HAL
open science

Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium

Olivier Mackain

To cite this version:

Olivier Mackain. Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1134 . tel-01591565

HAL Id: tel-01591565

https://theses.hal.science/tel-01591565v1

Submitted on 21 Sep 2017

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.

N° d'ordre NNT : 2017LYSE1134

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale 52
Physique et Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 18/07/2017, par :
Olivier MacKain

Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium.

Devant le jury composé de :

Combe Nicolas, Professeur, CEMES – Toulouse.	Président, Rapporteur
Serra Anna, Professeur, Universitat Politècnica de Catalunya – Barcelone.	Rapporteur
Benoit Magali, Directeur de recherche CNRS, CEMES – Toulouse.	Examinatrice
Capolungo Laurent, Chercheur, Los Alamos National Laboratory.	Examinateur
Rodney David, Professeur, Université Claude Bernard – Lyon.	Directeur de thèse
Clouet Emmanuel, Ingénieur de recherche, CEA – Saclay.	Encadrant de thèse

Remerciements

Je souhaite adresser un immense merci à certaines personnes sans qui cette thèse aurait été différente. Emmanuel Clouet, qui a été mon encadrant pendant ces trois années de thèse, est évidemment la première personne à laquelle je pense. Merci pour ta patience, ta pédagogie, ta disponibilité qui ont transformé ce moment en une aventure scientifique passionnante ! Ton soutien constant au cours des trois ans m'a souvent aidé à surmonter les moments de doute et à tempérer mon enthousiasme dans les meilleurs moments de cette thèse. Merci à David Rodney, directeur de cette thèse, pour tes conseils avisés et ton regard extérieur qui ont beaucoup enrichi ce travail. Je te remercie également pour le temps que tu as consacré au travail de relecture du manuscrit et la disponibilité dont tu as fait preuve au cours de ces trois ans en général et des mois de rédaction en particulier. Merci également à Céline Varvenne pour ton enthousiasme communicatif, et largement communiqué au terme de six mois de stage, sans lequel cette expérience exaltante n'aurait peut-être même pas commencé.

Je remercie les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont montré à l'égard de mon travail. Nicolas Combe comme rapporteur et président, Anna Serra comme rapporteur, Laurent Capolungo et Magali Benoit pour vos rôles d'examinateurs. Merci pour vos questions, vos remarques et les commentaires que vous avez exprimés lors de ma soutenance.

Je remercie mes collègues du SRMP, partenaires quotidiens du travail scientifique, interlocuteurs privilégiés de discussions parfois loufoques, merci à vous tous de m'avoir supporté à chaque instant. J'ai tant apprécié ces trois années et j'en garderai un excellent souvenir surtout grâce aux interactions que j'ai eu avec chacun d'entre vous. Tout d'abord et par ordre chronologique, merci à François Willaime, puis à Jean-Luc Béchade de m'avoir accueilli dans ce laboratoire où il fait si bon travailler. Patricia mérite également un nombre infini de remerciements pour chaque chose dont elle s'est occupée à ma place et dont je n'ai parfois même pas eu conscience. Je n'oublierai pas ma co-bureau de ces trois années, Estelle, que j'ai souvent interrompue pour discuter de choses et d'autres. Je suis ravi d'avoir pu partager de si bons moments en pièce 127, d'avoir retrouvé tous les matins ton immarcescible optimisme mais après tout "ça n'ira pas mieux si on se plaint, alors autant en rire !". J'apprécie d'avoir entendu si souvent ton amour pour la simulation numérique et essuyé, parfois, tes regards moqueurs lorsque la banane de 16 h était mangée trop tôt dans l'après-midi !

Merci à toi Bérengère d'avoir partagé les galères administratives, d'avoir co-géré admirablement la caisse café et d'avoir cherché avec moi des solutions techniques pour des problèmes communs sur Vasp, Lammps ou LaTeX. Merci Camille pour ton soutien

moral dans la période la plus dure. Ta bonne humeur et tes goûts musicaux sont un traitement idéal contre la déprime qui frappe parfois à la fin des journées de rédaction ! Véritable juke-box du rock passé et présent, conductrice avertie des bouchons parisiens, bergère du mouton de la coupe du monde, et amatrice des mets les plus fins de la gastronomie française, je te remercie pour ta disponibilité et les longues discussions qui ont ponctué les heures passées sur la route de la porte d'Orléans.

Merci à Anton pour les conseils bricolage du matin et les expéditions légumes du jeudi à 13 h, à Émile pour les parties de cartes dans la navette du retour, à Denise pour ta capacité à répandre autour de toi la bonne humeur et à Pierre pour les discussions sur tout, rien et le reste. Je remercie également les autres stagiaires, doctorants et post-docs du labo avec qui j'ai eu grand plaisir à échanger, ceux qui sont arrivés pendant ma thèse et ceux qui étaient là avant que j'arrive, et que je ne nommerai pas tous au risque d'en oublier certains mais qui ensemble ont fait qu'il était si bon de se lever chaque matin pour aller travailler !

Ces trois années ont également été marquées par le soutien de nombreux amis. Je n'en citerais que deux pour leur rôle particulièrement actif dans le maintien de ma bonne humeur au long de ces trois années, mais je pense à de nombreuses personnes en écrivant cela. Émilie, camarade idéale de rédaction, dont le sérieux et l'enthousiasme ont beaucoup contribué à ma productivité en bibliothèque et Paul, toujours présent en toutes circonstances, ami avec lequel j'ai partagé bien plus que mes galères scientifiques.

Je remercie également mes parents pour l'amour des sciences qu'ils m'ont communiqué dès le début de ma scolarité. C'est votre soutien constant qui m'a permis d'arriver si loin et pour ça je vous remercie. Enfin, je remercie celle qui a partagé ma vie quotidienne pendant ces trois ans, qui a connu mes sautes d'humeur souvent liées à l'avancée ou non de calculs ayant lieu bien loin de la maison. Merci du temps que tu as consacré à la relecture de ce travail, j'ai une chance infinie de t'avoir à mes côtés et d'ainsi profiter quotidiennement d'un tel concentré d'optimisme, d'enthousiasme et d'humour qui me pousse constamment à aller de l'avant.

Table des matières

Introduction **1**

1 Synthèse bibliographique **5**
1 Plasticité des cristaux 5
1.1 Déformation par glissement de dislocations 5
1.2 Déformation par maclage 7
1.3 Apparition et croissance des macles 11
2 Plasticité dans le zirconium 14
2.1 Cristallographie de l'hexagonal compact 14
2.2 Mode de glissement principal 15
2.3 Dislocations $\langle c+a \rangle$ et maclage 18
3 Maclage dans le zirconium 18
3.1 Systèmes de maclage 19
3.2 Effets de la température et des impuretés sur l'activation du maclage 21
3.3 Structure atomique des joints de macle 23
3.4 Disconnections dans le zirconium 25
4 Plasticité comparée du zirconium, titane et magnésium 30
4.1 Titane 30
4.2 Magnésium 30

2 Méthodes de modélisation à l'échelle atomique **33**
1 Modèles énergétiques pour l'étude du zirconium 33
1.1 *Ab initio* 33
1.2 Potentiels empiriques 34
1.3 Validation des modèles énergétiques 35
1.4 Types de simulation 35
2 Conditions de simulation 36
2.1 Conditions aux limites périodiques 37
2.2 Introduction de dipôles de disconnections 37
3 Visualisation des disconnections 39
3.1 Carte de Vitek 41
3.2 Contrainte par atome 41
3.3 Tenseur de Nye 42

3 Macles parfaites **45**
1 Construction des macles parfaites 45
1.1 Définition du repère de travail 46
1.2 Création du cristal maclé par cisaillement et mélange 48
1.3 Introduction d'un volume d'excès 49
1.4 Translation dans le plan de la macle 52
2 Structures des macles parfaites 52
2.1 Les macles de type I et II : $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ 54
2.2 Les macles de type I ou II : $\{11\bar{2}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ 54
3 Énergie des joints de macle parfaits 57
3.1 Joints de macle dans le zirconium 57
3.2 Macles parfaites dans le titane et le magnésium 59
4 Conclusions 59

4 Structures, stabilité et énergies des disconnections **61**
1 Simulation atomique de disconnections 62
1.1 Diagrammes dichromatiques 62
1.2 Stabilité des disconnections 63
1.3 Énergie de formation de dipôles de disconnections 66
2 Partition de l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections 68
2.1 Couplages entre simulations atomiques et élasticité pour le calcul de l'énergie élastique 69
2.2 Énergie élastique d'un dipôle de disconnections isolé 73
2.3 Énergie de formation du dipôle isolé 75
3 Disconnections de caractère vis 77
3.1 Structures des disconnections 77
3.2 Comparaison des énergies de formation en fonction de l'orientation 77
3.3 Énergie de cœur en fonction de l'orientation 81
4 Modélisations *ab initio* 83
4.1 Zirconium : comparaison entre potentiel empirique et *ab initio* . . 83
4.2 Comparaison entre zirconium, titane et magnésium 90
5 Conclusions 91

5 Migration de disconnections **93**
1 Migration de la disconnection en bloc 93
1.1 Méthodes 93
1.2 Migration dans la direction de $\vec{\eta}_1$ 98
1.3 Mouvement dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$ 99
2 Contrainte de Peierls 99
3 Migration par germination de doubles décrochements 104
4 Conclusions 106

6 Germination de disconnections sous contrainte **109**
1 Enthalpie de formation des disconnections sous contrainte 109
1.1 Cadre de l'étude, géométries idéales de disconnections 110
1.2 Modèle élastique 111
1.3 Simulations à l'échelle atomique 111
2 Compétition énergétique entre disconnections 113
2.1 Compétition au sein d'un système de maclage donné 113
2.2 Compétition entre les différents systèmes de maclage 115
3 Comparaison entre zirconium, titane et magnésium 119
4 Conclusions 121

Conclusion et perspectives **123**

A Expression de la normale au plan $\{ijkl\}$ dans la notation de Miller-Bravais **129**

B Mélanges pour l'introduction des disconnections dans les boîtes de simulation **135**

Bibliographie **139**

Introduction

Dans les centrales nucléaires, la réaction de fission en chaine d'uranium libère de l'énergie sous forme de chaleur. Pour récupérer cette énergie, il faut mettre en contact l'uranium et un fluide caloporteur, l'eau dans les réacteurs à eau pressurisée qui constituent la majorité des réacteurs du parc nucléaire actuel. Ce contact est assuré via les gaines du combustible dont le rôle est de maintenir les pastilles d'oxyde d'uranium et de transmettre la chaleur libérée à l'eau sans qu'il n'y ait de contact direct entre l'eau et l'uranium. Ainsi, les gaines de combustible font face d'une part à de l'eau sous pression à environ 300°C, et d'autre part au combustible nucléaire qui irradie la gaine et lui transmet sa chaleur. Le choix des alliages de zirconium pour remplir le rôle de gainage du combustible est déterminé par leurs propriétés physico-chimiques qui leur donnent les caractéristiques recherchées. Les alliages de zirconium présentent en effet une bonne résistance à la corrosion en milieu agressif, une transparence aux neutrons qui leur permet de ne pas interférer avec la réaction de fission et une bonne résistance mécanique, nécessaire pour assurer l'intégrité de la gaine tout au long de la vie de l'assemblage combustible. Ils sont de plus relativement faciles à usiner et leurs propriétés évoluent peu lorsqu'ils sont soumis à l'irradiation.

Le zirconium est un métal de transition de la quatrième colonne du tableau périodique. Son diagramme de phase est composé d'une phase α, de cristallographie hexagonale compacte, et d'une phase β cubique centrée à plus haute température. La température de transition est de 865°C dans le zirconium pur et peut être augmentée ou diminuée par l'ajout d'éléments d'addition. Dans des conditions normales d'utilisation en centrale nucléaire, le zirconium est dans sa phase α. Pour la mise en forme des crayons de zirconium, aussi bien que pour assurer leur résistance aux sollicitations mécaniques, il est nécessaire de comprendre les propriétés du zirconium pur et allié et de connaître l'évolution de ses propriétés en présence d'irradiation.

Le comportement plastique du zirconium est, comme pour les autres matériaux cristallins, principalement régi par le glissement de dislocations. De nombreuses études se sont intéressées en particulier au mode de déformation principal : le glissement des dislocations $\langle a \rangle$. Dans le zirconium, ces dislocations glissent principalement dans le plan prismatique. À plus haute température, leur glissement dans les plans basaux et pyramidaux est également activé. Ce mode de déformation ne permet cependant pas d'accommoder une déformation appliquée le long de l'axe $\langle c \rangle$. Pour accommoder une telle déformation, il est nécessaire d'activer des modes de déformation secondaires comme le maclage, ou le glissement de dislocations $\langle c + a \rangle$ [71].

Le glissement de dislocations $\langle c+a \rangle$ a lieu principalement à haute température, tandis

que le maclage est favorisé à basse température ou à forte vitesse de déformation [154]. Ainsi, lors de la mise en forme des crayons de zirconium, et en particulier lors du laminage à froid, l'activité du maclage est la plus intense. L'action conjointe du maclage et du glissement de dislocations lors de cette étape de l'usinage des crayons est responsable de l'apparition d'une texture [71] correspondant à l'alignement des grains de zirconium dans une direction privilégiée. Dans le cas des crayons de zirconium, l'axe $\langle c \rangle$ s'aligne à 30° par rapport à la direction radiale du tube. La texture entraîne une anisotropie marquée pour les crayons de zirconium qui a plusieurs conséquences dont la plus importante est la croissance sous irradiation [97]. Ce phénomène correspond à l'accumulation des lacunes produites par l'irradiation sous forme d'amas résidant dans les plans de base aux plus fortes doses d'irradiation. Cet effet serait moyenné et n'aurait pas de conséquence à l'échelle macroscopique de la structure si l'orientation était aléatoire mais, du fait de la texture, l'apparition de ces amas lacunaires est corrélée à la croissance de la gaine dans sa direction axiale. Ce phénomène peut limiter la durée de vie d'un assemblage combustible. La cristallographie du maclage a fait l'objet de nombreuses caractérisations, et les mécanismes déterminant son apparition sont encore un sujet de recherches actives. Parmi les facteurs influençant l'apparition des macles et le système de maclage actif, on compte le taux de déformation, la température, l'orientation de la contrainte ainsi que les éléments d'alliage.

Les travaux de Bell et Cahn [9] ont montré que le développement de macles passe par trois stades successifs : la germination, la propagation et l'épaississement des macles. Il n'est pas déterminé clairement dans la littérature quels sont les facteurs contrôlant chacune de ces trois étapes. La dernière de ces trois étapes, l'épaississement, est celle qui permet aux macles d'atteindre des tailles que l'on peut observer expérimentalement. Les observations expérimentales ont montré que l'étape d'épaississement fait intervenir le glissement de disconnections [49]. Les disconnections sont des dislocations d'interface caractérisées par un caractère marche, dont le glissement le long du plan de macle permet d'expliquer la propagation de la macle aux dépens du cristal parent. Elles peuvent naître de l'interaction entre le plan de macle et des dislocations venant du cristal parfait, ou être générées par la contrainte locale aidée de l'agitation thermique. Parmi les problèmes non résolus dans la littérature du maclage, nous pouvons noter l'interrogation suivante. Plusieurs disconnections correspondant à plusieurs vecteurs de Burgers et plusieurs hauteurs peuvent exister pour un plan de macle donné. La littérature expérimentale ne rapporte cependant qu'un seul mode de maclage pour chacun des plans de macle. On peut alors se demander sur quels critères ce mode de maclage est sélectionné et en particulier quel est le rôle de la germination et de la migration des disconnections dans la détermination du mode de maclage actif. C'est avec l'ambition de répondre à cette question que nous avons réalisé ces travaux de thèse. Nous faisons pour cette étude le choix de l'échelle atomique afin d'avoir une description la plus fine possible des disconnections. Ces défauts ont une extension spatiale relativement limitée, et il faut se placer à l'échelle atomique pour caractériser les effets de cœur, indispensables à l'étude du rôle des disconnections sur la croissance des macles.

Ce travail consiste à étudier, par la modélisation à l'échelle atomique, le mécanisme de germination et de migration de disconnections, responsable de l'épaississement des macles.

Notre étude est réalisée à l'aide de deux modèles énergétiques. Le premier est un potentiel empirique adapté à l'étude du zirconium, qui permet des calculs de grande dimension. Le second modèle énergétique est le calcul *ab initio* qui est bien plus gourmand en ressources de calcul mais qui permet une estimation plus précise de l'énergie. Le calcul *ab initio* nous permet également d'étendre l'étude réalisée dans le zirconium à d'autres métaux et c'est grâce à cette seconde méthode de calcul que nous réalisons des comparaisons entre trois métaux hexagonaux d'intérêt technologique. Les résultats obtenus pour le zirconium sont comparés à des calculs réalisés dans le titane et dans le magnésium. Le titane et le zirconium sont deux métaux de transition de la même colonne de la classification périodique. Ils sont en beaucoup de points identiques, et montrent en particulier un comportement plastique semblable. Le magnésium, quant à lui, n'est pas un métal de transition mais un métal alcalinoterreux et possède un comportement plastique très différent des deux métaux précédents. En particulier, moins de systèmes de maclage s'activent dans le magnésium que dans le zirconium ou le titane mais le maclage y est bien plus actif. C'est afin d'observer des points communs entre zirconium et titane, et des différences avec le magnésium que nous choisissons ces trois métaux.

La démarche de ce travail a été de commencer par l'étude des macles parfaites. Les différentes structures des quatre joints de macle que l'on trouve dans le zirconium [26,154] ont été simulées. Nous avons profité de cette étude pour valider le potentiel empirique utilisé par la suite, et avons ensuite comparé en *ab initio* les énergies et les structures prédites pour le zirconium à celles obtenues pour le titane et le magnésium.

Nous étudions dans une deuxième partie la formation de dipôles de disconnections. Nous commençons par identifier les différentes disconnections pouvant apparaître le long des joints de macle parfaits grâce aux diagrammes dichromatiques. À l'instar de la littérature [117, 123], nous concentrons notre étude sur les disconnections dont le vecteur de Burgers est parallèle au plan de macle et dont la hauteur de marche reste petite. Nous montrons que l'énergie de formation des dipôles de disconnections peut se décomposer en deux termes : un terme d'énergie de cœur, intrinsèque à la disconnection, et un terme d'énergie élastique qui contient toute la dépendance avec les conditions de la simulation. Nous explicitons dans cette deuxième partie une méthode pour calculer numériquement l'énergie élastique stockée dans nos boîtes de simulation. Cette décomposition de l'énergie permet d'écrire enfin l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections isolé. Nous sélectionnons parmi toutes les disconnections étudiées en potentiel empirique celles de plus petites énergies de formation. Pour ces disconnections, nous estimons la variation d'énergie de cœur avec le caractère de la disconnection. Cette variation est la première étape nécessaire pour passer de l'étude que nous réalisons sur des lignes infinies de disconnections à des géométries plus réalistes. Enfin, l'étude de formation des disconnections est réalisée en *ab initio* pour les disconnections identifiées comme les plus importantes et nous comparons les résultats obtenus dans le zirconium, le titane et le magnésium.

Dans une troisième partie, nous réalisons l'étude de la migration des disconnections. Nous déterminons en potentiel empirique les barrières énergétiques que doivent franchir les disconnections pour se déplacer. Nous commençons par considérer le mouvement en bloc des lignes de disconnections infinies, puis, pour les disconnections identifiées comme les plus importantes dans la partie précédente, nous déterminons également la barrière de migration pour des disconnections de caractères différents. Nous déterminons

ensuite la contrainte de Peierls pour chacune des disconnections. Enfin, puisque l'étude réalisée jusqu'ici n'étudie que le mouvement en bloc des disconnections, nous présentons les premières étapes d'une extension à la germination de doubles décrochements le long de la ligne de disconnection.

Nous intégrons enfin les résultats obtenus dans les chapitres précédents dans un modèle simple de germination des macles sous contrainte. L'effet de la contrainte prédit par l'élasticité linéaire est tout d'abord comparé à des résultats de simulation atomique sous contrainte. Nous montrons ensuite que les paramètres énergétiques permettent de déterminer le dipôle de disconnections dont l'enthalpie d'activation est la plus basse. Malgré des hypothèses fortes, ce modèle prédit des différences de comportement entre les trois métaux hexagonaux décrits tout au long de cette étude. Nous décrivons ces différences et les comparons à des observations expérimentales afin de définir la portée du modèle de germination et de montrer ce qu'il permet de capturer de l'activité complexe du maclage dans le zirconium, le titane et le magnésium.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Le premier chapitre de cette thèse a pour but de présenter une étude de la plasticité dans le zirconium à travers les résultats de recherches réalisées avant ce travail de thèse. La démarche que nous adoptons est composée de trois parties. Nous rappelons dans la première comment le mouvement de dislocations ou bien le maclage permettent à un cristal donné d'accommoder de la déformation plastique. Dans une deuxième partie, nous rappelons que le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ est le mode de déformation principal du zirconium, et que le glissement de dislocations $\langle c + a \rangle$ et le maclage sont des modes de déformation secondaires, indispensables pour accommoder des déformations le long de l'axe de $\langle c \rangle$ du cristal. Nous revenons en détail, dans la troisième partie, sur le maclage, mode de déformation secondaire actif à basse température dans les métaux hexagonaux en général et dans le zirconium en particulier. Nous présentons les conditions d'activation des différents systèmes de maclage dans le zirconium et le comparons enfin au titane et au magnésium, deux autres métaux hexagonaux d'intérêt technologique.

1 Plasticité des cristaux

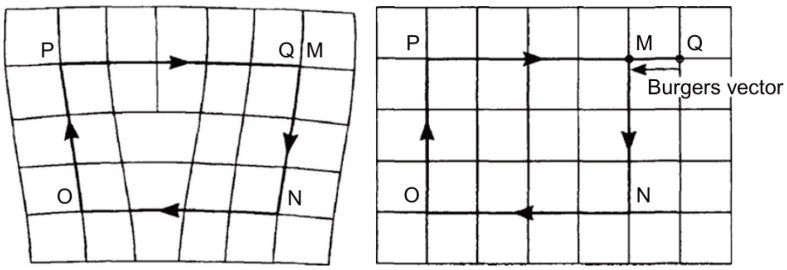
La plasticité des cristaux est gérée principalement par la formation et le déplacement de défauts. Les mécanismes principaux de la plasticité sont le glissement de dislocations et le maclage. Nous commençons par décrire les dislocations dans une première partie, puisque nous avons besoin des notions afférentes aux dislocations pour décrire par la suite la propagation et l'épaississement des macles. Dans une deuxième partie, nous étudions comment le maclage permet à un cristal d'accommoder de la déformation plastique. Nous montrons enfin comment les macles apparaissent et grandissent, en particulier grâce au glissement de dislocations et de disconnections, un défaut d'interface avec un caractère marche et un caractère de dislocation.

1.1 Déformation par glissement de dislocations

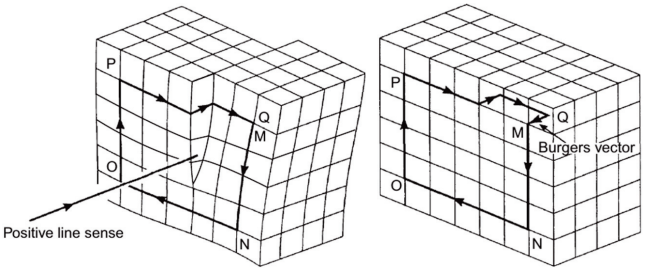
La dislocation délimite une frontière entre une zone cisaillée d'un cristal et une autre qui ne l'est pas [55]. Ses propriétés, largement étudiées depuis le début du vingtième siècle, sont passées en revue dans cette première partie.

1.1.1 Définitions

Une revue de la mise en place historique du concept de dislocation est proposée par Hirth [48]. Une dislocation est caractérisée par son vecteur ligne $\vec{\zeta}$ d'une part, tangent à la ligne de dislocation, et son vecteur de Burgers $\vec{b}$ d'autre part, quantifiant le cisaillement véhiculé. Pour déterminer le vecteur de Burgers, une méthode consiste à tracer un circuit clos orienté autour de la dislocation [55]. En traçant le même chemin dans un cristal parfait, on termine le circuit à un point Q différent du point de départ M. La différence entre les deux donne le vecteur de Burgers $\vec{b}=\vec{QM}$.



(a) Dislocation coin

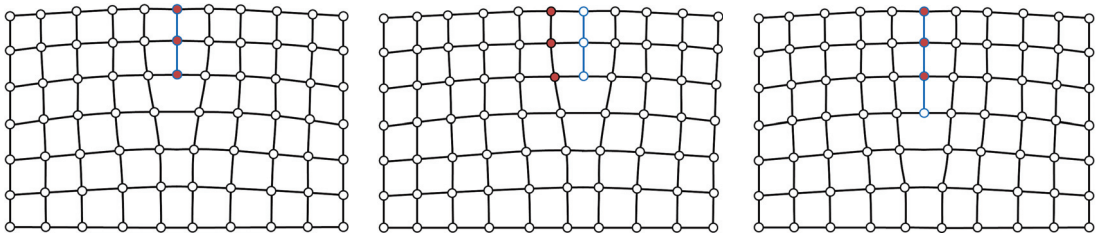


(b) Dislocation vis

FIGURE 1.1 – Détermination du vecteur de Burgers d'une dislocation. Le même chemin MNOPQ est tracé autour d'une dislocation puis dans un cristal parfait. La différence donne le vecteur de Burgers $\vec{b}=\vec{QM}$. Figures issues de la référence [55].

La figure 1.1 montre l'application de cette méthode à deux cas de dislocation. Si le vecteur de Burgers et le vecteur ligne sont orthogonaux, comme sur la figure 1.1(a), la dislocation est de type coin. Dans le cas où le vecteur de Burgers et le vecteur ligne sont colinéaires (fig. 1.1(b)), la dislocation est de type vis. Dans le cas général, une dislocation peut avoir une orientation mixte composée d'une composante vis et d'une composante coin. On définit alors le caractère de la dislocation comme l'angle entre le vecteur de Burgers et le vecteur ligne. Ainsi, le caractère est de 0° pour une dislocation vis et de 90° pour une dislocation coin.

Les dislocations peuvent se déplacer et propager ainsi une déformation par deux mécanismes différents. Le premier est le glissement (fig. 1.2(b)). Pour déplacer la dislocation dans le plan contenant à la fois le vecteur de Burgers $\vec{b}$ et le vecteur ligne $\vec{\zeta}$,



(a) Position initiale (b) Position finale après glissement (c) Position finale après montée

FIGURE 1.2 – Exemple schématique des mécanismes permettant de déplacer une dislocation coin, créée par le demi-plan supplémentaire repéré en bleu, dans l'exemple d'un réseau cubique simple. Les atomes appartenant initialement au demi-plan supplémentaire sont en rouge. Le glissement (b) est conservatif alors que la montée (c) a nécessité l'ajout d'un atome au demi-plan en bleu.

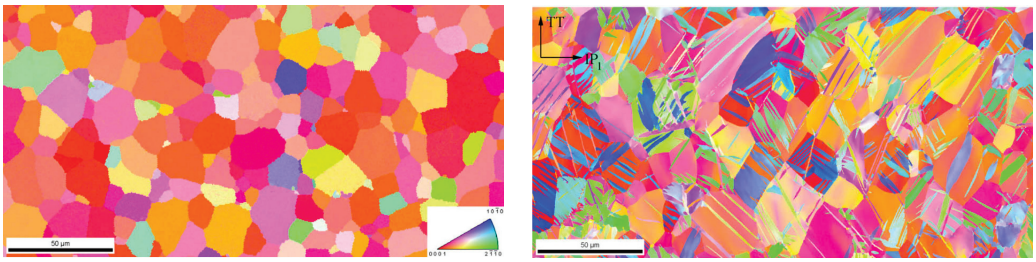
il suffit de réorganiser quelques atomes autour de la dislocation. Le glissement est dit conservatif, puisque le nombre d'atomes, avant et après le mouvement de la dislocation n'a pas changé. Le glissement permet de déplacer la dislocation parallèlement à son plan de glissement, défini par sa normale $\vec{b} \times \vec{\zeta}$. Dans le cas de la dislocation vis, puisque $\vec{\zeta}$ et $\vec{b}$ sont colinéaires, le plan de glissement n'est pas défini de manière unique et la dislocation peut glisser dans n'importe quel plan contenant $\vec{b}$. Le second mécanisme, la montée, permet quant à lui de déplacer la dislocation perpendiculairement au plan de glissement (fig. 1.2(c)). Il faut néanmoins pour cela ajouter ou enlever des atomes au demi-plan supplémentaire bordant la ligne de dislocation. Cet ajout de matière se traduit physiquement par l'absorption ou l'émission d'un défaut ponctuel, atome interstitiel ou lacune, par la dislocation. Ce mécanisme, non conservatif, nécessite que les défauts ponctuels puissent diffuser. C'est pourquoi la montée est observée plutôt à haute température.

1.2 Déformation par maclage

Le maclage est un autre mode de déformation observé classiquement dans les métaux [26]. Une macle correspond à un volume du cristal qui a été cisaillé de manière homogène. Ce volume cisaillé définit une interface avec le cristal parent que l'on nomme joint de macle. Nous voyons dans cette partie comment les macles permettent d'accommoder la déformation plastique avant de définir les caractéristiques du maclage à l'échelle atomique.

1.2.1 Accommodation de la déformation par maclage

Le maclage est particulièrement important dans les cristaux de basse symétrie, pour lesquels cinq systèmes de glissement indépendants permettant d'accommoder une déformation quelconque ne sont pas forcément actifs [26]. Le maclage est un cisaillement homogène d'une partie du cristal conduisant à une réorientation cristallographique afin

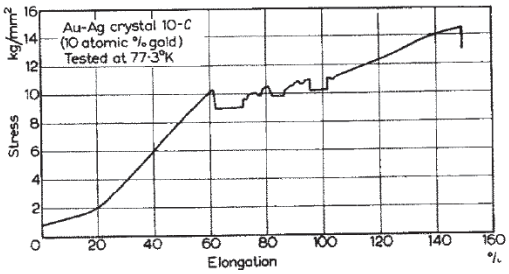


(a) Cartographie EBSD d'une microstructure non déformée

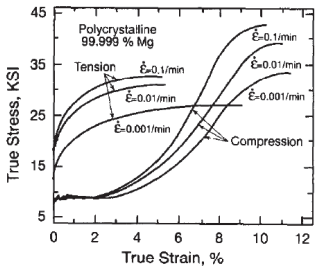
(b) Microstructure après une déformation en compression de 14%.

FIGURE 1.3 – Apparition de macles lors de la sollicitation mécanique du zirconium. Les macles apparaissent sous forme de bandes de couleurs différentes de celles du grain qu'elle traverse. Figures issue de la référence [80].

d'accommoder les contraintes générées par la déformation. La réorientation de parties d'un cristal est visible par analyse des électrons rétrodiffusés (EBSD). La figure 1.3 montre un exemple d'apparition de macles dans un échantillon de zirconium polycristallin déformé. Aucune macle n'est présente avant la sollicitation mécanique (fig. 1.3(a)) alors qu'un grand nombre de macles est visible dans l'échantillon déformé (fig. 1.3(b)).



(a) Courbe contrainte-déformation d'un monocristal Au-Ag



(b) Courbe contrainte-déformation d'un polycristal de Mg

FIGURE 1.4 – Courbes contrainte-déformation obtenues pour (a) un monocristal argent-or [130] (b) un polycristal de magnesium [26].

Une signature macroscopique de l'apparition du maclage est visible sur les courbes d'essais de traction de monocristaux (fig. 1.4(a)). On observe l'apparition de chutes de contrainte qui correspondent à l'apparition de macles, traduisant qu'une partie des contraintes a pu être relaxée par la réorientation du cristal. Des chutes de contrainte conjointes à l'activation du maclage ont été observées par Patriarca *et al.* [100] dans des monocristaux cubiques centrés de fer-chrome, par Suzuki et Barrett [130] dans des monocristaux or-argent cubiques à faces centrées 1.4(a), ou par Brown *et al.* [20] dans du béryllium hcp. À l'échelle du polycristal, l'apparition de macles s'observe sous la forme

d'un adoucissement des courbes de traction (fig. 1.4(b)). Dans la direction où le maclage s'active facilement (compression dans l'essai présenté), le niveau de contrainte reste moins élevé jusqu'à une déformation plus grande.

1.2.2 Notations utilisées pour définir le maclage

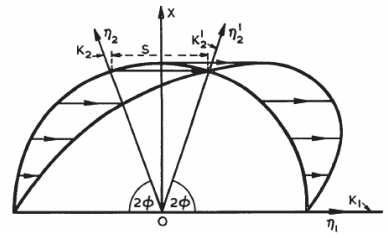


FIGURE 1.5 – Éléments cristallographiques définissant le maclage comme une déformation par cisaillement de la sphère élémentaire projetée dans le plan de cisaillement. La figure est issue de la référence [98].

Une définition du maclage est proposée par Christian et Mahajan [26]. Le maclage correspond à une réorientation d'un réseau cristallin par des déplacements d'atomes qui correspondent à un cisaillement simple des nœuds du réseau. L'exemple d'un tel cisaillement appliqué à une sphère unité est proposé sur la figure 1.5 ce qui permet de définir également les autres éléments de maclage. Le plan invariant de ce cisaillement, le plan de macle, est noté K_1 et la direction associée au cisaillement est notée $\vec{\eta}_1$. Au-dessus du plan de macle, les atomes subissent un cisaillement, c'est-à-dire un déplacement dont l'amplitude est proportionnelle à leur hauteur par rapport au plan de macle. Il n'existe qu'un seul rayon de la sphère unité qui soit transformé par le cisaillement en un autre rayon de la sphère unité $\vec{\eta}_2'$. Le couple K_1, $\vec{\eta}_2$ définit un mode de maclage de manière unique mais l'on donne souvent les autres éléments cristallographiques $\vec{\eta}_1$ et K_2. $\vec{\eta}_1$ correspond à la direction du cisaillement et K_2 correspond au plan qui s'est transformé en $K_2^{'}$ sans être déformé lors de l'opération de maclage. L'intensité théorique du cisaillement, qui ne dépend que de la cristallographie, est donnée par l'équation 1.1 [98] :

$$s_{th} = 2\cot(2\phi), \tag{1.1}$$

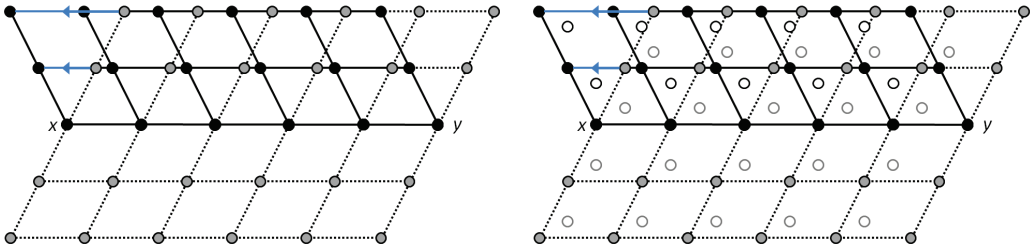
où 2ϕ est l'angle aigu entre le plan K_1 et la direction $\vec{\eta}_2$. On peut également définir le plan de cisaillement P, contenant à la fois $\vec{\eta}_1$ et $\vec{\eta}_2$, par sa normale $\vec{\eta}_1 \times \vec{\eta}_2$. Les notations définies ici sont celles que l'on retrouve couramment dans la littérature, comme par exemple dans les revues de Christian et Mahajan [26] de Partridge [98] ou de Yoo [152] et seront utilisées dans le reste de cette étude.

Bilby et Crocker proposent dans leur analyse du maclage [16], quatre opérations de symétrie qui permettent de caractériser la relation entre le réseau parent et le réseau maclé :

1. Réflexion dans le plan de macle K_1 ;

2. Rotation de 180° autour de la normale à K_1 ;
3. Rotation de 180° autour de la direction de cisaillement $\vec{\eta_1}$;
4. Réflexion dans le plan normal à $\vec{\eta_1}$.

Ces quatre opérations sont incluses dans la définition du maclage comme une relation de cisaillement retenue par Christian et Mahajan [26]. Les deux auteurs ajoutent également que s'il existe en théorie des relations entre deux réseaux que l'on pourrait créer par cisaillement et qu'aucune de ces quatre opérations ne décrirait, il n'existe pas d'observation expérimentale d'un système de maclage qui ne soit pas décrit par l'une des quatre opérations de Bilby et Crocker. Dans les structures cristallines ayant deux atomes par maille élémentaire au plus, les opérations 1 et 2 d'une part, et 3 et 4 d'autre part, sont équivalentes [26]. On peut alors définir deux types de macles dans les cristaux usuels. Les macles de type I sont obtenues par la réflexion dans le plan de macle K_1 et celles de type II par la rotation de 180° autour de la direction de cisaillement $\vec{\eta_1}$.



(a) Maclage sans mélange (b) Maclage avec mélanges

FIGURE 1.6 – Deux exemples de maclage d'un réseau cristallin. Les atomes du cristal parent sont représentés en gris, ceux de la macle en noir. (a) Le cisaillement, figuré par la flèche bleue, suffit à déplacer tous les atomes dans leurs positions. Figure adaptée de la référence [55]. (b) Le cisaillement ne suffit pas à ramener tous les atomes vers leurs positions dans le cristal maclé. Ceux qui ne sont pas aux nœuds du réseau de Bravais, figurés en cercles creux, nécessitent un mélange.

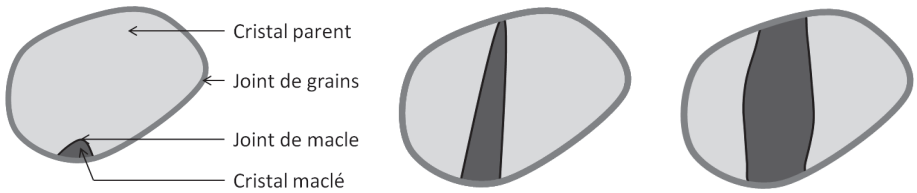
Les paramètres cristallographiques du maclage n'expliquent que la transformation du réseau du cristal parent en un réseau de cristal maclé. Seuls les nœuds du réseau de Bravais sont donc cisaillés exactement vers la position qu'ils ont dans le cristal maclé. Si un seul atome suffit à définir le réseau, le cisaillement déplace directement chaque atome dans la position qu'il doit occuper dans le cristal maclé (fig. 1.6(a)). Pour les cristaux contenant plusieurs atomes par cellule élémentaire, un mélange, en plus du cisaillement, est nécessaire afin de restaurer l'ordre cristallin dans la partie cisaillée (fig. 1.6(b)). Christian et Mahajan [26] résument ainsi les facteurs cristallographiques, classés par ordre d'importance croissante, pour l'apparition d'un système de maclage :

1. Avoir un cisaillement associé petit ;
2. N'avoir besoin que de mélanges simples ;
3. N'avoir besoin, si possible, que de mélanges de petites amplitudes ;

4. Avoir des mélanges parallèles à $\vec{\eta}_1$ si des mélanges de grandes amplitudes sont nécessaires.

1.3 Apparition et croissance des macles

Bell et Cahn [9] proposent de décomposer la germination et la croissance des macles en plusieurs étapes, résumées en figure 1.7. Ces étapes commencent par la formation initiale d'un petit germe de macle (fig. 1.7(a)). La propagation (fig. 1.7(b)) de ce germe crée ensuite une surface de macle plus grande et enfin, son épaississement (fig. 1.7(c)), perpendiculairement à la direction de propagation, conduit à des macles plus larges, observables en microscopie. Les deux premières étapes de ce mécanisme ont lieu à des échelles de taille et de temps inaccessibles à l'expérience. Elles font néanmoins l'objet de modélisations numériques. La troisième étape fait intervenir le glissement de disconnections, des défauts d'interface que l'on peut observer en microscopie à haute résolution ou dont le glissement laisse des traces que l'on peut caractériser en microscopie électronique à transmission. Nous proposons de revenir rapidement sur chacune de ces étapes avant de nous intéresser plus en détail au maclage dans le zirconium.



(a) Germination (b) Propagation (c) Épaississement

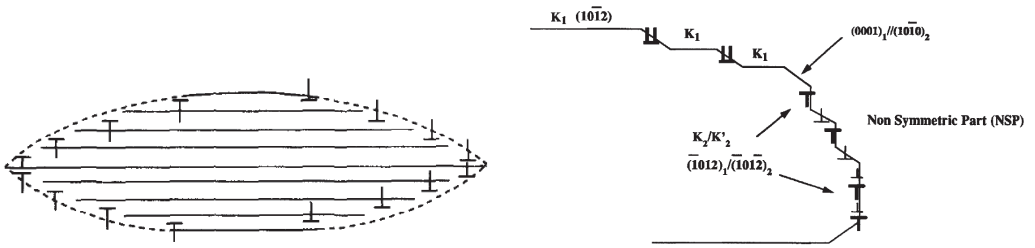
FIGURE 1.7 – Représentation des différentes étapes de croissance des macles proposées par Bell et Cahn [9].

1.3.1 Germination homogène et hétérogène

La germination d'un embryon de zone maclée (fig. 1.7(a)) peut se faire de manière homogène ou hétérogène [26, 53]. La première dénomination renvoie à un mécanisme qui ne nécessite pas de défauts préexistants pour permettre à la macle de germer. La seconde, au contraire, renvoie à un processus où l'embryon se développe à un endroit où la contrainte est localement élevée du fait de la présence de joints de grains, d'empilements de dislocations ou d'une interface préexistante. Souvent mentionnée comme une limite théorique [13, 26, 50], la germination homogène semble toujours être supplantée en pratique par la germination hétérogène. En effet, puisqu'une partie de l'énergie nécessaire à la création du germe est déjà disponible dans ce second cas, l'apparition d'une macle élémentaire est facilitée [50, 150]. Le rôle des dislocations glissiles du réseau dans la germination hétérogène a été étudié dans les cristaux cubiques à faces centrées [77, 136], cubiques centrés [107, 125] et hexagonaux compacts [82, 155]. Postulés avant le développement du calcul intensif, ces mécanismes ont depuis été largement validés par la

modélisation à l'échelle atomique, comme le rappellent les revues récentes de Beyerlein *et al.* [13] et de Hirth *et al.* [53].

1.3.2 Propagation des macles



(a) Nucleus idéal

(b) Nucleus tel que caractérisé par la microscopie à haute résolution

FIGURE 1.8 – Modèles de nucleus comme empilement de dislocations de maclage. La figure (a), issue de la référence [26], présente un nucleus idéal de macle lenticulaire. La figure (b), issue de la référence [17], présente un arrangement plus complexe de dislocations, caractérisé à partir de clichés obtenus en microscopie à haute résolution dans le zinc.

L'étape de propagation (fig. 1.7(b)) fait intervenir le glissement de dislocations de maclage [12, 26]. Le maclage correspondant au cisaillement homogène d'une partie du cristal, un germe de macle se modélise comme un empilement de dipôles de dislocations dont le glissement conduit à la propagation du nucleus (fig. 1.8(a)). Cette vision du nucleus ne reflète pas toujours la réalité parfois plus complexe. Les observations expérimentales [17, 128] montrent que le nucleus présente parfois des formes différentes de celles du nucleus idéal, et qu'il ne peut pas toujours être considéré uniquement comme un empilement de dislocations de maclage. Dans le cas de la macle $\{10\bar{1}2\}$ par exemple, Braisaz *et al.* [17] observent en microscopie à transmission que le front de propagation des macles est parcouru de marches identifiées comme des interfaces basales/prismatiques, et le nucleus adopte alors une forme qui n'est pas lenticulaire (fig. 1.8(b)).

Les travaux de Bell et Cahn [9] ont montré la nécessité des trois étapes (germination, propagation, épaississement) pour la formation d'une macle large. Il est néanmoins souvent envisagé dans les modèles [12] que la contrainte nécessaire pour la propagation est inférieure à celle nécessaire à la germination. Un résumé des difficultés expérimentales pour confirmer ou infirmer l'existence d'une contrainte seuil d'apparition de macles qui serait inférieure à celle du glissement de dislocations est proposé par Christian et Mahajan [26], qui ont baptisé une partie de leur revue "Is there a CRSS for twinning ?".

Un exemple de cette difficulté, à conclure ou non sur l'existence d'une contrainte seuil pour la propagation des macles est mentionné par Bell et Cahn [9], qui notent que le seuil d'apparition des macles dans le cadmium (hexagonal compact), déterminé par trois études distinctes, donne trois valeurs significativement différentes. Pour conclure

sur l'existence du seuil d'apparition, ils réalisent à leur tour la mesure de la contrainte critique d'apparition des macles dans le zinc, un métal hexagonal compact. Les auteurs parviennent, lors de tests de traction, à la fracture de leurs échantillons avant de voir apparaître des macles. Ils aboutissent à la conclusion que les essais de traction ne mesurent pas la contrainte nécessaire à la germination de macles et que, si des macles se développent lors de tels essais, c'est qu'il y a des germes de macles préexistants dans les échantillons du fait de l'histoire mécanique de l'échantillon. Ces germes peuvent s'épaissir grâce à la sollicitation mécanique lors des tests. La conclusion se renforce puisque, lorsque les auteurs réalisent de petites indentations au cours d'essais de traction, ils observent immédiatement une chute de contrainte témoignant de l'activation du maclage, alors que si ces indentations sont faites avant le chargement, il est possible d'atteindre des contraintes bien plus élevées avant de voir la moindre macle apparaître.

Christian et Mahajan [26] concluent également à l'absence de contrainte critique de propagation du maclage puisque le maclage n'est jamais observé en l'absence de glissement de dislocations. La propagation des macles est également jugée moins difficile que la germination d'un embryon de macle par d'autres auteurs [10, 12, 53, 154]. Cet argument est renforcé par les observations expérimentales qui rapportent généralement des macles s'étant propagées à travers l'intégralité du grain parent [11, 23, 79, 80].

1.3.3 Disconnections et épaississement des macles

La dernière étape est l'épaississement des macles créées lors de l'étape de propagation (fig. 1.7), perpendiculairement aux joints de macle parfaits. Cette étape s'inscrit dans la problématique plus large du mouvement d'une interface. Que celle-ci soit un joint de grains, l'interface avec un précipité ou un joint de macle, le repère cristallographique n'est pas le même au-dessus et en dessous de l'interface. La caractérisation du défaut nécessite alors de définir un repère commun aux deux parties du cristal.

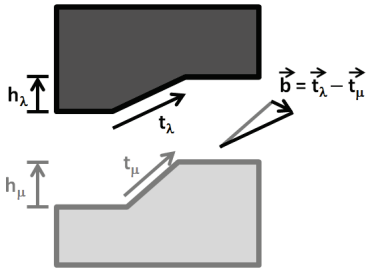


FIGURE 1.9 – Création schématique d'un défaut d'interface en rapprochant un cristal gris μ d'un cristal noir λ. La figure est reproduite à partir des dessins présentés dans les références [49, 55].

Un moyen de caractériser un défaut d'interface est d'imaginer la mise en contact de deux moitiés issues de deux cristaux λ et μ avec des vecteurs de réseau $\vec{t_\lambda}$ et $\vec{t_\mu}$ différents [55]. Le défaut d'interface est alors défini comme la somme d'un défaut de type dislocation (caractérisé par son vecteur de Burgers $\vec{b}$ et son vecteur ligne $\vec{\zeta}$) et d'un défaut

de type marche (caractérisé par sa hauteur h). La figure 1.9 montre la construction du vecteur de Burgers d'un tel défaut d'interface. Le vecteur de Burgers $\vec{b}$ est la différence des vecteurs de maille des cristaux gris et noirs et la hauteur h de la disconnection est la moyenne des hauteurs : $h = (h_\mu + h_\lambda)/2$ [55].

L'exemple proposé en figure 1.9 montre le cas le plus général d'un défaut d'interface, où la hauteur du vecteur de réseau n'est pas la même pour les deux cristaux ($h_\mu \neq h_\lambda$). Une telle dislocation d'interface est nommée disconnection [49]. Une revue des défauts d'interface, assortie d'exemples de disconnections et de marches parfaites (disconnections telles que $\vec{b} = 0$), est proposée par Hirth et Pond [51]. Les auteurs montrent également comment le glissement de disconnections permet à l'un des deux cristaux de grandir aux dépens de l'autre. L'observation des disconnections est possible par microscopie électronique et leur caractérisation expérimentale fait l'objet d'études nombreuses, aussi bien le long de joints de grains [30, 52, 86, 104, 106] qu'aux joints de macle [17, 19, 59, 78, 89, 129, 142, 158]. Il est parfois observé [59] que des disconnections de différentes hauteurs et de différents vecteurs de Burgers coexistent le long d'un joint de macle donné. Nous reviendrons en détail sur les disconnections qui sont au centre de cette thèse au chapitre 4.

Cette brève revue de deux mécanismes permettant la plasticité des métaux a permis de définir les objets essentiels de l'étude qui va suivre. Nous étudions maintenant la plasticité du zirconium en particulier.

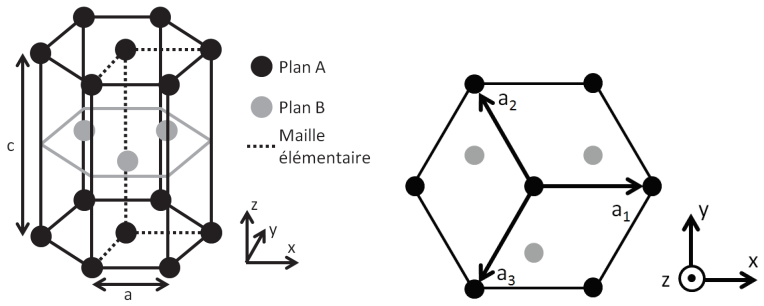
2 Plasticité dans le zirconium

Les phénomènes généraux de la plasticité dans les cristaux, explicités dans la partie précédente, sont ici appliqués à la cristallographie hexagonale compacte. Une première partie permet de rappeler les spécificités de cette cristallographie. Nous nous intéressons dans une deuxième partie, au glissement de dislocations $\langle a \rangle$, qui est le mode de déformation majoritaire dans le zirconium. Nous montrons, dans une troisième partie, la nécessité qu'ont les métaux hexagonaux d'activer le glissement de dislocations $\langle c + a \rangle$ ou bien le maclage. Bien que le zirconium soit le métal le plus étudié au cours de cette thèse, nous détaillons parfois les exemples pour d'autres métaux, en particulier hexagonaux compacts, en prenant soin de rappeler les différences de comportements plastiques existant entre ces derniers et le zirconium.

2.1 Cristallographie de l'hexagonal compact

La structure hexagonale compacte (ou hcp pour *hexagonal close-packed* en anglais) est l'une des deux structures cristallographiques de compacité maximale. Elle consiste en un empilement de plans compacts d'atomes suivant le schéma ABAB... parallèlement au plan de base comme présenté en figure 1.10. La maille élémentaire hcp, composée de deux atomes, est caractérisée par deux paramètres de maille indépendants, a et c (fig. 1.10).

Le modèle de sphères dures prédit un ratio axial $\gamma = c/a$ égal à $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ pour garantir la compacité optimale. En pratique, des effets de structures électroniques font dévier γ de cette valeur théorique et les métaux hexagonaux ont des valeurs de ratio axial



(a) Structure hexagonale compacte (b) Plan de base {0001}

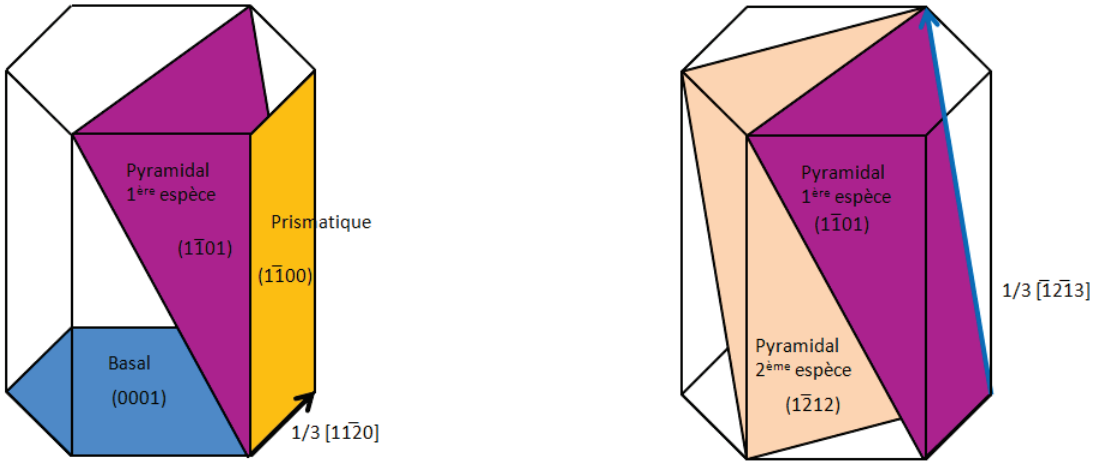
FIGURE 1.10 – (a) Structure hexagonale montrant l'empilement de plans compacts suivant la séquence ABAB ... (b) Projection dans le plan de base montrant les vecteurs de base du repère hexagonal à 4 indices.

qui varient de 1,57 (Be) à 1,89 (Cd) [55, 152]. Dans la cellule hexagonale élémentaire, les indices de Miller, tels qu'ils sont définis usuellement, sont peu appréciés pour la raison suivante. Les trois directions du plan de base colinéaires à $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ et $\vec{a_3}$ sont équivalentes par la rotation de 120° dans le plan de base (fig. 1.10). L'indexation de ces trois directions en utilisant la notation de Miller avec $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ et $\vec{c}$ pour vecteurs de base est [100], [010] et $[\bar{1}\bar{1}0]$ et l'équivalence entre les trois est alors difficile à relever. C'est pourquoi la notation de Miller-Bravais à quatre indices est préférée. Les quatre vecteurs $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$, $\vec{a_3}$ et $\vec{c}$ sont choisis comme famille génératrice de l'espace et la direction colinéaire au vecteur $\vec{V} = i\vec{a_1} + j\vec{a_2} + k\vec{a_3} + l\vec{c}$ est notée $[ijkl]$. Ayant défini une famille de quatre vecteurs pour caractériser un espace à trois dimensions, il y a nécessairement une relation entre les quatre indices. Puisque que, par construction, on a $\vec{a_1} + \vec{a_2} = -\vec{a_3}$, la relation $i + j = -k$ doit être vérifiée. Cette notation permet néanmoins de lever l'ambiguïté relevée ci-dessus, puisque les directions équivalentes par rotation de 120° dans le plan de base deviennent $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$, et l'équivalence se traduit par la permutation circulaire entre les trois premiers indices. Frank [38], Partridge [98] ou Pond *et al.* [102] définissent comment réaliser les opérations usuelles (produit scalaire ou vectoriel, calcul des distances entre plans...) directement dans un espace de dimension 4. L'espace à 4 dimensions choisi par Franck [38] et Pond *et al.* [102] n'est pas le même que celui de Partridge [98] qui utilise l'espace caractérisé par la base de Miller-Bravais. L'annexe A fait le lien entre les deux choix de notations qui conduit les auteurs à avoir des formules apparemment différentes mais qui caractérisent bien les mêmes directions cristallographiques. Nous retiendrons en particulier que le plan $\{ijkl\}$, défini comme celui qui intercepte les vecteurs de base en a/i, a/j, a/k et c/l, a pour normale la direction $[ijk(l\lambda)]$ où $\lambda = 3/(2\gamma^2)$ dans sa notation de Miller-Bravais.

