HAL
open science

Modélisation de l'influence de la structure des joints de grains sur les phénomènes de ségrégation.

Antoine Vaugeois

▶ **To cite this version:**

Antoine Vaugeois. Modélisation de l'influence de la structure des joints de grains sur les phénomènes de ségrégation.. Matériaux. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMR096 . tel-01817017v2

HAL Id: tel-01817017

https://theses.hal.science/tel-01817017v2

Submitted on 26 Jun 2018

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Modélisation de l'influence de la structure des joints de grains sur les phénomènes de ségrégation

Présentée et soutenue par
Antoine VAUGEOIS

Thèse soutenue publiquement le 15/12/2017 devant le jury composé de		
Mme Christine GOYHENEX	Chargé de recherche - IPCMS - Strasbourg	Rapporteur
M. Dominique MANGELINCK	Professeur - IM2NP - Marseille	Rapporteur
M. Bertrand RADIGUET	Maître de conférence - GPM - Rouen	Examinateur
M. Andres SAUL	Directeur de recherche - CINAM - Marseille	Examinateur
M. Frédéric SOISSON	Docteur - CEA - Saclay	Examinateur
Mme Helena ZAPOLSKY	Professeur - GPM - Rouen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Pr. Helena ZAPOLSKY
Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634
Université et INSA de ROUEN Normandie

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire du Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen (UMR CNRS 6634), dirigé par le professeur Philippe Pareige, que je remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime ma plus vive reconnaissance à Madame Christine Goyhenex et à Monsieur Dominique Mangelinck pour m'avoir accordé leur temps et fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Ma reconnaissance va également à Messieurs Bertrand Radiguet, Andres Saul et Frédéric Soisson qui ont participé au jury en tant qu'examinateur.

Ce projet n'aurait pas été possible sans le soutien financier de la région Normandie, qui a permis le bon déroulement de ma thèse. Je remercie le CRIANN (Centre Régional Informatique et d'Applications Numériques de Normandie) et l'IDRIS (Institut du développement et des ressources en informatique scientifique) pour les ressources de calcul mis à disposition durant ces trois années.

Mes profonds remerciements vont naturellement à Helena Zapolsky pour la confiance qu'elle a placée en moi afin de mener à bien ce projet. Lors de deux stages en Licence et Master 1 sous son encadrement, elle m'a donné le goût de la recherche et m'a montré la première, la possibilité de lier les domaines des mathématiques, de la physique et de l'informatique. Sa disponibilité et sa qualité d'encadrement scientifique a permis de nombreuses discussions extrêmement fructueuses.

J'aimerais remercier Renaud Patte pour le temps passé avec moi et son aide très précieuse en informatique. Particulièrement, la parallélisation de certains programmes aurait été vraiment très difficile sans lui.

Merci à tous les doctorants du laboratoire et bien sur tous mes collègues du bureau U1.2.69 pour les bons moments passés ensemble. Bon courage à ceux qui vont commencer la rédaction de leur manuscrit.

Je remercie de tout cœur mes parents, Philippe et Christine et ma sœur Juliette pour les nombreuses fois où ils m'ont entendu parler de physique à la maison mais aussi pour leurs avis concernant mon orientation professionnelle.

Enfin, un grand merci à Audrey qui m'a accompagné tout au long de cette aventure. Tu as toujours été la pour m'encourager et me relancer lors des moments difficiles (notamment lors du cumul de la rédaction de cette thèse et de la préparation à l'Agrégation de Mathématiques).

Mots-cléfs : Joints de grains, ségrégation, irradiations, croissance de grains, modélisation, modèle des quasi-particules.

Résumé :
La présente étude porte sur la modélisation de la structure des joints de grains (JG) et sur les phénomènes de ségrégation. Dans les matériaux polycristallins, la ségrégation aux joints de grains a des conséquences importantes sur leurs propriétés structurelles et fonctionnelles : glissement intergranulaire, corrosion intergranulaire et modification des propriétés mécaniques. Ce phénomène devient particulièrement important pour les matériaux irradiés où la ségrégation intergranulaire induite par irradiation peut conduire à une modification locale de la composition des joints de grains et par conséquent, à une évolution parfois néfaste des propriétés macroscopiques de ces matériaux. Dans ce manuscrit, nous nous sommes focalisés sur le développement de la méthode des quasi-particules pour pouvoir modéliser ce phénomène dans des systèmes binaires.

La méthode des quasi-particules est un modèle continu qui permet de modéliser les phénomènes physiques à l'échelle atomique. Un des avantages est lié à la possibilité de modéliser les déplacements des atomes dans l'espace continu, tout en permettant de modéliser des transitions diffusives s'étalant sur des temps longs. Dans ce travail la méthode des quasi-particules a été appliquée pour étudier la ségrégation du phosphore aux JG. Le lien entre les différentes structures des JG et la concentration du phosphore aux JG a été établi. Pour modéliser les phénomènes qui ont lieu aux JG dans les matériaux irradiés le modèle des quasi-particules a été développé pour pouvoir inclure des lacunes ou des auto-interstitiels puis décrire leurs cinétiques. Ensuite la diffusion et l'annihilation des lacunes (ou des auto-interstitiels) aux JG ont été modélisées. Il a été montré que lorsque la force de puits du JG est assez importante, les lacunes diffusent vers les JG et des cavités se forment aux JG en ayant une forme allongée, ce qui concorde avec les données expérimentales. Le modèle des quasi-particules a été également appliqué pour étudier la croissance des grains dans un polycristal.

Key-words : Grain boundaries, segregation, irradiation, grain growth, modeling, quasi-particles approach.

Abstract :
This thesis focuses on the modeling of grain boundaries (GB) structure and segregation phenomena. Segregation at GB in polycrystalline materials can have profound consequences on structural and functional properties : intergranular slipping, intergranular corrosion and mechanical properties. Segregation becomes really important in irradiated materials where radiation-induced segregation can change th local composition of GB and sometimes impact the macroscopic properties of materials. In this work, the quasi-particles approach is developed to model these phenomena in binary systems.

The quasi-particles approach is a continuous model able to model physical phenomena at atomic scale. One of the insight of this model is the capability to simulate atomic displacement in continuum space and diffusive transitions at mesoscale. In this work, the quasi-particles approach is used to study phosphorus segregation at GB. The link between GB structure and phosphorus concentration is highlighted. Next, vacancies or self-interstitial are introduced into the quasi-particles approach to model some specific phenomena which occur in irradiated materials. In particular, the diffusion and annihilation of vacancies (or self-interstitials) at GB could be modeled. When sink strength of GB is large enough, vacancies diffuse to GB and create voids with elongated shape, consistantly with experimental observation. Finally, the quasi-particles approach is used to study grain growth in polycrystalline materials.

Table des matières

0 Introduction **11**

1 Les joints de grains **15**

1.1 Description des joints de grains 16

1.1.1 Description géométrique 16

1.1.2 Joint de grains de faible désorientation 17

1.1.3 Joint de grains de forte désorientation 18

1.2 Ségrégation d'équilibre 22

1.2.1 Isotherme d'adsorption de Gibbs 22

1.2.2 Isotherme d'adsorption de Langmuir-McLean 25

1.3 Matériaux irradiés 33

1.3.1 Présentation 33

1.3.2 Défauts induits par irradiation 34

1.3.3 Ségrégation induite par irradiation 37

1.3.4 Autre phénomène du à l'irradiation : cavités. 38

1.4 Modèles numériques utilisés pour étudier les JG 39

1.4.1 Champ de phase 42

1.4.2 Champ de phase cristallin 44

1.5 Conclusion 47

2 Modèle des quasi-particules **49**

2.1 Formulation de l'énergie libre dans ce modèle 50

2.2 Stabilité de la phase homogène à haute température vis-à-vis des fluctuations infinitésimales 53

2.3 Potentiels d'interaction 58

2.4 Equation cinétique 60

2.5 Application aux systèmes à un et à deux composants indépendants 61

2.5.1 Système à un composant 61

2.5.2 Résolution numérique 62
2.5.3 Système à deux composants 63
2.5.4 Résolution numérique 64
2.6 Propriétés élastiques 65
2.6.1 Calcul des constantes élastiques C_{mn} 67
2.7 Conclusion 70

3 Modélisation des joints de grains 71
3.1 Paramétrage du potentiel d'interaction pour le système fer-α 71
3.1.1 Potentiels d'interactions 71
3.1.2 Constantes élastiques 74
3.2 Joints de grains dans le fer-α 76
3.2.1 JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ 76
3.2.2 JG de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$ 85
3.3 Joints de grains dans le fer-α sous contraintes mécaniques 89
3.3.1 Potentiel d'interaction 90
3.3.2 Structure des JG sous compression hydrostatique 91
3.4 Joints de grains dans les structures complexes 94
3.5 Conclusion 99

4 Modélisation de la ségrégation aux joints de grains 101
4.1 Système à 2 composants 101
4.1.1 Potentiel d'interaction AB 102
4.1.2 Décomposition spinodale 102
4.1.3 Décomposition spinodale sous compression 106
4.2 Ségrégation d'équilibre au JG 113
4.2.1 Formulation de l'énergie libre 113
4.2.2 Présentation globale du phénomène de ségrégation dans le modèle des quasi-particules 114
4.2.3 Ségrégation sur des JG de faibles désorientations 115
4.2.4 Ségrégation sur des JG de fortes désorientations 117
4.2.5 Profil de concentration 121
4.2.6 Energie de ségrégation du phosphore 122
4.2.7 Ségrégation d'éléments de rayon atomique $R = 125pm$ et $R = 145pm$ 124
4.3 Effets d'irradiation 128
4.3.1 Introduction des lacunes 128

4.3.2 Flux de lacunes. Cavités 129
4.3.3 Flux d'auto-interstitiels 133
4.4 Conclusion 135

5 Phénomène ayant lieu dans des polycristaux 137
5.1 Polycristaux 137
5.1.1 Construction des polycristaux 137
5.1.2 Ségrégation aux JG d'un polycristal 139
5.2 Croissance de grains 143
5.2.1 Présentation 143
5.2.2 Modélisation de la croissance de grains avec le modèle des quasi-particules 145
5.3 Conclusion 148

6 Conclusions et perspectives 151

Références 156

Annexes 167

A Expression du tenseur de raideur 169
A.1 Tenseur des contraintes 169
A.2 Tenseur des déformations 170
A.3 Thermodynamique 172
A.4 Cristallographie 173

B Parallélisation MPI 177

Chapitre 0

Introduction

De très nombreuses caractéristiques microstructurales ont un rôle important sur les propriétés macroscopiques d'un matériau. Par exemple, la forme ou la taille des grains dans un matériau polycristallin, les interfaces internes telles que les joints de grains ou la densité de dislocations impactent les caractéristiques mécaniques, électriques ou chimiques des métaux.
Parmi ces propriétés, l'imperfection cristalline joue un rôle majeur dans les propriétés diverses telles que la conductivité, la plasticité ou les propriétés chimiques. Par exemple, des atomes de soluté peuvent ségréger aux joints de grains modifiant la composition chimique locale du métal. Par exemple, les aciers faiblement alliés, ayant été trempés dans une gamme de température comprise entre $350°C$ et $600°C$, ou qui ont été lentement refroidis à travers cette gamme de température, montrent une augmentation de la température de transition ductile-fragile qui est accompagnée d'un changement dans le mode de fracture, de transgranulaire à intergranulaire. La raison de ce phénomène est la ségrégation à l'équilibre aux joints de grains d'atomes d'impuretés tels que le phosphore. Il a été montré que la présence de tels atomes dans les joints de grains diminuent leur cohésion [1, 2, 3].

Les phénomènes liés aux joints de grains sont particulièrement importants dans les matériaux irradiés. Pour garantir un haut niveau de sécurité, l'industrie nucléaire doit maîtriser les propriétés des matériaux qu'elle utilise dans des conditions très sévères de température, d'irradiation, d'environnement corrosif... Une partie des études menées par le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) s'inscrit dans ce cadre technologique important. Le vieillissement des matériaux sous irradiation est lié aux phénomènes nanoscopiques se produisant au sein des grains, mais aussi au niveau des joints de grains. En particulier, la ségrégation intergranulaire induite par l'irradiation peut entraîner une modification locale de la composition aux joints de grains et par conséquent, une évolution parfois néfaste des propriétés macroscopiques des matériaux [4]. Par exemple, dans les

aciers ferritiques-martensitiques, le comportement du Cr sous irradiation est loin d'être expliqué : il existe autant d'études qui montrent la ségrégation induite du Cr aux joints de grains, que son appauvrissement induit. La fragilisation potentielle des matériaux à cause de ces phénomènes est importante : un enrichissement en Cr peut conduire à l'apparition nocive de la phase α' au niveau des joints de grains alors que l'appauvrissement significatif en Cr peut, comme dans le cas des aciers austénitiques, altérer la résistance à la corrosion du matériau. A ce jour, l'origine de ce comportement complexe sous irradiation n'est pas encore comprise [5].

Pour modéliser ces phénomènes, différentes méthodes de simulation numérique ont été mises au point. Dans ce domaine, le but est de trouver le meilleur compromis entre le « temps de calcul » d'une part et l'exhaustivité ou la précision des phénomènes physiques pris en compte, d'autre part. Les modèles doivent pouvoir décrire les structures complexes et diverses des joints de grains, quantifier leurs forces en tant que puits absorbants ou émetteurs de défauts ponctuels (interstitiels ou lacunaires) ainsi qu'appréhender leurs potentiels à accumuler ou réémettre les atomes de solutés du système.
Les simulations à l'échelle atomique (statique et dynamique moléculaire) donnent des résultats très encourageants pour la structure des JG isolés [6]. Il serait cependant difficile d'appliquer cette approche à la description des JG dans un polycristal dont la structure est déterminée par la croissance des grains. Les simulations en dynamique moléculaire restent cependant très coûteuses car ce modèle est restreint à l'échelle de temps des nanosecondes, alors que les phénomènes physiques liés à la diffusion des atomes ont lieu à des échelles de temps de diffusion.

Récemment, un modèle atomistique défini sur un réseau continu a été proposé [7], c'est la méthode des quasi-particules. En plus de prendre en compte les effets élastiques présents dans la plupart des systèmes et de ne pas restreindre les atomes à un réseau cristallin prédéfini, cette méthode présente l'avantage d'accéder à des échelles d'espace et surtout de temps bien supérieures à celles envisageables en DM.

Ainsi, le but de cette thèse est de continuer à développer le modèle des quasi-particules pour étudier, à l'échelle atomique, l'influence de la structure des joints de grains sur les phénomènes de ségrégation.

Dans le premier chapitre, la description précise des joints de grains sera réalisée. Les modèles couramment utilisés pour décrire la ségrégation d'équilibre seront énumérés ainsi

que la spécificité des matériaux irradiés. Enfin, un rapide bilan sur les modèles de simulation numérique utilisés pour étudier les joints de grains sera présenté.

Dans le deuxième chapitre, le modèle des quasi-particules, qui sera utilisé tout au long de la thèse, sera expliqué en détail. Nous verrons que ce modèle repose sur la notion de quasi-particule numérique appelée fraton. L'interaction entre les fratons est contrôlée par des potentiels d'interaction. Chaque potentiel a pour origine un cluster structural, qui est un ensemble minimal d'atomes. Chaque potentiel permet de reproduire les propriétés spécifiques de la structure désirée.

Dans le troisième chapitre, l'application du modèle des quasi-particules sera précisément paramétré sur le système du fer-α. Ensuite la structure de différents joints de grains symétriques de flexions d'axe $\langle 100 \rangle$ ou d'axe $\langle 110 \rangle$ modélisés par cette méthode sera présentée. L'influence de contraintes externes sur la structure des joints de grains sera discutée. Pour finir, afin de montrer la généralité de notre méthode, le modèle des quasi-particules sera appliqué pour décrire les structures complexes des joints de grains dans le diamant. Etant donné que le diamant est formé de deux réseaux cubiques à faces centrées, il y a peu de simulations capables de modéliser la structure des joints de grains dans ces matériaux topologiquement complexes.

Le quatrième chapitre étudiera les systèmes binaires avec l'introduction d'un potentiel d'interaction entre deux espèces chimiques. Il sera tout d'abord utilisé pour modéliser l'effet de contraintes extérieures sur la décomposition spinodale. Ensuite, la modélisation de la ségrégation aux joints de grains sera faite et son lien avec la structure de ces derniers expliqué. Egalement, le lien entre la structure des joints de grains, l'énergie des joints de grains et l'énergie de ségrégation sera présenté. Enfin, pour modéliser des phénomènes ayant lieu dans les matériaux irradiés, le rôle des joints de grains en tant que puits de défaut sera exposé. Lorsqu'ils sont soumis à un flux de lacunes, des porosités peuvent apparaître et lorsqu'ils sont soumis à un flux d'auto-interstitiel, des changement structuraux se produisent. Le modèle des quasi-particules sera appliqué pour étudier ces phénomènes.

Le cinquième et dernier chapitre s'intéressera quant à lui aux matériaux réels polycristallins. La construction des polycristaux sera détaillée. Ensuite, la ségrégation à des joints de grains quelconques sera présentée. Pour terminer, le phénomène de croissance de grains sera simulé à l'échelle atomique à l'aide du modèle des quasi-particules.

Chapitre 1

Les joints de grains

Les matériaux réels sont composés de plusieurs types d'interfaces. Une interface correspond à une discontinuité chimique ou cristallographique entre deux régions de l'espace. Lorsque que les deux régions de l'espace sont composées de structures cristallines différentes, la zone les séparant est qualifiée de joint interphase. Lorsque que les deux régions de l'espace ont la même structure cristallographique et même chimie mais ont des orientations différentes, ces régions sont désignées grains et la zone les séparant est appelée joint de grains (JG).

Un matériau réel polycristallin est composé d'une multitude de grains orientés aléatoirement créant des interfaces différentes et ces interfaces peuvent être sources de défauts tels que des dislocations, des amas de lacunes (« voids » en anglais), être le siège de ségrégations, de précipitations ou encore être amorphes. En revanche, si les grains sont assez gros, deux grains et leur interface peuvent être schématisés par le modèle de bicristal. Ce modèle permet d'introduire des notions et des grandeurs macroscopiques très utiles pour une étude géométrique et thermodynamique des interfaces. Nous schématisons sur la figure 1.1 le modèle du bicristal.

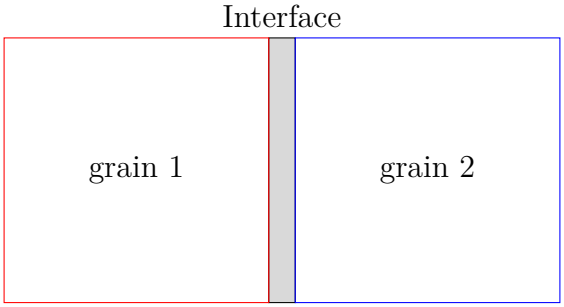


FIGURE 1.1 – *Schéma présentant le modèle du bicristal.*

1.1 Description des joints de grains

1.1.1 Description géométrique

Une interface quelconque d'un bicristal peut être décrite à l'aide de cinq degrés de liberté macroscopiques et de trois degrés de liberté microscopiques. Les degrés de liberté macroscopiques précisent les conditions géométriques loin de l'interface et les degrés de liberté microscopiques permettent de définir succinctement la structure atomique de l'interface.

