formellement qu'un seul site de ségrégation. Le cas du  $\Sigma 5$  est plus complexe (figure 6.10) ; il existe quatre sites non-équivalents ; un seul est dans le plan du joint, les autres sont dans les trois couches successives. Les sites étudiés sont numérotés de 1 à 4. Par symétrie par rapport au plan du

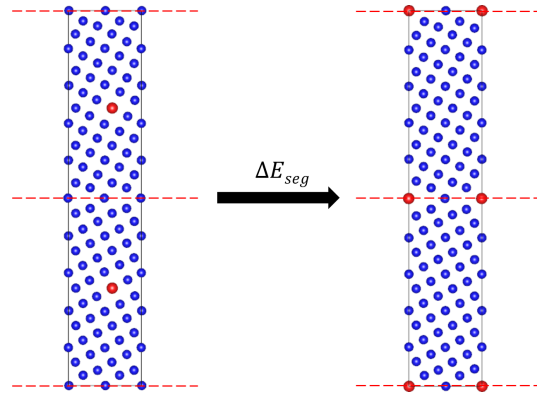


FIGURE 6.9 – Schéma illustrant le calcul de l'énergie de ségrégation d'un atome de mercure dans le joint  $\Sigma 3$ . Les atomes rouges sont les atomes de mercure, initialement dans le cristal de cuivre puis dans le joint de grains.

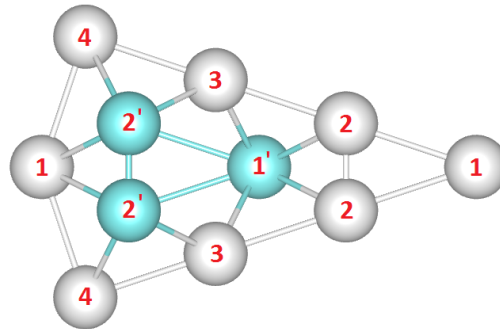


FIGURE 6.10 – Les quatre différents sites de ségrégation dans un  $\Sigma 5$ . Tous les sites comportant le même numéro sont équivalents.

joint, tous les sites comportant le même numéro sont équivalents.

Les énergies de ségrégation d'un atome de mercure dans le joint  $\Sigma 3$  et les différents sites du joint  $\Sigma 5$ , calculées avec l'expression 6.5, sont présentés dans le tableau 6.2 sous la notation  $E_{seg}(Hg)$ . Une énergie de ségrégation négative signifie donc qu'il est favorable énergétiquement pour un atome de mercure de ségréger dans le joint de grains.

On remarque de fortes variations de  $E_{seg}(Hg)$  selon le site de ségrégation dans le joint  $\Sigma 5$ , allant de  $-0,13 \text{ eV/at}$  à presque  $-0,9 \text{ eV/at}$  pour les sites 4 et 1 respectivement. Le site 1 est donc le site le plus favorable pour la ségrégation d'un atome de mercure, avec une énergie de ségrégation à peu près égale à l'énergie de liaison du mercure calculée en phase liquide. Le site 3 a une énergie de ségrégation assez élevée, quoique bien inférieure à celle du site 1. Le site 2 présente une énergie de ségrégation encore inférieure.

Le cas du joint  $\Sigma 3$  est totalement différent. Le seul site d'adsorption exhibe une énergie de ségrégation négative mais pratiquement nulle ( $-0,03 \text{ eV/at}$ ). Le gain énergétique à déplacer un atome de mercure de la maille cristalline du cuivre dans un joint  $\Sigma 3$ , ainsi que la force motrice qui en résulte, sont donc très faibles. Le flux  $J$  des atomes de mercure peut être

	site	$E_{seg}(Hg)$ (eV/at)	$\delta/\delta_0^{jdg}$ (%)	$\Delta H_{jdg}^{Hg}$ (eV/at)	$\gamma_{jdg}(Hg)$ ( $J.m^{-2}$ )
$\Sigma 3$	1	-0,03	+1	+0,67	0,25
$\Sigma 5$	1	-0,87	+42	-0,26	0,93
	2	-0,30	+65	+0,31	1,26
	3	-0,53	+10	+0,09	1,13
	4	-0,13	+24	+0,48	1,36

TABLE 6.2 – Energies ( $E_{seg}(Hg)$ ) de ségrégation d’un atome de mercure dans le joint  $\Sigma 3$  (unique site) et les différents sites du joint  $\Sigma 5$ . L’expansion  $\delta/\delta_0$  est calculée relativement à la cellule contenant le joint de grains sans impureté.

défini par la relation suivante :

$$J = -D\nabla\mu \quad (6.6)$$

où  $D$  est un coefficient de diffusion et  $\nabla\mu$  le gradient de potentiel chimique entre l’état initial et l’état final. La faible valeur de l’énergie de ségrégation signifie que le potentiel chimique d’un atome de mercure est pratiquement le même dans le cristal de cuivre que dans un joint de grains  $\Sigma 3$ . Le flux d’atomes de mercure, d’après l’équation hors équilibre 6.6, est donc proche de zéro.

On peut en conclure que la ségrégation d’atomes de mercure dans un joint  $\Sigma 3$  est quasiment nulle, si non nulle.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans [12], où la ségrégation d’atomes de bismuth dans des bicristaux de cuivre est étudiée expérimentalement. Une forte ségrégation des atomes de bismuth est observée dans les joints  $\Sigma 5$ , avec une énergie de ségrégation comprise entre  $-0,8$  et  $-1,0$  eV/at, alors qu’aucune ségrégation n’a pu être détectée dans les joints symétriques  $\Sigma 3$ . Nos données obtenues pour des atomes de mercure reflètent exactement les mêmes tendances et les mêmes ordres de grandeurs.

Il est également possible que l’énergie de ségrégation dépende de la contrainte appliquée au matériau. Une forte dépendance a été mesurée, dès  $40$  MPa, dans le cas de la ségrégation d’atomes de phosphore dans un acier chromé ([13]). Nous n’avons cependant effectué aucun calcul sur ce point.

### 6.3.1.2 Dépendance de $E_{seg}$ à la concentration en mercure dans le joint $\mathcal{C}_{jdg}^{Hg}$

L’énergie de ségrégation dépend également de la concentration (ou densité) d’atomes de mercure  $\mathcal{C}_{jdg}$  présents dans le joint. On s’attend généralement à ce qu’elle augmente lorsque la densité augmente, en raison d’interaction attractive entre atomes ségrégés. Cette interaction peut également devenir répulsive pour des concentrations trop importantes pour lesquelles les distances entre atomes ségrégés deviennent trop faibles. Une telle étude a été menée expérimentalement pour le système cuivre/bismuth ([12]). Il est observé une augmentation de l’énergie de ségrégation lors de l’augmentation de la densité d’atomes de bismuth dans un

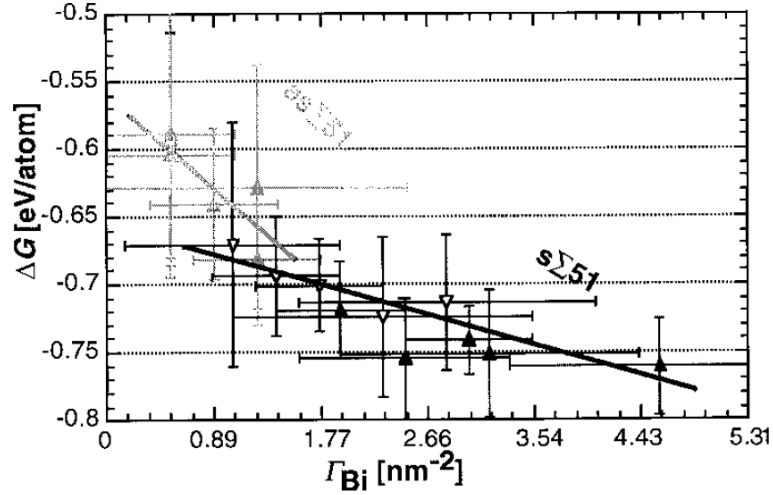


FIGURE 6.11 – Energie de ségrégation d’atomes de bismuth dans un joint de grains  $\Sigma 51$  de cuivre en fonction de la densité de bismuth dans le joint. Courbe empruntée à [12]

joint de grains  $\Sigma 51$  (figure 6.11).

Compte tenu des conditions aux limites périodiques ainsi que des dimensions des cellules utilisées pour cette étude, la densité d’atomes de mercure ne peut prendre que quelques valeurs discrètes. Plus quantitativement, les concentrations *minimales* que nous puissions modéliser sont engendrées par l’ajout d’un unique atome de mercure dans le joint et correspondent à des concentrations de  $2,3 \text{at.nm}^{-2}$  et  $3,6 \text{at.nm}^{-2}$  pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  respectivement. L’ajout d’un deuxième atome dans les joints double cette concentration pour atteindre la concentration maximale que nous ayons pu modéliser dans cette étude (tableau 6.3). Les concentrations modélisées sont de l’ordre de grandeur des concentrations observées dans le système cuivre/bismuth ([12]).

Nous avons déterminé l’énergie de ségrégation  $E_{seg}(2Hg)$  d’un atome de mercure alors qu’un autre atome de mercure se trouve préalablement dans le joint. Cette valeur correspond à l’énergie de ségrégation pour des concentrations égales à  $2,3 \text{at.nm}^{-2}$  et  $3,6 \text{at.nm}^{-2}$  pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  respectivement. Ces énergies de ségrégation sont présentées dans le tableau 6.4, et sont calculées selon la formule suivante :

$$E_{seg}(2Hg) = \frac{E_{Hg/jdg}(2Hg) - E_{Hg/cr}(2Hg)}{N_{Hg}} \quad (6.7)$$

où  $E_{Hg/jdg}(2Hg)$  est l’énergie totale de la cellule contenant deux atomes de mercure dans le joints, et  $E_{Hg/cr}(2Hg)$  est l’énergie totale de la cellule contenant un atome de mercure dans le joint et un dans le cristal. Cette situation est représentée pour le joint  $\Sigma 3$  sur la figure 6.12.

Dans le cas du joint  $\Sigma 3$  une seule situations est à considérer (tous les sites sont équivalents). Dans ce cas, la ségrégation d’un second atome de mercure est énergétiquement défavorable (énergie de ségrégation positive). Dans ce cas, la concentration croissante en atomes de mercure bloque la ségrégation.



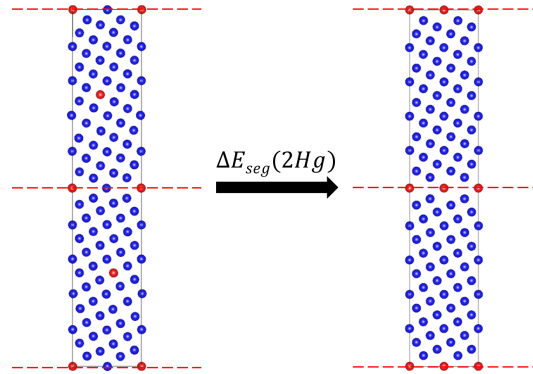


FIGURE 6.12 – Schéma illustrant le calcul de l'énergie de ségrégation d'un atome de mercure dans le joint  $\Sigma 3$  contenant déjà un autre atome de mercure. Les atomes rouges sont les atomes de mercure, initialement dans le cristal de cuivre puis dans le joint de grains.

Pour le  $\Sigma 5$ , il existe un nombre beaucoup plus important de configurations à explorer. Si l'on se reporte à la figure 6.10, on constate qu'il n'est pas équivalent de placer un atome de mercure sur le site 1 et un autre sur le site 2, et un atome de mercure sur le site 1 et l'autre sur le site 2', par exemple. Bien que les sites 2 et 2' soient parfaitement équivalents géométriquement, le choix arbitraire de placer un atome de mercure sur le site 1 engendre une brisure de symétrie qui dissocie alors les deux sites auparavant équivalent 2 et 2'.

Le nombre de combinaisons pour placer un atome de mercure sur un site N et un autre sur un site M (les deux atomes appartiennent donc à la même couche atomique) est égal au coefficient binomial  $\mathcal{C}_4^2 = 6$ , alors que le nombre de combinaisons pour placer un atome de mercure sur un site N et un autre sur un site M' (les deux atomes ne sont pas sur la même couche atomique) est égale à  $4! = 24$  possibilités. On comptabilise donc au total 30 possibilités. Afin de réduire ce nombre, et compte tenu du fait que l'énergie de ségrégation d'un atome de mercure au site 1 est largement supérieure aux autres sites, nous n'avons considéré que le cas où un atome de mercure était déjà présent dans le joint au site 1, réduisant ainsi à  $\mathcal{C}_7^1 = 7$  le nombre de combinaisons possibles.

Les sept valeurs de  $E_{seg}(2Hg)$  pour le joint  $\Sigma 5$  sont également présentées dans le tableau 6.4. Si nous comparons ces valeurs avec les valeurs des énergies de ségrégation pour des concentrations nulles (tableau 6.2), nous remarquons une augmentation (en valeur absolue) de l'énergie de ségrégation pour tous les sites à part le site 3, pour lequel l'énergie de ségrégation passe de  $-0,53 eV/at$  à  $-0,43 eV/at$ .

Dans le cas du joint  $\Sigma 5$ , la présence d'un atome de mercure au site 1 favorise donc la ségrégation aux autres sites.

### 6.3.1.3 Concentration du joint en mercure : modèle de McLean

Connaissant l'énergie de ségrégation, ainsi que la concentration d'impuretés dans le cristal, le modèle de McLean ([14]) permet de calculer la concentration d'une impureté dans un joint

	$\Sigma 3(Hg)$	$\Sigma 3(2Hg)$	$\Sigma 5(Hg)$	$\Sigma 5(2Hg)$
$C_{jdg}$ ( $at.nm^{-2}$ )	2,3	4,6	3,6	7,2

TABLE 6.3 – Concentration en atomes de mercure dans les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  correspondant à l'ajout d'un ( $\Sigma i(Hg)$ ) et de deux ( $\Sigma i(2Hg)$ ) atomes de mercure dans le joint. La concentration  $C_{jdg}^H$  est exprimée soit en  $at.nm^{-2}$ , soit sans unité, ce qui correspond au rapport du nombre d'atomes de mercure sur le nombre total de sites disponibles dans la couche atomique considérée.

	site	$E_{seg}(2Hg)$ (eV/at)	$\delta/\delta_0^{jdg}(2Hg)$ (%)	$\Delta H_{jdg}^{2Hg}$ (eV/at)	$\gamma_{jdg}(2Hg)$ ( $J.m^{-2}$ )
$\Sigma 3$	1	+0,17	+5	+0,78	0,54
$\Sigma 5$	1'	-0,99	+4	-0,44	0,68
	2	-0,34	+60	+0,21	1,05
	3	-0,43	+12	+0,13	1,00
	4	-0,16	+32	+0,60	1,28
	2'	-0,23	+54	+0,33	1,12
	3'	-0,30	+31	+0,45	1,19
	4'	-0,25	+39	+0,51	1,22

TABLE 6.4 – Énergies de ségrégation ( $E_{seg}(2Hg)$ ) d'un atome de mercure alors qu'un autre atome de mercure est déjà présent dans le joint, calculée avec la relation 6.7. La configuration étudiée pour le joint  $\Sigma 3$  est unique. Toutes les configurations étudiées ici pour le joint  $\Sigma 5$  sont basées sur l'ajout d'un second atome de mercure au site indiqué sachant qu'un premier atome est déjà présent au site 1.

de grains, à température fixée. L'équation 6.8, qui décrit ce modèle, est appelée équation de McLean.

$$\frac{C_{jdg}}{1 - C_{jdg}} = C_{cri} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6.8)$$

On peut exprimer 6.8 sous une forme plus commode afin de connaître l'évolution de  $C_{jdg}$  en fonction de l'énergie de ségrégation :

$$C_{jdg} = \frac{C_{cri} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{1 + C_{cri} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (6.9)$$

Nous avons déterminé à quelle concentration dans le joint de grains  $\Sigma 5$  correspondait les énergies de ségrégation obtenues pour les atomes de mercure. Pour cela nous avons tracé  $C_{jdg} = f(-E)$ . La température a été fixée à  $T = 300 K$  (température des essais de FML que nous avons réalisés).

Cependant, ne disposant d'aucune mesure de  $C_{cri}$ , nous avons déterminé l'évolution de  $C_{jdg}$  pour quatre concentrations  $C_{cri}$  différentes, supposant que le mercure est miscible dans le cuivre. Nous avons choisi  $C_{cri} = 10^{-5} ppm$ ,  $C_{cri} = 10^{-2} ppm$ ,  $C_{cri} = 0,1 ppm$  et  $C_{cri} = 1 ppm$ , afin de recouvrir une large gamme de concentrations. Les courbes représentatives de  $C_{jdg} = f(-E)$  sont présentées sur la figure 6.13.

On constate que pour des énergies de ségrégation supérieures (en valeur absolue) à  $-0,80 eV/at$ , la concentration dans le joint de grains et pratiquement égale à 1 pour toutes les

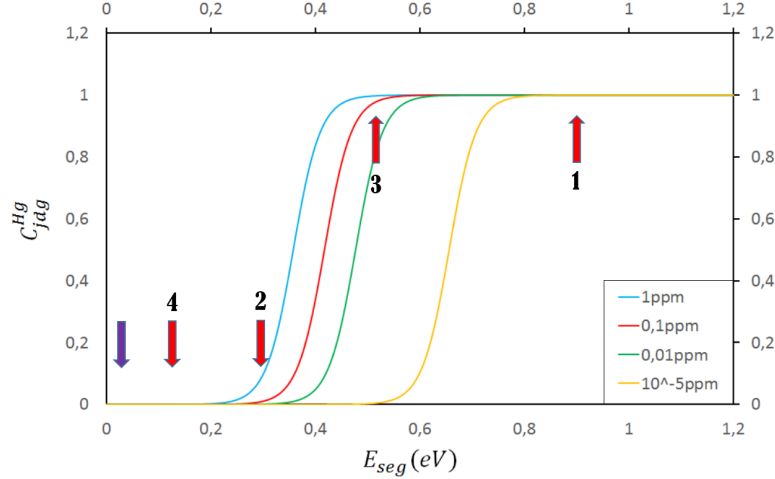


FIGURE 6.13 – Courbes de  $C_{jdg}$  en fonction de  $E = E_{seg}$  pour quatre valeurs de  $C_{cri}$ , et pour  $T = 300K$ . Les flèches rouges numérotées indiquent le positionnement des énergies de ségrégation des quatre sites du joint  $\Sigma 5$ , et la flèche bleu indique l'unique site de ségrégation du joint  $\Sigma 3$ .

concentrations dans le cristal étudiées, ce qui correspond à une monocouche d'atomes de mercure. Ces concentrations sont atteintes pour les sites 1 et 1'; d'après le modèle de McLean, on observe donc un remplissage total de ces sites.

Les sites 2 et 4 présentent des énergies de ségrégation pour lesquelles le modèle de McLean prédit une concentration dans le joint pratiquement égale à 0 pour toutes les concentrations cristallines étudiées. À partir de  $10^{-2} ppm$ , le site 3 est caractérisé par des concentrations supérieures à 0,5, soit le remplissage d'un seul des deux sites 3 et 3'.

L'énergétique de la ségrégation indique qu'aucun atome de mercure ne ségrège dans le joint  $\Sigma 3$ , avec une concentration proche de 0 pour l'énergie de ségrégation calculée de  $-0,03 eV/at$ .

Dans la suite de ce chapitre, nous allons cependant continuer de considérer la ségrégation d'atomes de mercure pour des configurations moins favorables énergétiquement. L'intérêt d'une telle démarche est de montrer que le calcul ab-initio indique que les effets observés expérimentalement (immunité des joints  $\Sigma 3$  à la FML par le mercure liquide) sont bien pilotés par des problèmes de ségrégation. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

Les effets de la ségrégation d'atomes étrangers sur l'énergétique, la structure, et la densité de charge électroniques d'un joint de grains sont nombreux. Nous les passons en revue.

## 6.3.2 Les effets énergétiques de la ségrégation aux joints de grains

### 6.3.2.1 Variation de $\gamma_{jdg}$

Le premier effet que nous considérons ici est la variation de l'énergie du joint de grains. Pour calculer cette variation nous devons déterminer l'enthalpie de mélange d'un atome de mercure dans le joint de grains considéré,  $\Delta H_{jdg}^{Hg}$ .

Pour calculer  $\Delta H_{jdg}^{Hg}$ , nous considérons les deux cellules suivantes. L'une contient  $N$  atomes

de cuivre, disposés de façon former un joint de grains, et dont l'énergie totale est notée  $E_{jdg}$ . La deuxième cellule est identique à la première, mais nous substituons un atome de cuivre du joint de grains par un atome de mercure, et son énergie totale est notée  $E_{jdg}^{Hg}$ . L'enthalpie de mélange d'un atome de mercure dans le joint de grains se calcul alors avec la formule suivante :

$$\Delta H_{jdg}^{Hg} = E_{jdg}^{Hg} - (E_{jdg} - \mu_{Cu}^{jdg} + \mu_{Hg}) \quad (6.10)$$

où  $\mu_{Cu}^{jdg}$  est le potentiel chimique d'un atome de cuivre *dans* le joint de grains. Maintenant, décomposons les énergies totales des cellules  $E_{jdg}$  et  $E_{jdg}^{Hg}$  :

$$E_{jdg} = N\mu_{Cu} + S\gamma_{jdg} \quad (6.11)$$

$$E_{jdg}^{Hg} = (N - 1)\mu_{Cu} + \mu_{Hg} + S\gamma_{jdg}^{Hg} \quad (6.12)$$

où cette fois  $\mu_{Cu}$  est le potentiel chimique d'un atome de cuivre du cristal,  $S$  est la surface des joints de grains, et  $\gamma_{jdg}$  et  $\gamma_{jdg}^{Hg}$  sont les énergies des joints de grains, ne contenant pas et contenant un atome de mercure respectivement.

En substituant les relations 6.11 et 6.12 dans l'équation 6.10, et en faisant l'approximation que  $\mu_{Cu} = \mu_{Cu}^{jdg}$  on obtient :

$$\gamma_{jdg}^{Hg} = \gamma_{jdg} + \Delta H_{jdg}^{Hg} \quad (6.13)$$

La variation de l'énergie du joint de grains, due à la présence d'un atome étranger, est donc égale à l'enthalpie de mélange de l'atome dans le joint de grains ([15]).

Cette relation correspond à la substitution d'un atome de cuivre par un atome de mercure à l'infini, et non par un atome de mercure préalablement présent dans le cristal de cuivre. Cependant, il est également possible de retrouver le même résultat en considérant un atome de mercure préalablement dans le cristal de cuivre et non plus à l'infini. Pour cela, considérons deux cellules. En reprenant les notations du cas précédent, la première cellule contient  $(N - 1)$  atomes de cuivre, disposés de façon à former un joint de grains, et un atome de mercure est présent en substitution dans le cristal. La deuxième cellule est identique, mais l'atome de mercure est en substitution dans le joint de grains. Les énergies totales des deux cellules seront notées  $E_{jdg}^{Hg/cr}$  et  $E_{jdg}^{Hg}$  respectivement. La deuxième cellule est donc exactement la même que dans le cas précédent, et seul l'état initial change.