2.2 Mode de glissement principal

L'énergie élastique d'une dislocation varie comme le carré de son vecteur de Burgers [55]. La dislocation la plus observée est donc, en général, celle qui a le plus petit

vecteur de Burgers. Pour ne pas propager une faute d'empilement à travers le cristal, le vecteur de Burgers doit être un vecteur de périodicité du cristal, comme c'est le cas sur la figure 1.1, et on parle alors de dislocation parfaite. La dislocation parfaite la plus fréquente est alors celle dont le vecteur de Burgers correspond au plus petit vecteur de périodicité du cristal, qui est, dans l'hexagonal compact, le vecteur $\langle a \rangle = 1/3[1\bar{2}10]$ correspondant au côté de l'hexagone. La dislocation de vecteur de Burgers $\langle a \rangle$, appelée dislocation $\langle a \rangle$, est la plus active pour la plasticité dans les cristaux hexagonaux. Bien que cette dernière soit majoritaire, elle ne permet pas d'accommoder n'importe quelle déformation et d'autres modes de déformation sont nécessaires et sont décrits dans le paragraphe suivant. Une revue des différentes dislocations actives dans les hexagonaux, ainsi que de leurs fréquences d'apparition est proposée par Yoo et Wei [156].



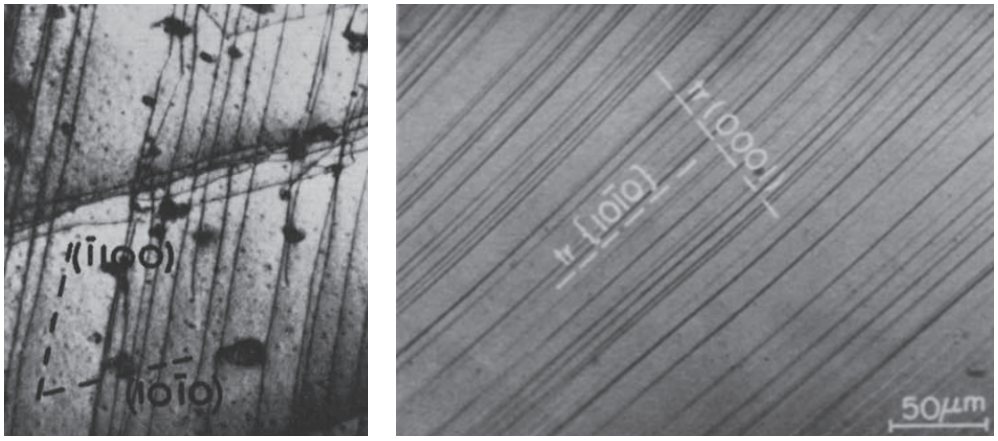
(a) Plans contenant la dislocation $\langle a \rangle$

(b) Plans contenant la dislocation $\langle c+a \rangle$

FIGURE 1.11 – Différents plans de glissement possibles pour (a) les dislocations $\langle a \rangle$ et (b) les dislocations $\langle c + a \rangle$.

Le plan de glissement d'une dislocation contient nécessairement son vecteur de Burgers. Les dislocations glissent de manière générale dans les plans denses. La dislocation $\langle a \rangle$ peut alors glisser dans les plans basaux, prismatiques ou pyramidaux de première espèce (fig. 1.11(a)). Puisque la densité des plans dépend, dans les cristaux hexagonaux, du rapport axial γ, le mode de glissement principal des dislocations $\langle a \rangle$ devrait alors varier également en fonction de γ. Pour un rapport axial γ inférieur au ratio idéal $\gamma_0 = \sqrt{8/3}$, les plans les plus denses sont les plans prismatiques (en orange sur la figure 1.11(a)). Dans le cas inverse $\gamma > \gamma_0$, les plans de base, en bleu sur la figure 1.11(a), sont les plus denses. Quelques métaux hexagonaux font néanmoins exception à cette règle [135, 156] et voient leurs dislocations $\langle a \rangle$ glisser dans un plan qui n'est pas celui prédit par cette analyse. Les travaux de Legrand [70] ont montré que, pour des raisons de structure électronique et en particulier de remplissage des orbitales d, le ratio axial γ ne suffit pas à déterminer le mode de glissement principal des dislocations. Legrand démontre que la

détermination du mode de glissement principal dépend des constantes élastiques et des énergies de faute d'empilement des plans prismatique et basal et propose un critère qui n'admet pas d'exception parmi les métaux hexagonaux. Son analyse prédit que le zirconium voit ses dislocations $\langle a \rangle$ glisser préférentiellement dans les plans prismatiques. Le titane, qui appartient à la même colonne du tableau périodique et a donc une structure électronique similaire, a un comportement semblable. De nombreuses études expérimentales [5, 8, 111, 112] montrent que le mode principal de déformation du zirconium est effectivement le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques. Cette conclusion vient, par exemple, de l'observation en microscopie à transmission des traces de glissement créées par les dislocations comme présenté en figure 1.12.



(a) (b)

FIGURE 1.12 – Images de microscopie électronique en transmission montrant les traces des dislocations dans du zirconium, déformé légèrement (moins de 1 %). Dans les deux cas, les traces, alignées avec les plans $\{\bar{1}010\}$, témoignent de l'activation du glissement prismatique. L'image (a) est issue de la référence [8] et (b) de la référence [5].

Bien que le glissement prismatique soit privilégié dans le zirconium, le glissement dans d'autres plans (fig. 1.11(a)) est observé sous certaines conditions de chargement ou de température. Ainsi, pour des échantillons de zirconium déformés à 1100°C, Akhtar [3] observe le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ dans le plan basal. Sokurskii et Protsenko [126] observent l'activation du glissement dans le plan pyramidal de première espèce $(10\bar{1}1)$ sur des échantillons de zirconium déformés à 830°C, en plus du glissement prismatique.

La prédominance des dislocations $\langle a \rangle$ ne signifie pas non plus que seule cette dislocation peut exister. Sous des conditions particulières de sollicitation et de température, on peut activer d'autres modes de glissement. En particulier, puisqu'une dislocation ne permet d'accommoder une déformation que dans la direction de son vecteur de Burgers, une dislocation $\langle a \rangle$ permet à un cristal hexagonal d'accommoder une déformation uniquement dans la direction des vecteurs $\langle a \rangle$. Si la sollicitation a une composante le long de l'axe $\langle c \rangle$ du cristal, un autre mode de déformation que le glissement de dislocations

$\langle a \rangle$ est alors nécessaire. Le glissement de dislocations $\langle c+a \rangle$ ou l'activation de systèmes de maclage permettent d'accommoder une telle déformation.

2.3 Dislocations $\langle c+a \rangle$ et maclage

Pour permettre une déformation le long de l'axe $\langle c \rangle$, il est nécessaire d'activer d'autres modes de déformation que le glissement de dislocations $\langle a \rangle$. Parmi les modes de déformation secondaires actifs pour accommoder une déformation le long de l'axe $\langle c \rangle$, on trouve dans les métaux hexagonaux le glissement de dislocations $\langle c+a \rangle$ et le maclage.

D'autres dislocations que la dislocation $\langle c+a \rangle$ ont une composante de leur vecteur de Burgers hors du plan de base et pourraient accommoder une déformation le long de l'axe $\langle c \rangle$. Les dislocations $\langle c \rangle = \langle 0001 \rangle$ sont observées dans les métaux hexagonaux compacts. De telles dislocations existent comme résultat de réactions entre les dislocations $\langle a \rangle$ et $\langle c+a \rangle$ [133, 151, 153]. Elles sont néanmoins sessiles [156] et ne permettent donc pas le développement de la déformation plastique le long de l'axe $\langle c \rangle$.

La dislocation ayant pour vecteur de Burgers $\langle c+a \rangle = 1/3[1\bar{2}13]$ est active dans les métaux hexagonaux en général [156] et dans le zirconium en particulier [4, 95, 132, 134]. Puisqu'ils contiennent le vecteur de Burgers de la dislocation $\langle c+a \rangle$, les plans pyramidaux de première ou de seconde espèce (fig. 1.11(b)) sont susceptibles d'être des plans de glissement de cette dernière. Les dislocations $\langle c+a \rangle$ sont observées dans le zirconium à des températures élevées ($> 250°$C [95]), et les études montrent qu'elles glissent effectivement dans des plans pyramidaux de première espèce [4, 95, 132, 134].

Le maclage permet également aux métaux hexagonaux d'accommoder une déformation plastique le long de l'axe $\langle c \rangle$. Le maclage correspond à une réorientation cristallographique et conduit, selon le plan de macle, la direction et le sens du cisaillement, à une élongation ou une compression dans la direction correspondant initialement à l'axe $\langle c \rangle$. Certains systèmes de maclage apparaissent lorsque l'on sollicite l'axe $\langle c \rangle$ en tension, d'autre lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$. Ils sont nommés respectivement des systèmes de macles de traction (ou tension) et des systèmes de macles de compression.

Puisque le glissement de dislocations $\langle c+a \rangle$ aussi bien que le maclage permettent d'accommoder de la déformation plastique, les deux mécanismes peuvent exister conjointement, comme l'illustre la figure 1.13. Elle montre que le maclage accommode une part majoritaire de la déformation plastique, dans des monocristaux de titane sollicités en tension le long de l'axe $\langle c \rangle$, à basse température. Pour des températures au-delà de 400°C en revanche, le maclage ne compte plus que pour 10% de la déformation plastique et de nombreuses dislocations $\langle c+a \rangle$ sont observées [99].

3 Maclage dans le zirconium

Le mode de déformation principal du zirconium est le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ dans le plan prismatique. La dislocation $\langle c+a \rangle$, qui apparait à relativement haute température, permet d'accommoder une déformation le long de l'axe $\langle c \rangle$. Elle est en compétition avec le maclage qui apparait préférentiellement à basse température. Nous revenons dans cette partie sur le maclage dans les métaux hexagonaux compacts puisqu'il est l'objet central du travail de doctorat.

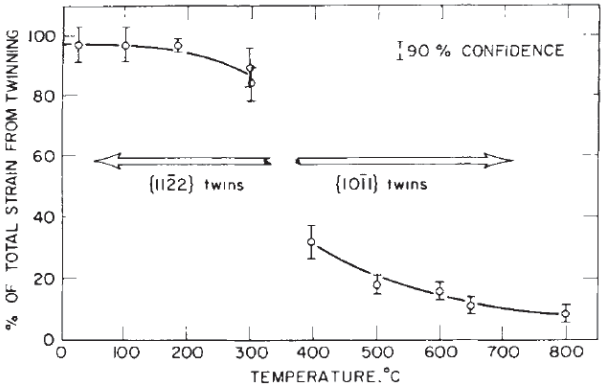


FIGURE 1.13 – Compétition entre maclage et glissement de dislocations $\langle c+a \rangle$ dans des monocristaux de titane sollicités en compression le long de l'axe $\langle c \rangle$. Figure extraite de la référence [99].

L'étude du maclage peut se faire aussi bien d'un point de vue expérimental que via la modélisation. Le choix est fait dans cette partie de présenter conjointement les résultats obtenus par ces deux approches afin de mettre en valeur leur complémentarité. En complément d'études expérimentales, la modélisation à l'échelle atomique est un outil largement utilisé pour étudier le maclage. Les potentiels empiriques, qui permettaient initialement de traiter un cristal hexagonal générique [117,122,123], se sont multipliés pour permettre l'étude de métaux spécifiques. On trouve par exemple de nombreux potentiels empiriques adaptés à différentes études pour le zirconium [1,33,81,145]. En complément de simulations à l'échelle atomique réalisées en potentiels empiriques, l'approche *ab initio* a beaucoup bénéficié du développement récent du calcul intensif. Si les premiers calculs *ab initio* des macles dans le zirconium ne contenaient que 12 atomes [87], les tailles accessibles actuellement sont largement dix fois plus grandes [34,67].

3.1 Systèmes de maclage

Les joints de macle ont été caractérisés par microscopie à haute résolution dans le zirconium [89], aussi bien que dans d'autres métaux hexagonaux dont le titane [19,60,103], le zinc [17,69] le cobalt [158] ou le magnésium [128]. L'étude de clichés de microscopie électronique en transmission ou de cartographies EBSD ont permis d'identifier les différents modes de maclage du zirconium. Les études sur des monocristaux de zirconium montrent l'apparition du maclage lorsque la sollicitation ne favorise pas le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ [3,4,15,138]. Les différents systèmes de maclage caractérisés lors de ces expériences sont $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2 \rangle$ et $\{11\bar{2}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ si la contrainte appliquée correspond à une compression de l'axe $\langle c \rangle$ [3,4]. La mise en tension d'un monocristal de zirconium le long de l'axe $\langle c \rangle$ conduit, quant à elle, à l'apparition des systèmes de maclage $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ et $\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}6 \rangle$ [15]. Ces systèmes de maclage apparaissent également dans les autres métaux hexagonaux compacts [152]. L'activation en tension ou en compression d'un système dépend du ratio axial γ du métal considéré. En particulier, le mode de maclage

$\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$, que l'on retrouve dans tous les métaux hexagonaux [26], est activé en tension lorsque $\gamma < \sqrt{8/3}$ comme dans le cas du zirconium, et est activé en compression dans le zinc ou le cadmium [154] pour lesquels $\gamma > \sqrt{8/3}$. Les paramètres cristallographiques des systèmes de maclage du zirconium, ainsi que les conditions d'apparition de ces derniers, sont regroupés dans le tableau 1.1.

Table 1.1 – Paramètres cristallographiques des systèmes de maclage observés dans le zirconium par différents auteurs. Le tableau présente la nature de la sollicitation permettant de les activer (Compression ou Tension) en première colonne et le domaine de température (Haute Température ou Basse Température) dans lequel ils sont observés en deuxième colonne. Les valeurs extrémales du cisaillement mesurées expérimentalement s et calculées théoriquement s_{th} (éq. 1.1) sont renseignées. Pour la mesure assortie d'une étoile *, le cisaillement a été déterminé expérimentalement dans le titane et est ensuite converti au zirconium (voir la référence [56]).

		K_1	η_1	K_2	η_2	s	s_{th}	Références
C	HT	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}\bar{2}]$	$(\bar{1}012)$	$[30\bar{3}2]$	$0{,}104^\star$	0,115	[56, 84]
C	BT	$(11\bar{2}2)$	$[\bar{1}\bar{1}23]$	$(11\bar{2}\bar{4})$	$[\bar{2}\bar{2}4\bar{3}]$	0,227 – 0,242	0,237	[56, 85, 112]
T	HT	$(10\bar{1}2)$	$[\bar{1}011]$	$(10\bar{1}\bar{2})$	$[10\bar{1}1]$	0,167 – 0,181	0,167	[56, 85, 112, 126]
T	BT	$(11\bar{2}1)$	$[\bar{1}\bar{1}26]$	(0002)	$[11\bar{2}0]$	0,627 – 0,629	0,623	[56, 85, 111, 126]

Notons ici que les études les plus anciennes du maclage dans le zirconium rapportent l'apparition occasionnelle de macles de type $\{11\bar{2}3\}$ [47,111,113,126]. Puisqu'elles correspondent à des macles avec un cisaillement théorique particulièrement grand, puisque ces macles sont observées de manière occasionnelle dans des zones de très fortes contraintes et parce que les mécanismes de mélange associés sont complexes [98], elles ne sont pas considérées dans les études du maclage récentes et ne seront pas étudiées dans la suite de ce travail.

La détermination expérimentale de la nature des macles ne s'arrête pas à la détermination du plan de macle et de la direction du cisaillement mis en jeu. Ainsi, nous avons vu que le maclage peut être assimilé au cisaillement homogène d'une partie du cristal (fig. 1.6(a)) et il est possible de déterminer ces valeurs de cisaillement expérimentalement. Le tableau 1.1 rapporte les différentes mesures expérimentales de l'intensité du cisaillement pour les différents systèmes de maclage. Les valeurs s_{th} proposées dans le tableau 1.1 sont calculées par l'analyse géométrique que propose Partridge [98] (éq. 1.1) en prenant $\gamma_{Zr} = 1,603$ qui correspond à la valeur expérimentale extrapolée à 0 K [137].

Rapperport propose [112] des éléments de maclage particuliers pour le système $K_1 = \{11\bar{2}1\}$: $\eta_1 = [11\bar{2}\bar{6}]$, $K_2 = (1, 1, \bar{2}, \bar{16})$ et $\eta_2 = [\bar{8}, \bar{8}, 16, \bar{3}]$ dont le cisaillement théorique associé est de 0,216. L'auteur montre que cette valeur est cohérente avec ses mesures expérimentales [112], confortant sa détermination des éléments cristallographiques. Les éléments de maclage nouveaux que propose Rapperport ne sont, cependant, pas très éloignés de ceux proposés par les études antérieures. Comme son étude expérimentale s'appuie sur l'observation de macles très fines (2 µm environ) assortie d'incertitudes ex-

périmentales importantes, d'autres auteurs [56, 85, 115] montrent que la valeur de 0,623 proposée initialement est plus cohérente avec leurs caractérisations menées sur des macles plus épaisses. Cette valeur de cisaillement théorique, certes plus élevée, correspond néanmoins à celle qui est reprise dans les études ultérieures.

3.2 Effets de la température et des impuretés sur l'activation du maclage

Nous recensons dans ce paragraphe, l'influence observée de la température et celle des éléments d'alliage sur l'apparition du maclage.

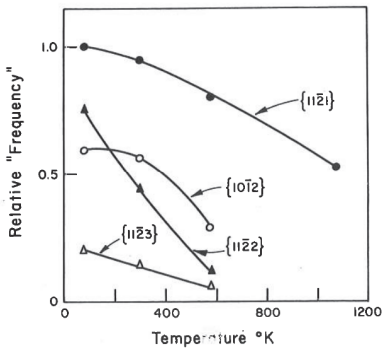


FIGURE 1.14 – Fréquence relative d'apparition des systèmes de maclage en fonction de la température dans des échantillons de zirconium. La figure est extraite de la référence [113].

Paton et Backofen [99] notent, ainsi que reporté sur la figure 1.13, que l'observation des macles de type $\{10\bar{1}1\}$ à haute température ($> 400°$C) est conjointe à de très nombreuses dislocations $\langle c+a \rangle$ alors qu'à plus basse température, les macles de type $\{11\bar{2}2\}$ sont observées avec bien moins de dislocations $\langle c+a \rangle$. Bien que ces résultats aient été obtenus pour des monocristaux de titane sollicités en tension le long de l'axe $\langle c \rangle$, un comportement semblable est mentionné par Rapperport et Hartley [113], et par Jensen et Backofen [56] dans le zirconium. Rapperport et Hartley [113] résument sur la figure 1.14 l'activité relative de chaque système de maclage pour une température donnée. On voit tout d'abord que l'activité du maclage en général diminue avec la température, ainsi que l'ont reporté les autres auteurs. L'activité relative des systèmes entre eux est également modifiée par la température. Pour les macles de tension, Viltange *et al.* [138] proposent de comparer la proportion de grains maclés ainsi que le mode de maclage prédominant dans le zirconium à différentes températures (4,2 K, 77 K, 191 K et 295 K). Les auteurs montrent que le système de maclage prédominant change avec la température. Les macles de type $\{11\bar{2}1\}$ sont observées à très basse température, tandis qu'au-delà de 77 K, les macles de type $\{10\bar{1}2\}$ deviennent majoritaires.

L'influence de la température n'est pas étudiée par les modélisations à l'échelle atomique, puisque ces dernières sont généralement réalisées à 0 K. La modélisation des effets de la température peut néanmoins se faire à des échelles supérieures. Elle est prise en

compte pour la sélection du mode de maclage dans un modèle visco-plastique adapté au zirconium par Knezevic *et al.* [63], à l'aide de lois de glissement de dislocations dépendantes de la température et d'un critère de germination de macles contrôlé par les contraintes locales pondérées par un terme probabiliste. Les auteurs obtiennent des résultats en accord avec la littérature expérimentale [56, 113] puisqu'ils concluent que le système de maclage $\{11\bar{2}2\}$ est favorisé à basse température, alors qu'à plus haute température, le système $\{10\bar{1}1\}$ est le plus actif.

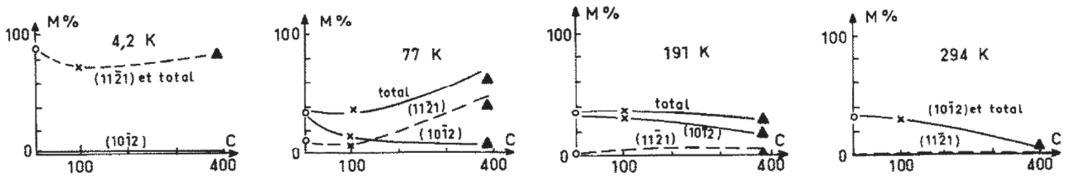


FIGURE 1.15 – Fraction de grains maclés, M%, à différentes températures en fonction de la concentration C en oxygène (donnée en ppm massiques) dans du zirconium polycristallin déformé en traction uniaxiale. Les figures sont issues de la référence [138].

Les travaux de Viltange *et al.* [138] (fig. 1.15) montrent qu'en plus de la température, la présence d'oxygène en quantité variable joue un rôle sur l'activation du maclage d'une part et sur le mode de maclage d'autre part. Les auteurs étudient le maclage dans des échantillons polycristallins de zirconium de différentes teneurs en oxygène, déformés en traction le long de l'axe $\langle c \rangle$. Les deux systèmes actifs, $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$, sont observés dans des proportions variables en fonction de la teneur en oxygène. L'étude conclut que l'abaissement de la température ou l'augmentation de la teneur en oxygène ont pour effet de favoriser le maclage $\{11\bar{2}1\}$ par rapport au maclage $\{10\bar{1}2\}$. Au-delà du système de maclage favorisé, l'augmentation de la teneur en oxygène à une température donnée semble abaisser la proportion de grains maclés pour les températures les plus hautes ($\geq$191 K) et avoir l'effet inverse à basse température (4,2 K et 77 K). Cette étude montrant la prédominance du maclage de type $\{11\bar{2}1\}$ pour les températures les plus basses, ou pour les teneurs en oxygène les plus fortes, semble correspondre aux comportements observés par d'autres auteurs. Ramachandran *et al.* [110] observent par exemple que le maclage de type $\{11\bar{2}1\}$ est prédominant à 4,2 K en tension uniaxiale. Capolungo *et al.* [23] observent à 77 K sur du zirconium de haute pureté ($<$ 100 ppm O) déformé en tension uniaxiale que le maclage de type $\{10\bar{1}2\}$ est largement prédominant. McCabe *et al.* [79] étudient le comportement mécanique du zirconium de haute pureté à 77 K et 298 K en tension uniaxiale, et montrent également que le maclage est plus actif à basse température et que le système de maclage dépend de la température.

Les travaux de Garde *et al.* [39, 40], qui travaillent également sur le comportement mécanique du zirconium de différentes puretés, concluent à l'inverse que plus le zirconium est pur, plus il est sujet au maclage. Les systèmes de maclage ne sont pas caractérisés dans ce travail, il est donc difficile de le comparer aux travaux précédents. De plus, Garde *et al.* étudient des échantillons où les concentrations d'impureté sont plus élevées que celle de Viltange *et al.* [138]. Il est donc difficile de conclure sur l'origine de la différence entre

les observations de ces études.

3.3 Structure atomique des joints de macle

Après l'étude de la caractérisation macroscopique du maclage, nous étudions à présent la structure des joints de macle à l'échelle atomique. La modélisation des macles parfaites à l'échelle atomique et la confrontation des structures obtenues avec des structures expérimentales, observées en microscopie à haute résolution, ont été faites pour certains métaux hexagonaux compacts. Elles aboutissent à la conclusion que les structures obtenues par le calcul sont comparables à celles obtenues expérimentalement (fig. 1.16), justifiant ainsi l'utilisation des simulations pour étudier le maclage (voir par exemple les discussions entre Kasukabe *et al.* [59] et Pond *et al.* [103] au sujet de la structure de la macle $\{10\bar{1}1\}$).

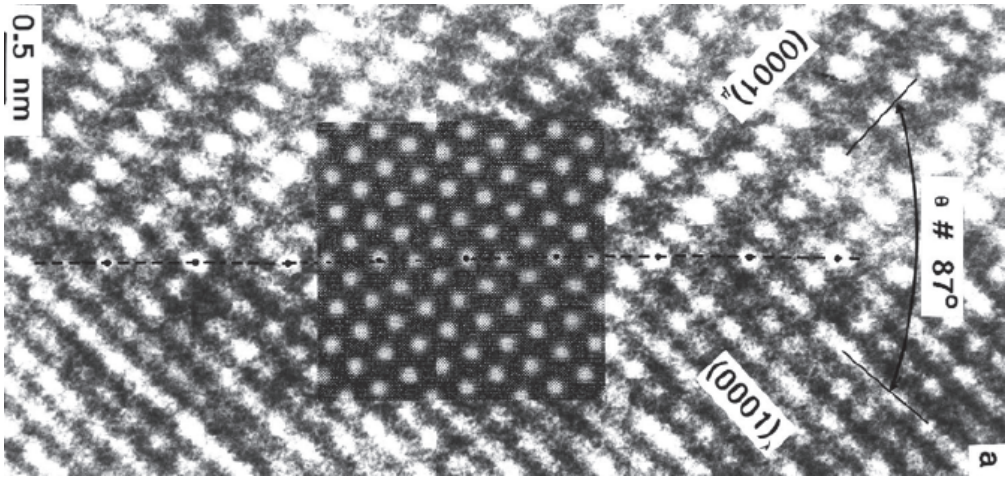


FIGURE 1.16 – Imagerie obtenue en microscopie à haute résolution pour un joint de macle parfait $\{10\bar{1}2\}$ dans le titane. L'encart correspond à des résultats de simulation à l'échelle atomique. L'image est extraite de la référence [19].

La simulation des quatre joints de macle parfaits à l'échelle atomique, dans les métaux hexagonaux en général ou dans le zirconium en particulier, a été faite à plusieurs reprises en potentiels empiriques [87, 88, 117, 123] et par calculs *ab initio* [34, 67, 87, 88, 94].

Les plans $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ sont rugueux (fig. 1.17(b)). Néanmoins, la simulation numérique [34, 67, 118] prédit que les atomes s'alignent lorsqu'un tel plan devient un joint de macle, comme observé en microscopie à haute résolution [19, 89]. Du fait de leur géométrie, les macles $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ obtenues pour le maclage de type I et II sont les mêmes.

Les macles $\{11\bar{2}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ sont, en revanche, des macles pour lesquelles les géométries de type I et II diffèrent. Minonishi *et al.* distinguent ces deux configurations qu'ils nomment R pour le type I et D pour celle de type II [83]. Si une symétrie miroir (type I) est appliquée aux atomes d'un plan $\{11\bar{2}1\}$, les atomes immédiatement en dessous

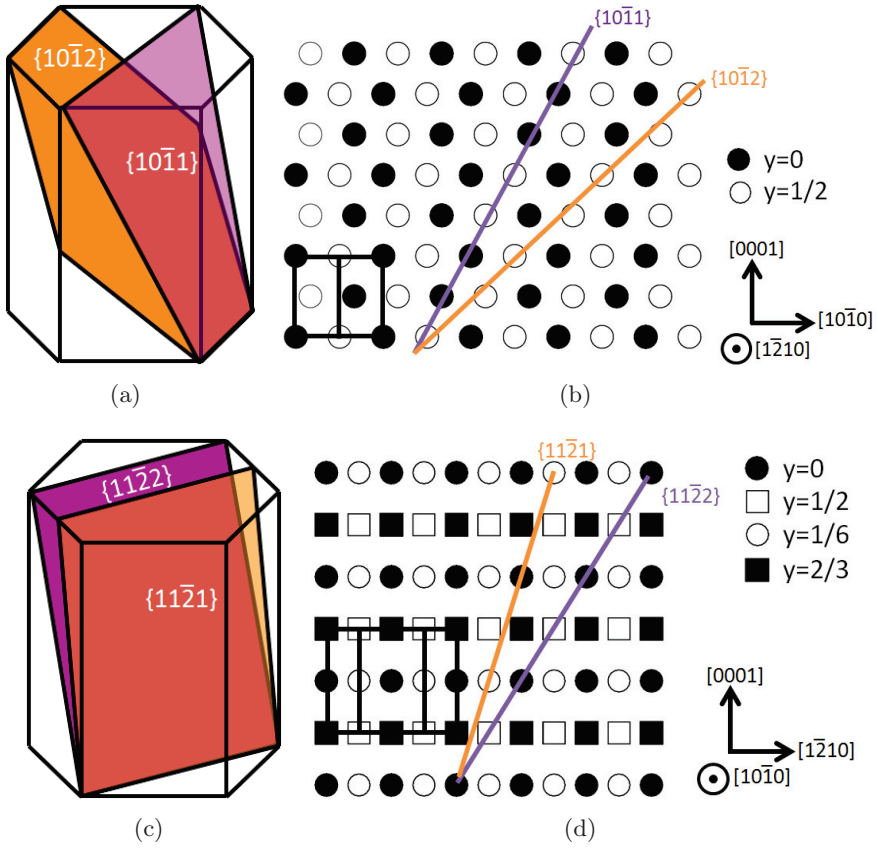


FIGURE 1.17 – Plans de macles observés dans le zirconium. Les macles de tension sont représentées en orange et celles de compression en violet. Les plans sont représentés dans la structure hexagonale (a) et (c) et leurs projections sont représentées sur les structures atomiques (b) et (d).

du plan de macle sont alors particulièrement proches de leurs images au-dessus du plan de macle (1,5 Å). Cette distance est en revanche presque deux fois plus grande (2,8 Å) dans le cas d'une macle de type II. Cette différence entre les deux configurations est explicitée par Minonishi [83] et simulée à l'échelle atomique par Serra et Bacon [117] à l'aide de potentiels empiriques. Ces études concluent que la configuration de type II (notée D) est bien moins coûteuse en énergie que celle de type I. Les études *ab initio* plus récentes [34, 68, 94] aboutissent à la même conclusion. Pour le système de maclage $\{11\bar{2}2\}$ en revanche, plusieurs études [34, 94] montrent que la configuration de type I est la plus favorable énergétiquement.

Une autre considération concernant le joint de macle parfait [117] est la possibilité d'une translation en bloc du cristal maclé au-dessus du plan de macle. De manière analogue à ce qui existe pour les fautes d'empilement [55], le cristal maclé peut avoir une position d'équilibre qui correspond à l'opération de maclage plus un translation de corps solide, et parfois même plusieurs positions stables. Étudiée par Serra et Bacon [117], cette possibilité n'offre pas de minimum d'énergie autre que la macle parfaite pour les systèmes $\{10\bar{1}2\}$ ou $\{11\bar{2}1\}$. Dans le cas du système $\{11\bar{2}2\}$, deux minima d'énergie sont relevés par Serra et Bacon. Ces minima n'existent cependant que pour certains potentiels empiriques, et bien qu'une autre structure d'interface que la structure de macle parfaite soit possible, il parait hâtif de conclure quant à son existence réelle puisque les potentiels utilisés ne sont pas appliqués à un métal en particulier. Cette étude des joints de macle parfaits, en particulier la variabilité des résultats obtenus pour l'énergie des macles en fonction du potentiel utilisé, montre une première limite de ces potentiels.

3.4 Disconnections dans le zirconium

Les disconnections sont des défauts d'interface dont le glissement permet d'expliquer l'épaississement des macles. Elles sont caractérisées par leurs vecteurs de Burgers ainsi que par leurs hauteurs. Hirth *et al.* [53] proposent deux règles empiriques pour sélectionner les disconnections prédominantes pour un joint de macle donné :

- une disconnection doit avoir le vecteur de Burgers le plus petit possible pour minimiser l'énergie élastique ;
- une disconnection doit donner lieu aux plus petits mélanges possibles pour minimiser l'énergie d'activation.

Ces critères qualitatifs ne permettent pas de définir une unique disconnection pour chaque système de maclage. Il arrive en effet que la disconnection de plus petit vecteur de Burgers donne lieu à des grands mélanges, ou inversement qu'une disconnection de petite hauteur donne lieu à de petits mélanges mais avec un vecteur de Burgers relativement grand.

Comme pour les joints de macle parfaits, la confrontation entre la structure des défauts observée expérimentalement et celle prédite par la simulation atomique a montré la capacité des méthodes numériques à prédire la bonne structure (fig. 1.18).

Nous proposons de revenir, pour chaque macle observée dans le zirconium, sur quelques études de disconnections. Le tableau 1.2 recense les disconnections proposées, dans différentes études de modélisation à l'échelle atomique, pour les plans de macle observés dans le zirconium (tab. 1.1). Si les travaux cités traitent de la cristallographie hexagonale compacte en général, sans application particulière au zirconium, les valeurs

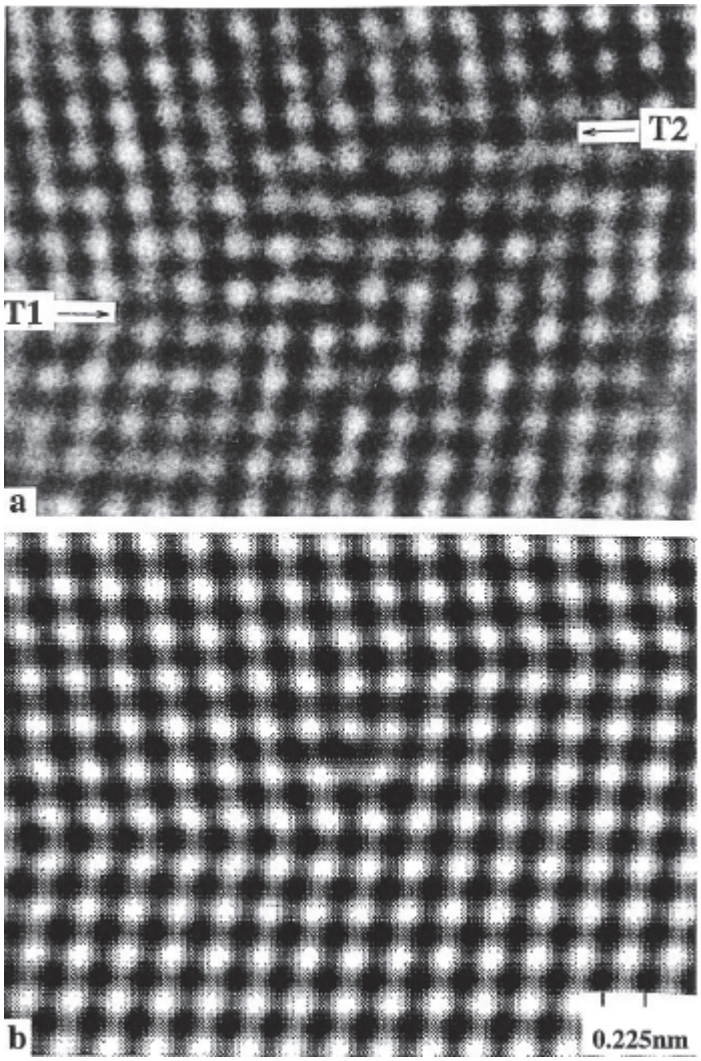


FIGURE 1.18 – Comparaison entre les structures d'une disconnection de hauteur $h = 4$ le long d'une macle $\{10\bar{1}1\}$ dans le titane (a) observée expérimentalement en microscopie à haute résolution, (b) prédite par simulation à l'échelle atomique. Figure extraite de la référence [21].

Table 1.2 – Disconnections étudiées par simulation atomique le long des différents plans de macle observés dans le zirconium (fig. 1.17).

K_1	h/d_{K_1}	$\|\|\vec{b}\|\|$ (Å)	s	Références
$\{10\bar{1}1\}$	2	1,709	0,35	[123, 141]
$\{10\bar{1}1\}$	3	3,78	0,51	[123]
$\{10\bar{1}1\}$	4	1,11	0,11	[123, 141]
$\{11\bar{2}2\}$	1	1,712	1,25	[121, 122]
$\{11\bar{2}2\}$	3	0,964	0,23	[121, 122]
$\{11\bar{2}2\}$	4	0,748	0,14	[122]
$\{10\bar{1}2\}$	2	0,598	0,16	[26, 62, 122]
$\{11\bar{2}1\}$	1/2	0,465	0,61	[62, 122]
$\{11\bar{2}1\}$	1	0,96	0,62	[26, 62]

du vecteur de Burgers et du cisaillement proposées dans le tableau 1.1 sont calculées en prenant comme paramètres $a_{Zr} = 3,232$ et $\gamma_{Zr} = 1,603$ ainsi que rapporté expérimentalement pour le zirconium [137]. Lorsque des observations expérimentales existent, nous aurons soin de les mentionner.

3.4.1 Disconnections de la macle $\{10\bar{1}1\}$

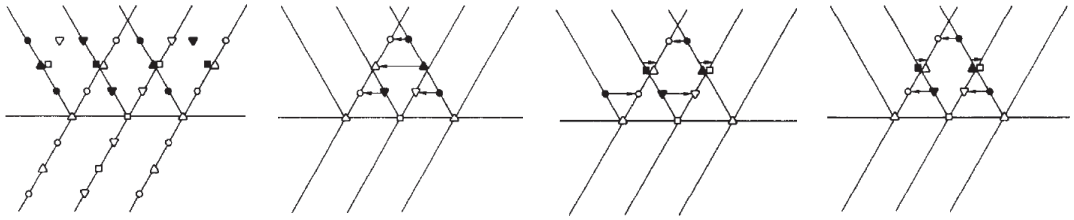
Kasukabe *et al.* [59] observent en microscopie à haute résolution, dans le titane, des disconnections de hauteur $h = 1, 2, 3$ et 4, le long du joint de macle $\{10\bar{1}1\}$. Serra *et al.* [123] ont réalisé ces disconnections en simulation atomique. Comme les auteurs le soulignent, la disconnection de hauteur $h = 4$ a un cisaillement $s = 0,11$ le plus proche de celui observé expérimentalement $s = 0,104$ (tab. 1.1). C'est, parmi les disconnections étudiées, celle qui a la hauteur la plus grande et le vecteur de Burgers le plus petit. Cette disconnection pose néanmoins problème puisque les études qui s'intéressent à sa mobilité [7, 123, 141] montrent que cette dernière est moins mobile que les autres disconnections. Wang *et al.* [141] s'intéressent quant à eux à la disconnection de hauteur $h = 2$ dans le magnésium. Bien que cette dernière ne présente pas une direction du vecteur de Burgers compatible avec la direction de cisaillement observée expérimentalement [123], Wang *et al.* montrent par dynamique moléculaire que la superposition de deux disconnections de hauteur $h = 2$, avec leurs composantes vis opposées, équivaut exactement à une disconnection $\vec{b}_4$. Les auteurs proposent que la croissance des macles $\{10\bar{1}1\}$ se fait via la migration successive de disconnections de hauteur $h = 2$, mais lorsque la contrainte se relâche, deux disconnections $\vec{b}_2$ se recombinent pour former une disconnection $\vec{b}_4$. Ce mécanisme a été introduit par Westlake [143] qui postule que la dislocation de maclage élémentaire le long des macles $\{10\bar{1}1\}$ est la disconnection $\vec{b}_2$ et que la disconnection $\vec{b}_4$ est la somme de deux disconnections $\vec{b}_2$ de composantes vis opposées. Les disconnections $\vec{b}_2$ et $\vec{b}_4$ sont observées en microscopie à haute résolution, pour ce système de maclage, dans le titane par Kasukabe *et al.* [59]. Le même mécanisme est également proposé, pour

le mode de maclage $\{10\bar{1}1\}$ dans le cobalt (hcp) par Zhang *et al.* [159]. À l'instar de Pond *et al.* [103], les auteurs s'appuient sur la caractérisation expérimentale des disconnections observées en microscopie à haute résolution pour valider le mécanisme proposé.

La disconnection de hauteur $h = 3$ est également envisagée [123], mais son vecteur de Burgers est près de quatre fois plus grand que $\vec{b}_4$ et cette disconnection est donc largement défavorisée par son énergie élastique. C'est pourquoi les auteurs ne considèrent plus cette disconnection dans leurs applications au magnésium et au titane [7, 118].

3.4.2 Disconnections de la macle $\{11\bar{2}2\}$

La seconde macle de compression, la macle $\{11\bar{2}2\}$, peut également présenter des disconnections de plusieurs hauteurs : $h = 1$, $h = 3$ et $h = 4$ [122]. La disconnection de hauteur $h = 2$ n'est pas étudiée puisque la cristallographie de la macle ne lui permet pas d'avoir un vecteur de Burgers autre que le double de $\vec{b}_1$.



(a) Macle $\{11\bar{2}2\}$ (b) Mélange 1 (c) Mélange 2 (d) Mélange 3

FIGURE 1.19 – Différentes possibilités de mélange pour la création d'une disconnection $\vec{b}_3$ le long d'un joint de macle $\{11\bar{2}2\}$. Figure issue de la référence [122].

Serra *et al.* [122] montrent sur l'exemple particulier des disconnections de la macle $\{11\bar{2}2\}$, comment le choix du mélange peut être important dans la détermination de l'énergie d'une disconnection. La simulation atomique nécessite la capacité de créer un état initial pour le défaut que l'on veut étudier. Dans le cas d'une disconnection, si le vecteur de Burgers quantifie le déplacement qu'il faut imposer au h-ième plan atomique au-dessus du plan de macle, il n'indique pas quel est le mélange à appliquer aux atomes entre le plan de macle et le h-ième plan [26]. La figure 1.19 explicite les trois possibilités pour mélanger les atomes situés en dessous de la disconnection $\vec{b}_3$. On voit sur cette figure que le déplacement imposé au troisième plan est le même pour les trois mélanges et correspond au vecteur de Burgers. Pour les plans en dessous cependant, le mélange n'est pas le même pour chacune des trois possibilités. Serra *et al.* [122] montrent comment ces mélanges créent des disconnections de même vecteur de Burgers mais d'énergies différentes. Le problème du mélange ne se pose que pour les disconnections de plus grandes hauteurs puisque la disconnection de hauteur $h = 1$, par exemple, déplace directement les atomes du cristal parent dans la position qu'ils doivent avoir dans le cristal maclé.

Une fois la problématique du mélange adressée, les auteurs montrent que la disconnection de hauteur $h = 3$ est celle qui correspond au maclage expérimental, c'est-à-dire que la direction du vecteur de Burgers $\vec{b}_3$ correspond bien à la direction du cisaillement

expérimental $\vec{\eta}_1$. La disconnection $\vec{b}_3$ n'est cependant pas celle qui a la plus basse énergie, mais c'est la seule dont le sens du vecteur de Burgers permet d'accommoder une compression du cristal le long de l'axe $\langle c \rangle$. Puisque la macle $\{11\bar{2}2\}$ est observée expérimentalement lors de la compression de l'axe $\langle c \rangle$ [152] cela amène les auteurs à conclure que la disconnection $\vec{b}_3$ est sans doute responsable de la croissance des macles $\{11\bar{2}2\}$ malgré un mélange relativement complexe. Néanmoins, les mélanges sont colinéaires à $\vec{\eta}_1$ et les critères postulés par Christian et Mahajan [26] pour définir les systèmes de macles actifs sont bien respectés.

3.4.3 Disconnections de la macle $\{10\bar{1}2\}$

Une étude a été réalisée par Braisaz *et al.* [18] pour confronter la prédiction des disconnections les plus favorables d'un point de vue purement cristallographique à des observations expérimentales. Les auteurs considèrent les disconnections le long d'un plan de macle $\{10\bar{1}2\}$ dans le zinc, un métal hexagonal de ratio axial élevé. La macle $\{10\bar{1}2\}$ est, dans le zinc, activée lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$. Il est en cela différent du zirconium, mais les défauts que l'on retrouve le long du joint de macle sont les mêmes que dans les autres métaux hexagonaux. L'étude de Braisaz *et al.* est également intéressante pour la démarche originale qui y est adoptée. Les auteurs dressent la liste de toutes les disconnections que l'on peut identifier d'un point de vue cristallographique, jusqu'à celles ayant une hauteur de 17 plans atomiques. Ils comparent ensuite cette liste aux expériences réalisées par microscopie à haute résolution et observent plusieurs des disconnections envisagées. Avoir un vecteur de Burgers faible apparait comme une condition nécessaire mais non suffisante [18]. Ils montrent également que, pour le joint de macle $\{10\bar{1}2\}$, l'ensemble des disconnections considérées et observées se décompose en une somme de disconnections de hauteur $h = 2$ et de dislocations $\langle a \rangle$.

L'analyse cristallographique menée par Serra *et al.* [122] conduit les auteurs à ne considérer que la disconnection $\vec{b}_2$. Sa faible hauteur associée au petit vecteur de Burgers $\vec{b}_2$ tend en effet à favoriser cette disconnection. L'imagerie haute résolution de Braisaz *et al.* [19] confirme aussi la structure de la disconnection prédite par Serra *et al.* [122]. La disconnection observée expérimentalement par Braisaz *et al.* [19] a bien une hauteur $h = 2$ et le vecteur de Burgers déterminé est en accord avec celui prédit par la modélisation.

Expérimentalement dans le zirconium, l'étude récente par microscopie à haute résolution de Morrow *et al.* [89] montre que seules ces disconnections de hauteur $h = 2$ sont observées le long des plans de macles $\{10\bar{1}2\}$. Cette disconnection est également la seule que l'on retrouve dans d'autres métaux hexagonaux comme le zinc [17, 18] ou le titane [19].

3.4.4 Disconnections de la macle $\{11\bar{2}1\}$

La macle $\{11\bar{2}1\}$ présente quant à elle la spécificité d'être une macle de type II ainsi que proposé par Minonishi *et al.* [83] puis confirmé par Serra *et al.* [117] par des calculs en potentiels empiriques, et plus récemment par des calculs *ab initio* [34, 68, 94]. Une disconnection de hauteur $h = 1$ peut apparaître le long de cette macle [123]. Les auteurs observent néanmoins que cette disconnection se décompose spontanément en deux dis-

connections de vecteur de Burgers $\vec{b}_{1/2}$ avec $\vec{b_1} = 2\vec{b}_{1/2}$. La notation $\vec{b}_{1/2}$ renvoie ici à une disconnection présente un demi-plan atomique au-dessus de la macle. Ceci est envisageable pour la macle $\{11\bar{2}1\}$ puisque les plans $\{11\bar{2}1\}$ ont une densité atomique moitié moins grande que les plans denses, et que deux plans $\{11\bar{2}1\}$ sont espacés de $d_{\{11\bar{2}1\}}/2$ (fig. 1.17(d)). La décomposition est observée avec chacun des trois potentiels dans les travaux de Serra *et al.* ainsi que dans des travaux plus récents [62], et l'espacement dépend du potentiel utilisé. La disconnection de hauteur $h = 1$ n'est pas stable et se décompose en deux défauts $\vec{b}_{1/2}$. Le cisaillement transmis par des disconnections $\vec{b}_1$ ou $\vec{b}_{1/2}$ est le même. Ces deux disconnections peuvent être responsables de l'épaississement observé macroscopiquement. Les auteurs rapportent également qu'un mélange dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$ est nécessaire pour assurer l'épaississement de cette macle [62].

4 Plasticité comparée du zirconium, titane et magnésium

Nous nous intéressons dans notre étude à deux autres métaux hexagonaux d'intérêt technologique : le titane et le magnésium. Le titane appartient à la même colonne de la classification périodique que le zirconium et a la même structure électronique. Le magnésium en revanche a un comportement plastique très différent du titane et du zirconium. L'intérêt de l'étude des trois métaux hexagonaux est de voir si les différences de comportement observées lors de notre étude reproduisent ou non la réalité expérimentale.

4.1 Titane

Titane et zirconium appartiennent à la même colonne du tableau périodique et présentent un comportement plastique très similaire. Le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ dans le plan prismatique est également le mode de déformation principal du titane [14, 92, 93]. Comme pour le zirconium, les dislocations $\langle a \rangle$ peuvent glisser dans les plans pyramidaux ou basaux à plus haute température [92, 93, 124]. Lorsque la contrainte appliquée a une composante le long de l'axe $\langle c \rangle$ du cristal, le titane se déforme comme le zirconium, par glissement de dislocations $\langle c + a \rangle$ ou par maclage [84, 95, 99, 153]. Quelques différences entre ces deux métaux existent néanmoins dans le glissement des dislocations $\langle c + a \rangle$. Elles ont pour origine des différences de stabilité des cœurs de dislocations qui peuvent s'étaler dans les plans prismatiques ou pyramidaux [29]. Les systèmes de maclage du titane sont les mêmes que ceux du zirconium [41, 157] et puisque leurs ratios axiaux sont peu différents, ils sont observés dans les mêmes conditions de sollicitation. Comme dans le zirconium, le système $\{10\bar{1}2\}$ est le plus fréquemment observé. Le système $\{10\bar{1}1\}$ n'est quant à lui observé qu'à haute température [41].

4.2 Magnésium

Contrairement au titane, le comportement plastique du magnésium est différent de celui du zirconium. Le mode de déformation principal n'est pas le même, puisque dans le magnésium, les dislocations $\langle a \rangle$ glissent dans les plans de base $\{0001\}$ [2]. Le glissement non basal des dislocations $\langle a \rangle$ est également possible mais secondaire [2]. Le système de maclage $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ est également reporté comme un système de déformation facile

dans le magnésium [57, 108]. Le glissement de dislocations $\langle c+a \rangle$ est possible, mais bien plus difficile à activer que dans le zirconium. Les auteurs ne l'observent que dans les monocristaux pour accommoder des déformations appliquées le long de l'axe $\langle c \rangle$ [96]. Dans ces conditions de sollicitation, le mode de maclage $\{10\bar{1}1\}$ est également actif. D'autres systèmes de maclage sont parfois caractérisés expérimentalement, comme par exemple $\{10\bar{1}3\}$ [114] lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$. Les mêmes auteurs rapportent également le mode $\{30\bar{3}4\}$ qu'ils observent en particulier à haute température et dans les zones de fracture.

On peut retenir concernant le maclage que, par comparaison au zirconium et au titane, le maclage s'active bien plus facilement dans le magnésium [58], et en particulier le mode $\{10\bar{1}2\}$. Le mode de maclage $\{11\bar{2}1\}$, actif en tension dans le zirconium, est également considéré comme un système de macles de tension pour le magnésium par certains auteurs [75]. Le mode $\{10\bar{1}1\}$, qui est peu fréquent dans le zirconium, s'active lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$, avec l'observation ponctuelle de l'activation du mode $\{10\bar{1}3\}$ qui n'existe pas dans le zirconium.

Chapitre 2

Méthodes de modélisation à l'échelle atomique

Nous avons utilisé dans ce travail deux modèles énergétiques pour étudier le maclage dans le zirconium à l'échelle atomique. Nous présentons ces deux modèles dans la première partie de ce chapitre. Dans une seconde partie, nous présentons les différents outils et méthodes développés pour le post-traitement des résultats de simulations atomiques.

1 Modèles énergétiques pour l'étude du zirconium

Modéliser le comportement d'un métal à l'échelle atomique, c'est parvenir à étudier l'énergie d'une assemblée d'atomes définis par leurs natures et leurs positions. La modélisation commence par la création d'un état initial, c'est-à-dire un ensemble de positions initiales pour les atomes correspondant au défaut que l'on veut étudier. La minimisation de l'énergie potentielle du système, en fonction des positions atomiques, permet d'accéder à la structure et à l'énergie du défaut étudié.

Nous définissons et validons dans les paragraphes suivants les deux méthodes utilisées pour la minimisation dans cette étude. Le premier modèle est l'approche quantique *ab initio* , dans laquelle la liaison atomique est décrite par la structure électronique. Le second modèle est une approche classique, où les interactions inter-atomiques sont décrites par l'utilisation d'un potentiel empirique.

1.1 *Ab initio*

L'approche *ab initio* propose de déterminer la structure électronique d'un ensemble d'atomes afin d'en calculer l'énergie. Cette détermination est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi, \tag{2.1}$$

qui énonce que les états énergétiques E d'un système, défini par sa fonction d'onde ψ, sont les valeurs propres de l'hamiltonien H. Cette équation donne accès à l'énergie d'un système mais n'offre pas de solution analytique pour un système contenant plus

d'un électron. C'est pourquoi nous avons recours à des approximations pour résoudre numériquement cette équation.

Puisque les atomes sont beaucoup plus lourds que les électrons, leurs mouvements sont moins rapides. Les électrons sont toujours supposés à l'équilibre vis-à-vis des noyaux et la résolution de l'équation de Schrödinger permet alors de déterminer l'énergie pour un ensemble de positions atomiques donné. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de séparer l'hamiltonien en une partie nucléaire et une partie électronique. Les travaux d'Hohenberg et Kohn [54], introduisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), montrent que la solution du problème à N corps se réduit à un problème dont la densité électronique est la seule variable. Kohn et Sham [64] donnent une manière pratique de calculer l'énergie en fonction de la densité électronique. Le problème est reformulé de manière à traiter indépendamment l'interaction de chaque électron avec un potentiel, fonction de la densité électronique. La part de l'énergie due à l'interaction des électrons entre eux est écrite comme un terme d'échange et de corrélation dont la détermination dépend de la fonctionnelle choisie.

Pour notre étude, nous considérons les paramètres suivants pour l'application de la DFT. Parmi les différents codes de calculs *ab initio* qui existent [44, 66, 127] nous avons choisi le code Vienna Abinitio Simulation Package (VASP) [66]. L'approximation du gradient conjugué (GGA) est préférée dans ce travail à l'approximation de la densité locale (LDA), car la GGA offre une prédiction du paramètre de maille et des constantes élastiques du zirconium plus proche de l'expérience que la LDA [144]. La paramétrisation de Perdew-Becke-Erzenhof (PBE) [101] est utilisée pour le calcul de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Les interactions entre les électrons de cœur et ceux de la couche externe sont modélisées par un pseudo-potentiel d'ondes planes. Nous choisissons un potentiel pour le zirconium tenant compte dans la couche externe des électrons de valence $5s^2 4d^2$ ainsi que ceux de semi-cœur ($4s^2 4p^6$). Ce choix est similaire pour le titane avec un pseudo-potentiel à 12 électrons. Le magnésium est étudié avec un potentiel à 2 électrons. Un rayon de coupure pour les trois métaux, de 460 eV permet d'atteindre la convergence en énergie pour les calculs des macles parfaites. Ce critère est dégradé à 390 eV pour les calculs de disconnections dans le titane et le zirconium afin de pouvoir réaliser les simulations dans un temps raisonnable. Il a été vérifié que la dégradation de ce critère ne change pas l'énergie des disconnections de plus de 5 meV Å^{-1}.

Pour la densité d'états électroniques, la fonction d'élargissement de Methfessel-Paxton est choisie avec un élargissement de 0,1 eV. La discrétisation de la zone de Brillouin est faite avec un maillage de points k régulier, centré en Γ, de $20\times20\times9$ pour une cellule élémentaire de métal hexagonal. La densité de points k est aussi équivalente que possible dans les simulations avec des tailles de boîtes plus grandes. Les positions atomiques sont relaxées jusqu'à ce que les forces exercées sur chacun des atomes soient inférieures à $5\,10^{-3}$ eV Å^{-1} et que celles sur les électrons soient inférieures à 10^{-5} eV Å^{-1}.

1.2 Potentiels empiriques

Les calculs *ab initio* sont particulièrement coûteux et la taille des systèmes accessible est limitée à quelques centaines d'atomes. Pour simuler des systèmes de plus grandes tailles, nous avons recours à un potentiel empirique. L'énergie d'un système est calculée

grâce à une fonction analytique explicite, le potentiel empirique, dépendant de la position de chaque atome. Une méthode permettant d'écrire un tel potentiel est le modèle de l'atome entouré (EAM) développé par Daw *et al.* [31,32]. Le potentiel est ajusté pour reproduire au mieux un certain nombre de grandeurs connues comme le paramètre de maille ou les constantes élastiques. Malgré cet ajustement, un modèle aussi simple ne peut pas capturer l'intégralité du comportement d'un métal de transition. En particulier, le caractère directionnel des liaisons chimiques des métaux de transition est mal reproduit. Parmi les différents potentiels empiriques disponibles pour l'étude du zirconium [1,81,145], chacun optimisé pour une étude particulière, nous choisissons le potentiel #3 de Mendelev et Ackland [81]. Ce potentiel est en effet le seul qui soit optimisé avec la volonté de reproduire au mieux les énergies des fautes d'empilement et qui prédise alors le glissement de dislocations $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques. Pour cette propriété, il a été utilisé dans plusieurs études de la plasticité du zirconium [24, 25, 28, 61, 73, 74, 131].