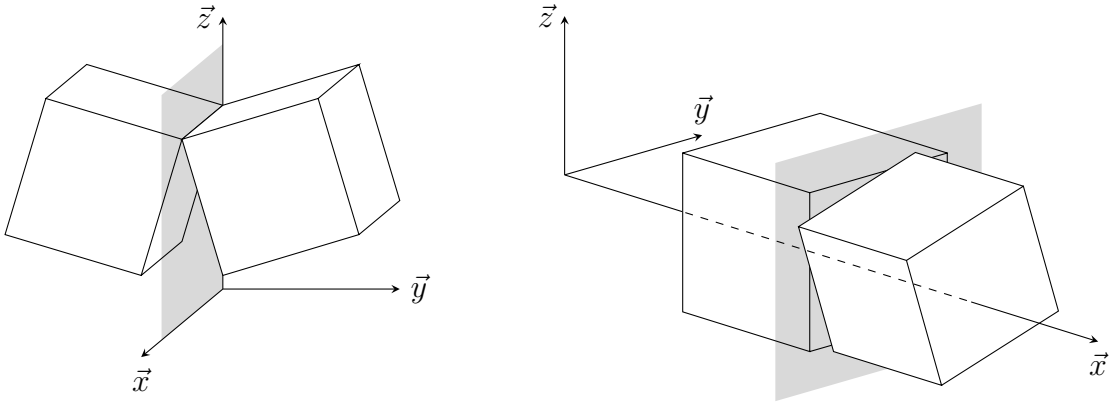
Pour décrire les cinq degrés de liberté macroscopiques, deux approches sont possibles. La première consiste à mettre en relation deux cristaux qui ne sont pas énantiomorphes (c.à.d. qui sont superposables) par une rotation propre [8]. Il y a trois degrés de liberté associés à la rotation propre, deux pour définir le vecteur unitaire servant de base à l'axe de rotation $\vec{r}$ et un pour l'angle de rotation θ. Les deux autres degrés de liberté sont définis par la normale unitaire à l'interface $\vec{n}$. La deuxième possibilité pour définir les cinq degrés de liberté macroscopiques est basée sur l'étude de l'interface à proprement dit plutôt que la mise en relation des cristaux. Dans ce cas, les degrés de liberté sont liés à [9]

— une normale $\vec{n}_1$,
— une normale $\vec{n}_2$,
— un angle de rotation θ,

où $\vec{n}_1$ et $\vec{n}_2$ sont deux vecteurs unitaires qui représentent la normale à l'interface dans chaque grain 1 et 2 définis dans un même système de coordonnées. Avant de définir l'angle θ, nous devons aligner les deux normales et les rendre colinéaires. Comme les normales $\vec{n}_1$ et $\vec{n}_2$ sont unitaires, seules deux composantes sur trois sont indépendantes. Ainsi, le plan de l'interface définit quatre degrés de liberté. Lorsque que les normales $\vec{n}_1$ et $\vec{n}_2$ ne sont pas indépendantes et sont reliées par une relation linéaire, l'interface est dite symétrique. Dans le cas contraire, l'interface est dite asymétrique. Le dernier degré de liberté est l'angle θ. C'est le seul angle de rotation autour de $\vec{n}_1 \equiv \vec{n}_2 \equiv \vec{n}$ laissant les normales invariantes.

Les degrés de liberté microscopiques sont aussi appelés degrés de liberté de translation. Si la structure atomique de l'interface est périodique, les trois degrés de liberté microscopique sont les translations T_x, T_y et T_z. Les translations T_x et T_y sont parallèles au plan de l'interface et la translation T_z est perpendiculaire au plan de l'interface. Si la structure atomique de l'interface n'est pas périodique, il n'y a qu'un seul degré de liberté microscopique T_z. Cette translation T_z est particulièrement importante car elle correspond à la variation de volume près de l'interface, autrement dit une variation du paramètre de maille

et introduit l'apparition de contraintes qui peuvent entraîner des changements importants des propriétés physiques et de la composition chimique à l'interface.



(a) *Joint de grains de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$. *L'axe de rotation est perpendiculaire à la normale au JG :* $\vec{n_f} \equiv \vec{x} \perp \vec{n} \equiv \vec{y}$. *Le plan du joint est dessiné en gris.*

(b) *Joint de grains de torsion d'axe* $\langle 100 \rangle$. *L'axe de rotation est colinéaire à la normale au JG :* $\vec{n_t} \equiv \vec{x} \parallel \vec{n} \equiv \vec{x}$. *Le plan du joint est dessiné en gris.*

FIGURE 1.2 – *Schéma présentant un JG de flexion et un JG de torsion.*

Dans le cas de joints de grains, nous pouvons ajouter des distinctions supplémentaires. Les JG peuvent être de flexion, de torsion ou généraux (c.à.d. ayant des composantes de flexion et de torsion). Les joints de grains de flexion sont définis par un axe de rotation qui est engendré par un vecteur $\vec{n_f}$ qui est perpendiculaire à la normale $\vec{n}$ du JG. Les joints de grains de torsion sont définis par un axe de rotation qui est engendré par un vecteur $\vec{n_t}$ qui est parallèle à la normale $\vec{n}$ du JG. De plus, dans le cas de faibles désorientations entre les grains, c'est à dire lorsque l'angle de désorientation $\theta \leq 15°$, les JG de flexion sont composés de dislocations coin et les JG de torsion sont composés de dislocations vis. Les JG de faible désorientation peuvent aussi être appelés sous-joints de grains. La représentation schématique d'un JG de flexion et d'un JG de torsion est réalisée sur les figures 1.2a et 1.2b respectivement. Sur ces figures, le plan du joint est dessiné en gris.

1.1.2 Joint de grains de faible désorientation

Lorsque que l'angle de désorientation θ entre les grains est relativement faible, $\theta \leq 15°$, la structure induite par la désorientation peut être représentée par des murs de dislocations. Grâce aux travaux de W. T. Read et de W. Shockley [10], il est possible de prédire l'énergie des JG en fonction de l'angle de désorientation θ, lorsque la densité de

dislocation est faible.
Tout d'abord, la formule de Frank nous permet de relier l'angle de désorientation θ à la distance entre deux dislocations D et au vecteur de Burger $\vec{b}$ par la formule suivante

$$\sin\frac{\theta}{2} = \frac{||\vec{b}||}{2D} \tag{1.1.1}$$

Un JG de faible désorientation est défini mathématiquement lorsque l'approximation $\sin(\theta/2) \simeq \theta/2$ peut être faite. L'énergie par unité de longueur d'une dislocation coin est [11]

$$E_{\text{coin}} = \frac{\mu\, b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\frac{D}{r_0} + E_c \tag{1.1.2}$$

où μ est le module de cisaillement, ν est le coefficient de Poisson, r_0 est le rayon de la dislocation et E_c est son énergie de cœur. En supposant que $r_0 \simeq ||\vec{b}||$ et que le nombre de dislocations par unité de longueur est $n = 1/D \simeq \theta/||\vec{b}||$ (on remarque donc qu'en augmentant la distance entre deux dislocations D, la densité de dislocation dans le JG diminue), on peut écrire l'énergie E_{LAGB} d'un joint de grain de flexion de faible désorientation par unité de surface par l'équation suivante

$$\begin{aligned} E_{\text{LAGB}} &= \frac{\theta}{||\vec{b}||}\left[\frac{\mu\, b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\frac{1}{\theta} + E_c\right] \\ E_{\text{LAGB}} &= \theta(A - B\ln\theta) \end{aligned} \tag{1.1.3}$$

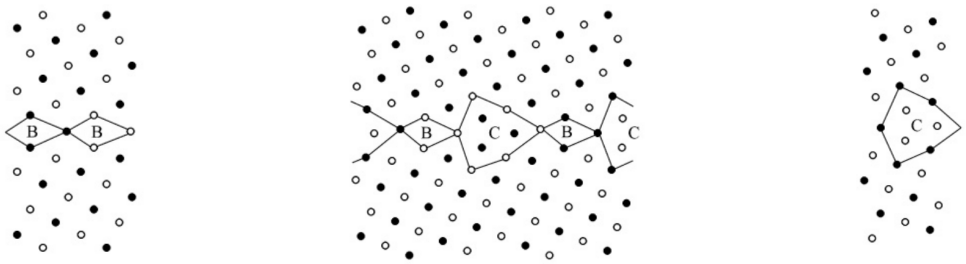
où $A = E_c/||\vec{b}||$ et $B = \mu||\vec{b}||/4\pi(1-\nu)$.
La formule (1.1.3) peut s'appliquer à n'importe quel JG de faible désorientation mais les valeurs des paramètres A et B seront modifiées [11].
Lorsque l'angle de désorientation entre les grains θ augmente, la distance D entre les dislocations diminue et il n'est plus possible de comparer la structure des JG aux murs de dislocations.

1.1.3 Joint de grains de forte désorientation

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'énergie des JG de faible désorientation pouvait être déterminée analytiquement en fonction de l'angle de désorientation entre les grains (équation (1.1.3)). Lorsque l'angle de désorientation $\theta \geq 15°$, cette formule n'est plus applicable et nous avons recours à des méthodes numériques pour déterminer l'énergie de ces JG.
Avant de révéler cet aspect énergétique, nous allons présenter le formalisme décrivant la

structure des JG de forte désorientation.

La structure atomique du JG peut être décrite par le modèle des unités structurales [8, 9, 12]. Initialement introduit par Bishop et Chalmers [13] puis utilisé avec le formalisme actuel développé par Sutton et Vitek [14], les unités structurales consistent en une répétition de motifs périodiques le long du joint de grains où chaque motif est constitué d'un nombre limité d'atomes. Pour un joint de grain de flexion, les unités structurales sont tracées perpendiculairement au plan du joint. Par exemple, pour un joint de grains de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$, les unités structurales sont tracées le long de l'axe $\langle 001 \rangle$. Le motif minimal décrivant le joint de grains est appelé la période et est noté entre deux barres verticales, par exemple $|A|$. Lorsqu'une période se décompose en deux sous-périodes identiques translatées l'une par rapport à l'autre, chaque sous-période est écrite et elles sont séparées par un point, par exemple $|A.A|$. La figure 1.3 présente trois exemples de JG symétriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ composé d'unités structurales différentes, obtenus par statique moléculaire pour des cristaux cubiques centrés [6]. Sur ces images, les atomes blancs et noirs correspondent à deux plans atomiques successifs. Sur l'image 1.3a nous voyons un JG d'angle de désorientation $\theta = 36,87°$ composé des unités structurales |B.B|. Sur l'image 1.3b, le JG d'angle de désorientation $\theta = 46,40°$ est composé des unités structurales |BC.BC|. Enfin sur l'image 1.3c, le JG d'angle de désorientation $\theta = 53,13°$ est composé de l'unité structurale |C|.



(a) *Angle de désorientation* $\theta = 36,87°$. *Unités structurales |B.B|.*

(b) *Angle de désorientation* $\theta = 46,40°$. *Unités structurales |BC.BC|.*

(c) *Angle de désorientation* $\theta = 53,13°$. *Unité structurale |C|.*

FIGURE 1.3 – *Exemple d'unités structurales pour des JG symétriques de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *dans des cristaux de structure cubique centré obtenu par statique moléculaire [6].*

Les unités structurales ont également été mises en évidence en microscopie. Par exemple, l'image 1.4 présente les unités structurales obtenues en microscopie HRTEM d'un JG sy-

métrique de flexion d'axe $\langle 0001 \rangle$, d'angle de désorientation $\theta \simeq 20°$ dans un bicristal de ZnO de structure cristalline wurtzite [15].

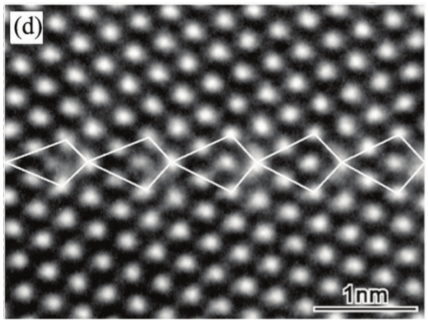


Figure 1.4 – *JG symétrique de flexion d'axe* $\langle 0001 \rangle$*, d'angle de désorientation* $\theta \simeq 20°$ *obtenu en HRTEM dans un cristal de ZnO [15].*

Une terminologie très largement utilisée pour décrire des JG est basée sur le concept de réseau de coïncidence CSL (coincident site lattice en anglais). Ce concept ne détaille pas l'arrangement atomique du JG mais met en relation les deux grains composant le bicristal. Ce modèle géométrique relativement simple permet de décrire le caractère symétrique d'un JG. Fixons l'orientation du réseau du premier cristal, de repère $(0, \vec{x}, \vec{y})$. Ensuite le deuxième réseau de repère $(0, \vec{x'}, \vec{y'})$ est superposé au premier avec une rotation de centre 0. Pour certains angles de rotation θ, certains sites du deuxième réseau vont se superposer à des sites du premier réseau. Ces sites sont nommés sites de coïncidences et créent un super-réseau. A chaque réseau de coïncidence est associé un indice Σ qui correspond à l'inverse de la densité de site de coïncidence et qui est défini par

$$\Sigma = \frac{\text{nombre de sites de coïncidences dans un volume élémentaire}}{\text{nombre total de sites des réseaux dans un volume élémentaire}} \tag{1.1.4}$$

Dans le cas de cristaux cubiques, l'indice Σ peut être déterminé à partir des indices de Miller (h, k, l) de la façon suivante [11]

$$\Sigma = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\alpha} \tag{1.1.5}$$

avec $\alpha = 1$ si la somme $h^2 + k^2 + l^2$ est impaire et $\alpha = 2$ si la somme $h^2 + k^2 + l^2$ est paire. La figure 1.5 donne un exemple de réseau de coïncidence en deux dimensions pour deux réseaux carrés. Sur cette image, le premier réseau de base $(0, \vec{x}, \vec{y})$ est fixe et est en noir. Le deuxième réseau de base $(0, \vec{x'}, \vec{y'})$ est tourné d'un angle de $\theta = 36.87°$ par rapport au

premier réseau et est dessiné en rouge. Les points noirs "•" appartiennent au super-réseau CLS et représentent les sites de coïncidences. A coté de chaque site de coïncidence est noté la valeur correspondante de Σ. Un JG est caractérisé par la plus petite valeur de Σ, dans cet exemple $\Sigma = 5$. Il est bon de noter que les JG de coïncidences sont des cas particuliers et que la valeur de l'indice Σ ne préjuge pas de la valeur de l'énergie des JG.

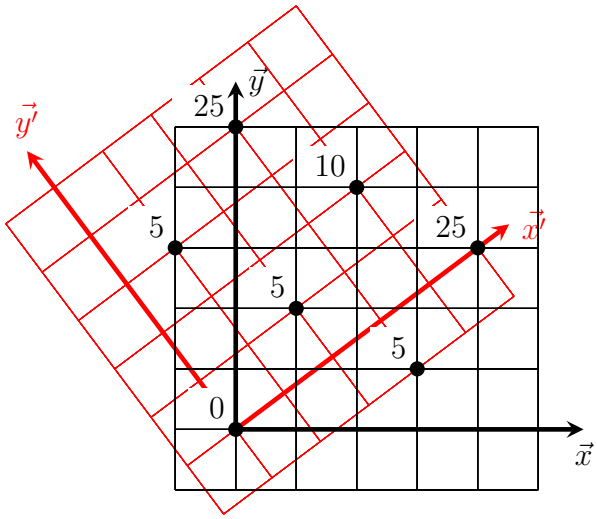
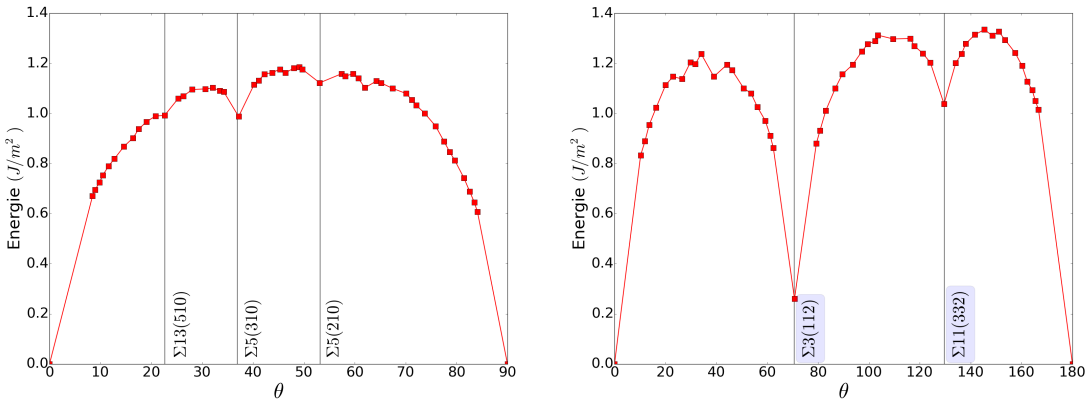


FIGURE 1.5 – *Schéma présentant un réseau CSL $\Sigma 5$. La base $(0, \vec{x'}, \vec{y'})$ est tournée d'un angle de $\theta = 36.87°$ par rapport à la base $(0, \vec{x}, \vec{y})$.*



(a) *JG d'axe* $\langle 100 \rangle$ (b) *JG d'axe* $\langle 110 \rangle$

FIGURE 1.6 – *Evolution de l'énergie des JG symétriques de flexion dans le fer-α en fonction de l'angle de désorientation θ [6].*

En effet, la variation de l'énergie de JG symétrique de flexion en fonction de l'angle de désorientation θ, obtenue par statique moléculaire, est tracée à la figure 1.6 [16, 6].

Nous pouvons remarquer que pour certains angles particuliers, les JG ont une énergie particulièrement basse. Par exemple, sur la figure 1.6b le JG d'axe $\langle 110 \rangle$ $\Sigma 3(112), \theta = 70.53°$ et le JG d'axe $\langle 110 \rangle$ $\Sigma 11(332), \theta = 129.52°$ sont des minima locaux sur la courbe d'énergie mais nous ne pouvons pas comparer l'énergie des JG avec l'indice de coïncidence Σ. Nous reviendrons sur cette question après avoir présenté les unités structurales qui caractérisent ces JG.

1.2 Ségrégation d'équilibre

Comme nous l'avons vu, les JG sont des défauts cristallins et par conséquent, peuvent interagir avec les atomes de soluté. On parle dans ce cas du phénomène de ségrégation.

La description thermodynamique de la ségrégation d'équilibre est la même pour tous les types d'interface. Dans le cas des JG, nous travaillerons avec le modèle du bicristal. Les différences résident dans les applications avec l'utilisation de paramètres thermodynamiques adaptés au cas d'étude. Les deux modèles les plus simples et les plus souvent utilisés sont l'isotherme d'adsorption de Gibbs et l'isotherme d'adsorption Langmuir-McLean.