Ces deux cellules décrivent une situation de ségrégation, définie par l'énergie :

$$E_{seg} = E_{jdg}^{Hg} - E_{jdg}^{Hg/cr} \quad (6.14)$$

La décomposition des énergies totales des cellules  $E_{jdg}^{Hg/cr}$  et  $E_{jdg}^{Hg}$  donnent :

$$E_{jdg}^{Hg/cr} = (N - 1)\mu_{Cu} + \mu_{Hg} + S\gamma_{jdg} + \Delta H_{cr}^{Hg} \quad (6.15)$$

$$E_{jdg}^{Hg} = (N - 1)\mu_{Cu} + \mu_{Hg} + S\gamma_{jdg}^{Hg} \quad (6.16)$$

où  $\Delta_{cri}^{Hg}$  est l'enthalpie de mélange d'un atome de mercure dans la maille de cuivre. La substitution des relations 6.15 et 6.16 dans l'équation 6.14, et compte tenu de la définition de l'énergie de ségrégation (équation 6.4), donne :

$$\gamma_{jdg}^{Hg} = \gamma_{jdg} + \Delta H_{jdg}^{Hg} \quad (6.17)$$

soit la même expression que celle obtenue à partir de l'enthalpie de mélange.

Afin d'appliquer la relation 6.17, les enthalpies de mélange doivent être exprimées en  $J.m^{-2}$ . La conversion de  $eV/at$  à  $J.m^{-2}$  se fait en utilisant la densité atomique  $C_{jdg}^H$  correspondant donnée dans le tableau 6.3.

De manière récursive, on peut définir une formule analogue à l'équation 6.17 mais pour des concentrations initiales en mercure  $C_{jdg}^H$  non nulles :

$$\gamma_{jdg}^{2Hg} = \gamma_{jdg}^{Hg} + \Delta H_{jdg}^{2Hg} \quad (6.18)$$

où  $\gamma_{jdg}^{Hg}$  est calculée selon l'équation 6.17, et  $\Delta H_{jdg}^{2Hg}$  est l'enthalpie de mélange d'un atome de mercure dans le joint pour une concentration initiale égale à  $2,3at.nm^{-2}$  et  $3,6at.nm^{-2}$  pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  respectivement (tableau 6.3).

Comme pour les énergies de ségrégation, dans le cas du joint  $\Sigma 5$ , toutes les possibilités menant à une concentration initiale dans le joint de  $3,6at.nm^{-2}$  n'ont pas été testées, et seul le site 1 a été choisi.

Dans ce cas, l'énergie  $\gamma_{jdg}^{Hg}$  apparaissant dans l'équation 6.18 est donc limitée à l'énergie du joint  $\Sigma 5$  contenant un atome de mercure au site 1 (tableau 6.2), et  $\Delta H_{jdg}^{2Hg}$  est l'enthalpie de mélange pour n'importe quel site, sachant qu'un atome de mercure est déjà présent au site 1 (tableau 6.2).

Les enthalpies de mélange ainsi que les énergies des joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  pour les différents sites et les différentes densités de mercure sont données dans les tableaux 6.2 et 6.4.

Dans le cas du joint  $\Sigma 5$ , et pour une concentration initiale nulle, nous avons observé une nette domination de la ségrégation au site 1, avec une énergie de ségrégation proche de  $1 eV/at$  proche de l'énergie de liaison du mercure solide ou liquide. Les calculs de  $\Delta H_{jdg}^{Hg}$  et de  $\gamma_{jdg}(Hg)$  confirment l'intérêt énergétique que peut avoir le joint de grains  $\Sigma 5$  à placer un atome de mercure à ce site. L'enthalpie de mélange y est négative, et l'énergie du joint de grains se voit diminuée de  $1,08J.m^{-2}$  à  $0,93 J.m^{-2}$ . Tous les autres sites présentent des enthalpies de mélange positives bien que les énergies de ségrégation correspondantes soient négatives. La ségrégation d'un atome de mercure du cristal parfait vers ces sites est donc énergétiquement favorable, mais l'effet de cette ségrégation sera d'augmenter l'énergie du joint de grains. On note une augmentation minimale de 4,6% pour le site 3 et une augmentation maximale de 26% pour le site 4.

Le cas du joint de grains  $\Sigma 3$  est similaire, avec une enthalpie de mélange positive et une augmentation considérable de l'énergie du joint.

Dans le cas d'une concentration initiale non nulle, soit  $C_{jdg}^H = 3,6 \text{ at.nm}^{-2}$  pour le  $\Sigma 5$ , le même comportement est visible. L'ajout d'un atome de mercure au site 1' est caractérisé par une enthalpie de mélange négative et une diminution de l'énergie du joint à  $0,68 \text{ J.m}^{-2}$ . On constate que l'enthalpie de mélange d'un atome de mercure au site 1' lorsqu'un atome de mercure est déjà présent au site 1 est supérieure (en valeur absolue) à l'enthalpie de mélange au site 1 ( $-0,44 \text{ eV.at}$  contre  $-0,26 \text{ eV.at}$ ), signe qu'il existe des interactions entre les atomes de mercure.

### 6.3.2.2 Énergie de rupture et ségrégation : modèle de Rice et Wang

Nous nous intéressons maintenant à l'énergie de rupture d'un joint de grains,  $E_{rup}$ , définie précédemment par l'équation 6.3. Selon le modèle de Rice et Wang ([16]), l'énergie de rupture  $E_{rup}$  d'une interface est affectée par la ségrégation d'impuretés. Ce raisonnement est très intuitif puisqu'on sait que la présence d'impuretés modifie l'énergie d'une interface (joints de grains et surfaces). Plus précisément, le modèle de Rice et Wang propose, dans le cadre d'un joint de grains, la relation suivante :

$$E_{rup} = E_{rup}^0 - \Delta E = E_{rup}^0 - (E_{seg}^{jdg} - E_{seg}^{sur}) \quad (6.19)$$

où  $E_{rup}^0$  est l'énergie de rupture du matériau sans impuretés (tableau 6.1 pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ ), et  $E_{seg}^{jdg}$  et  $E_{seg}^{sur}$  sont les énergies de ségrégation associées au joint de grains et à la surface libre correspondant à la rupture du joint. Le terme  $\Delta E$  est souvent appelé *potentiel de fragilisation*.

Dans la plupart des cas, le potentiel de fragilisation  $\Delta E$  est positif, et sa contribution est donc de diminuer l'énergie de rupture  $E_{rup}^0$ . Dans ce cas l'impureté a un effet fragilisant. Bien que ce cas soit le plus fréquent, il existe quelques exemples où le potentiel de fragilisation est négatif, et l'effet est donc de renforcer le joint de grains ; c'est par exemple le cas du carbone dans le fer ([17]).

De manière équivalente, le potentiel de fragilisation peut également être exprimé en fonction des énergies de liaisons (ie les enthalpies de mélange) de l'impureté dans le joint de grains et à la surface libre :

$$\Delta E = E_{jdg}^c - E_{sur}^c \quad (6.20)$$

où  $E_{jdg}^c = \Delta H_{jdg}^{Hg}$  et  $E_{sur}^c = E_{ads}$  (partie 5.3). Dans ce modèle, l'effet fragilisant d'une impureté est donc directement relié à la réduction de l'énergie de surface qu'elle engendre par adsorption.

D'un point de vue pratique, il convient cependant de faire attention à un détail : les cellules utilisées pour déterminer les énergies d'adsorption (partie 5.3) sont deux fois plus grande dans la direction [100] que les cellules utilisées dans ce chapitre pour les joints de grains. L'ajout d'un atome de mercure dans le joint de grains  $\Sigma 5$  de ce chapitre correspond donc à l'ajout de deux atomes de mercure sur la surface (210) de la cellule utilisée dans la partie 5.3. Il faut donc se reporter aux densités atomiques, exprimées en  $\text{at.nm}^{-2}$  par exemple, afin

	site	$\Delta E(Hg)$ (eV/at)	$E_{rup}(Hg)$ ( $J.m^{-2}$ )
$\Sigma 3$	1	0,96	2,30
$\Sigma 5$	1	0,52	3,02
	2	1,09	2,69
	3	0,87	2,82
	4	1,26	2,59

TABLE 6.5 – Potentiels de fragilisation  $\Delta E(Hg)$  dus à la présence d’un atome de mercure dans le joint de grains, et énergies de rupture du joint de grains contenant un atome de mercure, calculées selon l’équation 6.19. Toutes les grandeurs sont exprimées en  $J.m^{-2}$ .

d’utiliser des valeurs de  $\Delta H_{jdg}^{Hg}$  et  $E_{ads}$  compatibles en terme de densité de mercure (tableau 6.3).

Il est intéressant de noter que le potentiel de fragilisation peut être calculé par considération de deux processus fondamentalement différents. Dans le cas des énergies de ségrégation (équation 6.19), le processus consiste à déplacer un atome de mercure, contenu préalablement dans le cristal parfait, vers l’interface. Dans des énergies de liaison (équation 6.20), un atome de mercure est rapporté de l’infini vers l’interface. Quelque soit le processus mis en jeu, ce qui importe finalement dans l’évaluation de l’effet fragilisant d’une impureté dans un joint de grains est la différence d’état de l’impureté dans le joint de grains et à la surface libre.

Les potentiels de fragilisation ainsi que les énergies de rupture modifiées (équation 6.19), correspondant à la présence d’un ou de deux atomes de mercure dans les différents sites des joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  sont présentés dans les tableaux 6.5 et 6.6.

Pour rappel, les énergies de rupture des joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  purs sont respectivement égales à  $E_{rup}^0 = 3,26 J.m^{-2}$   $E_{rup}^0 = 3,32 J.m^{-2}$ . On observe une diminution de l’énergie de rupture dans tous les cas.

Dans le cas du  $\Sigma 5$ , on note de forte variation du potentiel de fragilisation selon l’emplacement des atomes de mercure, comme pouvaient le laisser penser les fortes variations dans les énergies de ségrégation. En particulier, la réduction de  $E_{rup}$  pour le joint  $\Sigma 5$  est la plus faible lorsque l’atome de mercure se trouve au site 1, soit le site avec la plus forte énergie de ségrégation.

Le modèle de Rice et Wang repose à la fois sur la réduction de l’énergie du joint de grains et sur la réduction de l’énergie de surface par la présence d’impuretés. La seule réduction de l’énergie de surface comme critère de fragilisation peut cependant être utilisée, se justifiant par l’utilisation du critère de Griffith :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2E\gamma_{SV}}{\pi c}} \quad (6.21)$$

	site	$\Delta E(2Hg)$ (eV/at)	$E_{rup}(2Hg)$ ( $J.m^{-2}$ )
$\Sigma 3$	1	1,17	2,09
$\Sigma 5$	1'	0,27	3,01
	2	0,92	2,26
	3	0,84	2,35
	4	1,31	1,80
	2'	1,04	2,12
	3'	1,16	2,07
	4'	1,22	1,91

TABLE 6.6 – Potentiels de fragilisation  $\Delta E(Hg)$  dus à la présence de deux atomes de mercure dans le joint de grains, et énergies de rupture du joint de grains contenant deux atomes de mercure, calculées selon l'équation 6.19. Toutes les grandeurs sont exprimées en  $J.m^{-2}$ .

où  $\sigma_p$  est la contrainte nécessaire à la propagation de fissure (dans un matériau fragile),  $E$  le module de Young,  $2\gamma_{SV}$  l'énergie de surface des deux surfaces exposées, et  $c$  est la longueur de fissure. D'après ce modèle, une réduction de l'énergie de surface produit donc une réduction de  $\sigma_p$ . Ce modèle a été appliqué dans le cas de la fragilisation de l'acier T91 par divers métaux liquide par exemple ([18]). Il a été remarqué, de manière qualitative, que l'effet fragilisant d'un métal liquide sur l'acier T91, mis en évidence expérimentalement, était d'autant plus important que la réduction de l'énergie de surface du T91 par la même espèce était importante.

Cependant, comme nous le mettons ici en évidence, ce modèle ne permet pas de rendre compte de manière quantitative l'effet fragilisant d'un métal liquide. Si l'on considère le joint  $\Sigma 5$  avec les sites 1 et 1' comme sites de ségrégation pour les atomes de mercure, alors d'après le modèle de Rice en Wang, l'effet fragilisant du mercure sur le cuivre est caractérisé par une réduction de l'énergie de rupture de  $3,32 J.m^{-2}$  à  $3,01 J.m^{-2}$ . Ces données ne semblent pas compatibles avec les données expérimentales du chapitre 2, où une réduction de la ténacité d'un facteur 10 a été observée.

Une explication à ce désaccord vient de ce que, si l'état initial considéré dans ce modèle est celui effectivement rencontré lors d'un essai de FML (un joint de grains contenant des atomes de mercure), l'état final consistant en deux surfaces de cuivre avec des atomes de mercure adsorbés, n'est pas celui rencontré lors d'une telle expérience. En effet, lors d'un essai de FML, la rupture d'un joint de grains conduit à l'exposition de deux interfaces solide/liquide, caractérisées par une énergies  $\gamma_{SL}$  largement plus faibles que les énergies de surfaces  $\gamma_{SV}$  (chapitre 5). La prise en compte des interfaces solide/liquide conduit au modèle du mouillage aux joints de grains. Nous appliquons ce modèle à notre problème dans la partie 6.4.

Nous passons maintenant à la description des effets structurels de la présence d'atomes de mercure dans les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ .



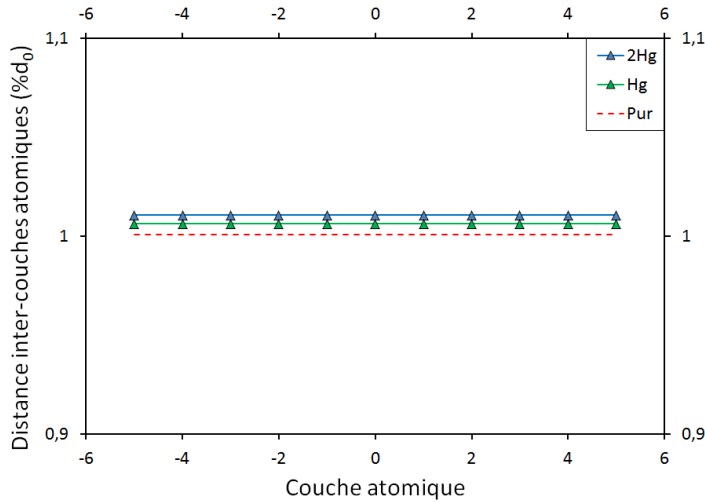


FIGURE 6.14 – Distance entre les différentes couches atomiques, perpendiculairement au plan du joint et après relaxation dans le cas du  $\Sigma 3$  pur, contenant un et deux atomes de mercure. Les distances sont exprimées en pourcentage de  $d_0$ , la distance réticulaire à l'équilibre.

### 6.3.3 Les effets structuraux de la ségrégation aux joints de grains

#### 6.3.3.1 Structure du joint

La présence d'un atome étranger dans un joint de grains peut engendrer une distorsion du réseau cristallin. C'est généralement vrai lorsque l'impureté n'est pas de taille semblable à celle de l'hôte, comme c'est le cas pour notre couple cuivre/mercure. Nous allons donc commencer par observer les modifications de structure des joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  qui surviennent suite à la substitution d'un atome de cuivre par un atome de mercure.

Nous avons calculé les distances inter-couches atomiques dans les directions  $[111]$  et  $[210]$  pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  respectivement, en présence d'atomes de mercure, afin de les comparer à celles que nous avons déterminées pour les joints propres dans la partie 6.2.4.3. Nous présentons sur la figure 6.14 les résultats concernant le joint  $\Sigma 3$  pour des concentrations en mercure de  $2,3 \text{ at.nm}^{-2}$  et  $4,6 \text{ at.nm}^{-2}$ , et sur la figure 6.15 les résultats concernant le joint  $\Sigma 5$  pour des concentrations en mercure de  $3,6 \text{ at.nm}^{-2}$  et  $7,2 \text{ at.nm}^{-2}$ , uniquement pour le remplissage des sites 1 et 1'.

Dans le joint  $\Sigma 3$ , la substitution d'atomes de cuivre par des atomes de mercure ne perturbe pas la structure cristallographique. La distance entre deux plans atomiques (111) ne dépend pas (dans la limite de notre modélisation) de l'éloignement du joint de grains. La présence des atomes de mercure a donc pour effet de dilater de façon homogène la cellule. En théorie, pour un éloignement suffisant du joint de grains, la structure doit retrouver son état d'équilibre. Cela signifie que la cellule est trop petite pour ne pas impliquer des effets de taille.

Le cas du joint  $\Sigma 5$  est plus complexe. Comme nous l'avons déjà vu, la seule présence du joint de grains engendre des bouleversements assez importants dans la structure cristalline voisine (figure 6.8). La présence d'atomes de mercure dans le joint a pour effet de faire s'éloigner encore d'avantage les deux premières couches atomiques. À l'inverse, toutes les couches sui-

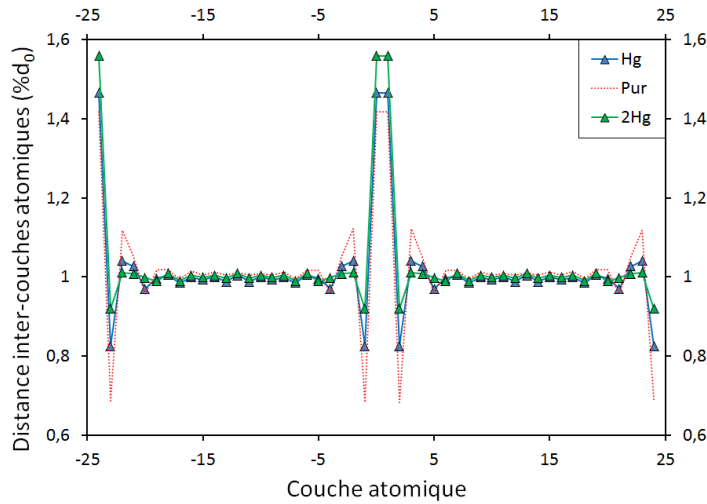


FIGURE 6.15 – Distance entre les différentes couches atomiques, perpendiculairement au plan du joint et après relaxation dans le cas du  $\Sigma 5$ , contenant un et deux atomes de mercure. Les distances sont exprimées en pourcentage de  $d_0$ , la distance réticulaire à l'équilibre.

vantes ont tendance à se rapprocher de la distance réticulaire d'équilibre  $d_0$ , à mesure que l'on augmente la concentration en atomes de mercure.

Ce résultat peut s'expliquer de la façon suivante. Les fortes perturbations dans la direction [210] pour le joint de grains  $\Sigma 5$  pur sont dues à la proximité des deux couches atomiques directement adjacentes au plan du joint. Les atomes de mercure, en état de compression, repoussent encore d'avantage ces deux couches, et ont donc pour effet de séparer le joint de grains en deux parties (cette explication sera confirmée dans la section 6.3.3.2). Les deux grains tendant à se dissocier retournent en partie vers un état « d'équilibre », à mesure que la concentration en atomes de mercure augmente.

La figure 6.16 représente le joint  $\Sigma 5$ . Il s'agit en fait d'une superposition de deux figures. Les boules blanches représentent les positions des atomes de cuivre dans le joint relaxé et ne contenant aucun atome de mercure, alors que les boules bleues représentent les mêmes atomes de cuivre lorsqu'un atome de mercure a été introduit au site 1, représenté par la boule rouge. Cette superposition permet de comprendre immédiatement l'effet de l'atome de mercure sur son proche voisinage. On constate que tous les premiers voisins sont éloignés de leur position initiale en direction opposée à l'atome de mercure. Il s'agit d'un effet de taille : le mercure, de taille supérieure au cuivre, repousse ces derniers afin de ne pas être en état de compression.

Nous avons par exemple mesuré une distance de 2,24 Å entre les deux atomes de cuivre des sites 2 dans le joint  $\Sigma 5$  sans mercure, 2,35 Å lorsqu'un atome de mercure est inséré au site 1 (figure 6.16), et enfin 2,46 Å lorsqu'un deuxième atome de mercure est placé au site 1', soit une augmentation de la distance entre ces deux sites d'environ 5% pour chaque insertion d'un atome de mercure.

L'occupation des sites 1 et 1' par des atomes de mercure, bien que favorable énergétiquement

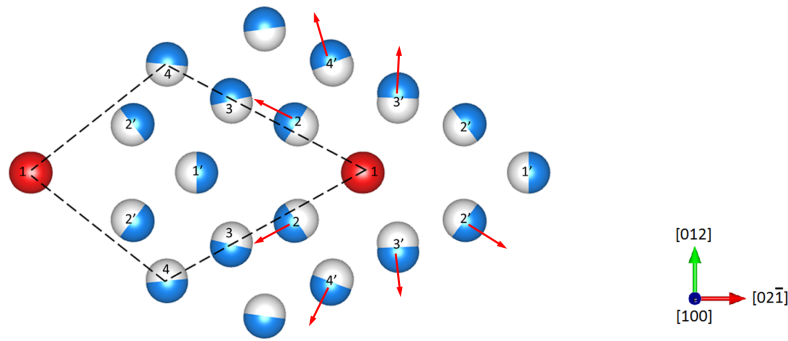


FIGURE 6.16 – Superposition des positions atomiques dans le  $\Sigma 5$  pure (boules blanches) et contenant un atome de mercure au site 1 (boules bleues). L'atome de mercure est représenté par la boule rouge. Les flèches rouges indiquent le sens de déplacement des atomes de cuivre encerclant l'atome de mercure.

(tableaux 6.2 et 6.4), engendre néanmoins une ouverture du joint de grains. Cet effet est susceptible d'être à l'origine de la fragilisation du joint de grains, comme cela a déjà été argumenté pour le couple cuivre/bismuth ([19]).

Nous allons voir que l'observation des densités de charges électronique permet également d'aller dans ce sens.

### 6.3.3.2 Densité de charge électronique

Les effets de l'expansion du joint de grains due à l'insertion d'atomes de mercure sont également visibles sur la densité de charge électronique. La figure 6.17 représente la densité de charge électronique à proximité du joint de grains  $\Sigma 5$ , lorsque ce dernier ne contient aucun atome de mercure (6.17(a)), et avec la présence d'atomes de mercures aux sites 1 et 1' (6.17(b)). La densité de charge est donnée dans le plan (100) contenant le site 1 (le site 1' n'est donc pas visible).