Puisqu'il convient de s'assurer que le potentiel empirique utilisé prédit un comportement vraisemblable dans les cas qui constituent notre domaine d'étude, nous comparons, dans le paragraphe qui suit, les constantes élastiques obtenues avec les deux modèles énergétiques et avec des données issues de la littérature expérimentale. Nous ne comparons que les données de volume du métal parfait et reviendrons sur les différences obtenues pour les joints de macle parfaits avec ce potentiel et les calculs *ab initio* lors de leur étude dans le corps de ce travail.

1.3 Validation des modèles énergétiques

Les métaux hexagonaux ont un comportement plastique anisotrope décrit par cinq constantes élastiques indépendantes. Le tableau 2.1 montre les différences obtenues dans l'estimation de ces constantes élastiques par les simulations à l'échelle atomique et celles obtenues par l'expérience. La sixième constante élastique C_{66} correspond en théorie à la demi-différence entre C_{11} et C_{12}. L'*ab initio* est utilisé au cours de ce travail pour comparer les comportements du zirconium, du titane et du magnésium, c'est pourquoi la comparaison entre les simulations atomiques et les expériences est présentée pour ces trois métaux.

On observe dans le tableau 2.1 que les valeurs sont peu éloignées des valeurs expérimentales. Les propriétés de volume du cristal parfait sont reproduites fidèlement par la modélisation à l'échelle atomique.

1.4 Types de simulation

Nous avons présenté les deux modèles énergétiques, chacun permettant de calculer l'énergie d'un système, défini par un ensemble de positions atomiques. Nous revenons dans cette partie sur les applications que l'on peut faire de ces modèles énergétiques.

1.4.1 Statique moléculaire

La majorité des calculs que nous réalisons, en potentiel empirique et en *ab initio*, sont des calculs de statique moléculaire. Aucune énergie thermique n'est apportée au système, les simulations sont réalisées à 0 K. L'énergie potentielle est minimisée par rapport à

Table 2.1 – Propriétés de volume d'un cristal parfait de zirconium, de titane ou de magnésium calculées avec un potentiel empirique de type EAM, en *ab initio* ou mesurées expérimentalement.

	Zr			Ti		Mg	
	Expt. [28]	EAM	VASP	Expt. [28]	VASP	Expt. [146]	VASP
a (Å)	3,232	3,234	3,236	2,951	2,936	3,209	3,189
$\gamma = c/a$	1,603	1,598	1,601	1,585	1,583	1,624	1,630
C_{11} (GPa)	155	142	144	176,1	176,5	63,5	63
C_{12} (GPa)	67	69	72	86,9	76,5	25,9	20
C_{13} (GPa)	65	74	67	68,3	72,6	21,7	27
C_{33} (GPa)	172	168	170	190,5	194	66,5	52
C_{44} (GPa)	36	44	27	50,8	49,9	18,4	25
C_{66} (GPa)	44	33,5	35	44,6	44,3	18,8	24

la position des atomes, ce qui permet de trouver le minimum d'énergie le plus proche de l'état initial. Il peut s'agir d'un minimum d'énergie local et ne pas correspondre au minimum global. Pour cette raison, il est important de définir un état initial suffisamment proche du défaut que l'on souhaite étudier de sorte que le système relaxe bien vers le défaut voulu. La relaxation est réalisée en général via l'algorithme de gradient conjugué pour les calculs de statique moléculaire en *ab initio* et en potentiel empirique.

1.4.2 Calculs de barrières

Une méthode permettant de calculer l'énergie de migration d'un défaut est la Nudged Elastic Band, ou NEB [46]. Cette méthode consiste à créer, entre un état initial et un état final, une chaîne d'images reliées par des ressorts dans l'espace des configurations. Ces images définissent le chemin que doit suivre le défaut pour migrer. La relaxation a lieu en considérant pour chaque image la force des ressorts dans la direction parallèle à la trajectoire et la composante perpendiculaire des forces atomiques. Les ressorts assurent la continuité de la barrière, permettant d'accéder à l'énergie de migration du défaut qui est le maximum d'énergie observé le long de la barrière ainsi tracée. Les relaxations sont menées jusqu'à ce que la force exercée pour chaque image soit inférieure à 10^{-2} eV Å^{-1}.

2 Conditions de simulation

La partie précédente a présenté les modèles énergétiques utilisés dans cette étude ainsi que leurs paramètres, et a conclu quant à leur capacité à reproduire les propriétés de volume des trois métaux de notre étude. Nous présentons maintenant les conditions dans lesquelles sont réalisées les simulations de notre étude. Nous montrons pourquoi les conditions aux limites périodiques ont été choisies dans une première partie, avant de montrer comment sont introduites les disconnections dans nos boîtes de simulation.

2.1 Conditions aux limites périodiques

Les boîtes de simulation que nous utilisons sont de tailles finies, et relativement petites pour les calculs *ab initio*. Il faut dans un premier temps choisir des conditions aux limites adaptées à notre étude. Le but de l'étude est de définir, de la manière la plus précise possible, l'énergie des défauts introduits dans les boîtes de simulation. Ceci est usuellement réalisé en comparant l'énergie d'une boîte de simulation contenant un défaut et celle n'en contenant pas, chacune des deux boîtes étant relaxée à contrainte nulle. On peut imposer la position des atomes à la surface de la boîte de simulation et laisser les surfaces libres relaxer pour minimiser la contrainte à l'intérieur des boîtes. Cette solution pose néanmoins problème pour la raison suivante. L'énergie en *ab initio* contient un terme non local et la projection de l'énergie sur chaque atome n'est pas univoque. On ne peut que difficilement découpler l'effet énergétique des surfaces de celui du défaut étudié. De plus, l'introduction d'un défaut génère un champ élastique et il faut déformer la boîte pour annuler la contrainte créée sur la boîte de simulation par le défaut. Nous reviendrons sur cette déformation en particulier dans le cas des disconnections dans le paragraphe suivant. Cette différence entre la boîte parfaite et la boîte avec le défaut pourrait modifier l'énergie des surfaces libres, et la différence entre les deux boîtes ne serait plus imputable à la seule présence du défaut. Pour ces raisons, nous préférons travailler avec des conditions aux limites périodiques, dans chacune des directions de l'espace.

Du fait des conditions aux limites périodiques, le défaut présent dans une boîte de simulation n'est jamais isolé car il interagit avec ses propres images par périodicité. Cette interaction est d'autant plus forte que les défauts sont proches les uns des autres, c'est-à-dire que les boîtes sont petites. Il faut, pour quelques calculs de référence, vérifier la convergence de nos résultats avec la taille des boîtes. Nous montrerons au cours de notre étude que l'interaction entre un défaut et ses images périodiques est de nature élastique, et nous parviendrons à les quantifier grâce à un modèle élastique.

Le choix de nos conditions aux limites périodiques implique également la présence de deux plans de macle dans chacune des boîtes de simulation (fig. 2.1).

2.2 Introduction de dipôles de disconnections

Afin de continuer à travailler avec des conditions aux limites périodiques, nous introduisons non pas une disconnection isolée mais des dipôles de disconnections dans nos boîtes de simulation (fig. 2.2). Nous introduisons un dipôle de disconnections le long d'un seul des deux plans de macle présent dans les boîtes de simulation. Comme explicité dans la partie 1.3.3, une disconnection est caractérisée par une hauteur de marche h et un vecteur de Burgers $\vec{b}_h$. Introduire un dipôle de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}_h$, h plans atomiques au-dessus d'un joint de macle parfait, est en général une configuration initiale raisonnable, relaxant bien vers le joint de macle contenant un dipôle de disconnections. Néanmoins pour les disconnections de grande hauteur, il faut également appliquer un mélange aux atomes entre l'ancien et le nouveau plan de macle ainsi qu'il est expliqué par Serra *et al.* [122, 123]. Ce mélange peut également être fait par l'introduction de plusieurs dipôles de dislocations, comme présenté en figure 2.3. L'introduction de deux dipôles de vecteurs de Burgers opposés ne modifie que la position des atomes entre les

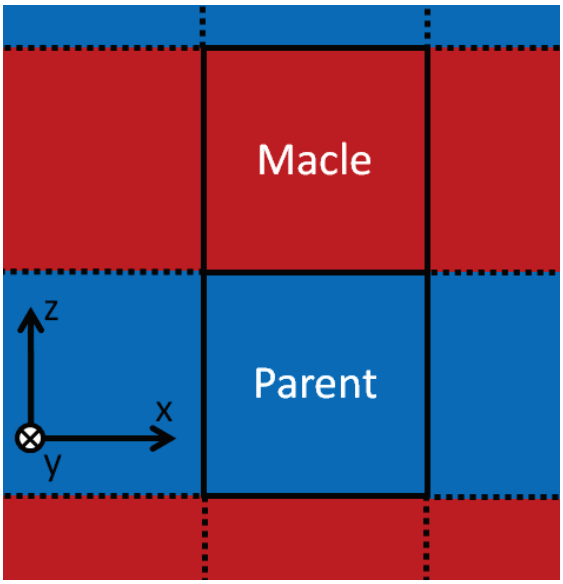


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une boîte de simulation, en trait plein, et de ses images périodiques en pointillés. On trouve au milieu de la cellule un plan de macle. Pour rendre possible la périodicité, il y a nécessairement un autre plan de macle au bord de la boîte.

deux lignes de dislocation. On peut ensuite calculer le champ de déplacement introduit par chacun des dipôles de dislocations via la théorie élastique [22]. On crée ainsi des états initiaux suffisamment proches des disconnections pour que la relaxation conduise bien à la disconnection. Les valeurs numériques des mélanges nécessaires à la création des dipôles de disconnections sont précisées en annexe B.

L'introduction dans nos boîtes de simulation d'un dipôle de dislocations de largeur ℓ et de vecteur de Burgers $\vec{b}$ introduit une déformation plastique. Pour rester à contrainte macroscopique nulle il faut appliquer une déformation homogène équivalente ε^0 à la boîte de simulation. La démonstration proposée par Clouet *et al.* [116] est la suivante. Appliquer une contrainte à une boîte de simulation contenant un dipôle de dislocations de vecteurs $\vec{b}_b$ définissant une aire cisaillée dont on peut noter la normale $\vec{A}$ cause une variation d'énergie élastique :

$$\Delta E(\varepsilon) = h\left(\frac{1}{2}SC_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + C_{ijkl}b_iA_j\varepsilon_{kl}\right), \tag{2.2}$$

avec S le produit de la hauteur de la boîte par sa largeur et h sa longueur dans la direction de la ligne de disconnection. La contrainte moyenne dans la boîte est donnée par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V}\frac{\partial \Delta E}{\partial \varepsilon_{ij}} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon^0_{kl}) \tag{2.3}$$

avec :

$$\varepsilon^0_{kl} = \frac{b_kA_l - b_lA_k}{2S}. \tag{2.4}$$

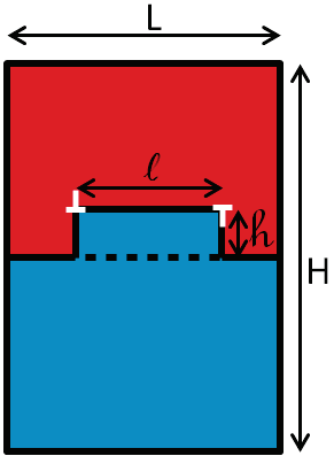


FIGURE 2.2 – Introduction d'un dipôle de disconnections dans une boîte de simulation.

Si la déformation ε^0 n'est pas appliquée, la contrainte dans la boîte de simulation n'est pas nulle et une force de Peach-Koehler agit sur les disconnections. C'est pourquoi il faut appliquer une déformation égale à la déformation plastique causée par l'introduction du dipôle de dislocations.

Appliquée à notre cas du dipôle de disconnections, on trouve que les composantes non nulles de la déformation à appliquer à notre boîte de déformation pour annuler les contraintes sont données par :

$$\varepsilon^0_{k3} = \varepsilon^0_{3k} = \frac{b_k \ell}{2HL}. \tag{2.5}$$

Puisque la relaxation atomique peut faire varier la largeur du dipôle de disconnections, on peut observer après relaxation des contraintes résiduelles. La déformation de la boîte est alors réajustée pour annuler les contraintes résiduelles et il est vérifié qu'une nouvelle relaxation à l'échelle atomique ne conduit pas à une nouvelle variation de la largeur de la disconnection. Nous évaluons la largeur ℓ du dipôle de disconnections à partir de la déformation qu'il a fallu appliquer à la boîte de simulation, en inversant la relation 2.5. La figure 2.4 montre que cette définition de la distance d'une disconnection est cohérente avec les observations des structures atomiques.

3 Visualisation des disconnections

L'introduction d'un défaut dans un cristal parfait a pour conséquence de perturber l'arrangement local des atomes. Visualiser cette déformation, qui peut être localisée ou étendue, permet de mieux décrire le défaut. Si la visualisation de la position des atomes permet parfois de voir la nature du défaut, il existe des outils pour mettre en évidence la présence du défaut et le champ de déformation qu'il génère. Nous présentons quelques uns de ces outils dans les paragraphes qui suivent.

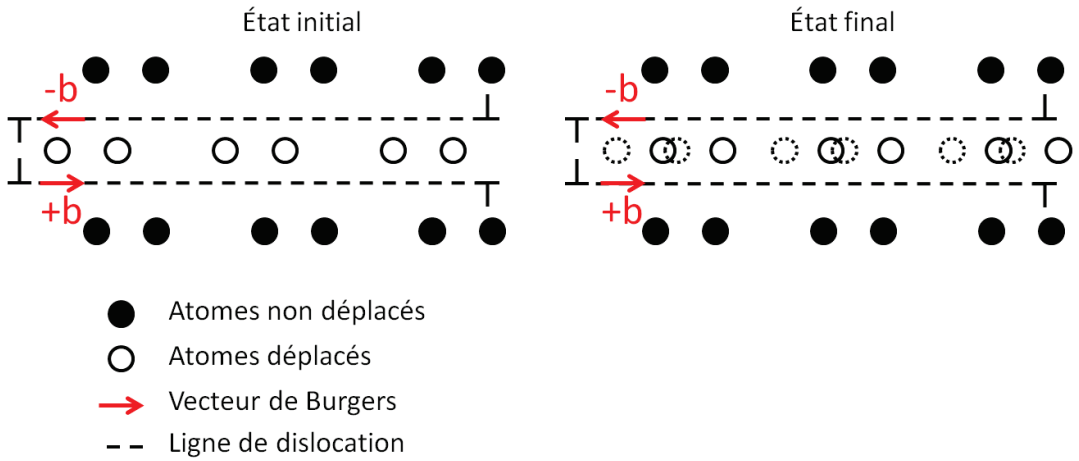


FIGURE 2.3 – Introduction du mélange grâce à deux dipôles de dislocations de vecteurs de Burgers opposés. Les atomes représentés par des cercles évidés ont bougé de $\vec{b}$ entre l'état initial et l'état final, les autres n'ont pas bougé.

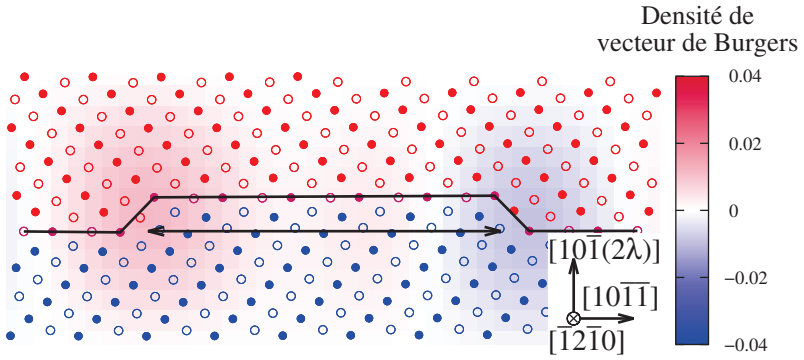


FIGURE 2.4 – Superposition du tenseur de Nye aux positions atomiques relaxées d'un dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ du plan de macle $\{10\bar{1}2\}$. Le dipôle de disconnections est symbolisée par le trait plein, les atomes du cristal parent (resp. maclé) sont présentés en bleu (resp. rouge). La flèche montre la largeur évaluée à partir de la déformation appliquée pour annuler les contraintes (éq. 2.5).

3.1 Carte de Vitek

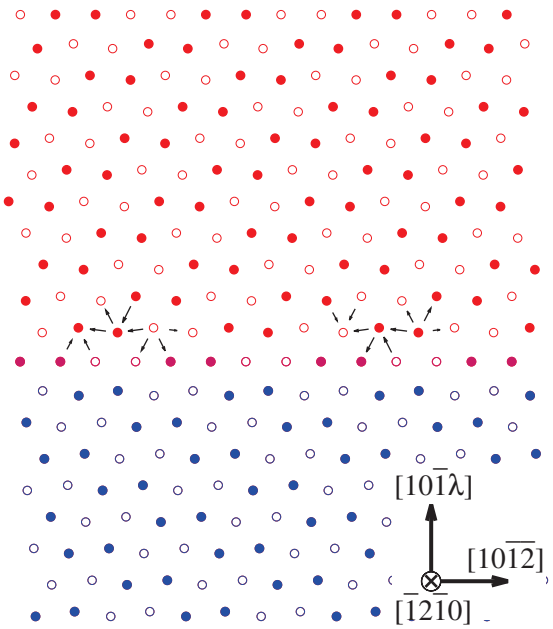


FIGURE 2.5 – Carte de Vitek de la composante vis d'une disconnection $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}1\}$. Les cristaux parents et maclés sont représentés respectivement en bleu et rouge, le plan de macle est représenté en violet. La carte de Vitek est superposée à la position des atomes dans un cristal présentant un joint de macle parfait et les flèches plus petites qu'un dixième du paramètre de maille a ne sont pas représentées.

La carte de déplacement différentiel (carte de Vitek), dont un exemple est présenté en figure 2.5, est un outil proposé initialement pour localiser des dislocations en projetant le cristal dans le plan perpendiculaire à la ligne de dislocation [27]. Les flèches entre deux colonnes atomiques sont proportionnelles à la différence de déplacement entre ces colonnes, généralement le long de la direction vis. Le sens de la flèche représente quant à lui le signe de la différence. Cet outil est particulièrement utile pour visualiser les dislocations vis en mettant en évidence le champ de déformation. Il est appliqué à la figure 2.5 au cas d'un dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ et montre effectivement la localisation de la disconnection. Nous n'utilisons cependant pas cet outil dans la suite de ce travail et lui préférons une méthode de représentation plus facile à mettre en place.

3.2 Contrainte par atome

On trouve, dans les travaux de Serra *et al.* [117, 118, 123], une méthode différente, plus facile à mettre en œuvre pour la représentation des disconnections. Les auteurs proposent de représenter sur les structures atomiques obtenues après relaxation, la pression hydrostatique définie sur chacun des atomes. Un exemple obtenu pour la disconnection $\vec{b}_4$

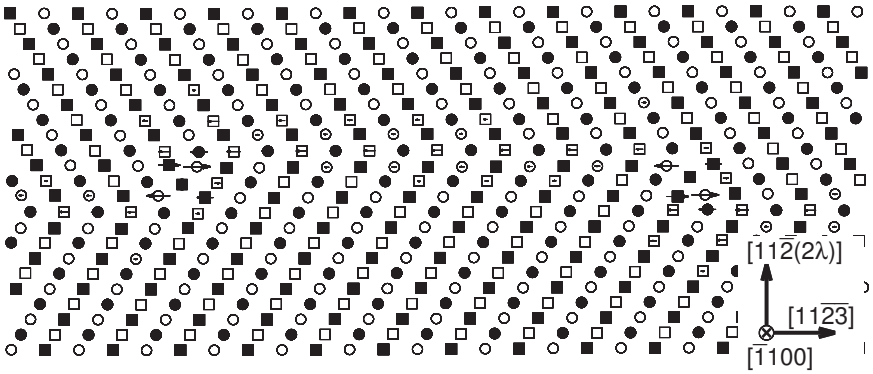


FIGURE 2.6 – Structure atomique d'une disconnection de hauteur $h = 4$ pour la macle $\{11\bar{2}2\}$. Les symboles représentent les atomes à différentes cotes dans la direction perpendiculaire au plan de projection et les flèches représentent la pression hydrostatique appliquée sur chacun d'entre eux. Par mesure de clarté, les pressions hydrostatiques plus faibles qu'un dixième du module de pression hydrostatique ne sont pas affichées.

de la macle $\{11\bar{2}2\}$ est proposé sur la figure 2.6. Cette méthode est directement utilisable avec des potentiels empiriques de type EAM où la contrainte peut se définir au niveau de chaque atome [139]. En *ab initio* en revanche, elle n'est pas directement applicable puisqu'une telle définition de la contrainte n'est pas univoque

3.3 Tenseur de Nye

Le tenseur de Nye [45] quantifie l'incompatibilité de la déformation d'une structure atomique, c'est-à-dire la densité locale de vecteur de Burgers. Pour extraire le tenseur de Nye à partir de la structure atomique, la procédure est la suivante. On définit tout d'abord une structure de référence en introduisant des motifs atomiques élémentaires. Pour l'étude des disconnections, nous choisissons comme référence une boîte contenant un plan de macle parfait. Dans cet état de référence, on caractérise l'environnement local de chacun des atomes via son nombre de voisins, les directions et la longueur des liaisons atomiques et on définit ainsi les motifs élémentaires. Il y a deux motifs élémentaires pour le cristal parent correspondant aux deux atomes non équivalents de la structure hexagonale et deux motifs élémentaires différents dans le cristal maclé. On peut aussi considérer ou non comme motifs élémentaires les quatre environnement différents des atomes dans les deux joints de macle. Une fois les motifs élémentaires définis, on fait correspondre chaque atome de la structure déformée au motif élémentaire dont il se rapproche le plus, et on quantifie la déformation locale en comparant l'environnement réel de l'atome et l'environnement qu'il aurait dans la structure de référence. On extrait de cette analyse le tenseur de déformation locale sur chaque atome qui donne la densité de vecteur de Burgers [45]. Une interpolation par séries de Fourier est ensuite réalisée pour représenter un continuum de densité de vecteur de Burgers que l'on peut superposer aux positions atomiques relaxées. Cette définition appliquée à la disconnection permet

de visualiser l'étendue spatiale du défaut étudié, comme à la figure 2.4. La densité de vecteur de Burgers est bien la plus grande là où est localisé le défaut.

Chapitre 3

Macles parfaites

Notre étude bibliographique a montré que le mode de déformation principal dans le zirconium est le glissement prismatique de dislocations $\langle a \rangle$. Elle a également montré que d'autres modes de déformation sont indispensables pour accommoder une déformation ayant une composante le long de l'axe $\langle c \rangle$ du cristal. Les modes de déformation permettant d'accommoder une telle déformation sont le glissement de dislocations $\langle c + a \rangle$ et le maclage. Ce dernier est principalement observé à basse température, et nous avons vu que différents modes de maclage ont été caractérisés expérimentalement. En fonction de la nature de la sollicitation et de la température, on peut activer dans le zirconium deux modes de maclage en tension et autant en compression. Le but de ce chapitre est de caractériser la structure et d'étudier l'énergie des joints de macle parfaits.

L'approche réalisée commence par expliquer comment les macles sont introduites dans les simulations à l'échelle atomique. La relaxation permet d'accéder à la structure et à l'énergie des joints de macle. Nous présentons, pour chaque système dans le zirconium, les résultats obtenus avec le potentiel empirique et en *ab initio*. Nous proposons ensuite une comparaison des résultats obtenus dans le zirconium avec le titane et le magnésium, deux autres métaux hexagonaux d'intérêt technologique. Le titane a un comportement plastique très proche de celui du zirconium, alors que le magnésium a un comportement plastique différent. Contrairement au zirconium et au titane, le mode de déformation principal dans le magnésium est le glissement basal de dislocations $\langle a \rangle$ et le maclage y est particulièrement actif.

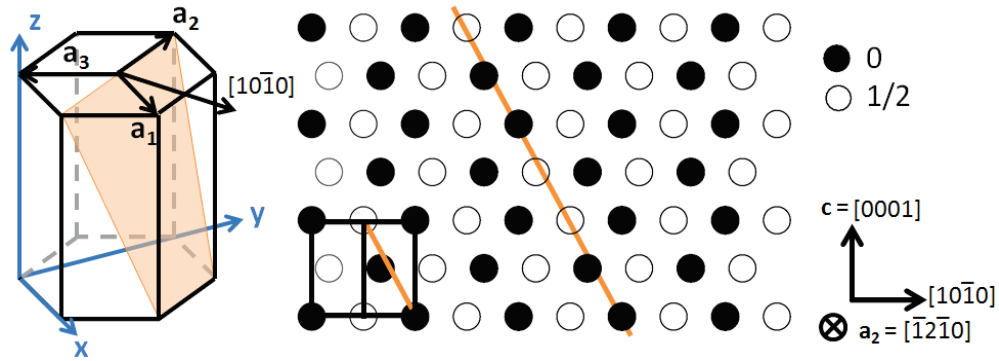
1 Construction des macles parfaites

La première étape d'une simulation à l'échelle atomique est la création d'une configuration initiale suffisamment proche de l'état final pour permettre au système de relaxer vers le défaut que l'on souhaite introduire. Cette partie a pour but de décrire la démarche que nous avons suivie afin d'introduire un plan de macle dans nos cellules de simulation.

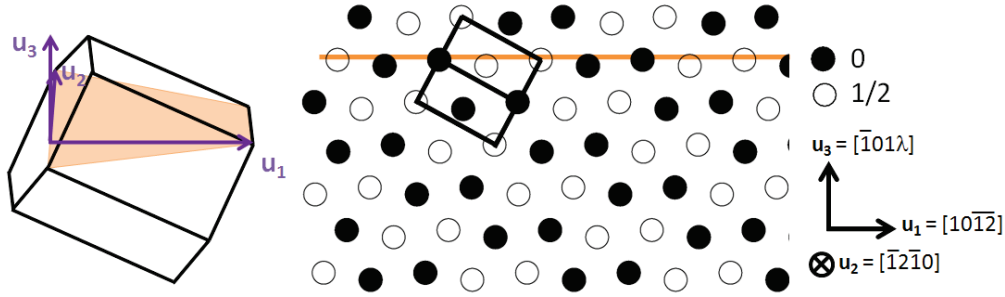
1.1 Définition du repère de travail

Nous définissons dans cette partie un repère cristallographique adapté à l'étude des macles parfaites. Puisque les joints de macle sont plans, nous proposons dans un premier temps de définir l'opération qui transforme le repère cartésien en un repère dans lequel le plan de macle est un plan horizontal. Cela nécessite de définir l'opération permettant d'amener chacun des plans de macle dans le plan horizontal.

Le repère cartésien est choisi avec la direction x le long du vecteur $\vec{a}_1 = [2\bar{1}\bar{1}0]$, la direction y selon $[01\bar{1}0]$, et la direction z suivant l'axe $\langle c \rangle = [0001]$. Dans le repère de travail, la direction x est choisie dans la direction $\vec{\eta}_1$ du cisaillement associé au maclage. La direction y est choisie dans le plan de macle également, orthogonale à la direction x, de sorte que le plan (xy) du repère de travail soit le plan de macle K_1. La direction z est la normale au plan K_1, définie comme le produit vectoriel des deux directions précédentes. Pour construire ce repère, la première étape est de définir la matrice de passage qui transforme la base cartésienne en une base du repère de travail.



(a) Repère cartésien et repère du cristal hexagonal



(b) Repère de travail pour la macle $\{10\bar{1}1\}$

FIGURE 3.1 – Repères utilisés et projections dans la direction de $\vec{u}_2$ des positions atomiques du cristal hexagonal. Le plan $\{10\bar{1}1\}$ est repéré en orange. Les cercles pleins renvoient à des atomes du plan de projection, les cercles vides à ceux du plan directement adjacent. $\lambda = 3/(2\gamma^2)$ avec $\gamma = c/a$ le ratio axial de l'hexagonal compact [38].

Appelons M la matrice pour passer du repère cartésien au repère de travail défini par la base des $\vec{u}_i$. L'exemple de la macle $\{10\bar{1}1\}$ est proposé en figure 3.1. En choisissant $\vec{u}_1$ le long de la direction $\vec{\eta}_1$, $\vec{u}_2 = \vec{a}_2$, orthogonal à $\vec{u}_i$ mais appartenant au plan de macle et $\vec{u}_3$ le produit vectoriel des deux précédents, nous écrivons la matrice de passage du repère cartésien au repère de travail :

$$M_{\{10\bar{1}1\}} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2N} & \frac{\sqrt{3}}{2N} & \frac{2\gamma}{N} \\ \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{-\sqrt{3}\gamma}{N} & \frac{-\gamma}{N} & \frac{\sqrt{3}}{N} \end{pmatrix} \text{ avec } N = \sqrt{4\gamma^2 + 3};$$

Les matrices de passage utilisées pour les trois autres macles du zirconium sont :

$$M_{\{11\bar{2}2\}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2N} & \frac{\sqrt{3}}{2N} & \frac{-\gamma}{N} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ \frac{-\gamma}{2N} & \frac{-\sqrt{3}\gamma}{2N} & \frac{-1}{N} \end{pmatrix} \text{ avec } N = \sqrt{\gamma^2 + 1};$$

$$M_{\{10\bar{1}2\}} = \begin{pmatrix} \frac{-3}{2N} & \frac{-\sqrt{3}}{2N} & \frac{\gamma}{N} \\ \frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}\gamma}{2N} & \frac{\gamma}{2N} & \frac{\sqrt{3}}{N} \end{pmatrix} \text{ avec } N = \sqrt{\gamma^2 + 3};$$

$$M_{\{11\bar{2}1\}} = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2N} & \frac{-\sqrt{3}}{2N} & \frac{2\gamma}{N} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ \frac{\gamma}{N} & \frac{\sqrt{3}\gamma}{N} & \frac{1}{N} \end{pmatrix} \text{ avec } N = \sqrt{4\gamma^2 + 1}.$$

Une telle définition du repère de travail assure par construction une représentation simple de l'opération de maclage. Si $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$ et $\vec{u}_3$ forment une base du repère du cristal parent, alors $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$ et $-\vec{u}_3$ forment une base du cristal maclé obtenu par réflexion dans le plan K_1 (macle de type I), et $\vec{u}_1$, $-\vec{u}_2$ et $-\vec{u}_3$ une base du cristal maclé obtenu par rotation de π autour de $\vec{\eta}_1$ (macle de type II). Transformer un vecteur $\vec{v}$ du cristal parent écrit dans la base $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$ et $\vec{u}_3$ en un vecteur $\vec{v}^m$ du cristal maclé se fait par les opérations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{v}^m.\vec{u}_1 &= \vec{v}.\vec{u}_1; \\ \vec{v}^m.\vec{u}_2 &= \pm\vec{v}.\vec{u}_2; \\ \vec{v}^m.\vec{u}_3 &= -\vec{v}.\vec{u}_3. \end{aligned} \tag{3.1}$$

1.2 Création du cristal maclé par cisaillement et mélange

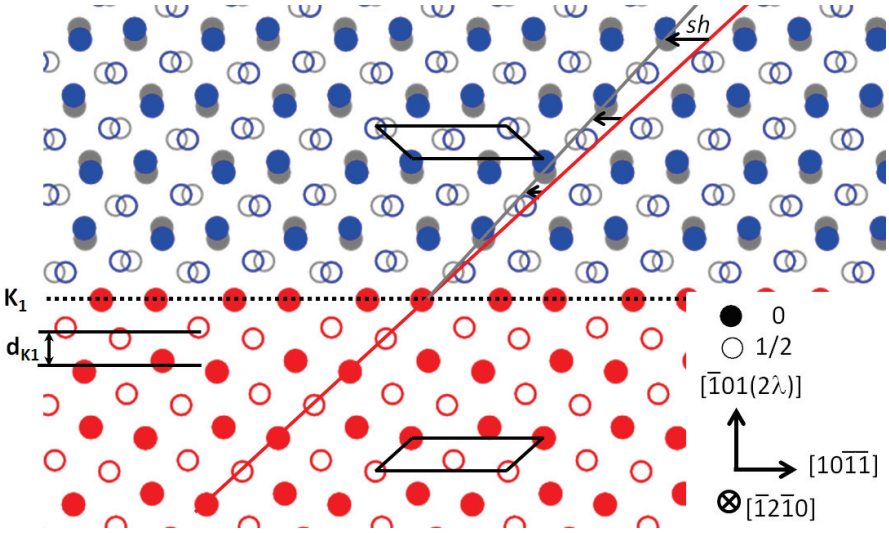


FIGURE 3.2 – Formation de la macle $\{10\bar{1}2\}$ par cisaillement puis mélange. Les atomes du cristal parent (rouge) subissent un cisaillement homogène pour devenir les atomes en gris. Ces derniers sont ensuite mélangés pour trouver la position qu'ils occupent dans le cristal maclé (bleu). Par le cisaillement simple d'amplitude sh, où h est la distance au plan de macle, le plan rouge s'est transformé en un plan gris. Une cellule élémentaire de l'empilement hexagonal compact est repérée en noir dans le cristal parent et dans le cristal maclé.

Le repère de travail permet de construire une cellule élémentaire de la maille hexagonale compacte, dont deux des vecteurs sont contenus dans le plan de macle, comme en figure 3.2. Le vecteur hors du plan de macle de cette cellule élémentaire a, de plus, une composante suivant $\vec{u}_3$ exactement égale à la distance d_{K_1} entre deux plans K_1 successifs. Définir une telle cellule élémentaire permet de construire le cristal parent par empilement de plans K_1. Pour créer une macle dans notre repère de travail, on cisaille la partie au-dessus du plan de macle avec une intensité de cisaillement s qui correspond à celle déduite de l'analyse de Partridge [98], comme proposé en figure 3.2. Ce cisaillement ne conserve pas la structure hexagonale et les atomes ne sont pas déplacés exactement dans la position qu'ils doivent avoir pour définir un plan de macle. Il faut encore ajouter un mélange aux atomes pour restaurer la cristallographie hexagonale compacte (fig. 3.2). Les valeurs numériques des mélanges sont données dans l'annexe B.

Plusieurs auteurs rapportent que les atomes du plan de macle s'alignent [67,87,94,117], et c'est pourquoi si le plan de macle est rugueux, nous alignons les atomes dans le plan moyen pour former le plan de macle.

1.3 Introduction d'un volume d'excès

Du fait de nos conditions aux limites périodiques, nous introduisons deux plans de macle dans la même boîte de simulation. Il faut alors s'assurer que nous travaillons avec des boîtes de tailles suffisantes pour que les deux plans de macle n'interagissent pas entre eux. Pour cela, nous montrons l'effet d'une variation de l'énergie du plan de macle avec la hauteur de la boîte de simulation. L'énergie de formation du plan de macle, E^{Form}, est définie comme la différence entre l'énergie d'une boîte de simulation contenant deux plans de macle, E^{Macle}, et celle d'une boîte de cristal parfait contenant le même nombre d'atomes, E^{Bulk}, divisée par deux fois la surface du joint de macle A :

$$E^{\mathrm{Form}} = \frac{E^{\mathrm{Macle}} - E^{\mathrm{Bulk}}}{2A}. \tag{3.2}$$

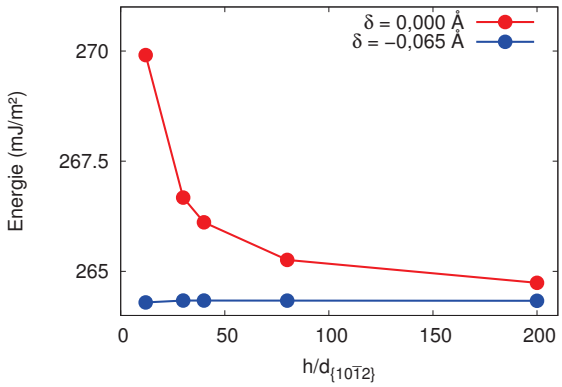
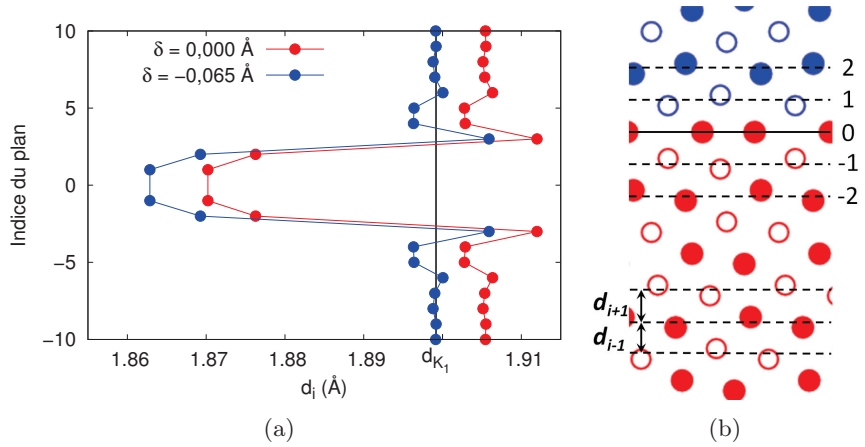


FIGURE 3.3 – Convergence de l'énergie de la macle $\{10\bar{1}2\}$, déterminée en potentiel empirique, en fonction du nombre de plans atomiques séparant les plans de macle avec et sans relaxation perpendiculaire au plan de macle.

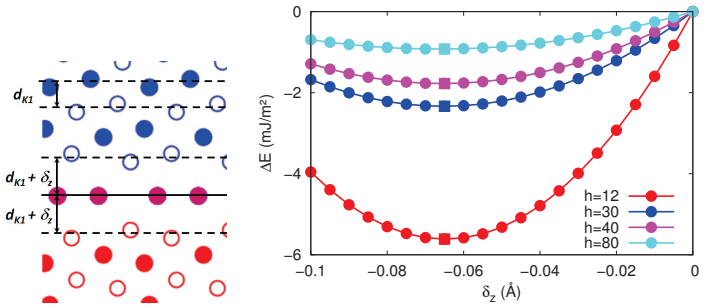
La figure 3.3 présente l'évolution de l'énergie du joint de macle en fonction du nombre de plans atomiques entre les macles. On peut y voir que, sans traitement particulier du joint de macle ($\delta_z = 0$ Å), l'énergie dépend de la taille de la boîte de simulation, et n'atteint que lentement une valeur convergée. La convergence n'est pas assez rapide pour être atteinte dans des tailles de boîtes aux dimensions accessibles à l'*ab initio*.

Pour comprendre pourquoi l'énergie converge si lentement avec la hauteur de la boîte, nous étudions la déformation introduite par la macle. La figure 3.4(a) présente la variation de la distance entre plans cristallins après introduction de la macle et relaxation. Elle offre une visualisation de la déformation du réseau atomique causée par l'introduction de la macle. On voit, tout d'abord, que les plans les plus proches de la macle sont les plus perturbés. En effet, les plans d'indices élevés ont bien la même distance interréticulaire d_i, définie pour un plan i comme la moyenne des distances au plan du dessous d_{i-1} et du dessus d_{i+1} (fig. 3.4(b)). Cette distance interréticulaire ne correspond cependant pas à celle que l'on retrouve dans un cristal parfait d_{K_1}. L'introduction de la macle cause une dilatation du réseau cristallin.



(a) (b)

FIGURE 3.4 – Distance interréticulaire d_i entre les plans proches du joint de macle parfait. Les résultats sont obtenus en potentiel empirique pour une boîte avec 20 plans entre les deux macles. L'indexation des plans atomiques est faite à partir du joint de macle (fig. 3.4(b)). d_{K_1} correspond à la distance interréticulaire dans le cristal parfait.



(a) Introduction de δ_z (b) Variation de l'énergie avec δ_z

FIGURE 3.5 – Influence de δ_z sur l'énergie du joint de macle après relaxation. Les calculs sont menés en potentiel empirique. Le paramètre optimum pour δ_z est repéré par un symbole différent.

Pour tenir compte de la variation de volume créée par la macle, nous introduisons un volume d'excès δ_z lors de la création de la macle. Nous modifions pour cela les vecteurs de périodicité. Puisque les atomes les plus perturbés sont ceux les plus proches du plan de macle, nous ne répartissons pas uniformément la déformation mais nous l'introduisons au-dessus et en dessous des plans de macle (fig. 3.5(a)). L'augmentation (ou la diminution) de la distance entre le plan de macle et ses plans voisins correspond à une relaxation de la cellule de calcul dans la direction perpendiculaire au plan de macle. Pour déterminer la valeur numérique de δ_z, on calcule la variation d'énergie ΔE du joint de macle obtenue après introduction de δ_z. La figure 3.5(b) montre les courbes obtenues pour la macle $\{10\bar{1}2\}$ et pour différentes tailles de boîtes. Nous voyons tout d'abord que l'introduction d'un déplacement vertical δ_z permet effectivement d'abaisser l'énergie d'un joint de macle donné et que le déplacement optimal est le même quelque soit la taille de la boîte. Enfin, la distance interréticulaire loin du plan de macle (fig. 3.4) obtenue avec le delta optimum est bien la même que dans le cristal parfait. Cette définition de δ_z est identique à celle proposée par Kumar *et al.* [67].

Table 3.1 – Paramètre δ_z, en Å, déterminé pour les quatre macles dans le zirconium, le titane et le magnésium. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par Kumar *et al.* [67] en *ab initio*.

K_1	Zr			Ti		Mg	
	EAM	*ab initio*	[67]	*ab initio*	[67]	*ab initio*	[67]
$\{10\bar{1}1\}$	0,00	0,005	0,02	0,047	0,04	0,073	0,05
$\{11\bar{2}2\}$	0,055	0,10	–	0,10	–	0,075	–
$\{10\bar{1}2\}$	-0,065	-0,042	-0,04	-0,028	-0,03	0,043	0,020
$\{11\bar{2}2\}$	-0,05	-0,06	–	0,021	–	0,03	–

La détermination du paramètre δ_z, faite pour chaque macle parfaite, en *ab initio* et en potentiel empirique, est présentée dans le tableau 3.1. Puisque l'optimum de δ_z ne dépend pas de la taille de la boîte de simulation (fig. 3.5), nous le déterminons aux tailles de boîtes les plus petites. Nous pouvons voir dans le tableau 3.1 que le potentiel empirique donne une description relativement bonne des relaxations perpendiculaires au plan de macle puisque les valeurs de δ_z sont très proches de celles obtenues en *ab initio*. De même, Kumar *et al.* [67] proposent des valeurs de δ_z proches de celles que nous avons déterminées pour les systèmes de maclage qu'ils ont étudiés. Une fois δ_z déterminé, l'énergie converge plus rapidement avec la hauteur de la boîte (fig. 3.3). Il faut alors travailler avec, au minimum, neuf plans atomiques entre deux plans de macle pour obtenir une convergence en énergie meilleure que 5 $\mathrm{mJ\,m^{-2}}$. Pour atteindre une convergence encore supérieure en potentiel empirique et puisque le coût des calculs en potentiel empirique est faible, nous travaillons en général avec au moins vingt plans atomiques entre deux macles.

1.4 Translation dans le plan de la macle

Notre étude bibliographique a montré que Serra *et al.* [123] observaient avec certains potentiels empiriques des positions stables pour la macle qui correspondaient à la symétrie miroir plus une translation de corps solide du cristal maclé par rapport au cristal parent. Adoptant la même démarche, nous avons étudié, avec le potentiel empirique, l'évolution de l'énergie de la macle en fonction d'une translation du cristal maclé par rapport au cristal parent. Un vecteur faute, contenu dans la cellule élémentaire, est introduit entre le plan de macle et le plan atomique directement au-dessus. Afin d'empêcher le cristal de toujours relaxer vers la structure d'énergie minimale, seules les relaxations le long de la direction perpendiculaire au plan de macle sont autorisées.

On peut observer, sur la figure 3.6, qu'un minimum local d'énergie est observé pour chacune des macles. La configuration du minimum correspond, pour les macles $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ et $\{10\bar{1}2\}$, à une translation qui amène les atomes du cristal maclé dans les positions qu'ils auraient dans le cristal parent. Si on laisse relaxer librement, dans les trois directions de l'espace, la configuration correspondant au minimum local d'énergie, on retrouve exactement l'énergie et la structure du joint de macle obtenu sans translation. Le joint de macle s'est simplement déplacé d'un plan atomique vers le haut. Ce minimum ne correspond donc pas à une structure de macle différente et l'énergie minimale est obtenue, pour ces trois joints de macle parfaits lorsqu'il n'y a pas de translation.

Dans le cas de la macle $\{11\bar{2}1\}$ (fig. 3.6(d)) en revanche, le minimum n'est pas observé le long de la ligne $\vec{\eta}_1$ mais avec un léger décalage le long de la direction perpendiculaire. Après relaxation du minimum dans les trois directions de l'espace, c'est une nouvelle structure qui est obtenue, de 3 $\mathrm{mJ\,m^{-2}}$ plus stable que la structure de macle obtenue sans translation. Elle correspond à une structure obtenue par une translation de 0,07 a dans la direction parallèle à $\vec{\eta}_1$, et environ 0,05 a dans la direction perpendiculaire, en plus d'une symétrie de maclage de type II. Nous reviendrons en détail sur cette structure stable lors de l'étude de la structure des macles parfaites.

Pour ce système, nous obtenons également pour certains vecteurs de translation une énergie très inférieure au joint de macle sans translation, ce qui est figuré en blanc sur la figure 3.6(d). L'étude de ces configurations conclut que la structure initiale relaxe vers une configuration où deux atomes sont confondus. Ceci est un artefact du potentiel empirique utilisé et ne correspond pas à une réalité physique.

Le cas de la macle $\{11\bar{2}1\}$ mis à part, les structures de macles stables sont obtenues sans ajout de translation de corps solide. Dans le cas de la macle $\{11\bar{2}1\}$, le potentiel empirique prédit une structure stable lorsqu'un petit déplacement est appliqué. Ce déplacement est néanmoins de très faible amplitude, et nous montrerons par la suite que malgré ce petit artefact, le potentiel empirique est adapté à l'étude des macles.

2 Structures des macles parfaites

Nous avons vu, au cours de la partie précédente, comment créer un état initial qui relaxe vers la macle parfaite, en appliquant à un cristal parfait un cisaillement correspondant au maclage et un mélange. Nous appliquons à présent cette méthode de construction à chacune des macles parfaites caractérisées expérimentalement dans le zirconium.

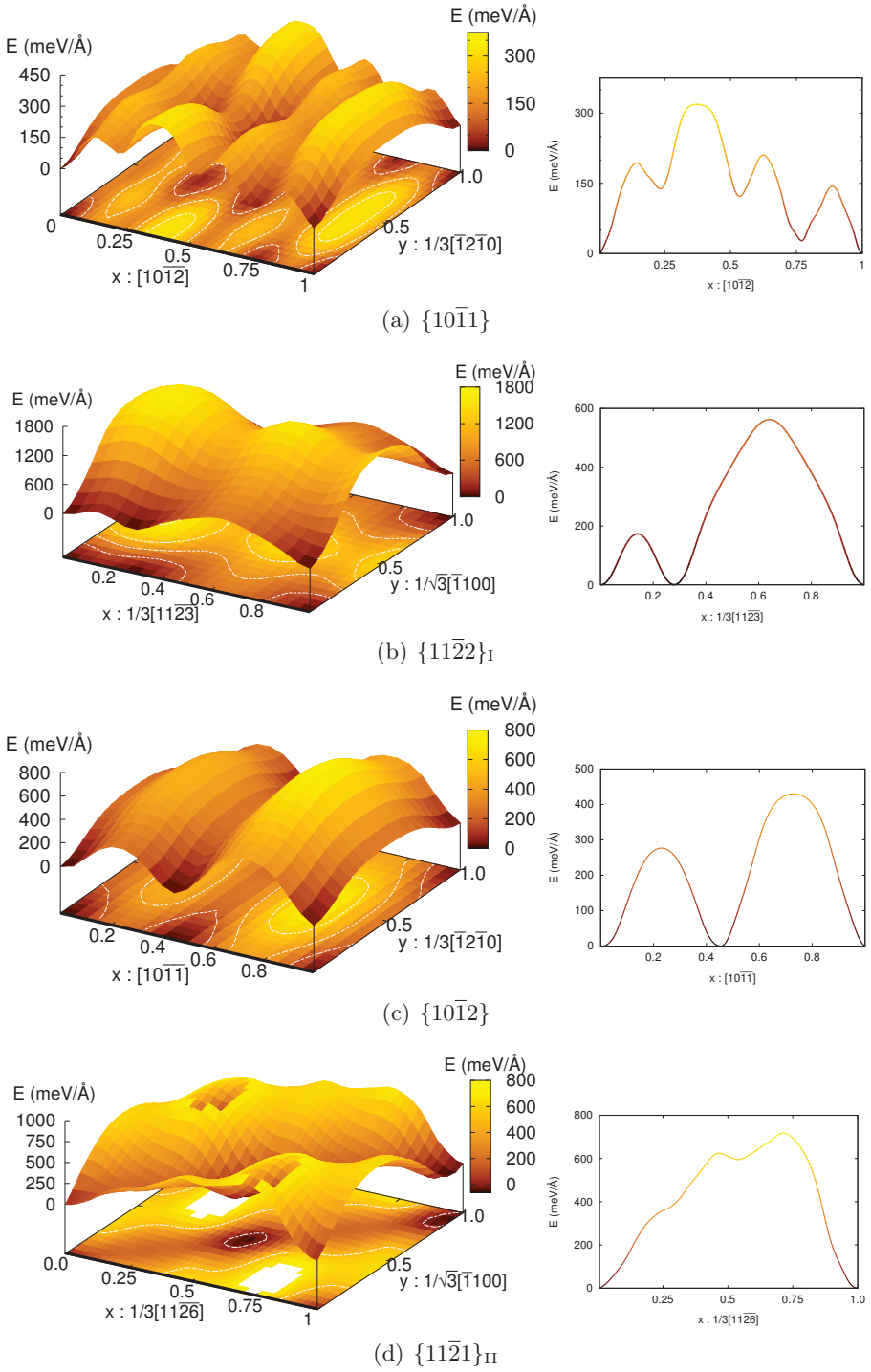
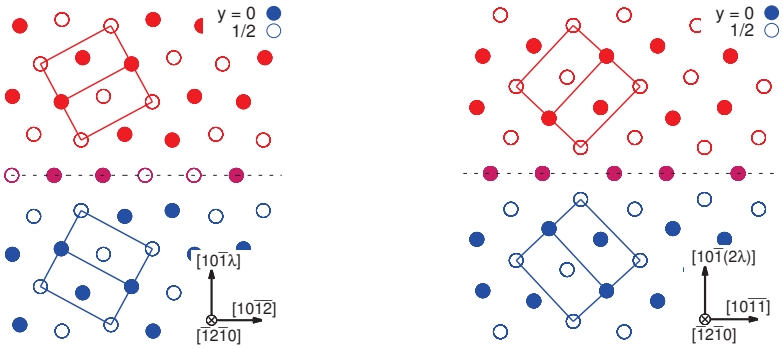


FIGURE 3.6 – Différence d'énergie, donnée en mJ m^{-2} et déterminée en potentiel empirique, entre le joint de macle avec et sans translation de corps solide du cristal parent par rapport au cristal maclé. Les variations d'énergie le long de la direction $\vec{\eta}_1$, figurée en noir, sont également données.

Puisque notre étude bibliographique a montré qu'il pouvait exister deux types de macles, pour un mode de maclage donné, selon qu'elles sont créées par une réflexion miroir dans le plan K_1 (type I) ou par rotation de π autour de la direction $\vec{\eta}_1$ (type II), nous aurons soin de détailler les deux structures possibles avant de sélectionner la structure d'énergie la plus favorable.

2.1 Les macles de type I et II : $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$

Nous commençons notre étude par les deux systèmes de maclage pour lesquels les structures créées par la macle de type I et celle de type II sont identiques. C'est le cas des macles $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$, d'axe de zone $[1\bar{2}10]$. Une fois le déplacement vertical δ_z déterminé, selon la méthode détaillée ci-dessus, la relaxation permet de déterminer la structure de la macle parfaite. Qu'elle soit faite en potentiel empirique ou par *ab initio*, la relaxation aboutit à la même structure (fig. 3.7) dans le cas des macles $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$.



(a) $\{10\bar{1}1\}$ (b) $\{10\bar{1}2\}$

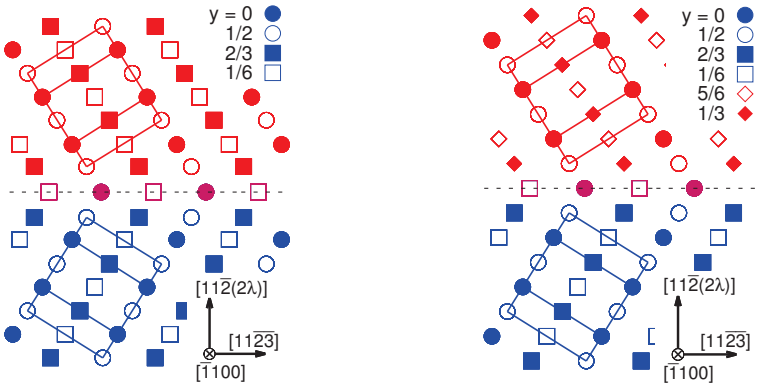
FIGURE 3.7 – Configurations obtenues après relaxation des macles (a) $\{10\bar{1}1\}$ et (b) $\{10\bar{1}2\}$.

2.2 Les macles de type I ou II : $\{11\bar{2}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$

Dans le cas des macles $\{11\bar{2}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$, toutes deux d'axe de zone $[\bar{1}100]$, les structures de type I et de type II sont différentes. Nous étudions chacune des deux possibilités pour conclure sur la stabilité relative d'une macle par rapport à l'autre.

2.2.1 $\{11\bar{2}2\}$

Appliquer une symétrie miroir dans $\{11\bar{2}2\}$ ou une rotation de π le long de $[11\overline{23}]$ ne donne pas la même structure de macle finale ainsi que l'illustre la figure 3.8. Il est observé, à l'instar de la littérature [34, 94], que la macle $\{11\bar{2}2\}$ de type II est instable et relaxe vers la configuration de type I. Ce résultat est obtenu en *ab initio*, aussi bien



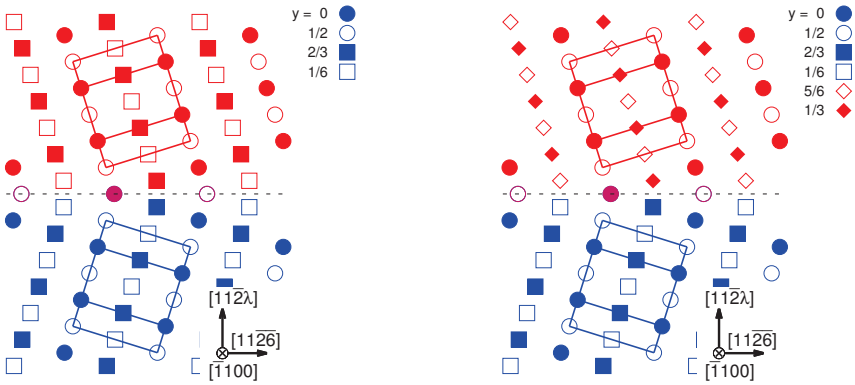
(a) Type I (b) Type II

FIGURE 3.8 – Configurations de type I et de type II pour la macle $\{11\bar{2}2\}$

qu'en potentiel empirique, et la structure obtenue est, dans les deux cas, celle présentée en figure 3.8(a).

2.2.2 $\{11\bar{2}1\}$

La macle $\{11\bar{2}1\}$ présente aussi deux structures différentes selon qu'elle est obtenue par une symétrie de type I ou de type II.