1.2.1 Isotherme d'adsorption de Gibbs

L'isotherme d'adsorption de Gibbs permet de mettre en relation la variation de concentration d'un composant à l'interface Γ_i en fonction de l'énergie de cette interface γ.
Commençons par définir l'énergie du JG. Dans le cas général, l'énergie totale du système « bicristal »peut se décomposer en trois termes. Le premier correspond à l'énergie du grain A, le deuxième est l'énergie du grain B et le troisième est l'énergie d'interface. Nous pouvons définir les grandeurs thermodynamiques de l'interface de la façon suivante

$$U^{JG} = U - (U^A + U^B) \tag{1.2.1}$$

$$S^{JG} = S - (S^A + S^B) \tag{1.2.2}$$

$$n^{JG} = n - (n^A + n^B) \tag{1.2.3}$$

$$V^{JG} = V - (V^A + V^B) = 0 \tag{1.2.4}$$

où U est l'énergie interne, T est la température, S l'entropie, n est la quantité de matière, P la pression et V le volume. Les exposants font référence au grain A, B ou à l'interface JG. La valeur du volume total du bicristal est par définition $V = V^A + V^B$.
La variation infinitésimale de l'énergie interne totale U du bicristal peut s'écrire de la

façon suivante

$$\mathrm{d}U \;=\; T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \,\mathrm{d}n_i + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{1.2.5}$$

où μ_i et n_i sont respectivement le potentiel chimique et la quantité de matière du composant i, γ est l'énergie d'interface (aussi appelé tension superficielle dans le cas de liquides) et $\mathcal{A}$ représente l'aire de la surface. Dès lors, nous pouvons remarquer que le coefficient γ représente la variation d'énergie interne en fonction de la surface $\mathcal{A}$ pour un système fermé à entropie et volume constant :

$$\gamma \;=\; \left.\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}}\right|_{S,\,V,\,n_i} \tag{1.2.6}$$

Egalement, la variation infinitésimale de l'énergie interne de chaque grain A et B s'écrit

$$\mathrm{d}U^{A,\,B} \;=\; T\mathrm{d}S^{A,\,B} - P\mathrm{d}V^{A,\,B} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \,\mathrm{d}n_i^{A,\,B} \tag{1.2.7}$$

Ainsi, à partir des équations (1.2.1), (1.2.5) et (1.2.7) la variation infinitésimale de l'énergie de l'interface est

$$\mathrm{d}U^{JG} \;=\; T\mathrm{d}S^{JG} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \,\mathrm{d}n_i^{JG} + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{1.2.8}$$

Appliquons le théorème d'Euler[1] à l'énergie interne $U^{JG}(S, V, \sum_i n_i, \mathcal{A})$, lorsque $k = 1$ nous obtenons [17]

$$\begin{aligned} U^{JG} &= \frac{\partial U^{JG}}{\partial S^{JG}}\, S^{JG} + \frac{\partial U^{JG}}{\partial V^{JG}}\, V^{JG} + \sum_i \frac{\partial U^{JG}}{\partial n_i^{JG}}\, n_i^{JG} + \frac{\partial U^{JG}}{\partial \mathcal{A}}\, \mathcal{A} \\ U^{JG} &= TS^{JG} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i n_i^{JG} + \gamma\mathcal{A} \end{aligned} \tag{1.2.9}$$

La différenciation de cette équation (1.2.9) couplée avec l'équation (1.2.8) nous donne

$$S^{JG}\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{N} n_i^{JG}\,\mathrm{d}\mu_i + \mathcal{A}\mathrm{d}\gamma \;=\; 0 \tag{1.2.10}$$

1. Théorème d'Euler : Une fonction de plusieurs variables $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^m$ différentiable en tout point est (positivement) homogène de degré k si et seulement si la relation suivante est vérifiée :

$$\forall\, x = (x_1, \cdots, x_n) \in \mathbb{R}^n, \quad \sum_{i=1}^{n} x_i \,\frac{\partial f}{\partial x_i}(x) \;=\; k\, f(x)$$

En supposant une évolution isotherme, nous obtenons la formule de l'isotherme d'adsorption de Gibbs

$$\sum_{i=1}^{N} \Gamma_i^{JG}\, \mathrm{d}\mu_i \;+\; \mathrm{d}\gamma \;=\; 0 \tag{1.2.11}$$

où $\Gamma_i^{JG} = n_i^{JG}/\mathcal{A}$ est la densité surfacique du composant i à l'interface, ou encore le terme d'« adsorption » défini par McLean.
Dans le cas particulier d'un système à deux composants, à l'interface nous avons

$$\Gamma_1\, \mathrm{d}\mu_1 \;+\; \Gamma_2\, \mathrm{d}\mu_2 \;=\; -\mathrm{d}\gamma \tag{1.2.12}$$

A température et pression constante, nous pouvons appliquer la relation de Gibbs-Duhem pour le grain A :

$$n_1^A\, \mu_1 + n_2^A\, \mu_2 \;=\; 0 \tag{1.2.13}$$

$$\mu_1 \;=\; \frac{n_2^A}{n_1^A}\, \mu_2 \tag{1.2.14}$$

Par convention [18], le solvant (élément majoritaire) est le numéro 1 et nous pouvons réécrire l'équation d'adsorption de Gibbs en fonction du potentiel chimique de l'élément minoritaire 2,

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\mu_2} \;=\; \frac{n_2^A}{n_1^A}\, \Gamma_1 - \Gamma_2 \tag{1.2.15}$$

Nous pouvons exprimer le potentiel chimique en fonction de son activité

$$\mu_2 \;=\; \mu_2^0 \;+\; RT \ln a_2 \tag{1.2.16}$$

où μ_2^0 est le potentiel chimique de l'état standard. En supposant que nous travaillons en solution diluée pour le composant numéro 2, nous pouvons relier l'activité à la concentration telle que $a_2 = X_2$. L'équation (1.2.15) devient dans ce cas

$$\frac{1}{RT}\, \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln X_2} \;=\; \frac{n_2^A}{n_1^A}\, \Gamma_1 - \Gamma_2 \tag{1.2.17}$$

Dans le cas d'une interface solide-liquide ou solide-gaz, on peut supposer que $\Gamma_1 = 0$ (par un choix particulier de la position de l'interface de séparation des domaines) [18, 19]. Ainsi, on obtient l'adsorption Γ_2 (qui est reliée à la composition interfaciale) en fonction de la variation d'énergie interfaciale du JG avec la composition au cœur du grain. Néanmoins, dans le cas d'interfaces solide-solide telles que des JG on ne peut pas supposer que $\Gamma_1 = 0$

[18, 19].
Malgré tout, dans la fin des années 1990, certains auteurs ont étudié la variation de la densité surfacique Γ_2 pour différents JG. Citons par exemple, une étude expérimentale de la ségrégation du Si dans un alliage de Fe-Si en utilisant les techniques de microscopie ionique et électronique (APFIM/TEM) [20]. Une étude avec une approche numérique, en utilisant un modèle de Monte Carlo, appliqué à la ségrégation du palladium dans un cristal de Ni-Pd de structure cubique à faces centrées [21].
La détermination de la variation d'énergie interfaciale γ du JG avec la composition au cœur du grain est assez difficile. C'est pourquoi d'autres modèles ont été utilisés pour étudier la ségrégation aux JG. Un modèle très largement utilisé est celui de Langmuir-McLean.

1.2.2 Isotherme d'adsorption de Langmuir-McLean

L'appellation d'isotherme d'adsorption de « Langmuir-McLean »provient des deux premiers physiciens à avoir modélisé l'adsorption de molécules sur des interfaces [22]. I. Langmuir a explicité l'adsorption de molécules de gaz sur une surface libre en fonction de la pression partielle du gaz [23] et D. McLean a mis en relation l'adsorption de molécule dans le cas d'interface solide-solide [24].

Pour obtenir l'isotherme d'adsorption de Langmuir-McLean, nous devons rechercher la distribution d'équilibre près de l'interface du bicristal (qui est composé par des atomes du type A et B) qui minimisent l'énergie libre totale du système à température et pression constantes. Nous pouvons présenter ce modèle de deux façons, soit d'un point de vue thermodynamique statistique soit d'un point de vue thermodynamique macroscopique. Le modèle basé sur la thermodynamique statistique [8] associe à la valeur p_i la probabilité de trouver soit un atome A sur le site i du réseau soit un atome B,

$$\begin{aligned} p_i &= 1 \text{ si le site } i \text{ est occupé par un atome } B \\ p_i &= 0 \text{ si le site } i \text{ est occupé par un atome } A \end{aligned} \tag{1.2.18}$$

Notons $c_i = \langle p_i \rangle$ l'occupation moyenne du site i. Nous supposerons que les grains loin de l'interface sont des réservoirs contenant des atomes A et B ainsi nous travaillerons dans l'ensemble grand canonique. Nous définissons le potentiel Ω comme

$$\Omega = F(\{c_i\}, \{r_i\}) - TS_c - \mu_A N_A - \mu_B N_B \tag{1.2.19}$$

où F est l'énergie libre du système (sans l'entropie de configuration), T la température, S_c l'entropie de configuration, μ_A et μ_B sont les potentiels chimiques et N_A et N_B sont les nombres d'atomes A et B. Dans l'approximation de Bragg-Williams, l'entropie de configuration d'un mélange idéal composé de deux types d'atomes (sans site vacant) est donnée par la relation suivante

$$S_c = -k_B \sum_i \Big(c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln(1 - c_i) \Big) \tag{1.2.20}$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Les nombres d'atomes N_A et N_B peuvent être écrit en fonction de c_i de la façon suivante

$$N_A = \sum_i (1 - c_i) \tag{1.2.21}$$

$$N_B = \sum_i c_i \tag{1.2.22}$$

A l'état d'équilibre, pour tous les sites k, le potentiel Ω ne doit pas varier en fonction d'un c_k, autrement dit $\partial\Omega/\partial c_k = 0$ et à partir des équations (1.2.19), (1.2.20), (1.2.21) et (1.2.22) nous obtenons la condition suivante

$$\frac{\partial F}{\partial c_k} + k_B T \ln \frac{c_k}{1 - c_k} = \mu_B^k - \mu_A^k \tag{1.2.23}$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont fixes pour tous les sites ainsi

$$\mu_B^k - \mu_A^k = \mu_B - \mu_A \tag{1.2.24}$$

Réécrivons l'équation (1.2.23) en isolant le terme c_k,

$$c_k = \frac{1}{1 + \exp\Big[\beta \Big(\partial F/\partial c_k - (\mu_B - \mu_A) \Big) \Big]} \tag{1.2.25}$$

avec $\beta = 1/k_B T$. Nous remarquons qu'à l'équilibre, l'occupation moyenne du site k suit une distribution de Fermi-Dirac (ce qui est logique car un site ne peut être occupé que par un atome, voir l'équation (1.2.18)). Lorsque $\partial F/\partial c_k \gg \mu_B - \mu_A$, $c_k \to 0$ et le site est occupé par un atome A presque sûrement. A l'inverse, lorsque $\partial F/\partial c_k \ll \mu_B - \mu_A$, $c_k \to 1$ et le site est occupé par un atome B presque sûrement.

Comme nous l'avons vu précédemment, à l'équilibre $\partial\Omega/\partial c_k = 0$ pour tout k. Pour

un site loin de l'interface, noté c_0 nous avons également l'égalité (1.2.23), c'est à dire

$$\frac{\partial F}{\partial c_k} + k_B T \ln \frac{c_k}{1-c_k} \;=\; \mu_B - \mu_A \;=\; \frac{\partial F}{\partial c_0} + k_B T \ln \frac{c_0}{1-c_0} \tag{1.2.26}$$

ou encore

$$\frac{c_k}{1-c_k} \;=\; \frac{c_0}{1-c_0} \exp\left[\beta\left(\frac{\partial F}{\partial c_k} - \frac{\partial F}{\partial c_0}\right)\right] \tag{1.2.27}$$

Si nous supposons que tous les sites sont équivalents et potentiellement favorables à la ségrégation et que $\partial F/\partial c_k$ ne varie pas en fonction du site, nous obtenons l'isotherme d'adsorption de McLean

$$\frac{c_k}{1-c_k} \;=\; \frac{c_0}{1-c_0} \exp\Big(-\frac{1}{k_B T}\,\Delta f_{\text{seg}}\Big) \tag{1.2.28}$$

où Δf_{seg} représente l'énergie libre de ségrégation, c est la concentration à l'interface et c_0 est la concentration dans les grains loin de l'interface. Cette formule est valable avec l'hypothèse de solution diluée, c'est à dire que la concentration de soluté est bien inférieure à la concentration de la matrice et avec l'approximation de Bragg-Williams, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes de soluté.
L'énergie libre de ségrégation Δf_{seg} peut être déterminée avec des calculs en champ moyen en utilisant, pour un système binaire, des potentiels d'interaction de paires [8]. En notant γ_k le champ local au site k (qui dépend de l'environnement local autour du site k) et γ_0 le champ local d'un site loin de l'interface dont l'occupation moyenne est c_0, l'énergie libre de ségrégation s'écrit

$$\Delta f_{\text{seg}} \;=\; \gamma_k - \gamma_0. \tag{1.2.29}$$

Le champ local représente la différence de potentiel chimique entre un atome de la matrice et un atome de soluté. La différence $\gamma_k - \gamma_0$ représente l'énergie pour échanger un atome du site k du JG avec un atome dans la matrice.
En supposant que seuls certains sites bien séparés sont favorables à la ségrégation et que chacun d'eux a le même champ local alors l'énergie de ségrégation Δf_{seg} est indépendante du site k, le modèle de champ moyen peut être comparé à des modèles de thermodynamiques macroscopiques [8].

La description de la ségrégation en terme de thermodynamique macroscopique est proposée par J. Du Plessis et G. N. Van Wyk [25, 26] et est basée sur la minimisation de l'énergie d'interface. Dans ce modèle, la ségrégation dans un système binaire d'un soluté « I » à une interface « JG » de la matrice solvant « m » peut être comprise comme un

échange entre les composants I et m à l'intérieur du cristal et peut être représentée par la « réaction d'équilibre » [19]

$$m^{\mathrm{JG}} + I^{v} \leftrightarrows m^{v} + I^{\mathrm{JG}} \tag{1.2.30}$$

où l'exposant v correspond au volume. A l'équilibre, l'enthalpie libre de la réaction (1.2.30) est définie comme la différence de potentiel chimique entre l'état final et l'état initial,

$$\Delta G = (\mu^{\mathrm{JG}} + \mu_m^{v}) - (\mu_m^{\mathrm{JG}} + \mu^{v}) = 0 \tag{1.2.31}$$

où μ^{JG} (respectivement μ^{v}) est le potentiel chimique de l'atome de soluté I au JG (respectivement dans le volume) et μ_m^{JG} (respectivement μ_m^{v}) est le potentiel chimique du métal au JG (respectivement dans le volume). Avec l'hypothèse de solution idéale, les potentiels chimiques du soluté et du métal au JG et en volume sont donnés par

$$\mu = \mu^{0} + RT \ln X \tag{1.2.32}$$

$$\mu_m = \mu_m^{0} + RT \ln X_m \tag{1.2.33}$$

où X est la fraction atomique du soluté, X_m la fraction atomique du métal, R la constante des gaz parfaits, et T la température. A partir des équations (1.2.32) et (1.2.33), l'équation (1.2.31) se réécrit sous la forme d'isotherme de McLean

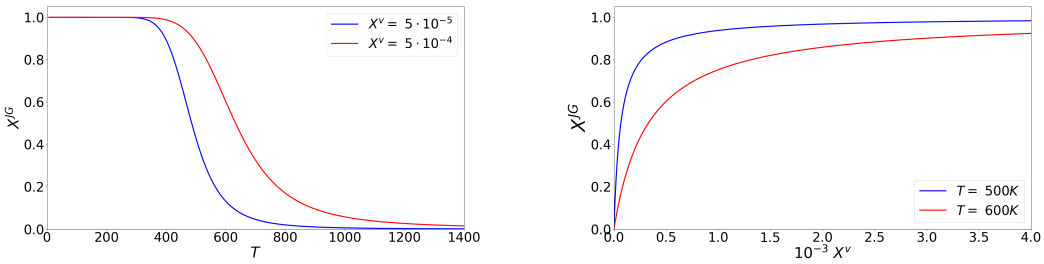
$$\frac{X^{\mathrm{JG}}}{1 - X^{\mathrm{JG}}} = \frac{X^{v}}{1 - X^{v}} \exp\left[-\frac{\Delta G^{0}}{RT}\right] \tag{1.2.34}$$

avec

$$\Delta G^{0} = (\mu^{0,\mathrm{JG}} + \mu_m^{0,v}) - (\mu_m^{0,\mathrm{JG}} + \mu^{0,v}) \tag{1.2.35}$$

ΔG est la force motrice de ségrégation et représente la stabilité du soluté dans l'interface. Nous présentons sur la figure 1.7 l'évolution schématique de la concentration du soluté à l'interface X^{JG} en fonction de (a) la température et (b) la concentration de la matrice X^{v}. Lorsque qu'il y a une différence importante entre le rayon atomique du soluté et le rayon atomique des atomes de la matrice, la fraction atomique maximale $X_{\max}^{\mathrm{JG}}$ de soluté dans l'interface peut être inférieure à 1 [27], cela signifie que tous les sites à l'interface ne sont pas favorables à la ségrégation et dans ce cas, le potentiel chimique du soluté dans l'interface s'écrit [28]

$$\mu = \mu^{0} + RT \ln \frac{X^{\mathrm{JG}}}{X_{\max}^{\mathrm{JG}}} \tag{1.2.36}$$



(a) (b)

FIGURE 1.7 – *Evolution schématique de X^{JG} de l'équation (1.2.34) en fonction de : (a) la température et (b) la concentration de la matrice X^v avec $\Delta G = -40KJmol^{-1}$.*

L'équation de McLean (1.2.34) peut se réécrire en terme de « taux de recouvrement »en fonction de la variable $\xi = X^{\mathrm{JG}}/X^{\mathrm{JG}}_{\mathrm{max}}$

$$\frac{\xi}{1-\xi} = \frac{X^v}{1-X^v}\exp\left[-\frac{\Delta G}{RT}\right] \tag{1.2.37}$$

Le modèle d'adsorption de Langmuir-McLean a été appliqué avec succès pour étudier la ségrégation du phosphore dans l'alliage Fe-P avec la spectroscopie Auger [1]. La figure 1.8 présente la ségrégation au JG du P dans le fer-α selon l'équation de Langmuir-McLean. Sur cette figure, les points noirs sont les mesures expérimentales et le trait représente la loi de Langmuir-McLean.
Dans la littérature, le phénomène de ségrégation est parfois mis en lien avec la limite de solubilité du soluté dans la matrice mais cela n'est pas nécessaire. Par exemple, dans le système Fe-P, la ségrégation de P a lieu même si la concentration en P est bien inférieure à la limite de solubilité [29].
En revanche, dans le cas des alliages Fe-C-P, lorsque la concentration au JG du carbone augmente, celle du phosphore diminue [1]. Des modèles pour étudier l'influence de la co-ségrégation au JG dans les alliages de fer sont proposés par Guttmann [30]. Dans le cas du C et du P, une interaction répulsive de ces deux éléments permet d'expliquer la déségrégation du P lorsque la concentration au JG du C augmente.