Pour le joint de grains ne contenant pas d'atomes de mercure (figure 6.17(a)), on remarque qu'il existe une enveloppe (de couleur verte sur la figure (6.17(a))) englobant les deux atomes de cuivre aux sites 2. Cette enveloppe verte correspond à une densité d'environ  $0,1 \text{ électron} \cdot \text{\AA}^3$  et correspond à une liaison atomique entre les deux atomes de cuivre. Même si l'on se trouve dans un matériau métallique et que le réseau cristallin baigne dans une mer d'électrons délocalisés, assurant en grande partie la cohésion du matériau, il existe toujours une zone entre deux atomes liés où la densité est localement plus importante.

L'impact de la substitution des atomes de cuivre aux sites 1 et 1' par deux atomes de mercure sur la densité de charge est visible sur la figure 6.17(b). L'enveloppe mentionnée juste avant n'est plus connexe. La densité de charge entre les deux atomes de cuivre aux sites 2 décroît à une valeur d'environ  $0,06 \text{ électron} \cdot \text{\AA}^3$ . Le même phénomène, dans une moindre mesure, est observable sur toutes les liaisons atomiques reliant les atomes de cuivre des sites 2. Cependant, aucune modification de la densité de charge n'est observable au niveau du cristal, loin du joint.

Ces observations confirment donc les résultats de la partie précédente, concluant que la taille

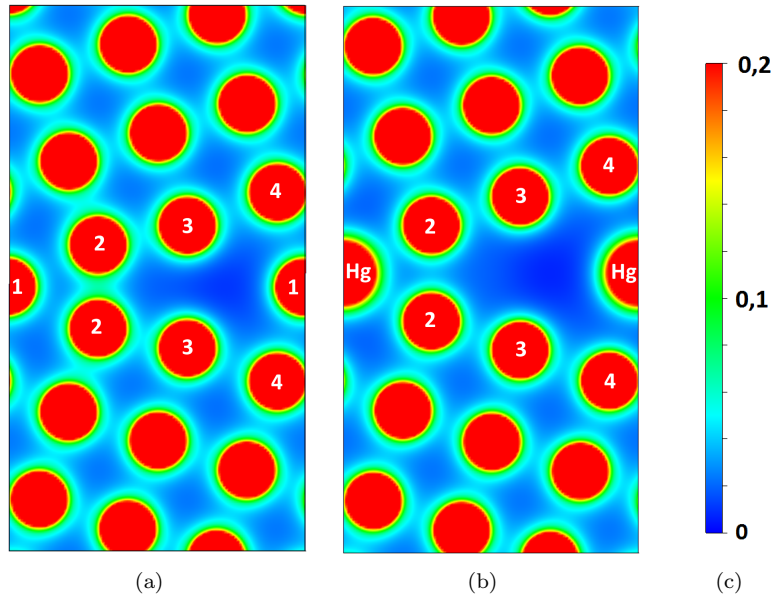


FIGURE 6.17 – Densité de charge électronique projetées dans le plan (100) pour 6.17(a) le joint de grains  $\Sigma 5$  pur et pour 6.17(b) le joint de grains  $\Sigma 5$  contenant deux atomes de mercure aux sites 1 et 1'.

supérieure de l'atome de mercure engendre un écartement du joint de grains, et donc son affaiblissement. Nous allons cependant voir qu'il ne s'agit pas de l'unique explication.

Nous avons également étudié la densité de charge dans le plan contenant le site 1 ainsi que les sites 2 et 2'. Ce plan, visible sur la figure 6.18, est important pour plusieurs raisons :

1. les sites 2 et 2' sont les plus proches du site 1 (environ  $2,6 \text{ \AA}$ ) ;
2. les sites 2 et 2' n'appartiennent pas aux mêmes grains, ils sont donc au centre de la zone de décohésion ;
3. le site 2' d'une part, et les sites 1 et 2 d'autre part n'appartiennent pas au même plan dans la direction  $[100]$ , le site 2' n'est donc pas visible sur les figures 6.17

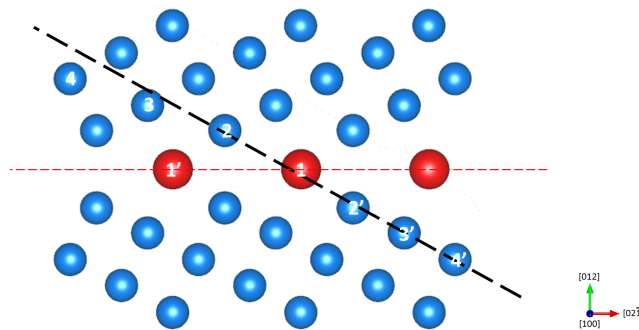


FIGURE 6.18 – Projection sur le plan (100) du joint de grains  $\Sigma 5$  contenant deux atomes de mercure aux sites 1 et 1'. La ligne pointillée rouge marque le plan du joint, alors que la ligne pointillée noire indique le plan contenant les sites 1, 2 et 2' utilisés pour l'étude de la densité de charge.

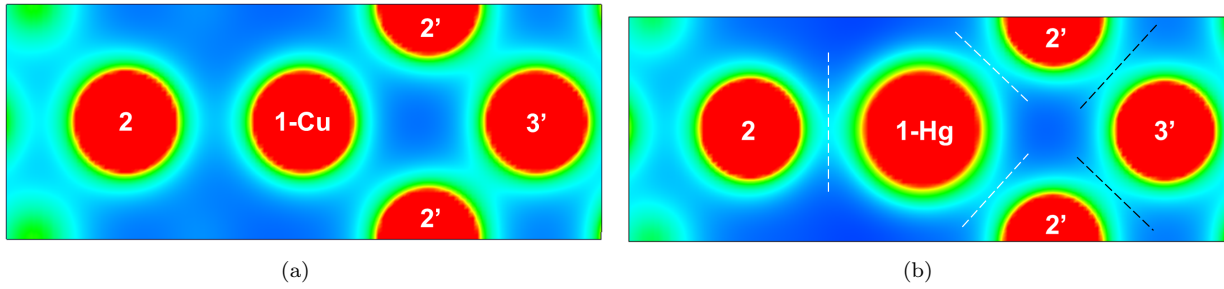


FIGURE 6.19 – Densité de charge électronique dans le joint  $\Sigma 5$  dans le plan indiqué sur la figure 6.18 par le trait pointillé noir. 6.19(a) le joint  $\Sigma 5$  ne contenant pas d'impuretés, et 6.19(b) avec les sites 1 et 1' (non visible) occupés par deux atomes de mercure. Sur 6.19(b) les pointillés blancs et noirs indiquent les zones d'augmentation et de déplétion de charges électroniques, respectivement, comparé à 6.19(a). Sur 6.19(b), la densité électronique aux traits pointillés noirs est d'environ  $0,05 \text{ électrons}/\text{\AA}^3$ , et sur 6.19(a) au même endroit elle est d'environ  $0,07 \text{ électrons}/\text{\AA}^3$ .

La figure 6.18 représente le joint de grains  $\Sigma 5$  contenant deux atomes de mercure aux sites 1 et 1', et vu selon la direction  $[001]$ . Le plan d'étude de la densité de charge contenant les sites 1, 2 et 2' est indiqué par la droite en pointillés noirs.

Les densités de charges dans le plan indiqué sur la figure 6.18 sont représentées sur les figures 6.19(a) et 6.19(b). La première constatation est que la présence des atomes de mercure aux sites 1 et 1' fait largement augmenter la densité de charge entre les sites 1 et 2. Cette zone est indiquée par un trait pointillé blanc sur la figure 6.19(b). On remarque également une augmentation de la densité de charge électronique entre les sites 1 et 2', également indiquée par des traits pointillés blancs. Ces augmentations de charges indiquent que l'atome de mercure partage des liaisons atomiques avec les trois atomes de cuivre présents au site 2 et aux deux sites 2'.

Une conséquence directe de ces augmentations de charges entre le site 1 et les premiers voisins est une déplétion des charges électroniques entre les atomes de cuivre second ou troisième voisins au site 1. Les traits pointillés noirs sur la figure 6.19(b) indiquent les zones de réduction de charges entre les atomes de cuivre situés aux sites 2' et 3'. La densité électronique dans ces zones est d'environ  $0,05 \text{ électron.}/\text{\AA}^3$ . Pour comparaison, les mêmes zones mais dans le joint de grains ne contenant pas d'impuretés (figure 6.19(a)) sont caractérisées par une densité de charge d'environ  $0,07 \text{ électrons.}/\text{\AA}^3$ . La présence des atomes de mercure engendre donc une réduction de près de 30% de la densité de charges entre les atomes de cuivre voisins (aux sites 2' et 3' par exemple).

L'atome de mercure situé au site 1 (par symétrie, les conclusions sont identiques pour celui situé au site 1') se lie donc fortement aux atomes de cuivre voisins. Ces liaisons entraînent des déplacements de charges électroniques des liaisons cuivre/cuivre vers les liaisons cuivre/mercure.

Par ailleurs, d'après les enthalpies de mélange  $\Delta H_{jdg}^{Hg}$  calculées, les liaisons cuivre/mercure restent de faibles intensité (quelques dixièmes d'eV/at).

Nous voyons donc deux raisons de l'affaiblissement du joint de grains. La substitution des

atomes de cuivre situés aux sites 1 et 1' par des atomes de mercure engendre une forte diminution de la cohésion dans le joint de grains, d'une part par le remplacement des liaisons cuivre/cuivre par des liaisons cuivre/mercure beaucoup moins fortes, et d'autre part par l'affaiblissement des liaisons cuivre/cuivre restantes, par déplétion des charges électroniques.

Après cette étude des densités de charges électroniques, nous sommes donc en mesure de fournir deux explication à l'effet fragilisant d'atomes de mercure présents dans le joint de grains  $\Sigma 5$ . D'une part, la substitution d'un atome de taille importante dans le joint de grains oblige les atomes de cuivre de part et d'autre du joint à s'écarter et donc à s'éloigner de leur position d'équilibre. Par ailleurs, cet effet est secondé par un déplacement des charges électroniques des liaisons cuivre/cuivre à proximité des atomes de mercure en substitution, vers les liaisons cuivre/mercure.

Ces deux facteurs jouent de concert pour affaiblir l'ensemble des liaisons atomique assurant la cohésion du joint de grains.

Le modèle de Rice et Wang, précédemment appliqué à notre système cuivre/mercure, ne donnant pas de résultats quantitativement satisfaisants dans la description de l'effet fragilisant du mercure liquide, nous abordons maintenant le modèle du mouillage aux joints de grains, qui prend en considération la présence du liquide.

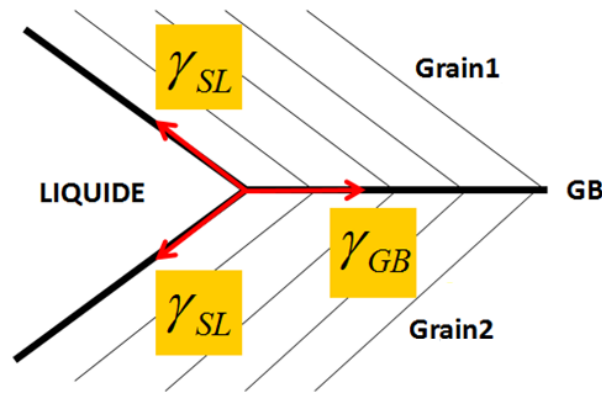


FIGURE 6.20 – Représentation schématique des différentes forces (énergies de surfaces) intervenant dans l'équilibre énergétique d'un joint de grains au contact d'un liquide.

## 6.4 Mouillage aux joints de grains

### Présentation

Avant d'aborder les essais de traction *ab-initio*, nous allons réutiliser une partie des résultats obtenus dans ce chapitre et dans le chapitre 5 afin d'exposer une approche énergétique de la FML.

Cette approche, que nous avons déjà exposée dans la section 1.1.4.5, compare les états énergétiques initiaux et finaux impliqués dans une expérience de FML. Ces deux états sont définis par un joint de grains entier (non rompu), avec ségrégation ou non d'atomes de mercure (état initial), et par un joint de grains rompu, laissant place à deux interfaces solide/liquide (état final). L'état initial est donc caractérisé par l'énergie du joint de grains, en fonction de la quantité d'atomes de mercure qu'il contient (tableaux 6.2 et 6.4), et l'état final est caractérisée par l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$ . La situation est représentée schématiquement sur la figure 6.20.

La grandeur clé de cette approche est  $\Delta\gamma$ , définie par la relation suivante :

$$\Delta\gamma = \gamma_{jdg} - 2\gamma_{SL} \quad (6.22)$$

Cette relation est tout à fait semblable à l'énergie de rupture définie précédemment par l'équation 6.3, à la différence près que l'état final qui consiste ici à exposer les deux surfaces de cuivre au mercure liquide est plus approprié à la problématique de la fragilisation par les métaux liquides.

Le signe de  $\Delta\gamma$  contrôle « l'évolution » du système. Il existe deux cas de figure distincts :

1.  $\Delta\gamma < 0$ , donc  $\gamma_{jdg} < 2\gamma_{SL}$  et il est préférable pour le système de conserver le joint de grains d'un seul tenant afin de ne pas exposer les deux interfaces S/L ; Il existe donc une force motrice s'opposant à la séparation du joint de grains et dans ce cas le mouillage aux joints n'est pas observé.

JdG	$\Sigma 3$	$\Sigma 5$
$\Delta\gamma (J.m^{-2})$	-0,79	+0,12
$-E_{rup}^0 (J.m^{-2})$	-3,26	-3,32

TABLE 6.7 – Valeurs de  $\Delta\gamma$  pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  ne contenant aucune impureté. La définition de  $\Delta\gamma$  est donnée par l'équation 6.22. Ces valeurs sont comparées avec les valeurs de  $-E_{rup}^0$ .

2.  $\Delta\gamma > 0$ , donc  $\gamma_{jdg} > 2\gamma_{SL}$  et il est alors avantageux énergétiquement pour le système de rompre le joint de grains afin d'exposer deux interfaces S/L. Il existe dans ce cas une force motrice d'origine thermodynamique dont l'effet est de tendre à séparer le joint en deux parties. Cette situation est une situation de *mouillage aux joints de grains*.

La vérification de l'inégalité  $\Delta\gamma > 0$ , pour un joint de grains donné, ne signifie pas que le joint de grains rompra instantanément au contact du métal liquide. En effet, il peut exister une barrière de potentiel non nulle entre ces deux états, et un apport d'énergie( élastique notamment) peut être nécessaire pour observer le mouillage du joint.

### Application au système cuivre/mercure

Appliquons ce modèle à notre problème. Pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  ne contenant aucune impureté, l'application de l'équation 6.22 donne :

$$\Delta\gamma_{\Sigma 3} = -0,79 J.m^{-2} \quad (6.23)$$

$$\Delta\gamma_{\Sigma 5} = +0,12 J.m^{-2} \quad (6.24)$$

On trouve donc un  $\Delta\gamma$  négatif pour le joint  $\Sigma 3$ , et positif pour le  $\Sigma 5$ , lorsque ces derniers ne contiennent pas d'impuretés. La valeur pour le joint  $\Sigma 3$  est largement négative, en accord avec la stabilité du joint ; Cependant, la valeur pour le  $\Sigma 5$  est proche de 0, et il semble a priori possible que la présence d'impuretés permette une transition en changeant le signe de  $\Delta\gamma_{\Sigma 5}$ .

L'effet fragilisant du métal liquide peut être mis en évidence par comparaison des valeurs de  $\Delta\gamma$  avec les valeurs de l'énergie de rupture  $-E_{rup}^0$  (équation 6.3). L'ensemble de ces données est récapitulé dans le tableau 6.7. Nous ne considérons pour l'instant que le cas où les joints de grains sont purs, l'effet fragilisant provient donc de la seule présence du mercure liquide.

Aussi pour le  $\Sigma 3$  que pour le  $\Sigma 5$ , l'effet fragilisant du métal liquide est très nettement mis en évidence, en passant par exemple de  $-E_{rup}^0 = -3,32 J.m^{-2}$  à  $\Delta\gamma = +0,12 J.m^{-2}$  pour le  $\Sigma 5$ . Cet effet provient de la seule réduction de l'énergie de surface du cuivre par la présence du mercure liquide, passant de  $\gamma_{SV} = 2,20 J.m^{-2}$  à  $\gamma_{SL} = 0,48 J.m^{-2}$ .

Nous incluons maintenant la présence d'atomes de mercure dans les joints de grains. L'énergie d'interface  $\gamma_{SL}$  étant fixe pour une orientation donnée, la seule variable de l'équation 6.22 est l'énergie du joint de grains en fonction de sa concentration en mercure, déterminée par l'équation 6.17.



JdG	$\Sigma 3$	$\Sigma 5$			
Site	unique	1	2	3	4
$\gamma_{jdg} (J.m^{-2})$	0,25	0,93	1,26	1,13	1,36
$\Delta\gamma (J.m^{-2})$	-0,71	-0,03	0,30	0,17	0,40
$-E_{rup}(Hg) (J.m^{-2})$	-2,30	-3,02	-2,69	-2,82	-2,59
$E_{seg}(Hg) (eV.at-1)$	-0,03	-0,87	-0,30	-0,53	-0,13

TABLE 6.8 –  $\Delta\gamma$  déterminé pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  pour des concentrations en mercure de  $2, 3at.nm^{-2}$  et  $3, 6at.nm^{-2}$  respectivement. Les valeurs de  $-E_{rup}(Hg)$ , calculées dans les mêmes conditions, ainsi que les valeurs de  $E_{seg}(Hg)$  sont redonnées.

JdG	$\Sigma 3$	$\Sigma 5$						
Site	unique	1'	2	3	4	2'	3'	4'
$\gamma_{jdg} (J.m^{-2})$	0,54	0,68	1,05	1,00	1,28	1,12	1,19	1,22
$\Delta\gamma (J.m^{-2})$	-0,26	-0,28	-0,09	-0,04	0,32	0,16	0,23	0,26
$-E_{rup}(2Hg) (J.m^{-2})$	-2,09	-3,01	-2,26	-2,35	-1,80	-2,12	-2,07	-1,91
$E_{seg}(2Hg) (eV.at-1)$	+0,17	-0,99	-0,34	-0,43	-0,16	-0,23	-0,30	-0,25

TABLE 6.9 –  $\Delta\gamma$  déterminé pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  pour des concentrations en mercure de  $4, 6at.nm^{-2}$  et  $7, 2at.nm^{-2}$  respectivement. Les valeurs de  $-E_{rup}(Hg)$ , calculées dans les mêmes conditions, ainsi que les valeurs de  $E_{seg}(2Hg)$  sont redonnées.

Les tableaux 6.8 et 6.9 regroupent les valeurs de  $\Delta\gamma$  calculés pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  pour les différentes occupations des joints de grains par des atomes de mercure. Le tableau 6.8 regroupe les données concernant l'ajout d'un atome de mercure dans nos cellules de calculs (tableau 6.3 pour les correspondances en concentration) et la tableau 6.9 regroupe les données concernant l'ajout d'un second atome de mercure dans la cellule. Ces valeurs sont à comparer avec les valeurs  $E_{rup}$ , présentées dans les tableaux 6.5 et 6.6, et redonnées dans les tableaux 6.8 et 6.9.

De la même façon que lorsque les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  ne contiennent aucune impureté, on constate que la présence du métal liquide, par l'intermédiaire de  $\gamma_{SL}$ , a un important effet fragilisant en diminuant (en valeur absolue) la valeur de la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial.

Pour le joint  $\Sigma 3$ , les valeurs de  $\Delta\gamma$  restent encore largement négatives quelques soit la ségrégation d'atomes de mercure, en raison de la faible énergie du joint. Malgré la présence (improbable) d'atomes de mercure dans ce joint, ainsi que la présence du métal liquide, le joint de grains  $\Sigma 3$  resté stable. Cependant, tous ces facteurs malgré tout largement le fragilisant, en passant de  $-E_{rup}^0 = -3,26 J.m^{-2}$  à  $\Delta\gamma = -0,26 J.m^{-2}$ .

La situation est plus variable pour le joint  $\Sigma 5$  pour lequel on observe des valeurs positives et négatives de  $\Delta\gamma$ . Dans le tableau 6.9, la valeur surlignée en bleu est la seule valeur de  $\Delta\gamma$  qui est effectivement atteinte d'après le modèle de ségrégation de McLean (graphique 6.13). Elle correspond à la ségrégation d'atomes de mercure aux sites 1 et 1'. La valeur de  $\Delta\gamma$  pour cette situation est largement négative, prédisant donc une absence de mouillage spontané

du joint  $\Sigma 5$  contenant des atomes de mercure. La ségrégation à ces sites empêche donc le mouillage du joint, qui est autrement prédit en l'absence d'atomes de mercure (tableau 6.7). On dénombre sept configurations sur les onze étudiées pour lesquelles la présence des atomes de mercure dans le joint  $\Sigma 5$  entraîne un changement de signe de  $\Delta\gamma$ . Tous ces cas sont néanmoins à relativiser compte tenu du modèle de McLean et des enthalpies de mélange défavorables pour ces sites. En effet, la ségrégation dans tous ces sites est réduite à zéro pour des concentration en mercure dans le cristal de cuivre raisonnables (graphique 6.13).

L'occupation du site 3 est un cas limite. La quantité d'atomes de mercure ségrégés dépend de la concentration en mercure dans le cristal de cuivre mais peut passer de 0 à 1 monocouche en passant de  $C_{cri}^{Hg} = 10^{-2} ppm$  à  $C_{cri}^{Hg} = 1 ppm$ . Cette situation « envisageable » est marquée par la case verte du tableau 6.8 et est elle aussi caractérisée par une valeur de  $\Delta\gamma$  positive.

### Conclusions et discussion

Ces calculs prennent en compte deux processus complémentaires dans le phénomène de FML. Le premier est l'abaissement de l'énergie de surface du cuivre par la présence du métal liquide, engendrant une force motrice de décohésion qui tend à faire rejoindre au système un état final consistant en un joint de grains rompu et deux interfaces S/L. Le second est l'augmentation (dans la plupart des cas) de l'énergie du joint de grains par la ségrégation d'atomes de mercure. Cette augmentation tend elle à réduire la barrière énergétique existante entre l'état initial de l'état final.

Cette approche purement énergétique de la FML, nourrit par les calcul ab-initio, semble produire des résultats satisfaisant dans la description quantitative de la fragilisation du cuivre par le mercure liquide. Toutes les valeurs de  $\Delta\gamma$  obtenues, positives ou négatives, sont proches de 0. Cela représente, par rapport à l'énergie de rupture  $E_{rup}^0$  du cuivre pur, une réduction d'un facteur 10-20, qui peut rendre compte des observations expérimentales. En particulier, pour le joint de grains  $\Sigma 5$  contenant des atomes de mercure aux sites 1 et 1', situation déterminée comme favorable par le modèle de McLean, on note une réduction d'un facteur 12 en passant de  $-E_{rup}^0 = -3,26 J.m^{-2}$  à  $\Delta\gamma = -0,28 J.m^{-2}$ .