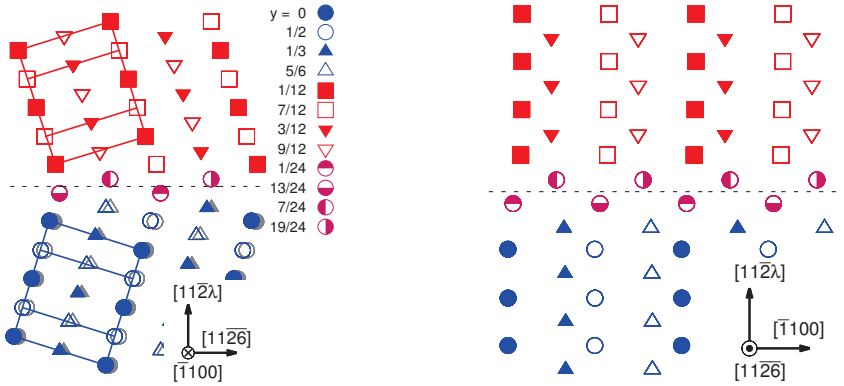


(a) Type I (b) Type II

FIGURE 3.9 – Configurations de type I et de type II pour la macle $\{11\bar{2}1\}$

Pour ce système, la macle de type I laisse les atomes directement au-dessus et en dessous du plan de macle particulièrement proches tandis que la macle de type II a pour effet de les éloigner les uns des autres. Après relaxation, la macle de type I est stable mais présente une énergie de 610 mJ m^{-2}, largement supérieure à celle de type II de 144

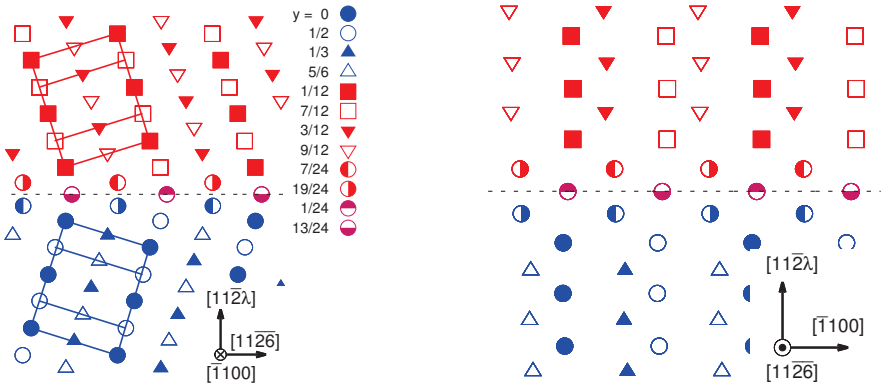
mJ m^{-2}. Ce résultat est valable aussi bien pour les résultats obtenus avec le potentiel empirique qu'avec des calculs *ab initio* avec une énergie de 749 mJ m^{-2} pour la macle de type II contre 229 mJ m^{-2} pour celle de type I.



(a) Projection dans le plan de cisaillement

(b) Projection selon $\vec{\eta}_1$

FIGURE 3.10 – Configuration stable pour la macle $\{11\bar{2}1\}$ de type II après relaxation en potentiel empirique. Les positions atomiques de la structure parfaite de la macle de type II sont présentées en gris.



(a) Projection dans le plan de cisaillement

(b) Projection selon $\vec{\eta}_1$

FIGURE 3.11 – Configuration stable pour la macle $\{11\bar{2}1\}$ de type II obtenue en *ab initio*.

Pour le calcul en potentiel empirique, la macle de type II proposée en figure 3.9(b) n'est pas la structure la plus stable pour la macle $\{11\bar{2}1\}$. Si la structure de la macle parfaite est perturbée, une autre structure d'énergie plus faible est obtenue (fig 3.10) ainsi que l'a montré l'étude d'une translation de corps solide du cristal au-dessus du joint

de macle. Au cours de la relaxation, les atomes se déplacent parallèlement au plan de macle d'environ 0,07 a dans la direction de $\vec{\eta}_1$ et de 0,05 a dans la direction orthogonale à $\vec{\eta}_1$, où $a = 3,234$ Å est le paramètre de maille du zirconium pour le potentiel utilisé. Un déplacement similaire a été observé par Bacon *et al.* [7]. Le plan de macle devient rugueux et les colonnes atomiques se déplacent dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$, ce qu'illustre la figure 3.10(b). Un tel résultat avait également été observé par Minonishi *et al.* [83], Serra *et al.* [117] ainsi que Khater *et al.* [62].

La description de la macle $\{11\bar{2}1\}$ est la seule pour laquelle nous observons des différences entre les calculs en potentiel empirique (fig. 3.10) et en *ab initio* (fig. 3.11). La relaxation en potentiel empirique (fig. 3.10(a)) introduit un déplacement le long de $\vec{\eta}_1$, le plan de macle devient rugueux, et un déplacement est observé dans la direction orthogonale à $\vec{\eta}_1$. Dans le cas de l'*ab initio* en revanche (fig. 3.11), le plan de macle reste localisé sur un seul plan $\{11\bar{2}1\}$ (fig. 3.11(a)) mais un déplacement des colonnes atomiques dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$ est observé (fig. 3.11(b)).

3 Énergie des joints de macle parfaits

Les structures obtenues sont semblables entre *ab initio* et potentiel empirique, sauf dans le cas de la macle $\{11\bar{2}1\}$ que nous avons détaillé ci-dessus. Les énergies en revanche varient assez largement entre les deux modèles énergétiques. Nous proposons dans cette partie de revenir sur les valeurs des énergies obtenues pour les structures présentées dans la partie précédente. Nous comparons, tout d'abord, les résultats obtenus en potentiel empirique et en *ab initio* pour le zirconium à ceux de la littérature avant de comparer les deux modèles énergétiques entre eux. Nous présentons ensuite les résultats des macles parfaites obtenus en *ab initio* dans le zirconium, le magnésium et le titane.

3.1 Joints de macle dans le zirconium

Tout d'abord, nous notons un accord parfait entre les valeurs obtenues dans notre étude et celles obtenues par Khater *et al.* [62] avec le même potentiel empirique. Ceci confirme que notre méthode de construction des macles parfaites permet de reproduire fidèlement les résultats d'autres études.

Pour les calculs réalisés en *ab initio*, le résultat obtenu dépend des paramètres utilisés pour le calcul. Tout d'abord, Lane *et al.* [68] obtiennent, avec des calculs très proches des nôtres, une valeur d'énergie de la macle $\{11\bar{2}1\}$ similaire. Kumar *et al.* [67] obtiennent, avec la même fonctionnelle mais sans tenir compte des électrons de semi-cœur, des énergies inférieures pour les macles $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$. En particulier pour la macle $\{10\bar{1}1\}$, qui est la macle de plus basse énergie, la valeur que nous obtenons est de l'ordre de 30% supérieure à celle de Kumar *et al.* Pour comprendre l'origine de cette différence, nous avons réalisé des calculs sans électrons de semi-cœur puisque ce paramètre est différent dans nos deux études. Ne pas considérer les électrons de semi-cœur permet effectivement d'expliquer une partie de la différence entre nos résultats, puisque les énergies que nous obtenons sans électrons de semi-cœur (89 mJ m^{-2}) sont plus basses qu'avec (96 mJ m^{-2}), mais nous ne retrouvons cependant pas la valeur de ces auteurs. Cette différence ne semble pas non plus provenir d'un effet de la relaxation dans la direction perpendiculaire

Table 3.2 – Énergie du joint de macle parfait, donnée en $mJ\,m^{-2}$, pour chacune des structures étudiées. Il est aussi rapporté la nature de la sollicitation activant le joint de macle (Compression ou Tension), le domaine de température auquel le système est observé (Haute ou Basse Température) [152]. La fonctionnelle utilisée est explicitée dans le cas de calculs *ab initio*. La prise en compte ou non d'électrons de semi-cœur dans le calcul *ab initio* est mentionnée en troisième ligne de ce tableau. La valeur entre parenthèses correspond à la structure instable détaillée dans le texte.

C/T	Temp.	K_1	EAM		GGA		GGA		LDA	
			Ce travail	[62]	Ce travail		[67]	[68]	[87]	[34]
					∅	$4s^24p^6$	∅	$4s^24p^6$		$4s^24p^6$
C	HT	$\{10\bar{1}1\}$	150		89	96	64.8		82	53
C	BT	$\{11\bar{2}2\}_{I}$	209			355			330	373
C	BT	$\{11\bar{2}2\}_{II}$	instable			instable				
T	HT	$\{10\bar{1}2\}$	264	265	262	272	253.1			221
T	BT	$\{11\bar{2}1\}_{II}$	144 (147)	146		229		228.7		209
T	BT	$\{11\bar{2}1\}_{I}$	610			749				

au plan de macle, puisque les valeurs obtenues dans les deux études diffèrent peu (0,005 Å pour notre étude et 0,02 Å dans [67]). Pour vérifier notre valeur de l'énergie de macle $\{10\bar{1}1\}$ plus élevée, nous avons relaxé la macle $\{10\bar{1}1\}$ avec le code *ab initio* PWSCF [44]. PWSCF est un code où les potentiels sont ultradoux plutôt que PAW comme dans VASP. Une étude des fautes d'empilement dans le zirconium montre la capacité de ces potentiels à bien reproduire les propriétés de volume [28]. Nous obtenons une énergie pour la macle $\{10\bar{1}1\}$ de 101 $mJ\,m^{-2}$ très proche de celle de 96 $mJ\,m^{-2}$ obtenue avec VASP. La différence entre nos résultats et ceux de Kumar *et al.* [67] vient d'une différence entre nos deux études que nous n'avons pas été en mesure d'identifier. Nous mentionnons aussi les valeurs obtenues par d'autres auteurs utilisant la fonctionnelle LDA. Bien que les valeurs numériques soient différentes, l'ordre de grandeur des énergies des macles parfaites et la hiérarchie entre les systèmes de maclage sont les mêmes entre notre étude et celles d'autres auteurs.

Les valeurs obtenues par *ab initio* et avec le potentiel empirique montrent une hiérarchie différente des systèmes de maclage. Si l'on regarde uniquement les deux macles de compression, nous retrouvons que la macle $\{10\bar{1}1\}$ est plus stable que $\{11\bar{2}2\}$ et, de même pour les macles de traction, la macle $\{11\bar{2}1\}$ est plus stable que $\{10\bar{1}2\}$. Puisque nous obtenons, de plus, les mêmes structures pour les plans de macle parfaits, à l'exception du petit déplacement pour la macle $\{11\bar{2}1\}$, nous considérons que le potentiel empirique donne une description raisonnable du maclage dans le zirconium. L'activation des systèmes de maclage ne peut pas se rationaliser simplement sur ces énergies de formation. Le système de maclage $\{10\bar{1}1\}$ a l'énergie de macle parfaite la plus basse alors que ce système n'est que rarement observé expérimentalement.

3.2 Macles parfaites dans le titane et le magnésium

Les méthodes *ab initio* permettent d'étudier le comportement d'un métal en ne nécessitant comme données d'entrée que la nature et la position des atomes. Notre étude bibliographique a montré que le titane a un comportement plastique très proche du zirconium, alors que le maclage dans le magnésium est un mode de déformation particulièrement actif. Pour essayer d'apporter des éléments de compréhension à ces différences de comportement, nous étendons notre étude du maclage au titane et au magnésium. La comparaison se fera sur la base de calculs *ab initio* uniquement, et pour les macles d'axe de zone $[\bar{1}100]$, seules les structures identifiées comme les plus stables par Ni *et al.* [94] sont étudiées. Ces structures sont bien les mêmes que celles retenues dans le zirconium, à savoir $\{11\bar{2}2\}_{\mathrm{I}}$ et $\{11\bar{2}1\}_{\mathrm{II}}$. La relaxation perpendiculaire au joint de macle, δ_z, a été estimée pour le titane et le magnésium (tab. 3.1). Les structures obtenues pour les macles parfaites sont les mêmes que celles obtenues pour le zirconium, et ont été présentées auparavant. Le tableau 3.3 présente les différentes énergies pour les macles parfaites obtenues dans le magnésium et le zirconium.

Table 3.3 – Valeurs, en $\mathrm{mJ\,m^{-2}}$, des joints de macle parfaits pour les quatre systèmes de macles étudiés en *ab initio* .

K_1	Zr	Ti	Mg
$\{10\bar{1}1\}$	96	129	78
$\{11\bar{2}2\}_{\mathrm{I}}$	355	415	135
$\{10\bar{1}2\}$	272	286	137
$\{11\bar{2}1\}_{\mathrm{II}}$	229	283	112

Les énergies des joints de macle parfaits s'ordonnent de la même manière dans le titane et le zirconium, avec des joints de macle légèrement plus énergétiques dans le titane que dans le zirconium. Ce comportement est semblable à celui observé pour les fautes d'empilement, plus énergétiques dans le titane que dans le zirconium [116]. Dans le magnésium, les joints de macle sont globalement moins énergétiques que dans le zirconium ou le titane. De plus, la hiérarchie entre les différents systèmes de maclage n'est pas la même. La macle $\{11\bar{2}2\}$ ayant le coût le plus élevé dans le titane et le zirconium est dans le magnésium plus proche des autres, et même moins grande que celle de la macle $\{10\bar{1}2\}$. S'intéresser simplement aux énergies des joints de macle parfaits ne permet pas de rendre compte de la facilité avec laquelle ces derniers peuvent apparaître. L'exemple peut être donné pour le système $\{10\bar{1}2\}$ dans le magnésium. Ce dernier a, parmi tous les systèmes étudiés, le coût énergétique le plus élevé et c'est pourtant la macle la plus observée dans le magnésium [58].

4 Conclusions

Dans cette partie, nous avons expliqué comment construire une configuration atomique qui relaxe effectivement vers le joint de macle parfait. Nous avons pour cela défini

un repère de travail dans lequel le plan de macle K_1 est horizontal. L'application d'un cisaillement, puis d'un mélange à un cristal parfait permet ensuite d'introduire la partie maclée. Si la relaxation des vecteurs de périodicité n'est pas autorisée dans la direction orthogonale au plan de macle, l'introduction de la macle cause une dilatation homogène du cristal et la convergence en énergie avec la hauteur de la boîte est lente. C'est pourquoi nous introduisons, au voisinage des plans de macle, un déplacement vertical δ_z pour permettre la relaxation verticale. Le paramètre δ_z, qui minimise l'énergie du plan de macle, permet d'accélérer la convergence de l'énergie du joint de macle parfait avec la hauteur de la boîte de simulation. Nous avons enfin montré que la structure du joint de macle d'énergie minimale était obtenue sans translation de corps solide du cristal maclé par rapport au cristal parent, sauf dans le cas de la macle $\{11\bar{2}1\}$.

Nous avons procédé, dans un deuxième temps, à l'étude des joints de macle parfaits. Les structures des macles parfaites, obtenues en potentiel empirique, sont les mêmes que celles obtenues par d'autres auteurs [117]. En particulier, la macle $\{11\bar{2}2\}$ est bien une macle de type I et $\{11\bar{2}1\}$ une macle de type II. Notre étude des structures relaxées a identifié un artefact du potentiel empirique pour la macle $\{11\bar{2}1\}$ correspondant à une translation du cristal maclé en plus de la symétrie de maclage, mais cet artefact est léger et n'exclut pas que l'on puisse continuer l'étude de ce système de maclage avec le potentiel. D'un point de vue quantitatif, nous avons également obtenu des énergies des macles parfaites qui varient entre les résultats des calculs *ab initio* et ceux obtenus avec le potentiel empirique. Néanmoins, la hiérarchie est la même lorsque l'on considère séparément les macles de tension et celles de compression. L'étude *ab initio* du titane et du magnésium a mis en valeur des points communs entre l'énergie des joints de macle du zirconium et du titane, et des différences avec le magnésium. Les joints de macle ont, en effet, des énergies peu élevées dans le magnésium, comparativement au zirconium et au titane, donnant un premier élément pour rationaliser l'apparition plus fréquente des macles dans ce métal. Cependant, la seule considération de l'énergie du joint de macle parfait ne suffit pas à caractériser l'activité relative des systèmes de maclage, puisque le système $\{10\bar{1}2\}$ observé fréquemment dans tous les métaux hexagonaux [26] n'est la macle d'énergie minimale dans aucun des métaux étudiés.

Chapitre 4

Structures, stabilité et énergies des disconnections

Notre étude bibliographique a établi que les macles se développent par germination d'un nucleus, propagation du nucleus à travers le grain, puis épaississement de la zone ainsi créée [9]. Notre étude s'intéresse à présent à l'étape d'épaississement s'effectuant par germination et migration de disconnections [105], qui sont des dislocations d'interface avec un caractère marche présentes le long des joints de macle parfaits [55]. Elles sont créées par absorption de dislocations venant du cristal parfait [36, 37, 119, 140] ou par germination le long du joint de macle [76]. Nous nous intéressons au mécanisme de germination et de migration de dipôles de disconnections en étudiant tout d'abord la formation des disconnections dans ce chapitre, puis leur migration dans le chapitre suivant.

Pour l'étude de la germination, nous commençons par simuler à l'échelle atomique des dipôles de disconnections, afin de déterminer leurs énergies de formation. En couplant les résultats des simulations atomiques avec la théorie élastique, nous montrons qu'il est possible d'extraire l'énergie de cœur des disconnections. La démarche de ce chapitre est de proposer tout d'abord une étude exhaustive en potentiel empirique des différentes disconnections stables dans le zirconium. L'objectif de cette étude est de valider le couplage proposé entre théorie élastique et la simulation atomique, et de montrer que l'approche générale permettant d'extraire l'énergie de cœur des simulations à l'échelle atomique est valide y compris aux petites tailles de boîte. Les disconnections les plus stables sont ensuite étudiées en *ab initio* dans le zirconium, le titane et le magnésium. C'est dans le but de réaliser l'étude en *ab initio* que nous avons choisi de travailler avec des boîtes de simulation relativement petites, alors que les tailles accessibles en potentiels empiriques sont bien plus grandes que celles que nous utilisons.

Le chapitre s'articule en quatre parties. Nous identifions dans la première les disconnections qui peuvent exister le long d'un joint de macle à l'aide de diagrammes dichromatiques, et nous simulons ces disconnections à l'échelle atomique, à l'aide d'un potentiel empirique. Dans une deuxième partie, nous couplons les simulations atomiques à un calcul élastique afin d'extraire l'énergie de cœur des disconnections. Nous montrons que ce couplage permet de calculer l'énergie de dipôles de disconnections isolés. Nous étudions,

dans une troisième partie, comment l'énergie de cœur varie avec le caractère de la disconnection. Enfin, nous réalisons dans une quatrième partie la simulation *ab initio* des disconnections identifiées en potentiel empirique comme les plus importantes. L'étude *ab initio* est faite pour les trois métaux hexagonaux de cette étude afin d'apporter un premier indice sur les différences de comportement observées expérimentalement.

1 Simulation atomique de disconnections

Le long d'un même joint de macle, plusieurs disconnections peuvent exister. Cette partie propose d'identifier dans un premier paragraphe les différentes disconnections possibles grâce aux diagrammes dichromatiques. Dans un second paragraphe, nous simulons ces disconnections à l'aide du potentiel empirique et étudions leurs structures atomiques.

1.1 Diagrammes dichromatiques

Afin d'étudier la croissance des macles, il faut s'intéresser aux disconnections pouvant apparaître le long des joints de macle parfaits. Nous proposons, dans ce paragraphe, d'identifier les disconnections de hauteurs h et de vecteurs de Burgers $\vec{b}_h$ pour les quatre joints de macle du zirconium. Nous ne considérons, de plus, que les disconnections dont le vecteur de Burgers est contenu dans le plan de macle. Cela revient à considérer des disconnections vérifiant $h_\lambda = h_\mu$ avec les notations introduites dans notre étude bibliographique [51, 55]. De plus, à l'instar d'études précédentes, nous ne considérons pas des disconnections plus hautes que $h = 4$. L'identification de disconnections est facilitée par l'utilisation de diagrammes dichromatiques [55] que nous présentons dans ce paragraphe.

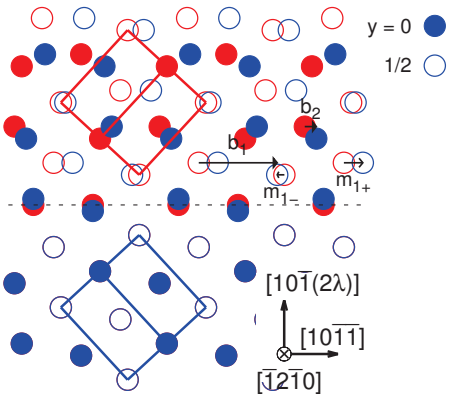


FIGURE 4.1 – Diagramme dichromatique pour la macle $\{10\bar{1}2\}$. Les atomes en bleu (resp. rouge) appartiennent au cristal parent (resp. maclé). Le plan de macle est figuré en pointillés.

Le diagramme dichromatique (fig. 4.1) est une représentation où l'on superpose les positions des atomes dans le cristal parfait et dans le cristal maclé. La disconnection est le défaut qu'il faut introduire pour transformer une partie du cristal maclé en du

cristal parent. Son vecteur de Burgers est repéré sur le diagramme dichromatique comme le déplacement à appliquer aux atomes d'un plan atomique donné pour les déplacer de leurs positions dans le cristal maclé à celles qu'ils occupent dans le cristal parent. Le même vecteur de Burgers doit permettre de transformer chacun des deux atomes non équivalents de la structure hexagonale en son image dans le cristal parent. Dans l'exemple de la macle $\{10\bar{1}2\}$, qu'illustre la figure 4.1, nous repérons deux vecteurs de Burgers, $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$, qui permettent de transformer les atomes de la macle (rouge) en ceux du cristal parent (bleu). On peut voir sur la figure 4.1 que les vecteurs de Burgers doivent être accompagnés d'un mélange vertical de petite amplitude. En effet, le vecteur de Burgers caractérise en réalité le déplacement à appliquer au réseau de Bravais et non aux atomes. Il permet donc de transformer exactement le barycentre des atomes de la cellule élémentaire du cristal maclé en le barycentre des atomes de la cellule du cristal parent. Si on applique ce déplacement aux atomes, il faut ajouter un petit déplacement vertical, opposé pour chacun des deux atomes de la cellule élémentaire.

Le diagramme dichromatique permet également de relever des mélanges qui restaurent la cristallographie hexagonale compacte d'un plan atomique h donné. À la différence des vecteurs de Burgers, le mélange n'est pas le même pour chacun des deux atomes non équivalents. Dans l'exemple proposé, les mélanges $\vec{m}_{1-}$ et $\vec{m}_{1+}$, appliqués chacun à un atome différent de la maille hexagonale, sont reportés sur le diagramme dichromatique. Ils permettent aux atomes de trouver leurs positions exactes dans le cristal maclé après application de $\vec{b}_h$. Les mélanges appliqués à chacune des macles sont répertoriés en annexe B.

Les diagrammes dichromatiques des quatre macles du zirconium sont présentés en figure 4.2 avec les disconnections correspondantes. La valeur exacte des vecteurs de Burgers identifiés sur les diagrammes dichromatiques est ensuite déterminée cristallographiquement et reportée dans le tableau 4.1. Les vecteurs de Burgers sont décomposés en une composante coin, b_e le long de $\vec{\eta}_1$, et une composante vis, b_s dans la direction orthogonale $\vec{\zeta}$. Le choix de ce repère impose que seules les disconnections de vecteurs de Burgers purement coin possèdent un cisaillement dans la direction expérimentale de maclage. De plus, les repères sont choisis de telle sorte qu'un vecteur de Burgers négatif (resp. positif) corresponde à un raccourcissement (resp. allongement) de la direction $\langle c \rangle$ du cristal hexagonal. Dans le cas de la macle $\{10\bar{1}1\}$ (fig. 4.2(a)), deux vecteurs de Burgers différentes ont été identifiés pour la hauteur $h = 3$. Le vecteur purement coin sera noté $\vec{b}_{3e}$ et celui avec une orientation mixte sera noté $\vec{b}_{3m}$.

1.2 Stabilité des disconnections

Comme dans les études précédentes [62, 72, 119, 120, 122, 123, 141], nous restreignons notre étude aux disconnections de plus petites hauteurs h et des plus petits vecteurs de Burgers $\vec{b}_h$, identifiées grâce aux diagrammes dichromatiques. Néanmoins, afin de travailler avec des conditions aux limites périodiques, nécessaires à l'*ab initio*, nous travaillons avec des dipôles de disconnections. Pour créer l'état initial, nous introduisons un dipôle de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}_h$ h plans atomiques au-dessus du joint de macle parfait. Pour les hauteurs les plus faibles, cela créé un état initial qui relaxe bien vers un état stable du dipôle de disconnections. Dans les cas des hauteurs les plus

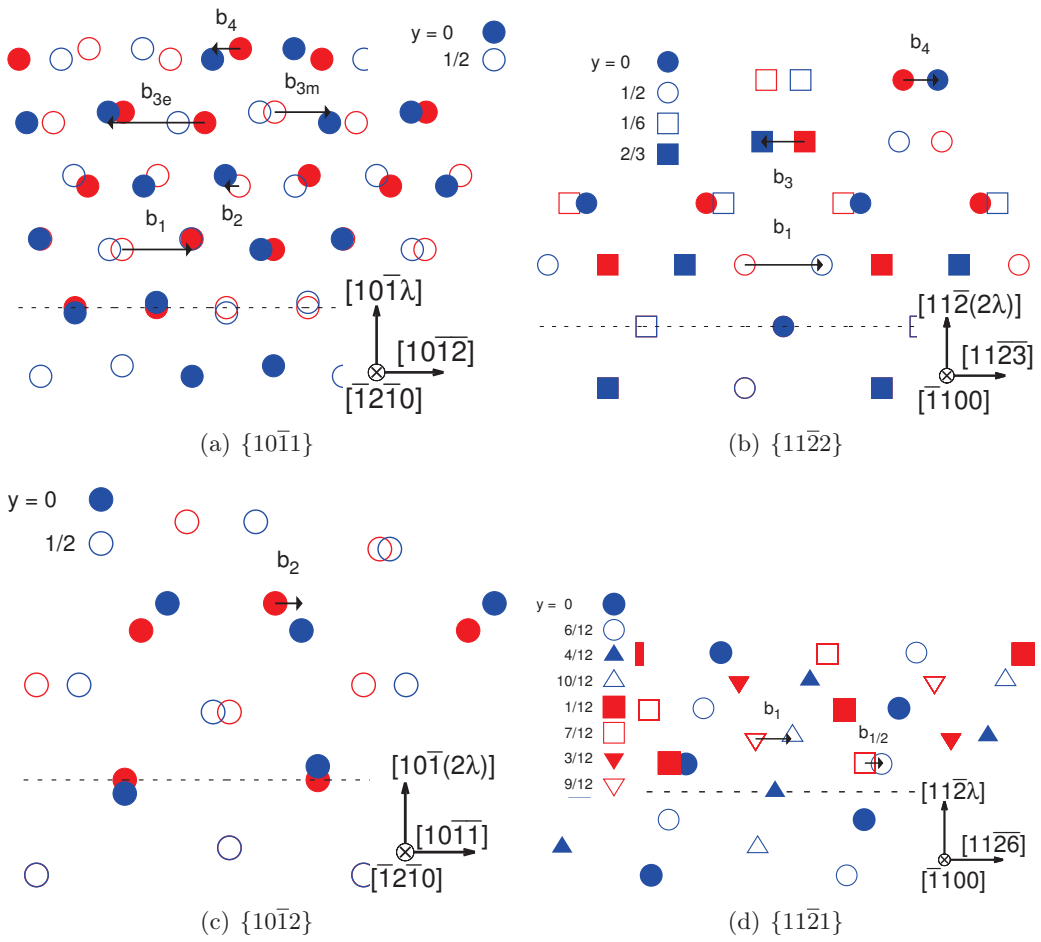
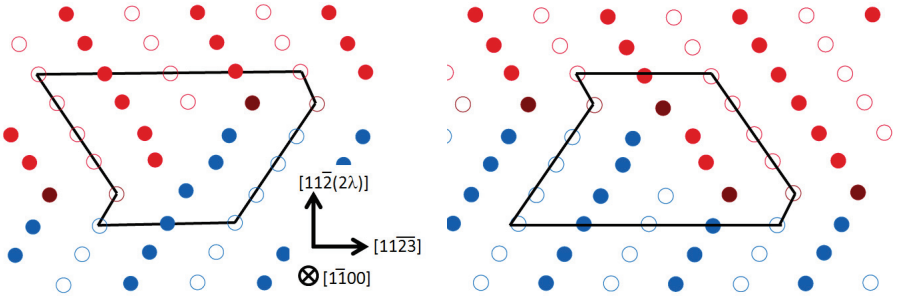
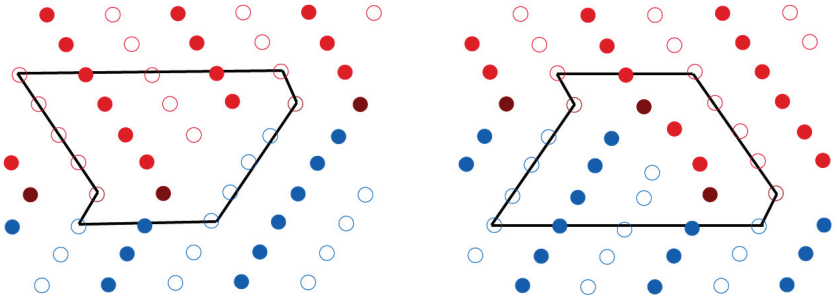


FIGURE 4.2 – Diagrammes dichromatiques pour chacun des systèmes de maclage dans le zirconium, présentant les vecteurs de Burgers des disconnections étudiées.

grandes, en revanche, les états initiaux ainsi créés relaxent vers la macle parfaite si l'on n'introduit pas, en plus, un mélange, qui restaure la cristallographie hexagonale compacte, pour les plans atomiques en dessous de la disconnection. Le mélange peut alors se faire de plusieurs manières ainsi que l'explicitent Serra *et al.* [122] (fig. 1.19). Nous donnons en annexe B les différentes valeurs des mélanges.



(a) Deux disconnections $\vec{b}_3$ symétriques



(b) Une disconnection $\vec{b}_3^-$ à gauche et $\vec{b}_3^+$ à droite, composant un dipôle de disconnections asymétrique

FIGURE 4.3 – Différentes configurations de cœur de la disconnection $\vec{b}_3$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$. Les symboles creux ou pleins repèrent les atomes non équivalents de la cellule hexagonale compacte, repérant ainsi les plans de base du cristal parent et maclé. Les atomes du cristal parent sont en bleu, ceux de la macle en rouge et ceux du plan de macle en brun. Le trajet fermé figuré en noir, qui encercle la disconnection, est équivalent d'une figure à l'autre, et permet de rendre compte de la différence entre les cœurs.

Les différents mélanges créent parfois un dipôle de disconnections composé de deux disconnections non symétriques l'une de l'autre. En particulier, il est possible que certaines disconnections aient une densité atomique plus grande que l'autre disconnection du dipôle. L'exemple de la disconnection $\vec{b}_3$ le long du joint de macle $\{11\bar{2}2\}$ est proposé en figure 4.3. Les disconnections constituant un dipôle asymétrique sont notées $\vec{b}_h^+$ pour la plus dense, $\vec{b}_h^-$ pour l'autre, et la notation $\vec{b}_h$ est réservée aux disconnections d'un dipôle symétrique.

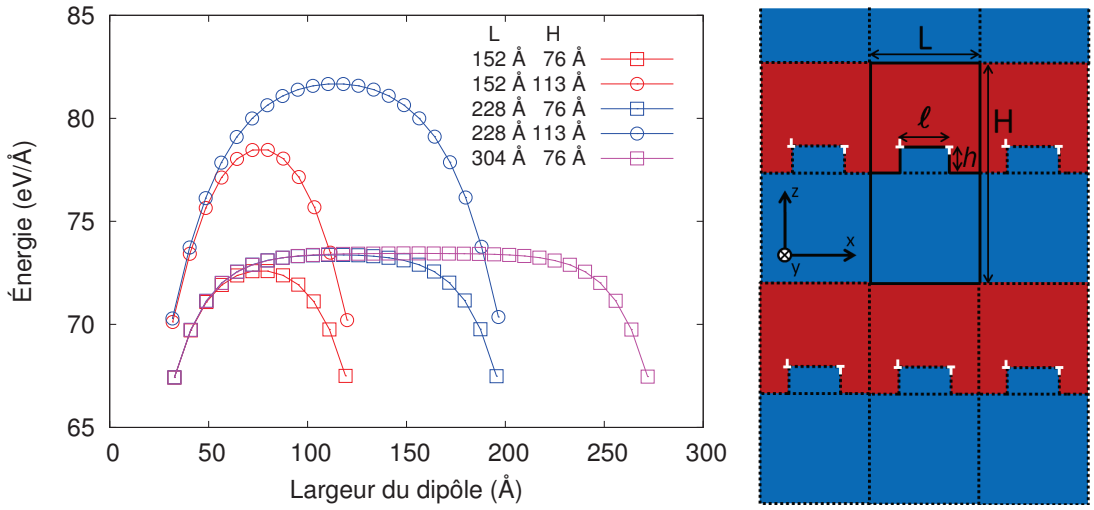
Les différentes disconnections présentées dans le tableau 4.1 ont été stabilisées avec le potentiel empirique. Seule la disconnection $\vec{b}_1$ de la macle $\{11\bar{2}1\}$, identifiée sur les

diagrammes dichromatiques, n'est pas stable. L'introduction d'une telle disconnection de hauteur $h = 1$ conduit, après relaxation, à la formation d'un dipôle de disconnections de hauteur $h = 1/2$. Ce résultat est identique à celui obtenu par Serra *et al.* [122, 123]. De plus, lors de la relaxation d'une telle disconnection, un mélange le long de la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$ est observé. Ce mélange a pour norme $\pm\sqrt{3}/12$, le signe variant entre les deux atomes non équivalents de la structure hexagonale compacte [62, 83, 117].

1.3 Énergie de formation de dipôles de disconnections

L'énergie de formation E^{form} du dipôle de disconnections est définie comme l'énergie qu'il a fallu apporter au système pour créer le dipôle de disconnections à partir d'un joint de macle parfait. Pour la calculer, nous faisons la différence entre l'énergie d'une boîte de simulation contenant deux plans de macle et le dipôle de disconnections sur l'un de ces plans, E^{disco}, et celle d'une boîte équivalente ne contenant que les deux plans de macle, E^{macle}, chacune des deux boîtes étant relaxée pour que les contraintes soient nulles à l'intérieur de la boîte. Cette énergie est divisée par la profondeur des boîtes, P, dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$. L'énergie de formation d'un dipôle de disconnections ainsi définie est une énergie par unité de longueur :

$$E^{\text{form}} = \frac{E^{\text{disco}} - E^{\text{macle}}}{P} \tag{4.1}$$



(a) Énergie de formation

(b) Dipôles de disconnections et ses images périodiques

FIGURE 4.4 – Énergie de formation du dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$ en fonction des dimensions de la cellule de simulation et de la largeur du dipôle.

L'énergie de formation (fig. 4.4) varie avec la largeur du dipôle, mais également avec les dimensions de la boîte de simulation. Cet effet n'est pas dû à une interaction entre

TABLE 4.1 – Définition des paramètres cristallographiques pour les disconnections stables dans le zirconium. Les quatre systèmes sont définis par leur plan de macle K_1, la direction du cisaillement expérimental $\vec{\eta}_1$, et leurs vecteurs ligne $\vec{\zeta}$ orthogonaux au plan de cisaillement. d_{K_1} est la distance entre deux plans K_1. Les vecteurs de Burgers sont décomposés en une composante coin b_e et une composante vis b_s, respectivement le long de $\vec{\eta}_1$ et $\vec{\zeta}$. Le signe de la composante coin est donné pour le ratio axial $\gamma = 1,598$ du zirconium obtenu en potentiel empirique et toutes les distances de ce tableau sont normalisées par le paramètre de maille $a = 3,234$ Å. Les propriétés énergétiques des disconnections sont aussi définies : l'énergie de cœur E^{coeur}, le préfacteur élastique k, le rayon de cœur r_c, définis dans l'équation 4.7 ainsi que l'énergie de migration, E^{mig}, et la contrainte de Peierls, τ_P.

$\vec{b}_h$	b_e	b_s	$\|\|\vec{b}_h\|\|$	E^{coeur} (meV Å^{-1})	k (meV Å^{-3})	r_c/h	E^{mig} (meV Å^{-1})	τ_P (GPa)
$K_1=\{10\bar{1}1\}$; $d_{K_1}=\frac{\sqrt{3}\gamma}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$; $\vec{\eta}_1=[10\bar{1}\bar{2}]$; $\vec{\zeta}=[\bar{1}2\bar{1}0]$;								
$\vec{b}_1$	$\frac{3}{\sqrt{4\gamma^2+3}} > 0$	0	0,826	-87	742	0,5	10	0,30
$\vec{b}_2$	$\frac{9-4\gamma^2}{2\sqrt{4\gamma^2+3}} < 0$	$\pm\frac{1}{2}$	0,529	-4	544	0,28	6	0,17
$\vec{b}_{3e}^{-/+}$	$\frac{2(3-2\gamma^2)}{\sqrt{4\gamma^2+3}} < 0$	0	1,08	236	742	0,5	120 / 208	0,21 / $> 0,21$
$\vec{b}_{3m}^{-/+}$	$\frac{15-4\gamma^2}{2\sqrt{4\gamma^2+3}} > 0$	$\pm\frac{1}{2}$	0,826	289	648	0,37	25 / 20	$> 0,39$ / 0,39
$\vec{b}_4$	$\frac{9-4\gamma^2}{\sqrt{4\gamma^2+3}} < 0$	0	0,334	117	742	0,5	116	> 2
$K_1=\{11\bar{2}2\}$; $d_{K_1}=\frac{\gamma}{2\sqrt{\gamma^2+1}}$; $\vec{\eta}_1=[11\bar{2}\bar{3}]$; $\vec{\zeta}=[\bar{1}100]$;								
$\vec{b}_1$	$\frac{1}{\sqrt{\gamma^2+1}} > 0$	0	0,529	-74	750	0,5	0,2	0,02
$\vec{b}_3$	$\frac{2-\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+1}} < 0$	0	0,294	119	750	0,5	22	1,87
$\vec{b}_3^{-/+}$	$\frac{2-\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+1}} < 0$	0	0,294	237	750	0,5	40 / 10	$> 1,47$ / 1,47
$\vec{b}_4$	$\frac{3-\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+1}} > 0$	0	0,238	254	750	0,5	32	1,82
$\vec{b}_4^{-/+}$	$\frac{3-\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+1}} > 0$	0	0,238	250	750	0,5	22 / 14	2,38 / $> 2,38$
$K_1=\{10\bar{1}2\}$; $d_{K_1}=\frac{\sqrt{3}\gamma}{2\sqrt{3+\gamma^2}}$; $\vec{\eta}_1=[10\bar{1}\bar{1}]$; $\vec{\zeta}=[\bar{1}2\bar{1}0]$;								
$\vec{b}_2$	$\frac{3-\gamma^2}{\sqrt{3+\gamma^2}} > 0$	0	0,189	5	753	0,5	2	0,15
$K_1=\{11\bar{2}1\}$; $d_{K_1}=\frac{\gamma}{\sqrt{4\gamma^2+1}}$; $\vec{\eta}_1=[11\bar{2}\bar{6}]$; $\vec{\zeta}=[\bar{1}100]$;								
$\vec{b}_{1/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{4\gamma^2+1}} > 0$	0	0,149	-25	758	0,5	$< 0,1$	$< 0,01$

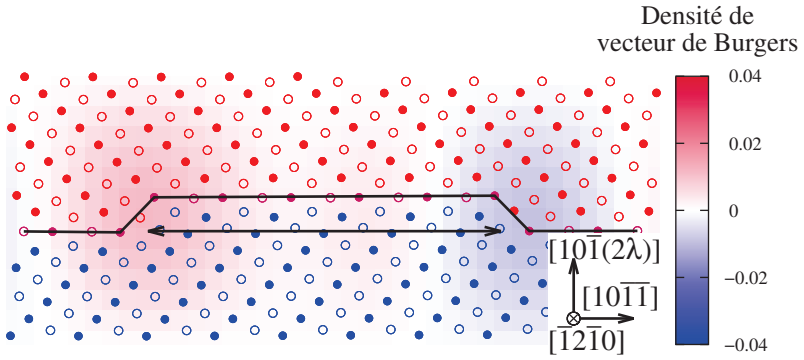


FIGURE 4.5 – Tenseur de Nye d'un dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$ avec les dimensions $\ell = 39$ Å, $L = 378$ Å et $H = 450$ Å.

les cœurs des disconnections puisqu'il est observé sur le tenseur de Nye (fig. 4.5) que, même aux plus petites largeurs de disconnections, les densités de vecteur de Burgers ne se recouvrent pas. Ce sont en fait les champs élastiques des disconnections qui interagissent entre eux. La variation de l'énergie avec les dimensions de la cellule de simulation a pour origine l'interaction élastique des disconnections avec chacune de leurs images périodiques (fig. 4.4(b)). Si la largeur ℓ du dipôle est plus grande que la hauteur H de la boîte de simulation, on peut observer que l'énergie de formation ne varie plus (4.4(a)). Atteindre ce palier ne signifie pas cependant que les disconnections du dipôle sont isolées, puisque à la même largeur de dipôle et dans des boîtes de simulation plus grandes, l'énergie de formation a varié. Ce palier est en réalité dû à l'écrantage des interactions entre dislocations dans la direction x, par les dislocations dans la direction z.

2 Partition de l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections

Les variations d'énergie observées pour la formation d'un dipôle de disconnections à l'échelle atomique (fig. 4.4) sont de nature élastique. Il est alors possible d'écrire l'énergie de formation comme la somme d'une énergie de cœur, E^{coeur}, intrinsèque à chaque disconnection étudiée, et d'une énergie élastique, E^{elas}, variant avec la largeur du dipôle et les dimensions de la boîte de simulation :

$$E^{\text{form}}(\ell, L, H) = 2E^{\text{coeur}} + E^{\text{elas}}(\ell, L, H). \tag{4.2}$$

Dans le cas où les deux disconnections du dipôle sont symétriques l'une de l'autre, l'énergie de cœur est la même pour les deux disconnections du dipôle et le facteur 2 de l'équation 4.2 est justifié. Dans le cas d'un dipôle asymétrique, constitué d'une disconnection $\vec{b}_h^+$ et d'une $\vec{b}_h^-$, nous définissons l'énergie de cœur comme la moyenne des énergies de cœur des deux disconnections $\vec{b}_h^+$ et $\vec{b}_h^-$. Cette convention permet de garder une définition univoque de l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections se formant par glissement simple.

Dans une première partie, nous réalisons, pour extraire l'énergie de cœur des disconnections, un couplage entre nos simulations à l'échelle atomique et la théorie élastique. Une fois en mesure d'extraire l'énergie de cœur des disconnections, à partir de simulations à l'échelle atomique, nous écrivons dans une seconde partie, l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections isolé.

2.1 Couplages entre simulations atomiques et élasticité pour le calcul de l'énergie élastique

Nous proposons dans les paragraphes suivants, d'évaluer l'énergie élastique via deux modèles différents. Le premier est un modèle analytique qui n'est valide que dans le cas où la dimension H de la cellule est grande devant toutes les autres dimensions de notre problème. Le second modèle est une approche numérique plus générale, reposant sur la résolution numérique d'un problème élastique où la disconnection est considérée comme une inclusion d'Eshelby.

2.1.1 Énergie élastique d'un arrangement 1D-périodique de disconnections

Le dipôle de disconnections et ses images périodiques forment un réseau périodique de dipôles de dislocations de largeur ℓ et de période L dans la direction x, et un arrangement de murs de dislocations de période H dans la direction z. Si la hauteur H est très grande devant L, l'écrantage se fait via les images dans la direction x uniquement et l'on peut négliger les images suivant z pour le calcul de l'énergie élastique. Dans la direction x, les dislocations ont un vecteur de Burgers qui alterne entre $\vec{b}$ et $-\vec{b}$. Leur énergie élastique peut s'écrire dès que ℓ est plus grand que h [50] :

$$E^{\text{elas}} = \frac{1}{4\pi} b_i K_{ij} b_j \ln\left(\frac{\ell}{r_{\text{c}}}\right), \tag{4.3}$$

où b_i, b_j sont les vecteurs de Burgers des dislocations du dipôle, K_{ij} est le tenseur d'interaction pour le milieu élastique biphasé [35] et r_{c} le rayon de cœur. Chacune des dislocations a un vecteur de Burgers $+b$ ou $-b$ et le tenseur K_{ij} varie avec les constantes élastiques du matériau et le caractère de la dislocation. On peut simplifier en écrivant $b_i K_{ij} b_j = kb^2$ si les dislocations ont des vecteurs de Burgers de signes opposés et $-kb^2$ s'ils sont de même signe. L'énergie élastique entre les dislocations de la boîte de simulation et les images périodiques est la somme des termes d'interaction suivants :

1. Entre la dislocation de vecteur $+\vec{b}$ et les images de vecteurs $+\vec{b}$ distantes de $|nL|$;
2. Entre la dislocation de vecteur $+\vec{b}$ et les images de vecteurs $-\vec{b}$ distantes de $|\ell + nL|$;
3. Entre la dislocation de vecteur $-\vec{b}$ et les images de vecteurs $-\vec{b}$ distantes de $|nL|$;
4. Entre la dislocation de vecteur $-\vec{b}$ et les images de vecteurs $+\vec{b}$ distantes de $|nL - \ell|$.

En réalisant cette somme sur chacune des images, c'est-à-dire pour $n \neq 0$ allant de $-\infty$ à $+\infty$, et en ajoutant l'énergie élastique du dipôle initial, nous obtenons l'énergie

élastique E_L^{elas} de l'arrangement 1D-périodique de dislocations :

$$E_L^{\text{elas}} = \frac{1}{4\pi} k b^2 \ln\left(\frac{\ell}{r_c}\right) - \frac{1}{4\pi} k b^2 \sum_{n\neq 0} \left[\ln\left(\frac{|nL|}{r_c}\right) - \ln\left(\frac{|\ell + nL|}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{|nL|}{r_c}\right) - \ln\left(\frac{|nL - \ell|}{r_c}\right)\right]. \tag{4.4}$$

En réécrivant les valeurs absolues et en regroupant les sommes, nous obtenons :

$$E_L^{\text{elas}} = \frac{1}{4\pi} k b^2 \ln\left(\frac{\ell}{r_c}\right) + \frac{1}{4\pi} k b^2 \sum_{n\geq 1} \left[\ln\left(\frac{|nL + \ell|}{nL}\right) + \ln\left(\frac{|nL - \ell|}{nL}\right)\right]. \tag{4.5}$$

La résolution de cette série donne l'énergie élastique de l'arrangement, qui, combinée avec l'équation 4.2, donne l'énergie de formation de l'arrangement 1D-périodique de dislocations :

$$E_L^{\text{form}} = 2E^{\text{coeur}} + \frac{1}{4\pi} k b^2 \ln\left[\frac{L}{\pi r_c} \sin\left(\frac{\ell \pi}{L}\right)\right]. \tag{4.6}$$

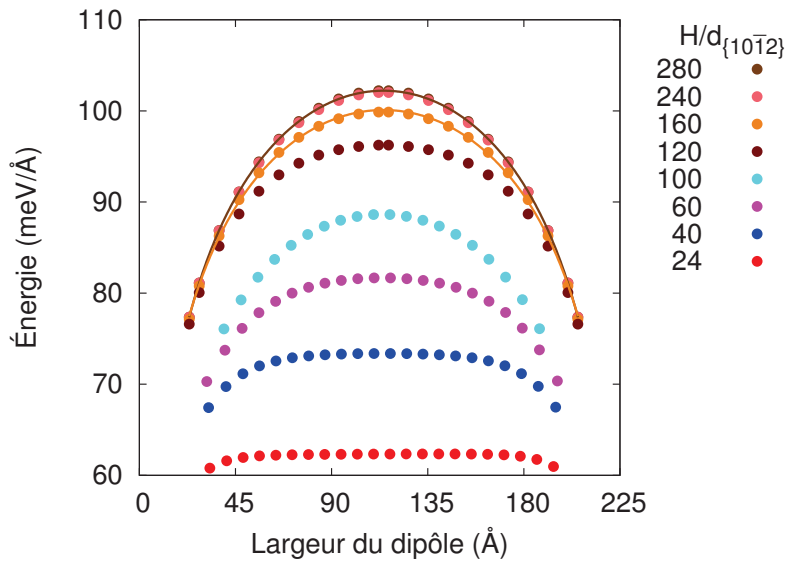


FIGURE 4.6 – Énergie de formation du dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$ en fonction de sa largeur pour des boîtes de simulation de plusieurs hauteurs. Les lignes correspondent au modèle analytique (éq. 4.6) dont les variables E^{coeur} et k ont été ajustées numériquement. Les simulations correspondent à une boîte de largeur L = 228,6 Å.

Si l'hypothèse $H \gg L$ est vérifiée, ce modèle élastique permet de reproduire les résultats obtenus par les simulations atomiques (fig. 4.6) par ajustement numérique de l'énergie de cœur et du préfacteur élastique une fois le rayon de cœur fixé. Dans l'exemple donné de la macle $\{10\bar{1}2\}$, et en choisissant $r_c = 5$ Å, nous obtenons $E^{\text{coeur}} = 22$ meV Å^{-1} et $k = 725$ meV Å^{-3}, pour la plus grande taille de boîte étudiée ($H/d_{\{10\bar{1}2\}} = 280$), qui coïncident avec les valeurs que nous obtenons par la suite. Cependant, ce modèle ne

dépendant pas de H, si le modèle est ajusté sur des résultats obtenus pour une autre taille de boîte ($H/d_{\{10\bar{1}2\}} = 160$), les valeurs des paramètres varient $E^{\text{coeur}} = 24$ meV Å^{-1}, et $k = 660$ meV Å^{-3}.

Un modèle équivalent aurait pu être écrit pour l'autre cas extrême, $L \gg H$, mais l'énergie élastique du cas général, H et L quelconques, ne présente pas de formule analytique. Puisque l'objectif final est de réaliser des calculs *ab initio* dans lesquels les boîtes de simulation sont les plus petites possibles, et donc vérifiant a priori $H \approx L$, nous proposons dans le paragraphe suivant une approche numérique permettant de calculer l'énergie élastique des dipôles de disconnections pour n'importe quelle taille de boîte.

2.1.2 Inclusion d'Eshelby

Nous réalisons un calcul élastique exact reposant sur un modèle d'inclusion d'Eshelby permettant de prendre en compte l'inhomogénéité et l'anisotropie élastique, quelle que soit la taille de boîte.

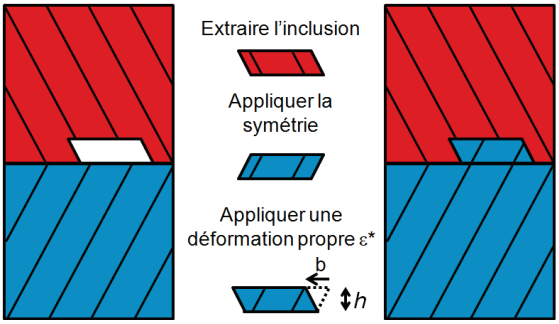


FIGURE 4.7 – Modèle d'inclusion utilisé pour calculer l'énergie élastique introduite par le dipôle de disconnections.

Le cristal est défini comme un milieu composé de deux phases différentes, l'une correspondant au cristal parent, l'autre à la partie maclée. Le dipôle de disconnections $\vec{b}_h$ de longueur ℓ est modélisé par une inclusion d'Eshelby [91] de même longueur ℓ et de hauteur h, subissant une déformation propre $\varepsilon^\star = b/2h$. Cette déformation correspond à celle que doit subir l'inclusion pour pouvoir être réinsérée après avoir subi l'opération de symétrie correspondant au maclage (fig. 4.7). L'énergie élastique stockée dans le cristal, après relaxation de l'état initial, se calcule grâce à l'approche proposée par Moulinec et Suquet [90] s'appuyant sur la transformée de Fourier (FFT) et prenant en compte l'hétérogénéité et l'anisotropie élastique ainsi que les conditions aux limites périodiques. Pour effectuer ce calcul, nous avons utilisé le code développé par Maeva Cottura.

L'application de cette méthode à la disconnection $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$ est illustrée en figure 4.8. L'énergie élastique suit les mêmes variations avec la largeur du dipôle que l'énergie totale, et cela à chacune des tailles de boîte étudiées. Si l'on retranche l'énergie élastique de l'énergie totale, nous obtenons une énergie de cœur intrinsèque aux disconnections, ne variant pas de plus de 2 meV Å^{-1}. Ces résultats confirment la validité de la partition de l'énergie de formation (éq. 4.2) en une énergie de cœur et une

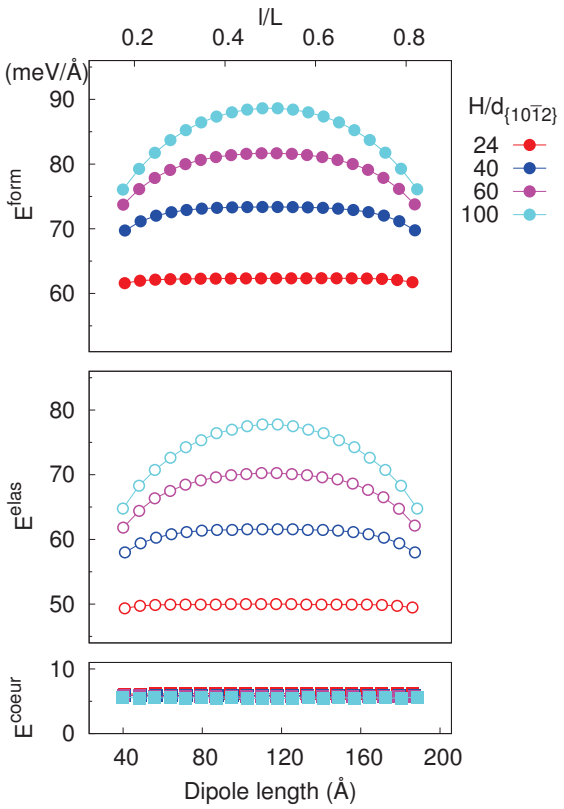


FIGURE 4.8 – Énergie de formation, E^{form}, d'un dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$, et sa décomposition en énergie élastique, E^{elas}, et énergie de cœur, E^{coeur} (éq. 4.2), pour différentes hauteurs H et différentes largeurs ℓ du dipôle. Les simulations correspondent à des boîtes de largeur $L = 228,6$ Å.

énergie élastique. Les résultats obtenus pour toutes les disconnections stables dans le zirconium sont regroupés dans le tableau 4.1. Le calcul élastique conduit, pour certaines disconnections, à des énergies élastiques plus grandes que les énergies totales obtenues par simulation à l'échelle atomique. La différence des deux donne alors des énergies de cœur négatives. Ceci provient du fait que la partition en un terme de cœur et un terme élastique de l'énergie de formation est arbitraire, reposant en particulier sur le choix d'un rayon de cœur. Malgré ces énergies de cœur négatives, les énergies de formation sont bien toujours positives.

2.2 Énergie élastique d'un dipôle de disconnections isolé

Nous avons validé la partition de l'énergie de formation en une contribution élastique et une contribution de cœur, et nous en avons déduit l'énergie de cœur des disconnections. Nous pouvons à présent calculer l'énergie de formation d'un dipôle isolé, s'affranchissant ainsi des conditions aux limites périodiques inhérentes aux simulations atomiques. Pour cela, nous estimons tout d'abord l'énergie élastique d'un dipôle isolé en réalisant le calcul d'inclusion d'Eshelby avec une inclusion bien plus petite que les dimensions de la cellule périodique. Nous nous assurons de la convergence avec la taille des boîtes pour vérifier que l'énergie élastique ainsi obtenue est indépendante des dimensions de la simulation.