Un autre exemple est donné dans les alliages Co-Nb et Co-Fe où cette fois-ci le modèle de Langmuir-McLean n'est pas applicable car l'hypothèse de Bragg-Williams n'est pas

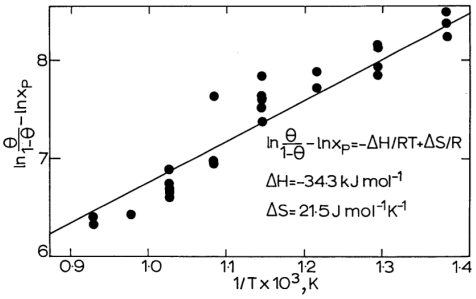


Figure 1.8 – *Ségrégation au JG du P dans le fer-α. Les points noirs sont les mesures expérimentales et la droite est tracée selon l'équation de Langmuir-McLean [1].*

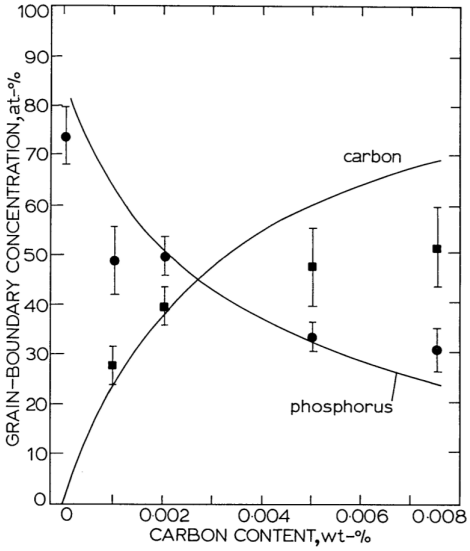


Figure 1.9 – *Co-ségrégation au JG du P et du C dans le fer-α. Les points noirs sont les mesures expérimentales et les lignes servent de tendance [1].*

valide [31, 32].

En conclusion, pour étudier le système Fe-P, le modèle d'isotherme de Langmuir-McLean peut être appliqué et comparé avec les résultats des simulations.

Nous venons de présenter la thermodynamique de la ségrégation à des interfaces « générales ». Comme nous avons vu précédemment, il existe différents types de JG avec différentes structures atomiques et chacun possédant une énergie propre qui dépend de la désorientation entre les grains. Dans ce cas, nous pouvons nous demander comment se passe la ségrégation et quel est le lien avec l'énergie du JG, sa désorientation ou encore

sa structure atomique.
Par exemple, nous présentons sur la figure 1.10 l'évolution de l'enthalpie de ségrégation du silicium dans le fer-α pour des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ en fonction de l'angle de désorientation θ [19]. Nous constatons que l'enthalpie de ségrégation du Si est toujours négative, cela signifie que le Si a tendance à ségréger au JG (s'il n'y a pas d'autres phénomènes couplés tels que la co-ségrégation). Egalement, nous observons des maxima locaux pour les JG $\Sigma 13(015)$ $\theta = 22.61°$, $\Sigma 5(013)$ $\theta = 36.87°$ et $\Sigma 5(012)$ $\theta = 53.13°$. Lorsque l'enthalpie est maximale (c.à.d. lorsque la valeur absolue de l'enthalpie $|\Delta H^0|$ est petite), cela signifie que la ségrégation à ces JG devrait être moins importante que pour les JG ayant une enthalpie de ségrégation plus négative (c.à.d. lorsque la valeur absolue de l'enthalpie est grande) [33]. Nous remarquons une bonne concordance entre la basse

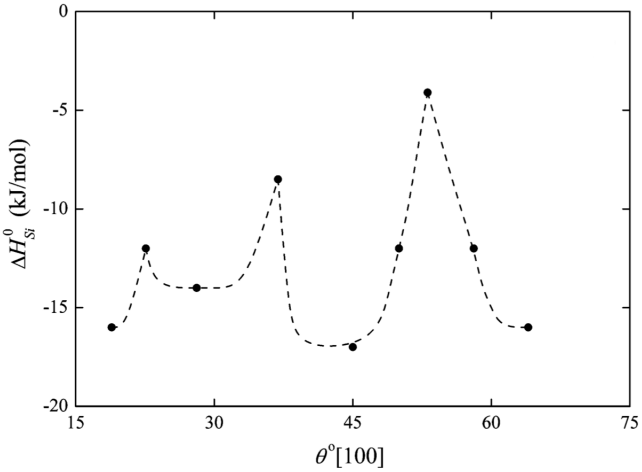


FIGURE 1.10 – *Evolution de l'enthalpie de ségrégation du silicium dans le fer-α pour des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ en fonction de l'angle de désorientation θ [19].*

énergie des JG $\Sigma 13(015)$, $\Sigma 5(310)$ et $\Sigma 5(210)$ de la figure 1.6a et les maxima de l'enthalpie de ségrégation de la figure 1.10.

Un autre exemple mettant en lien l'adsortion au JG avec leur énergie est présenté sur la figure 1.11 [34] Dans ce travail, 78 JG différents ont été modélisés dans les cristaux cubiques à faces centrées de Pt-1%at Au. Il a été mis en évidence le fait que plus l'énergie du JG est élevée, plus la ségrégation à ce JG sera forte.

Néanmoins, il existe une température de compensation à laquelle un changement de comportement de la ségrégation vis à vis de l'énergie des JG a lieu. Cette température de

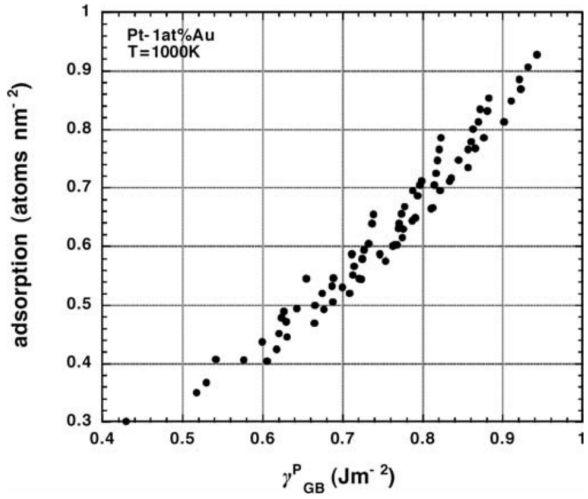


FIGURE 1.11 – *Evolution de l'adsorption d'or au JG dans un alliage Pt-1%at Au en fonction de l'énergie de JG pur de Pt [34].*

compensation est définie comme une température moyenne où l'énergie libre de ségrégation ΔG^0 est la même pour plusieurs orientations de JG [33, 35]. L'évolution de l'énergie de ségrégation est linéaire en fonction de la température et la pente de la droite $\Delta G^0 = f(T)$ dépend de l'orientation des JG. Ainsi, lorsque les droites d'équation $\Delta G^0 = f(T)$ sont tracées pour plusieurs JG, elle se croisent à la température de compensation.
Par exemple, nous présentons sur la figure 1.12 la variation de la fraction atomique de P au JG en fonction de l'angle de désorientation des JG θ, pour différentes températures. Nous observons, pour le JG $\Sigma5(012)$ $\theta = 53.13°$ un changement de comportement qui dépend de la température. A 773K la fraction atomique de P à ce JG présente un minimum alors qu'à plus haute température 1173K, la fraction atomique présente un maximum. La température de compensation dans le fer-α est estimée à 930K [33].

Dans les matériaux ayant une concentration élevée de défauts ponctuels (lacunes, auto-interstitiels, dislocations...) où élevée signifie « bien supérieure à la valeur d'équilibre thermodynamique », les défauts ponctuels vont migrer vers des puits de défauts tels que les JG ou les surfaces libres et modifient le phénomène de ségrégation. Cette ségrégation est appelée ségrégation hors-équilibre et peut avoir lieu dans différents cas :

— suite à une trempe, les lacunes à haute températures sont piégées et se retrouvent en sursaturation à plus basse température dans la matrice [36],
— suites à des déformations plastiques importantes,
— suite à des irradiations,

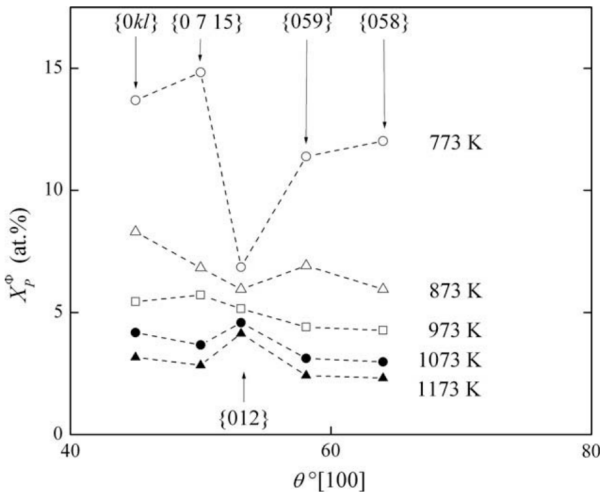


FIGURE 1.12 – *Variation de la fraction atomique de phosphore X_P^ϕ dans des JG symétriques de flexion d'axe [100] dans un alliage Fe-3.55%at Si-0.0089%atP-0.014%at C en fonction de l'angle de désorientation θ pour différentes températures [35].*

— lors de la recristallisation (solute drag).

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les mécanismes de ségrégation se produisant dans les matériaux irradiés.

1.3 Matériaux irradiés

1.3.1 Présentation

La création de défauts dans les matériaux irradiés peut être expliquée simplement d'un point de vue balistique. Suite à la réaction de fission, une particule incidente (un neutron par exemple) vient frapper un atome cible du réseau cristallin. Si l'énergie de la particule incidente est assez élevée, l'atome cible va être éjecté à un autre endroit du matériau créant une lacune et un auto-interstitiel. Le complexe lacune/auto-interstitiel est appelé paire de Frenkel.
L'énergie de la particule incidente peut être suffisamment élevée pour transformer le premier atome frappé « PKA »(Primary Knock Atom en anglais) en projectile. Si ce projectile a une énergie suffisante, il va déplacer un autre atome de son site cristallin, qui peut à son tour devenir un projectile. Ce phénomène est appelé cascade de déplacements. Après

cette première phase, dite de collision, le maximum de défauts ponctuels est atteint, c'est le pic balistique. Ensuite, seules les paires de Frenkel instables vont se recombiner. Ainsi, de nombreux défauts ponctuels se retrouvent en sursaturation dans le matériau.

1.3.2 Défauts induits par irradiation

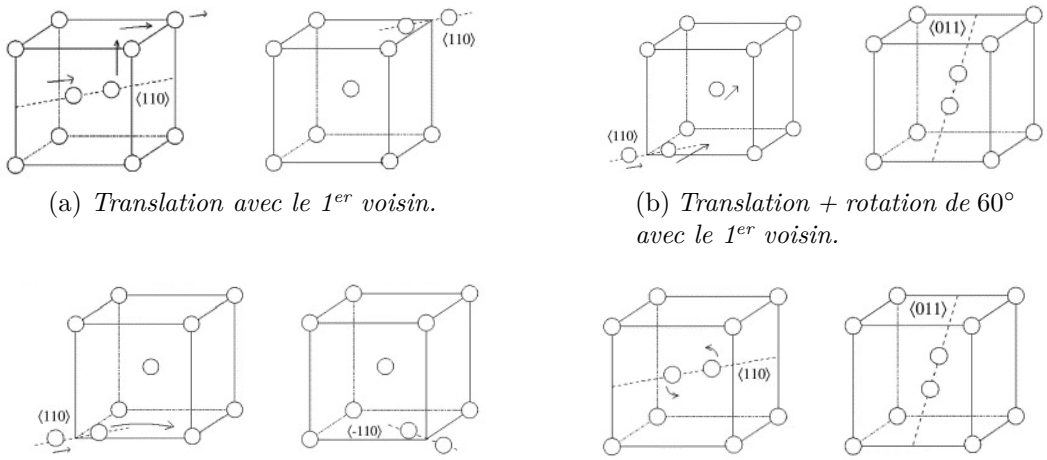
Lorsqu'un atome est déplacé en position interstitielle, suite à un choc avec la particule incidente, il ne se positionne ni sur un site tétraédrique ni sur un site octaédrique, mais forme un complexe bi-atomique appelé dumbbell (« haltère » en français) [38]. Un dumbbell est donc composé de deux atomes qui partagent le même site cristallin. Bien entendu, pour introduire un dumbbell dans un réseau cristallin, les atomes voisins vont se déplacer de leur position d'équilibre et cela engendre un champ élastique près du dumbbell. Différentes configurations sont accessibles pour les dumbbells et deux d'entre elles sont présentées sur la figure 1.13. Dans les cas du fer, les dumbbells stables ayant le minimum d'énergie sont orientés suivant la direction $\langle 110 \rangle$ alors que pour les autres métaux de transition cubique centré, les dumbbells stables sont orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Il existe également d'autres défauts orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle quisontappelédes$« crowdion »[39]. Un « crowdion » est un défaut qui consiste à insérer un atome supplémentaire dans une rangée d'atomes. Cette rangée devient alors bondée (« crowded »).

(a) *Dumbbell* $\langle 110 \rangle$ (b) *Dumbbell* $\langle 111 \rangle \equiv$ *crowdion.*

Figure 1.13 – *Représentation de dumbbell dans une structure cubique centrée [4].*

Dans les alliages, les dumbbells peuvent être mixtes, c'est à dire composés de deux atomes différents. Des calculs ab-initio montrent que le dumbbell Fe-Mn est plus stable que le dumbbell Fe-Fe suite à la minimisation de l'énergie élastique [40].
Due à l'agitation thermique, la diffusion peut avoir lieu par mécanisme interstitiel. Dans le cas des matériaux irradiés, suite aux cascades de déplacements, de nombreux dumbbells sont créés et peuvent se déplacer suivant quatre sauts possibles. Ces sauts sont présentés à la figure 1.14. Le premier saut possible est un saut de translation avec le premier voisin

laissant le dumbbell dans la même direction. Le deuxième saut possible consiste en une translation suivie d'une rotation de 60° avec le premier voisin. Le troisième saut est une translation suivie d'une rotation de 90° avec le second voisin. Enfin, le dernier saut est composé d'une unique rotation de 60° autour du même site.



(a) *Translation avec le 1er voisin.*

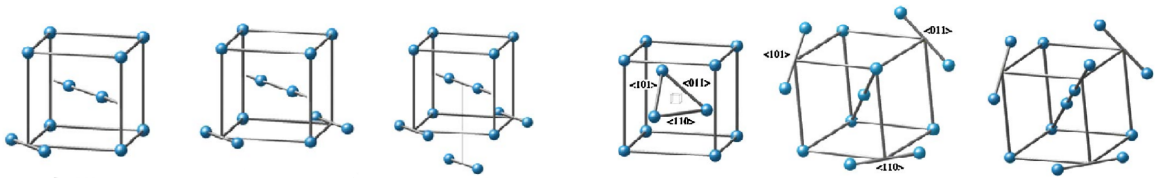
(b) *Translation + rotation de* 60° *avec le 1er voisin.*

(c) *Translation + rotation de* 90° *avec le 2nd voisin.*

(d) *Rotation de* 60° *autour du même site.*

FIGURE 1.14 – *Illustration des quatre sauts possibles pour un dumbbell dans une structure cubique centrée. Les flèches indiquent le déplacement du dumbbell [40].*

Il a été montré, par des calculs utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), que des clusters composés de 2, 3 ou 4 dumbbells peuvent également exister. Des simulations de dynamique moléculaire montrent que des clusters composés de dumbbells non parallèles se forment spontanément [41]. La figure 1.15 fournit des exemples de cluster formés de dumbbells parallèles et de dumbbells non parallèles.



(a) *Cluster composé de 2 à 4 dumbbell parallèles.*

(b) *Cluster composé de 2 à 4 dumbbell non-parallèles.*

FIGURE 1.15 – *Clusters composés de 2 à 4 dumbbells [41].*

Au même titre que les dumbbells, les lacunes peuvent également former des clusters. Nous présentons à la figure 1.16 une maille cubique centrée contenant de 1 à 3 lacunes.

Des clusters plus importants tels que des cavités (« voids » en anglais) ou des bulles de gaz ont aussi pour origine le mouvement et l'agglomération de lacunes.

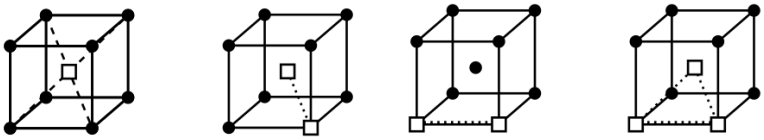


Figure 1.16 – *Structure cubique centrée composée d'une ou plusieurs lacunes [4].*

Des nanostructures plus complexes que celles présentées jusqu'à maintenant peuvent également exister. Ces structures ont été obtenues par des calculs DFT et contiennent des interstitiels et des lacunes en même temps. Nous présentons sur la figure 1.17 de telles structures [42]. Sur la figure 1.17 (a), on observe 12 interstitiels placés sur les bords d'un tétraèdre tronqué entouré par 10 lacunes. Cela crée un total de seulement deux atomes supplémentaires comparé à la structure cubique centrée parfaite. Les détails concernant les autres structures sont donnés dans la référence [42].