Par ailleurs, dans ce cas, qui est le cas le plus probable compte tenu du modèle de McLean, le mouillage spontané du joint  $\Sigma 5$  n'est pas prédit. Le cas du site de ségrégation numéro 3 est, qui est un site envisageable pour la ségrégation d'atomes de mercure, semble conduire au mouillage du joint  $\Sigma 5$ . Ces calculs semblent en accord avec les observations expérimentales montrant une cinétique de pénétration du mercure dans les joints de grains du cuivre très lente ([20]), si l'on considère qu'une faible portion des atomes de mercure ségrègent effectivement au site 3.

## 6.5 Tests de traction *ab-initio*

---

### 6.5.1 Introduction

Un test de traction *ab-initio* est une méthode qui permet de modéliser la réponse mécanique d'un matériau à une sollicitation donnée, par calcul *ab-initio*. Ils sont aujourd'hui devenus un outil incontournable dans la compréhension des effets d'une impureté sur les propriétés mécaniques d'un joint de grains.

La notion de « réponse mécanique » est toutefois à prendre avec précaution dans ce contexte. Il est aujourd'hui impossible de modéliser des phénomènes aussi complexes que l'émission ou l'annihilation d'une dislocation, par exemple. Une conséquence directe de cela est que la réponse mécanique modélisée par un essai de traction *ab-initio* est une réponse de nature purement élastique. Une conséquence directe de l'absence de dissipation de l'énergie élastique par plasticité est que les valeurs des contraintes atteintes lors de ces modélisations sont beaucoup plus élevées que les valeurs observées expérimentalement. Il est courant, lors d'essais de traction *ab-initio*, d'observer des contraintes à rupture de plusieurs dizaines de *GPa*, soit généralement environ cent fois supérieure à ce qui est observé expérimentalement.

Les valeurs des contraintes obtenues par calculs *ab-initio* sont comparables aux valeurs des contraintes maximales théoriques, de l'ordre de  $E/10GPa$ , où  $E$  est le module d'Young du matériau. Cette valeur correspond à la valeur de la contrainte (théorique) atteinte lors d'une elongation *élastique* du matériau jusqu'à un taux de déformation de 10%. Un essai de traction *ab-initio* ne fait donc que reproduire ce mode de réponse mécanique.

Bien qu'irréalisables lors d'essais de traction classiques, à échelle macroscopique, de tels niveaux de contraintes peuvent cependant être partiellement approchés lors d'essais de traction réalisés sur des éprouvettes de tailles nanométriques (*nanowires*, *whiskers*), dans lesquelles la quantité de défaut cristallins est minime ([21], [22], [23]). Citons par exemple les études de S.S. Brenner ([24], [25]); des essais de traction ont été réalisés sur des *whiskers* de cuivre, au cours desquels des contraintes maximales d'environ 3 *GPa* sont atteintes. Ces valeurs sont à comparer avec les valeurs des contraintes maximales de 100 – 130 *MPa* généralement observées pour des éprouvettes de cuivre pur de taille standard.

Au delà de ces premières considérations, la notion de réponse mécanique associée à un essai de traction *ab-initio* doit également être relativisée en fonction de la méthode numérique utilisée pour réaliser l'essai. Pour simplifier, plaçons-nous dans le cadre d'un essai en traction monotone uniaxiale. La complication vient du fait qu'il n'existe pas un unique moyen d'imposer une contrainte dans une cellule de calcul *ab-initio*, et la réponse résultant en dépend largement. À notre connaissance, il existe trois méthodes communément utilisées. Nous les décrivons en nous plaçant dans le cadre d'un essai de traction *ab-initio* réalisé sur une cellule contenant un joint de grains :

1. Par étirement de la cellule. La méthode consiste à dilater uniformément la cellule dans

le sens de l'axe de traction, par petits incréments. A chaque incrément, une relaxation totale des atomes est effectuée, et l'incrément suivant est réalisé à partir de la position relaxée de l'incrément en cours.

2. Par déplacement rigide suivi de relaxation. Dans cette méthode, chaque grain est déplacé par rapport à l'autre de façon rigide (d'un seul bloc), créant ainsi une ouverture croissante entre les deux grains. Chaque déplacement est suivi d'une étape de relaxation des atomes.
3. Par déplacement rigide sans relaxation. Le même déplacement rigide que dans la méthode précédente est effectué, mais les atomes sont contraints de rester dans cette position « idéale ».

Bien que non réaliste, l'intérêt de la méthode 3 vient du fait que la courbe énergie/déplacement obtenue est une courbe continue présentant un point d'inflexion bien défini. Cette courbe est très bien approchée par la relation UBER (*Universal Binding Energy Relation*) exprimée dans le cadre de surfaces non relaxées ([26]). De plus, dans ce type d'approche, la contrainte générée par séparation des deux grains est répartie dans le joint de grains uniquement, ce qui tend à modéliser un cas de rupture totalement fragile.

A l'inverse, dans la méthode 1, la contrainte imposée est répartie dans la totalité de la cellule, uniformément entre chaque paire de couches atomiques (en dehors du joint de grains qui peut ressentir une contrainte plus ou moins élevée selon l'arrangement atomique et le nombre de coordination de chaque atome). Dans le cas où la structure du joint est assez proche de la structure du cristal, on observe une elongation uniforme de la maille cristalline du matériau modélisé, jusqu'à ce que la totalité des liaisons atomiques orientées dans le sens de l'axe de traction rompent en même temps, séparant donc le système en N plans atomiques.

Dans la méthode 2, la relaxation des atomes après chaque déplacement rigide des grains fait se « réparer la fissure » préalablement ouverte. Cette réparation est possible jusqu'à un certain point, où il devient alors préférable énergétiquement pour le système de rompre les liaisons entre les deux grains afin de dissiper l'énergie élastique stockée en formant deux surfaces libres relaxées. Ce phénomène brutal, parfois appelé *avalanche*, entraîne une discontinuité de l'énergie du système en fonction de la séparation entre les deux grains. Il a cependant été montré que les systèmes testés sous ce procédé exhibaient également un comportement universel, il a donc été proposé une forme de UBER adaptée à la relaxation de l'interface ([27]).

Pour une comparaison quantitative de ces trois méthodes dans le cas de tests de traction réalisés sur une maille d'aluminium, on se référera à [28]. On trouvera également des comparaisons des méthodes 2 et 3 dans divers articles traitant de la fragilisation des joints de grains par des impuretés, comme [29].

Le choix de la façon de réaliser le test de traction doit être fait en fonction du résultat recherché. Dans cette partie, où nous cherchons à modéliser l'effet d'une impureté sur la rupture d'un joint de grains, nous avons choisi d'utiliser la méthode 2, autorisant la relaxation

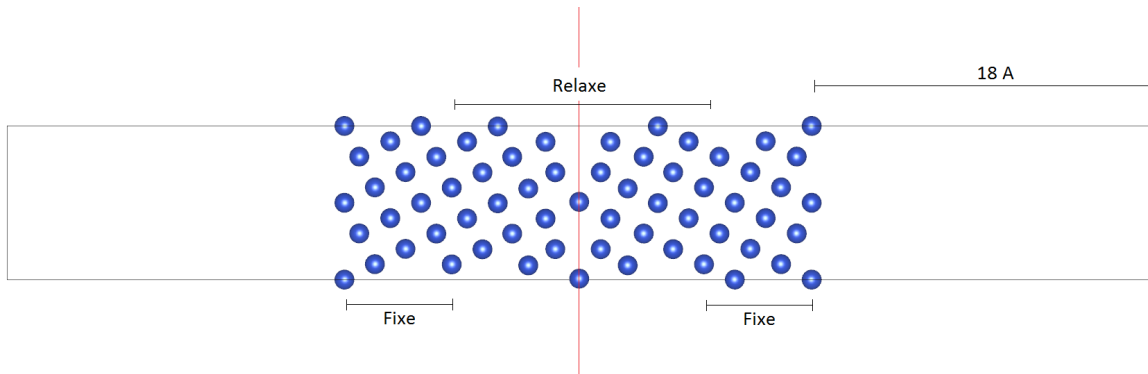


FIGURE 6.21 – Caractéristique des cellules utilisées pour les essais de traction ab-initio. Exemple du joint  $\Sigma 5$ .

des atomes proches du joint de grains. Cependant, de nouveaux essais de traction seront présentés dans le chapitre 7. Ces essais, réalisés dans un but différent de ceux décrits dans ce chapitre, seront cette fois ci réalisés avec la méthode 3.

Dans la quasi-totalité des essais de traction ab-initio, la réponse mécanique du système est simplifiée en négligeant le coefficient de Poisson. Cela est réalisé simplement en conservant les dimensions de la cellule perpendiculairement au sens de traction. Il a été justifié ([30]) que cette simplification ne change pas qualitativement les résultats obtenus, et que la comparaison des différentes réponses d'un joint de grains relativement à sa structure et à sa composition ne sont pas affectées.

### 6.5.2 Description de la cellule de calcul

Nous avons évalué la réponse mécanique des joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ , contenant ou non des atomes de mercure ségrévés. Les essais réalisés sont des essais de traction uniaxiale dans la direction normale au plan des joints :  $[111]$  et  $[210]$  pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  respectivement.

La structure des cellules que nous avons utilisées jusqu'ici change, puisqu'il n'est pas possible de réaliser le déplacement d'un grain dans la cellule si la cellule ne contient aucune zone de vide. Le type de cellule utilisé dans cette section est présenté pour le joint  $\Sigma 5$  sur la figure 6.21. Le joint de grains est placé au centre de la cellule, et une zone de vide est placé au dessus et en dessous. La partie vide doit être suffisamment étendue pour que les grains n'interagissent pas entre eux au fur et à mesure des déplacements, compte tenu des conditions aux limites périodiques. Pour les deux joints de grains étudiés, chaque zone de vide mesure environ  $18 \text{ \AA}$  dans la direction normale au joint, ce qui représente une distance d'environ  $36 \text{ \AA}$  entre les deux surfaces par répétition de la cellule.

Les couches adjacentes aux surfaces de cuivre sont fixées (figure 6.21), aucune relaxation n'est autorisée afin de conserver les paramètres de la maille cristalline. Seules les couches directement adjacentes au joint de grains sont autorisées à relaxer (figure 6.21). Le cas du joint  $\Sigma 3$  est traité de façon similaire.

Comme dans les calculs précédents, Les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  sont initialement construits sur le modèle CSL. Comme une partie des atomes est tenue fixée, l'état d'équilibre du joint de grains ne peut être atteint par simple calcul de relaxation. Une série de calculs est donc effectuée à partir de la structure CLS afin de déterminer la configuration de plus faible énergie en éloignant/approchant légèrement les deux grains. La configuration déterminée à l'issue de ces calculs est utilisée comme configuration initiale pour l'essai de traction.

Pour chacun des deux joints étudiés ici, à chaque incrément de calcul, un déplacement d'environ  $0,3 \text{ \AA}$  de l'un des deux grains est réalisé dans la direction normale au joint, suivi d'un calcul classique de relaxation. Une fois la relaxation terminée, on réitère le processus en partant de la position relaxée.

### 6.5.3 Résultats

Nous avons réalisé trois essais de traction sur chaque joint de grains ( $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ ), soit un total de six essais. Les trois essais par joint correspondent aux cas suivants :

1. le joint de grains propre, sans aucun atome de mercure.
2. le joint de grains contenant deux atomes de mercure, correspondant à des concentrations égales à  $4,6 \text{ at.nm}^{-2}$  pour le joint  $\Sigma 3$  et  $7,2 \text{ at.nm}^{-2}$  pour le joint  $\Sigma 5$ . Dans le cas du joint  $\Sigma 5$ , les deux atomes de mercure ont été placés aux sites 1 et 1' (figure 6.10).
3. pas de joint de grains ; la cellule ne contient qu'une portion de cristal parfait. L'axe de traction est le même que celui utilisé pour les tests sur les joints de grains.

#### 6.5.3.1 Courbes de traction

La figure 6.22 est constituée de cinq clichés schématisant le déroulement d'un essai de traction ab-initio sur le joint de grains  $\Sigma 5$  en présence des deux atomes de mercure. Sur les différents clichés, le grain du bas reste fixe pendant que le grain du haut subi les déplacements successifs. Le déplacement entre deux images consécutives est d'environ  $0,6 \text{ \AA}$ , soit deux incréments de  $0,3 \text{ \AA}$ .

A chaque incrément, l'énergie totale de la cellule est collectée et l'on obtient donc un ensemble de points  $\{(E, u)\}$ , où  $u$  est le déplacement entre les deux grains et  $E$  est l'énergie totale de la cellule correspondant.

Afin de remonter à la contrainte, nous devons approcher l'ensemble des points  $\{(E, u)\}$  par une expression analytique de l'énergie en fonction du déplacement. La contrainte peut ensuite être déduite par dérivation puis normalisation par la section de la cellule.

Comme nous l'avons déjà expliqué, cette façon de réaliser un essai de traction ab-initio (déplacement rigide plus relaxation) entraîne un phénomène brutal et spontané de décohésion. Ce phénomène est facilement repérable sur la figure 6.22. L'observation des sous-figures 6.22(a), 6.22(b) et 6.22(c) montre que malgré le déplacement du grain du haut, le joint de grains  $\Sigma 5$  reste entier, bien qu'étiré. On constate une transition sur la figure 6.22(d) : le

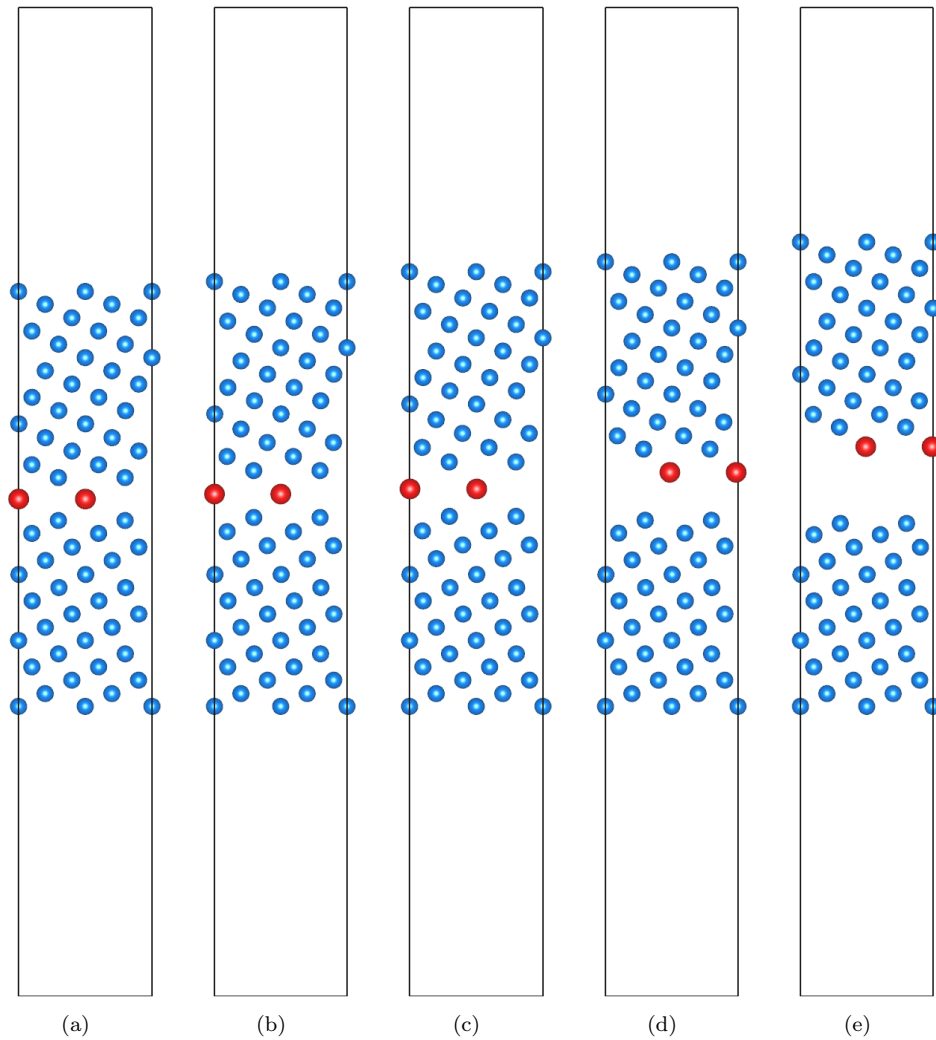


FIGURE 6.22 – Cinq instants d'un essai de traction ab-initio sur le joint  $\Sigma 5$  en présence d'atomes de mercure aux sites 1 et 1'. On remarque la décohésion du joint sur la figure 6.22(d).

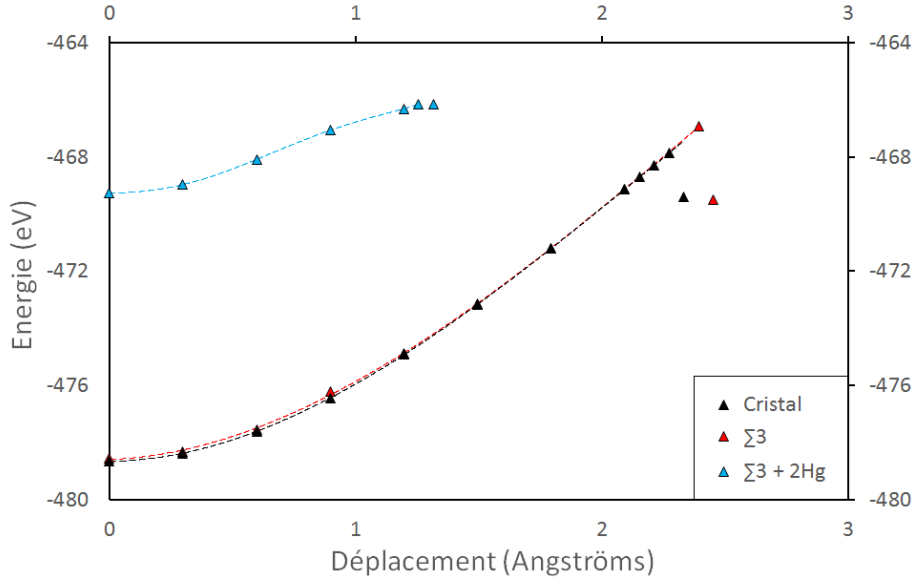


FIGURE 6.23 – Points  $\{(E, u)\}$  calculés pour les trois essais réalisés sur le joint  $\Sigma 3$ , ainsi que les approximations polynomiales de degré trois.

joint de grains est rompu et les deux grains sont dissociés. On peut également observer que les deux surfaces reviennent à des positions d'équilibres.

Cette rupture est également nettement visible sur les points  $\{(E, u)\}$ . Ces points sont présentés pour les trois essais réalisés sur le joint  $\Sigma 3$  sur la figure 6.23. Le phénomène est particulièrement visible sur les essais réalisés sur le joint propre et sur le cristal parfait. On voit que l'énergie correspondant au dernier incrément décroît (en valeur absolue) brutalement ; L'énergie élastique stockée durant l'essai de traction est dissipée par relaxation et donc le système rejoint un état plus stable énergétiquement. C'est cette transition qui identifie la décohésion visible sur la figure 6.22(d).

Les points  $\{(E, u)\}$  peuvent donc facilement être séparés en deux parties distinctes, dont la frontière est la rupture du joint de grains. La partie postérieure à cette limite ne représente pas d'intérêt ici, elle ne traduit que les interactions à « longue » portée entre les deux surfaces désormais libres de cuivre. Nous nous concentrons uniquement sur la première partie des points  $\{(E, u)\}$ . Cet ensemble de points énergie/déplacement peut être modélisé par une fonction continue, et exhibant un unique point d'inflexion. Contrairement à l'utilisation de la forme universelle UBER que nous ferons dans le chapitre 7, il s'avère ici qu'une simple régression polynomiale de degré trois est suffisante pour approcher un tel comportement avec un coefficient de régression égale à l'unité. Cette régression est par la suite notée  $E(u)$ .

La forme analytique de la contrainte  $\sigma$  est la suivante :

$$\sigma(u) = \frac{1}{S} \frac{dE(u)}{du} \quad (6.25)$$



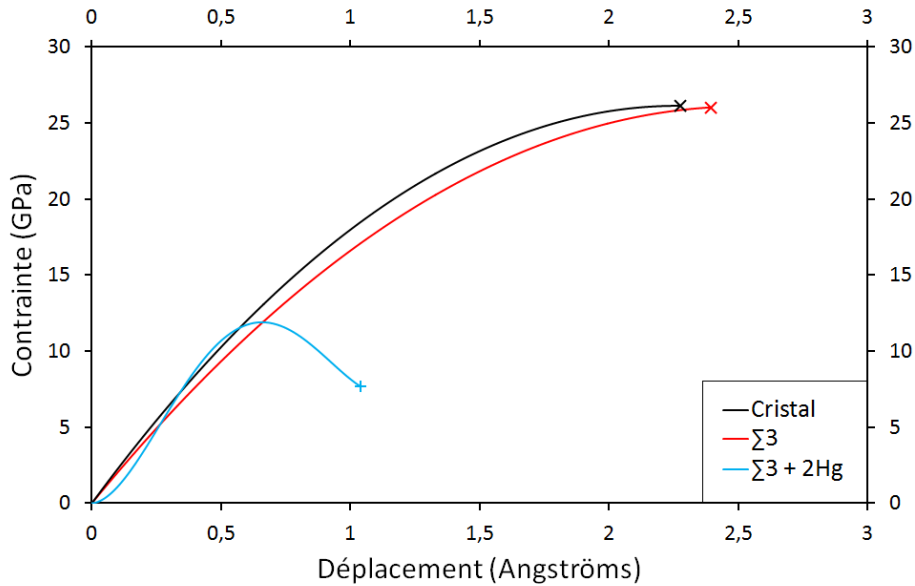


FIGURE 6.24 – Relations contrainte/déplacement déterminées pour chacun des trois essais sur le joint  $\Sigma 3$ , dans la direction  $[111]$ . La croix à l'extrémité finale de chaque courbe indique la rupture du matériau.

L'application de cette relation produit les résultats contrainte/déplacement présentés sur les figures 6.24 et 6.25 pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  respectivement.

Comme nous l'avons déjà souligné, le joint de grains  $\Sigma 3$  a une structure et des caractéristiques très proches de celle du cristal parfait. Les essais de traction ab-initio montrent que cette ressemblance se répercute également sur la réponse mécanique du joint soumis à une contrainte uniaxiale. Les courbes de la réponse du joint et du cristal sont très proches, sans être totalement égales cependant. On note en particulier qu'à déplacement égal, la contrainte dans le joint est environ 5% inférieure à celle dans le cristal sur la quasi-totalité de la plage de déplacements. A l'inverse, le déplacement à rupture est lui supérieur d'environ 5% en présence du joint de grains.

On constate un effet considérable des atomes de mercure sur la résistance mécanique du joint  $\Sigma 3$ . Pour une concentration égale  $4,6 \text{ at.nm}^{-2}$ , on observe une diminution de la contrainte maximale et du déplacement à rupture de 54% et 58%, respectivement, comparativement au joint de grains propre.