On peut écrire l'énergie élastique d'un dipôle de disconnections de manière identique à celle d'un dipôle de dislocations isolé :

$$E^{\mathrm{elas}}(\ell) = \frac{1}{4\pi} k b^2 \ln\left(\frac{\ell}{r_{\mathrm{c}}}\right), \tag{4.7}$$

où k est un facteur élastique, b la norme du vecteur de Burgers, ℓ la largeur du dipôle et r_{c} un rayon de cœur.

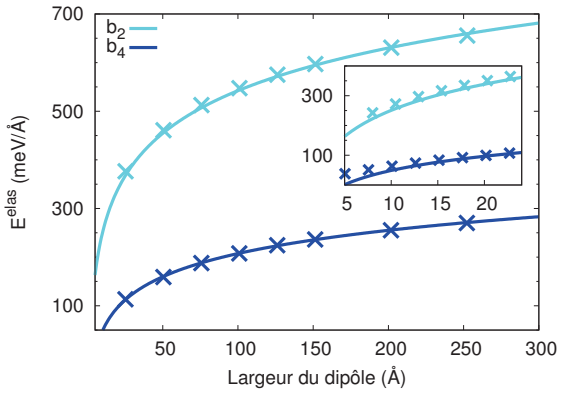
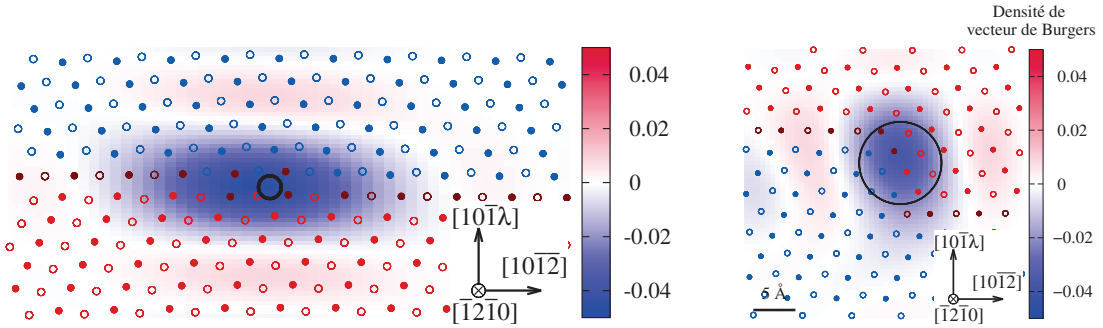


FIGURE 4.9 – Comparaison entre le modèle analytique proposé pour l'énergie élastique (éq. 4.7) et les résultats obtenus par la méthode d'inclusion d'Eshelby pour les disconnections $\vec{b}_2$ et $\vec{b}_4$ de la macle $\{10\bar{1}1\}$. Les calculs d'inclusion ont été faits avec une boîte de simulation pour laquelle $L = H = 1260$ Å.

La figure 4.9 montre l'accord obtenu entre le modèle analytique donné en équation 4.7, pour lequel k et r_c ont été déterminés par ajustement numérique, et les résultats des calculs élastiques FFT pour les disconnections $\vec{b}_2$ et $\vec{b}_4$ de la macle $\{10\bar{1}1\}$. Le modèle analytique permet de bien reproduire les résultats de la modélisation dès que la taille du dipôle dépasse 10 Å. Les écarts aux petites tailles de boîte s'expliquent par la non prise en compte dans le modèle analytique (éq. 4.7) de la hauteur h des disconnections. L'inclusion d'Eshelby tient explicitement compte de cette hauteur alors que le modèle analytique considère un cisaillement localisé. Dès lors que la largeur des dipôles dépasse leur hauteur, le modèle analytique et le calcul FFT prédisent bien la même énergie élastique. Les coefficients k et r_c obtenus, pour chacun des dipôles de disconnections, par ajustement du modèle analytique (éq. 4.7) sur les calculs FFT, sont rassemblés dans le tableau 4.1. Le préfacteur élastique k ne dépend que des constantes élastiques et du caractère de la disconnection [35]. k est plus grand pour les disconnections de caractère coin que pour celles ayant une composante vis, en accord avec la théorie élastique des dislocations. Il varie légèrement entre les disconnections de différents systèmes de maclage, témoignant d'une faible dépendance vis-à-vis de l'orientation du cristal. Le rayon de cœur, r_c, est obtenu également dans l'ajustement numérique (fig. 4.9). Il se trouve être égal à la moitié de la hauteur h de la disconnection dans le cas d'une disconnection coin, et est plus petit dans le cas de l'orientation vis. Cette définition du rayon de cœur l'amène à être parfois plus petit que l'étalement réel de la disconnection tel que nous pouvons le déduire des tenseurs de Nye (fig. 4.10).



(a) Disconnection $\vec{b}_1$ (b) Disconnection $\vec{b}_4$

FIGURE 4.10 – Tenseurs de Nye obtenus pour les disconnections (a) $\vec{b}_1$ et (b) $\vec{b}_4$ de la macle $\{10\bar{1}1\}$. Le cercle au centre des figures a pour rayon la valeur r_c obtenue par l'ajustement numérique du modèle analytique (éq. 4.7).

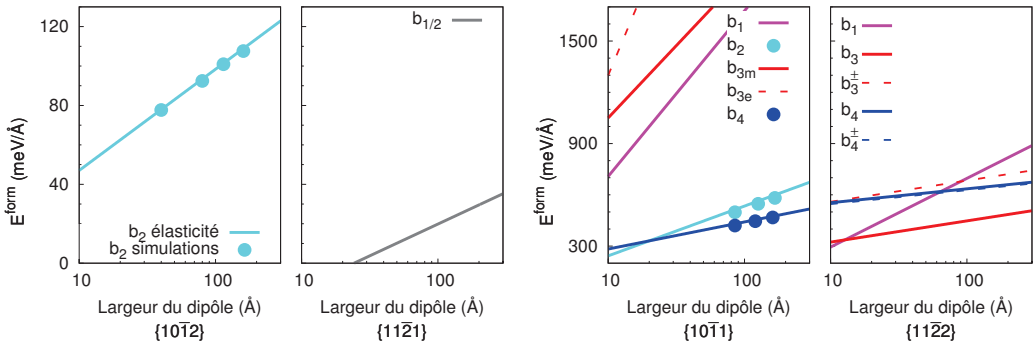
La figure 4.10 présente, pour deux disconnections de la macle $\{10\bar{1}1\}$, une comparaison entre la structure des disconnections et le cylindre de rayon r_c déterminé par ajustement numérique. Dans le cas de la disconnection $\vec{b}_1$ (fig. 4.10(a)), le rayon de cœur est bien plus petit que l'étalement réel de la disconnection et l'énergie de cœur est alors largement négative (-87 meV Å^{-1}). Dans le cas où la disconnection est de plus grande hauteur (fig. 4.10(b)), le rayon de cœur est également plus grand et le cercle de rayon r_c

contient la majorité de la densité de vecteur de Burgers.

2.3 Énergie de formation du dipôle isolé

En ajoutant l'énergie élastique du dipôle isolé à l'énergie de cœur, extraite des simulations à l'échelle atomique, nous pouvons écrire l'énergie de formation d'un dipôle isolé par combinaison des équations 4.2 et 4.7 :

$$E^{\text{form}} = 2E^{\text{coeur}} + \frac{1}{4\pi} k b^2 \ln\left(\frac{\ell}{r_c}\right). \tag{4.8}$$



(a) Macles de tension (b) Macles de compression

FIGURE 4.11 – Énergies de formation des dipôles de disconnections isolés. Les résultats obtenus avec le modèle analytique (lignes) sont comparés à des simulations atomiques de tailles suffisamment grandes pour que le dipôle soit isolé (points). Les simulations atomiques sont réalisées avec (a) $L = 3048$ Å et $H = 1519$ Å et (b) $L = 2350$ Å et $H = 1575$ Å.

Puisque le potentiel empirique permet d'avoir accès à des tailles de boîte suffisantes pour que les dipôles de disconnections ne soient plus en interaction avec leurs images périodiques, de telles simulations ont été réalisées afin de valider le modèle analytique (fig. 4.11).

La figure 4.11 montre également que le dipôle isolé ayant la plus basse énergie de formation n'est pas toujours celui de plus petit vecteur de Burgers. Bien que l'énergie élastique, qui varie avec b^2, favorise toujours les disconnections de plus petits vecteurs de Burgers pour des tailles de dipôles très grandes, des dipôles de plus grands vecteurs de Burgers peuvent être plus stables sur un domaine de largeur donné si leurs énergies de cœur sont plus petites. C'est en particulier le cas des disconnections $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_3$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$. La disconnection de hauteur $h = 1$ atteint assez vite un coût énergétique élevé du fait de son grand vecteur de Burgers, mais la disconnection $\vec{b}_3$ reste plus stable que celle de hauteur $h = 4$ jusqu'à des largeurs de dipôles de l'ordre de 10^6 Å. Si l'on compare les disconnections de vecteurs de Burgers $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$, toutes les deux ont une orientation coin, et leurs vecteurs de Burgers sont donc colinéaires à la direction de

cisaillement observée expérimentalement $\vec{\eta}_1 = \langle 11\overline{23} \rangle$ [99, 112, 113]. Cependant, puisque les signes de $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$ sont opposés, la disconnection $\vec{b}_3$ propage les macles du système $\{11\overline{2}2\}$ en compression, alors que $\vec{b}_4$ les propage en tension. L'énergie de formation, plus basse pour la disconnection $\vec{b}_3$, est alors en accord avec le fait que le mode $\{11\overline{2}2\}$ soit bien actif en compression [112, 113]. De plus, l'intensité du cisaillement transmis par la disconnection $\vec{b}_3$ est $s = -b_3/3d_{\{11\overline{2}2\}} = 0,231$. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale $s = 0,225$ rapportée par Rapperport *et al.* [112, 113], ce qui renforce l'idée que les disconnections $\vec{b}_3$ sont effectivement responsables de l'épaississement des macles $\{11\overline{2}2\}$.

Pour la macle $\{10\overline{1}1\}$, la disconnection $\vec{b}_4$ est la plus stable pour des distances plus grandes que 20 Å. Cette disconnection a un vecteur de Burgers purement coin dans la direction $\langle 10\overline{12} \rangle$ qui correspond à celle du cisaillement expérimental [26, 152]. De plus, $\vec{b}_4$ a bien une composante négative le long de la direction $\vec{\eta}_1$ et correspond donc à une activation lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$, ainsi qu'observé expérimentalement [112]. Enfin, le cisaillement $s = -b_4/4d_{\{10\overline{1}1\}} = 0,109$ est très proche du cisaillement expérimental 0,104 estimé dans le zirconium [113]. Pour des tailles inférieures à 20 Å cependant, le dipôle de disconnections $\vec{b}_2$ a une énergie plus faible. Cette disconnection ayant une composante le long de la direction vis, elle ne peut pas correspondre au système de maclage observé expérimentalement [26, 98, 152] pour lequel $\vec{\eta}_1 = [10\overline{12}]$. Ainsi que mentionné par Serra *et al.* [123], cette disconnection correspondrait à autre mode de maclage $\{10\overline{1}1\}$, non observé expérimentalement [26]. On peut noter que la superposition de deux disconnections $\vec{b}_2$ de composantes vis opposées correspond exactement à une disconnection $\vec{b}_4$. Il n'est alors pas exclu que les disconnections $\vec{b}_2$ soient stables pour les plus petites tailles de dipôles et se regroupent par paires pour des tailles supérieures à quelques dizaines d'ångströms. Wang *et al.* [141] font intervenir la dissociation de la disconnection $\vec{b}_4$ en deux disconnections $\vec{b}_2$ dans les mécanismes de migration qu'ils proposent, et sur lesquels nous reviendrons dans le prochain chapitre.

Pour la disconnection de hauteur $h = 1/2$ de la macle $\{11\overline{2}1\}$, notre modèle prédit des énergies négatives pour les dipôles de disconnections de petites largeurs, $\ell < 25$ Å. Ce comportement n'est pas physique et illustre les limites de notre modélisation. Cependant, le cœur de ces disconnections étant particulièrement étalé dans nos simulations, à l'instar des observations de Serra *et al.* [123], on ne peut pas considérer, à de si petites distances, que les disconnections interagissent seulement via leur champ élastique. Il n'a d'ailleurs pas été possible de stabiliser des dipôles de disconnections isolés dont la largeur était inférieure à 30 Å.

Pour la macle $\{10\overline{1}2\}$, la disconnection de hauteur $h = 2$ a bien un vecteur de Burgers avec une composante positive le long de $\vec{\eta}_1$ compatible avec l'observation expérimentale de ce système en tension [152]. De plus, la comparaison entre le cisaillement théorique $s = b_2/2d_{\{10\overline{1}2\}} = 0,161$ et celui relevé expérimentalement par Sokurskii et Protsenko $s = 0,173$ [126] conforte l'idée que la disconnection $\vec{b}_2$ est responsable de la croissance des macles $\{10\overline{1}2\}$.

Enfin, si les macles de tension sont comparées à celles de compression, nous obtenons que l'énergie de formation de la disconnection la plus stable est plus basse pour les

systèmes de tension que pour les systèmes de compression. Ceci est dû à l'énergie de cœur particulièrement basse des disconnections des deux systèmes de tension. Ce résultat peut être rapproché du comportement rapporté par Beyerlein et Tomé [12] qui affirment qu'après le glissement prismatique, les macles de tension sont un système de déformation simple à activer.

3 Disconnections de caractère vis

Dans les simulations réalisées jusqu'ici, nous nous sommes intéressés à l'énergie de formation d'une ligne infinie de disconnections dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$. Le modèle élastique permet de calculer l'énergie élastique de géométries de disconnections plus complexes, en particulier de boucles de disconnections correspondant aux germes conduisant à la croissance des macles. Pour pouvoir calculer l'énergie de formation de telles géométries, il faut également savoir comment l'énergie de cœur varie avec le caractère de la disconnection. Nous simulons dans cette partie les disconnections dont l'énergie de formation obtenue est parmi les plus basses, mais avec un vecteur ligne $\vec{\zeta}$ orienté le long de $\vec{\eta}_1$. Cette étude offre un premier point de comparaison pour quantifier la variation de l'énergie de cœur avec le caractère de la disconnection.

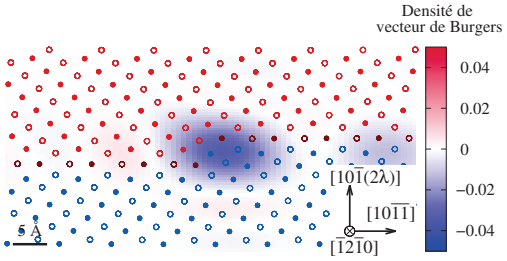
3.1 Structures des disconnections

Les structures atomiques des disconnections obtenues en potentiel empirique dans une orientation vis sont présentées en figure 4.12. Les tenseurs de Nye des disconnections du système $\{11\bar{2}1\}$ n'ont pas été obtenus parce que les déplacements sont petits et la densité de vecteur de Burgers n'apparaît alors alors pas distinctement. Pour chacune des disconnections des systèmes $\{10\bar{1}2\}$ et $\{11\bar{2}2\}$, l'étalement est plus important dans le cas de la disconnection de caractère vis que dans celui de caractère coin. Dans le cas du système $\{10\bar{1}1\}$, la disconnection $\vec{b}_2$ a une composante vis qui lui donne un caractère de 19°, très proche de celui d'une disconnection vis quand $\vec{\zeta}$ est orthogonal à $\vec{\eta}_1$. Malgré son caractère différent de celui des autres disconnections étudiées, l'étalement de cette disconnection est toujours moins grand lorsque la ligne de disconnection est orientée dans la direction de $\vec{\eta}_1$ plutôt que perpendiculairement.

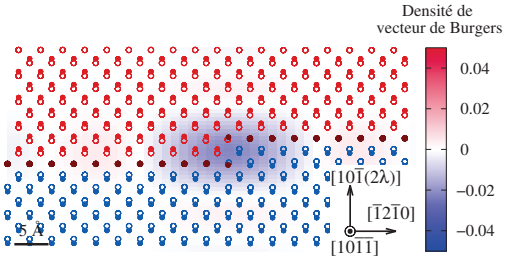
Les disconnections qui présentent deux cœurs différents donnent dans cette orientation un seul dipôle symétrique, et seul le dipôle de disconnections $\vec{b}_4$ du système $\{10\bar{1}1\}$ est asymétrique dans cette orientation. Les deux disconnections différentes sont présentées sur la figure 4.13.

3.2 Comparaison des énergies de formation en fonction de l'orientation

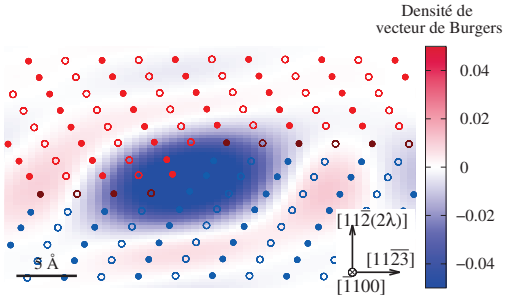
Puisque nous avons réussi à stabiliser les disconnections vis en potentiel empirique, leurs énergies de cœur ont pu être extraites, et les énergies de formation de dipôles de disconnections isolés ont pu être calculées dans cette nouvelle orientation. La figure 4.14 illustre les différences entre les énergies de formation de dipôles de disconnections isolés dans les deux orientations étudiées.



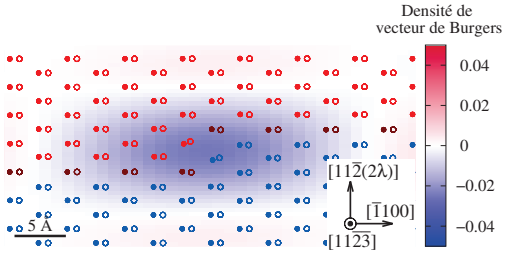
(a) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ coin



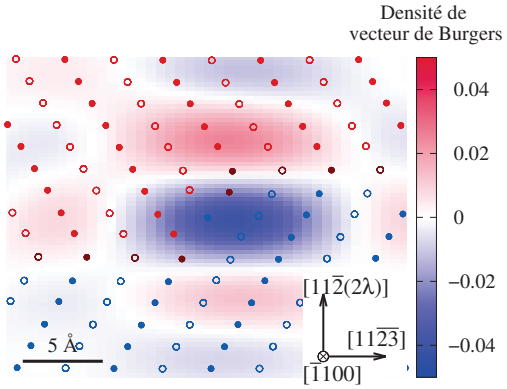
(b) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ vis



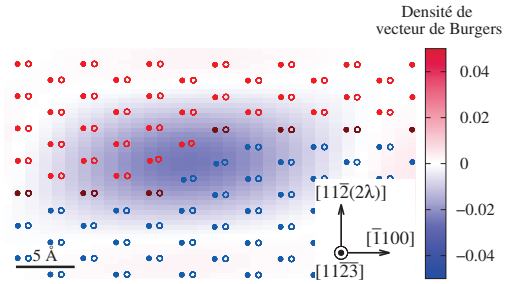
(c) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ coin



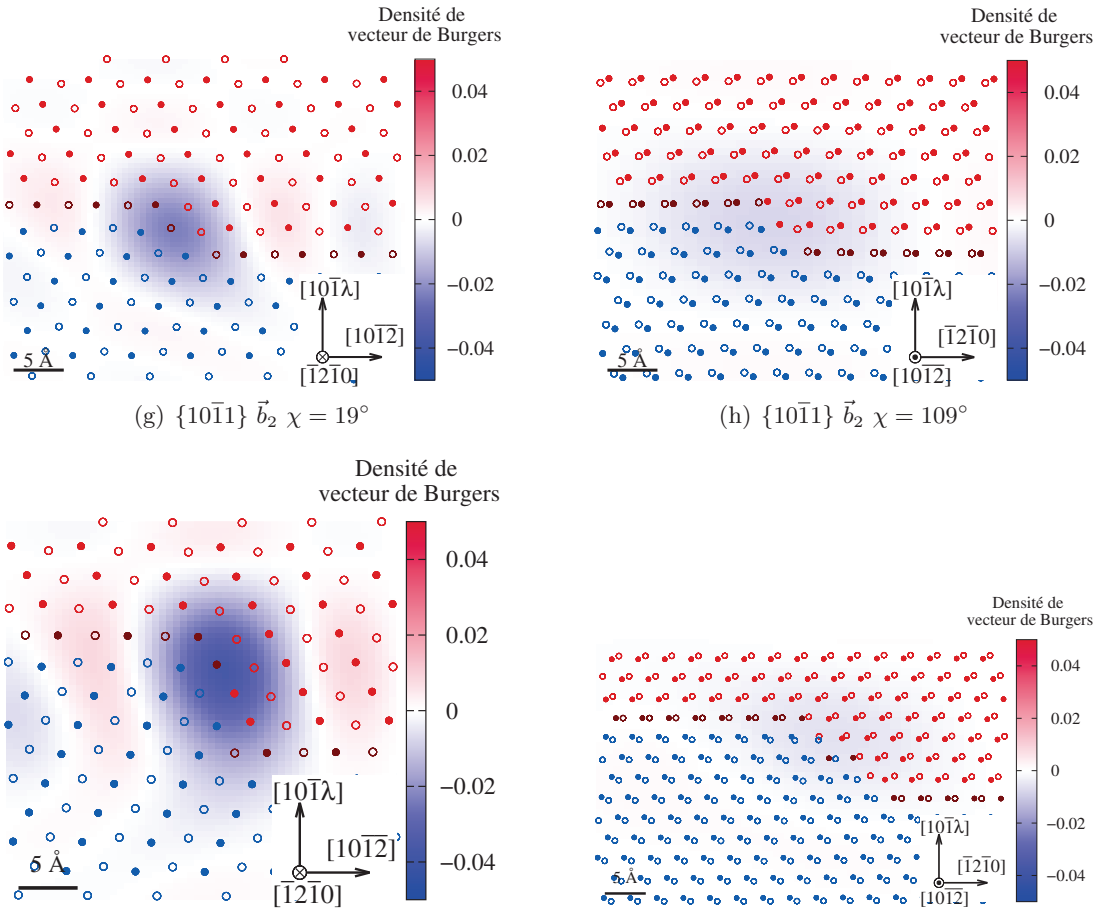
(d) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ vis



(e) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_4$ coin



(f) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_4$ vis



(g) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ $\chi = 19°$

(h) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ $\chi = 109°$

(i) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ coin

(j) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ vis

FIGURE 4.12 – Structures et tenseurs de Nye des disconnections dans leurs deux orientations étudiées.

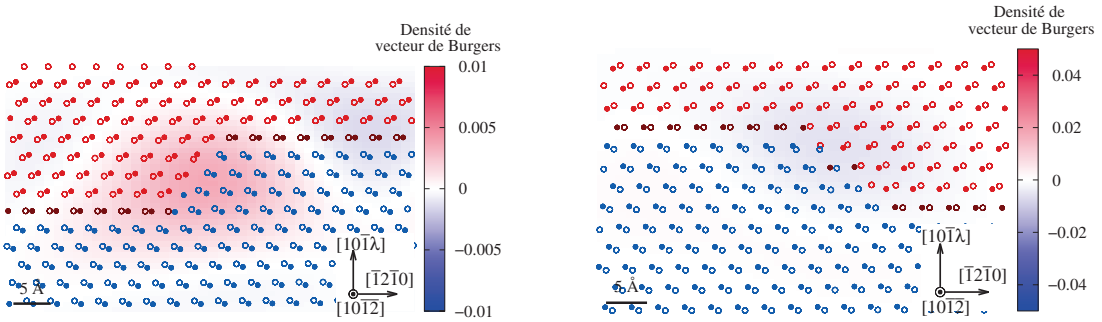
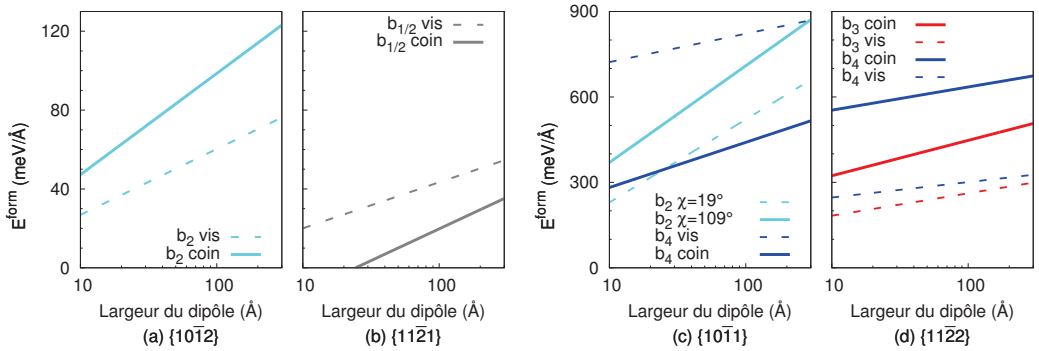


FIGURE 4.13 – Structures et tenseurs de Nye des deux disconnections vis $\vec{b}_4$ asymétriques de la macle $\{10\bar{1}1\}$.



(a) Macles de tension (b) Macles de compression

FIGURE 4.14 – Comparaison entre les orientations vis et coin des disconnections d'énergies de formation les plus basses.

De manière générale, nous observons que l'énergie élastique est toujours plus faible pour les disconnections vis que pour les disconnections coin, la pente des énergies de formation étant moins élevée, ce qui est en accord avec la théorie élastique des dislocations [50]. Par contre, il n'y a pas de comportement systématique sur les variations de l'énergie de cœur avec le caractère des disconnections. Les énergies de cœur sont en effet moins grandes pour les disconnections vis pour les systèmes $\{10\bar{1}2\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ tandis qu'elle sont plus grandes pour les disconnections des macles $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}1\}$.

Pour les systèmes de macles de tension, il y a une compétition entre deux disconnections. Pour la macle $\{11\bar{2}2\}$, la compétition entre les disconnections de caractère vis présente le même ordre de stabilité que la compétition entre les dipôles de disconnections coin. À savoir, la disconnection $\vec{b}_3$, bien qu'ayant un vecteur de Burgers plus grand que $\vec{b}_4$, reste plus stable pour des largeurs de dipôles allant jusqu'à 5000 Å.

La compétition entre les dipôles de disconnections est plus sensible à l'orientation des disconnections dans le système de maclage $\{10\bar{1}1\}$. La disconnection $\vec{b}_2$ avait déjà, dans l'orientation traitée précédemment, une composante vis importante lui donnant un caractère χ de 19°. L'orientation avec $\vec{\zeta}$ colinéaire à $\vec{\eta}_1$ correspond à une disconnection de caractère 109°, proche d'une orientation coin. La différence d'énergie entre les deux orientations de la disconnection $\vec{b}_2$ est de l'ordre de 100 meV Å^{-1} pour les largeurs de dipôles allant jusqu'à 300 Å, le dipôle de disconnections vis ayant une énergie plus basse que les disconnections coin. La disconnection $\vec{b}_4$ a, quant à elle, une énergie qui varie très largement entre les deux orientations considérées, avec une plus grande stabilité des disconnections de caractère coin. Cependant, dans son orientation vis, nous n'avons pas été en mesure de stabiliser un dipôle de disconnections symétrique, alors que le dipôle de disconnections coin était symétrique. Cette asymétrie est peut être à l'origine de l'énergie de cœur particulièrement élevée du dipôle de disconnections, comme c'est le cas pour le dipôle de disconnections coin $\vec{b}_3^{\pm}$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$ (tab. 4.1).

Dans son orientation asymétrique présentée en figure 4.13, nous pouvons voir la toute première étape d'une décomposition de la disconnection $\vec{b}_4$ en deux disconnections de hauteur $h = 2$. Les atomes au centre de la disconnection de droite ont en effet un environnement correspondant à celui qu'ils auraient dans le plan de macle, ce qui fait penser à une décomposition en deux disconnections $\vec{b}_2$ superposées. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur cette décomposition, potentiellement nécessaire à la mobilité des disconnections $\vec{b}_4$ [141].

3.3 Énergie de cœur en fonction de l'orientation

Nous avons travaillé jusqu'ici avec le rayon de cœur obtenu par ajustement du modèle analytique pour l'énergie élastique du dipôle isolé (éq. 4.7). Nous avons vu que ce rayon de cœur varie avec la hauteur et le caractère de la disconnection. Une variation de rayon de cœur correspond à une nouvelle partition de l'énergie de formation entre énergie élastique et énergie de cœur. Nous pouvons en effet écrire deux énergies de cœur différentes, selon qu'elles sont définies avec r_c ou r'_c comme rayon de cœur, liées entre elles par la relation :

$$E_{r'_\mathrm{c}}^{\mathrm{coeur}} = E_{r_\mathrm{c}}^{\mathrm{coeur}} + \frac{1}{8\pi} k b^2 \ln\left(\frac{r'_\mathrm{c}}{r_\mathrm{c}}\right). \tag{4.9}$$

Nous proposons plusieurs conventions pour comparer entre elles les énergies de cœur. La première est de fixer arbitrairement un rayon de cœur, la deuxième de choisir le rayon de cœur r_c pour chaque orientation de sorte que $E_{vis}^{coeur} = E_{coin}^{coeur}$ et la troisième est de comparer les rayons de cœur r_c pour les deux orientations de sorte que $E^{coeur} = 0$.

TABLE 4.2 – Énergies de cœur, en meV Å^{-1}, et rayons de cœur, en Å, obtenus pour les disconnections stables dans le zirconium pour chacun des modèles proposés.

		$r_c = 5$Å		$E_{vis}^{coeur} = E_{coin}^{coeur}$		$E^{coeur} = 0$	
K_1	$\vec{b}$	E_{coin}^{coeur}	E_{vis}^{coeur}	r_c	E^{coeur}	r_c^{coin}	r_c^{vis}
$\{10\bar{1}2\}$	$\vec{b}_2$	15,9	8,4	0,23	-5	0,38	0,49
$\{11\bar{2}1\}$	$\vec{b}_{1/2}$	24,0	6,5	$2,8.10^3$	59	0,57	0,01
$\{10\bar{1}1\}$	$\vec{b}_2$	77,6	127,1	0,013	-225	0,45	0,27
	$\vec{b}_4$	117,5	365,0	$3,8.10^8$	782	0,05	<0,01
$\{11\bar{2}2\}$	$\vec{b}_3$	142,9	79,6	0,003	30	0,01	0,01
	$\vec{b}_4$	264,5	115,3	<0,001	180	<0,01	<0,01

La disconnection la plus stable d'un système de maclage donné (fig. 4.14) est également celle de plus basse énergie de cœur, lorsque l'on impose $r_c = 5$ Å (tab. 4.2). La différence de stabilité entre deux disconnections d'un système mais d'orientations différentes est d'autant plus marquée que la différence entre les énergies de cœur est grande. Ceci signifie qu'aux largeurs de dipôles considérées sur la figure 4.14, les contributions élastiques ne permettent pas de compenser les différences d'énergies de cœur.

La convention proposant de choisir les rayons de cœur r_c tels que $E_{vis}^{coeur} = E_{coin}^{coeur}$ équivaut à choisir pour r_c la largeur à laquelle un dipôle de disconnections vis a la même énergie qu'un dipôle de disconnections coin. Ceci conduit à des rayons de cœur qui varient très fortement d'un système à un autre, avec des valeurs de r_c qui atteignent des valeurs trop importantes par rapport à la signification d'un rayon de cœur, c'est-à-dire le rayon du cylindre autour du cœur de la dislocation que l'élasticité linéaire ne permet pas de décrire. Néanmoins, cette convention permet d'intégrer très facilement dans un modèle élastique les variations de l'énergie de formation avec le caractère de la disconnection puisque l'intégralité de ces variations se retrouvent dans les variations du paramètre k avec l'orientation de la disconnection.

La troisième convention définissant le rayon de cœur comme celui pour lequel l'énergie de cœur est nulle définit la largeur limite d'un dipôle de disconnections en dessous de laquelle le modèle élastique n'a pas de sens. On peut vérifier que les largeurs de dipôles considérées ici sont toutes supérieures aux rayons de cœur obtenus avec cette convention. Pour cette convention, nous remarquons d'importantes variations entre systèmes de maclage et parfois même au sein d'un système de maclage entre deux orientations différentes. Cette convention permet de ne considérer que des variations d'énergie élastique entre deux dipôles de disconnections, mais r_c varie à présent avec l'orientation de

la disconnection, ce qui n'était pas le cas dans les deux conventions précédentes.

Le choix d'une convention plutôt qu'une autre ne change pas l'énergie de formation, puisque chaque convention ne fait que proposer une partition spécifique entre énergie de cœur et énergie élastique. Chacune des trois conventions permet une implémentation plus ou moins facile des variations de l'énergie de cœur avec l'orientation de la disconnection dans un modèle élastique. Selon l'utilisation que l'on veut faire de l'énergie de formation, il faut choisir une des conventions étudiées et se souvenir des hypothèses qu'elle implique afin de vérifier qu'elles sont bien respectées.

4 Modélisations *ab initio*

Nous sommes parvenus à stabiliser des disconnections en potentiel empirique, et nous avons su en déterminer l'énergie de cœur, en dépit de la petitesse des boîtes. Ainsi, nous pouvons maintenant adopter la même démarche sur la base de calculs *ab initio*. Nous comparons dans un premier paragraphe les résultats obtenus pour la structure des disconnections en *ab initio* et en potentiel empirique pour le zirconium, puis nous comparons entre eux le zirconium, le titane et le magnésium. L'orientation des disconnections a un effet sur leurs énergies de formation, et il serait en théorie nécessaire d'étudier la variation de cette dernière avec l'orientation. Nous n'avons cependant pas été en mesure de stabiliser, dans des boites de simulation aux dimensions adaptées à l'*ab initio*, des dipôles de disconnections dont la ligne était orientée dans la même direction que $\vec{\eta}_1$. Ceci ne nous empêche pas de comparer les résultats obtenus pour les disconnections dont les vecteurs ligne sont orthogonaux à $\vec{\zeta}$.

4.1 Zirconium : comparaison entre potentiel empirique et *ab initio*

L'approche *ab initio* est plus coûteuse en temps de calcul, c'est pourquoi la taille des systèmes considérés doit être plus petite qu'en potentiel empirique. L'ordre de grandeur des cellules de calcul pour l'*ab initio* est d'une centaine d'ångströms le long de la direction $\vec{\eta}_1$ et d'une cinquantaine dans la direction perpendiculaire au plan de macle, soit quelques centaines d'atomes tout au plus. Nous avons restreint l'étude *ab initio* aux disconnections ayant les énergies de formation les plus basses en potentiel empirique. La largeur du dipôle dans une cellule *ab initio* est toujours égale à la moitié de la largeur de la boîte, ce qui permet de stabiliser les disconnections par symétrie.

De plus, seuls les dipôles de disconnections symétriques ont pu être stabilisés dans des boîtes *ab initio*. Le dipôle de disconnections symétrique est le plus stable en potentiel empirique pour la disconnection $\vec{b}_3$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$. Pour la disconnection $\vec{b}_4$ de ce même système de maclage, bien que le dipôle symétrique ne soit pas le plus stable, il a une énergie de formation seulement 3 meV Å^{-1} plus élevée que celle du dipôle asymétrique $\vec{b}_4^{\pm}$.

La disconnection $\vec{b}_{1/2}$ du système $\{11\bar{2}1\}$ est particulièrement mobile et de contrainte de Peierls très faible, ainsi que nous le verrons dans le prochain chapitre. Il est alors difficile d'introduire un dipôle de disconnections $\vec{b}_{1/2}$ dans une boîte de petites dimensions. La contrainte résiduelle, après relaxation des vecteurs de périodicité (éq. 2.5), suffit pour que les disconnections soient mobiles. Pour que l'introduction des disconnections ne génère

aucune contrainte résiduelle, nous introduisons un dipôle de disconnections sur chacun des plans de macle de la boîte de simulation. Dans ces conditions, il y a exactement autant de phase parent que de phase maclée et il n'est pas nécessaire de modifier la boîte de simulation pour annuler les contraintes résiduelles. De cette manière, nous avons stabilisé les dipôles de disconnections $\vec{b}_{1/2}$ des macles $\{11\bar{2}1\}$ et nous avons pu vérifier en potentiel empirique que l'énergie de cœur obtenue dans cette configuration est bien la même que celle que l'on obtient lorsqu'il n'y a qu'un dipôle de disconnections par boîte de simulation.

4.1.1 Différences entre structures

La figure 4.15 compare les différentes structures de disconnections obtenues en *ab initio* et en potentiel empirique. La structure des disconnections prédite par chacune des deux méthodes est identique. Les tenseurs de Nye montrent une répartition de la densité de vecteur de Burgers semblable entre les deux modèles énergétiques. La densité n'est pas exactement identique, mais elle est toujours située au niveau de la discontinuité du plan de macle et la disconnection est étendue sur des distances comparables.

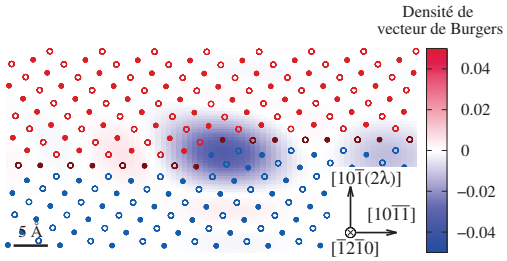
Nous n'avons pas pu extraire le tenseur de Nye des dipôles de disconnections $\vec{b}_{1/2}$ de la macle $\{11\bar{2}1\}$. Ces disconnections ont un petit vecteur de Burgers et la densité de vecteur de Burgers n'apparaît alors pas visiblement sur une telle représentation. Les structures de disconnections sont toutefois les mêmes entre *ab initio* et potentiel empirique.

4.1.2 Énergie de formation des disconnections

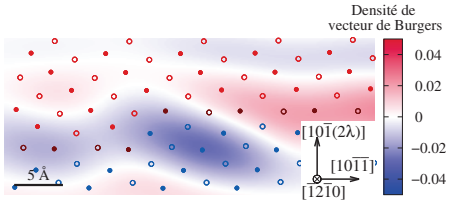
Après la comparaison des structures des disconnections, le couplage avec l'élasticité, développé pour des calculs réalisés dans des boîtes de petites tailles, a été adapté à nos résultats *ab initio*. Les constantes élastiques ont été paramétrées sur celles obtenues en *ab initio* (tab. 2.1), et l'étude *ab initio* du zirconium a été enrichie d'une étude de convergence pour la macle $\{10\bar{1}1\}$. Pour les deux disconnections de ce système de maclage, nous avons réalisé des calculs dans des cellules de deux tailles différentes pour étudier l'effet éventuel de la taille de boîte sur l'énergie de cœur. Les cellules sont de 29 Å × 49 Å puis 41 Å × 49 Å pour la disconnection $\vec{b}_2$ et 35 Å × 54 Å puis 47 Å × 54 Å pour la disconnection $\vec{b}_4$. Les paramètres énergétiques extraits de notre étude *ab initio* sont regroupés dans le tableau 4.3 où l'on voit qu'une convergence de l'énergie de cœur, meilleure que 5 meV Å^{-1}, est atteinte dès les plus petites tailles de boîte.

La figure 4.16 présente les différences obtenues entre la simulation en potentiel empirique et *ab initio* pour les disconnections étudiées dans le zirconium. On y voit des différences quantitatives. Tout d'abord, pour les macles de tension, les énergies de formation des disconnections de chaque système sont plus proches en *ab initio* qu'en potentiel empirique. Le système $\{11\bar{2}1\}$ est, comme en potentiel empirique, le plus stable des deux systèmes de tension, mais l'écart énergétique entre les deux systèmes est moins marqué (fig. 4.16(b)). Ce comportement peut être expliqué par l'énergie de cœur du système $\{10\bar{1}2\}$ qui diminue en *ab initio* par rapport au potentiel empirique alors que celle de $\{11\bar{2}1\}$ augmente (tab. 4.3).

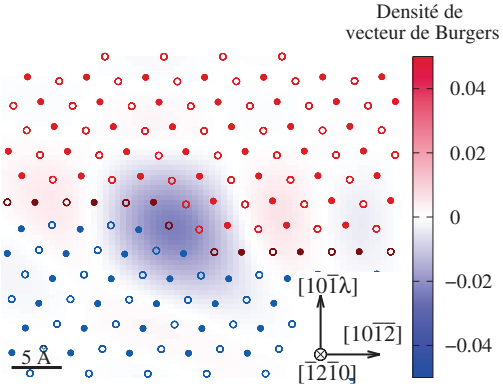
Pour les deux macles de compression, deux disconnections de vecteurs de Burgers



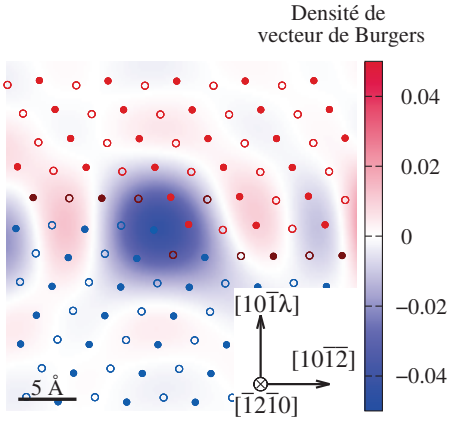
(a) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ EAM



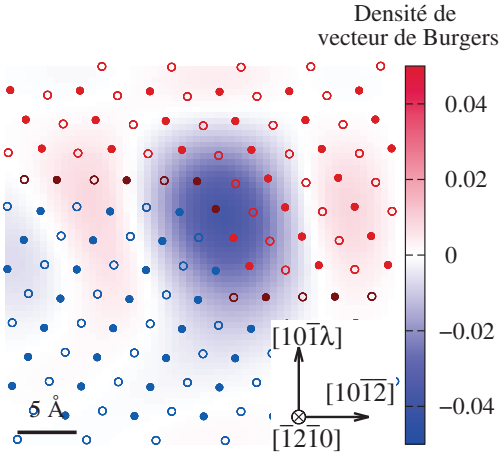
(b) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ *ab initio*



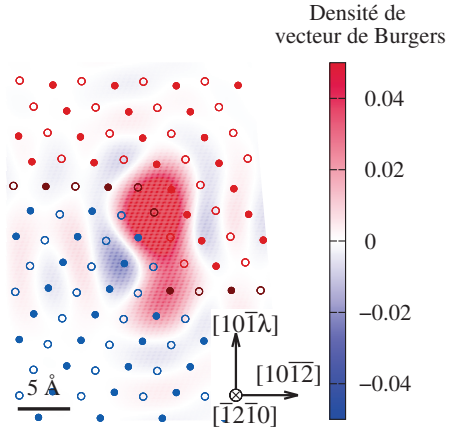
(c) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ EAM



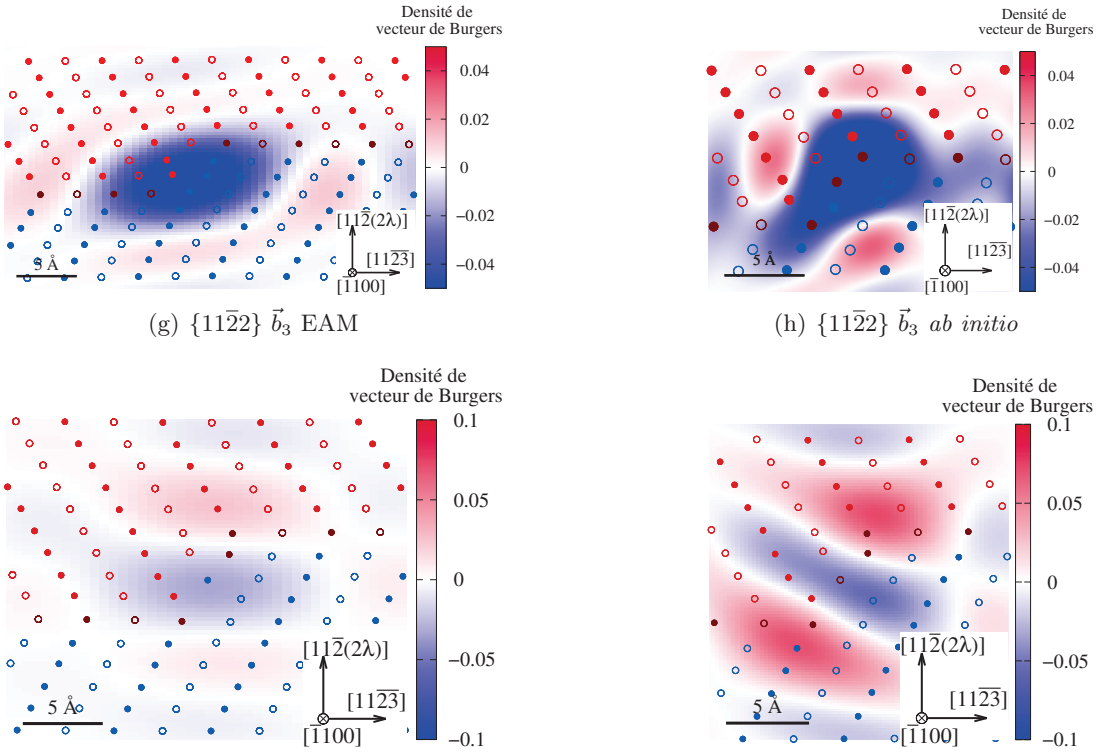
(d) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ *ab initio*



(e) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ EAM



(f) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ *ab initio*



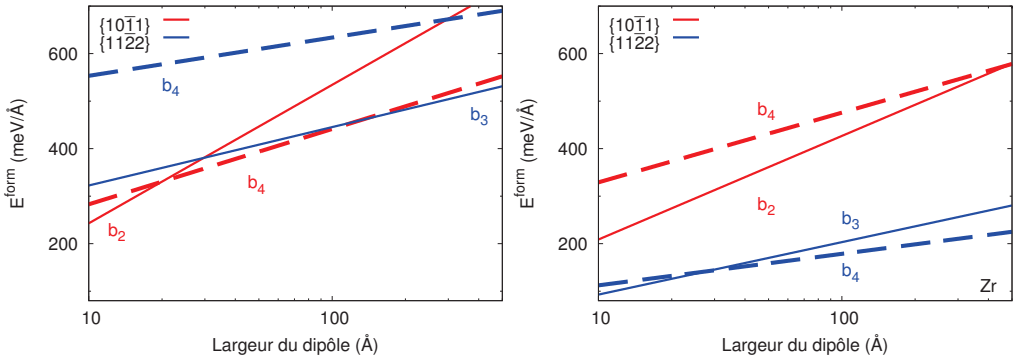
(g) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ EAM

(h) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ *ab initio*

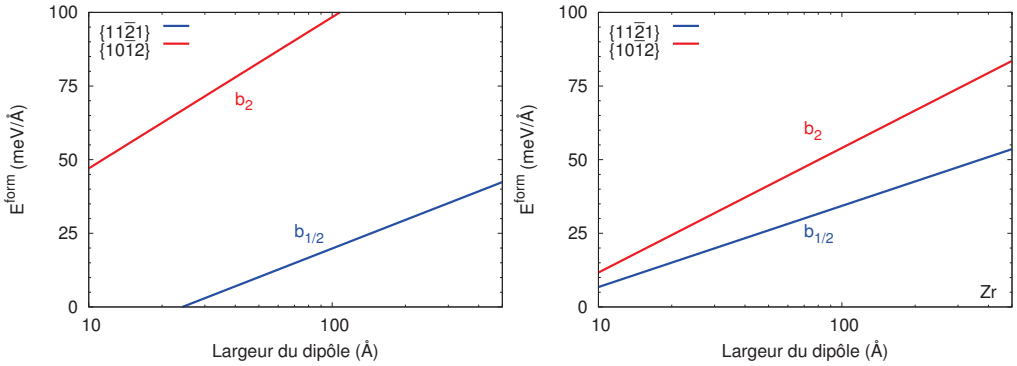
(i) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_4$ EAM

(j) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_4$ *ab initio*

FIGURE 4.15 – Structures et tenseurs de Nye des disconnections obtenues avec le potentiel empirique et en *ab initio*.



(a) Macles de compression



(b) Macles de tension

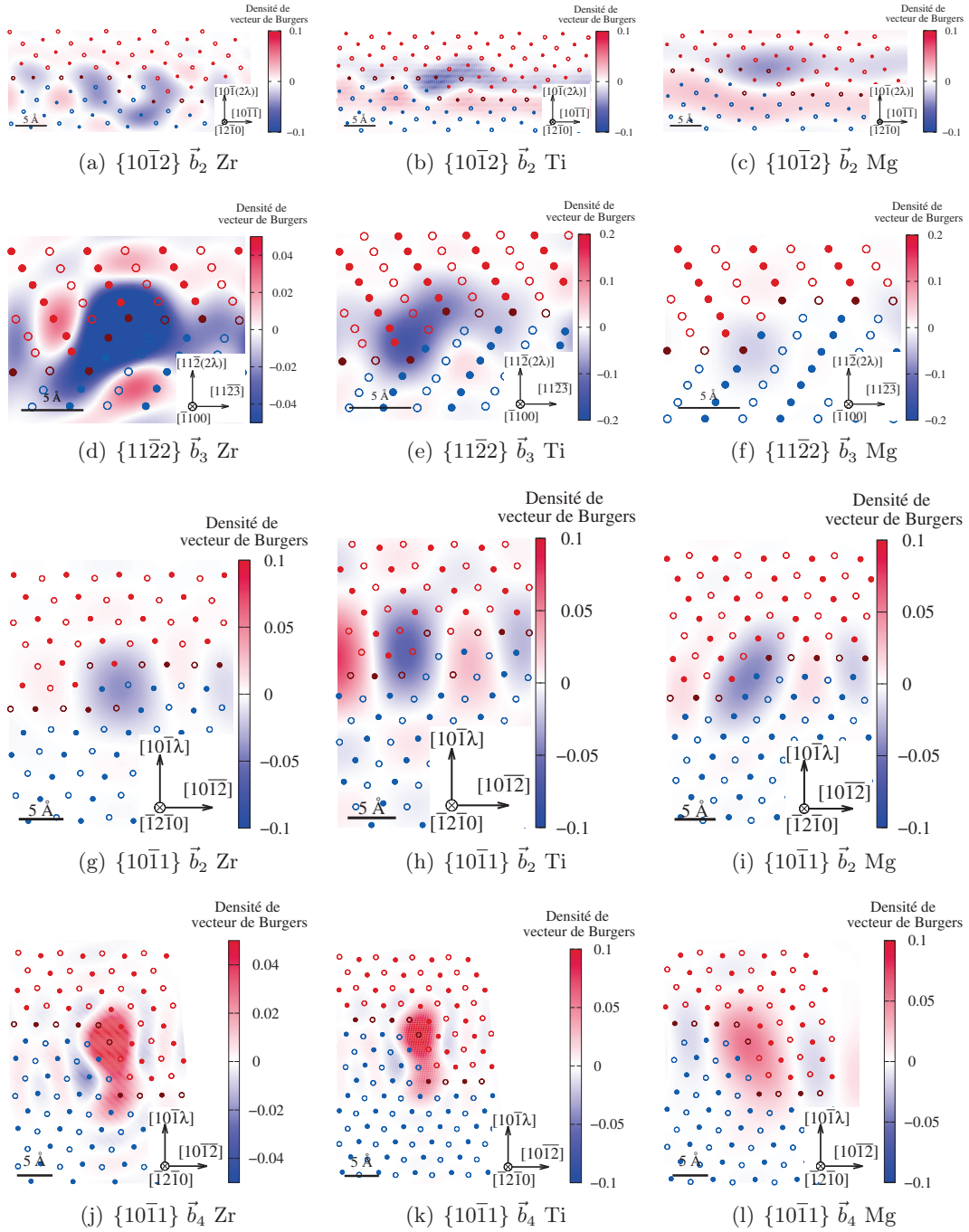
FIGURE 4.16 – Comparaison entre les énergies de formation des dipôles de disconnections des quatre systèmes de maclage, obtenues en potentiel empirique (à gauche) et en *ab initio* (à droite) pour le zirconium.

TABLE 4.3 – Paramètres énergétiques des disconnections obtenues en *ab initio*. Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues pour les tailles de boîte les plus petites.

$\vec{b}$	Zr k (meV Å^{-3})	Zr r_c/h	Zr E^{coeur} (meV Å^{-1})	Ti k (meV Å^{-3})	Ti r_c/h	Ti E^{coeur} (meV Å^{-1})	Mg k (meV Å^{-3})	Mg r_c/h	Mg E^{coeur} (meV Å^{-1})
				K$_1$={10$\bar{1}$1}					
$\vec{b}_2$	406	0,21	-2,5 (-6,5)	610	0,19	-23	276	0,21	-33,1 (-29)
$\vec{b}_4$	646	0,5	142 (139)	900	0,5	163	308	0,5	54,0 (55,1)
				K$_1$={11$\bar{2}$2}					
$\vec{b}_3$	648	0,5	8,5	900	0,5	29	303	0,5	38,5 (40,0)
$\vec{b}_4$	648	0,5	37,5		Instable		303	0,5	85,2 (82,5)
				K$_1$={10$\bar{1}$2}					
$\vec{b}_2$	644	0,5	-12,4	894	0,5	-17	322	0,5	-3,0
				K$_1$={11$\bar{2}$1}					
$\vec{b}_{1/2}$	647	0,5	-16,1	893	0,5	-17,5	306	0,5	-0,8

différents ont été étudiées. Pour le système {11$\bar{2}$2} la disconnection $\vec{b}_3$, identifiée comme responsable du maclage à l'échelle macroscopique, est la plus stable en potentiel empirique sur un large domaine de largeur. Ce n'est pas le cas en *ab initio* où la disconnection $\vec{b}_4$ est la plus stable pour des largeurs qui dépassent 30 Å. Le système {10$\bar{1}$1} pour lequel deux disconnections existent également, voit également les domaines de stabilité de ses disconnections varier entre potentiel empirique et *ab initio*. La disconnection $\vec{b}_2$ est la plus stable jusqu'à des largeurs de dipôles de 20 Å en potentiel empirique. En *ab initio*, elle est plus stable que la disconnection $\vec{b}_4$ jusqu'à des largeurs de 400 Å. Si nous comparons maintenant les systèmes de compression entre eux, nous remarquons qu'en *ab initio*, les deux disconnections du système {11$\bar{2}$2} ont des énergies de cœur bien plus faibles qu'en potentiel empirique : 8,5 meV Å^{-1} contre 119 meV Å^{-1} pour la disconnection $\vec{b}_3$ et 37,5 meV Å^{-1} contre 254 meV Å^{-1} pour la disconnection $\vec{b}_4$. Les disconnections du système {10$\bar{1}$1} ne présentent pas de telles variations d'énergie de cœur, si bien que le système {11$\bar{2}$2} devient le plus stable en *ab initio* alors que les calculs en potentiel empirique donnent des énergies relativement proches pour les deux systèmes de compression (fig. 4.16(a)).

Par le calcul *ab initio*, nous obtenons que les disconnections d'énergie de formation les plus basses sont celles du système {11$\bar{2}$1} en tension et {11$\bar{2}$2} en compression, qui sont bien les systèmes observés expérimentalement aux plus basses températures [154].



(a) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ Zr (b) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ Ti (c) $\{10\bar{1}2\}$ $\vec{b}_2$ Mg

(d) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ Zr (e) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ Ti (f) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ Mg

(g) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ Zr (h) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ Ti (i) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_2$ Mg

(j) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ Zr (k) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ Ti (l) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$ Mg

FIGURE 4.17 – Structures et tenseurs de Nye des disconnections obtenues en *ab initio* pour le zirconium, le titane et le magnésium.