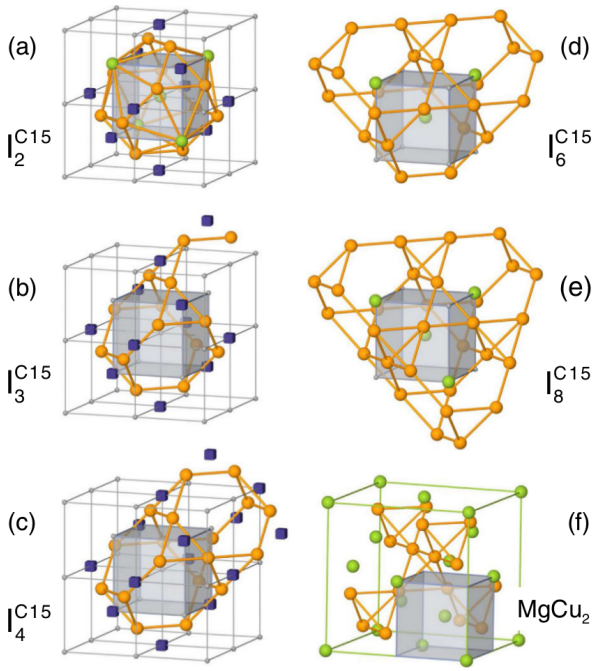


Figure 1.17 – *Différentes nanostructures formées par des auto-interstitiels et des lacunes dans le fer-α [42].*

1.3.3 Ségrégation induite par irradiation

Dans les matériaux irradiés, la ségrégation hors-équilibre est appelée ségrégation induite par irradiation (RIS) pour « Radiation-Induced Segregation » en anglais. Les défauts ponctuels créés par irradiation n'étant pas favorables énergétiquement, ils tendent à s'éliminer sur les puits de défauts tels que les JG, les surfaces libres ou les dislocations. Ainsi, à proximité de ces puits, la concentration de défauts est plus faible qu'au cœur du grain et cela crée un gradient de concentration de défauts ponctuels.
En 1947, E.O. Kirkendall et A.D. Smigelskas ont montré qu'un gradient de composition induit un flux de lacunes. Ce mécanisme porte le nom d'effet Kirkendall. Dans les matériaux irradiés, le mécanisme inverse se produit, un gradient de défauts ponctuels induit un flux d'atomes de soluté et de solvant. C'est l'effet Kirkendall inverse [43] qui est responsable de la ségrégation induite par irradiation. Nous détaillons ci-après ce phénomène. Etudions un système binaire A et B où chaque composant est distribué de manière homogène. On suppose qu'il ne diffuse que par mécanisme lacunaire ou interstitiel [4]. En notant C la concentration et $\vec{J}$ le flux, nous pouvons écrire pour chaque composant A, B, les lacunes V et les interstitiels I les équations d'évolution suivantes :

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\mathrm{div}\,\vec{J}_V + K_0 + R \tag{1.3.1}$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -\mathrm{div}\,\vec{J}_I + K_0 + R \tag{1.3.2}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\tilde{D}_A\ \mathrm{div}\,\vec{J}_A \tag{1.3.3}$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\tilde{D}_B\ \mathrm{div}\,\vec{J}_B \tag{1.3.4}$$

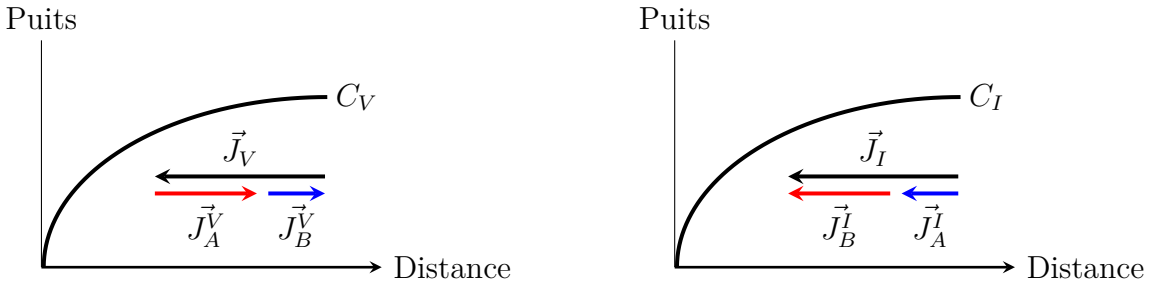
où K_0 et R sont respectivement le taux de production et le taux de recombinaison des paires de Frenkel. Le couplage entre le flux de lacunes $\vec{J}_V$ et le flux d'interstitiels $\vec{J}_I$ avec les flux d'atomes $\vec{J}_A$ et $\vec{J}_B$ impose les conditions suivantes :

$$\vec{J}_I = \vec{J}_A^I + \vec{J}_B^I \tag{1.3.5}$$

$$\vec{J}_V = -\vec{J}_A^V - \vec{J}_B^V \tag{1.3.6}$$

où les exposants I et V correspondent à une diffusion par mécanisme interstitiel ou lacunaire. Dans le cas d'une sursaturation de défauts, les coefficients de diffusion des atomes A et B sont modifiés et tiennent compte, entre autre, de la concentration de lacunes et d'interstitiels [4]. De même, les flux $\vec{J}$ qui sont proportionnels aux gradients de concentration d'atomes et de défauts, dépendent des coefficients de diffusion modifiés.

Lorsque les coefficients de diffusion modifiés $\tilde{D}_A$ et $\tilde{D}_B$ sont égaux, le système reste homogène. A l'inverse, la norme des flux $\vec{J}_A$ et $\vec{J}_B$ devient différente et le système devient inhomogène. Lorsqu'il n'y a pas d'effet de traînage, l'espèce qui diffuse le plus rapidement avec les lacunes remonte le gradient de concentration des lacunes et est appauvrie au niveau des puits de défauts (à cause du couplage négatif des flux de l'équation (1.3.6)). L'espèce qui diffuse le plus rapidement avec les interstitiels descend le gradient de concentration des interstitiels et est enrichie au niveau des puits de défauts (du fait du couplage positif des flux de l'équation (1.3.5)). Nous présentons schématiquement l'effet Kirkendall inverse, pour des flux de lacunes et d'interstitiel à la figure 1.18.



(a) *Diffusion lacunaire.* (b) *Diffusion interstitielle.*

Figure 1.18 – *Représentation schématique de l'effet Kirkendall inverse.*

1.3.4 Autre phénomène du à l'irradiation : cavités.

Comme nous l'avons vu précédemment, la sursaturation de lacunes produites par irradiation peut engendrer des amas de lacunes appelés « cavités ». Les premières observations expérimentales de cavités dans des aciers irradiés ont été constatées par Cauthorne et Fulton en 1967 [44]. Les cavités sont des puits de défauts dont la croissance ou la disparition dépend du type de défauts qu'ils vont absorber. En absorbant des lacunes, ils vont grossir. A l'inverse, en absorbant des auto-interstitiels, leur taille diminue. Ce type de défauts est particulièrement important dans les matériaux irradiés car la formation et la croissance de cavité modifie la microstructure et engendre un gonflement macroscopique des pièces. Au sein d'une même pièce, les cavités présentent différentes tailles et différentes formes. Ils ne sont pas répartis spatialement de manière homogène et pour finir, ils peuvent se déplacer.

La figure 1.19 représente des images obtenues par microscopie électronique en transmission (MET), de cavités dans un alliage de cuivre irradié avec la présence d'un JG [45].

Sur ces images, les cavités dans le cœur des grains ont une forme relativement circulaire alors que ceux dans le JG ont une forme plus allongée. De plus, les JG étant des puits de défauts, les lacunes près des JG sont attirées par ces derniers. Il existe ainsi une zone dénudée en cavités à proximité du JG. Dans l'exemple montré sur la figure 1.19, cette zone est de l'ordre de $\lambda = 50nm$. Expérimentalement, la force de puits des JG est mise en lien avec la largeur de cette zone dénudée en cavités.

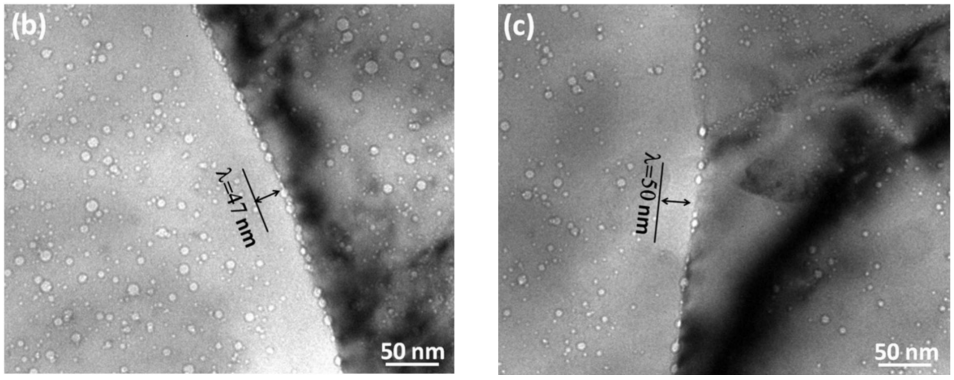


FIGURE 1.19 – *Image obtenue par MET de cavité dans un JG* $\langle 110 \rangle$ *irradié à* $450°C$ *par des ions He de 200 keV à une fluence de* $2 \cdot 10^17 ionscm^-2$ *dans un alliage de cuivre [45].*

Après avoir présenté les différents types de ségrégation (équilibre et hors-équilibre) qui peuvent avoir lieu au niveau des JG, nous allons maintenant analyser différentes méthodes de modélisation permettant d'étudier les phénomènes liés aux JG.

1.4 Modèles numériques utilisés pour étudier les JG

De nombreux exemples de ségrégation intergranulaire obtenue expérimentalement (spectroscopie, microscopie et sonde atomique) sont présentés dans les références [8, 9, 12, 46].

Pour étudier la structure des JG et les phénomènes liés aux JG, les approches numériques, complémentaires aux études expérimentales, sont nécessaires. Dans ce sens, les modèles atomistiques paraissent particulièrement adaptés. Il existe plusieurs catégories de modèles atomistiques permettant des descriptions de phénomènes physiques à différentes échelles d'espace et de temps. L'un des objectifs de ma thèse est de contribuer à la poursuite du développement d'un modèle atomistique permettant d'accéder à des échelles de temps de diffusion avec des temps de calcul raisonnables.

De même, un bon aperçu des modèles atomistiques utilisés en sciences des matériaux est montré dans les références [47] et [48] (chapitre 11). Aussi, avant d'exposer en détail le modèle des quasi-particules utilisé dans ma thèse (prochain chapitre), nous allons passer brièvement en revue les principaux modèles existants.

Tout d'abord, la figure 1.20 présente schématiquement la répartition des modèles en fonction des échelles d'espace et de temps. Sur cette figure, les méthodes ADF et PFC sont séparées, car différentes, mais permettent d'accéder aux mêmes échelles d'espaces et de temps. Il faut noter que la méthode de champ de phase PF n'est pas un modèle atomistique mais est très largement utilisée en science des matériaux expliquant ainsi sa présence sur ce schéma.

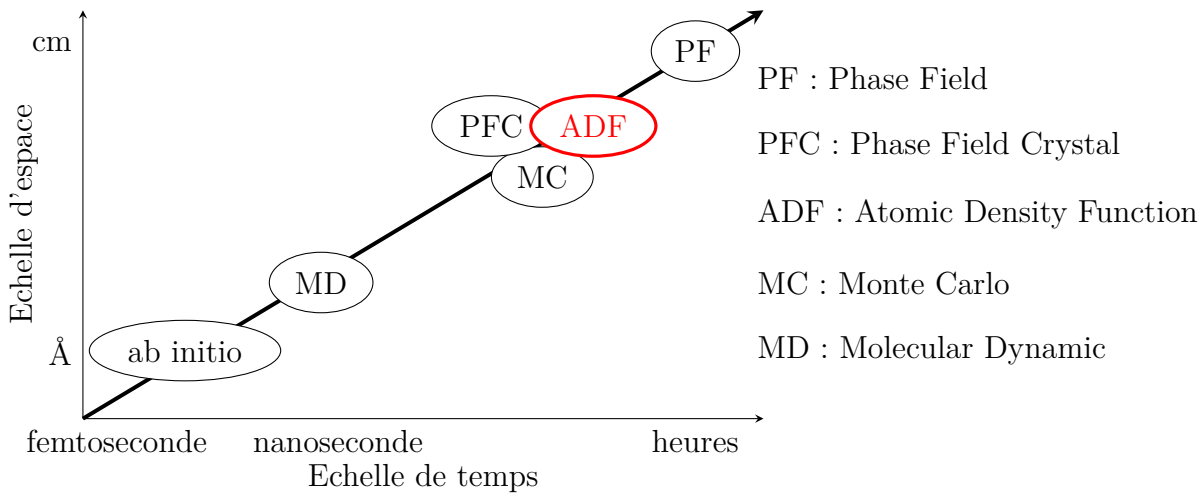


Figure 1.20 – *Représentation schématique des échelles d'espace et de temps accessibles par chaque méthode.*

Les modèles qui permettent d'accéder à des grandes échelles de temps sont basés sur la formulation directe puis la minimisation de l'énergie libre totale du système. Ce sont les modèles de :

- Champ de phase (PF),
- Champ de phase cristallin (PFC)
- Fonction de densité atomique (ADF) / Approche des Quasi-particules (QA).

Ce sont des modèles phénoménologiques, ce qui signifie que les coefficients entrant dans l'énergie libre doivent être choisis pour reproduire les propriétés physiques d'un système particulier. Ces propriétés peuvent être liées aux diagrammes de phase ou aux propriétés élastiques du système. Ces modèles seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

La méthode de Monte-Carlo (MC) est un modèle statistique. L'appellation de cette méthode « Monte-Carlo » provient du nom de la célèbre ville de Monaco connue pour ses jeux de hasards. Dans les années 1950, la méthode de MC vise à simuler la diffusion de neutrons dans des matériaux fissiles. D'une manière générale, le MC permet de déterminer des propriétés d'équilibre d'un système en utilisant des procédés aléatoires connus sous le nom de l'algorithme de Métropolis-Hastings. Pour étudier des phénomènes hors-équilibre, la méthode a évolué de plusieurs façons. Citons par exemple le Monte-Carlo cinétique atomique sur réseau rigide (AKMC) et le Monte-Carlo objet (OKMC).
Le Monte-Carlo cinétique atomique sur réseau rigide est basée sur l'algorithme à temps de résidence et est très largement utilisé pour étudier des phénomènes de diffusion et de précipitation [49, 50, 51]. Cette méthode permet d'introduire différents types de diffusion, lacunaire ou interstitielle mais l'hypothèse du réseau rigide empêche la prise en compte des effets élastiques à longue portée et peut être une des limites pour étudier des JG [51].
La méthode de Monte-Carlo objet peut être utilisée pour étudier des matériaux sous irradiation. Par exemple, les objets traités peuvent être des dislocations, des boucles de dislocation, des clusters, des paires de Frenkel... dans des aciers irradiés [52].

La méthode de dynamique moléculaire (DM) est déterministe contrairement aux méthodes de Monte-Carlo dans le sens où l'évolution du système est obtenue par résolution de l'équation du mouvement pour chaque atome. Les premières simulations de DM ont été réalisées dans les années 1950. Les simulations de DM ont besoin en paramètre d'entrée, d'une configuration initiale donnée. Ensuite, la force (entrant dans l'équation du mouvement) est calculée à chaque pas de temps grâce aux potentiels inter-atomiques. Le pas de temps Δt est choisi de telle sorte que la force agissant sur les atomes puisse être supposée constante pendant Δt. Cela implique que Δt doit être plus petit que les processus dynamiques importants, c'est à dire plus petit qu'une période de vibration atomique qui est de l'ordre de 10^{-12} ou 10^{-13} seconde. L'ordre de grandeur de Δt est de 10^{-15} seconde. Ainsi, les limites de cette méthode pour l'étude des phénomènes interfaciaux réside dans le fait qu'il faille choisir un état initial particulier, par exemple des JG spéciaux (symétrique, de coïncidence...). De plus, les simulations de DM ne peuvent modéliser que des phénomènes se produisant à une échelle de temps inférieure à la nanoseconde.
En revanche, cette méthode a permis, entre autre, d'étudier l'énergie des JG dans le fer-α et le fer-γ pour différentes températures [53]. Egalement, la DM est appropriée pour étudier les effets de irradiation sur les matériaux. Citons par exemple l'étude sur l'annihilation aux JG des défauts (auto-interstitiel, lacunes, dumbbell) produits par irradiation

dans le fer-α [54] et l'influence de l'énergie des JG et de leurs structures atomiques sur l'élimination des défauts (comprenant les cascades de déplacements) dans le nickel [55].

Les modèles de MC et MD utilisent des potentiels d'interactions entre les atomes du type EAM, MEAM [56, 57, 58]. Ces potentiels sont déterminés par calcul ab initio. Les calculs ab initio permettent de calculer les interactions entre quelques dizaines ou centaines d'atomes. En revanche, l'énergie élastique qui, dans la plupart des cas joue un rôle significatif sur la ségrégation aux JG, est difficilement calculable dans cette approche.

1.4.1 Champ de phase

La méthode de champ de phase n'est pas un modèle atomistique mais est très largement utilisée pour décrire l'évolution morphologique et microstructurale dans les matériaux, telle que la solidification, les transformations de phase à l'état solide, la croissance de grain, la précipitation, la propagation de fissure, l'électromigration... C'est pourquoi cette méthode est présentée ici.

Dans l'approche de champ de phase, la microstructure est décrite par un ensemble de variables, qui sont soit conservées soit non-conservées et qui sont continues, y compris à travers les interfaces. L'évolution spatiale et temporelle de ces variables est régie par l'équation de diffusion non-linéaire de Cahn-Hilliard [59, 60, 61] et par l'équation de relaxation de Allen-Cahn [62] (aussi appelée Ginzburg-Landau) [63, 64]. A l'aide d'informations thermodynamiques et cinétiques, utilisées en tant que paramètre d'entrée, la méthode de champ de phase est capable de prédire l'évolution de la microstructure des matériaux. L'évolution microstructurale a lieu suite à la minimisation de l'énergie libre totale du système. Dans le cas général, l'énergie libre totale du système peut dépendre des compositions chimiques de chaque phase, des énergies interfaciale, élastique, magnétique ou électrostatique mais également de contraintes extérieures telles qu'un champ de contrainte, un champ magnétique/électrique...

L'énergie libre totale d'un système inhomogène dépend de variables conservées, notées

$c_1, c_2, \cdots, c_n$ et non conservées, notées $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_p$ et s'écrit [63] :

$$F = \int \left[f(c_1, c_2, \cdots, c_n, \eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_p) + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i (\nabla c_i)^2 + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{p} \beta_{ij} \nabla_i \eta_k \nabla_j \eta_k \right] \mathrm{d}^3 r \tag{1.4.1}$$

où f est une fonction des variables c_i et η_i qui symbolise la densité d'énergie libre locale, α_i et β_{ij} sont les coefficients de l'énergie de gradient. Le premier terme représente les contributions de l'énergie des phases homogènes en coexistence. Les deuxième et troisième termes représentent les énergies d'interfaces. Les différents modèles de champ de phase dépendent uniquement du choix du traitement des différentes contributions dans la formulation de l'énergie libre (1.4.1).

L'évolution cinétique du système est obtenue lors de la minimisation de l'énergie libre en fonction du temps. Pour les variables conservatives, l'équation de Cahn-Hilliard est :

$$\frac{\partial c_i(r,t)}{\partial t} = -\mathrm{div} \left\{ -M_{ij} \vec{\nabla} \left(\frac{\delta F}{\delta c_j(r,t)} \right) \right\}. \tag{1.4.2}$$

où M_{ij} est lié à la mobilité de l'interface entre deux zones de différentes concentration. Lorsque les variables sont non-conservatives, l'équation de Landau-Khalatnikov / Allen-Cahn s'écrit :

$$\frac{\partial \eta_i(r,t)}{\partial t} = -L_{pq} \frac{\delta F}{\delta \eta_q(r,t)} \tag{1.4.3}$$

où L_{pq} est un coefficient lié à la mobilité de l'interface.