Une autre différence notable est la manière dont est amenée la rupture du joint. Dans le cas du joint  $\Sigma 3$  propre, la rupture est très nette. La totalité du joint est étiré de la même façon, et toutes les liaisons atomiques liant les deux grains se rompent en même temps. Lorsque le joint  $\Sigma 3$  contient des atomes de mercure, la contrainte maximale est atteinte pour un déplacement de  $0,65 \text{ \AA}$  environ, puis la réponse du joint de grains décroît rapidement avant de rompre totalement pour un déplacement final d'environ  $1,2 \text{ \AA}$ .

Le joint  $\Sigma 5$  est caractérisé par une diminution d'environ 27% du déplacement à rupture comparé au cristal parfait mis en traction dans la direction  $[210]$ . Les deux courbes sont très proches jusqu'à environ  $1 \text{ \AA}$  de déplacement, où la réponse du joint devient sensiblement

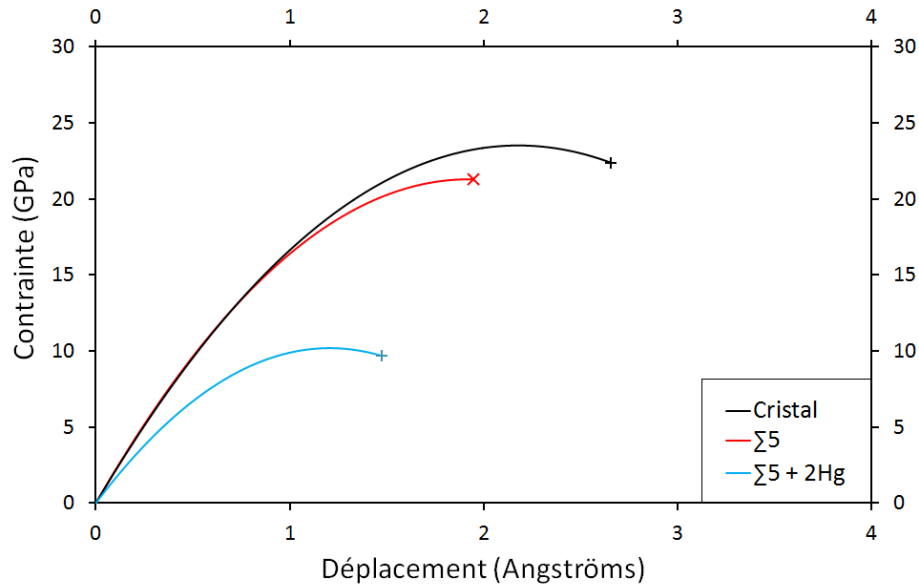


FIGURE 6.25 – Relations contrainte/déplacement déterminées pour chacun des trois essais sur le joint  $\Sigma 5$ , dans la direction  $[210]$ . La croix à l'extrémité finale de chaque courbe indique la rupture du matériau.

inférieure à celle du cristal. À l'inverse du joint  $\Sigma 3$ , la présence du joint  $\Sigma 5$  semble déjà réduire la résistance à la traction du cuivre. On ne parle cependant ici que de résultats concernant un comportement élastique, et l'on ne peut rien dire du rôle de ces joints de grains dans des phénomènes de plasticité, qui interviennent pour des contraintes de l'ordre de quelques dizaines de  $MPa$  pour une éprouvette de cuivre pur de taille macroscopique (hors nanowires, whiskers).

On constate une importante influence des atomes de mercure, présents en densité égale à  $7,2 \text{ at.nm}^{-2}$ . La présence de ces atomes de mercure (aux sites 1 et 1') réduit la contrainte maximale d'environ 52%. Cette réduction est pratiquement la même que celle observée pour le joint  $\Sigma 3$ . Le déplacement à rupture est quant à lui abaissé de 24% par rapport au joint  $\Sigma 5$  propre, et environ 45% rapport à la maille cristallin.

Les tests de traction ab-initio réalisés sur les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  montrent que ces deux joints subissent une importante réduction de la résistance à la traction uniaxiale, concomitantes avec l'insertion d'atomes de mercure en concentrations respectives de  $4,6 \text{ at.nm}^{-2}$  et  $7,2 \text{ at.nm}^{-2}$ . Ces modélisations montrent en particulier que le joint  $\Sigma 3$ , déterminé expérimentalement comme résistant à la fragilisation par le mercure liquide, ne présente intrinsèquement aucune immunité spécifique à la fragilisation engendrée par la présence d'atomes de mercure au sein même du joint. Il est de plus remarqué que l'effet fragilisant des atomes de mercure dans le joint  $\Sigma 3$  est quantitativement comparable avec l'effet sur le joint  $\Sigma 5$ , énergétiquement représentatif des joints de grains généraux dans le cuivre.

D'après ces modélisation, il ressort que la résistance à la fragilisation par le mercure liquide observée expérimentalement pour les joints  $\Sigma 3$ , ne peut être due qu'à l'absence d'atomes de

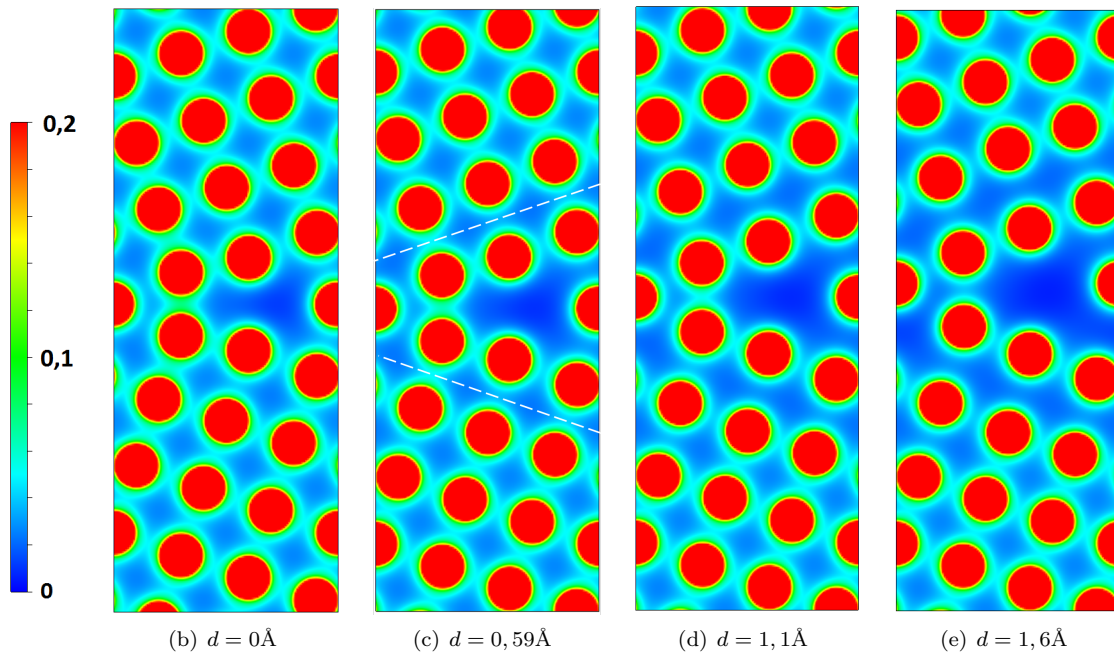


FIGURE 6.26 – Densités de charges à proximité du joint  $\Sigma 5$  pur pour différents déplacements du grain supérieur. Les valeurs des déplacements sont notées en légende sous chaque figure.

mercure dans ces joints. Si ces joints étaient envahis par des atomes de mercure, alors ils devraient présenter sensiblement la même fragilisation. Ce résultat confirme les calculs des énergies de ségrégation et d'enthalpie de mélange, montrant qu'il n'existe aucune force motrice pour déplacer des atomes de mercure dans les joints  $\Sigma 3$ , que ces derniers proviennent du cristal de cuivre (énergie de ségrégation), ou directement du liquide (enthalpie de mélange).

### 6.5.3.2 Densité de charge électronique

Les figures 6.26 représentent les densités de charges à proximité du joint de grains  $\Sigma 5$  propre et à différents instants de l'essai de traction. Les figures 6.27 sont similaires, mais correspondant au cas où le joint  $\Sigma 5$  contient deux atomes de mercure aux sites 1 et 1'.

Il ressort des figures 6.26 que la décohésion du joint  $\Sigma 5$  n'est pas concentrée uniquement dans le plan du joint, mais se propage dans le plan atomique supérieur, désigné par la ligne pointillés blancs sur la figure 6.26(c). On constate que la cohésion dans ce plan est très largement affaiblie au cours de l'essai, par déplétion électronique. Néanmoins, la rupture finale (non visible sur la figure 6.26) se produit bien dans le plan du joint (au niveau des sites 1 et 1').

Les atomes de mercure présents dans le joint ont pour effet de localiser la rupture dans le plan du joint. L'étude de la figure 6.27 nous apprend que ce sont les liaisons cuivre/mercure qui sont rompues au cour de la traction. Ce résultat n'était a priori pas évident compte tenu de la réduction de la densité de charge observée entre les atomes de cuivre sur la figure

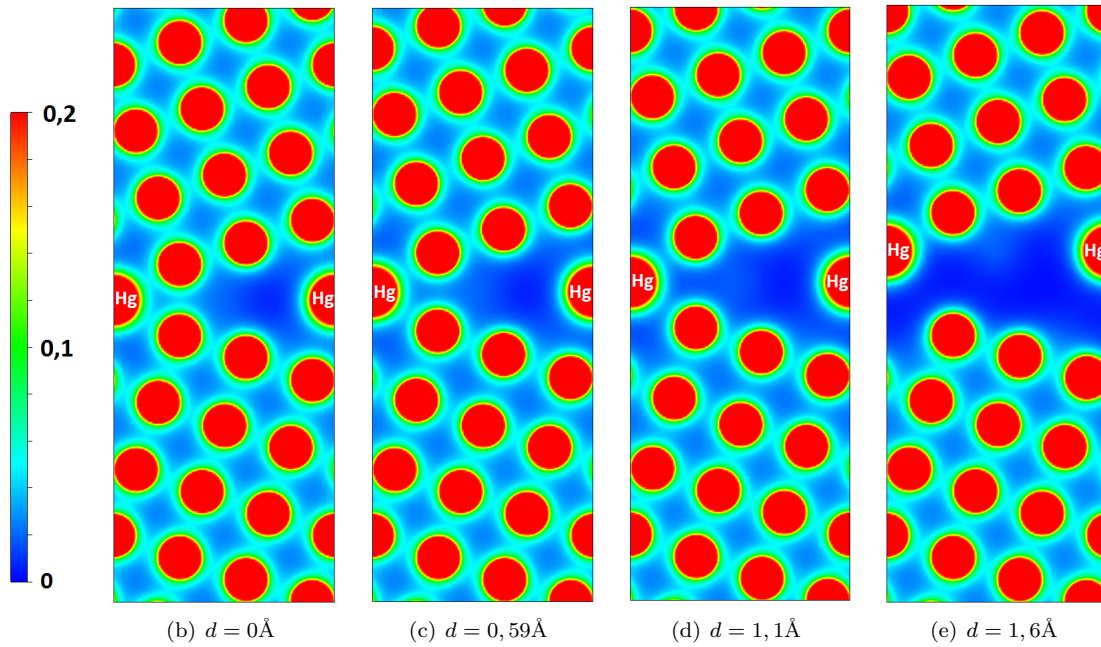


FIGURE 6.27 – Densités de charges à proximité du joint  $\Sigma 5$  contenant deux atomes de mercure aux sites 1 et 1' pour différents déplacements du grain supérieur. Les valeurs des déplacements sont notées en légende sous chaque figure.

6.19. On aurait pu s'attendre à un affaiblissement de ces liaisons cuivre/cuivre suffisante pour rompre avant les liaisons cuivre/mercure. D'après la figure 6.18, on constate cependant que les liaisons cuivre/cuivre affaiblies ne sont pas dans le plan perpendiculaire à l'axe de traction, la contrainte  $y$  est donc moins élevé.

## 6.6 Conclusions

---

Au cours de chapitre, nous avons mené une étude ab-initio des joints de grains  $\Sigma 3$ , étudié expérimentalement au cours du chapitre 3, et  $\Sigma 5$ , comme énergétiquement représentatif des joints de grains généraux dans le cuivre.

L'étude de la fragilisation de ces deux grains nous a appris que le joint de grains  $\Sigma 3$ , lorsqu'il contient des atomes de mercure, subit quantitativement la même fragilisation que le joint  $\Sigma 5$ . Une telle situation est cependant improbable. Les énergies de ségrégation et enthalpies de mélange des atomes de mercure dans le joint  $\Sigma 3$  sont extrêmement faibles, et il n'existe probablement aucune force motrice à la ségrégation. D'après ces modélisation, les joints de grains  $\Sigma 3$  doivent donc leur immunité à la fragilisation par le mercure à l'absence d'atomes de mercure dans ces joints.

À l'inverse, pour le joint  $\Sigma 5$ , nous avons trouvé qu'il existe un site (le site 1) où la présence d'atomes de mercure est favorable énergétiquement, et a pour effet de réduire l'énergie du joint de grains. Nous avons également observé la présence d'un site (le site 3) où la ségrégation est possible. D'après le modèle de McLean, tous les autres sites possèdent de trop faibles énergies de ségrégation pour pouvoir remplir totalement ou partiellement le joint de grains. Les essais de traction ab-initio ont montré que la présence d'atomes de mercure dans le joint  $\Sigma 5$  a pour effet de réduire sa résistance à la rupture. Cela peut s'expliquer par l'expansion du joint de grains lors de l'insertion d'atomes de mercure, qui a tendance à « ouvrir » le joint. On parle dans ce cas d'un effet de taille.

Nous avons également observé des effets sur la densité de charge électronique dans le joint. En particulier, les liaisons atomiques entre les atomes de cuivre à proximités des atomes de mercure sont déplétées en électrons. Il est cependant difficile de relier cet effet avec la rupture des liaisons cuivre/mercure observées lors des essais de traction.

Enfin, le modèle de mouillage aux joints de grains nous a permis, en prenant en compte l'effet des atomes de mercure dans les joints de grains ainsi que la réduction de l'énergie de surface du cuivre par la présence du mercure liquide, de constater une importante réduction de la barrière énergétique séparant l'état initial (le joint de grains entier) de l'état final (le joint de grains rompu).

Le mouillage spontané du joint  $\Sigma 5$  n'est pas prédit, sauf éventuellement une contribution du site de ségrégation 3 pour lequel le mouillage est favorable. Cependant, si ce site est effectivement un site de ségrégation, la ségrégation y est largement moins probable qu'au site 1, ce qui limite l'effet de mouillage spontané, ou le rend lent comme observé expérimentalement ([20]).

---

## Bibliographie

---

- [1] V. Randle. *Scripta Mater.*, 54 :1011–1015, (2006).
- [2] M.A. Tschopp and D.L. McDowell. *Philosophical Magazine*, 87 :3871–3892, (2007).
- [3] P. Grigoriadis, Th. Karakostas, Ph. Komninou, and V. Pontikis. *Materials Science Forum*, 294-296 :177–180, (1999).
- [4] Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. *Physical Review B*, 63 :224106, (2001).
- [5] M.A. Tschopp and D.L. McDowell. *Philosophical Magazine*, 87 :3147–3173, (2007).
- [6] G. J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, and M. W. Finnis. *Philosophical magazine A*, 56 :735, (1987).
- [7] N. E. Christensen and V. Heine. *Physical Review B*, 40 :6145, (1985).
- [8] C. Schmidt, M.W. Finnis, F. Ernst, and V. Vitek. *Philosophical Magazine A*, 77 :1161–1184, (1998).
- [9] U. Wolft, M.W. Finnis, F. Ernst, T. Muschik, and H.F. Fischmeister. *Philosophical Magazine A*, 66 :991–1016, (1992).
- [10] L.E. Murr. *Interfacial phenomena in metals and alloys*. Addison-Wesley Educational Publishers, (1975).
- [11] S. Hofmann and P. Lejcek. *Interface Science*, 3 :241–267, (1996).
- [12] U. Alber, H. Müllejans, and M. Rühle. *Acta Materialia*, 47 :4047–4060, (1999).
- [13] T. Shinoda and T. Nakamura. *Acta Metallurgica*, 29 :1631–1637, (1981).
- [14] D. McLean. *Grain Boundaries in Metals*.
- [15] A.P. Sutton and V. Vitek. *Acta Metall.*, 30 :2011–2033, (1982).
- [16] J.R. Rice and J.S. Wang. *Mater. Sci. Eng. A*, 107 :23, (1989).
- [17] R. Wu, A. J. Freeman, and G. B. Olson. *Phys. Rev. B*, 53 :7504, (1996).
- [18] A. Legris, G. Nicaise, J-B. Vogt, and J. Foct. *Journal of Nuclear Materials*, 301 :70–76, (2002).
- [19] R. Schweinfest, A. T. Paxton, and M. W. Finnis. *Nature*, 432 :1008, (2004).
- [20] K. Ina and H. Koizumi. *Materials Science and Engineering A*, 387-389 :390–394, (2004).
- [21] C. Peng, Y. Ganesan, Y. Lu, and J. Lou. *Journal of Applied Physics*, 111 :063524, (2012).
- [22] N. Warthi, P. Ghosh, and A. H. Chokshi. *Scripta Materialia*, (2012).
- [23] N. H. Macmillan. *Journal of Materials Science*, 7 :239, (1972).
- [24]
- [25] S.S. Brenner. *Acta Metallurgica*, 2 :62, (1956).

- [26] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante. *Phys. Rev. B*, 29 :2963, (1984).
- [27] R.L. Hayes, M. Ortiz, and E. A. Carter. *Phys. Rev. B*, 69 :172104, (2004).
- [28] R. Janisch, N. Ahmed, and A. Hartmaier. *Phys. Rev. B*, 81 :184108, (2010).
- [29] S. Zhang, O. Y. Kontsevoi, A. J. Freeman, and G. B. Olson. *Phys. Rev. B*, 82 :224107, (2010).
- [30] G-H Lu, Y. Zhang, S. Deng, T. Wang, M. Kohyama, R. Yamamoto, F. Liu, K. Horikawa, and M. Kanno. *Phys. Rev. B*, 73 :224115, (2006).

## CHAPITRE

# 7

# MODÈLE NON LOCAL DE LA FML : PRESSION DE DISJONCTION

## Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Introduction et justification</b>	<b>224</b>
<b>7.2</b>	<b>Modèle de zone cohésive</b>	<b>225</b>
7.2.1	Description du modèle	225
7.2.2	Essais de traction ab-initio	226
7.2.2.1	Loi de cohésion	227
7.2.2.2	Énergie de cohésion	230
7.2.2.3	Effet fragilisant du mercure liquide	232
<b>7.3</b>	<b>Force structurale</b>	<b>233</b>
7.3.1	Introduction	233
7.3.2	Méthode numérique	233
7.3.3	Résultats	235
7.3.3.1	Forme analytique de la force structurale	235
7.3.3.2	Prise en compte de $\Pi_y$ dans la FML	237
<b>7.4</b>	<b>Essais de FML en pression</b>	<b>240</b>
7.4.1	Dispositif expérimental	240
7.4.2	Résultats	240
	<b>Bibliographie</b>	<b>244</b>

---



## 7.1 Introduction et justification

Dans le chapitre 2, à partir d'essais mécaniques sur des éprouvettes CT, nous avons déterminé la résistance à la rupture  $J$  du cuivre en présence ou non de métal liquide. En particulier, nous avons déterminé que la valeur  $J_0$  correspondant à l'énergie nécessaire pour l'amorçage de la fissure (tableau 2.2), était réduite de plus d'un facteur 10 par la présence de mercure liquide. Cependant, les essais de traction ab-initio réalisés sur le joint de grains  $\Sigma 5$ , pollué ou non par des atomes de mercure (chapitre 6), n'ont pas permis de totalement rendre compte de cette réduction des propriétés mécaniques.

Cela peut être perçu comme un indice que l'effet fragilisant d'un métal liquide ne se réduit pas à la seule présence néfaste d'impuretés dans les joints de grains, et que d'autres phénomènes doivent être introduits dans les modèles atomiques actuels afin de rendre compte des résultats expérimentaux.

Dans ce sens, nous proposons d'inclure dans le modèle une force exercée par le liquide sur les surfaces du métal solide en pointe de fissure. Cette force, appelée *force structurale*, provient de la structuration du liquide (partie 5.5 du chapitre 5) confiné en pointe de fissure. La détermination de la forme de cette pression sera faite dans la partie 7.3 de ce même chapitre. Dans le but de prendre en compte cette nouvelle composante, nous terminons cette étude par la présentation d'un modèle non local de la FML, par l'utilisation d'un modèle de zone cohésive. L'intérêt de l'utilisation d'un tel modèle est de prendre en compte des effets loin de la pointe de fissure. De tels modèles ont déjà été utilisés dans le cas de systèmes mica/eau ([1], [2], [3]), ou dans le cas de la fragilisation par l'hydrogène ([4]).

L'utilisation d'un modèle de zone cohésive repose sur le théorème de Rice ([5]). L'énergie nécessaire pour faire avancer une fissure dans des conditions données, peut également être exprimée sous la forme d'une intégrale de contour, appelée *intégrale J* et calculée en pointe de fissure ([5]). Plus exactement, l'intégration s'exprime de la façon suivante (figure 7.1) :

$$J = \int_{\Gamma} \left( W(x, y) dy - T \frac{\partial u}{\partial x} \right) ds \quad (7.1)$$

où  $W(x, y)$  est le champs scalaire *densité d'énergie de déformation*,  $T = \sigma \cdot n$  est le vecteur *traction* où  $\sigma$  est le tenseur des contraintes,  $n$  est la normale sortante à la courbe  $\Gamma$  (figure 7.1), et  $u$  est le vecteur *déplacement*.

L'une des propriétés fondamentales de l'intégrale  $J$  est qu'elle est indépendante du chemin d'intégration  $\Gamma$ , et donc qu'elle est nulle pour un contour  $\Gamma$  fermé.

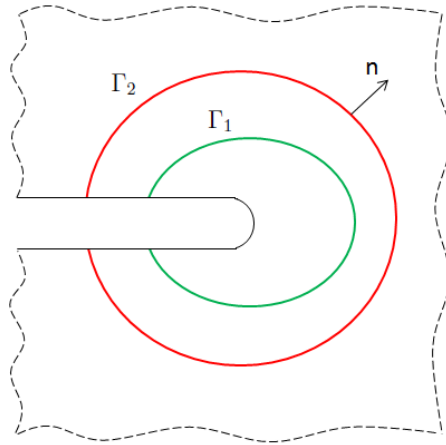


FIGURE 7.1 – Illustration du théorème de Rice

## 7.2 Modèle de zone cohésive

### 7.2.1 Description du modèle

L'introduction des forces structurales dues à la présence du liquide en pointe de fissure change la nature purement atomique du problème de FML, comme c'est le cas lorsque le phénomène est étudié par calculs ab-initio, en un problème multi-échelle, prenant en compte des effets « loin » de l'extrême pointe de fissure. Nous avons donc choisi d'utiliser un *modèle de zone cohésive*, développé en premier par Barenblatt en 1962 ([6]).