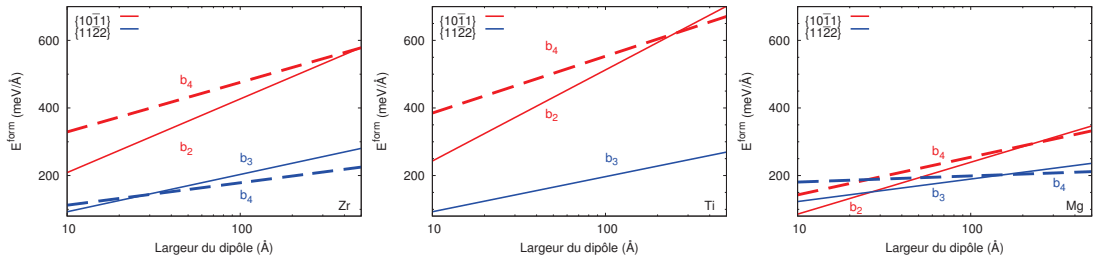
4.2 Comparaison entre zirconium, titane et magnésium

4.2.1 Structures des disconnections

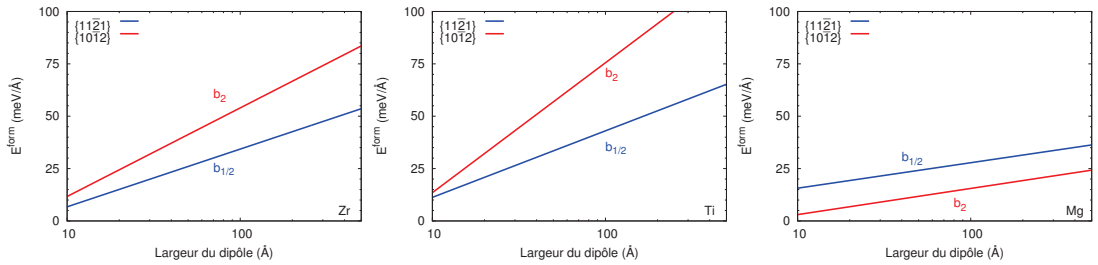
La structure des disconnections obtenues dans chacun des métaux étudiés est proposée en figure 4.17. Le zirconium et le titane offrent des structures relativement proches pour l'ensemble des disconnections étudiées avec comme seule différence le fait que la disconnection $\vec{b}_4$ du système $\{11\bar{2}2\}$ n'est pas stable dans le titane aux tailles de boîte simulées.

Entre le zirconium et le titane d'une part, et le magnésium d'autre part, les structures des disconnections sont également semblables. Les tenseurs de Nye sont parfois différents, mais ces différences ne doivent pas être surinterprétées dans la mesures où elles sont sensibles aux paramètres choisis pour l'extraction des tenseurs de Nye. On peut toutefois noter que la disconnection $\vec{b}_4$ de la macle $\{10\bar{1}1\}$ semble plus étalée dans le magnésium que dans le zirconium ou le titane. La répartition de la densité de vecteur de Burgers est beaucoup plus uniforme sur toute la hauteur de la marche dans le magnésium alors qu'elle est plus localisée au niveau des plans de macle dans le zirconium et le titane. Le tenseur de Nye de la disconnection $\vec{b}_3$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$ est également différent dans le magnésium, avec une densité de vecteur de Burgers moins concentrée que dans le zirconium et le titane.

4.2.2 Énergie de formation des disconnections



(a) Macles de compression



(b) Macles de tension

FIGURE 4.18 – Énergies de formation des différents dipôles de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium.

On peut aussi comparer l'énergie de formation des dipôles de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.3 et présentés en figure 4.18.

Les énergies de formation des disconnections suivent le même comportement et ont des énergies du même ordre de grandeur dans le titane et le zirconium. Ainsi qu'on peut le lire dans le tableau 4.3, les disconnections ont une énergie de cœur très proche dans les deux métaux, et malgré une légère différence des préfacteurs élastiques k, les dipôles de disconnections ont des énergies très proches les uns des autres. Cela va dans le même sens que les observations expérimentales citées dans notre étude bibliographique, qui concluent que zirconium et titane ont un comportement similaire quant à leur activité de maclage [41, 157]. La seule différence est que la disconnection $\vec{b}_4$ du système de $\{11\bar{2}2\}$ n'est pas stable dans le titane aux tailles de boîte considérées. Pour les macles de compression, le système $\{11\bar{2}2\}$ est le plus stable dans les deux métaux. La disconnection $\vec{b}_2$ du système $\{10\bar{1}1\}$ est plus stable que la disconnection $\vec{b}_4$ jusqu'à des dipôles de disconnections d'une largeur de 400 Å dans le zirconium et 300 Å dans le titane.

Dans le cas du magnésium en revanche, les systèmes de maclage présentent des différences par comparaison au zirconium ou au titane. On peut lire, dans le tableau 4.3, que les énergies de cœur sont différentes, et que les préfacteurs élastiques sont jusqu'à deux fois moins grands dans le magnésium que dans le zirconium ou le titane. Les disconnections du système de compression $\{10\bar{1}1\}$ ont des énergies de formation beaucoup plus basses que dans le zirconium. Ces disconnections deviennent, dans le magnésium, aussi stables que celles du système $\{11\bar{2}2\}$. Cette différence entre les énergies de formation est à rapprocher du comportement expérimental du magnésium, dans lequel seules des macles $\{10\bar{1}1\}$ sont observées en compression, alors que le système $\{11\bar{2}2\}$ est plus actif que le système $\{10\bar{1}1\}$ dans le zirconium et le titane pour des températures inférieures à 400°C [3, 4]. La compétition entre les systèmes de macles de tension est également différente entre le magnésium et le zirconium. Dans le magnésium, la disconnection $\vec{b}_2$ du système $\{10\bar{1}2\}$ a une énergie de formation légèrement moins élevée que celle de la disconnection $\vec{b}_{1/2}$ du système $\{11\bar{2}1\}$. Ce comportement, à l'inverse de celui observé dans le zirconium et le titane, est un premier élément pour expliquer la différence de comportement observée expérimentalement, qui montre une profusion de macles $\{10\bar{1}2\}$ dans le magnésium [58] alors que le système $\{11\bar{2}1\}$ s'active à basse température dans le zirconium [15].

5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons identifié et stabilisé douze disconnections pouvant apparaître le long des quatre plans de macle dans le zirconium en potentiel empirique. Nous avons partitionné l'énergie de formation de ces disconnections en une énergie élastique et une énergie de cœur. L'énergie de cœur est intrinsèque au défaut, indépendante de la boîte de simulation. L'énergie élastique contient la dépendance avec la largeur du dipôle et les conditions aux limites. Cette partition permet de définir l'énergie de formation des dipôles de disconnections isolés. Nous avons également vérifié que les paramètres, bien qu'extraits de simulations atomiques réalisées sur des boîtes de petites tailles, prédisent

des résultats cohérents avec ceux obtenus pour des tailles de boîte bien plus grandes. Pour cette raison, nous avons conclu à une extension possible de la démarche à des calculs *ab initio*.

Des disconnections de différents caractères ont été simulées en potentiel empirique. L'évolution de l'énergie de formation, et en particulier la contribution de cœur, dépend fortement du caractère de la disconnection.

Nous avons simulé en *ab initio* les disconnections d'énergie de formation les plus basses. Nous observons peu de différences structurales avec les résultats en potentiel empirique, mais les différences énergétiques sont importantes. Les systèmes de macles de compression $\{11\bar{2}2\}$ et de tension $\{11\bar{2}1\}$ sont les plus stables dans le zirconium et ils correspondent aux systèmes de maclage observés expérimentalement.

Enfin, les structures atomiques des disconnections et les énergies de formation sont semblables entre le zirconium et le titane, tandis que le magnésium a un comportement différent. Les disconnections des systèmes de maclage $\{10\bar{1}1\}$ en tension et $\{10\bar{1}2\}$ en compression sont les plus stables dans le magnésium, ce qu'il faut rapprocher de l'activation expérimentale de ces deux systèmes uniquement.

Chapitre 5

Migration de disconnections

Le mécanisme que nous étudions dans ce travail pour l'épaississement des macles est celui de formation et de migration de disconnections. L'étude de la formation de disconnections, réalisée dans le chapitre précédent, a conclu que les disconnections dont l'intensité et la direction du cisaillement sont compatibles avec les modes de maclage observés expérimentalement sont celles d'énergies de formation les plus basses. Nous proposons de nous intéresser dans cette partie à la migration des disconnections, en réalisant des calculs en potentiel empirique.

Dans une première partie, nous calculons l'énergie de migration des disconnections stables dans le zirconium. Nous déterminons pour cela les barrières énergétiques que doivent franchir les disconnections pour glisser le long du plan de macle. Dans une seconde partie, nous réalisons le calcul des contraintes de Peierls des disconnections. La contrainte de Peierls correspond à la contrainte minimale que l'on doit appliquer à une disconnection pour lui permettre de glisser de manière athermique. Elle est estimée de deux manières différentes : en déterminant par simulation atomique la contrainte minimale à appliquer sur une disconnection pour la mettre en mouvement, puis en réalisant des calculs de barrière de migration sous contrainte. Nous montrons enfin dans une troisième partie, les limites du mouvement en bloc des disconnections, en donnant les premiers éléments d'un modèle permettant de prendre en compte la germination de paires de décrochements le long d'une ligne infinie de disconnection, facilitant ainsi son glissement.

1 Migration de la disconnection en bloc

1.1 Méthodes

Nous commençons par nous intéresser à la migration d'une disconnection le long du joint de macle. Nous réalisons des calculs, grâce à la méthode NEB [46], pour quantifier la barrière énergétique que la disconnection doit franchir entre deux positions d'équilibre séparées d'une vallée de Peierls. Pour cela, nous créons deux boîtes de simulation de mêmes dimensions contenant un dipôle de disconnections sur l'un des deux plans de macle présents dans la boîte de simulation. L'une des deux boîtes contient un dipôle de disconnections d'un vecteur de périodicité plus grand dans la direction du déplacement de

la disconnection. La relaxation NEB entre ces deux états donne alors directement accès à l'énergie de migration de la disconnection qui s'est déplacée. Le chemin initial entre deux états est décomposé en 50 images obtenues par extrapolation linéaire des déplacements atomiques.

Pour déterminer les énergies de migration des disconnections en bloc, nous maintenons la dimension des cellules dans la direction perpendiculaire au déplacement suffisamment petite pour empêcher la germination de paires de décrochements. Les barrières obtenues correspondent aux barrières de migration à une dimension et constituent une borne supérieure de la barrière en trois dimensions obtenue par germination de doubles décrochements. Cette barrière est néanmoins une donnée nécessaire pour l'écriture de modèles de tension de ligne ou de modèles élastiques prédisant la formation des décrochements [65,109]. L'établissement d'une borne supérieure de l'énergie de migration suffit dans un premier temps pour notre raisonnement, et nous reviendrons sur l'effet d'une formation de décrochements à la fin de ce chapitre.

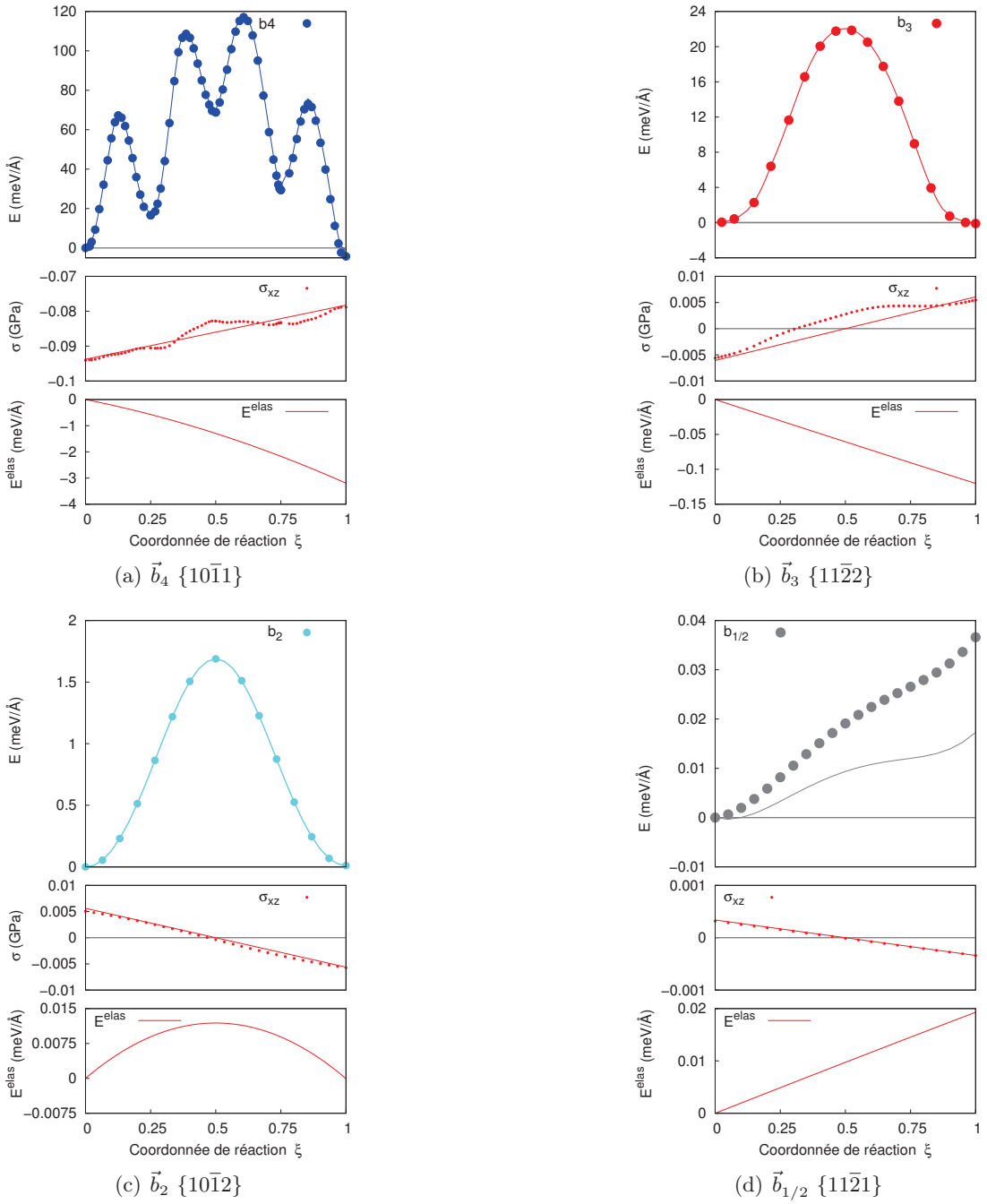
L'introduction d'un dipôle de disconnections dans une boîte de simulation nécessite des vecteurs de périodicité différents pour chaque image si l'on souhaite une contrainte constante le long du chemin de relaxation (éq. 2.5). Même s'il est théoriquement possible de réaliser des barrières NEB avec des vecteurs de périodicité qui varient le long du chemin [147,148], nous avons préféré travailler avec des vecteurs de périodicité fixes. Ils sont choisis égaux à la moyenne des vecteurs de périodicité annulant la contrainte sur les états de départ et d'arrivée. La contrainte n'est alors pas rigoureusement constante le long du chemin parcouru et l'énergie de l'état initial peut être différente de celle de l'état final. La figure 5.1 montre que de telles différences sont en général plus petites que la hauteur des barrières, mais ce n'est pas toujours le cas (fig. 5.1(d)).

Pour calculer la variation d'énergie élastique au cours de la barrière, nous couplons les résultats des simulations à l'échelle atomique avec le calcul de l'énergie élastique en FFT comme au chapitre précédent. Ce calcul nécessite tout d'abord de connaître précisément la largeur des dipôles de disconnections. La largeur d'un dipôle de disconnections est estimée pour les états initial et final, en connaissant la déformation appliquée à la boîte de simulation et la contrainte résiduelle dans chacune des boîtes.

La déformation, ε_{ij}, annulant la contrainte sur la boîte de simulation, est liée à la largeur, ℓ, du dipôle de disconnections qu'elle contient par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xz} &= \frac{b_e \ell}{2HL}, \\ \varepsilon_{yz} &= \frac{b_s \ell}{2HL}, \end{aligned} \tag{5.1}$$

où H et L sont les dimensions de la boîte de simulation. Dans le cas de nos simulations, nous imposons une déformation alors que la largeur de la disconnection varie d'une image à l'autre. On appelle ℓ_0 la largeur de la disconnection qui correspond à une contrainte nulle appliquée sur la boîte de simulation. On s'attend alors à une variation de la contrainte qui



(a) $\vec{b}_4$ $\{10\bar{1}1\}$

(b) $\vec{b}_3$ $\{11\bar{2}2\}$

(c) $\vec{b}_2$ $\{10\bar{1}2\}$

(d) $\vec{b}_{1/2}$ $\{11\bar{2}1\}$

FIGURE 5.1 – Évolution de l'énergie élastique, de la contrainte et de la barrière de migration au cours de la relaxation NEB pour différentes disconnections dans l'orientation où $\vec{\eta}_1$ est orthogonal à $\vec{\zeta}$. Les points correspondent aux résultats des simulations à l'échelle atomique, les lignes correspondent aux résultats élastiques. Dans le cas de l'énergie, la ligne est obtenue en ôtant l'énergie élastique aux résultats des simulations puis en interpolant linéairement l'énergie entre chaque image.

a la forme suivante si l'on considère le caractère coin, b_e, ou vis, b_s, des disconnections :

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} &= C_{55}\frac{b_e(\ell-\ell_0)}{HL}, \\ \sigma_{yz} &= C_{44}\frac{b_s(\ell-\ell_0)}{HL}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

La figure 5.1 montre que la variation de contrainte effectivement observée dans nos simulations à l'échelle atomique est proche de celle prédite par la théorie élastique. En particulier, la différence de contrainte entre l'état initial et l'état final est très proche de celle prédite par l'élasticité. Cependant, l'évolution de la contrainte n'est pas toujours linéaire le long du chemin, ce qui affaiblit l'hypothèse que nous faisons en considérant que la position de la disconnection varie linéairement avec la coordonnée de réaction. Au cours d'une relaxation, on peut également voir que la contrainte n'est pas toujours nulle en $\xi = 0,5$, ce qui signifie que la déformation appliquée ne correspond pas toujours à une disconnection se trouvant à mi-chemin entre son état initial et son état final.

La variation de la contrainte permet de calculer la variation d'énergie élastique associée :

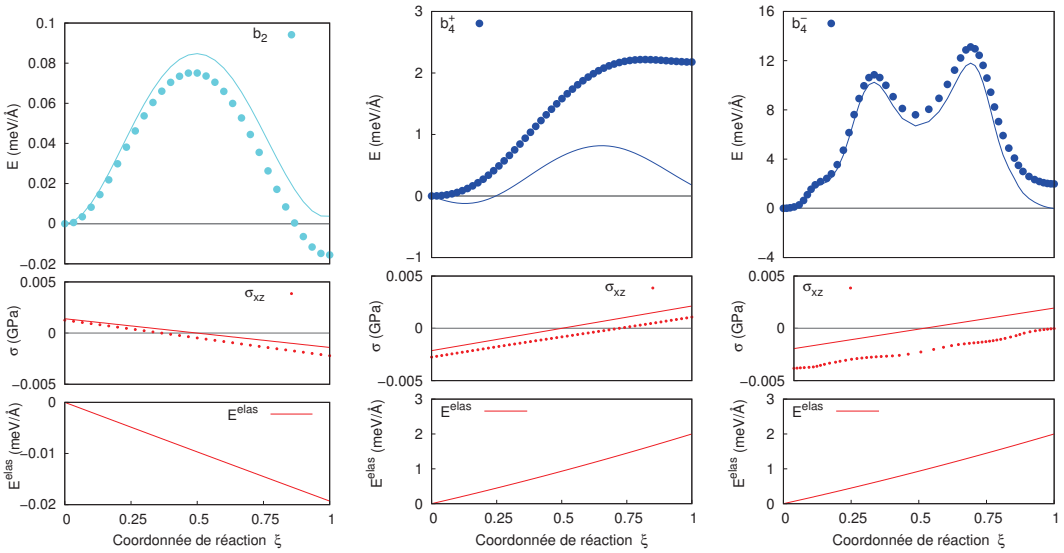
$$E^{\text{elas}} = \frac{1}{2}HL(2\varepsilon_{xz}\sigma_{xz} + 2\varepsilon_{yz}\sigma_{yz}), \tag{5.3}$$

qui devient en utilisant les expressions 5.1 et 5.2 :

$$E^{\text{elas}} = (C_{55}b_e^2 + C_{44}b_s^2)\frac{(\ell-\ell_0)^2}{2HL} \tag{5.4}$$

L'équation 5.4 justifie que l'on choisisse une variation parabolique de l'énergie élastique avec la largeur du dipôle de disconnections. Néanmoins, l'équation 5.4 ne tient pas compte des interactions élastiques entre un dipôle de disconnections et ses images périodiques. C'est pourquoi nous avons préféré déterminer la variation d'énergie élastique le long du chemin grâce à l'approche FFT développée au chapitre précédent. Nous faisons pour cela le calcul de l'énergie élastique de boîtes FFT ayant des dimensions équivalentes à nos simulations à l'échelle atomique et dans lesquelles l'inclusion a la même largeur que celle de la disconnection dans l'état initial, l'état final, ou à mi-chemin entre les deux. Nous obtenons ainsi trois valeurs de l'énergie élastique pour trois largeurs de disconnections, grâce auxquelles nous extrapolons l'énergie élastique tout au long du chemin.

La différence d'énergie entre l'état initial et l'état final qui existe parfois dans nos simulations à l'échelle atomique s'explique majoritairement par cette variation d'énergie élastique. En effet, lorsque l'énergie élastique est retranchée de la barrière obtenue, nous retrouvons un état initial et un état final égaux en énergie à la précision du calcul près. Comme le montre la figure 5.1(d) il arrive que, même après ce traitement élastique, une différence d'énergie soit observée mais cette dernière est alors très petite en valeur absolue et est diminuée par rapport à celle observée avant le traitement élastique. De même, dans le cas des disconnections pour lesquelles $\vec{\eta}_1$ est colinéaire à $\vec{\zeta}$ (fig. 5.2), il arrive que la détermination de l'énergie élastique ne soit pas suffisamment précise pour annuler la différence d'énergie.

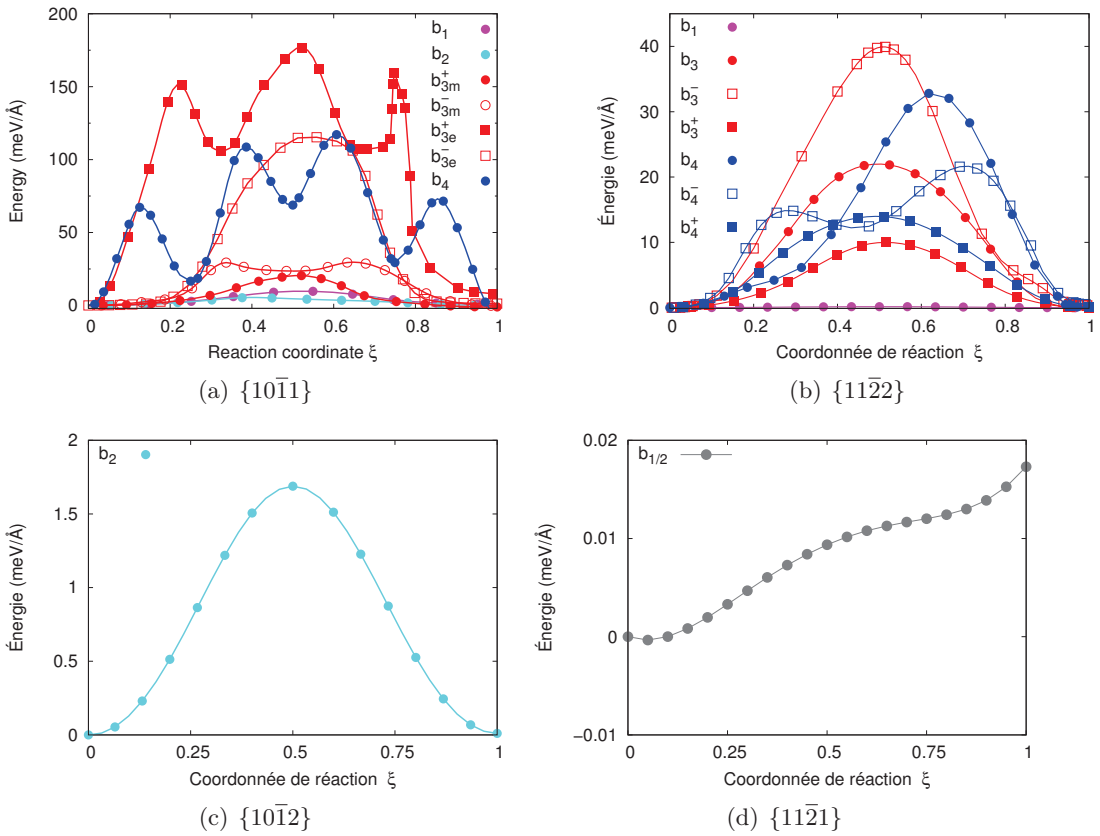


(a) $\vec{b}_2$ $\{10\bar{1}2\}$ (b) $\vec{b}_4^+$ $\{10\bar{1}1\}$ (c) $\vec{b}_4^-$ $\{10\bar{1}1\}$

FIGURE 5.2 – Évolution de l'énergie élastique, de la contrainte et de la barrière de migration au cours de la relaxation NEB pour différentes disconnections dans l'orientation où $\vec{\eta}_1$ est colinéaire à $\vec{\zeta}$. Les points correspondent aux résultats des simulations atomiques tandis que les lignes correspondent aux barrières obtenues si la variation d'énergie élastique est prise en compte.

Le développement élastique que nous avons réalisé montre ses limites dans le cas où les barrières énergétiques sont particulièrement petites. La précision à laquelle nous aboutissons suffit toutefois à montrer que la variation d'énergie observée est principalement due à une variation de l'énergie élastique entre l'état initial et l'état final. Nous nous intéressons à présent aux barrières de migration obtenues pour chacune des disconnections étudiées.

1.2 Migration dans la direction de $\vec{\eta}_1$



(a) $\{10\bar{1}1\}$ (b) $\{11\bar{2}2\}$

(c) $\{10\bar{1}2\}$ (d) $\{11\bar{2}1\}$

FIGURE 5.3 – Énergies de migration des disconnections pour lesquelles $\vec{\zeta}$ est dans la direction de $\vec{\eta}_1$.

La figure 5.3 montre les barrières énergétiques obtenues pour chacune des disconnections considérées. La forme des barrières énergétiques que rencontre chaque disconnection est différente et présente pour certaines disconnections un ou plusieurs intermédiaires métastables. Les énergies de migration varient largement d'une disconnection à l'autre, parfois au sein d'un même système de maclage. On voit également que les énergies mises en jeu pour la migration des disconnections sont plus basses que les énergies de formation de dipôles de disconnections isolés. Les énergies de migration sont recensées dans

le tableau 5.1 et correspondent au maximum d'énergie lorsque l'on parcourt la barrière de migration. Pour le système $\{10\bar{1}1\}$, notre étude bibliographique montre que seule la disconnection de hauteur $h = 4$ correspond aux éléments du maclage déterminés expérimentalement. Son énergie de migration est cependant d'un ordre de grandeur plus grand que celles des disconnections $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ ou $\vec{b}_{3m}$ qui peuvent exister le long de ce joint de macle. Pour le deuxième système de macles de compression, $\{11\bar{2}2\}$, la conclusion est similaire, et la disconnection $\vec{b}_3$ qui correspond au mode de maclage expérimental n'est pas celle qui a l'énergie de migration la plus basse, puisque la disconnection $\vec{b}_1$ a une énergie de migration d'un ordre de grandeur inférieur. Nous concluons que les modes de maclage expérimentaux ne correspondent pas aux disconnections les plus mobiles.

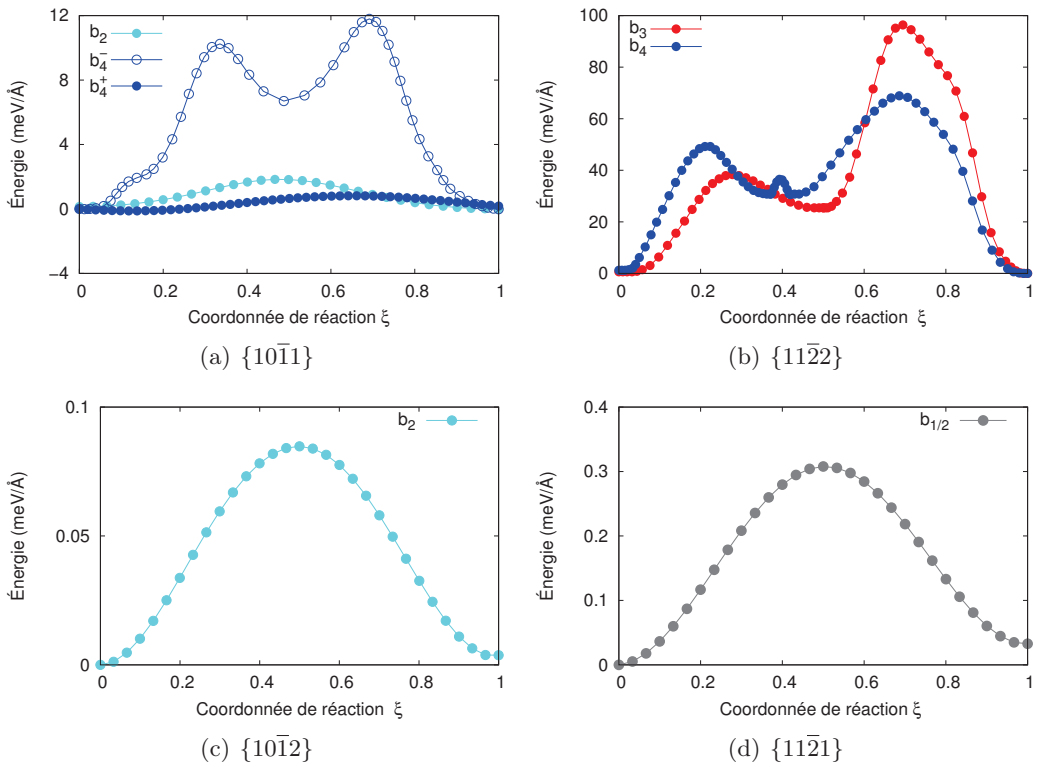
1.3 Mouvement dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$

Nous avons ensuite évalué l'influence du caractère de la disconnection sur son énergie de migration (fig. 5.4). Pour cela, nous avons calculé la barrière de Peierls des lignes de disconnection orientées perpendiculairement à la direction $\vec{\eta}_1$. Seules les disconnections $\vec{b}_2$ et $\vec{b}_4$ du système $\{10\bar{1}1\}$, $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$ du système $\{11\bar{2}2\}$ et $\vec{b}_2$ pour le système $\{10\bar{1}2\}$ ont été simulées dans cette orientation puisqu'elles ont été identifiées comme celles de plus basse énergies de formation au chapitre précédent. Dans cette orientation, les dipôles étudiés sont tous symétriques à l'exception de la disconnection $\vec{b}_4$ du système $\{10\bar{1}1\}$ dont la structure a été détaillée dans le chapitre précédent.

Le tableau 5.1 montre une grande variabilité de l'énergie de migration avec le caractère de la disconnection. Les disconnections des systèmes $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}1\}$ ont une énergie plus faible dans l'orientation où $\vec{\zeta}$ est perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$, tandis que celle des systèmes $\{11\bar{2}2\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ montre un comportement inverse. Les énergies de migration mises en jeu dans chacun des cas étudiés restent néanmoins inférieures à l'énergie de formation des dipôles isolés.

2 Contrainte de Peierls

En complément de l'énergie de migration, nous avons déterminé les contraintes de Peierls des disconnections. La contrainte de Peierls est définie comme la contrainte minimale annulant la barrière de Peierls et permettant de glisser de manière athermique. Elle est déterminée en appliquant progressivement une déformation à la boîte de simulation de telle sorte que la disconnection subisse une contrainte dans sa direction de glissement. La contrainte minimale à appliquer pour mettre en mouvement l'une des deux disconnections du dipôle correspond à la contrainte de Peierls. Dans le cas des dipôles non symétriques, seule la contrainte de Peierls la plus basse est déterminée puisqu'au-dessus de cette contrainte, l'une des deux disconnections est mobile et le dipôle est instable. La contrainte de Peierls de l'autre disconnection du dipôle ne peut pas être déterminée. Les valeurs obtenues pour la contrainte de Peierls des différentes disconnections sont reportées dans le tableau 5.1. Il n'y a pas de lien évident entre la contrainte de Peierls déterminée et l'énergie de migration. Par exemple, les disconnections $\vec{b}_{3m}^{\pm}$ du système $\{10\bar{1}1\}$ et les disconnections $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4^{\pm}$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$ ont des énergies de migration



(a) $\{10\bar{1}1\}$ (b) $\{11\bar{2}2\}$

(c) $\{10\bar{1}2\}$ (d) $\{11\bar{2}1\}$

FIGURE 5.4 – Énergies de migration des disconnections pour lesquelles $\vec{\zeta}$ est orthogonal à $\vec{\eta}_1$.

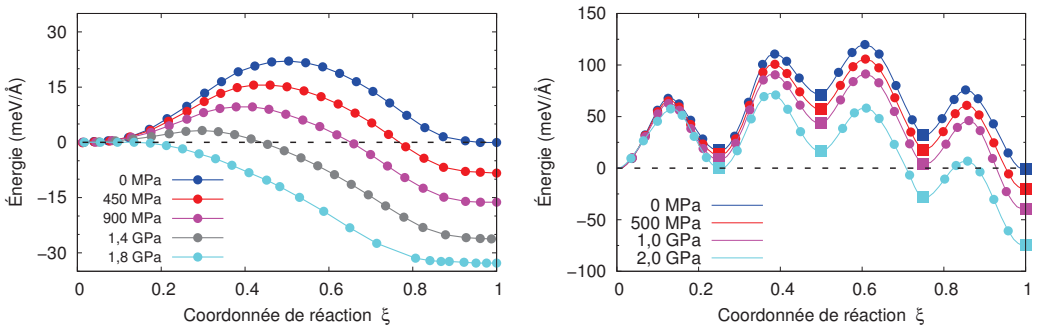
K_1	$\vec{b}$	$E_{/\!/}^{\mathrm{mig}}$ (meV Å^{-1})	$E_{\perp}^{\mathrm{mig}}$ (meV Å^{-1})	τ_{p} (GPa)
$\{10\bar{1}1\}$	$\vec{b}_1$	10	–	0,30
	$\vec{b}_2$	6	1,8	0,17
	$\vec{b}_{3e}^{-/+}$	120 / 208	–	0,21 / > 0,21
	$\vec{b}_{3m}^{-/+}$	25 / 20	–	> 0,39 / 0,39
	$\vec{b}_4$	116	0,8 / 11,8	> 2
$\{11\bar{2}2\}$	$\vec{b}_1$	0,2	–	0,02
	$\vec{b}_3$	22	96,4	1,87
	$\vec{b}_3^{-/+}$	40 / 10	–	> 1,47 / 1,47
	$\vec{b}_4$	32	68,9	1,82
	$\vec{b}_4^{-/+}$	22 / 14	–	2,38 / > 2,38
$\{10\bar{1}2\}$	$\vec{b}_2$	2	0,09	0,15
$\{11\bar{2}1\}$	$\vec{b}_{1/2}$	< 0,1	0,31	< 0,01

Table 5.1 – Énergies de migration obtenues pour la migration des disconnections, dans la direction de $\vec{\eta}_1$ ou dans la direction perpendiculaire à $\vec{\eta}_1$, et leurs contraintes de Peierls.

voisines et d'environ 20 meV/Å tandis que leurs contraintes de Peierls sont très différentes : respectivement de 0,4 GPa, 1,87 GPa et 2,38 GPa. De même, les disconnections $\vec{b}_3$ du système $\{11\bar{2}2\}$ ont une barrière de migration plus faible que celle des disconnections $\vec{b}_4$ alors que leurs contraintes de Peierls sont plus hautes. Ces différences peuvent parfois s'interpréter en regardant la forme des potentiels de Peierls. La contrainte de Peierls est liée à la pente maximale du potentiel de Peierls et non à la valeur maximale qu'il atteint. Pour une énergie de migration donnée, un potentiel en double bosse a, en général, une contrainte de Peierls plus élevée qu'un potentiel en simple bosse.

L'évolution de la contrainte de Peierls suit également une évolution différente de celle de l'énergie de formation. En particulier, le dipôle de disconnections d'énergie de formation la plus basse, qui est également celui responsable du maclage observé expérimentalement, n'est pas le dipôle de disconnections de plus basse barrière de Peierls.

Pour s'assurer que la détermination des contraintes de Peierls par application progressive d'une déformation à notre boîte de simulation, correspond effectivement à la contrainte qui annule la barrière de migration, nous avons également réalisé des calculs de barrière énergétiques sous contrainte. La méthode utilisée pour les barrières sous contrainte est, comme dans la partie précédente, la NEB, mais une contrainte est imposée aux états initiaux et finaux par application de la déformation correspondante. Cette contrainte a pour effet d'abaisser la barrière énergétique, jusqu'à ce qu'elle devienne effectivement nulle, comme l'illustre la figure 5.5(a) pour la disconnection $\vec{b}_3$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$. La valeur de la contrainte de Peierls déterminée pour l'exemple illustré en figure 5.5(a) est de 1,8 GPa, semblable à celle de 1,87 GPa déterminée par déformations successives, confortant ainsi nos deux approches. La méthode de détermination de la contrainte par la barrière d'énergie sous-estime nécessairement la contrainte de Peierls puisqu'elle nécessite que les deux états soit stables, ce qui n'est possible que si la contrainte est inférieure à la contrainte de Peierls.



(a) $\{11\bar{2}2\}$ $\vec{b}_3$ (b) $\{10\bar{1}1\}$ $\vec{b}_4$

FIGURE 5.5 – Barrières de migration évaluées en présence d'une contrainte, pour les disconnections des macles de compression ayant un cisaillement compatible avec les observations à l'échelle macroscopique.

L'application de déformations successives n'a pas permis de mettre en mouvement

la disconnection $\vec{b}_4$ de la macle $\{10\bar{1}1\}$. Même pour une contrainte appliquée de 2 GPa, la disconnection ne s'est pas déplacée, et au-delà de 2 GPa, le plan de macle lui-même se déforme. La migration sous contrainte de cette disconnection (fig. 5.5(b)) a lieu en quatre étapes, dont chaque barrière varie avec l'application d'une contrainte externe mais dont aucune ne s'annule. En particulier, la première barrière énergétique dépend très faiblement de la contrainte appliquée. Cette disconnection nécessite donc de l'activation thermique ou un autre mécanisme pour devenir mobile. Ce résultat est en contradiction avec le fait que cette disconnection a un vecteur de Burgers dont la direction, le sens et la norme correspondent bien aux paramètres du maclage déterminés expérimentalement.

Un mécanisme pour expliquer la mobilité de cette disconnection est proposé dans le magnésium par Wang *et al.* [141]. Les auteurs montrent, en potentiel empirique, qu'il peut exister le long de la macle $\{10\bar{1}1\}$ des disconnections $\vec{b}_4$ et $\vec{b}_2$ dont les énergies de migration sont respectivement 115 meV Å^{-1} et 10 meV Å^{-1}, du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le zirconium (116 meV Å^{-1} et 6 meV Å^{-1} respectivement). Les composantes coin des vecteurs de Burgers sont les mêmes pour la somme de deux disconnections $\vec{b}_2$ et d'une disconnection $\vec{b}_4$. La disconnection $\vec{b}_2$ a, au contraire de la disconnection $\vec{b}_4$, une composante vis égale à un demi vecteur de périodicité dans la direction orthogonale à $\vec{\eta}_1$ et dont le signe n'est pas défini de manière univoque en l'absence de contrainte. Les auteurs proposent alors que les disconnections $\vec{b}_4$ se séparent en deux disconnections $\vec{b}_2$ de composantes vis opposées pour pouvoir se déplacer sous l'effet d'une contrainte, et se recombinent en une disconnection $\vec{b}_4$ une fois la contrainte relâchée. Les conclusions dans le zirconium pourraient être les mêmes, puisque les barrières énergétiques et les structures des disconnections sont semblables entre les deux métaux.

Nos relaxations NEB n'aboutissent pas à une telle décomposition puisque le chemin obtenu dépend du chemin initial qui est jusqu'ici construit par extrapolation linéaire entre les deux positions de la disconnection. Pour explorer le chemin proposé par Wang *et al.* [141], il faudrait créer un chemin initial passant par la dissociation de la disconnection $\vec{b}_4$ en deux disconnections $\vec{b}_2$. Nous avons réalisé des simulations atomiques où nous superposons deux dipôles de disconnections $\vec{b}_2$, avec des composantes vis égales à $+1/2$ et à $-1/2$. La taille de chacun des dipôles a été choisie pour qu'ils soient normalement stables, et l'on observe cependant un appariement des disconnections $\vec{b}_2$ pour former un dipôle de disconnections $\vec{b}_4$. Cette simulation montre que la construction d'un dipôle de disconnections $\vec{b}_4$ est effectivement possible par appariement de disconnections $\vec{b}_2$, et montre également qu'en l'absence de contrainte, un dipôle de disconnections $\vec{b}_4$ est plus stable que deux disconnections $\vec{b}_2$ ainsi que le proposent Wang *et al.* Ce résultat n'est obtenu que lorsque les disconnections des deux dipôles sont introduites suffisamment proches l'une de l'autre. Pour des disconnections initialement distantes de plus de 50 Å, l'appariement n'a pas lieu, sans doute parce que l'interaction entre les disconnections n'est alors plus assez forte pour qu'elles s'attirent.

3 Migration par germination de doubles décrochements

L'énergie de migration, déterminée en déplaçant la ligne de disconnection dans son ensemble, constitue une limite supérieure de l'énergie que doit fournir le système pour migrer. Pour franchir une barrière de migration trop grande, le système est avantagé s'il fait germer des doubles décrochements le long de la ligne de disconnection. En particulier à température finie, l'activation thermique permet la germination de paires de décrochements avec une énergie d'activation qui permet à la ligne de disconnection infinie de glisser à partir d'une contrainte plus basse que la contrainte de Peierls.

Pour que la relaxation NEB puisse trouver un chemin initial qui passe bien par la germination de dipôles de disconnections, il faut créer un chemin entre l'état initial et l'état final différent de celui obtenu par extrapolation linéaire des déplacements atomiques. Pour une boîte dont la dimension dans la direction de la ligne $\vec{\zeta}$ est suffisamment grande, nous créons un chemin de relaxation passant par la germination d'un double décrochement en construisant un cristal dont les positions atomiques correspondent en partie à celles du cristal parent et en partie à celles du cristal maclé, comme explicité sur la figure 5.6.

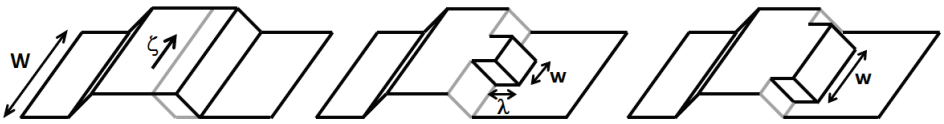


FIGURE 5.6 – Démarche utilisée pour créer les doubles décrochements. Dans la direction $\vec{\zeta}$ de la ligne de disconnection, la position des atomes est connue pour la position initiale (en gris) et la position finale (en noir) de la disconnection. Nous créons une paire de décrochements de largeur $w = W\xi$ le long de la ligne de disconnection en prenant une partie des atomes dans leurs positions finales et les autres dans leurs position initiales. En répétant l'opération pour des largeurs w croissantes, nous créons les images d'un chemin de relaxation qui passe par la germination de décrochements le long de la ligne de disconnection.

À titre d'exemple, nous avons simulé la germination de doubles décrochements pour la disconnection $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$. L'énergie du double décrochement, résultat d'un calcul de barrière NEB réalisé sans contrainte appliquée, est présentée en figure 5.7. L'allure de la barrière énergétique est caractérisée par une barrière brusque puis un long palier. La barrière brusque correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour la formation du double décrochement, puis, dès lors que les deux décrochements n'interagissent plus que de manière élastique, le coût énergétique varie beaucoup plus lentement tout au long du chemin. L'énergie d'un double décrochement pour joindre deux vallées de Peierls distantes de λ et séparés de w peut s'écrire :

$$E(w) = 2E_k + E^{\text{inter}}(w), \tag{5.5}$$

où E_k est l'énergie d'un décrochement isolé et E^{inter} est un terme d'interaction élastique entre les deux décrochements. L'énergie d'interaction s'écrit en fonction de la tension de

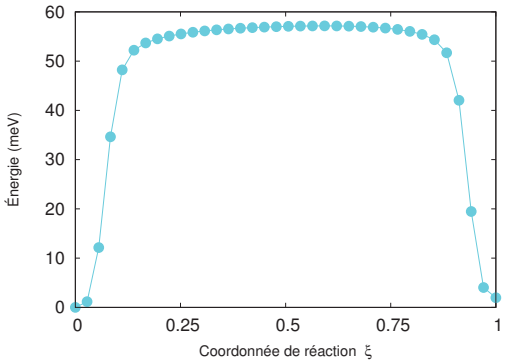


FIGURE 5.7 – Barrière de migration obtenue par germination de doubles décrochements pour la disconnections $\vec{b}_2$ de la macle $\{10\bar{1}2\}$. Les dimensions de la cellule de simulation sont de 482 Å dans la direction de $\vec{\eta}_1$, 585 Å dans la direction de $\vec{\zeta}$ et 370 Å dans la direction orthogonale au plan de macle.

ligne, T, de la disconnection qui dépend de son vecteur de Burgers, de son caractère et des constantes élastiques [50] :

$$E^{\text{inter}}(w) = -T(\chi)\frac{\lambda^2}{w}. \tag{5.6}$$

Le terme d'interaction E^{inter} tend vers 0 quand la distance entre les deux décrochements tend vers l'infini. Cependant, nous ne pouvons pas supposer que la distance entre les deux décrochements tende vers l'infini dans nos simulations à cause des conditions aux limites périodiques.

En faisant un raisonnement similaire à celui de la partie 2.1.1, c'est-à-dire en comptant l'interaction élastique de chaque décrochement avec chacune des images périodiques (éq. 5.6), l'énergie d'interaction du réseau infini de décrochements s'écrit alors comme la somme des interactions :

$$E_\infty^{\text{int}} = T\lambda^2 \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n\neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{|nW|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n\neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{|nW|} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n\neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{|w+nW|} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n\neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{|w-nW|} \right). \tag{5.7}$$

En regroupant les valeurs absolues, il vient :

$$\frac{E_\infty^{\text{int}}}{T\lambda^2} = 2\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{nW} - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{nW+w} - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{nW-w} - \frac{1}{w}, \tag{5.8}$$

soit

$$E_\infty^{\text{int}} = 2\frac{T\lambda^2}{W} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n\left(1 - n^2\dfrac{W^2}{w^2}\right)}. \tag{5.9}$$

Le seul paramètre inconnu de notre problème est la tension de ligne T dont la détermination permet de retrancher l'énergie d'interaction des deux décrochements, et donc de définir l'énergie de formation du décrochement isolé. T dépend du caractère χ de la disconnection via :

$$T(\chi) = \frac{b^2}{8\pi}\left(k(\chi) + \frac{\partial^2 k}{\partial \chi^2}\right), \tag{5.10}$$

où k est le préfacteur élastique défini dans l'équation 4.3 du chapitre précédent : $k = b_i K_{ij} b_j / b^2$. T a une expression analytique dans le cas de l'élasticité isotrope et homogène (éq. 8.48 de [50]) et doit être calculée numériquement dans les autres cas.

Un autre moyen d'obtenir la valeur de la tension de ligne T est de calculer, pour plusieurs tailles de boîtes, l'énergie d'un double décrochement ayant une longueur exactement égale à la moitié de la largeur de la boîte. En effet, si on suppose $w = W/2$, l'équation 5.9 devient au premier ordre :

$$E_\infty^{\text{int}} = 2\frac{T\lambda^2}{W}(1 - \ln(4)). \tag{5.11}$$

Le terme d'interaction permet ensuite de déduire des calculs de barrière énergétique, l'énergie d'un décrochement isolé. Si l'interaction élastique n'est pas prise en compte, une erreur parfois importante est commise dans la détermination de l'énergie du décrochement isolé, comme le montre l'étude de Kraych *et al.* [65].

Ce travail montre qu'il est théoriquement possible d'extraire l'énergie de formation d'un double décrochement isolé à l'aide de simulations atomiques correspondant à un réseau périodique unidimensionnel de doubles décrochements. Il faut néanmoins être en mesure de calculer la barrière de migration d'une disconnection suivant un chemin qui passe par la germination d'un double décrochement et cela pour plusieurs tailles de boîtes. C'est la mise en place d'un tel chemin initial qui se révèle être compliquée. En particulier, pour les disconnections dont la hauteur est la plus grande ($h = 3$ ou $h = 4$), la méthode que nous utilisons pour générer les images initiales crée des décrochements instables, sans doute parce qu'ils sont trop abrupts. Un tel travail est toujours en cours au moment de la rédaction du manuscrit. Il pourra être réalisé en affinant le modèle pour créer le chemin de relaxation initial.

4 Conclusions

Nous avons obtenu, grâce à la méthode NEB, les énergies de migration des disconnections stables dans le zirconium. Les énergies mises en jeu dans la migration des disconnections sont plus faibles que celles nécessaires à la formation des dipôles de disconnections. Pour les disconnections ayant les plus faibles énergies de formation, l'étude de la migration a été enrichie par la détermination de la barrière dans la direction orthogonale à $\vec{\eta}_1$. Nous avons montré que le caractère de la disconnection influe effectivement sur la barrière de migration, mais celle-ci reste plus petite que l'énergie de formation du dipôle isolé.

Dans un second temps, nous avons déterminé les contraintes de Peierls des disconnections. Nous avons pour cela utilisé deux méthodes : en déterminant la contrainte minimale

à appliquer pour que la disconnection devienne mobile, et en calculant des barrières de migration sous contrainte. Toutes deux donnent la même contrainte de Peierls. Dans les systèmes où plusieurs disconnections sont en compétition, celle qui a un cisaillement avec la même intensité et la même direction que le cisaillement relevé expérimentalement n'est ni celle d'énergie de migration la plus petite, ni celle de contrainte de Peierls la plus basse. Nous concluons de cette étude que la migration n'est pas l'étape limitante du mécanisme d'épaississement des macles.

Enfin, nous avons montré, en perspective de l'étude de la migration de disconnections, comment la germination de paires de décrochements le long de la ligne infinie de disconnection peut être prise en compte. La difficulté principale de la méthode réside dans la détermination du chemin de relaxation qui passe bien par la germination des décrochements. Une fois la barrière de relaxation obtenue, le développement élastique présenté dans ce chapitre permettrait de déterminer la tension de ligne, seul paramètre inconnu du modèle, et l'énergie de formation d'un décrochement isolé pourrait alors être évaluée.

Chapitre 6

Germination de disconnections sous contrainte

Le maclage est un mode de déformation favorisé dans les métaux hexagonaux par l'application d'une contrainte le long de l'axe $\langle c \rangle$ du cristal hexagonal, puisque le mode de déformation principal ne permet pas d'accommoder cette déformation [4, 6]. Dans le but d'étudier à présent l'effet d'une contrainte extérieure sur l'épaississement des macles, nous proposons d'écrire un modèle de germination homogène de dipôles de disconnections qui permet d'étudier la mobilité du joint de macle. La démarche de ce chapitre est d'étendre le calcul de l'énergie élastique que nous avons développé dans le chapitre 4, en ajoutant un terme correspondant au travail de la contrainte. Nous commençons par vérifier que le modèle peut reproduire l'énergie d'un dipôle de disconnections obtenue en simulations atomiques sous contrainte. Nous étudions ensuite l'influence de la contrainte sur les disconnections d'un système de maclage donné avant d'étudier conjointement l'intégralité des systèmes de maclage. Nous avons montré dans ce qui précède que l'énergie de formation des disconnections est d'un ordre de grandeur supérieur à leur énergie de migration. La germination apparaît alors comme le facteur limitant du mécanisme d'épaississement des macles et c'est donc sur la germination que nous étudions, dans ce chapitre, l'influence de la contrainte.

1 Enthalpie de formation des disconnections sous contrainte

Nous décrivons dans ce paragraphe la démarche suivie pour étendre le modèle énergétique décrivant la formation des dipôles de disconnections et tenir compte de l'effet d'une contrainte appliquée. Nous commençons par mettre en place un modèle élastique pour déterminer l'effet de la contrainte. Nous extrayons ensuite de simulations atomiques sous contrainte les valeurs énergétiques pertinentes pour confronter les prédictions du modèle élastique aux résultats de simulations à l'échelle atomique réalisées en potentiel empirique.

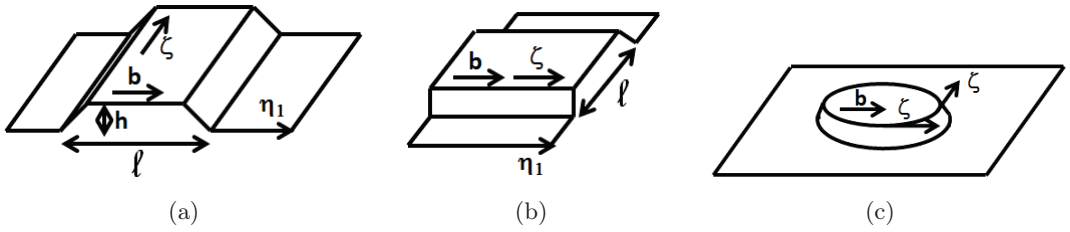


FIGURE 6.1 – Représentation schématique de différentes géométries des disconnections de vecteur de Burgers $\vec{b}$. (a) Dipôle de disconnections avec son vecteur ligne $\vec{\zeta}$ dans la direction orthogonale à la direction de maclage $\vec{\eta}_1$. (b) Dipôle de disconnections avec son vecteur ligne $\vec{\zeta}$ dans la direction de $\vec{\eta}_1$. (c) Îlot de disconnection dont le vecteur ligne $\vec{\zeta}$ varie le long de la ligne fermée de disconnection.

1.1 Cadre de l'étude, géométries idéales de disconnections

L'étude que nous avons faite dans les chapitres précédents porte toujours sur des lignes infinies de disconnection. La figure 6.1 rappelle les quantités que nous avons définies et qui permettent de décrire les disconnections. Au cours de notre étude, nous n'avons étudié que des cas idéaux de lignes infinies (fig. 6.1(a) et (b)). Cette géométrie idéale des disconnections nous a imposé de définir les grandeurs énergétiques associées aux disconnections par unité de longueur. Dans ce chapitre nous gardons cette géométrie simplifiée et nous supposons que la disconnection favorisée sous contrainte est celle dont l'enthalpie d'activation par unité de longueur est la plus faible. Cela est équivalent à supposer que la disconnection favorisée sous contrainte est celle pour laquelle la barrière énergétique de germination est la plus petite.

Une géométrie plus réaliste de disconnections est celle d'une boucle de disconnection qui crée un îlot de zone maclée au-dessus du plan de macle (fig. 6.1(c)). Pour cette géométrie, la disconnection prend chaque orientation le long de la boucle et la ligne n'est plus infinie. Pour caractériser intégralement le comportement d'une telle boucle, il faudrait connaître la variation de chaque paramètre du modèle avec le caractère de la disconnection puisque notre étude de lignes infinies de disconnection dans deux orientations différentes a montré une forte dépendance en fonction du caractère des disconnections.

Un modèle énergétique a été proposé par Luque *et al.* [76] dans lequel les auteurs considèrent un îlot de disconnection carré dont ils ajustent l'énergie de ligne sur des calculs de dynamique moléculaire. L'étude énergétique proposée dans ce chapitre sur des lignes infinies de disconnection, et la prise en compte de l'effet de la contrainte sur ces dernières, permettrait à des modèles comme celui développé par Luque *et al.* d'intégrer, lors de l'écriture même du modèle, les énergies de cœur des disconnections. Ces effets peuvent être importants puisqu'ils expliquent parfois qu'une disconnection désavantagée d'un point de vue élastique puisse néanmoins être la plus stable (chap. 4). Nous montrons à présent comment intégrer l'effet d'une contrainte aux considérations énergétiques.