Un des éléments clé de la méthode de champ de phase est la définition de la densité d'énergie libre locale f. Par exemple, de nombreux modèles de champ de phase utilisent comme densité d'énergie libre locale, une fonction en double puits définie par

$$f(\phi) = 4W \left(\frac{-\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{4} \right) \tag{1.4.4}$$

où ϕ est la variable de champ et W est la hauteur de potentiel entre les deux états d'équilibre. Chaque état d'équilibre est représenté par un des deux minima de la fonction $f(\phi)$. Par exemple, le premier minimum pour $\phi = -1$ peut représenter la phase liquide et le second minimum pour $\phi = 1$ peut représenter la phase solide. Si ϕ est une variable

conservée, les deux minima représentent deux phases en équilibre avec deux compositions différentes et W représente la force motrice pour la séparation de phase. En partant d'une phase homogène symbolisée par $\phi = 0$, l'état d'équilibre sera atteint pour un mélange de deux phases décrites par $\phi = -1$ et $\phi = +1$.

Pour relier l'énergie interfaciale aux coefficients de gradients, gardons l'exemple d'un système décrit par une seule variable de champ ϕ. L'énergie libre totale pour un tel système est définie comme

$$F \;=\; F_{bulk} + F_{int} \;=\; \int \left[f(\phi) \;+\; \frac{\kappa_\phi}{2} (\nabla \phi)^2 \right] \mathrm{d}V \tag{1.4.5}$$

où F_{bulk} et F_{int} sont respectivement les énergies des volumes et des interfaces et κ_ϕ est le coefficient de gradient. En utilisant la densité d'énergie libre (1.4.4), on peut montrer que l'énergie interfaciale spécifique par unité de surface est donnée par [63]

$$\gamma \;=\; \frac{4\sqrt{2}}{3} \sqrt{\kappa_\phi W} \tag{1.4.6}$$

La méthode de champ de phase permet d'étudier l'évolution de la microstructure des matériaux à une échelle mésoscopique. Les paramètres d'entrée pour ce modèle sont : l'énergie d'interface, la force motrice de la transition, les coefficients élastiques et la forme de l'énergie libre pour un système donné. Dans les applications du champ de phase, citons par exemple l'étude des textures et des JG suite à la solidification [65, 66, 67], la croissance de grains [68, 69, 70] ou la croissance et la migration des voids dans les métaux irradiés [71, 72, 73].

Une des limites du champ de phase est qu'il ne prend pas en compte les effets cristallographiques. En ce sens les méthodes atomistiques sont plus adaptées. En 2002, une version atomique du champ de phase a été proposée par Elder [74], c'est le champ de phase cristallin.

1.4.2 Champ de phase cristallin

La méthode du champ de phase cristallin (PFC) est basée sur l'étude d'une variable de champ, qui sera notée $\psi(r, t)$, représentant une densité atomique. Dans cette méthode, l'énergie libre d'une phase solide est minimisée par une fonction périodique. La condition de périodicité vérifiée par la fonction de densité atomique permet d'inclure les propriétés élastiques des cristaux et par exemple les différentes orientations des grains. La méthode

de PFC, par sa construction, permet de décrire des phénomènes physiques à l'échelle de temps de diffusion, comme la méthode de champ de phase, contrairement à d'autres méthodes atomistiques telle que la dynamique moléculaire [75].

La fonctionnelle d'énergie libre est basée sur le modèle de Swift-Hohenberg (SH) initialement utilisé pour modéliser la convection de Rayleigh-Bénard (convection d'un fluide formant des motifs périodiques et qui est compris entre une plaque chaude et une plaque froide [76]). La fonctionnelle d'énergie libre de SH est présentée à l'équation suivante,

$$F^{SH}[\psi(\vec{r},t)] = \int_V \frac{1}{2}\psi\left(-\epsilon + (q_0^2 + \nabla^2)^2\right)\psi + \frac{\psi^4}{4}\,\mathrm{d}^3\vec{r}. \tag{1.4.7}$$

Le minimisation de cette énergie permet d'obtenir une fonction $\psi(r,t)$ périodique, pouvant représenter des structures triangulaires ou hexagonales en deux dimensions ou cubique centrée en trois dimensions. Pour introduire une signification plus physique des paramètres utilisés dans l'équation de SH, l'énergie libre peut être développée à partir de la théorie classique de fonction de densité introduit par Ralakrishnan et Youssouff [77]. Dans cette théorie, l'énergie libre F est développée en série de Taylor près de la température de fusion en fonction de la fonction de densité atomique $\rho(r,t)$, ce qui donne [64]

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \int \mathrm{d}r \left.\frac{\delta F}{\delta\rho}\right|_l \delta\rho + \frac{1}{2!}\int \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 \left.\frac{\delta^2 F}{\delta\rho_1\delta\rho_2}\right|_l \delta\rho_1\delta\rho_2 + \cdots \tag{1.4.8}$$

où l'indice l fait référence à l'état liquide , $\delta\rho = \rho - \rho_l$ et $\Delta F = F - F_l$. Ralakrishnan et Youssouff ont montré que le premier terme est équivalent à l'entropie d'un gaz idéal,

$$\left.\frac{\delta F}{\delta\rho}\right|_l \delta\rho = \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_l}\right) - \delta\rho \tag{1.4.9}$$

et les termes d'ordre supérieur sont directement reliés à la fonction de corrélation C_n,

$$\frac{\delta^n F}{\delta\rho_1\delta\rho_2\cdots\delta\rho_n} = -C_n(r_1, r_2, \cdots, r_n). \tag{1.4.10}$$

Cette fonction mesure la corrélation entre les différentes fonction de densité atomique en différents points de l'espace. Par exemple, la fonction C_2 donne la mesure de la probabilité lorsque, si un atome existe au point r_1, alors une autre particule existe au point r_2. L'avantage de développer l'énergie libre autour de la phase liquide, près de la température de fusion, est l'obtention de fonction de corrélation isotrope dans l'espace, ce qui signifie que l'énergie libre est donc invariante par rotation.

Dans le modèle de PFC, la variable est le nombre de densité adimensionné $n \equiv (\rho - \bar{\rho})/\rho$ où $\bar{\rho}$ est la densité de référence (constante). Par ailleurs, le développement de Taylor (1.4.8) est tronqué à l'ordre 2. La fonction de corrélation C_2 est développée dans l'espace de Fourier jusqu'à l'ordre 4, qui correspond à l'ordre le plus petit permettant de garder la nature périodique du système, c.à.d.

$$\hat{C}_2(k) = \hat{C}(k) \simeq -\hat{C}_0 + \hat{C}_2 k^2 - \hat{C}_4 k^4. \tag{1.4.11}$$

Dans l'espace réel, chaque vecteur d'onde est mis en lien avec l'opérateur ∇, de telle sorte que

$$\hat{C}(r_1, r_2) \simeq (-\hat{C}_0 + \hat{C}_2 \nabla^2 - \hat{C}_4 \nabla^4)\delta(r_1 - r_2). \tag{1.4.12}$$

Après simplification, en effectuant un changement de variable $\phi = n * cte$ où cte est une constante, on peut montrer que l'énergie libre prend la forme suivante [64],

$$\frac{\Delta F}{k_B T V \bar{\rho}} = cte \ + \ cte \int \mathrm{d}r \left[\frac{\epsilon}{2}\phi^2 + \frac{\phi}{2}(1 + \nabla^2)^2 \phi - g\frac{\phi^3}{3} + \frac{\phi^4}{4} \right] \tag{1.4.13}$$

qui est similaire à l'énergie libre de SH. Dans cette équation, le terme en ∇^4 permet d'affiner l'énergie de l'interface et est la principale différence avec le champ de phase. La cinétique du système est modélisée en résolvant l'équation de Cahn-Hilliard (1.4.2).

Le modèle de PFC a permis d'étudier par exemple des diagrammes de phases et la croissance cristalline [74], des phénomènes de déformation élastique et plastique [78, 79], des interfaces solide-liquide [80], la dynamique des dislocations [81], la fusion au niveau des dislocations et des JG [82, 83], la croissance de grains [84], l'effet Kirkendall [85], la croissance dendritique de cristaux cubiques centrés ou cubiques à faces centrées [86] et la dynamique de défauts [87].

Une des limites de la méthode de PFC est la justification du développement limité de l'énergie libre par rapport aux fonctions de corrélation (termes en ∇^2, ∇^4...). Ce développement n'est autorisé que si la taille de l'inhomogénéité (ici les atomes) est bien supérieure à la taille de l'interface. Cette hypothèse, justifiée en champ de phase, est appelé « coarse grain ». Dans le cas du PFC, la taille du domaine décrit par un atome est équivalente à la taille de l'interface et le développement en série de Taylor de $C_2(k)$ n'est plus justifié. Une autre question inhérente au PFC est le choix des paramètres dans l'énergie libre

pour décrire une structure cristallographique particulière (cubique centré, cubique à faces centrées...). Dans le prochain chapitre, nous reviendrons sur cette question dans le cadre du modèle des quasi-particules.

1.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les principales notions concernant les JG ont été introduites. Tout d'abord, nous avons vu que les JG peuvent être séparés artificiellement en deux catégories en fonction de l'angle de désorientation θ entre les grains. Lorsque $\theta < 15°$, les JG sont composés de murs de dislocations et lorsque $\theta > 15°$, la structure des JG peut être décrite par le modèle des unités structurales et par la notion d'indice de coïncidence. L'énergie des JG de faible désorientation peut être explicitement calculée alors que pour les JG de forte désorientation, l'utilisation de modèle numérique est nécessaire. L'évolution de l'énergie de JG symétrique de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ a été donnée en guise d'exemple, en mettant en avant que pour certain angles particuliers, l'énergie des JG était particulièrement faible.

Ensuite, le phénomène de ségrégation à l'équilibre a été présenté. Nous avons démontré la possibilité d'utiliser le modèle de Mc Lean pour modéliser la ségrégation aux JG. De plus, des études expérimentales ont montré que la ségrégation au JG dépendait de l'énergie de ces derniers. Egalement, la composition chimique et la température peuvent influencer le phénomène de ségrégation, avec par exemple la co-ségrégation ou la température de compensation.

Ultérieurement, la spécificité des matériaux irradiés avec la présence de défauts particulier a été exposée. Lorsque les flux de défauts sont couplés avec les flux d'atomes de soluté, ils peuvent modifier les phénomènes de ségrégation, les JG jouant le rôle de puits de défaut. On parle alors de ségrégation induite par irradiation. Egalement, la diffusion de lacune vers les JG permet l'apparition de cavités.

Pour finir, les modèles de champ de phase et de champ de phase cristallin ont été présentés. Il a été montré que le développement du modèle de champ de phase permet de décrire l'évolution d'un système à l'échelle mésoscopique. Le modèle du champ de phase cristallin permet quant à lui de décrire l'évolution d'un système à l'échelle atomique.

Chapitre 2

Modèle des quasi-particules

Introduction

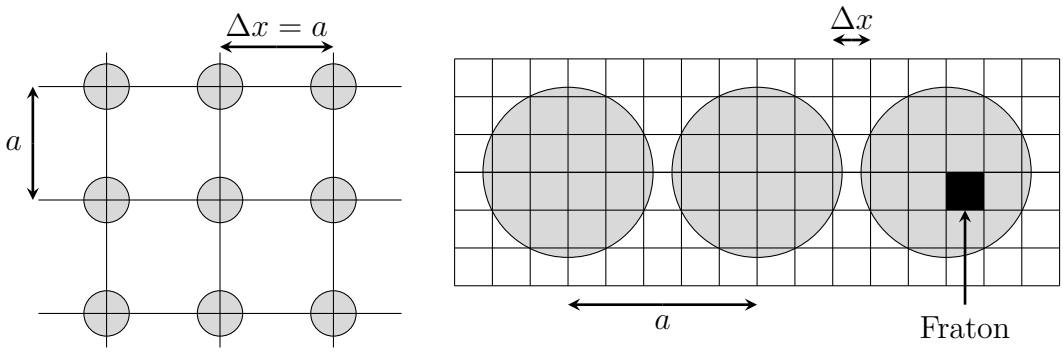
Pour étudier l'évolution microstructurale d'un système à l'échelle atomique, A.G. Khachaturyan, dans les années 1970, a développé un modèle appelé fonction de densité atomique (ADF en anglais). Dans ce modèle, chaque nœud du réseau rigide d'Ising est occupé par un atome avec une probabilité $\mathbb{P}(r)$ [88]. L'évolution du système n'est pas décrit par le mouvement individuel de chaque atome mais par l'évolution d'une fonction de densité atomique. Ainsi, le nombre total d'atomes n'est pas donné par le nombre de mailles numériques mais par la somme des probabilités. Nous avons représenté sur la figure 2.1a un schéma de ce modèle discret. Sur cette figure, les traits en noirs correspondent au réseau rigide d'Ising, les disques gris représentent les probabilités de présence des atomes à chaque nœud du maillage, la lettre « a »représente la distance inter-atomique et le paramètre Δx représente la taille d'une maille de simulation.
Ce modèle a été très largement utilisé pour étudier des transformations de phase isostructurale (i.e. gardant le même paramètre de maille) [88].

En 2006, A.G. Khachaturyan et Y. Jin ont étendu le modèle ADF au cas continu. Un avantage des modèles continus est de supprimer (ou de limiter) les contraintes liées à un maillage fixe pour la position d'équilibre des atomes mais également de prendre en compte les effets élastiques du système. Ce modèle a été utilisé pour étudier des transformations de phase displacives [89].

C'est en 2014 que A.G. Khachaturyan, H. Zaplosky et M. Larvskyi ont étendu le modèle ADF aux quasi-particules [7]. C'est un modèle continu, c'est à dire que la distance inter-atomique est plus grande qu'une maille de simulation. Dans ce cas, un atome occupe

plusieurs mailles de simulation. Dorénavant, nous travaillerons avec la probabilité qu'une maille de simulation appartienne à un atome. Une telle maille de simulation est appelée fraton. Ce nom vient de la contraction en anglais de « fraction of atom ». Un fraton est une quasi-particule numérique ayant les mêmes propriétés que les fermions. Un principe analogue au principe de répulsion de Pauli s'applique aux fratons. Deux fratons ne peuvent pas occuper une même maille de simulation. Cette propriété intrinsèque impose aux fratons de suivre une statistique de Fermi-Dirac. Nous représentons schématiquement ce modèle sur la figure 2.1b.

Le modèle de quasi-particule présenté jusqu'à maintenant fait référence à des atomes composés de fratons, mais le modèle n'est pas limité à ce cas d'étude. On peut imaginer travailler avec un système de molécules où dans ce cas, les fratons représenteraient des atomes. On pourrait également envisager de travailler avec des objets macroscopiques dans lequel chaque fraton représenterait une unité structurale de cet élément macroscopique.



(a) *Schéma de l'approche discrète. Chaque atome est représenté par une probabilité d'être sur un nœud du maillage.*

(b) *Schéma de l'approche continue. Le maillage est plus fin que la distance interatomique « a ». Un atome occupe plusieurs grilles de simulation.*

Figure 2.1 – *Schéma des approches discrètes et continues.*

2.1 Formulation de l'énergie libre dans ce modèle

Nous avons vu précédemment que le modèle des quasi-particules réside sur la notion de fratons. La position des fratons à un moment t est décrite par une variable statistique notée $c(r, t)$ appelée nombre de configuration. Cette variable statistique peut prendre deux

valeurs distinctes 0 ou 1 et est définie de la façon suivante,

$$c(r,t) = \begin{cases} 1 & \text{si le site r} \in \text{atome} \\ 0 & \text{si le site r} \notin \text{atome} \end{cases} \tag{2.1.1}$$

La dynamique du système est alors régie par deux événements, la création ou l'annihilation de fratons. La création d'un fraton correspond au moment où le nombre de configuration $c(r,t)$ passe de 0 à 1, c'est à dire que le point r appartient à l'atome. En d'autres termes, une partie de l'atome s'est déplacée vers le point r. L'annihilation d'un fraton correspond à l'événement contraire, le nombre de configuration $c(r,t)$ passe de 1 à 0, c'est à dire que le fraton n'appartient plus à l'atome et donc que l'atome s'est déplacé vers un point r'. Comme les fratons sont des fermions et que deux fratons ne peuvent pas occuper la même case de simulation, la seule variable statistique $c(r,t)$ permet de décrire complètement le système à un moment donné. Cette propriété nous permet également d'écrire l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ du système à partir d'un modèle d'Ising, avec l'hypothèse d'interaction paire, c'est à dire

$$\mathcal{H} \;=\; \frac{1}{2}\sum_{r,r'} V(r-r')\, c(r,t)\, c(r',t) \tag{2.1.2}$$

où $V(r-r')$ est l'interaction entre le fraton à la position r et le fraton à la position r'.

La description en terme de fratons d'un système à n composants peut être réalisée par n nombres de configuration et le composant α où $\alpha \in \{1, \cdots, n\}$ est décrit par le nombre de configuration $c_\alpha(r,t)$. L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ de ce système multi-composants s'écrit de la façon suivante,

$$\mathcal{H} \;=\; \sum_{\alpha,\beta}\sum_{r,r'} V_{\alpha,\beta}(r-r')\, c_\alpha(r,t)\, c_\beta(r',t) \tag{2.1.3}$$

où $V_{\alpha,\beta}(r-r')$ est l'interaction entre le fraton du composant α à la position r et le fraton du composant β à la position r' avec $(\alpha,\beta) \in \{1, \cdots, n\}^2$.
L'énergie interne U de notre système est définie à partir de la valeur moyenne de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$,

$$U \;= <\mathcal{H}> = \sum_{\alpha,\beta}\sum_{r,r'} V_{\alpha,\beta}(r-r') \;<c_\alpha(r,t)\, c_\beta(r',t)> \tag{2.1.4}$$

où $<\cdot>$ représente la valeur moyenne sur l'ensemble de Gibbs à la température T et au temps t. Nous travaillons avec l'approximation de champ moyen, ce qui signifie que

$$<c_\alpha(r,t)\, c_\beta(r',t)> = <c_\alpha(r,t)><c_\beta(r',t)> \tag{2.1.5}$$

et nous appelons « fonction de densité de fraton »la fonction notée $\rho_\alpha(r,t)$ valant

$$\rho_\alpha(r,t) \ = < c_\alpha(r,t) > \tag{2.1.6}$$

Cette fonction représente la probabilité d'occupation d'un fraton du composant α au site r et au temps t. Lorsque cette fonction de densité de fraton est constante, c'est à dire que $\forall r,\ \rho_\alpha(r,t) = \bar{\rho}_\alpha$, chaque case de simulation a la même probabilité d'être occupée par un fraton ce qui symbolise un état désordonné. La valeur $\bar{\rho}_\alpha$ correspond à la concentration moyenne du composant α. A l'inverse, lorsque la fonction de densité de fraton est hétérogène, cela signifie qu'à chaque maximum local, un fraton a une probabilité de présence maximale. Lorsque plusieurs fratons se regroupent dans une même région de l'espace, ils représentent un atome. Nous représentons sur la figure 2.2 la condensation schématique de fratons en sphères atomiques. Le haut de l'image présente l'évolution spatiale de la fonction de densité de fraton en une dimension et le bas de l'image présente quant à elle, l'évolution spatiale de la fonction de densité de fraton en deux dimensions. Nous pouvons en particulier relier le nombre d'atomes à la densité de fraton. En supposant

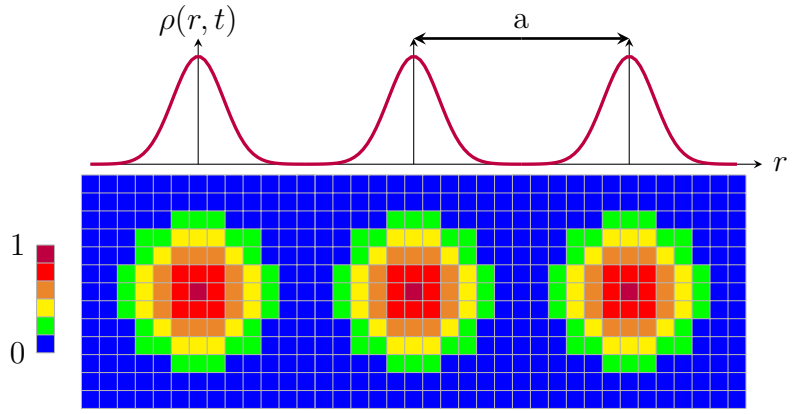


FIGURE 2.2 – *Condensation schématique de fratons en sphères atomiques. De haut en bas, représentation en une et deux dimensions de la fonction de densité de fraton.*

que les fratons coagulent sous forme de sphère, on obtient

$$\bar{\rho}_\alpha \ = \ \rho_\alpha^{at}\ \frac{4}{3}\pi R_\alpha^3 \tag{2.1.7}$$

où $\bar{\rho}_\alpha$ est la concentration moyenne de fraton α, $\rho_\alpha^{at} = N_\alpha/V$ est la densité d'atome α dans l'état de référence, N_α est le nombre d'atomes α, V est le volume total du système

et R_α est le rayon atomique des atomes.