Un modèle de zone cohésive traite de la rupture fragile d'un matériau. Contrairement à la théorie d'Irwin, dans laquelle les parois d'une fissure sont exemptes de toute force et présentent en pointe de fissure une contrainte infinie, le modèle de zone cohésive est basé sur l'idée qu'il existe une zone partant de la pointe de fissure et s'étendant vers l'arrière de la fissure, dans laquelle les forces de cohésions du matériau agissent. Cette zone est donc une zone de transition entre le cristal supposé parfait en pointe de fissure (pas de déformation plastique) et la séparation totale des deux surfaces créées par la propagation de la fissure. La loi de cohésion  $F(u)$  entre les deux surfaces ne dépend que de la distance  $u$  les séparant, et l'intérêt est qu'une telle loi peut être déterminée par essais de traction ab-initio. La fonction  $u(x)$ , où  $x$  est la coordonnée le long de la fissure, détermine l'évolution de l'écartement entre les deux surfaces le long de la fissure. La fonction  $u(x)$  définit ce que l'on appellera un profil de fissure. Dans le modèle de Barenblatt, il existe une relation qui, à toute loi cohésive  $F(u) \equiv F[u(x)]$  attribue un unique profil de fissure de la façon suivante :

$$u(x) = \frac{2}{\pi E} \int_0^\lambda F[u(x')] \left[ 2\sqrt{\frac{x}{x'}} - \ln \left| \frac{\sqrt{x'} + \sqrt{x}}{\sqrt{x'} - \sqrt{x}} \right| \right] dx' \quad (7.2)$$

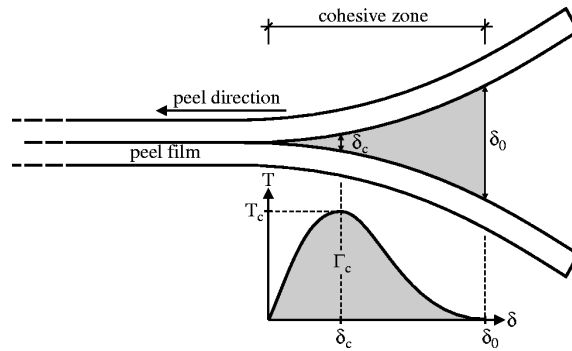


FIGURE 7.2 – Représentation schématique du modèle de zone cohésive

## 7.2.2 Essais de traction ab-initio

### Méthode numérique

Afin d'alimenter notre modèle de zone cohésive, il est nécessaire de connaître la loi force/déplacement d'un monocristal ou d'un joint de grains dans le cuivre. Cette loi, dans un souci de simplicité mathématique, doit être de classe  $C^1$  (afin que la force se dérive sans problème, et qu'elle soit continue). Reprenons la description faite dans la partie 6.5 sur les différentes méthodes pour réaliser un essai de traction ab-initio. La méthode utilisée dans la partie 6.5 a produit des lois de cohésion jusqu'au moment brutal de la rupture du matériau. Ce type de comportement discontinu ne peut évidemment pas satisfaire la contrainte mathématique que nous nous imposons.

La méthode de test de traction ab-initio consistant à déplacer de façon rigide les deux grains en n'autorisant pas de relaxation, bien qu'irréaliste, a l'avantage de produire une réponse continue du matériau, sans phénomène brutal de rupture. En contrepartie, il n'existe plus d'espacement spécifique entre les deux surfaces auquel on peut attribuer la décohésion de l'interface. Cependant, d'un point de vue pratique il suffit de se fixer un critère arbitraire, selon lequel au-delà d'un certain espacement entre les deux surfaces, on pourra considérer qu'il n'existe plus d'interaction.

Nous avons appliqué ce type d'essai de traction aux joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ , contenant ou non des atomes de mercure, ainsi qu'aux cristaux de cuivre selon les directions  $[111]$  et  $[210]$ . Les cellules utilisées sont les mêmes que celles de la section 6.5.

La figure 7.3 représente la cellule mise en œuvre pour l'essai de traction du joint  $\Sigma 5$  en présence des deux atomes de mercure, à différents instants de la simulation. Sur cette figure, le grain du haut reste fixe pendant que le grain du bas subit des déplacements d'environ  $0,3 \text{ \AA}$  à chaque incrément. On remarque en particulier qu'il n'y a aucune relaxation des atomes, les deux grains gardant exactement leur structure au cours de l'essai, contrairement aux essais de traction présentés dans le chapitre précédent.

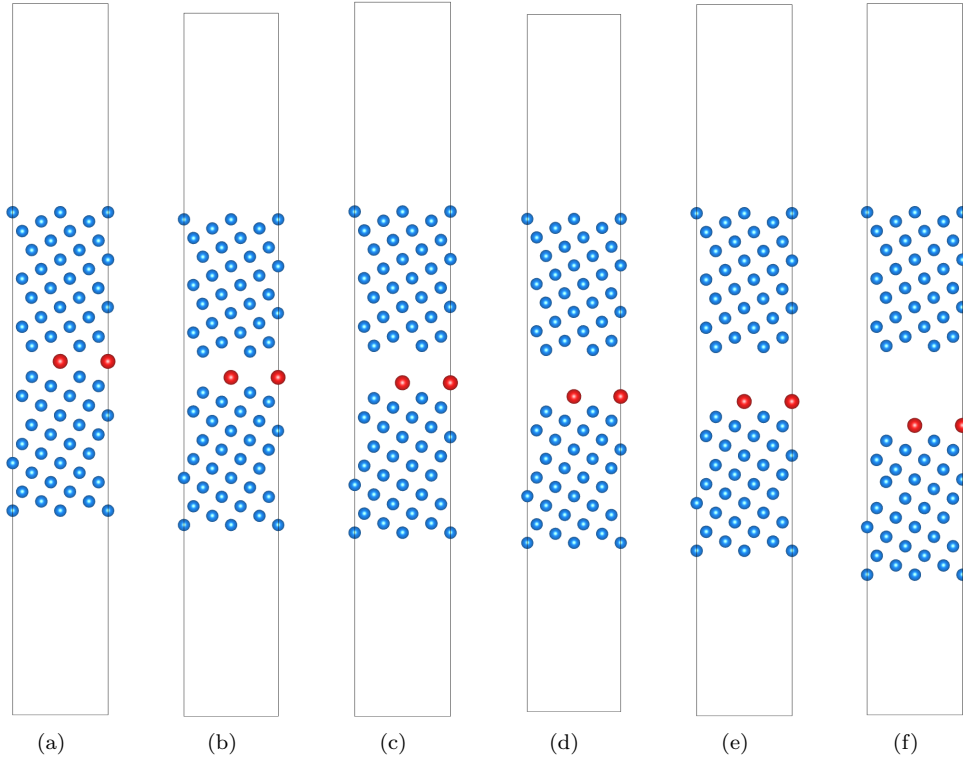


FIGURE 7.3 – Illustration d’un essai de traction ab-initio, réalisé sur un joint  $\Sigma 5$  contenant deux atomes de mercure par déplacement rigide sans relaxation d’un grain par rapport à l’autre.

### 7.2.2.1 Loi de cohésion

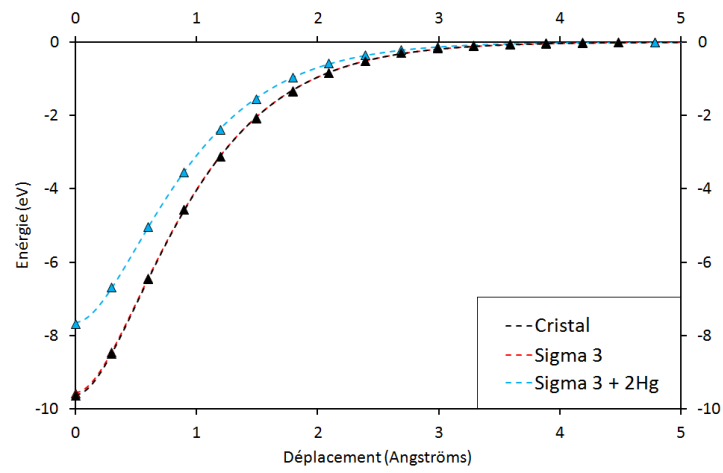
Si les points énergie/déplacement déterminés par le calcul sont modélisés par une fonction  $E(u)$  aux bonnes propriétés (au moins de classe  $\mathcal{C}^1$  sur l’intervalle  $[0; \infty[$ ), alors la force, obtenue par dérivation, est elle aussi continue pour des déplacements  $u \in [0; \infty[$  (figures 7.4(a) et 7.4(b)). Nous utiliserons ici la fonction universelle *UBER* ([7]) déjà mentionnée dans la partie 6.5. Cette fonction  $E(u)$  prend la forme :

$$E(u) = -\alpha(1 + \beta u)e^{-\beta u} \quad (7.3)$$

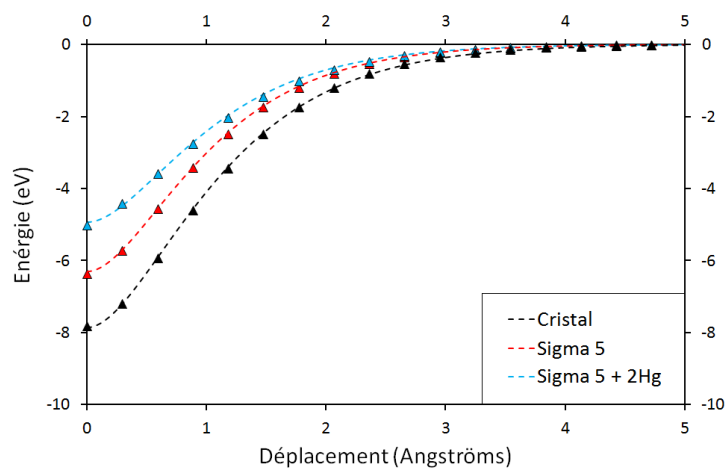
où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes dépendantes du matériau. La force  $F(u)$  s’écrit alors :

$$F(u) = \frac{dE(u)}{du} = \alpha\beta^2 e^{-\beta u} u \quad (7.4)$$

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de l’équation 7.3, pour chacun des essais de traction réalisés, sont donnés dans le tableau 7.1. Ces coefficients ne peuvent être comparés directement entre les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  car ils dépendent des cellules utilisées pour les essais de traction, en particulier de la section de la cellule.

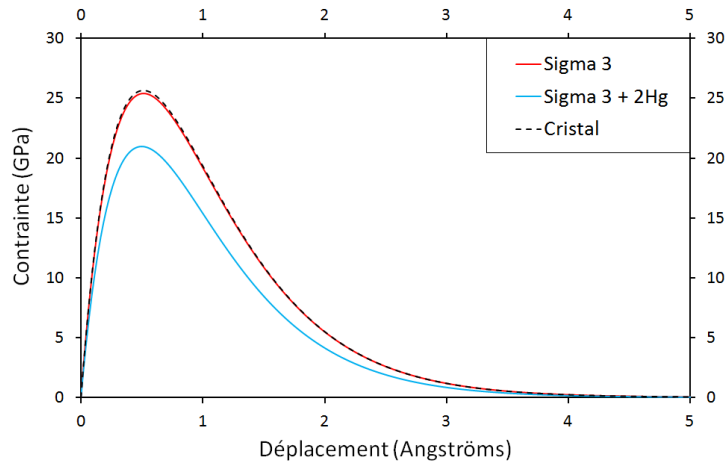
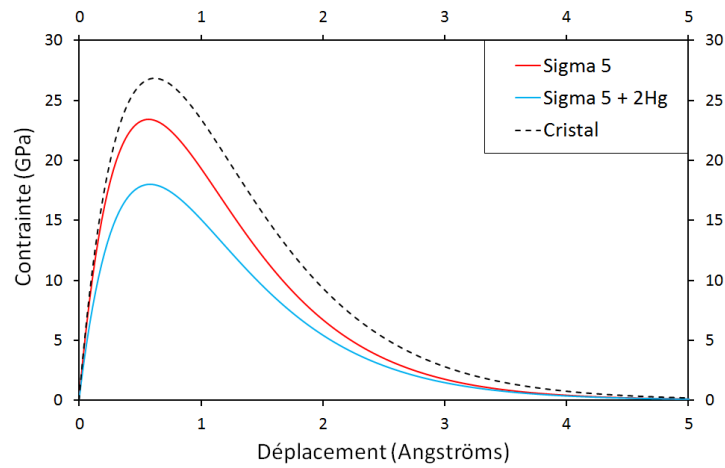


(a) Joint de grains  $\Sigma 3$



(b) Joint de grains  $\Sigma 5$

FIGURE 7.4 – Relation universelle de l'énergie de cohésion (UBER) pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ .

(a) Joint de grains  $\Sigma 3$ (b) Joint de grains  $\Sigma 5$ FIGURE 7.5 – Relation contraintes/déplacement dérivées de l'énergie de cohésion (UBER) pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ .

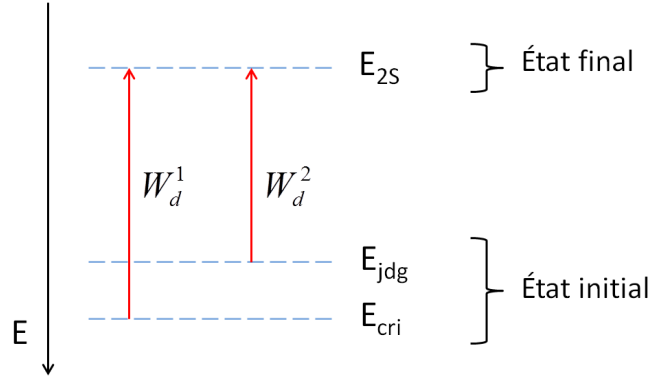


FIGURE 7.6 – Représentation schématique du travail de cohésion dans le cas de la rupture d'un cristal,  $W_d^c$ , et dans le cas d'un joint de grains  $W_d^j$ .

	Crist(111)	$\Sigma 3$	$\Sigma 3 + 2Hg$	Crist(210)	$\Sigma 5$	$\Sigma 5 + 2Hg$
$\alpha$	9,5995	9,5407	7,6424	7,8502	6,3123	4,9399
$\beta$	1,9500	1,9456	2,0058	1,6128	1,7501	1,7157

TABLE 7.1 – Paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de la loi de cohésion 7.3 pour les différents essais de traction réalisés.

### 7.2.2.2 Énergie de cohésion

Le calcul du travail de cohésion  $W_d$  se fait par intégration de la force cohésive  $F(u)$  (équation 7.4), pour  $u$  allant de zéro à l'infini. Le travail de cohésion peut avoir diverses significations, selon le cas considéré :

1. si la loi cohésive intégrée est celle du cristal parfait, alors l'énergie de cohésion  $W_d^c$  s'identifie avec l'énergie de surface des deux surfaces exposées après rupture,  $2\gamma_S$  où  $\gamma_S$  peut être l'énergie d'interface solide/vide ou solide/vapeur selon les conditions de la rupture :

$$W_d^c = 2\gamma_S \quad (7.5)$$

2. si la loi cohésive intégrée est celle d'un joint de grains, alors l'énergie de cohésion  $W_d^j$  s'identifie avec l'énergie de surface des deux surfaces exposées après rupture,  $2\gamma_S$ , moins l'énergie du joint de grains rompu (figure 7.6) :

$$W_d^j = 2\gamma_S - \gamma_{jdg} \quad (7.6)$$

Dans tous les cas,  $W_d$  s'apparente au taux de restitution d'énergie  $G$ , définie comme la quantité d'énergie restituée par l'avancée de la fissure d'une unité de surface. En l'absence de plasticité, lorsque la fissure avance, on a  $G = 2\gamma_S$ .

Dans le cadre bidimensionnel, et en condition de traction simple (mode I), le taux de restitution d'énergie  $G$  est directement relié à la ténacité du matériau par la condition de

propagation de fissure suivante :

$$G \geq \frac{K_{Ic}^2}{E'} \quad (7.7)$$

où  $E' = E$  en condition de contraintes planes et  $E' = E/(1 - \mu^2)$  en condition de déformation plane, et  $K_{Ic}$  est la ténacité. Enfin, comme le taux de restitution d'énergie  $G$  est égal à l'intégrale  $J$ , on peut alors utiliser l'équation 7.1 afin de déterminer la ténacité du matériau. En particulier, si l'on choisit le contour de la fissure comme chemin d'intégration  $\Gamma$  (figure 7.1), alors le calcul de  $J$  revient à l'intégration de la force de cohésion  $F[u(x)]$  :

$$J = \int_0^\lambda F[u(x)] \frac{\partial u}{\partial x} dx \quad (7.8)$$

ou encore, par changement de variable  $x \rightarrow u$  :

$$J = \int_0^\delta F(u) du \quad (7.9)$$

où  $\lambda$  est l'étendue de la zone cohésive (si  $x > \lambda$ , alors  $F \equiv 0$ ), et  $\delta = u(\lambda)$  est l'écartement pour lequel les deux surfaces sont supposées ne plus interagir.

En utilisant la forme de  $F(u)$  déterminée (équation 7.4), le calcul explicite de  $J$  donne :

$$\begin{aligned} J &= \alpha \beta^2 \int_0^\infty u e^{-\beta u} du \\ J &= \alpha \end{aligned} \quad (7.10)$$

et finalement :

$$G = J = W_d = \frac{K_{Ic}^2}{E'} = \alpha \quad (7.11)$$

où les différentes valeurs de  $\alpha$  sont présentées dans le tableau 7.1. Nous rappelons cependant que  $J$  ainsi calculé est exprimé en  $eV$ .

Pour résumer,  $J$  peut être calculé de deux façons différentes : par l'intégration de la force  $F(u)$ , ou par le biais des équations 7.5 ou 7.6.

Nous pouvons vérifier que ces deux formulations de  $J$  conduisent au même résultat. Appliquons les équations 7.10 et 7.6 dans le cadre de la rupture du joint de grains  $\Sigma 5$  ne contenant pas d'impuretés et de la formation de deux surfaces libres caractérisées par les énergies de surface  $\gamma_{SV}$  calculées dans le chapitre 5. Dans l'équation 7.10,  $J$  est exprimé en  $eV$ , et doit donc être normalisé par la section de l'éprouvette puis converti en  $J.m^{-2}$  afin de pouvoir être comparé directement avec l'expression 7.6. Après normalisation, nous obtenons  $J = \alpha = 3,64 J.m^{-2}$ , et donc en utilisant la relation 7.10 : Par ailleurs, utilisant les résultats précédents sur les énergies de surfaces et les énergies des joints de grains et l'équation 7.6, nous obtenons :

$$2\gamma_{(210)} - \gamma_{\Sigma 5} = 2,20.2 - 1,08 = 3,32 J.m^{-2}$$



	Crist(111)	$\Sigma 3$	$\Sigma 3 + 2Hg$	Crist(210)	$\Sigma 5$	$\Sigma 5 + 2Hg$
$J (J.m^{-2})$	3,58	3,56	2,85	4,54	3,64	2,82

TABLE 7.2 – Intégrale  $J$  correspondant à chaque essai de traction, d'après l'équation 7.10.

On remarque une légère variation de  $J$  selon la méthode de calcul. Cela provient du fait que les essais de traction nourrissant l'équation 7.10 ont été réalisés sans relaxation. Les surfaces libres résultant de la rupture du joint de grains ne sont donc pas tout à fait dans le même état que les surfaces utilisées dans l'équation 7.6.

L'intégration des différentes lois cohésives, pour les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ , ainsi que pour le cristal parfait, contenant ou non des atomes de mercure, donne les résultats présentés dans le tableau 7.2 et exprimés en  $J.m^{-2}$ .

### 7.2.2.3 Effet fragilisant du mercure liquide

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le modèle du mouillage aux joints de grains,  $\gamma_{jdg} - 2\gamma_{SL}$ , permet de décrire de façon satisfaisante l'effet fragilisant du mercure liquide sur le cuivre. Par ailleurs, nous venons de voir que  $J$  peut être calculé de deux façons différentes. Par exemple, l'intégration des courbes de traction de la figure 7.5 donne le même résultat que le modèle de Rice et Wang,  $\gamma_{jdg} - 2\gamma_S$ . Cela est normal puisque ce sont deux aspects d'un même phénomène, à savoir passer de l'état initial où le joint de grains est entier, à l'état final où le joint de grains est rompu.

Cependant, on peut se demander quelles courbes force/déplacement correspondent au modèle du mouillage aux joints de grains. La solution idéale, représentative de cette situation, serait de réaliser un essai de traction ab-initio dans du mercure liquide. Cependant, au moins à l'heure actuelle, une telle modélisation n'est pas possible.

Afin de prendre en compte l'effet du mercure liquide sur la décohésion du cuivre, nous avons déterminé une force provenant de l'état de confinement du liquide en pointe de fissure. Cette force est normal aux surfaces de cuivre, et purement répulsive. Elle fournit une composante qui permet de réduire la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final dans une expérience de FML.

## 7.3 Force structurale

### 7.3.1 Introduction

Les forces existantes entre deux surfaces, séparées ou non par un liquide sont nombreuses et varient considérablement selon les natures physique et chimique des surfaces et du liquide ([8]), ainsi que de la distance entre les deux surfaces. Ces forces peuvent être attractives, répulsives, ou oscillantes ([9]).

Ces forces peuvent être de natures électrostatique, électrodynamique ou structurale ([10]). À l'échelle qui nous intéresse, de l'ordre de quelques Angströms entre les deux surfaces, la force prédominante est la force structurale, due à la structuration du liquide en couche. Cette force a une portée d'environ  $30 - 40 \text{ \AA}$  ([11]), qui correspond à deux fois la longueur de la zone structurée dans un liquide à une interface solide/liquide. La force d'origine structurale provient donc d'un recouvrement de ces zones de structuration, induites par chacune des deux surfaces solides.

On retrouve dans la littérature un grand nombre d'études portant sur la détermination expérimentale de ces forces, entre deux surfaces immergées dans un liquide. Cependant, la quasi-totalité de ces études portent sur des huiles ou des liquides aqueux, très souvent avec des surfaces de mica pour la commodité d'obtenir des plans de clivage très peu rugueux.

Généralement, cette force structurale est une force oscillante. Cependant, leur nature est susceptible de varier fortement en fonction de la nature chimique des espèces, de leur géométrie, ou de l'état de surface du solide. Il a par exemple été observée une force de nature purement répulsive lorsque du dodécanol est confiné entre deux surfaces de graphite ([12]), distante de  $10 - 20 \text{ \AA}$ .

Il a par ailleurs été montré expérimentalement que lorsque des oscillations apparaissent dans la force structurale, leurs périodes sont à peu près égales à la taille des particules formant le liquide ([10]). À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur un système métal solide/métal liquide.