1.2 Modèle élastique

Pour étudier l'effet de la contrainte, l'enthalpie H est la grandeur thermodynamique pertinente. Dans le modèle développé jusqu'ici, l'enthalpie est définie par unité de longueur de disconnection puisque les lignes sont infinies. De plus, les disconnections sont assimilées à des inclusions à deux dimensions de longueur ℓ et de hauteur h, et dont les déformations propres s'écrivent $\varepsilon^\star_{13} = \varepsilon^\star_{31} = b_e/2h$ et $\varepsilon^\star_{23} = \varepsilon^\star_{32} = b_s/2h$, où b_e et b_s sont les composantes coin et vis des vecteurs de Burgers des disconnections. L'enthalpie d'une telle inclusion s'écrit :

$$H^{\text{form}}(\ell, \sigma_{ij}) = E^{\text{form}}(\ell) - h\ell\varepsilon^\star_{ij}\sigma_{ij}, \tag{6.1}$$

avec $h\ell$ le volume de l'inclusion défini ici par unité de longueur (fig. 6.1).

La contrainte σ_{ij} est exprimée dans le repère de la disconnection, défini avec la direction x le long de $\vec{\eta}_1$, y appartenant au plan de macle et orthogonal à $\vec{\eta}_1$, et z normal au plan de macle. Si l'on exprime ses deux composantes $\tau_\text{e} = \sigma_{xz}$ et $\tau_\text{s} = \sigma_{yz}$ exerçant des forces sur les disconnections, et que l'on reprend l'énergie des dipôles de disconnections déterminée au chapitre 4, on peut alors écrire l'enthalpie de formation par unité de longueur :

$$H^{\text{form}}(\ell, \tau) = 2E^{\text{coeur}} + \frac{1}{4\pi}kb^2 \ln\left(\frac{\ell}{r_c}\right) - \ell(\tau_\text{e}b_\text{e} + \tau_\text{s}b_\text{s}), \tag{6.2}$$

avec les paramètres E^{coeur}, r_c et k déterminés précédemment pour chacune des disconnections (tab. 4.1). On suppose ici que la contrainte n'a pas d'effet sur l'énergie de cœur. On retrouve, par rapport à l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections hors contrainte, un terme supplémentaire $-\ell(\tau_\text{e}b_\text{e} + \tau_\text{s}b_\text{s})$ qui correspond au travail de la force de Peach-Koehler exercée lors de la création du dipôle de disconnections de largeur ℓ et qui contient tous les effets de la contrainte.

1.3 Simulations à l'échelle atomique

Avant d'utiliser l'expression de l'enthalpie des disconnections (éq. 6.2) proposée par la théorie élastique, nous vérifions sa validité en la confrontant à des simulations atomiques. L'enthalpie d'une boîte de simulation atomique s'écrit :

$$H(\sigma_{ij}) = E(\varepsilon_{ij}) - \left(\frac{1}{3}\delta_{ij} + \varepsilon_{ij}\right)\sigma_{ij}V_0, \tag{6.3}$$

où V_0 est le volume de la boîte de simulation non déformée, E l'énergie, δ_{ij} le symbole de Kronecker, ε_{ij} la déformation à appliquer à la boîte pour générer la contrainte externe σ_{ij}.

Le terme δ_{ij} de l'équation 6.3 permet de retrouver la définition classique de l'enthalpie, $H = E + PV$ dans le cas d'une contrainte isotrope ($\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$). L'équation 6.3 devient alors

$$H(\sigma_{ij}) = E(\varepsilon_{ij}) + P\left(\frac{1}{3}\delta_{ij} + \varepsilon_{ij}\right)\delta_{ij}V_0, \tag{6.4}$$

soit

$$H(\sigma_{ij}) = E(\varepsilon_{ij}) + P(1 + \text{Tr}(\varepsilon))V_0, \tag{6.5}$$

et on retrouve bien $H = E + PV$ avec $(1 + \mathrm{Tr}(\varepsilon))V_0$ définissant le volume V après déformation.

Pour mesurer l'enthalpie d'un dipôle de disconnections, nous mesurons en pratique la différence d'enthalpie entre deux boîtes de simulation soumises à la même contrainte. La première des boîtes contient un dipôle de disconnections le long d'un des deux joints de macle, la seconde contient uniquement deux plans de macle parfaits. Soulignons que, du fait de la présence du dipôle de disconnections dans l'une des deux boîtes de simulation et pas dans l'autre, réaliser la simulation à contrainte imposée nécessite des déformations différentes dans les deux boîtes. On connait a priori la déformation à appliquer à une boîte de simulation contenant un dipôle de disconnections de largeur ℓ pour appliquer une contrainte cible (éq. 2.5). Cependant, cette déformation ne permet pas toujours d'atteindre la contrainte cible avec une bonne précision, et l'on impose alors une déformation supplémentaire permettant d'atteindre la contrainte cible. De plus, en simulations atomiques, il faut appliquer à une disconnection donnée une contrainte qui ne soit pas supérieure à sa contrainte de Peierls sans quoi le dipôle de disconnections est instable. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer la vérification du modèle énergétique avec les disconnections $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$ pour lesquelles les contraintes de Peierls sont parmi les plus élevées, respectivement 1,87 et 1,82 GPa.

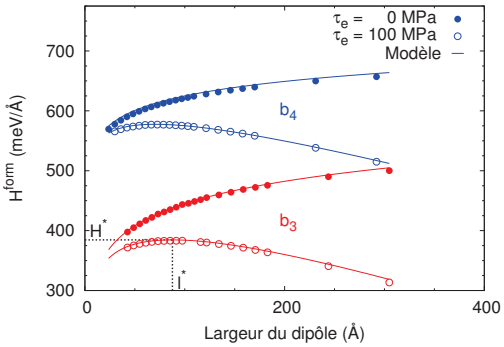


FIGURE 6.2 – Comparaison entre l'enthalpie de formation d'un dipôle de disconnections isolé obtenue par simulations à l'échelle atomique (cercles, éq. 6.3) et prédite par le modèle élastique (lignes, éq. 6.2). Les résultats sont donnés pour les configurations symétriques des dipôles de disconnections $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$. τ_e correspond à la composante de la contrainte qui couple positivement avec le vecteur de Burgers, appliquée sous forme d'une déformation de la boîte de simulation. Les simulations atomiques sont réalisées en potentiel empirique, dans des boîtes de simulation de 1220 × 1370 Å.

La figure 6.2 montre un très bon accord entre les deux approches, qui prouve la capacité du modèle élastique à bien décrire les résultats des simulations atomiques. Puisque le modèle élastique permet de reproduire les résultats des simulations, nous nous appuierons dorénavant sur la formulation élastique de l'enthalpie (éq. 6.2), en utilisant les paramètres énergétiques extraits de nos simulations de disconnections sans contrainte (tab. 4.1), en ajoutant le terme du travail de la contrainte $-\ell(\tau_\mathrm{e} b_\mathrm{e} + \tau_\mathrm{s} b_\mathrm{s})$.

2 Compétition énergétique entre disconnections

Nous proposons maintenant d'utiliser le modèle élastique, paramétré sur les résultats obtenus en potentiel empirique, pour étudier les compétitions énergétiques entre disconnections. Nous commençons par la compétition entre disconnections d'un même système de maclage dans le zirconium. Nous étudions ensuite la compétition entre les différents systèmes de maclage pour une contrainte appliquée le long d'une direction donnée puis pour une contrainte de direction quelconque.

2.1 Compétition au sein d'un système de maclage donné

Pour un joint de macle donné, si une disconnection de vecteur de Burgers $\vec{b}_h$ permet à la macle de se propager, il faut également considérer qu'une disconnection de vecteur de Burgers opposé, $-\vec{b}_h$, cause un rétrécissement de la zone maclée. Le démaclage est observé expérimentalement, lorsqu'un métal est soumis à une contrainte opposée à celle qui favorise le maclage [108]. Le dipôle de disconnections responsable du démaclage a la même énergie de formation mais le signe du vecteur de Burgers est opposé, et le couplage avec la contrainte est donc opposé à celui de la disconnection responsable du maclage.

Si la contrainte résolue couple positivement avec le vecteur de Burgers, c'est-à-dire lorsque la somme $\tau_\mathrm{e} b_\mathrm{e} + \tau_\mathrm{s} b_\mathrm{s}$ de l'équation 6.2 est positive, l'énergie de formation est abaissée par l'application de la contrainte (fig. 6.2). Dans ce cas, l'enthalpie d'activation $H^\star$ est définie comme le maximum d'enthalpie, et la longueur associée est notée $\ell^\star$. La croissance des macles via la germination des dipôles de disconnections est contrôlée par la valeur de l'enthalpie d'activation que nous obtenons en dérivant l'équation 6.2 :

$$\ell^\star(\sigma) = \frac{kb^2}{4\pi(\tau_\mathrm{e} b_\mathrm{e} + \tau_\mathrm{s} b_\mathrm{s})}; \tag{6.6}$$

$$H^\star(\sigma) = 2E^\mathrm{coeur} + \frac{1}{4\pi} kb^2 \left[\ln\left(\frac{\ell^\star(\sigma)}{r_\mathrm{c}}\right) - 1 \right]. \tag{6.7}$$

Un moyen de déterminer, en première approximation, quelle disconnection gouverne la croissance ou le rétrécissement des macles est de comparer les enthalpies d'activation des disconnections d'un joint de macle donné, et de considérer que seul le dipôle de disconnections d'enthalpie minimale entraîne l'extension ou le rétrécissement de la macle. L'effet d'une contrainte appliquée dans la direction $\vec{\eta}_1$ sur les disconnections du système $\{11\bar{2}2\}$ est décrits sur la figure 6.3, toutes ces disconnections ayant des vecteurs de Burgers colinéaires à $\vec{\eta}_1$ et étant d'orientation coin. On peut voir que l'activité de maclage ou de démaclage varie avec le signe et la valeur de la contrainte appliquée. Le maclage est favorisé par les disconnections $\vec{b}_3$ pour des contraintes entre 0 et -360 MPa, et par les disconnections $\vec{b}_1$ pour des contraintes excédant 360 MPa. La disconnection $\vec{b}_1$ a un couplage très fort avec la contrainte puisque son vecteur de Burgers est près de deux fois plus grand que $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$. La disconnection $\vec{b}_4$ ne semble jamais être un vecteur du maclage ou du démaclage puisque son énergie de cœur est plus grande et son vecteur de Burgers plus petit que pour la disconnection $\vec{b}_3$. Ce résultat va dans le sens des observations expérimentales puisqu'en effet, la disconnection $\vec{b}_3$ est celle qui transmet

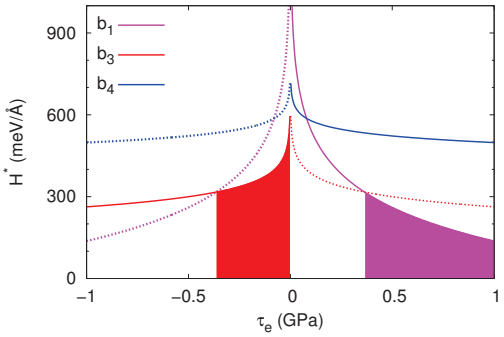


FIGURE 6.3 – Enthalpie d'activation $H^\star$ des différentes disconnections pour le système de maclage $\{11\bar{2}2\}$ (éq. 6.7). Les lignes pleines correspondent aux disconnections de maclage, celles en pointillés aux disconnections de démaclage. Les aires colorées correspondent aux domaines de contrainte pour lesquels une disconnection de maclage a l'enthalpie d'activation la plus petite. τ_e en abscisse correspond à la composante de la contrainte responsable d'une force le long de la direction du cisaillement expérimental $\vec{\eta}_1$.

un cisaillement correspondant à celui observé expérimentalement. En revanche, notre modèle prédit également l'activation du mode de maclage $\{11\bar{2}2\}$ à forte contrainte dans la direction de $\vec{\eta}_1$, qui correspond à un allongement de l'axe $\langle c \rangle$. Ceci ne correspond pas à l'activation relevée expérimentalement pour les macles $\{11\bar{2}2\}$ puisqu'elles ne sont observées expérimentalement que lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$. Avant d'atteindre une contrainte permettant l'activation du système $\{11\bar{2}2\}$ via ses disconnections $\vec{b}_1$, le joint de macle aura cependant démaclé par l'effet de la contrainte sur les disconnections $\vec{b}_3$.

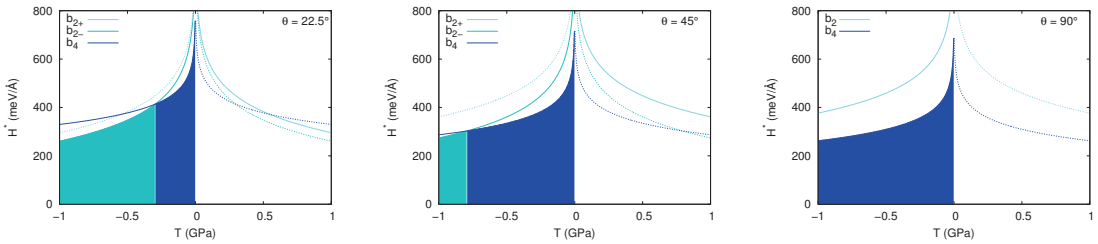


FIGURE 6.4 – Compétition entre les différentes disconnections de la macle $\{10\bar{1}1\}$ pour différentes orientations de la contrainte. Les disconnections $\vec{b}_1$, $\vec{b}_{3\mathrm{e}}$ et $\vec{b}_{3\mathrm{m}}$ du système $\{10\bar{1}1\}$ sont présentes dans l'étude mais n'apparaissent pas à l'échelle de la figure. $\vec{b}_{2+}$ (resp. $\vec{b}_{2-}$) correspond à la disconnection pour laquelle la composante vis $b_s = +a/2$ (resp. $-a/2$).

Pour le système $\{10\bar{1}1\}$, puisque la disconnection $\vec{b}_2$ a une composante vis, il faut tenir compte de l'intensité et de la direction de la contrainte. On définit alors l'angle θ

de sorte que la contrainte résolue s'écrive $\tau_e = T\sin(\theta)$ et $\tau_s = T\cos(\theta)$. La figure 6.4 montre qu'à basse contrainte, la disconnection $\vec{b}_4$ est toujours de plus basse enthalpie d'activation sauf si $\theta = 0°$, puisqu'alors l'enthalpie d'activation de la disconnection $\vec{b}_4$ n'est pas définie. Ce résultat va dans le sens des résultats expérimentaux puisque la disconnection $\vec{b}_4$ a un vecteur de Burgers dans la direction $\vec{\eta}_1$ relevée expérimentalement. Bien que la disconnection $\vec{b}_2$ ait une énergie de formation plus basse pour certaines largeurs du dipôle de disconnections, ainsi que nous l'avons montré au chapitre 4, le modèle élastique montre que la germination de la disconnection $\vec{b}_4$ est toujours favorisée aux plus basses contraintes.

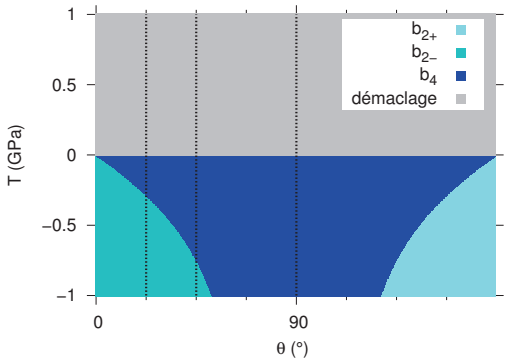


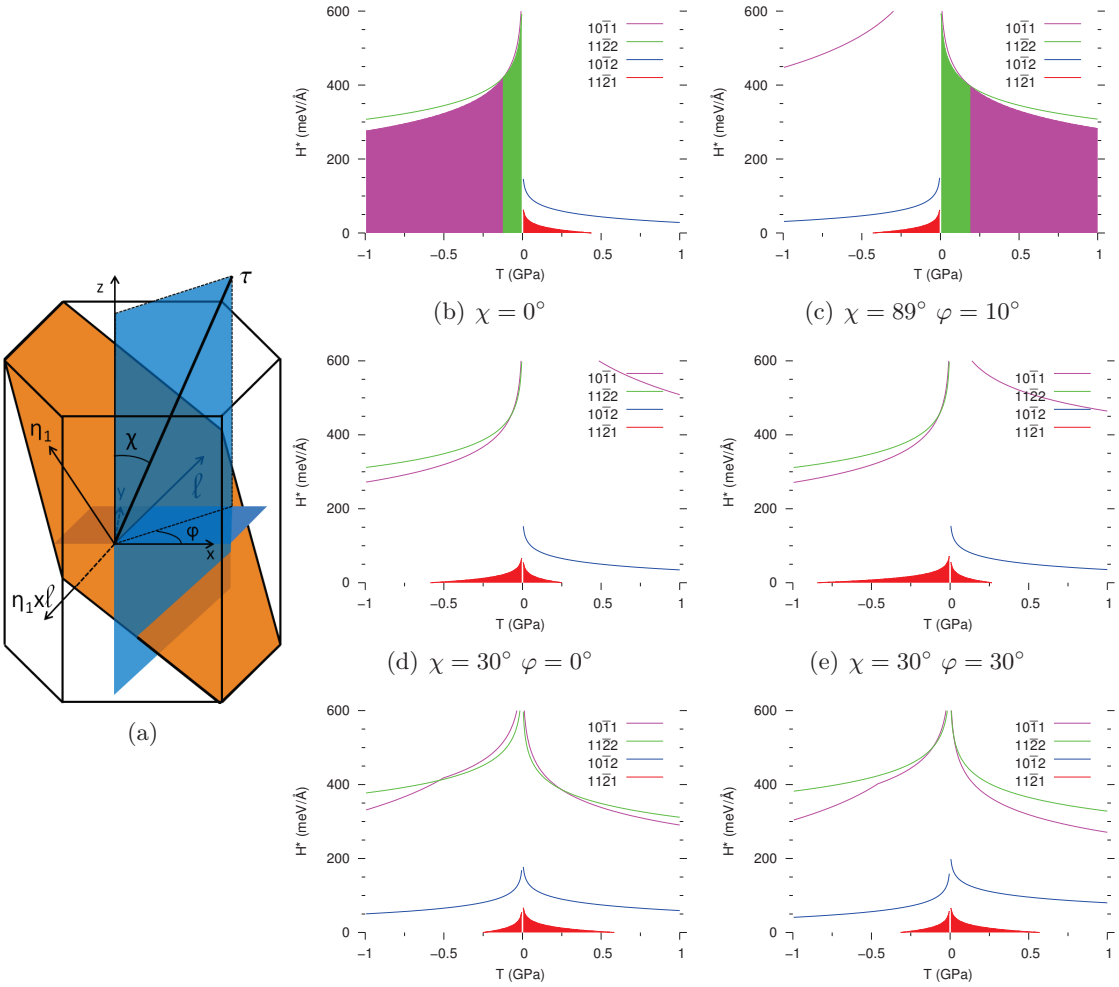
FIGURE 6.5 – Domaines de prédominance pour une orientation et une intensité de la contrainte donnée. Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs de θ pour lesquels la compétition entre disconnections est représentée sur la figure 6.4.

Pour représenter le domaine d'activation de chaque disconnection en fonction à la fois de l'intensité et de l'orientation de la contrainte, nous traçons des diagrammes de prédominance (fig. 6.5). Cette représentation indique quelle disconnection a l'enthalpie de formation la plus petite, mais la valeur de l'enthalpie de formation n'est pas précisée. Dans le cas du système de maclage $\{10\bar{1}1\}$, seules deux disconnections sur les cinq étudiées sont responsables du maclage ou du démaclage sur le domaine de contrainte étudié. Les autres disconnections ont un coût énergétique qui est d'un ordre de grandeur plus élevé. On peut remarquer également que le maclage est actif pour des valeurs négatives de la contrainte, ce qui correspond à une compression suivant l'axe $\langle c \rangle$ du cristal ainsi qu'observé expérimentalement.

2.2 Compétition entre les différents systèmes de maclage

Nous voulons à présent déterminer quel est le mode de maclage actif à une contrainte donnée, en supposant que la germination de dipôles de disconnections suffit à caractériser l'épaississement des macles. Pour prendre en compte l'effet d'une contrainte extérieure quelconque, il faut tout d'abord résoudre la contrainte dans chacun des six variants des quatre systèmes de maclage. Pour chacun des quatre systèmes, nous sélectionnons alors le variant ayant la disconnection d'enthalpie d'activation minimale. Nous obtenons ainsi

l'enthalpie d'activation pour le variant le plus actif des quatre systèmes de maclage et nous déterminons le mode de maclage actif en sélectionnant celui dont l'enthalpie d'activation est la plus petite.



(a) (b) $\chi = 0°$ (c) $\chi = 89°$ $\varphi = 10°$ (d) $\chi = 30°$ $\varphi = 0°$ (e) $\chi = 30°$ $\varphi = 30°$ (f) $\chi = 60°$ $\varphi = 0°$ (g) $\chi = 60°$ $\varphi = 30°$

FIGURE 6.6 – (a) Notations utilisées pour projeter la contrainte appliquée $\underline{\underline{\tau}}$ dans chaque système de maclage. (b – e) Compétitions entre les disconnections de plus basses énergie pour différentes valeurs de l'intensité de la contrainte le long d'une orientation définie par χ et φ. Une valeur positive (resp. négative) de T correspond à une tension (resp. compression). L'aire colorée représente le système de maclage actif.

La contrainte appliquée correspond à une traction ($T > 0$) ou à une compression ($T < 0$) d'amplitude T le long de l'axe défini dans le repère cartésien par les angles eulériens χ et φ (fig. 6.6(a)). On peut écrire le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\tau}}$ dans le repère

cartésien :

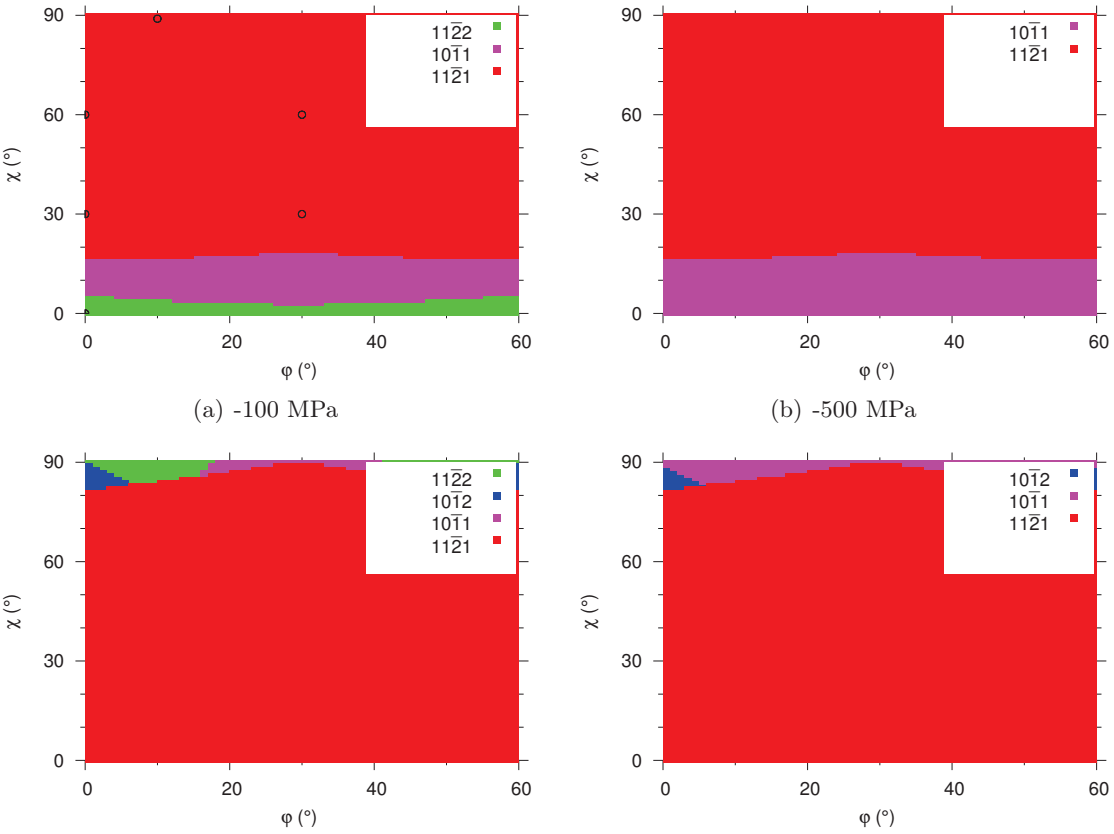
$$\underline{\underline{\tau}} = T \begin{pmatrix} \sin^2(\chi)\cos^2(\varphi) & \sin^2(\chi)\cos(\varphi)\sin(\varphi) & \cos(\chi)\sin(\chi)\cos(\varphi) \\ \sin^2(\chi)\cos(\varphi)\sin(\varphi) & \sin^2(\chi)\sin^2(\varphi) & \cos(\chi)\sin(\chi)\sin(\varphi) \\ \cos(\chi)\sin(\chi)\cos(\varphi) & \cos(\chi)\sin(\chi)\sin(\varphi) & \cos^2(\chi) \end{pmatrix} \tag{6.8}$$

Le tenseur des contraintes est ensuite exprimé dans le repère de chacun des variants des systèmes de maclage afin d'en déterminer les composantes τ_e et τ_s agissant respectivement sur les composantes des vecteurs de Burgers dans la direction de $\vec{\eta}_1$ ou orthogonale à $\vec{\eta}_1$ d'un variant de macle donné. Une fois τ_e et τ_s déterminées, il devient possible de calculer l'enthalpie d'activation $H^\star$ de chacune des disconnections (éq. 6.7). La sélection de la disconnection de maclage d'enthalpie de formation la plus petite permet la détermination du système de maclage actif (fig. 6.6).

La figure 6.6 représente la compétition entre les disconnections de plus petites enthalpies d'activation pour chacun des quatre systèmes. Elle montre que, pour l'application d'une contrainte de compression ($T > 0$) le long de l'axe $\langle c \rangle$ par exemple, c'est-à-dire pour laquelle $\chi = 0°$ (fig. 6.6(a)), le modèle prédit bien que les macles de compression $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ ont les enthalpies d'activation les plus basses. À faible contrainte, le modèle prédit l'activation du système $\{11\bar{2}2\}$, et $\{10\bar{1}1\}$ à partir d'une contrainte plus élevée. On peut remarquer qu'expérimentalement, lors d'essais réalisés à vitesse de déformation constante [99], Paton et Backofen observent des macles $\{11\bar{2}2\}$ à basse température et des macles $\{10\bar{1}1\}$ à plus haute température, et on s'attendrait à un comportement inverse de notre modèle. En effet, la contrainte abaisse l'enthalpie d'activation, et le système prédominant à forte contrainte est celui qui est favorisé lorsque peu d'énergie est disponible, ce qui est le cas à basse température. On devrait donc avoir le système observé expérimentalement à basse température $\{11\bar{2}2\}$ prédominant aux fortes contraintes, et inversement le système actif à haute température $\{10\bar{1}1\}$ aux faibles contraintes. Ce raisonnement n'est vrai que dans la limite idéale d'une déformation à vitesse de déformation constante où une augmentation de la contrainte est équivalente à une diminution de la température. Il faut, de plus, rappeler que le modèle que nous avons écrit ici ne tient compte que de l'activation d'un système de maclage en particulier. La compétition entre les systèmes de maclage qui aurait lieu lorsque l'énergie disponible est plus grande que l'enthalpie d'activation de deux systèmes est alors gommée par notre hypothèse. La prise en compte de la température nécessiterait le développement d'un modèle plus complexe.

En tension, les disconnections d'enthalpies d'activation les plus basses sont celles des macles de tension $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$. De plus, l'enthalpie d'activation des macles de tension est plus basse que celle des macles de compression, ce qui donne un argument en faveur d'une activation du maclage plus aisée lors d'une sollicitation en tension [12]. On voit également que l'enthalpie d'activation des disconnections n'est positive que jusqu'à une contrainte seuil au-delà de laquelle la disconnection peut glisser sans apport d'énergie thermique.

Pour des contraintes d'orientations quelconques en revanche, le modèle prédit en général que la disconnection du système $\{11\bar{2}1\}$ a l'enthalpie d'activation la plus basse. Ce mode de maclage est favorisé par son énergie de cœur particulièrement petite mais n'est pas celui qui est le plus observé expérimentalement. Toutefois, la figure 6.6(c) correspond à une contrainte appliquée orthogonalement à l'axe $\langle c \rangle$. Le comportement observé est



(a) -100 MPa

(b) -500 MPa

(c) 100 MPa

(d) 500 MPa

FIGURE 6.7 – Diagrammes montrant le mode de maclage le plus actif en fonction de l'orientation d'une contrainte donnée. Les points représentés sur la figure (a) représentent les orientations pour lesquelles la compétition entre disconnections est donnée en figure 6.6. Les paramètres du modèle élastique sont les résultats des simulations en potentiel empirique.

alors rigoureusement inverse à celui pour $\chi = 0°$, et les macles de tension sont actives pour $T < 0$ et celles de compression pour $T > 0$. De tels essais de traction dans une direction orthogonale à l'axe $\langle c \rangle$ du zirconium ont été réalisés par McCabe *et al.* [80] et les auteurs rapportent effectivement l'activation des systèmes de macles de compression pour ces essais de traction.

Cette intégration très simple des paramètres énergétiques obtenus permet d'étudier la compétition entre systèmes de maclage en faisant l'hypothèse que le mode de maclage actif est toujours celui qui a une disconnection d'enthalpie d'activation la plus basse, et en considérant que la germination de la disconnection est l'étape limitante.

Un autre mode de représentation de la compétition entre modes de maclage est présenté sur la figure 6.7. Elle représente, pour une valeur fixée de la contrainte ayant une orientation définie par les angles χ et φ, le mode de maclage actif déterminé par

notre modélisation. Le domaine de représentation peut être réduit par la symétrie du problème. En effet, pour chacun des systèmes de maclage, passer d'un variant à un autre revient à composer des rotations d'angle 60° et d'axe $\langle c \rangle$. C'est pour cette raison que l'angle φ (fig. 6.7) varie entre 0° et 60° seulement. De plus, la symétrie du cristal par rapport au plan de base permet de restreindre l'angle χ entre 0° et 90°.

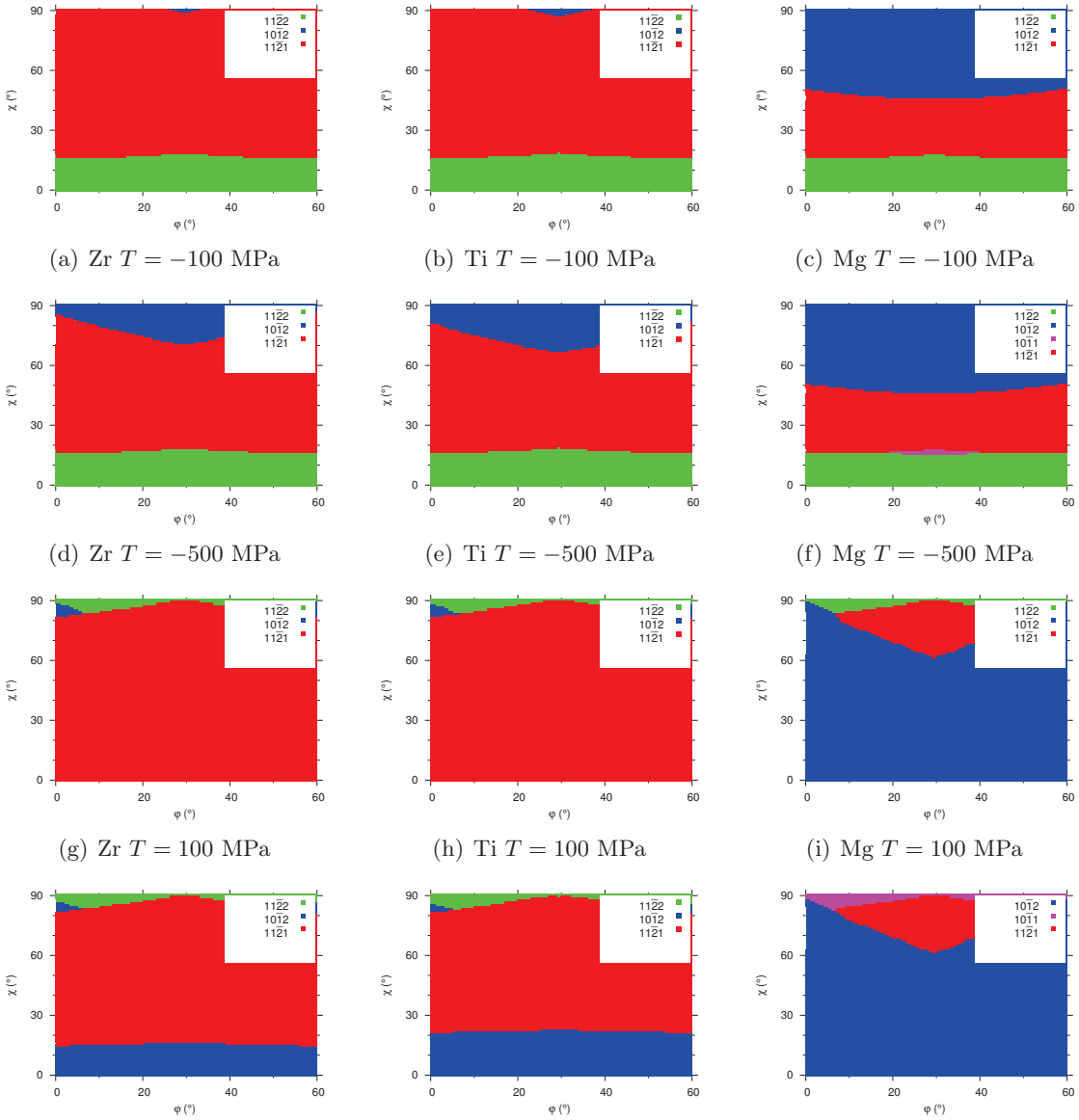
L'intégration simple des paramètres énergétiques déterminés en potentiel empirique pour le zirconium conduit à prédire que le mode de maclage $\{11\bar{2}1\}$ est prédominant pour un grand nombre d'orientations de la contrainte. Ce système a en effet une énergie de cœur particulièrement faible et un vecteur de Burgers à peine plus petit que celui des autres disconnections. L'effet de la contrainte n'abaisse donc pas assez l'enthalpie de formation des disconnections des autres systèmes de maclage pour que ceux-ci soient compétitifs. Comme observé sur la figure 6.6, pour des contraintes de compression appliquées très proches de l'axe $\langle c \rangle$, c'est-à-dire pour $\chi \approx 0°$, le modèle élastique prédit bien en compression l'activation des modes de maclage $\{10\bar{1}1\}$ ou $\{11\bar{2}2\}$ correspondant aux modes de maclage expérimentaux. Ce premier résultat va dans le sens des observations expérimentales malgré la simplicité du modèle développé.

3 Comparaison entre zirconium, titane et magnésium

Puisque les paramètres énergétiques ont été déterminés en *ab initio* dans le zirconium, le titane et le magnésium, nous pouvons étudier l'influence de la contrainte sur les disconnections de ces trois métaux. Le résultat est présenté en figure 6.8. On peut noter quelques différences pour le zirconium selon que le modèle est paramétré sur les calculs en potentiel empirique (fig. 6.7) ou en *ab initio* (fig. 6.8). Ces différences sont dues à la variation observée pour les énergies de cœur des disconnections entre les deux modèles énergétiques (chap. 4). En effet, puisque les énergies de formation hors contrainte sont plus proches pour les systèmes $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ en *ab initio* qu'en potentiel empirique (fig. 4.16(a)), l'effet de la contrainte permet maintenant de dépasser les différences entre les énergies de formation et une compétition a lieu entre les systèmes de macles de tension $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$. En suivant le même raisonnement, comme les énergies de formation sont plus éloignées entre les systèmes $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ en *ab initio* qu'en potentiel empirique (fig. 4.16(b)), le seul système actif en compression lorsque le modèle élastique est paramétré sur l'*ab initio* est le système $\{11\bar{2}2\}$.

L'étude bibliographique a montré que le titane et le zirconium ont la même activité de maclage et notre modèle permet de rendre compte de cette similarité. En effet, l'activité du maclage prédite par le modèle élastique est identique pour ces deux métaux. En particulier, les macles $\{11\bar{2}2\}$ sont activées lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$ du cristal (pour $\chi \approx 0°$ et $T < 0$), ce qui correspond à l'activité de maclage expérimentale. Dans le cas d'une contrainte de tension, $T > 0$, on observe l'activation des systèmes $\{11\bar{2}1\}$ ou $\{10\bar{1}2\}$ selon la norme de la contrainte. Ces macles correspondent effectivement aux macles de tension caractérisées expérimentalement dans ces deux métaux.

Le comportement du magnésium diffère légèrement, puisque le mode de maclage $\{10\bar{1}2\}$, particulièrement actif dans ce métal, est beaucoup plus représenté sur la figure 6.8. Il apparait de manière largement prédominante en tension et ce résultat va dans le sens des observations expérimentales. En revanche, une contrainte de compression active



(a) Zr $T = -100$ MPa (b) Ti $T = -100$ MPa (c) Mg $T = -100$ MPa

(d) Zr $T = -500$ MPa (e) Ti $T = -500$ MPa (f) Mg $T = -500$ MPa

(g) Zr $T = 100$ MPa (h) Ti $T = 100$ MPa (i) Mg $T = 100$ MPa

(j) Zr $T = 500$ MPa (k) Ti $T = 500$ MPa (l) Mg $T = 500$ MPa

FIGURE 6.8 – Prédictions du mode de maclage activé dans un métal donné à une contrainte T fixée avec le modèle élastique paramétré sur les grandeurs déterminées en *ab initio*.

le système de maclage $\{11\bar{2}2\}$ alors que ce système n'est pas observé expérimentalement dans le magnésium.

Notre modèle, basé sur les paramètres énergétiques extraits des simulations *ab initio* de disconnections, permet de capturer une partie de la réalité expérimentale et prédit en particulier un comportement identique pour le zirconium et le titane et différent pour le magnésium. Les hypothèses simples du modèle ne lui permettent pas de reproduire l'intégralité du comportement de maclage, et en particulier, la température n'est pas prise en compte dans ce modèle alors que notre étude bibliographique a montré qu'elle a un effet sur l'activation préférentielle d'un système de maclage.

4 Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre que la détermination de l'enthalpie de formation des dipôles de disconnections sous contrainte se fait en ajoutant un terme correspondant au travail dans la définition de l'énergie du dipôle de disconnections. Ce modèle élastique a été validé en confrontant ses prédictions aux résultats des simulations atomiques sous contrainte. L'accord obtenu entre les simulations d'une part, et le modèle élastique d'autre part, confirme la capacité de la théorie élastique à décrire l'effet de la contrainte sur la formation des disconnections. Nous avons ensuite réalisé l'étude en nous appuyant sur la formulation analytique donnée par le modèle élastique. Nous avons décrit tout d'abord la compétition entre disconnections d'un même système de maclage avant de nous intéresser à la compétition entre les différents systèmes. Pour la compétition entre les différents systèmes, nous exprimons le tenseur des contraintes dans le repère de chacun des variants des quatre systèmes de maclage, ce qui permet de définir l'enthalpie d'activation de chaque disconnection et nous ne retenons que l'activité du système de maclage ayant l'enthalpie la plus faible. Ce formalisme très simplifié permet néanmoins de décrire un comportement de maclage identique dans le zirconium et le titane, dont les macles $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ sont activées en compression et les systèmes $\{11\bar{2}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ en tension. Ce premier résultat va dans la même direction que les observations expérimentales réalisées sur ces deux métaux. Les mêmes considérations dans le magnésium prédisent un comportement différent avec la prédominance du système $\{10\bar{1}2\}$ en tension.

Un modèle si simple ne permet pas de prédire pleinement l'activation du maclage et présente des limites, comme l'activation du mode $\{11\bar{2}2\}$ lors d'une compression de l'axe $\langle c \rangle$ dans le magnésium, qui n'est pas observée expérimentalement. Notre modèle ne repose que sur des critères énergétiques des disconnections, et il compte des axes d'amélioration. Parmi les principales hypothèses du modèle, on peut noter que la compétition entre les systèmes de maclage est traitée de manière à ne garder que l'activité du système pour lequel les disconnections ont les plus petites enthalpies. Cependant, le variant de macle relevé expérimentalement dans le zirconium n'est pas toujours celui dans lequel la contrainte résolue est la plus forte [23]. Pour tenir compte de cette variabilité, il faudrait comparer les enthalpies d'activation et écrire une probabilité d'apparition des macles plutôt que de considérer l'activité d'un et un seul système de maclage dans une condition de sollicitation donnée. De plus, seule l'étape de croissance des macles est considérée comme déterminante, ce qui revient à supposer que les étapes de germination et de propagation ne sont pas celles qui contrôlent l'activation du maclage. Enfin, la considération de lignes

infinies de disconnection impose de travailler avec des grandeurs énergétiques définies par unité de longueur ce qui nous empêche de prendre en compte les effets de la température, alors que l'étude bibliographique a montré que la température est déterminante sur le mode de maclage actif. Pour prendre en compte la température dans notre modèle, il faudrait commencer par décrire une boucle de disconnection plutôt qu'une ligne infinie. Nous sommes en mesure de calculer l'énergie élastique d'une telle boucle, grâce à la méthode d'inclusion d'Eshelby. Il resterait donc à décrire complètement la variation de l'énergie de cœur tout au long de la boucle de disconnection, pour parvenir à l'enthalpie d'un germe de disconnection. Notre étude a montré (chap. 4) que l'énergie de cœur variait avec le caractère de la disconnection, et nous avons également vu que l'obtention de l'énergie de cœur en *ab initio* n'était pas possible dans toutes les orientations de la disconnection puisque les tailles de boites nécessaires sont trop grandes pour certaines orientations. De plus, nous n'avons déterminé l'énergie de cœur qu'au plus dans deux orientations, et il faudrait en étudier d'avantage pour parvenir à une description complète de cette variation le long d'une boucle de disconnection.

Conclusion et perspectives

Ce travail avait pour but de réaliser l'étude de mécanismes gouvernant la croissance des macles à l'échelle atomique dans le zirconium et de l'étendre à d'autres métaux de structures hexagonales compactes. Pour cela nous avons étudié la germination et la migration de dipôles de disconnections à l'échelle atomique. Nous avons utilisé deux modèles énergétiques différents : des calculs avec un potentiel empirique de type EAM et des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous résumons à présent les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux et présentons quelques perspectives qui permettraient de poursuivre le travail réalisé.

Notre étude bibliographique a montré que quatre systèmes de maclage différents ont été caractérisés expérimentalement dans le zirconium. $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ sont des macles de compression tandis que $\{10\bar{1}2\}$ ainsi que $\{11\bar{2}1\}$ apparaissent lors d'une tension de l'axe $\langle c \rangle$. L'étude de ces joints de macle parfaits nous a permis de vérifier la validité du potentiel empirique en comparant les structures obtenues après relaxation à celles déterminées par calculs *ab initio*. Les structures sont en effet les mêmes pour les deux modèles énergétiques, à un détail près pour la macle $\{11\bar{2}1\}$. Le potentiel empirique prédit pour cette macle un déplacement de faible amplitude dans le plan de macle qui ne correspond pas au résultat obtenu en *ab initio*. Les énergies obtenues sont en revanche différentes d'une méthode à l'autre, mais le potentiel empirique comme l'*ab initio* prédisent la même hiérarchie si les systèmes de compression d'une part et ceux de tension d'autre part sont regardés séparément. On obtient que l'énergie des macles $\{10\bar{1}1\}$ sont plus grandes que $\{11\bar{2}2\}$ en compression et celle du système $\{10\bar{1}2\}$ est plus élevée que $\{11\bar{2}1\}$. L'énergie prédite en *ab initio* pour chacun des quatre joints de macle dans le zirconium et le titane est très proche avec, en particulier, la même hiérarchie entre les systèmes de maclage. Ce résultat est à rapprocher d'études expérimentales qui montrent que ces deux métaux ont un comportement de maclage semblable. Dans le magnésium en revanche les énergies de macles sont plus basses, et nous ne trouvons pas le même ordre de stabilité entre les systèmes de maclage. Pour les systèmes de compression dans le titane et le zirconium, la macle parfaite d'énergie de formation la plus basse, $\{10\bar{1}1\}$, est celle observée expérimentalement uniquement à haute température, tandis que la macle $\{11\bar{2}2\}$ plus fréquemment observée a une énergie bien plus grande. Dans le cas du magnésium, la macle la plus fréquemment observée, $\{10\bar{1}2\}$, est celle qui a l'énergie de formation la plus grande, tandis que les macles $\{11\bar{2}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ qui ne sont pas observées expérimentalement, ont des énergies de formation plus basses. C'est pourquoi nous avons conclu que la seule énergie de formation des joints de macle parfaits ne suffit pas à rationaliser leurs fréquences d'apparition et nous avons alors étudié un mécanisme responsable de l'épaississement des

macles : la germination et la migration de disconnections.

Nous avons simulé en potentiel empirique les dipôles de disconnections pouvant apparaître le long des quatre joints de macle possibles. La simulation de dipôles de disconnections nous donne accès à leurs énergies de formation. Ces énergies de formation dépendent néanmoins des dimensions de la boîte de simulation utilisée du fait des interactions élastiques à longue distance entre les disconnections et leurs images périodiques. Pour quantifier cette dépendance et nous en affranchir, nous avons partitionné l'énergie de formation en une énergie de cœur, intrinsèque à la disconnection, et une énergie élastique dépendant de la largeur du dipôle de disconnections et des dimensions de la boîte de simulation. Par analogie avec l'inclusion d'Eshelby, nous déterminons un problème élastique équivalent, dont la résolution numérique donne accès à l'énergie élastique. Le couplage entre les résultats de nos simulations et ceux du calcul élastique permet de déterminer l'énergie de cœur de chacun des dipôles de disconnections et de vérifier que l'énergie de cœur est bien une grandeur intrinsèque à la disconnection, ne dépendant pas des conditions de simulation. Cela nous permet ensuite de déterminer l'énergie de formation d'un dipôle de disconnections isolé. Nous avons travaillé tout d'abord avec des lignes infinies de disconnection dont le vecteur ligne est perpendiculaire à la direction du cisaillement expérimental. Nous avons vu que, bien que la théorie élastique prédise que la disconnection de plus petit vecteur de Burgers a l'énergie élastique la plus basse, il arrive pour certains systèmes de maclage, qu'une disconnection de plus grand vecteur de Burgers ait l'énergie de formation la plus basse grâce à une faible énergie de cœur. De plus, en comparant l'énergie de formation de dipôles de disconnections isolés au sein d'un système de maclage donné, nous avons montré que la disconnection qui présente une direction, un sens, et une intensité de cisaillement compatibles avec les paramètres du mode de maclage expérimental est systématiquement celle qui a l'énergie de formation la plus basse.

Nous avons également étudié comment variait l'énergie de cœur des disconnections avec l'orientation de la ligne de disconnection. Une telle donnée est importante pour l'étude de géométries plus complexes de disconnections, s'éloignant du cas idéal de la ligne infinie. La théorie élastique impose que les disconnections dans une orientation vis ont une énergie élastique moins importante que celles de caractère coin. L'énergie de cœur ne présente pas une telle variation systématique, et peut varier largement entre les deux orientations.

La méthode développée permet d'extraire l'énergie de cœur des disconnections de boîtes de simulation de petites tailles en tenant compte des conditions aux limites périodiques. En particulier, les dimensions du système peuvent être réduites à des tailles accessibles à l'*ab initio*, et nous avons alors étendu l'étude réalisée jusqu'ici en potentiel empirique à ce deuxième modèle énergétique. En *ab initio*, les résultats obtenus pour les structures des disconnections sont les mêmes que celles obtenues avec le potentiel empirique. Les énergies de formation des disconnections varient en revanche entre les deux modèles énergétiques. En particulier, les dipôles isolés de disconnections des macles de compression $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$, qui ont des énergies de formation très proches en potentiel empirique, ont des énergies de formation différentes en *ab initio* et les disconnections du système $\{11\bar{2}2\}$ ont les énergies de formation les plus basses. Ce comportement est un premier indice qu'il faut rapprocher des observations expérimentales qui montrent que

le système $\{11\bar{2}2\}$ est celui qui est actif dans le zirconium aux plus basses températures tandis que le système $\{10\bar{1}1\}$ est favorisé à plus haute température.

La comparaison entre zirconium et titane montre que les énergies de formation des dipôles de disconnections sont très proches dans ces deux métaux. De même, le comportement de maclage observé expérimentalement dans ces deux métaux est semblable. En particulier, les disconnections responsables de l'épaississement des macles d'un système donné sont les mêmes pour ces deux métaux. Dans le magnésium en revanche, les systèmes de maclage $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ sont les plus actifs, et ce sont justement les disconnections de ces deux systèmes qui ont les énergies de formation les plus basses en *ab initio*. Il semble donc que l'énergie de formation des dipôles de disconnections soit en lien avec l'activité expérimentale d'un système de maclage.

Nous avons ensuite étudié la migration des disconnections à l'aide du potentiel empirique. Nous avons déterminé, pour chaque disconnection, l'énergie de migration pour déplacer la disconnection dans la direction du cisaillement expérimental $\vec{\eta}_1$ ainsi que la contrainte de Peierls. Les énergies de migration sont très variables d'une disconnection à l'autre. Quand plusieurs disconnections sont en compétition au sein d'un système de maclage donné, la disconnection ayant les paramètres correspondant au maclage expérimental n'est ni celle d'énergie de migration la plus petite ni celle ayant la plus petite contrainte de Peierls. Ce résultat a également été obtenu pour le mouvement de disconnections dans la direction orthogonale à $\vec{\eta}_1$. C'est pourquoi nous concluons de cette étude que le facteur limitant du mécanisme d'épaississement des macles par germination et croissance de dipôles n'est pas la migration mais plutôt leur formation.

Ce travail de thèse nous a permis d'écrire l'énergie de formation de lignes infinies de disconnection. Cette géométrie correspond à un cas idéalisé, qui nous a amené à travailler avec des énergies par longueur de ligne tout au long de ce travail. Pour travailler avec un problème plus proche de la réalité, il faudrait considérer des boucles de disconnection. L'énergie de formation de ces boucles serait décomposée en une partie élastique et une partie de cœur. Le modèle élastique permet de calculer l'énergie élastique d'une telle configuration, et c'est sur le calcul de l'énergie de cœur que repose la principale difficulté. Tout d'abord, l'énergie de cœur doit être considérée puisque les différences entre les énergies de cœur sont parfois telles qu'elles permettent de compenser les différences d'énergie élastique. Ce résultat a été observé pour la disconnection $\vec{b}_3$ du système $\{11\bar{2}2\}$ qui est plus stable que la disconnection $\vec{b}_4$ malgré une énergie élastique plus grande. Nous avons également observé une variation parfois importante de l'énergie de cœur avec le caractère de la disconnection, et cela en considérant seulement deux orientations de la disconnection. Pour une boucle de disconnection, il faudrait être capable d'interpoler la variation d'énergie de cœur pour la décrire tout au long de la ligne de disconnection. Cette interpolation demanderait à être vérifiée par des simulations à l'échelle atomique, et nous avons vu que, dans certaines orientations, la disconnection est très mobile, ce qui rend la disconnection impossible à stabiliser dans des boîtes de simulation aux tailles cohérentes avec le calcul *ab initio*.

Le travail de Luque *et al.* [76] se rapproche de ce que nous pourrions réaliser pour poursuivre notre travail. La considération de boucles de disconnection carrées permet aux auteurs d'écrire un modèle allant jusqu'à la détermination de vitesse de croissance

des macles dans le magnésium en potentiel empirique, ayant comme paramètre ajustable l'énergie par unité de ligne de la disconnection. Les auteurs ajuste par la suite ce paramètre pour reproduire les résultats de simulations réalisées en dynamique moléculaire. Nous pourrions enrichir un tel modèle en lui intégrant directement l'énergie de formation des dipôles de disconnections extraites des simulations atomiques. Cela permettrait de tenir compte à la fois des effets de cœur et des effets élastiques pour des boucles de disconnections de formes plus réalistes que les boucles de disconnections carrées

Une seconde perspective de ce travail est d'étendre l'étude que nous avons faite pour l'épaississement à l'étape de propagation des macles. Les outils développés dans cette thèse permettent de créer un nucléus de macle, isolé dans un cristal parent, en considérant ce dernier comme un empilement de disconnections. La mise sous contrainte de ce nucléus conduit ensuite à son épaississement, à sa propagation ou à sa disparition. L'étude de la propagation d'un nucleus réalisée par Xu *et al.* [149] dans le magnésium a permis d'identifier les interfaces prismatiques/basales apparaissant le long des macles $\{10\bar{1}2\}$. Ces interfaces sont très stables dans le magnésium et ont été caractérisées expérimentalement [89] après avoir été prédites par la simulation atomique. L'étude de ces germes de macles, et des effets de la contrainte, permettrait d'étudier la propagation des macles. La littérature n'est en effet pas claire sur les mécanismes responsables de la propagation des macles [12, 26] mais s'accorde à dire que les germes apparaissent dans des zones de fortes contraintes. En particulier, nous pourrions déterminer des contraintes seuil nécessaires à la propagation d'un joint de macle donné en étudiant de tels nucleus.

Le travail réalisé sur la migration des disconnections présente également de nombreuses perspectives. Nous n'avons réalisé des calculs de barrière et de contrainte de Peierls qu'en potentiel empirique. L'approche est en théorie aussi bien adaptée à l'*ab initio* , mais il reste quelques difficultés techniques que nous n'avons pas pu résoudre. Tout d'abord, la simulation *ab initio* de disconnections se fait dans notre étude sur des dipôles faisant exactement la moitié des boîtes de simulation afin d'annuler plus facilement les contraintes et stabiliser les dipôles. De tels dipôles ne permettent pas d'étudier la migration puisqu'il n'est pas possible de construire ainsi un état initial et un état final pour une même boîte de simulation. C'est sans doute pour les disconnections qui ont les plus grandes énergies de migration qu'il sera le plus facile de déterminer les barrières énergétiques en *ab initio*, et de confirmer ainsi les résultats obtenus en potentiel empirique. On peut également envisager des méthodes s'affranchissant des conditions aux limites périodiques qui permettraient alors d'étudier la migration d'une disconnection isolée. Les méthodes QM/MM ou encore les fonctions de Green de réseau [43] permettraient sans doute de déterminer les contraintes de Peierls d'une disconnection isolée, mais l'incertitude sur la détermination de l'énergie par ces méthodes pourrait être du même ordre de grandeur que les barrières énergétiques.

Les énergies des décrochements permettent d'abaisser la contrainte de Peierls à température non nulle et les premiers éléments d'analyse mis en place ici pourraient être étendus et appliqués à l'ensemble des disconnections. La germination de doubles décrochements est importante dès lors que la migration des disconnections est difficile. En particulier, pour la disconnection $\vec{b}_4$ du système de maclage $\{10\bar{1}1\}$, qui a les paramètres du mode de maclage expérimental mais qui n'est pas particulièrement mobile, l'étude des doubles décrochements serait particulièrement enrichissante. La germination de doubles

décrochements, associée ou non au mécanisme proposé par Westlake [143] pour expliquer la migration des disconnections $\vec{b}_4$ par leur décomposition en deux disconnections de vecteurs $\vec{b}_2$, permettrait de trouver des chemins de migration plus faciles que la migration de la disconnection en bloc. Pour toutes les disconnections ne présentant pas de chemin de migration facile, il serait pertinent de faire également des calculs de dynamique moléculaire pour vérifier s'il n'existe pas d'autres chemins de migration. La dynamique moléculaire devrait également permettre de valider les lois de mobilité thermiquement activées que nous pourrions déduire des calculs NEB ou de doubles décrochements.