La fonctionnelle d'énergie libre peut être définie, comme en thermodynamique classique, à l'aide de deux termes. Le premier terme non local correspond à l'énergie interne U qui a été décrite précédemment par l'équation (2.1.4). Le deuxième terme représente l'entropie S du système et est défini par

$$S \;=\; k_B \sum_r \sum_\alpha \rho_\alpha(r,t)\, \ln \rho_\alpha(r,t) \tag{2.1.8}$$

La fonctionnelle d'énergie libre est donc la somme des ces deux termes et est définie de la façon suivante,

$$F[\rho_\alpha(r,t)] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{r,r'} V_{\alpha\beta}(r-r')\, \rho_\alpha(r,t)\, \rho_\beta(r',t) \;+\; k_B T \sum_r \sum_\alpha \rho_\alpha(r,t)\, \ln \rho_\alpha(r,t) \tag{2.1.9}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

2.2 Stabilité de la phase homogène à haute température vis-à-vis des fluctuations infinitésimales

Cette formulation de l'énergie libre nous permet de décrire deux phases : désordonnée ou ordonnée. Notons T_c la température critique. Lorsque $T > T_c$ la phase homogène est stable par rapport à toutes les fluctuations de la fonction de densité de fraton $\Delta\rho_\alpha = \rho_\alpha(r) - \bar{\rho}_\alpha$, c'est à dire que toutes les fluctuations augmentent l'énergie libre du système. A l'inverse, lorsque $T < T_c$, les fluctuations croissent et la phase devient hétérogène. Étudions la variation de l'énergie libre $\Delta F = F[\rho_\alpha(r)] - F[\bar{\rho}_\alpha]$ par rapport aux fluctuations spatiales de la fonction de densité de fraton $\Delta\rho_\alpha(r)$. Développons l'énergie libre F de l'équation (2.1.9) en série de Taylor autour de $\bar{\rho}_\alpha$ [89] . Nous obtenons

$$\begin{aligned}
\Delta F \;=\; & \sum_r \sum_\alpha \left.\frac{\delta F}{\delta \rho_\alpha(r)}\right|_{\bar{\rho}_\alpha} \Delta\rho_\alpha(r) \;+\; \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \sum_{\alpha,\beta} \left.\frac{\delta^2 F}{\delta\rho_\alpha(r)\, \delta\rho_\beta(r')}\right|_{\bar{\rho}_\alpha \bar{\rho}_\beta} \Delta\rho_\alpha(r) \Delta\rho_\beta(r') \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{r,r',r''} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left.\frac{\delta^3 F}{\delta\rho_\alpha(r)\, \delta\rho_\beta(r')\, \delta\rho_\gamma(r'')}\right|_{\bar{\rho}_\alpha \bar{\rho}_\beta \bar{\rho}_\gamma} \Delta\rho_\alpha(r) \Delta\rho_\beta(r') \Delta\rho_\gamma(r'') \\
& + \cdots
\end{aligned} \tag{2.2.1}$$

Lorsque que $\Delta F > 0$, toutes les fluctuations de concentration augmentent l'énergie et le système homogène est stable. Lorsque que $\Delta F < 0$, les fluctuations de concentration de certaines longueurs d'ondes diminuent l'énergie et le système devient instable par rapport à ces fluctuations. A l'approche de la température T_c, les amplitudes des fluctuations sont petites donc nous pouvons arrêter le développement limité (2.2.1) au deuxième ordre. Comme nous étudions la variation d'énergie libre près de l'équilibre, nous avons

$$\left.\frac{\delta F}{\delta \rho_\alpha(r)}\right|_{\bar{\rho}_\alpha} = \left.\frac{\delta F}{\delta \rho_\alpha(r)}\right|_{\Delta\rho_\alpha(r)=0} = 0 \tag{2.2.2}$$

Ainsi, nous pouvons réduire le développement de Taylor (2.2.1) au terme suivant,

$$\Delta F = \frac{1}{2}\sum_{r,\,r'}\sum_{\alpha,\beta} \left.\frac{\delta^2 F}{\delta\rho_\alpha(r)\delta\rho_\beta(r')}\right|_{\bar{\rho}_\alpha\bar{\rho}_\beta} \Delta\rho_\alpha(r)\Delta\rho_\beta(r') \tag{2.2.3}$$

avec

$$\left.\frac{\delta^2 F}{\delta\rho_\alpha(r)\delta\rho_\beta(r')}\right|_{\bar{\rho}_\alpha\bar{\rho}_\beta} = V_{\alpha\beta}(r-r') + \left.\frac{\partial^2 S}{\partial\rho_\alpha(r)\,\partial\rho_\beta(r')}\right|_{\bar{\rho}_\alpha\bar{\rho}_\beta} k_B\,T \tag{2.2.4}$$

où S est l'entropie du système définie à l'équation (2.1.8).

Pour définir une structure cristalline particulière, autrement dit une périodicité à longue portée, nous pouvons supposer que les fluctuations de concentration $\Delta\rho_\alpha(r)$ sont périodiques [88]. Nous pouvons les écrire sous la forme d'une série de Fourier

$$\Delta\rho_\alpha(r) = \bar{\rho}_\alpha + \sum_k \Phi_\alpha(k)\, e^{i\,k\,r}. \tag{2.2.5}$$

Cette notation revient à dire que $\Delta\rho_\alpha(r)$ est représenté sous forme d'onde statique de concentration. La fonction notée $\Phi_\alpha(k)$ correspond à l'amplitude des ondes de concentration et est la transformée de Fourier de $\Delta\rho_\alpha(r)$, c'est à dire

$$\Phi_\alpha(k) = \sum_r \Delta\rho_\alpha(r)\, e^{-i\,k\,r}. \tag{2.2.6}$$

Nous pouvons dorénavant exprimer la variation d'énergie libre ΔF dans l'espace de Fourier en fonction de l'amplitude des ondes de concentration $\Phi_\alpha(k)$,

$$\Delta F = \frac{1}{2}\sum_k\sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})\,\Phi_\alpha(k)\,\Phi^*_\beta(k) \tag{2.2.7}$$

Dans l'équation (2.2.7), la fonction $D_{\alpha\beta}(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ est appelée fonction réponse et caractérise les propriétés intrinsèques du système à la température T avec les concentrations moyennes $\{\bar{\rho}_\alpha\}$. Elle est définie à partir du potentiel d'interaction $V_{\alpha\beta}$ exprimé dans l'espace de Fourier par l'équation suivante,

$$D_{\alpha\beta}(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\}) \;=\; V_{\alpha\beta}(k) \;+\; \left.\frac{\partial^2 S}{\partial\rho_\alpha(r)\,\partial\rho_\beta(r')}\right|_{\bar{\rho}_\alpha\bar{\rho}_\beta} k_B\,T. \tag{2.2.8}$$

A haute température, le facteur de structure $\mathcal{S}(k)$ est l'intensité obtenue par diffusion de neutrons, d'électrons ou de rayons X [78, 89] et s'écrit

$$\mathcal{S}(k) \;\propto\; \sum_\alpha \sum_\beta \langle \Phi_\alpha(k)\Phi^*_\beta(k)\rangle \tag{2.2.9}$$

où $\langle\cdot\rangle$ est la moyenne thermodynamique de l'intensité et $k = k_1 - k_2$ est le vecteur d'onde de diffusion avec k_1 et k_2 les vecteurs d'ondes du faisceau incident et diffusé. Le facteur de structure est ensuite directement lié à la fonction réponse de la manière suivante,

$$\mathcal{S}(k) \;=\; \frac{k_B\,T}{D_{\alpha\beta}(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})} \tag{2.2.10}$$

Ainsi, notre fonction réponse peut être déterminée à partir de résultats expérimentaux.

Plus en détail, cette fonction réponse $D_{\alpha\beta}(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ est un élément de la matrice carrée $\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ qui est à valeur complexe, de taille $n \times n$ où n représente le nombre total de composants. La matrice est définie comme,

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\}) \;=\; \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ D_{n1} & \cdots & \cdots & D_{nn} \end{pmatrix} (k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\}). \tag{2.2.11}$$

Cette matrice $\underline{\underline{\mathcal{D}}}$ est Hermitienne grâce à la possible interversion des indices α et β. Ses valeurs propres sont réelles et ses vecteurs propres sont deux à deux orthogonaux pour un même k.

Comme nous étudions la variation de l'énergie ΔF, près de l'équilibre, en fonction de petites perturbations, nous pouvons utiliser une représentation en mode normal (ou mode propre) [89]. Dans cette représentation, on décompose le système en une superposition

de modes normaux où chaque mode est indépendant des autres. Ces modes normaux représentent les oscillations du système sur différents sous réseaux. Plus précisément, les fluctuations de concentration $\Delta\rho_\alpha(r)$ peuvent être écrites comme la superposition d'ondes statiques de concentration normale $\Psi_\alpha(s,k)$,

$$\Delta\rho_\alpha(r) = \sum_{s=1}^{m}\sum_{k} Q(s,k)\ \Psi_\alpha(s,k) \tag{2.2.12}$$

où s correspond à un mode normal et $Q(s,k)$ est l'amplitude de l'onde normale $\Psi_\alpha(s,k)$. Dans l'équation (2.2.12), nous supposons qu'il y a m mode normaux. La fonction $\Psi_\alpha(s,k)$ représente les vibrations des atomes du composant α autour de leur position d'équilibre et sur différents sous-réseaux. L'onde statique de concentration normale $\Psi_\alpha(s,k)$, pour le mode s, est par définition

$$\Psi_\alpha(s,k) = v_\alpha(s,k)\ e^{i\,k\,r} \tag{2.2.13}$$

où $v_\alpha(s,k)$ est équivalent à un vecteur de polarisation caractéristique de l'onde du mode s du composant α.

A partir des équations (2.2.7), (2.2.12) et (2.2.13), nous pouvons réécrire la variation d'énergie libre ΔF, dans l'espace de Fourier, en fonction des ondes de concentration normales $\Psi_\alpha(s,k)$,

$$\Delta F \ = \ \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{m}\sum_{k}\sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})\,\Psi_\alpha(s,k)\,\Psi^*_\beta(s,k)|Q(s,k)|^2 \tag{2.2.14}$$

Comme nous utilisons la représentation en mode normal (ou mode propre), cela signifie que l'onde statique de concentration normale $\Psi_\alpha(s,k)$ est un vecteur propre de la matrice $\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})$. En utilisant les relations d'algèbre linéaire, nous pouvons écrire

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})\ \Psi_\alpha(s,k) \ = \ \lambda_s(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})\ \Psi_\alpha(s,k) \tag{2.2.15}$$

où $\lambda_s(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})$ est la valeur propre de la matrice $\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})$ associée au vecteur propre $\Psi_\alpha(s,k)$ du mode s. Toutes les valeurs propres $\{\lambda_s(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})\}$ sont les racines du polynôme caractéristique défini par

$$\det\Big(\ \underline{\underline{\mathcal{D}}}(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\}) - \lambda_s(k,T,\{\bar{\rho}_\alpha\})\ \underline{\underline{Id}}\ \Big) \ = \ 0 \tag{2.2.16}$$

où « det »est le déterminant et $\underline{\underline{Id}}$ est la matrice identité.

Grâce aux propriétés de la matrice $\underline{\underline{\mathcal{D}}}$ (vecteurs propres deux à deux orthogonaux), la variation d'énergie libre de l'équation (2.2.14) peut se simplifier et s'écrit comme suit,

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_k \sum_s \lambda_s(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\}) \, |Q(s,k)|^2 \tag{2.2.17}$$

Dans l'équation (2.2.17), le signe de la variation d'énergie ΔF ne dépend que du signe de la valeur propre $\lambda_s(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$. Notons $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ la plus petite valeur propre. Si, pour tous les vecteurs d'ondes k, la valeur propre $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ est positive, toutes les fluctuations de concentration augmenteront l'énergie du système. Ainsi, l'état stable restera l'état homogène. Maintenant, s'il existe un unique vecteur d'onde k_0 tel que la valeur propre $\lambda(k_0, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ soit négative, cela signifie que pour cette fluctuation, l'énergie va diminuer et le changement de phase va alors opérer. Enfin, s'il existe plusieurs vecteurs d'ondes k tels que la valeur propre $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ soit négative, le système devient instable par rapport à toute cette gamme de fluctuations. Néanmoins, la fluctuation qui correspond au minimum de $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ grandira plus vite. Nous présentons schématiquement l'évolution de la valeur propre $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ en fonction de k pour différentes températures sur la figure 2.3.

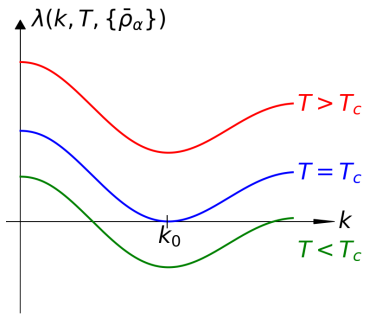


FIGURE 2.3 – *Représentation schématique de la valeur propre $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ pour différentes températures. Le changement de phase a lieu dès qu'il existe un k_0 tel que $\lambda(k_0, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ soit négative, c.à.d. pour $T \leq T_c$.*

En conclusion, la diagonalisation de la matrice $\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k_0, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ avec la résolution de l'équation (2.2.16) nous permet de déterminer les valeurs propres du système. La valeur propre la plus petite, $\lambda(k, T, \{\bar{\rho}_\alpha\})$, nous informe sur la température permettant la solidification du système, pour des concentrations fixées.

2.3 Potentiels d'interaction

Un des points centraux de la théorie des quasi-particules repose sur la notion de fraton. La création d'une phase solide, c'est à dire d'une structure cristalline ordonnée repose sur deux éléments :

— la condensation des fratons en des sphères atomiques,

— l'arrangement périodique de ces sphères atomiques dans l'espace.

Le potentiel d'interaction doit donc contenir toutes les informations permettant de respecter ces deux points.

La condensation des fratons en des sphères atomiques est assurée par un potentiel de courte portée (« short range »en anglais), noté $V^{sr}(r)$. Une des manières la plus simple pour introduire la taille des atomes est d'utiliser un potentiel de type sphères dures. Si nous désignons par R le rayon des sphères, le potentiel $V^{sr}(r)$ peut être mis en équation de la façon suivante

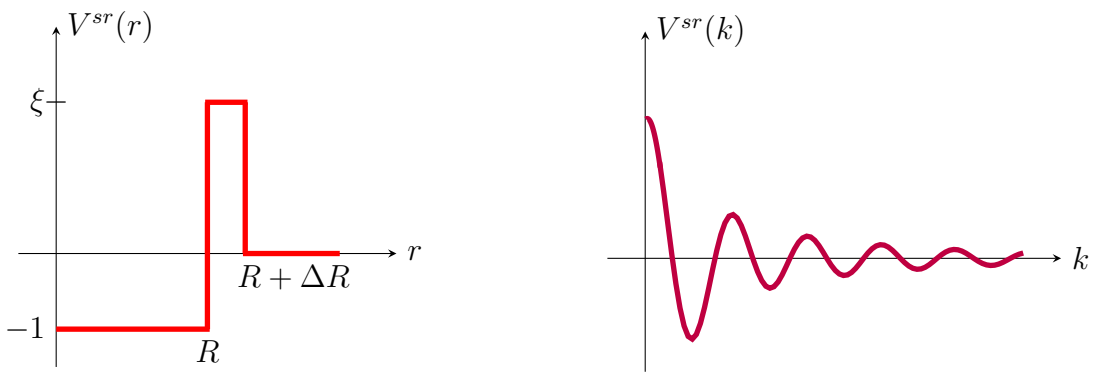
$$V^{sr}(r) = \begin{cases} -1 & \text{si} \quad r < R \\ \xi & \text{si} \quad R \leq r \leq R + \Delta R \\ 0 & \text{si} \quad r > R + \Delta R \end{cases} . \tag{2.3.1}$$

Dans cette équation, ξ et ΔR représentent respectivement la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel. La détermination de la valeur du paramètre R est faite en fonction de la structure cristalline. Aussi, l'utilisation du modèle de sphères dures, pour décrire le potentiel de courte portée, présente l'avantage de pouvoir s'exprimer simplement dans l'espace de Fourier. En notant $\widetilde{R} = R + \Delta R$, la transformée de Fourier du potentiel $V^{sr}(r)$ est

$$\begin{aligned} V^{sr}(k) &= \frac{4\pi}{k^3} \Big\{ kR\cos(kR) - \sin(kR) \\ &\quad + \xi \Big[\sin(k\widetilde{R}) - k\widetilde{R}\cos(k\widetilde{R}) - \sin(kR) + kR\cos(kR) \Big] \Big\} \end{aligned} \tag{2.3.2}$$

Nous présentons sur la figure 2.4a le potentiel de courte portée dans l'espace réel et sur la figure 2.4b sa transformée de Fourier.