### 7.3.2 Méthode numérique

Nous avons entrepris d'estimer, sur la base de calculs ab-initio, la force structurale, notée  $\Pi$ , exercée par du mercure liquide confiné entre deux surfaces de cuivre orientées (210). Dans un premier temps, nous reprenons la méthode de calcul décrite dans la partie 4.4 et déjà utilisée dans le chapitre 5. Comme nous voulons déterminer la nature de la force structurale en fonction de l'écartement  $\delta$  entre les deux surfaces de cuivre, nous devons modéliser plusieurs situations de mercure confiné, correspondant à différents espacements  $\delta$ .

Nous avons en tout réalisé six cellules, présentées dans le tableau 7.3, avec l'écartement  $\delta$  variant de  $7,5 \text{ \AA}^3$  à  $21,8 \text{ \AA}^3$ . En fonction de l'écartement  $\delta$ , le nombre d'atomes de mercure

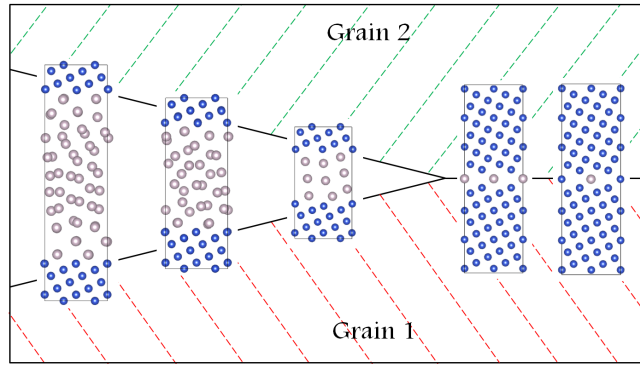


FIGURE 7.7 – Illustration du modèle utilisé. Les cellules sont des modélisations de la pointe de fissure pour un écartement entre les deux surfaces fixé. La réalisation de plusieurs cellules de ce type, caractérisées par l'écartement  $\delta$ , permet en principe de déterminer l'effet du liquide confiné sur les surfaces du solide.

Nom	$\delta$ (Å)	$V_{Hg}$ (Å <sup>3</sup> )	$N_{Hg}$	$R$
d1	7,5	418,6	18	0,35
d2	10,1	558,1	24	0,16
d2'	13,0	720,9	31	0,02
d3	13,8	767,4	33	0,29
d4	18,0	1000,0	43	0,63
d5	21,8	1209,3	52	0,81

TABLE 7.3 – Principales caractéristiques des cellules utilisées pour la détermination de  $\Pi_y$ . La signification de  $R$  est expliquée plus loin.

a dû être ajusté afin de conserver sa densité atomique à la valeur  $n_{Hg} = 0,043 \text{ at.}\text{Å}^3$ . Au préalable, chaque  $\delta$  avait été calculé afin que le nombre d'atomes de mercure à introduire soit entier.

Comme précédemment, chaque calcul est initié par une étape de dynamique moléculaire ab-initio, suivi d'un calcul de relaxation à 0 K. Tous les paramètres de convergence sont identiques à ceux utilisés dans la partie 5.5 du chapitre 5, et sont donnés en annexe A.

Pour chaque situation modélisée, la pression exercée dans la cellule est calculée à chaque boucle ionique, et décomposée sur les trois axes. Pour alléger les notations, nous appellerons  $y$  la direction perpendiculaire aux deux interfaces S/L de la cellule et noterons  $\Pi_y$  la pression dans cette direction.

Par convention, un signe positif de  $\Pi_y$  signifie que la cellule est en état de compression dans la direction  $y$ , et donc que la cellule tendrait à se dilater dans cette même direction si on le lui autorisait.

Compte tenu du fait que la structure du cuivre est dans son état fondamental (donc à pression nulle) et que la densité du mercure est fixée à sa valeur d'équilibre, en l'absence de tout autre phénomène, la pression dans la cellule devrait être nulle. Toute mesure de pression non nulle (ou supérieure à quelques unités) traduit donc l'existence d'une force au sein même de la cellule.

La pression  $\Pi_y$  déterminée dans chacune des cellules (pour chaque  $\delta$ ) n'est pas exploitable directement après le calcul de relaxation. En effet, les atomes de cuivre sont fixes durant le calcul de dynamique moléculaire, le volume compris entre les deux interfaces S/L est donc constant. Cependant, durant le calcul de relaxation à 0 K, ces atomes sont autorisés à se déplacer et le volume disponible aux atomes de mercure peut donc varier, faisant ainsi varier sa densité. Afin de comparer les pressions  $\Pi_y$  à densités égales, nous avons dû estimer la dépendance de  $\Pi_y$  à la densité du mercure. Pour cela, pour chacune des six cellules utilisées (tableau 7.3), nous avons construit quatre nouvelles cellules supplémentaires avec le même  $\delta$ . Pour chaque  $\delta$  étudié, nous disposons donc au total de cinq cellules. Ces cinq cellules sont identiques dans leur structure, et ne varient que par leur nombre d'atomes de mercure, donnant donc lieu à cinq densités de mercure différentes pour chaque  $\delta$ .

Nous avons encerclé la densité du mercure  $n_{Hg} = 0,043 \text{ at.}\text{\AA}^3$ , avec deux valeurs plus basses et deux valeurs plus hautes, en retirant et en ajoutant 1 et 2 atomes de mercure par rapport à la cellule initiale (tableau 7.3). Pour un  $\delta$  donné, ces quatre nouvelles configurations sont résumées de la façon suivante :

$$\begin{aligned} - di(-2) &: N_{Hg} \rightarrow N_{Hg} - 2 \\ - di(-1) &: N_{Hg} \rightarrow N_{Hg} - 1 \\ - di(+1) &: N_{Hg} \rightarrow N_{Hg} + 1 \\ - di(+2) &: N_{Hg} \rightarrow N_{Hg} + 2 \end{aligned}$$

où «  $di$  » se rapporte aux noms des cellules,  $i$  prenant les valeurs de 1 à 5 (tableau 7.3). Au total, nous disposons donc de 30 cellules, correspondant à 6 espacements  $\delta$ , et pour chaque espacement  $\delta$  5 densités de mercure différentes.

Nous présentons maintenant les résultats concernant la pression  $\Pi_y$  dans ces différentes cellules.

### 7.3.3 Résultats

#### 7.3.3.1 Forme analytique de la force structurale

L'évolution de  $\Pi_y$  en fonction de la densité du mercure, pour chaque  $\delta$ , est présentée sur la figure 7.8. Nous avons effectué des régressions linéaires sur l'ensemble des données correspondant à chaque écartement  $\delta$ . En dépit du faible nombre d'atomes de mercure et de la brusque variation de densité que représente l'ajout ou le retrait d'un atome dans la cellule, on remarque que l'évolution de  $\Pi_y$ , dans le domaine de définition étudié, ne semble pas présenter de brusques variations ou de discontinuités. L'expression linéaire de  $\Pi_y$  en fonction de  $n_{Hg}$ , déterminée pour chaque  $\delta$ , est ensuite utilisée afin de déterminer la valeur de  $\Pi_y(n_{Hg})$  pour  $n_{Hg} = 0,043 \text{ at.}\text{\AA}^3$ . Les résultats sont présentés sur la figure 7.9.

Nous avons modélisé l'évolution de  $\Pi_y$  en fonction de l'écartement entre les deux interfaces S/L par une équation à décroissance exponentielle :

$$\Pi(\delta) = Ae^{-B\delta} \tag{7.12}$$

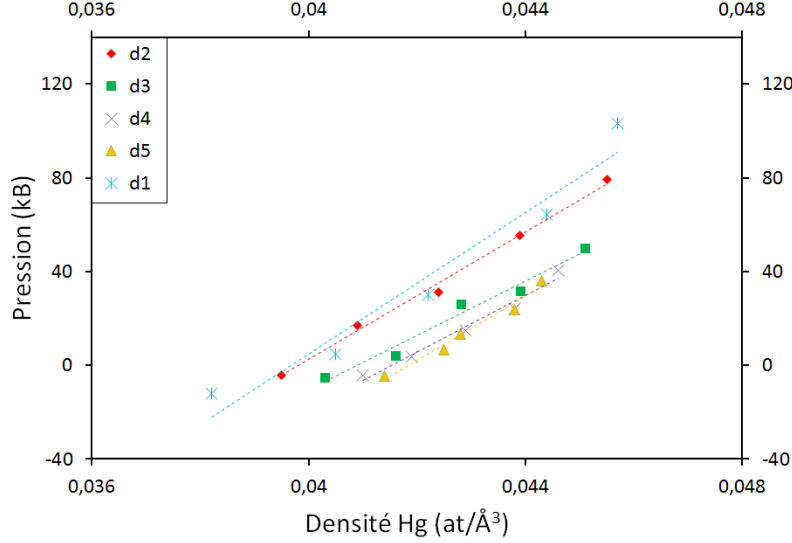


FIGURE 7.8 – Évolution de la pression  $\Pi_y$  en fonction de la densité atomique du mercure liquide, pour chacune des cinq distances  $\delta$  étudiées. Pour chaque  $\delta$ , la droite pointillée est la régression linéaire faite à partir des données calculées pour les 6 cellules.

où les coefficients  $A$  et  $B$  de l'équation 7.12 sont égaux à :

$$A = 11.6 \text{ GPa}$$

$$B = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$$

Cette fonction est également présentée sur la figure 7.9, en pointillés.

D'après ces modélisations, la force exercée par le mercure liquide sur les surfaces de cuivre solide, est une force de nature répulsive, strictement décroissante lorsque l'écartement entre les deux interfaces augmente. En particulier, la force déterminée ne semble pas présenter d'oscillations en fonction du rapport entre l'écartement des deux surfaces et la taille des atomes de mercure.

Pour nous assurer de cela, nous avons déterminé le reste  $R$  de la division euclidienne de  $\delta$  par deux fois le rayon de Wigner-Seitz du mercure utilisé dans les pseudo-potentiels du code VASP,  $R_{Wig}^{Hg} = 1,6 \text{ \AA}$ . Le reste  $R$  déterminé pour chaque  $\delta$ , et présenté dans le tableau 7.3, nous informe si l'écartement  $\delta$  considéré correspond à un nombre entier de couches de mercure ou non.

On constate qu'on a une importante variété de  $R$ , allant de presque 0 pour  $\delta = 13,0 \text{ \AA}$ , qui correspondant à une situation dans laquelle l'écartement entre les deux surfaces de cuivre correspond à un nombre fini de couches de mercure, à environ 0,6 pour  $\delta = 18,0 \text{ \AA}$  et ne correspondant pas à un nombre entier de couches.

Comme nous recouvrons à peu près tout la gamme de configurations possibles, l'apparition de brusques variations de  $\Pi_y$  entre deux points calculés est donc fortement improbable.

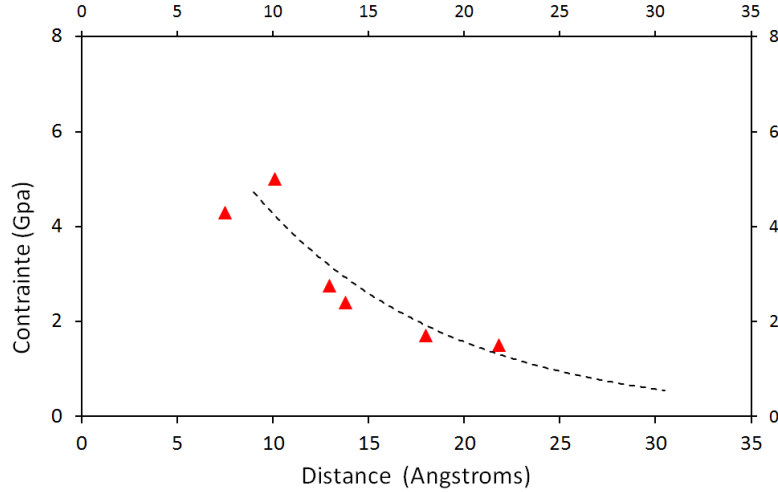


FIGURE 7.9 – Évolution de la pression  $\Pi_y$  en fonction de la distance de la séparation  $\delta$  entre les deux surfaces de cuivre. Chaque point correspond à l'interpolation faite sur les régressions linéaires de la figure 7.8 pour  $n_{Hg} = 0,043$ . La courbe pointillée correspond à la modélisation par une loi exponentielle de  $\Pi_y$  (équation 7.12)

La forme analytique de  $\Pi$  que nous avons définie (équation 7.12) tend vers l'infini lorsque l'écartement  $\delta$  tend vers 0. D'après l'existence expérimentale de films liquides dans les joints de grains ne conduisant pas instantanément à la rupture du matériau, nous supposons qu'il existe une valeur  $\delta_{min}$  telle que si  $\delta < \delta_{min}$  alors  $\Pi_y(\delta) = 0$ . La figure 7.10 est une illustration d'un fond de fissure rempli de métal liquide. Tout à fait en pointe de fissure, l'espace est insuffisant pour que le liquide existe et se répartisse en couche. Afin que la pression  $\Pi$  agisse, nous supposons donc qu'il est nécessaire qu'il y ait au moins trois couches atomiques de métal liquide, deux couches adsorbées sur les surfaces du métal solide et une troisième couche présente entre les deux couches adsorbées.

Nous avons calculé la valeur de  $\delta_{min}$  en considérant le rayon atomique des atomes de mercure,  $R_{Wig}^{Hg} = 1,6 \text{ \AA}$ , ainsi que la distance d'adsorption que nous avons déjà mesurée dans la partie 5.3.3 du chapitre 5. La distance d'adsorption du mercure sur le cuivre, pour l'orientation (210), est d'environ  $1,2 \text{ \AA}$  (tableau 5.6). Finalement, nous obtenons :

$$\delta_{min} = 12,0 \text{ \AA} \quad (7.13)$$

Nous pouvons maintenant calculer le travail associé à  $\Pi_y$ .

### 7.3.3.2 Prise en compte de $\Pi_y$ dans la FML

Dans une situation de FML, où la pointe de fissure contient du métal liquide, le travail de décohesion fragile  $J_f$  du matériau peut désormais s'écrire de la façon suivante :

$$J_f = J - J_{\Pi} \quad (7.14)$$

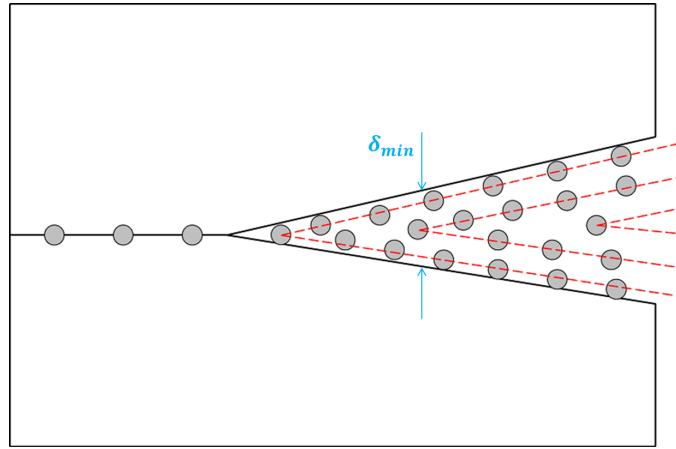


FIGURE 7.10 – Illustration à l’échelle atomique d’un fond de fissure contenant du métal liquide. Tout à fait en pointe de fissure, il n’existe que des atomes provenant du métal liquide qui sont adsorbés sur les surfaces du métal solide. La distance  $\delta_{min}$  marque l’endroit à partir duquel nous considérons la présence de liquide, et donc de la pression  $\Pi_y$ .

	Crist(111)	$\Sigma 3$	$\Sigma 3 + 2Hg$	Crist(210)	$\Sigma 5$	$\Sigma 5 + 2Hg$
$J_f (J.m^{-2})$	0,09	0,07	-0,64	1,05	0,15	-0,67

TABLE 7.4 – Valeurs de  $J_f$  pour les différents systèmes.  $f$  est défini par l’équation 7.14, où les valeurs de  $J$  exprimées en  $J.m^{-2}$  sont présentées dans le tableau 7.2.

où  $J$  est le travail de cohésion du matériau sans la présence du métal liquide, et  $J_{\Pi}$  est le travail associé à la pression  $\Pi$ . Nous ferons ici une approximation. En toute rigueur, nous devrions déterminer la forme de  $\Pi_y$  pour l’orientation (111) du cuivre, afin de pouvoir appliquer le modèle au cas du joint de grains  $\Sigma 3$ . Nous ferons cependant la supposition que les formes de  $\Pi_y$  pour les orientations (210) et (111) sont identiques.

Les valeurs de  $J$ , exprimées en  $J.m^{-2}$ , sont présentées pour les différents cas considérés dans le tableau 7.2.

La valeur de  $J_{\Pi}$  se calcule directement par intégration de la forme 7.12 :

$$J_{\Pi} = \int_{\delta_{min}}^{\infty} \Pi_y(\delta) d\delta = 3,49 J.m^{-2} \quad (7.15)$$

Les différents résultats du calcul de  $J_f$  sont présentés dans le tableau 7.4. On trouve deux valeurs négatives, pour les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  contenant deux atomes de mercure. Cela signifie que la pression  $\Pi_y$  est plus importante que la contrainte de cohésion des joints de grains contenant les impuretés. Dans tous les autres cas, la valeur de  $J_f$  est positive. Ces valeurs ne sont cependant pas à considérer de façon quantitative. Dans la démarche que nous avons menée pour arriver à ces conclusions, nous avons fait plusieurs approximations engendrant nécessairement une incertitude importante sur les valeurs numériques.

Le résultat important est que la force structurale provenant du confinement du mercure liquide en pointe de fissure doit être une composante non négligeable dans l’explication de la fragilisation du cuivre par le mercure, et potentiellement extensible à d’autres systèmes

similaires (aluminium/gallium, cuivre/bismuth).



## 7.4 Essais de FML en pression

---

Afin de fournir une validation expérimentale aux forces structurales comme partie intégrante du phénomène de FML, nous avons réalisé des essais de fragilisation du cuivre par le mercure liquide en pression. À notre connaissance, alors que la plupart des autres paramètres expérimentaux ont été largement étudiés, peu d'études ont été réalisées sur les effets de la pression hydrostatique sur le phénomène de FML.

Rostoker rapporte ([13]) néanmoins quelques expériences de FML réalisées en pression par Barclay et Rhines. Ces auteurs ont effectué des essais de flexion sur de l'aluminium au contact de mercure liquide contenu dans un tube vertical permettant ainsi de faire varier la pression en remplissant plus ou moins le tube. Ils ont remarqué une augmentation de la vitesse de propagation de fissure dans le matériau. Ces mêmes auteurs ont également réalisé des essais sur du laiton mouillé par du mercure, où cette fois-ci le montage permettait de réduire la pression. Ils ont remarqué une forte réduction de la longueur de fissure ainsi que de la vitesse de propagation.

Dans tous les cas, la pression est suspectée de favoriser (lorsque elle est élevée) ou de réduire (lorsqu'elle est basse) la présence de métal liquide en pointe de fissure. Cela correspond à l'idée que la pression dans le liquide permet de maintenir une densité élevée, et donc une pression  $\Pi_y$  élevée (figure 7.8).

### 7.4.1 Dispositif expérimental

Nous avons effectué des essais sur des éprouvettes de cuivre OFHC cylindriques de 6 mm de diamètre, avec un entaille en  $V$  de 0,5 mm de profondeur (figure 7.11). Les essais de traction ont été réalisés dans une enceinte close, dont la pression intérieure pouvait être ajustée en y injectant de l'hélium gazeux. Notre montage autorisait des variations de pression de 0 bar à 10 bars. Cette étude est en cours et nous présentons ici les résultats préliminaires. Nous avons réalisé un essai de référence sans mercure liquide et à pression ambiante. Tous les autres essais ont été réalisés avec la présence de mercure liquide dans l'entaille de l'éprouvette, et pour des pressions de 0 bar, 6 bars, 8 bars et 10 bars

### 7.4.2 Résultats

Les courbes force/déplacement des différents essais réalisés sont présentées sur la figure 7.12. On remarque que l'effet fragilisant du mercure est nettement observable, avec une réduction de près de 25% de la contrainte maximale et de plus de 40% du déplacement à rupture.

Si l'effet fragilisant est nettement mis en évidence, il semble cependant difficile, en s'appuyant sur les courbes force/déplacement, d'établir l'effet de la pression sur la fragilisation du cuivre. Toutes les courbes sont similaires, et on ne dégage aucune tendance.



FIGURE 7.11 – Éprouvette cylindrique entaillée utilisée pour les essais de FML en pression

L'observation des faciès de rupture permet néanmoins d'observer des différences en fonction de la pression. Deux figures des faciès sont présentées sur la figure 7.13, correspondant à un essai réalisé à  $P = 0 \text{ bar}$  (7.13(a)), et à  $P = 10 \text{ bars}$  (7.13(b)). Il s'agit d'une vue représentant des iso-valeurs de hauteur dans la direction normale au plan de rupture, obtenue à partir d'une reconstruction 3D réalisée par un microscope confocal Alicona.

On remarque que les deux faciès sont très différents. Le faciès de l'éprouvette rompue à pression ambiante (figure 7.13(a)) présente un pic et un creux assez prononcés, alors que l'éprouvette rompue à  $10 \text{ bars}$  présente un unique pic, de taille plus importante. Chaque essai a été répété, et pour une pression donnée, les différents faciès obtenus étaient toujours similaires.

Les courbes force/déplacement étant similaires pour les différents essais en pression réalisés, on en conclut que le coût énergétique (proportionnel à l'aire sous la courbe) pour la rupture des éprouvettes de cuivre était approximativement le même pour chaque pression. Cependant, les variations importantes dans les faciès de rupture conduisent à supposer que cette énergie n'a pas été dissipée de la même façon. En particulier, il est intéressant d'évaluer la « quantité » de cuivre qui a été rompu avec cette énergie.

Pour cela, nous avons évalué la superficie  $S$  de chaque faciès de rupture afin de déterminer l'énergie nécessaire à la rupture d'une unité de surface de cuivre. Nous avons donc calculé le rapport  $J/S$ , où  $J$  est l'aire sous la courbe force/déplacement, pour chaque éprouvette rompue. Les résultats sont présentés sur la figure 7.14.