Les paramètres énergétiques que nous avons calculés au cours de ce travail ont permis d'observer des différences entre des métaux dont l'activité de maclage expérimentale était différente et des similitudes dans le cas contraire. Ces résultats sont qualitatifs, mais nous avons obtenu des énergies de formation des disconnections semblables dans le zirconium et le titane alors que celles du magnésium sont très différentes. Pour montrer que l'énergie de formation des disconnections est un paramètre de l'échelle atomique qui a un impact très fort sur l'activité de maclage à l'échelle expérimentale, nous pourrions étendre l'étude des énergies de formation de disconnections à l'ensemble des métaux hexagonaux qui présentent des activités de maclage différentes, pour confirmer la corrélation entre le mode de maclage observé expérimentalement et l'énergie de formation des disconnections.

Le travail réalisé est également une première étape indispensable avant la prise en compte des éléments d'alliage qui nécessiterait de tenir compte d'effets supplémentaires. Notre étude du métal pur a montré que l'énergie de migration était toujours petite comparée à l'énergie de formation. Les éléments d'addition peuvent cependant épingler les disconnections et rendre ainsi leur mobilité plus difficile ce qui ajouterait de la complexité dans le cas de l'alliage et nécessiterait d'être réétudié. Pour prendre en compte des effets d'alliage, il faut introduire des atomes différents dans nos simulations de disconnections. Bien que l'*ab initio* permette en théorie de le faire, il faudrait néanmoins résoudre des problèmes de convergence avec la taille des boîtes de simulation. Tant que l'on reste en conditions aux limites périodiques, il faut en effet des boîtes de simulation grandes dans les trois directions de l'espace pour que les atomes de soluté n'interagissent pas entre eux. De plus, les sites d'insertion possible pour un atome de soluté sont nombreux et il faudrait déterminer un grand nombre de configurations afin de trouvé le site le plus stable Des travaux réalisés dans le magnésium [42] étudient en *ab initio* l'introduction d'éléments d'alliage le long des disconnections dans un grand nombre de configurations. Les auteurs calculent les énergies d'interaction entre le soluté et la disconnection, dans des boîtes de simulation pour lesquelles les conditions aux limites ne sont pas périodiques mais présentent des surfaces libres. Les auteurs soulignent le coût élevé de telles simulations atomiques, réalisées avec des potentiels à deux électrons dans le magnésium. Transférer de telles simulations à notre étude dans le zirconium représente donc un défi qui nécessiterait d'une part de développer des conditions de simulation adaptées aux limites non périodiques et d'autre part d'adapter une nouvelle méthode pour le calcul de l'énergie élastique, puisque la nôtre repose sur des conditions aux limites périodiques.

Annexe A

Expression de la normale au plan $\{ijkl\}$ dans la notation de Miller-Bravais

On trouve dans la littérature deux expressions pour la normale au plan défini par la notation de Miller-Bravais $\{ijkl\}$ dans la cristallographie hexagonale. Les deux expressions différentes de la formule pour la normale $\vec{n}$ au plan $\{ijkl\}$ sont présentées par exemple par Partridge [98] d'une part, et Pond *et al.* [102] d'autre part. Les deux expressions sont $\vec{n} = [ijk(l\lambda_{\mathrm{MB}})]$ avec $\lambda_{\mathrm{MB}} = 3/(2\gamma^2)$ [98] ou bien $\vec{n} = [ijk(l/\lambda_{\mathrm{P}})]_4$ avec $\lambda_P = (2/3)^{1/2}\gamma$ [102]. Nous essayons ici de faire la synthèse entre les points de vue des différents auteurs pour montrer que, malgré la différence apparente, les formules expriment toutes deux la même chose, une fois que la correspondance entre les bases de représentation choisies par les différents auteurs est établie.

Définition des bases de travail

La base de référence de l'espace à trois dimensions est la base cartésienne construite comme présentée en figure A.1.

Dans cette base, nous pouvons exprimer comme suit les vecteurs de la base de Miller-Bravais :

$$\vec{a}_1 = 1/3[2\overline{1}\overline{1}0]_{\mathrm{MB}} = a[1,0,0] \; ; \tag{A.1}$$

$$\vec{a}_2 = 1/3[\overline{1}2\overline{1}0]_{\mathrm{MB}} = a[-1/2,\sqrt{3}/2,0] \; ; \tag{A.2}$$

$$\vec{a}_3 = 1/3[\overline{1}\overline{1}20]_{\mathrm{MB}} = a[-1/2,-\sqrt{3}/2,0] \; ; \tag{A.3}$$

$$\vec{c} = [0001]_{\mathrm{MB}} = a[0,0,\gamma]. \tag{A.4}$$

Les trois premiers vecteurs ont une norme de a et le quatrième a une norme égal à c.

Pond *et al.* [102] choisissent quant à eux une base différente, construite par les vec-

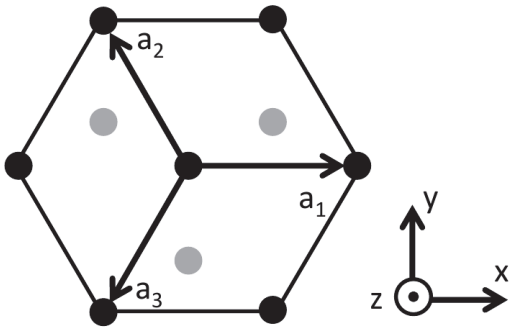


FIGURE A.1 – Orientation du repère cartésien par rapport au repère hexagonal

teurs $\underline{e}_i$ définissant une base de dimension 4 :

$$\underline{e}_1 = [1000]_4 \; ; \tag{A.5}$$
$$\underline{e}_2 = [0100]_4 \; ; \tag{A.6}$$
$$\underline{e}_3 = [0010]_4 \; ; \tag{A.7}$$
$$\underline{e}_4 = [0001]_4. \tag{A.8}$$

L'article de Pond *et al.* proposent que les vecteurs de la base 4 aient une norme notée $|\underline{e}|$ mais l'introduction de cette complexité n'est pas nécessaire pour le développement que nous faisons ici et nous mènerons le développement en posant $|\underline{e}| = 1$.

Dans cette base, les trois premiers $\underline{e}_i$ ont des projections dans la direction $[1110]_4$ qui s'alignent avec les vecteurs $\vec{a}_i$ de l'hexagonal puisqu'en effet :

$$\underline{e}_1 = [1000]_4 = \frac{1}{3}[1110]_4 + \frac{1}{3}[2\overline{1}\overline{1}0]_4 \; ; \tag{A.9}$$
$$\underline{e}_2 = [0100]_4 = \frac{1}{3}[1110]_4 + \frac{1}{3}[\overline{1}2\overline{1}0]_4 \; ; \tag{A.10}$$
$$\underline{e}_3 = [0010]_4 = \frac{1}{3}[1110]_4 + \frac{1}{3}[\overline{1}\overline{1}20]_4. \tag{A.11}$$

Cependant, la norme de $1/3[2\overline{1}\overline{1}0]_4$ est :

$$\left|\left|\frac{1}{3}[2\overline{1}\overline{1}0]_4\right|\right| = \frac{1}{3}\sqrt{2^2+1+1} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}, \tag{A.12}$$

alors que la norme de $1/3[2\overline{1}\overline{1}0]_{\mathrm{MB}}$ est égale à a.

Les vecteurs des deux bases ont la même direction mais pas la même norme et l'on peut écrire :

$$\vec{a}_1 = [2\overline{1}\overline{1}0]_{\mathrm{MB}} = (3/2)^{1/2} a[2\overline{1}\overline{1}0]_4 \; ; \tag{A.13}$$
$$\vec{a}_2 = [\overline{1}2\overline{1}0]_{\mathrm{MB}} = (3/2)^{1/2} a[\overline{1}2\overline{1}0]_4 \; ; \tag{A.14}$$
$$\vec{a}_3 = [\overline{1}\overline{1}20]_{\mathrm{MB}} = (3/2)^{1/2} a[\overline{1}\overline{1}20]_4. \tag{A.15}$$

Le vecteur $[0001]_{\mathrm{MB}}$ a, pour sa part, une norme égale à c et l'on a alors :

$$\vec{c} = [0001]_{\mathrm{MB}} = c[0001]_4. \tag{A.16}$$

Vecteur	Base cartésienne	Miller-Bravais	$\underline{e}_i$
$3\vec{a}_1$	$3a[1,0,0]$	$[2\overline{1}\overline{1}0]_{\mathrm{MB}}$	$(3/2)^{1/2}a[2\overline{1}\overline{1}0]_4$
$3\vec{a}_2$	$3a[-1/2,\sqrt{3}/2,0]$	$[\overline{1}2\overline{1}0]_{\mathrm{MB}}$	$(3/2)^{1/2}a[\overline{1}2\overline{1}0]_4$
$3\vec{a}_3$	$3a[-1/2,-\sqrt{3}/2,0]$	$[\overline{1}\overline{1}20]_{\mathrm{MB}}$	$(3/2)^{1/2}a[\overline{1}\overline{1}20]_4$
$\vec{c}$	$a[0,0,\gamma]$	$[0001]_{\mathrm{MB}}$	$c[0001]_4$

Table A.1 – Équivalence des vecteurs entre les différentes bases. Les vecteurs d'une même ligne ont la même norme.

Notation d'un vecteur

Dans la notation de Miller-Bravais le vecteur $[ijkl]_{\mathrm{MB}}$ correspond à la somme suivante :

$$i/3\,[2\overline{1}\overline{1}0]_{\mathrm{MB}} + j/3\,[\overline{1}2\overline{1}0]_{\mathrm{MB}} + k/3\,[\overline{1}\overline{1}20]_{\mathrm{MB}} + l\,[0001]_{\mathrm{MB}}, \tag{A.17}$$

avec la condition intrinsèque $i+j+k=0$.

En écrivant la somme correspondant dans la base des $\underline{e}_i$ avec les équations A.13, A.14, A.15 et A.16 on trouve :

$$[ijkl]_{\mathrm{MB}} = (3/2)^{1/2}a\,(i/3\,[2\overline{1}\overline{1}0]_4 + j/3\,[\overline{1}2\overline{1}0]_4 + k/3\,[\overline{1}\overline{1}20]_4) + lc\,[0001]_4, \tag{A.18}$$

$$\frac{1}{a}\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}[ijkl]_{\mathrm{MB}} = i/3\,[2\overline{1}\overline{1}0]_4 + j/3\,[\overline{1}2\overline{1}0]_4 + k/3\,[\overline{1}\overline{1}20]_4 + l\gamma\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}[0001]_4. \tag{A.19}$$

Si l'on ne s'intéresse qu'aux directions cristallographiques, on trouve bien que la direction $[ijkl]_{\mathrm{MB}}$ est équivalente à la direction $[ijk(l\lambda_{\mathrm{P}})]_4$, avec $\lambda_P = (2/3)^{1/2}\gamma$. En effet, les deux vecteurs sont bien colinéaires puisqu'il existe un rapport de proportionnalité entre les deux.

Normale au plan $\{ijkl\}$

La normale $\vec{n}$ au plan $\{ijkl\}_{\mathrm{MB}}$ est exprimé dans la littérature de deux manières différentes.

Partridge [98] propose l'expression suivante :

$$\vec{n} = \left[ijk\left(\frac{3}{2\gamma^2}l\right)\right]_{\mathrm{MB}}. \tag{A.20}$$

Cette direction est équivalente dans la base des $\underline{e}_i$ à la direction du vecteur $\vec{n}'$:

$$\vec{n}' = \left[ijk\left(\frac{3}{2\gamma^2}l\lambda_{\mathrm{P}}\right)\right]_4 = \left[ijk\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\gamma l\right)\right]_4 = \left[ijk\left(\frac{l}{\lambda_{\mathrm{P}}}\right)\right]_4. \tag{A.21}$$

Et l'on retrouve pour $\vec{n}'$ la formule proposée par Pond *et al.* [102] pour écrire dans la base des $\underline{e}_i$ la normale au plan $\{ijkl\}_{\mathrm{MB}}$.

Nous avons fait le choix dans le manuscrit d'écrire la normale au plan $\{ijkl\}_{\mathrm{MB}}$ en utilisant directement la formule de Partridge c'est pourquoi nous avons écrit :

$$\vec{n} = [ijk(\lambda l)]_{\mathrm{MB}}, \tag{A.22}$$

avec

$$\lambda = \left(\frac{3}{2\gamma^2}\right). \tag{A.23}$$

Exemple d'application : normale au plan $\{10\bar{1}1\}$

Nous proposons maintenant de montrer sur un exemple particulier la validité des deux approches. Pour cela nous proposons d'exprimer la normale au plan $\{10\bar{1}1\}$ dans la base cartésienne, puis en utilisant les formules proposées par Partridge [98] et Pond *et al.* [102]. Nous montrons que les vecteurs obtenus par chacune de ces expressions sont colinéaires.

Les deux vecteurs $[1\bar{2}10]_{\mathrm{MB}}$ et $[10\overline{12}]_{\mathrm{MB}}$ appartiennent au plan $\{10\bar{1}1\}$. Ils s'écrivent dans la base cartésienne, définie en figure A.1 :

$$\begin{aligned} [1\bar{2}10]_{\mathrm{MB}} = &\quad [1/2, -\sqrt{3}/2, 0], \\ [10\overline{12}]_{\mathrm{MB}} = &\quad [3/2, \sqrt{3}/2, -2\gamma]. \end{aligned}$$

Le produit vectoriel de ces deux vecteurs donne une normale $\vec{n}$ au plan $\{10\bar{1}1\}$:

$$\vec{n} = [\sqrt{3}\gamma, \gamma, \sqrt{3}]. \tag{A.24}$$

En appliquant la formule de Partridge au cas particulier du plan $\{10\bar{1}1\}$ on a :

$$\vec{n}_1 = [10\bar{1}(3/2\gamma^2)]_{\mathrm{MB}}, \tag{A.25}$$

qui devient dans la base cartésienne :

$$\vec{n}_1 = [3/2, \sqrt{3}/2, \lambda\gamma], \tag{A.26}$$

et l'on a bien colinéarité entre $\vec{n}$ et $\vec{n}_1$ puisqu'en effet :

$$\frac{\sqrt{3}}{2\gamma}\vec{n} = \vec{n}_1. \tag{A.27}$$

En appliquant directement la formule de Pond *et al.* on trouve :

$$\vec{n}_2 = \left[10\bar{1}\left(\frac{1}{\lambda_{\mathrm{P}}}\right)\right]_4 = \left[10\bar{1}\left(\frac{3}{2\gamma^2}\right)^{1/2}\right]_4. \tag{A.28}$$

Pour revenir à l'expression de $\vec{n}_2$ dans la base cartésienne, nous décomposons $\vec{n}_2$:

$$\vec{n}_2 = \frac{1}{3}[2\overline{1}\overline{1}0]_4 - \frac{1}{3}[\overline{1}\overline{1}20]_4 + \left(\frac{3}{2\gamma^2}\right)^{1/2}[0001]_4. \tag{A.29}$$

La table A.1 permet d'écrire chaque terme dans la base cartésienne :

$$\frac{1}{3}[2\overline{1}\overline{1}0]_4 = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}[1,0,0] \; ; \tag{A.30}$$

$$-\frac{1}{3}[\overline{1}\overline{1}20]_4 = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}[1/2,\sqrt{3}/2,0] \; ; \tag{A.31}$$

$$\left(\frac{3}{2\gamma^2}\right)^{1/2}[0001]_4 = \left(\frac{3}{2\gamma^2}\right)^{1/2}[0,0,1]. \tag{A.32}$$

Si l'on somme les trois membres on trouve l'expression de $\vec{n}_2$ dans la base cartésienne :

$$\vec{n}_2 = \left[\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\frac{3}{2}, \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\frac{\sqrt{3}}{2}, \left(\frac{3}{2\gamma^2}\right)^{1/2}\right] = \left[\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}, \frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}\gamma}\right]. \tag{A.33}$$

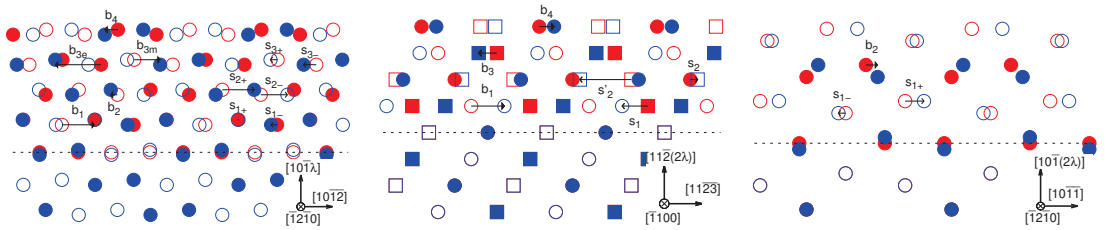
Et l'on retrouve bien que $\vec{n}_2$ est colinéaire à la normale au plan $\{10\overline{1}1\}$ puisqu'en comparant l'expression de $\vec{n}_2$ à celle de $\vec{n}$ (éq. A.24) on obtient :

$$\sqrt{2}\gamma\,\vec{n}_2 = \vec{n}. \tag{A.34}$$

Annexe B

Mélanges pour l'introduction des disconnections dans les boîtes de simulation

Cette annexe a pour but de donner les valeurs numériques des mélanges appliqués pour construire un état initial de simulation atomique relaxant vers la disconnection en partant d'une boîte avec deux plans de macle parfaits. Pour cela, nous introduisons un dipôle de dislocations de largeur ℓ, h plans au-dessus du plan de macle ainsi qu'expliqué dans la partie 2.2 de ce travail. Le dipôle de dislocations permet de déplacer les atomes du h-ième plan du cristal parent et de les amener à la position qu'ils occupent exactement dans le cristal maclé. Entre le h-ième plan et l'ancien plan de macle, restaurer la structure hexagonale compacte permet d'éviter que la disconnection soit instable lors de la relaxation. En particulier pour les disconnections des plus grandes hauteurs, $h = 3$ ou $h = 4$, introduire uniquement le dipôle de dislocations ne créer pas un état qui relaxe vers la disconnection, mais vers le plan de macle. Il est donc nécessaire de réarranger les atomes en dessous de la disconnection pour permettre à cette dernière d'être stable.



(a) $\{10\bar{1}1\}$ (b) $\{11\bar{2}2\}$ (c) $\{10\bar{1}2\}$

FIGURE B.1 – Composantes le long de la direction $\vec{\eta}_1$ des vecteurs de Burgers et des mélanges pour créer les disconnections.

Le vecteur de Burgers d'une disconnection doit déplacer les deux atomes non équiva-

lents vers la position qu'ils occupent dans le cristal maclé. Un mélange peut quant à lui être appliqué à un atome en particulier, et être identique ou non pour les deux atomes d'un plan atomique donné. Si les mélanges sont différents pour les deux atomes d'un même plan atomique, nous les notons $\vec{s}_{h-}$ et $\vec{s}_{h+}$. Il existe dans le cas de la macle $\{11\bar{2}2\}$ deux mélanges différents pour les atomes du plan atomique $h = 2$ que nous notons $\vec{s}_2$ et $\vec{s}'_2$. On regroupe dans le tableau B.1 les valeurs des composantes dirigées le long de $\vec{\eta}_1$ des mélanges et des vecteurs de Burgers repérés sur la figure B.1.

La figure B.1 montre également qu'il faut parfois appliqué un déplacement vertical. Ce déplacement vertical doit être appliqué pour les macles $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ aux moins aux atomes du plan de macle qui sont alignés dans l'état initial et qui ne le sont pas sous la disconnection et à du plan h ne sont pas alignés dans l'état initial et doivent l'être dans la disconnection.

La disconnection $\vec{b}_{1/2}$ du système $\{11\bar{2}1\}$ n'est pas sujette aux mélanges, puisqu'il n'y a pas d'atomes entre l'ancien plan de macle et ceux auxquels le vecteur de Burgers est appliqué.

Pour restaurer l'ordre hexagonal d'un plan h en dessous d'une disconnection, on peut appliquer soit le vecteur $\vec{b}_h$ aux deux atomes, soit les mélanges $\vec{s}_{h-}$ et $\vec{s}_{h+}$ aux atomes concernés. Il faut faire ce choix pour chaque plan entre l'ancien plan de macle et la disconnection, ce qui conduit à plusieurs possibilités pour arranger les atomes sous les disconnections, et donc à plusieurs états initiaux qui relaxent vers les disconnections. La figure B.2 montre pour les exemples des disconnections $\vec{b}_3$ et $\vec{b}_4$ de la macle $\{11\bar{2}2\}$ différentes combinaisons de mélanges que l'on peut utiliser pour les plans $h = 1$ et $h = 2$.

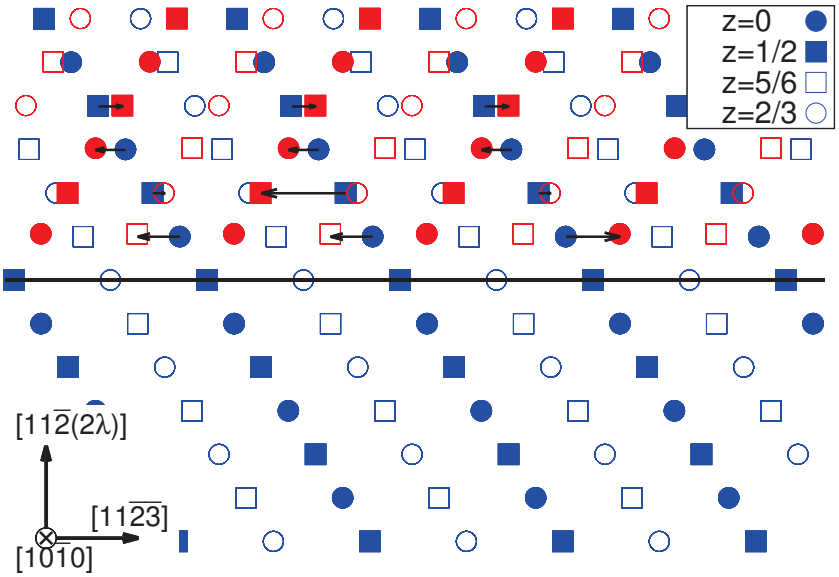


FIGURE B.2 – Trois possibilités de mélange pour la création d'une disconnection $\vec{b}_3$ ou $\vec{b}_4$ le long de la macle $\{11\bar{2}2\}$.

K_1	h	$\vec{b}_h$	$\vec{s}_{h+}$	$\vec{s}_{h-}$
$\{10\bar{1}1\}$	1	$\frac{3}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$	$\frac{5-2\gamma^2}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$	$\frac{2-\gamma^2}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$
	2	$\frac{4\gamma^2-9}{2\sqrt{4\gamma^2+3}}$	$\frac{11-2\gamma^2}{2\sqrt{4\gamma^2+3}}$	$\frac{5-\gamma^2}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$
	3	$\vec{b}_{3e}=\frac{2(3-2\gamma^2)}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$	$\frac{14-6\gamma^2}{2\sqrt{4\gamma^2+3}}$	$\frac{13-6\gamma^2}{2\sqrt{4\gamma^2+3}}$
	3	$\vec{b}_{3m}=\frac{15-4\gamma^2}{2\sqrt{4\gamma^2+3}}$		
	4	$\frac{4\gamma^2-9}{\sqrt{4\gamma^2+3}}$	–	–
$\{11\bar{2}2\}$	1	$\frac{1}{\sqrt{\gamma^2+1}}$	$\frac{1-\gamma^2}{2\sqrt{\gamma^2+1}}$	–
	2	–	$\vec{s}_2=\frac{1-\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+1}}$	$\vec{s}'_2=\frac{\gamma^2-3}{2\sqrt{\gamma^2+1}}$
	3	$\frac{\gamma^2-2}{\sqrt{\gamma^2+1}}$	–	–
	4	$\frac{3-\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2+1}}$	–	–
$\{10\bar{1}2\}$	1	–	$\frac{\gamma^2-4}{\sqrt{3+\gamma^2}}$	$\frac{2-\gamma^2}{2\sqrt{3+\gamma^2}}$
	2	$\frac{3-\gamma^2}{\sqrt{3+\gamma^2}}$	–	–

Table B.1 – Valeurs des composantes coin des vecteurs de Burgers et des mélanges utilisés pour la création des disconnections.

Bibliographie

[1] G. J. Ackland, S. J. Wooding, and D. J. Bacon. Defect, surface and displacement-threshold properties of α-zirconium simulated with a many-body potential. Phil. Mag. A, 71(3) :553 – 565, 1995.

[2] S. R. Agnew, C. N. Tomé, D. W. Brown, T. M. Holden, and S. C. Vogel. Study of slip mechanisms in a magnesium alloy by neutron diffraction and modeling. Scripta Mater., 48 :1003 – 1008, 2003.

[3] A. Akhtar. Basal slip in zirconium. Acta Metall., 21 :1–11, 1973.

[4] A. Akhtar. Compression of zirconium single crystals parallel to the $\langle c \rangle$-axis. J. Nucl. Mater., 47 :79–86, 1973.

[5] A. Akhtar. Schmid's law and prismatic slip in zirconium. Scripta Metall., 9 :859 – 861, 1975.

[6] A. Akhtar and A. Teghtsoonian. Plastic deformation of zirconium single crystals. Acta Metall., 19 :655 – 663, 1971.

[7] D. J. Bacon and A. Serra. The properties of twinning dislocations in α-titanium simulated with a many-body interatomic potential. MRS Proc., 238 :73 – 78, 1991.

[8] J. E. Bailey. Electron microscope studies of dislocations in deformed zirconium. J. Nucl. Mater., 3 :300 – 310, 1962.

[9] R. L. Bell and R. W. Cahn. The nucleation problem in deformation twinning. Acta Metall., 1(6) :752 – 753, 1953.

[10] R. L. Bell and R. W. Cahn. The dynamics of twinning and the interrelation of slip and twinning in zinc crystals. Proc. Roy. Soc. Lond. A Mat., 239(1219) :494 – 521, 1957.

[11] I. J. Beyerlein, L. Capolungo, P. E. Marshall, R. J. McCabe, and C. N. Tomé. Statistical analyses of deformation twinning in magnesium. Philos. Mag., 90(16) :2161 – 2190, 2010.

[12] I. J. Beyerlein and C. N. Tomé. A dislocation-based constitutive law for pure Zr including temperature effects. Int. J. Plasticity, 24 :867 – 895, 2008.

[13] I. J. Beyerlein, X. Zhang, and A. Misra. Growth twins and deformation twins in metals. Annu. Rev. Mater. Res., 44 :329 – 363, 2014.

[14] M. P. Biget and G. Saada. Low-temperature plasticity of high-purity α-titanium single crystals. Phil. Mag. A, 59(4) :747 – 757, 1989.

[15] M. P. Biget and G. Saada. Effect of interstitial impurities on twinning of titanium and zirconium. J. Phys. III France, 5 :1833–1840, 1995.

[16] B. A. Bilby and A. G. Crocker. The theory of the crystallography of deformation twinning. Proc. Roy. Soc., A288(1413) :240 – 255, 1965.

[17] T. Braisaz, P. Ruterana, and G. Nouet. Twin tip defects related to the nucleation and growth mechanisms of the twin $(10\bar{1}2)$ in zinc characterized by high-resolution electron microscopy. Phil. Mag. A, 76(1) :63 – 84, 1997.

[18] T. Braisaz, P. Ruterana, G. Nouet, and R. C. Pond. Investigation of $(10\bar{1}2)$ twins in Zn using high-resolution electron microscopy : Interfacial defects and interactions. Phil. Mag. A, 75(4) :1075 – 1095, 1997.

[19] T. Braisaz, P. Ruterana, G. Nouet, A. Serra, Ph. Komninou, Th. Kehagias, and Th. Karakostas. High-resolution electron microscopy study of the $(10\bar{1}2)$ twin and defects analysis in deformed polycrystalline α-titanium. Philos. Mag. Lett., 74(5) :331 – 338, 1996.

[20] D. W. Brown, J. D. Almer, B. Clausen, P. L. Mosbrucker, T. A. Sisneros, and S. C. Vogel. Twinning and de-twinning in beryllium during strain path changes. Mater. Sci. Eng. A, 559 :29 – 39, 2013.

[21] L. A. Bursill, J. L. Peng, X.-D. Fan, Y. Kasukabe, and Y. Yamada. $\{1\bar{1}01\}$ twin dislocation structures in evaporated titanium thin films. Philos. Mag. Lett., 71 :269 – 273, 1995.

[22] W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li, and S. Yip. Periodic image effects in dislocation modelling. Philos. Mag., 83 :539–567, 2003.

[23] L. Capolungo, P. E. Marshall, R. J. McCabe, I. J. Beyerlein, and C. N. Tomé. Nucleation and growth of twins in Zr : A statistical study. Acta Mater., 57 :6047 – 6056, 2009.

[24] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney. First order pyramidal slip of $1/3\langle 1\bar{2}10\rangle$ screw dislocations in zirconium. Metall. Mater. Trans. A, 45 :5898 – 5905, 2014.

[25] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney. First-principles study of secondary slip in zirconium. Phys. Rev. Lett., 112 :075504, 2014.

[26] J. W. Christian and S. Mahajan. Deformation twinning. Prog. Mater. Sci., 39 :1–157, 1995.

[27] J. W. Christian and V. Vitek. Dislocations and stacking faults. Reports on Progress in Physics, 33 :307 – 411, 1970.

[28] E. Clouet. Screw dislocation in zirconium : An *ab initio* study. Phys. Rev. B, 86 :144104, Oct 2012.

[29] E. Clouet, D. Caillard, N. Chaari, F. Onimus, and D. Rodney. Dislocation locking versus easy glide in titanium and zirconium. Nat. Mater., 14 :931 – 937, 2015.

[30] N. Combe, F. Mompiou, and M. Legros. Disconnections kinks and competing modes in shear-coupled grain boundary migration. Phys. Rev. B, 93 :024109, 2016.

[31] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys. Rev. B, 29 :6443 – 6453, Jun 1984.

[32] M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes. The embedded-atom method : A review of theory and applications. Materials Science Reports, 9(7) :251 – 310, 1993.

[33] N. de Diego, A. Serra, D. J. Bacon, and Y. N. Osetsky. On the structure and mobility of point defect clusters in alpha-zirconium : a comparison for two interatomic potential models. Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng., 19 :035003, 2011.

[34] M. de Jong, J. Kacher, M. H. F. Sluiter, L. Qi, D. L. Olmsted, A. van de Walle, J. W. Jr. Morris, A. M. Minor, and M. Asta. Electron origins of anomalous twin boundary energies in hexagonal close packed transition metals. Phys. Rev. Lett., 115 :065501, 2015.

[35] M. Dupeux and R. Bonnet. Stresses, displacements and energy calculations for interfacial dislocations in anisotropic two-phase media. Acta Metall., 28 :721–728, 1980.

[36] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, and J. El-Awady. The role of twinning deformation on the hardening response of polycrystalline magnesium from discrete dislocation dynamics simulations. Acta Mater., 92 :126 – 139, 2015.

[37] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, and J. El-Awady. Grain size effects on dislocation and twinning mediated plasticity in magnesium. Scripta Mater., 112 :50 – 53, 2016.

[38] F. C. Frank. On Miller-Bravais indices and four-dimensional vectors. Acta Crystallogr., 18 :862–866, 1965.

[39] A. M. Garde, E. Aigeltinger, and R. E. Reed-Hill. Relationship between deformation twinning and the stress-strain behavior of polycrystalline titanium and zirconium at 77 k. Metall. Trans., 4(10) :2461 – 2468, 1973.

[40] A. M. Garde, E. Aigeltinger, B. N. Woodruff, and R. E. Reed-Hill. Concerning the strength of dynamic strain aging in zirconium. Metall. Trans. A, 6(6) :1183 – 1188, 1975.

[41] M. Ghazisaeidi. A first principles study of defects in titanium : interaction of twin boundaries with dislocations and oxygen interstitials. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.

[42] M. Ghazisaeidi, L. G. Hector, and W. A. Curtin. Solute strengthening of twinning dislocations in Mg alloys. Acta Mater., 80 :278 – 287, 2014.

[43] M. Ghazisaeidi and D. Trinkle. Lattice Green's function for crystals containing a planar interface. Phys. Rev. B, 82 :064115, 2010.

[44] P. Giannozzi, S. Stefano, B. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO :

a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J. Phys. : Condens. Matter, 21 :395–502, 2009.

[45] C. S. Hartley and Y. Mishin. Characterization and visualization of the lattice misfit associated with dislocation cores. Acta Mater., 53(5) :1313 – 1321, 2005.

[46] G. Henkelman and H. Jonsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. J. Chem. Phys., 113(22) :9978 – 9985, 2000.

[47] Y. Higashiguchi, H. Kayano, and T. Onchi. Effect of fast-neutron irradiation on deformation twinning in zirconium deformed at 77 K. J. Nucl. Mater., 80 :24 – 34, 1979.

[48] J. P. Hirth. A brief history of dislocation theory. Metall. Trans. A, 16(12) :2085 – 2090, 1985.

[49] J. P. Hirth. Dislocations, steps and disconnections at interfaces. J. Phys. Chem. Solids, 55(10) :985 – 989, 1994.

[50] J. P. Hirth and J. Lothe. Theory of dislocations. John Wiley & Sons, 1982.

[51] J. P. Hirth and R. C. Pond. Steps, dislocations and disconnections as interface defects relating to structure and phase transformations. Acta Mater., 44(12) :4749 – 4763, 1996.

[52] J. P. Hirth, R. C. Pond, and J. Lothe. Spacing defects and disconnections in grain boundaries. Acta Materialia, 55(16) :5428 – 5437, 2007.

[53] J. P. Hirth, J. Wang, and C. N. Tomé. Disconnections and other defects associated with twin interfaces. Prog. Mater. Sci., 83 :417 – 471, 2016.

[54] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :B864–B971, 1964.

[55] D. Hull and D. J. Bacon. Introduction to dislocations. Butterworth-Heinermann, 2001.

[56] J. A. Jensen and W. A. Backofen. Deformation and fracture of α zirconium alloys. Can. Metall. Q., 11 :39–51, 1972.

[57] L. Jiang, J. J. Jonas, R. K. Mishra, A. A. Luo, A. K. Sachdev, and S. Godet. Twinning and texture development in two Mg alloys subjected to loading along three different strain paths. Acta Mater., 55(11) :3899 – 3910, 2007.

[58] H. E. Kadiri, C. D. Barrett, J. Wang, and C. N. Tomé. Why are $\{10\bar{1}2\}$ twins profuse in magnesium ? Acta Mater., 85 :354 – 361, 2015.

[59] Y. Kasukabe, Y. Yamada, P. J. Lin, and L. A. Bursill. Characterization of $\{1\bar{1}01\}$ twin dislocation structures in evaporated titanium thin films by high-resolution transmission electron microscopy. Philos. Mag. Lett., 67(6) :361 – 368, 1993.

[60] Y. Kasukabe, Y. Yamada, P. J. Lin, and L. A. Bursill. Structure analysis of $\{1\bar{1}01\}$ twins in evaporated titanium thin films. Philos. Mag. A, 68(3) :587 – 598, 1993.

[61] H. A. Khater and D. J. Bacon. Dislocation core structure and dynamics in two atomic models of α-zirconium. Acta Mater., 58 :2978–2987, 2010.

[62] H. A. Khater, A. Serra, and R. C. Pond. Atomic shearing and shuffling accompanying the motion of twinning disconnections in zirconium. Philos. Mag., 93 :1279–1298, 2013.

[63] M. Knezevic, M. Zecevic, I. J. Beyerlein, J. F. Bingert, and R. J. McCabe. Strain rate and temperature effects on the selection of primary and secondary slip and twinning systems in HCP Zr. Acta Materialia, 88 :55 – 73, 2015.

[64] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A 1133, 1965.

[65] A. Kraych, P. Carrez, P. Hirel, E. Clouet, and P. Cordier. Peierls potential and kink-pair mechanism in high-pressure $MgSiO_3$ perovskite : An atomic scale study. Phys. Rev. B, 93 :014103, 2016.

[66] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Comp. Mat. Sci., 6(1) :15 – 50, 1996.

[67] A. Kumar, J. Wang, and C. N. Tomé. First-principles study of energy and atomic solubility of twinning-associated boundaries in hexagonal metals. Acta Mater., 85 :144 – 154, 2015.

[68] N. J. Lane, S. I. Simak, A. S. Mikhaylushkin, I. A. Abrikosov, L. Hultman, and M. W. Barsoum. First-principles study of dislocations in HCP metals through the investigation of the $\{11\bar{2}1\}$ twin boundary. Phys. Rev. B, 84 :184101, 2011.

[69] S. Lay and G. Nouet. HREM study of the $\{01\bar{1}2\}$ twin interface in zinc. Philos. Mag. A, 70(2) :261 – 275, 1994.

[70] B. Legrand. Relations entre la structure électronique et la facilité de glissement dans les métaux hexagonaux compacts. Philos. Mag. B, 49 :171 –184, 1984.

[71] C. Lemaignan. 2.07 - zirconium alloys : Properties and characteristics. In Rudy J. M. Konings, editor, Comprehensive Nuclear Materials, pages 217 – 232. Elsevier, Oxford, 2012.

[72] B. Li, H. El Kadiri, and M. F. Horstemeyer. Extended zonal dislocations mediating twinning in titanium. Philos. Mag., 92 :1006–1022, 2012.

[73] Z. Lu, A. Chernatynskiy, M. J. Noordhoek, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot. Nanoindentation of Zr by molecular dynamics simulation. J. Nucl. Mater., 467 :742 – 757, 2015.

[74] Z. Lu, M. J. Noordhoek, A. Chernatynskiy, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot. Deformation processes in polycrystalline Zr by molecular dynamics simulations. J. Nucl. Mater., 462 :147 – 159, 2015.

[75] A. Luque, M. Ghazisaeidi, and W. A. Curtin. Deformation modes in magnesium (0001) and $(01\bar{1}1)$ single crystals : simulations versus experiments. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 21 :045010, 2013.

[76] A. Luque, M. Ghazisaeidi, and W. A. Curtin. A new mechanism for twin growth in Mg alloys. Acta Mater., 81 :442 – 456, 2014.

[77] S. Mahajan and G. Y. Chin. Formation of deformation twins in FCC crystals. Acta Metall., 21(10) :1353 – 1363, 1973.

[78] E. A. Marquis and D. L. Medlin. Structural duality of $1/3\langle 111\rangle$ twin-boundary disconnections. Philos. Mag. Lett., 85(8) :387 – 394, 2006.

[79] R. J. McCabe, E. K. Cerreta, A. Misra, G. C. Kaschner, and C. N. Tomé. Effects of texture, temperature and strain on the deformation modes of zirconium. Philos. Mag., 86(23) :3595 – 3611, 2006.

[80] R. J. McCabe, G. Proust, E. K. Cerreta, and A. Misra. Quantitative analysis of deformation twinning in zirconium. Int. J. Plast., 25 :454 – 472, 2009.

[81] M. I. Mendelev and G. J. Ackland. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium. Philos. Mag. Lett., 87(5) :349 – 359, 2007.

[82] S. Mendelson. Dislocation dissociations in HCP metals. J. Appl. Phys., 41 :1893 – 1910, 1970.

[83] Y. Minonishi, S. Ishioka, M. Koiwa, and S. Morozumi. The structure of $\{11\bar{2}1\}$ twin boundaries in HCP crystals. Phys. Status Solidi A, 71(1) :253 – 258, 1982.

[84] Y. Minonishi, S. Morozumi, and H. Yoshinaga. Accommodation around $\{10\bar{1}1\}$ twins in titanium. Scripta Metall., 19(10) :1241 – 1245, 1985.

[85] L. T. Miyada-Naborikawa, R. De Batisi, and P. Delavignette. Transmission electron microscopy observations of dislocations and twins in polycrystalline zirconium. Phys. Status Solidi A, 89 :521 – 531, 1985.

[86] F. Mompiou, M. Legros, C. Ensslen, and O. Kraft. In situ TEM study of twin boundary migration in sub-micron be fibers. Acta Mater., 96 :57 – 65, 2015.

[87] J. R. Morris, Y. Y. Ye, K. M. Ho, C. T. Chan, and M. H. Yoo. A first-principles study of compression twins in HCP zirconium. Philos. Mag. Lett., 69 :189–195, 1994.

[88] J. R. Morris, Y. Y. Ye, K. M. Ho, C. T. Chan, and M. H. Yoo. Structures and energies of compression twin boundaries in HCP Ti and Zr. Philos. Mag. A, 72 :751–763, 1995.

[89] B. M. Morrow, R. J. Mccabe, E. K. Cerreta, and C. N. Tomé. Observations of the atomic structure of tensile and compressive twin boundaries and twin–twin interactions in zirconium. Metall. Mater. Trans. A, 45A :5891 – 5897, 2014.

[90] H. Moulinec and P. Suquet. A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. Comput. Methods Appl. Mech. Engrg., 157 :69 – 94, 1998.

[91] T. Mura. Micromechanics of defects in solids. Kluwer Academic, 1987.

[92] S. Naka and A. Lasalmonie. Prismatic slip in the plastic deformation of α-Ti single crystals below 700 K. Mater. Sci. Eng., 56(1) :19 – 24, 1982.

[93] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, and L. P. Kubin. The low-temperature plastic deformation of α-titanium and the core structure of a-type screw dislocations. Phil. Mag. A, 57(5) :717 – 740, 1988.

[94] C. Ni, H. Ding, M. Asta, and X. Jin. Computational study of $\langle 1\bar{1}00\rangle$ symmetric tilt boundaries in Mg and Ti. Scripta Mater., 109 :94 – 99, 2015.

[95] H. Numakura, Y. Minonishi, and M. Koiwa. $\langle \bar{1}\bar{1}23\rangle\{10\bar{1}1\}$ slip in zirconium. Philos. Mag. A, 63 :1077 – 1084, 1991.

[96] T. Obara, H. Yoshinga, and S. Morozumi. $\{11\bar{2}2\}$ $\langle \bar{1}\bar{1}23\rangle$ slip system in magnesium. Acta Metall., 21(7) :845 – 853, 1973.

[97] F. Onimus and J.-L. Béchade. 4.01 - Radiation effects in zirconium alloys. In Rudy J. M. Konings, editor, Comprehensive Nuclear Materials, pages 1 – 31. Elsevier, Oxford, 2012.

[98] P. G. Partridge. The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals. Metall. Rev., 12 (1) :169 – 194, 1967.

[99] N. E. Paton and W. A. Backofen. Plastic deformation of titanium at elevated temperatures. Metall. Trans., 1 :2839 – 2847, 1970.

[100] L. Patriarca, W. Abuzaid, H. Sehitoglu, H. J. Maier, and Y. Chumlyakov. Twin nucleation and migration in FeCr single crystals. Mater. Charact., 75 :165 – 175, 2013.

[101] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77 :3865 – 3868, Oct 1996.

[102] R. C. Pond, M. Aindow, and W. A. T. Clark. Hexagonal crystallography and interphase boundary dislocations. Scripta Metall., 21(7) :971 – 974, 1987.

[103] R. C. Pond, D. J. Bacon, and A. Serra. Interfacial structure of $\{10\bar{1}1\}$ twins and twinning dislocations in titanium. Philos. Mag. Lett., 71 :275–284, 1995.

[104] R. C. Pond, S. Celotto, and J. P. Hirth. A comparison of the phenomenological theory of martensitic transformations with a model based on interfacial defects. Acta Materialia, 51(18) :5385 – 5398, 2003.

[105] R. C. Pond and J. P. Hirth. Defects at surfaces and interfaces. In Henry Ehrenreich and David Turnbull, editors, Solid State Physics, volume 47, pages 287 – 365. Academic Press, 1994.

[106] R. C. Pond, D. L. Medlin, and A. Serra. A study of the accommodation of coherency strain by interfacial defects at a grain boundary in gold. Philos. Mag., 86(29 - 31) :4667 – 4684, 2006.

[107] R. Priestner and W. C. Leslie. Nucleation of deformation twins at slip plane intersections in BCC metals. Philos. Mag., 11(113) :895 – 916, 1965.

[108] G. Proust, C. N. Tomé, A. Jain, and S. R. Agnew. Modeling the effect of twinning and detwinning during strain-path changes of magnesium alloy {AZ31}. Int. J. Plast., 25(5) :861 – 880, 2009.

[109] L. Proville, L. Ventelon, and D. Rodney. Prediction of the kink-pair formation enthalpy on screw dislocations in α-iron by a linemodel parametrized on empirical potentials and first-principles calculations tension. Phys. Rev. B, 87 :144106, 2013.

[110] V. Ramachandran, D. H. Baldwin, and R. E. Reed-Hill. Tensile behavior of polycrystalline zirconium at 4.2 K. Metall. Trans., 1 :3011 – 3018, 1970.

[111] K. E. J. Rapperport. Deformation processes in zirconium. Acta Metall., 3 :208, 1955.

[112] K. E. J. Rapperport. Room temperature deformation processes in zirconium. Acta Metall., 7(4) :254 – 260, 1959.

[113] K. E. J. Rapperport and C. S. Hartley. Deformation modes of zirconium at 77, 575 and 1075 K. Trans. AIME, 218 :869 – 876, 1960.

[114] R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson. Additional modes of deformation twinning in magnesium. Acta Metall., 5(12) :717 – 727, 1957.

[115] R. E. Reed-Hill, W. A. Slippy Jr., and L. J. Buteau. Determination of α-zirconium $\{11\bar{2}1\}$ twinning elements using grain boundary rotations. Trans. Metall. Soc. AIME, 227 :976 – 979, 1963.

[116] D. Rodney, L. Ventelon, E. Clouet, L. Pizzagalli, and F. Willaime. Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semi-conductors. Acta Mater., 124 :633 – 659, 2017.

[117] A. Serra and D. J. Bacon. Computer simulation of twin boundaries in the HCP metals. Philos. Mag. A, 54(6) :793 – 804, 1986.

[118] A. Serra and D. J. Bacon. Computer simulation of twinning dislocation in magnesium using a many-body potential. Philos. Mag. A, 63 :1001–1012, 1991.

[119] A. Serra and D. J. Bacon. Computer simulation of screw dislocation interactions with twin boundaries in HCP metals. Acta Metall. Mater., 43 :4465–4481, 1995.

[120] A. Serra and D. J. Bacon. A new model for $\{10\bar{1}2\}$ twin growth in HCP metals. Philos. Mag. A, 73 :333–343, 1996.

[121] A. Serra and D. J. Bacon. Modelling the motion of $\{11\bar{2}2\}$ twinning dislocations in the HCP metals. Mater. Sci. Eng., A, 400 - 401 :496 – 498, 2005.

[122] A. Serra, D. J. Bacon, and R. C. Pond. The crystallography and core structure of twinning dislocations in HCP metals. Acta Metall., 36 :3183–3203, 1988.

[123] A. Serra, R. C. Pond, and D. J. Bacon. Computer simulation of the structure and mobility of twinning dislocations in HCP metals. Acta Metall. Mater., 39 :1469 – 1480, 1991.

[124] D. Shechtman and D. G. Brandon. Orientation dependent slip in polycrystalline titanium. J. Mater. Sci., 8(9) :123 – 1237, 1973.

[125] A. W. Sleeswyk. $1/2\langle 111\rangle$ screw dislocations and the nucleation of $\{112\}\langle 111\rangle$ twins in the BCC lattice. Philos. Mag., 8(93) :1467 – 1486, 1963.

[126] L. N. Sokurskii and L. N. Protsenko. Deformation systems in α-zirconium. Atomic Energy, 4(5) :579 – 582, 1958.

[127] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. J. Phys. : Condens. Matter, 14(11) :2745 – 2779, 2002.

[128] Q. Sun, X. Y. Zhang, Y. Ren, J. Tu, and Q. Liu. Interfacial structure of $\{10\bar{1}2\}$ twin tip in deformed magnesium alloy. Scripta Mater., 90 - 91 :41 – 44, 2014.

[129] Q. Sun, X. Y. Zhang, J. Tu, Y. Ren, H. Qin, and Q. Liu. Characterization of basal-prismatic interface of $\{10\bar{1}2\}$ twin in deformed titanium by high-resolution transmission electron microscopy. Philos. Mag. Lett., 95(3) :145 – 151, 2015.

[130] H. Suzuki and C. S. Barrett. Deformation twinning in silver-gold alloys. Acta Metall., 6(3) :156 – 165, 1958.

[131] W. Szewc, L. Pizzagalli, S. Brochard, and E. Clouet. Onset of plasticity in zirconium in relation with hydrides precipitation. Acta Mater., 114 :126 – 135, 2016.

[132] E. Tenckhoff. Operation of dislocations with (c+a) type Burgers vector during deformation of zirconium single-crystals. Z. Metallkd., 63 :192, 1972.

[133] H. Tonda and S. Ando. Effect of temperature and shear direction on yield stress by $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ slip in HCP metals. Metall. Mater. Trans. A, 33 :831 – 836, 2002.

[134] Z. Trojanová, P. Lukáč, A. Dlouhý, and H. J. Heinitz. Plastic deformation of α-zirconium polycrystals. Czech. J. Phys. B, 35(3) :298 – 301, 1985.

[135] W. Tyson. Basal and prismatic slip in HCP crystals. Acta Metall., 15 :574 – 577, 1967.

[136] J. A. Venables. Deformation twinning in face-centred cubic metals. Philos. Mag., 6(63) :379 – 396, 1961.

[137] P. Villars and L. D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals Materials Park, OH, USA, 1985.

[138] M. Viltange, M. P. Biget, and O. Dimitrov. Influence de l'oxygène sur le maclage, la production et la restauration de défauts spécifiques dans le zirconium déformé à très basse température. J. Nucl. Mater., 127 :231 – 238, 1985.

[139] V. Vitek and T. Egami. Atomic level stresses in solids and liquids. Phys. Status Solidi B, 144(1) :145 – 156, 1987.

[140] J. Wang, I. J. Beyerlein, and J. P. Hirth. Nucleation of elementary $\{\bar{1}011\}$ and $\{\bar{1}013\}$ twinning dislocations at a twin boundary in hexagonal close-packed crystals. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 20 :024001, 2012.

[141] J. Wang, I. J. Beyerlein, J. P. Hirth, and C. N. Tomé. Twinning dislocations on $\{\bar{1}011\}$ and $\{\bar{1}013\}$ planes in hexagonal close-packed crystals. Acta Mater., 59 :3990–4001, 2011.

[142] Y. C. Wang, D. H. Ping, D. X. Li, and H. Q. Ye. A high-resolution transmission electron microscopy study of the $\{10\bar{1}1\}$ twin-boundary structure in α-ti. Philos. Mag. Lett., 74(5) :367 – 373, 1996.

[143] D. G. Westlake. On (10.1) twinning in the HCP structure. Acta Metall., 14(3) :442 – 444, 1966.

[144] F. Willaime. Ab initio study of self-interstitials in HCP-Zr. J. Nucl. Mater., 323 :205 – 212, 2003.

[145] F. Willaime and C. Massobrio. Development of an N-body interatomic potential for HCP and BCC zirconium. Phys. Rev. B, 43 :11653 – 11665, 1991.

[146] Z. Wu, M. F. Francis, and W. A. Curtin. Magnesium interatomic potential for simulating plasticity and fracture phenomena. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 23 :2015, 2015.

[147] P. Xiao, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, and G. Henkelman. Mechanism of the $CaIrO_3$ post-perovskite phase transition under pressure. Phys. Rev. B, 88 :144102, Oct 2013.

[148] P. Xiao and G. Henkelman. Communication : From graphite to diamond : Reaction pathways of the phase transition. Journal of Chemical Physics, 137, 2012.

[149] B. Xu, L. Capolungo, and D. Rodney. On the importance of prismatic/basal interfaces in the growth of twins in hexagonal close packed crystals. Scripta Mater., 68 :901–904, 2013.

[150] G. Xu and A. S. Argon. Homogeneous nucleation of dislocation loops under stress in perfect crystals. Philos. Mag. Lett., 80(9) :605–611, 2000.

[151] M. H. Yoo. $\langle c \rangle + \langle a \rangle$ dislocation reactions in HCP metals. Scripta Metall., 2 :537 – 540, 1968.

[152] M. H. Yoo. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals. Metall. Trans. A, 12 :409–418, 1981.

[153] M. H. Yoo, S. R. Agnew, J. R. Morris, and K. M. Ho. Non-basal slip systems in HCP metals and alloys : source mechanisms. Mater. Sci. Eng. A, A319 - 321 :87 – 92, 2001.

[154] M. H. Yoo and J. K. Lee. Deformation twinning in HCP metals and alloys. Philos. Mag. A, 63 :987 – 1000, 1991.

[155] M. H. Yoo and C.-T. Wei. Application of anisotropic elasticity theory to the plastic deformation in hexagonal zinc. Philos. Mag., 13 :759 – 775, 1966.

[156] M. H. Yoo and C.-T. Wei. Slip modes of hexagonal-close-packed metals. J. Appl. Phys., 38(11) :4317 – 4322, 1967.

[157] S. Zaefferer. A study of active deformation systems in titanium alloys : dependence on alloy composition and correlation with deformation texture. Mater. Sci. Eng. A, 344(1 - 2) :20 – 30, 2003.

[158] X. Y. Zhang, B. Li, X. L. Wu, Y. T. Zhu, Q. Ma, Q. Liu, P. T. Wang, and M. F. Horstemeyer. Twin boundaries showing very large deviations from the twinning plane. Scripta Mater., 67 :862 – 865, 2012.

[159] X. Y. Zhang, J. Tu, and Q. Liu. High-resolution electron microscopy study of the $\{10\bar{1}1\}$ twin boundary and twinning dislocation analysis in deformed polycrystalline cobalt. Scripta Mater., 67 :991 – 994, 2012.

Résumé – Nous menons une étude par la simulation à l'échelle atomique du maclage dans trois métaux hexagonaux compacts : le zirconium, le titane et le magnésium. Nous utilisons pour ce travail deux modèles énergétiques, un potentiel empirique adapté à l'étude du zirconium et des calculs *ab initio* pour comparer les trois métaux. L'étude des joints de macle parfaits montre que leur énergie de surface n'est pas un critère permettant de rationaliser la facilité avec laquelle un système de maclage s'active expérimentalement. Nous nous intéressons tour à tour aux mécanismes de germination et de migration des disconnections, i.e. des dislocations d'interface dont le glissement le long du plan de macle conduit à l'épaississement des macles. Nous montrons que la germination des disconnections, plutôt que leur migration, est l'étape limitant le processus d'épaississement. En particulier, en développant un couplage avec la théorie élastique, nous parvenons à extraire l'énergie de cœur de chaque disconnection ce qui nous permet de montrer que, pour un système de maclage donné, la disconnection de plus petite énergie de formation est toujours celle compatible avec le mode de maclage observé expérimentalement, bien qu'elle ne soit pas toujours la plus favorable élastiquement. Enfin, nous mettons en place les premiers éléments d'un modèle permettant de tenir compte des effets de la contrainte sur la germination des disconnections.

Abstract – We perform an atomic scale study of twinning in three hexagonal close-packed metals: zirconium, titanium and magnesium. For that, we use two energetical models, an empirical potentiel suited for the study of zirconium and *ab initio* calculations in order to compare the three metals. The study of perfect twin boundaries shows that their surface energies are not relevant to predict which twin system is going to activate experimentally. We study nucleation and then migration of disconnections, that is to say interfacial dislocations whose glide along twin plane leads to twin thickening. We show that disconnections nucleation, rather than their migration, is the rate limiting step of twin thickening. In particular, by developing a coupling with elastic theory, we extract the core energies of each disconnection. With this method we prove that for a given twin system, the disconnection with the lowest formation energy is always the one compatible with twin mode observed experimentally, even if its elastic energy is higher. Finally, we construct the preliminary elements of a model considering the effect of stress on nucleation of disconnection.