On remarque un seuil dans l'évolution de  $J/S$  en fonction de la pression. Jusqu'à  $6 \text{ bars}$ , le rapport semble constant, bien que nous n'ayons pas pu réaliser l'intégralité des essais ( $P = 2 \text{ bars}$  et  $P = 4 \text{ bars}$  par exemple). Après  $6 \text{ bars}$ , le rapport  $J/S$  décroît d'environ 28% pour  $P = 8 \text{ bars}$  et de 46% pour  $P = 10 \text{ bars}$ . Dans le cadre de cette étude, la pression hydro-

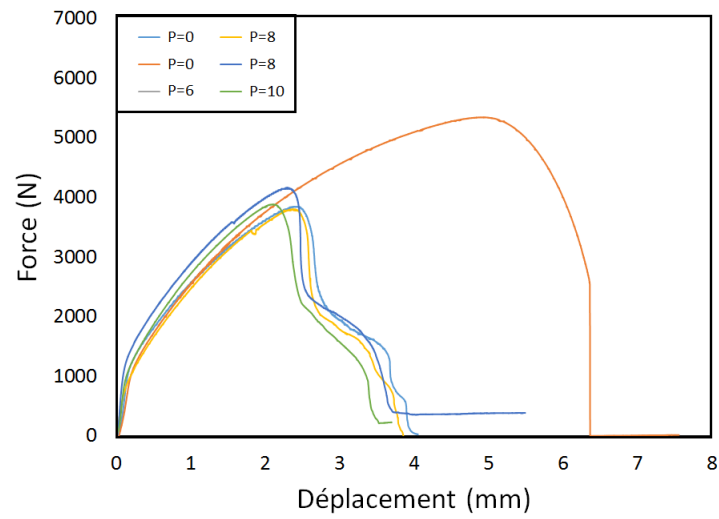


FIGURE 7.12 – Courbes force/déplacement des essais de fragilisation réalisés sur des éprouvettes cylindriques entaillées de cuivre en présence de mercure liquide, et pour différentes pressions hydrostatiques.

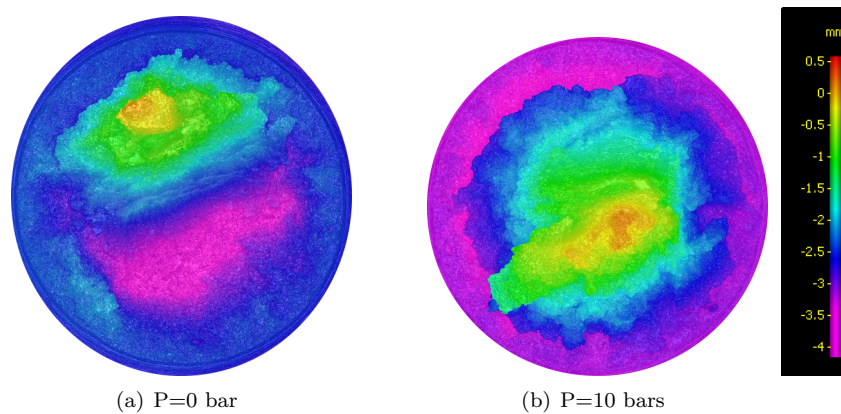


FIGURE 7.13 – Iso-valeurs de la hauteur sur les faciès de rupture des éprouvettes cylindriques testées en présence de mercure liquide, pour  $P = 0 \text{ bar}$  et  $P = 10 \text{ bars}$ .

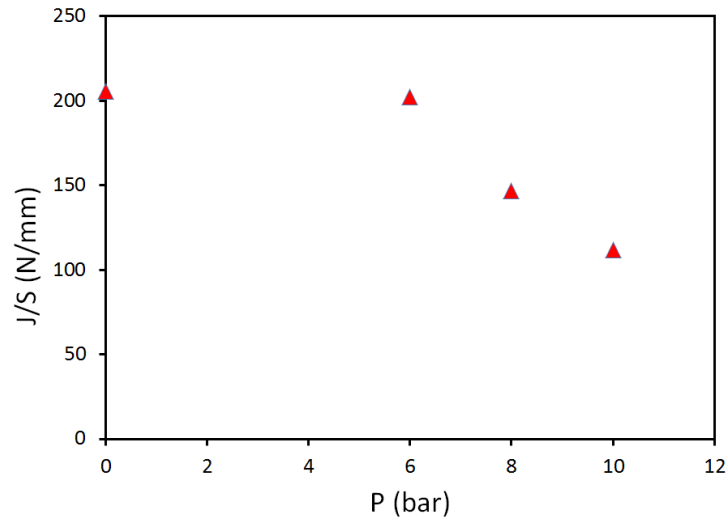


FIGURE 7.14 – Rapport  $J/S$  de l'énergie dissipée lors de l'essai de traction ( $J$ ) par la surface  $S$  du faciès de rupture, en fonction de la pression hydrostatique.

statique a donc un effet notable sur la propagation de fissure dans le cuivre en présence de mercure liquide. En particulier, l'énergie nécessaire à l'avancée de la fissure d'une unité de surface est considérablement réduite lorsque la pression dépasse un certain seuil, aux alentours de 6 bars. La nature de ce seuil est délicate à préciser, et il serait nécessaire de réaliser de nouveaux essais.

Dans le cadre de ce modèle, ces essais en pression peuvent être corrélés à la distance  $\delta_{min}$  définie dans la partie 7.3.3.1. Cette distance définit l'écartement minimal entre les deux surfaces de cuivre pour que la pression  $\Pi_y$  puisse agir. En augmentant la pression hydrostatique, le mercure en pointe de fissure est comprimé et peut diminuer  $\delta_{min}$ , faisant ainsi augmenter la valeur de l'intégrale  $J_{\Pi}$  (équation 7.15) et l'effet fragilisant du mercure par abaissement de l'intégrale  $J_f$  (équation 7.14).

Le modèle que nous avons élaboré ici, avec l'intervention d'une force provenant de l'état de confinement du liquide en pointe de fissure, permet donc de prédire un comportement que nous avons pu vérifier expérimentalement.

## Bibliographie

---

- [1] K-T. Wand and B. R. Lawn. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38, 11 :2073, 1990.
- [2] K-T. Wand and B. R. Lawn. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40, 2 :3331, 1992.
- [3] D. R. Clarke, B. R. Lawn, and D. H. Roach. *Fracture Mechanics of Ceramics*, 8 :341, 1986.
- [4] S. L. Lee and D. J. Unger. *Engineering Fracture Mechanics*, 31, 4 :647, 1988.
- [5] J. R. Rice. *Journal of Applied Mechanics*, 35 :379, 1968.
- [6] G. I. Barenblatt. *Advances in Applied Mechanics*, 89 :55, 1962.
- [7] F. Guinea J. Ferrante J. H. Rose, J. R. Smith. *Phys. Rev. B*, 29 :2963, 1984.
- [8] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surfaces Forces*. Elsevier, 2011.
- [9] B. Bhushan, J. N. Israelachvili, and U. Landman. *Nature*, 374 :607, 1995.
- [10] R. G. Horn, J. N. Israelachvili, and E. Perez. *Journal de Physique*, 42 :39, 1981.
- [11] R. G. Horn and J. N. Israelachvili. *Journal of Chemical Physics*, 75(3) :1400, 1981.
- [12] S. J. O'Shea, M. E. Welland, and T. Rayment. *Applied Physics Letters*, 60(19) :2356, 1992.
- [13] W. Rostoker, J.M. McCaughey, and H. Markus. *Embrittlement by Liquid Metals*. Reinhold Publishing Corporation, New York, (1960).

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur une étude à la fois expérimentale et numérique du phénomène de fragilisation du cuivre par le mercure liquide. En raison d'études antérieures sur ce même système, ayant souvent conclu à un effet fragilisant très limité du mercure sur le cuivre, il était dans un premier temps nécessaire d'évaluer précisément la sensibilité du cuivre pur OFHC à la fragilisation par le mercure liquide.

Pour l'évaluer au mieux, nous avons réalisé des essais mécaniques sur des éprouvettes de type CT comportant un chevron. L'utilisation de ce type d'éprouvettes nous a permis de déterminer la résistance à la rupture  $J$  du cuivre en fonction de l'avancée de la fissure  $\Delta a$ , et en particulier la valeur  $J_0$  correspondant à l'énergie nécessaire à l'amorçage de la fissure. Comme résultat, nous avons évalué la réduction de  $J_0$  due à la présence du mercure liquide à plus d'un facteur 10. De plus, le mode de rupture s'est avéré être intergranulaire, contrastant avec le mode de rupture ductile transgranulaire généralement observé pour du cuivre pur.

Par ailleurs, suivant un protocole d'ingénierie des joints de grains, nous avons élaboré un type de cuivre OFHC contenant une forte proportion de joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$ . De plus, bien que non démontré formellement dans cette étude, la continuité des réseaux de joints de grains généraux est supposée être rompue. Des essais mécaniques réalisés sur des éprouvettes de cuivre ainsi traité, et sur des éprouvettes de cuivre non-traité, ont montré que le cuivre comportant une forte proportion de joints  $\Sigma 3$  résiste mieux à la fragilisation par le mercure liquide. Une étude plus détaillée, par observation directe des joints de grains après rupture, a permis de montrer que les joints  $\Sigma 3$  sont beaucoup plus résistants à la fragilisation que les autres joints de grains.

Les mécanismes de la FML, à différentes échelles, sont encore entourés d'incertitudes pour la plupart des couples métal solide/métal liquide fragilisants. Cela provient en partie de la spécificité de chaque couple, obligeant à une étude détaillée. Cependant, les modélisations à l'échelle atomique permettent, depuis une vingtaine d'années, de mieux cerner les mécanismes les plus fondamentaux.

À partir de calculs DFT, nous avons dans cette étude abordé différentes approches de la FML. La première, et la plus répandue dans la littérature, consiste à modéliser un joint de

grains du métal solide, et à y insérer des atomes du métal liquide. Suivant cela, nous avons modélisé deux joints de grains issus du modèle CSL, un  $\Sigma 3$ , pour sa comparaison directe avec l'expérience, et un  $\Sigma 5$  pour son énergie représentative des joints de grains généraux dans le cuivre.

L'étude du joint  $\Sigma 5$  nous a montré que la présence d'atomes de mercure était énergétiquement favorable à au moins un site particulier du joint. Les énergies de ségrégation et enthalpies de mélange y sont largement négatives. Les mêmes calculs ont été menés pour le joint de grains  $\Sigma 3$ . Il a été montré que la présence d'atome de mercure dans ce joint est improbable énergétiquement. On peut donc penser que la résistance de ces joints à la fragilisation par le mercure vient de l'absence de ségrégation. Cependant, expérimentalement, la rupture du cuivre provient après une déformation plastique non nulle. Il serait donc intéressant de déterminer l'évolution de la structure des joints  $\Sigma 3$  en fonction de la déformation plastique dans le matériau. Il nous semble en effet possible que cette structure change de façon importante, pouvant ainsi faire varier leur aptitude à recevoir ou non des atomes de mercure. Une étude par microscopie électronique en transmission en haute résolution (HRTEM) sur des échantillons de cuivre pour divers taux de déformation plastique pourrait répondre à cette question.

Par ailleurs, nous avons modélisé des joints de grains contenant des atomes de mercure. Cette situation peut provenir de deux processus différents. Soit les atomes de mercure diffusent du mercure liquide directement dans les joints de grains, soit ils diffusent d'abord dans la maille cristalline du cuivre avant de ségréger aux joints de grains. Cela n'a pas été exploré dans cette étude, et nous ne pouvons dire quel processus est favorisé, bien que cela soit une étape nécessaire à la compréhension complète du phénomène. De plus, à notre connaissance, il n'existe à ce jour aucune étude expérimentale à l'échelle atomique (HRTEM) sur la détermination de la présence d'atomes de mercure dans des joints de grains du cuivre, comme cela a été fait pour les systèmes cuivre/bismuth ou nickel/bismuth par exemple. Une telle étude serait très intéressante pour appuyer ou infirmer les modélisations réalisées dans cette étude, mais reste problématique d'un point de vue pratique étant données les propriétés physico-chimiques du mercure et la tendance à former une phase avec le cuivre.

Les effets de la présence des atomes de mercure aux sites préférentiels du joint  $\Sigma 5$  sont de plusieurs natures. Tout d'abord, la taille de l'atome de mercure étant largement plus importante que celle de l'atome de cuivre, on observe une déformation de la maille cristalline, avec en particulier une ouverture du joint de grains le long de son plan de symétrie. De plus, une partie des liaisons atomiques cuivre/cuivre liant les deux grains à travers le joint sont remplacées par des liaisons cuivre/mercure, plus faibles. Les essais de traction ab-initio ont montré que la rupture du joint  $\Sigma 5$  contenant des impuretés a lieu par rupture des liaisons cuivre/mercure.

Comme second effet, on observe un affaiblissement des liaisons cuivre/cuivre dans le voisinage proche des atomes de mercure, par déplétion des charges électroniques. Il s'agit d'un

effet de structure électronique, par opposition à l'effet de taille.

Lors des essais de traction *ab-initio*, c'est la combinaison de ces deux effets qui conduit à la rupture prématurée du joint de grains  $\Sigma 5$ . Cependant, nous n'avons pas quantifié dans quelles proportions relatives ces deux effets agissent. Bien que devenus un outil classique, les essais de traction *ab-initio* soulèvent cependant quelques interrogations quant à leur aptitude à décrire correctement des processus de fragilisation observés expérimentalement. Plus précisément, les effets observés lors d'essais de traction *ab-initio* se produisent à des contraintes de plusieurs *GPa*, or de telles contraintes ne sont jamais atteintes lors d'expériences « classiques » (hors nano-fils ou whiskers par exemple, pour lesquels nous ne disposons pas de données concernant la FML d'ailleurs). Il est donc légitime de se demander si les effets mis en évidence lors des calculs *ab-initio* sont ceux qui interviennent effectivement lors d'une expérience de FML. En particulier, on peut se demander quel est le rôle de la plasticité dans le phénomène de FML, et si elle est une condition absolument nécessaire à son apparition. Il pourrait donc être intéressant de réaliser des essais de FML sur des échantillons présentant peu de défauts cristallins, par exemple sur des nano-fils, afin d'essayer de comprendre le rôle de ces défauts dans la FML.

L'effet de la présence des atomes de mercure sur les joints de grains a également été déterminée par l'application du modèle de Rice et Wang, comparant les énergies des états initiaux et finaux associés à la rupture d'un joint de grains. Ce modèle est l'analogue énergétique des essais de traction *ab-initio*, dont les états initiaux et finaux sont bien ceux décrit par le modèle de Rice et Wang. Les applications numériques pour le joint  $\Sigma 5$  semblent cependant difficilement compatibles avec les effets observés expérimentalement. En effet, le modèle de Rice et Wang prévoit une réduction d'à peine 10% de l'énergie nécessaire à la rupture du joint  $\Sigma 5$  en présence d'atomes de mercure.

Ce désaccord provient du fait que l'état final considéré dans ce modèle (deux surfaces solides exposées à l'air) n'est pas celui effectivement observé dans une expérience de FML (deux interfaces solide/liquide). En ce sens, le modèle du mouillage aux joints de grains améliore les choses puisque l'état final consiste en deux interfaces solide/liquide. Afin de pouvoir appliquer ce modèle, nous avons déterminé les énergies d'interfaces solide/liquide ( $\gamma_{SL}$ ) pour le système cuivre/mercure et pour trois orientations, à 0 K. Bien que le nombre d'atomes et la taille des cellules utilisées par calculs DFT soient à priori peu en adéquation avec la modélisation d'un système si complexe, nous pensons que les valeurs  $\gamma_{SL} \simeq 0,40 - 0,45 \text{ J.m}^{-2}$  obtenues à 0 K sont proches des valeurs expérimentales. Ces énergies d'interfaces permettent en particulier de retrouver le mouillage total du cuivre par le mercure liquide.

Les valeurs de  $\gamma_{SL}$  obtenues par calculs sont cependant sujettes à une large dispersion. Cela provient du caractère « discret » des configurations atomiques utilisées pour leur détermination. Pour améliorer ce point, une solution serait de multiplier les modélisations afin de pouvoir traiter les résultats de façon statistique. Une telle étude est envisageable, mais serait très couteuse en temps de calcul.

Les valeurs de  $\gamma_{SL}$  déterminées dans cette étude sont considérablement plus basses que



l'énergie de surface du cuivre ( $\gamma_{SV}$ ), quelque soit l'orientation et le taux de recouvrement par des atomes de mercure considérés, puisque nous avons déterminé qu'au minimum  $\gamma_{SV} \simeq 1,0 - 1,2 \text{ J.m}^{-2}$ .

Cela conduit donc naturellement à une amélioration du modèle de Rice et Wang. Le modèle du mouillage aux joints de grains prédit un abaissement de l'énergie à rupture bien plus important, en adéquation avec nos observations expérimentales. En particulier, en considérant la présence d'atomes de mercure dans le joint de grains  $\Sigma 5$ , dans le seul site favorable énergétiquement, nous avons déterminé que l'énergie à rupture est réduite d'un facteur 12. Ces calculs donnent des valeurs proches des valeurs expérimentales de réduction de ténacité observée sur les éprouvettes CT.

Enfin, dans la dernière partie, nous avons proposé un modèle non local de la FML. Ce modèle, en plus de prendre en compte l'éventuelle présence d'atomes de métal liquide dans les joints de grains du métal solide en pointe de fissure, prend également en compte une force exercée par le liquide sur les parois du solide, proche de la pointe de fissure. Cette force provient de l'état de confinement du liquide par les surfaces solides. Nous avons évalué cette force pour le système cuivre/mercure et par calcul DFT, puis nous l'avons incluse dans le modèle de fragilisation. Cette force a pour effet d'aller contre la cohésion du joint de grains, également déterminée par calcul DFT, et donc de réduire sa résistance à la rupture. Comparé aux simples essais de traction ab-initio, l'introduction de cette force permet de mieux décrire les résultats expérimentaux. Cependant, la présence d'une éventuelle plasticité en pointe de fissure n'est toujours pas prise en compte.

La détermination de cette force est cependant sujette à plusieurs approximations et une part importante d'incertitude. Une étude plus détaillée serait souhaitable dans le futur. Par ailleurs, les calculs ont été réalisés sur la surface (210) du cuivre. Cette orientation n'est probablement pas la plus adaptée pour une telle détermination. En effet, la structuration en couche du mercure y est plus complexe.

Il serait également intéressant de mieux comprendre l'origine de cette force. L'effet de structuration du liquide induit le plus souvent une force de nature oscillante, variant en fonction du ratio entre l'espacement des deux surfaces et la taille d'une couche de liquide structuré. Cependant, dans notre cas, la force déterminée est strictement décroissante avec l'écartement. Cela peut provenir de la nature de la surface (210), comme expliqué précédemment. Une étude plus détaillée serait souhaitable. Enfin, des expériences de FML en pression nous ont permis d'appuyer notre modèle. Une fois passé un seuil, nous avons constaté que la résistance à la rupture du cuivre en présence de mercure liquide décroît à mesure que la pression augmente. L'augmentation de la pression se traduit par une augmentation de la densité du mercure, qui d'après le modèle, fait accroître la force exercée par le mercure liquide sur les parois de la fissure.

## ANNEXE

# A

---

# PARAMÈTRES DE CALCULS

---

Nous présentons dans cette annexe l'ensemble des paramètres de calculs du code VASP utiles pour refaire les calculs présentés dans cette étude.

### A.1 Maille cristalline

---

#### Cas du cuivre

Paramètre	Valeur	Description
ENCUT	700 eV	
ISMEAR	1	Méthode de Methfessel-Paxton, ordre 1
SIGMA	0,1	
IBRION	-1	pas de relaxation
EDIFF	$10^{-4}$	
PREC	Accurate	
IALGO	48	RMM-DIIS

TABLE A.1 – Paramètres de calculs utilisés pour la détermination des propriétés cristallographiques du cuivre et du mercure, chapitre 4.

## Cas du mercure

Paramètre	Valeur	Description
ENCUT	700 eV	
ISMEAR	1	Méthode de Methfessel-Paxton, ordre 1
SIGMA	0,1	
IBRION	2	Méthode du gradient conjugué
ISIF	3	Relaxation totale (atomes+cellule)
EDIFFG	-0,02	
EDIFF	$10^{-4}$	
PREC	Accurate	
IALGO	48	RMM-DIIS

TABLE A.2 – Paramètres de calculs utilisés pour la détermination des propriétés cristallographiques du cuivre et du mercure, chapitre 4.

## A.2 Adsorption

Paramètre	Valeur	Description
ENCUT	500 eV	
ISMEAR	1	Méthode de Methfessel-Paxton, ordre 1
SIGMA	0,2	
IBRION	2	Méthode du gradient conjugué
ISIF	2	Relaxation des ions
EDIFFG	-0,02	
EDIFF	$10^{-4}$	
PREC	Accurate	
IALGO	48	RMM-DIIS
LREAL	TRUE	Projection espace réel

TABLE A.3 – Paramètres de calculs utilisés pour les calculs d'adsorption pour les trois orientations, dans le chapitre 5.

### A.3 Dynamique moléculaire *ab-initio*

---

Paramètre	DMAI	Relaxation 1	Relaxation 2
ENCUT	250 eV	250 eV	500 eV
ISMEAR	1	1	1
SIGMA	0,2	0,2	0,2
IBRION	0	2	2
ISIF	2	2	2
EDIFFG		$10^{-2}$	$10^{-3}$
EDIFF	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
PREC	Normal	Normal	Accurate
IALGO	48	48	48
SMASS	2		
POTIM	10fs		
TEBEG	1500K		

TABLE A.4 – Paramètres de calculs utilisés pour les trois calculs, la dynamique moléculaire, la pré-convergence à 0K (Relaxation 1) et la convergence à 0K (Relaxation 2).

### A.4 Joints de grains

---

#### Propriétés et ségrégation

Paramètre	Valeur	Description
ENCUT	500eV	
ISMEAR	1	Méthode de Methfessel-Paxton, ordre 1
SIGMA	0,2	
IBRION	2	Méthode du gradient conjugué
ISIF	3	Relaxation totale (atomes+cellule)
EDIFFG	-0,2	
EDIFF	$10^{-4}$	
PREC	Accurate	
IALGO	48	RMM-DIIS
LREAL	TRUE	Projection espace réel

TABLE A.5 – Paramètres de calculs utilisés pour déterminer les propriétés les joints de grains  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$  du chapitre 6.

## Tests de traction avec relaxation des surfaces

Paramètre	Valeur	Description
ENCUT	500eV	
ISM EAR	1	Méthode de Methfessel-Paxton, ordre 1
SIGMA	0,2	
IBRION	2	Méthode du gradient conjugué
ISIF	2	Relaxation totale (atomes+cellule)
EDIFFG	-0,2	
EDIFF	$10^{-4}$	
PREC	Accurate	
IALGO	48	RMM-DIIS
LREAL	TRUE	Projection espace réel

TABLE A.6 – Paramètres de calculs utilisés pour les essais de traction ab-initio avec relaxation des surfaces sur les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ , au chapitre 6.

## Tests de traction sans relaxation, déplacement rigide

Paramètre	Valeur	Description
ENCUT	500eV	
ISM EAR	1	Méthode de Methfessel-Paxton, ordre 1
SIGMA	0,2	
IBRION	-1	pas de relaxation
EDIFF	$10^{-4}$	
PREC	Accurate	
IALGO	48	RMM-DIIS
LREAL	TRUE	Projection espace réel

TABLE A.7 – Paramètres de calculs utilisés pour les essais de traction ab-initio « déplacement rigide » sur les joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 5$ , au chapitre 7.