Le deuxième point important du modèle est la méthode qui permet de construire le potentiel qui décrit une structure cristallographique quelconque. Pour décrire une structure cristallographique particulière, nous avons besoin de connaître les propriétés des liaisons



(a) *Potentiel de courte portée dans l'espace réel.*

(b) *Potentiel de courte portée dans l'espace de Fourier*

FIGURE 2.4 – *Potentiel de courte portée $V^{sr}(r)$ et $V^{sr}(k)$.*

inter-atomiques telles que leurs directions, leurs longueurs et leurs forces. Ces paramètres doivent pouvoir être déterminés à partir de simulation ab-initio ou à partir de données expérimentales (mécaniques, cristallographiques ou thermodynamiques).
L'arrangement périodique des sphères atomiques dans l'espace est piloté par un potentiel de longue portée (« long range »en anglais), noté $V^{lr}(r)$. La transformée de Fourier de ce potentiel est la suivante,

$$V_{\alpha\beta}(k) \;=\; \sum_{r} V_{\alpha\beta}(r)\, e^{-i\,k\,r} \tag{2.3.3}$$

où le vecteur d'onde k est défini dans la première zone de Brillouin.
Pour introduire dans notre modèle les propriétés spécifiques des liaisons inter-atomiques, nous utilisons la notion de cluster [7]. Un cluster est un ensemble minimal d'atomes qui peut reproduire la structure périodique désirée. Ainsi, un vecteur particulier $\vec{r}_{j_{\alpha\beta}}$ définit la position d'un atome du composant α dans le cluster β. Grâce à ce cluster, nous pouvons définir une fonction $\psi^{clstr}_{\alpha\beta}$, qui exprimée dans l'espace de Fourier, est

$$\psi^{clstr}_{\alpha\beta}(k) \;=\; \sum_{j_{\alpha\beta}} \omega(j_{\alpha\beta}, k)\, e^{-i\,r_{j_{\alpha\beta}}\,k}. \tag{2.3.4}$$

Dans cette équation, la sommation a lieu sur tous les vecteurs $r_{j_{\alpha\beta}}$ composant le cluster et les vecteurs k sont définis dans la première zone de Brillouin. Les coefficients $\omega(j_{\alpha\beta}, k)$ caractérisent la force de la liaison entre un atome α et un atome β et déterminent les propriétés mécaniques et thermodynamiques du système. Pour terminer, le potentiel à longue portée est défini, dans l'espace de Fourier, comme le produit de la fonction $\psi^{clstr}_{\alpha\beta}(k)$

avec son complexe conjugué,

$$V^{lr}_{\alpha\beta}(k) \;=\; \psi^{clstr}_{\alpha\beta}(k)\;\psi^{clstr}_{\alpha\beta}(k)^{*}. \tag{2.3.5}$$

Des exemples de potentiel à longue portée seront présentés dans les prochains chapitres.

Pour conclure, le potentiel d'interaction total $V_{\alpha\beta}(k)$ est composé de deux termes, un terme de courte portée permettant aux fratons de coaguler tous ensemble et un terme de longue portée décrivant la structure cristallographique. La mise en équation du potentiel total est la suivante :

$$V_{\alpha\beta}(k) \;=\; \lambda^{sr}\,V^{sr}_{\alpha}(k) \;+\; \lambda^{lr}\,V^{lr}_{\alpha\beta}(k). \tag{2.3.6}$$

Chaque terme est pondéré par un coefficient λ^{sr} ou λ^{lr} qui représente la force des interactions à courte et à longue portée respectivement.

2.4 Equation cinétique

Intéressons nous tout d'abord à l'évolution temporelle de la fonction de densité de fraton. La dépendance spatiale sera expliquée en détail dans les prochaines parties.
La fonction $\rho_\alpha(r,t)$ est une variable conservative et la cinétique du système composé des fonctions de densité de fraton $\rho_\alpha(r,t)$, $\alpha \in \{1,\cdots,n\}$, est régi par une équation de diffusion microscopique du type Onsager déjà utilisée dans les précédentes théories de fonction de densité atomique [89],

$$\frac{\partial \rho_\alpha(r,t)}{\partial t} = -\sum_{\beta=1}^{n}\sum_{r'} \mathrm{div}\left\{L_{\alpha\beta}(r-r')\;\overrightarrow{\mathrm{grad}}\left(\frac{\delta F}{\delta \rho_\beta(r',t)}\right)\right\} \tag{2.4.1}$$

où les indices $(\alpha,\beta) \in \{1,\cdots,n\}^2$ correspondent aux différents composants, $L_{\alpha\beta}$ est la matrice de mobilité composée des coefficients d'Onsager, F est la fonctionnelle d'énergie libre du système et $\delta F/\delta\rho_\beta(r',t)$ est la force motrice de transformation.

2.5 Application aux systèmes à un et à deux composants indépendants

2.5.1 Système à un composant

Le système constitué par un composant chimique et des lacunes est décrit par deux fonctions de densité de fratons $\rho_{atome}(r,t)$ et $\rho_{lacunes}(r,t)$. Les fonctions de densité sont des grandeurs conservatives au cours du temps et ne sont pas indépendantes. En effet, la condition de conservation de la matière peut s'écrire $\rho_{atome}(r,t)+\rho_{lacunes}(r,t)=1$. De par cette condition, $\rho_{atome}(r,t)=1-\rho_{lacunes}(r,t)$ et une seule fonction suffit pour décrire l'état du système. Par la suite, nous noterons $\rho(r,t)=\rho_{atome}(r,t)$ la fonction décrivant l'état d'un système monoatomique. Dans un tel système, trois potentiels d'interaction existent et ils représentent les interactions fratons-fratons, fratons-lacunes et lacunes-lacunes. Nous supposons qu'il n'y a pas d'interactions fratons-lacunes et lacunes-lacunes, ainsi le système est décrit par un seul potentiel d'interaction $V(r-r')$. La fonctionnelle d'énergie libre (2.1.9) s'écrit maintenant

$$\begin{aligned} F[\rho(r,t)] &= \frac{1}{2}\sum_{r\,r'} V(r-r')\,\rho(r,t)\,\rho(r',t) \\ &\quad + k_BT\sum_{r}\Big[\rho(r,t)\,\ln\rho(r,t)+\Big(1-\rho(r,t)\Big)\,\ln\Big(1-\rho(r,t)\Big)\Big]. \end{aligned} \tag{2.5.1}$$

Pour un système monoatomique, la fonction réponse du système $D(k)$ est définie par la formule suivante

$$D(k) \;=\; V(k) \;+\; \frac{k_BT}{\bar{\rho}\,(1-\bar{\rho})} \tag{2.5.2}$$

où $\bar{\rho}$ désigne la concentration moyenne. Le choix de la température pour avoir la solidification du système est, dans ce cas, simplement lié à la valeur minimale du potentiel $V(k)$.

La cinétique de notre système est décrite par l'équation (2.4.1) qui dans ce cas se simplifie de la façon suivante,

$$\frac{\partial\rho(r,t)}{\partial t} \;=\; L_0\;\nabla^2\left[\sum_{r'} V(r-r')\rho(r,t) \;+\; k_BT\;\ln\frac{\rho(r,t)}{1-\rho(r,t)}\right] \tag{2.5.3}$$

où L_0 correspond au coefficient cinétique qui est choisi constant et $V(r-r')$ est le potentiel

d'interaction entre les fratons. Cette équation s'exprime dans l'espace de Fourier par

$$\frac{\partial \rho(k,t)}{\partial t} = -L\,k^2 \left[V(k)\,\rho(k,t) \;+\; k_B T \left\{ \ln \frac{\rho(r,t)}{1-\rho(r,t)} \right\}_{TF} \right]. \tag{2.5.4}$$

où la notation $\{\cdot\}_{TF}$ signifie Transformée de Fourier. Examinons maintenant sa résolution.

2.5.2 Résolution numérique

La résolution numérique de l'équation cinétique (2.5.3) a lieu dans l'espace de Fourier avec le schéma semi-implicite suivant

$$\frac{\partial \rho(k,t)}{\partial t} = -L_0\,k^2 \left[V(k)\,\rho(k,t+\Delta t) \;+\; k_B T \left\{ \ln \frac{\rho(r,t)}{1-\rho(r,t)} \right\}_{TF} \right]. \tag{2.5.5}$$

Pour le premier pas de temps, nous approchons la dérivée temporelle avec une discrétisation à l'ordre 1 et pour les pas de temps suivants, nous approchons la dérivée temporelle avec une discrétisation à l'ordre 2 [90]. Ces deux discrétisations sont présentées aux équations (2.5.6) et (2.5.7).

$$\frac{\partial \rho(k,t)}{\partial t} = \frac{\rho(k,t+\Delta t) - \rho(k,t)}{\Delta t} \tag{2.5.6}$$

$$\frac{\partial \rho(k,t)}{\partial t} = \frac{3\,\rho(k,t+\Delta t) - 4\,\rho(k,t) + \rho(k,t-\Delta t)}{2\Delta t} \tag{2.5.7}$$

L'utilisation d'une dérivée arrière approchée à l'ordre deux nous permet de gagner un facteur deux sur notre pas de temps Δt comparé à un schéma d'Euler semi-implicite (dérivée approchée à l'ordre 1).
Pour éviter les problèmes éventuels de divergence lors de la résolution de l'équation cinétique (2.5.3) en 0 et en 1 à cause du logarithme, nous approchons celui-ci par son développement limité, en 0 et 1, jusqu'à l'ordre 4.

Pour un système monoatomique, il n'y a qu'un seul coefficient cinétique L. Le coefficient utilisé dans le programme est adimensionné. A partir de l'équation cinétique (2.5.3), en remarquant que $\partial\rho/\partial t \equiv [s^{-1}]$, $\delta F/\delta\rho \equiv [J \cdot m^{-3}]$ et $\nabla^2 \equiv [m^{-2}]$, on obtient la dimension de L, qui est $L \equiv [m^3/J \cdot m^2/s]$. Finalement, le coefficient adimensionné est $L^* = L \cdot f\,t/l^2$ où f est la densité d'énergie libre, t est un temps et l une longueur. Pour un système monoatomique, nous travaillerons dans la suite avec $L^* = 1$.

2.5.3 Système à deux composants

Pour étudier l'évolution d'un système binaire composé des atomes A et B, trois fonctions de densité de fratons $\rho_A(r,t)$, $\rho_B(r,t)$ et $\rho_{lacune}(r,t)$ sont nécessaires. Comme précédemment, seules deux fonctions sont indépendantes : $\rho_A(r,t)$ et $\rho_B(r,t)$ car $\rho_{lacune}(r,t) = 1 - \rho_A(r,t) - \rho_B(r,t)$. Les interactions sont modélisées par six potentiels d'interaction, V_{AA}, V_{AB}, V_{AC}, V_{BB}, V_{BC} et V_{CC} qui sont respectivement les interactions fratons A - fratons A, fratons A - fratons B, fratons A - lacunes, fratons B - fratons B, fratons B - lacunes et lacunes - lacunes. Comme précédemment, nous supposons qu'il n'y a pas d'interaction avec les lacunes, c'est à dire que $V_{AC} = V_{BC} = V_{CC} = 0$. La fonctionnelle d'énergie libre (2.1.9) s'écrit maintenant

$$\begin{aligned} F[\rho(r,t)] &= \frac{1}{2}\sum_{r\,r'}\Big[V_{AA}(r-r')\rho_A(r,t)\rho_A(r,t) + 2\,V_{AB}(r-r')\rho_A(r,t)\rho_B(r,t) \\ &\qquad + V_{BB}(r-r')\rho_B(r,t)\rho_B(r,t)\Big] \\ &\quad + k_BT\sum_r\Big[\rho_A(r,t)\,\ln\rho_A(r,t) + \rho_A(r,t)\,\ln\rho_A(r,t) \\ &\qquad + \Big(1-\rho_A(r,t)-\rho_B(r,t)\Big)\,\ln\Big(1-\rho_A(r,t)-\rho_B(r,t)\Big)\Big]. \end{aligned} \tag{2.5.8}$$

Pour estimer la stabilité du système par rapport aux fluctuations de $\Delta\rho_A$ et $\Delta\rho_B$, considérons encore la fonction réponse, qui s'exprime pour un système binaire par la matrice symétrique suivante

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) = \begin{pmatrix} D_{AA}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) & D_{AB}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) \\ D_{AB}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) & D_{BB}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) \end{pmatrix} \tag{2.5.9}$$

où

$$D_{AA}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) = V_{AA}(k) + k_BT\,\frac{1-\bar\rho_B}{\bar\rho_A\,(1-\bar\rho_A-\bar\rho_B)} \tag{2.5.10}$$

$$D_{AB}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) = V_{AB}(k) + k_BT\,\frac{1}{1-\bar\rho_A-\bar\rho_B} \tag{2.5.11}$$

$$D_{BB}(k,T,\bar\rho_A,\bar\rho_B) = V_{BB}(k) + k_BT\,\frac{1-\bar\rho_A}{\bar\rho_B\,(1-\bar\rho_A-\bar\rho_B)} \tag{2.5.12}$$

Pour déterminer la température d'instabilité du système, nous devons calculer les valeurs propres de la matrice (2.5.17). La diagonalisation de cette matrice conduit à l'obtention

de deux valeurs propres λ_1 et λ_2 non dégénérées, définies par

$$\lambda_{1,2}(k,T,\bar{\rho}_A,\bar{\rho}_B) = \frac{D_{AA}+D_{BB} \pm \sqrt{(D_{AA}-D_{BB})^2+4\,D_{AB}^2}}{2} \tag{2.5.13}$$

La valeur propre la plus petite correspond à celle avec le signe « - »dans l'équation (2.5.13) et impose la condition sur la température critique.

Désormais, l'évolution du système est régi par deux équations cinétiques qui, exprimées dans l'espace de Fourier, nous donne

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho_A(k,t)}{\partial t} &= L_{AA}\,k^2\Big[V_{AA}(k)\,\rho_A(k,t)+V_{AB}(k)\,\rho_B(k,t)\\ &\qquad +k_BT\left\{\ln\frac{\rho_A(r,t)}{1-\rho_A(r,t)-\rho_B(r,t)}\right\}_{TF}\Big]\\ &\quad + L_{AB}\,k^2\Big[V_{AB}(k)\,\rho_A(k,t)+V_{BB}(k)\,\rho_B(k,t)\\ &\qquad +k_BT\left\{\ln\frac{\rho_B(r,t)}{1-\rho_A(r,t)-\rho_B(r,t)}\right\}_{TF}\Big]\end{aligned} \tag{2.5.14}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho_B(k,t)}{\partial t} &= L_{BA}\,k^2\Big[V_{AA}(k)\,\rho_A(k,t)+V_{AB}(k)\,\rho_B(k,t)\\ &\qquad +k_BT\left\{\ln\frac{\rho_A(r,t)}{1-\rho_A(r,t)-\rho_B(r,t)}\right\}_{TF}\Big]\\ &\quad + L_{BB}\,k^2\Big[V_{AB}(k)\,\rho_A(k,t)+V_{BB}(k)\,\rho_B(k,t)\\ &\qquad +k_BT\left\{\ln\frac{\rho_B(r,t)}{1-\rho_A(r,t)-\rho_B(r,t)}\right\}_{TF}\Big]\end{aligned} \tag{2.5.15}$$

2.5.4 Résolution numérique

Pour résoudre numériquement ces équations, nous utilisons un schéma semi-implicite avec une approximation à l'ordre trois de la dérivée temporelle [90]. Cette discrétisation est présentée à l'équation suivante,

$$\frac{\partial\rho(k,t)}{\partial t} = \frac{11\,\rho(k,t+\Delta t)-18\,\rho(k,t)+9\,\rho(k,t-\Delta t)-2\,\rho(k,t-2\Delta t)}{6\Delta t}. \tag{2.5.16}$$

Avant de pouvoir utiliser cette approximation (2.5.16), nous devons utiliser pour le premier pas de temps, une dérivée approchée à l'ordre un, déjà présentée à l'équation (2.5.6) et pour le deuxième pas de temps, une dérivée approchée à l'ordre deux, vue à l'équation (2.5.7). L'utilisation d'une dérivée approchée à l'ordre trois nous permet de gagner

un facteur 8 comparé à l'utilisation d'un schéma Euler semi-implicite avec une dérivée approchée à l'ordre un.

Dans le cas d'un système à deux composants, les coefficients cinétiques sont écrit sous la forme de matrice,

$$L = \begin{pmatrix} L_{AA} & L_{AB} \\ L_{BA} & L_{BB} \end{pmatrix} \tag{2.5.17}$$

Cette matrice est symétrique définie positive et chaque coefficient $L_{\alpha\beta}$ est adimensionné, de la même manière que pour un système à un composant. Ensuite, les valeurs des coefficients adimensionnés sont choisies similaire à la littérature [91], c'est à dire $L_{AA} = L_{BB} = 1$ et $L_{AB} = -0.5$.

Après avoir vu en détail les équations maîtresses thermodynamiques et cinétiques du modèle des quasi-particules, pour pouvoir appliquer cette théorie à un système réel, il faut ajuster les paramètres du modèle sur des propriétés physiques d'un système précis.

2.6 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un cristal sont caractérisées par des coefficients tels que le module d'Young, le coefficient de Poisson... A l'échelle atomique, l'utilisation de tenseurs est requise pour représenter les propriétés élastiques. Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ et le tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sont des tenseurs de champ de rang 2 et sont reliés entre eux par un tenseur matériel de rang 4 caractérisant les propriétés élastiques du matériau [92, 93, 94]. Le tenseur de souplesse (ou des coefficients élastiques) $\underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}$ relie contrainte à déformation et le tenseur de raideur (ou des coefficients de rigidités) $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ relie déformation à contrainte suivant la loi de Hooke. Autrement dit,

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}\,\underline{\underline{\sigma}} \tag{2.6.1}$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}\,\underline{\underline{\varepsilon}}\,. \tag{2.6.2}$$

En raison des symétries des tenseurs de déformation et de contrainte, ces tenseurs de rang 2 (représentés par des matrices 3×3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6×1). De même, le tenseur de raideur de rang 4 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$) peut être réduit en un tenseur de rang 2 (6×6). De plus, nous pouvons utiliser la notation de Voigt pour convertir un couple d'indice (i, j) en un singleton (k) avec la règle présentée dans la table

2.1.

ij	k
11	1
22	2
33	3
23 / 32	4
13 / 31	5
12 / 21	6

Table 2.1 – *Convention de Voigt.*

Dans l'annexe 1, nous rappelons les différentes simplifications permettant d'écrire le tenseur de rigidité d'un cristal cubique en fonction de seulement trois composantes indépendantes. La forme finale du tenseur de rigidité pour un cristal cubique centré avec la notation de Voigt est représentée par la matrice suivante,

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}. \tag{2.6.3}$$

Finalement, la loi de Hooke matricielle avec la notation de Voigt s'écrit

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix} \tag{2.6.4}$$

Les tenseurs de rigidité $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ et de souplesse $\underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}$ sont inverses l'un de l'autre. De plus, le tenseur de souplesse a les mêmes propriétés de symétrie que le tenseur de rigidité. Dans le cas du système cubique, nous avons les relations liant les coefficients de $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ à ceux de $\underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}$

suivantes [94]

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{S_{11}+S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})} \\ C_{12} &= \frac{-S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})} \\ C_{44} &= \frac{1}{S_{44}}. \end{aligned} \tag{2.6.5}$$

2.6.1 Calcul des constantes élastiques C_{mn}

L'énergie libre F du système dépend de la déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$. Avec l'hypothèse des petites déformations et en supposant que le système à l'état initial n'est pas contraint, nous pouvons écrire l'énergie libre sous forme d'un développement de Taylor par rapport aux variables ε_k (avec la notation de Voigt) de la façon suivante

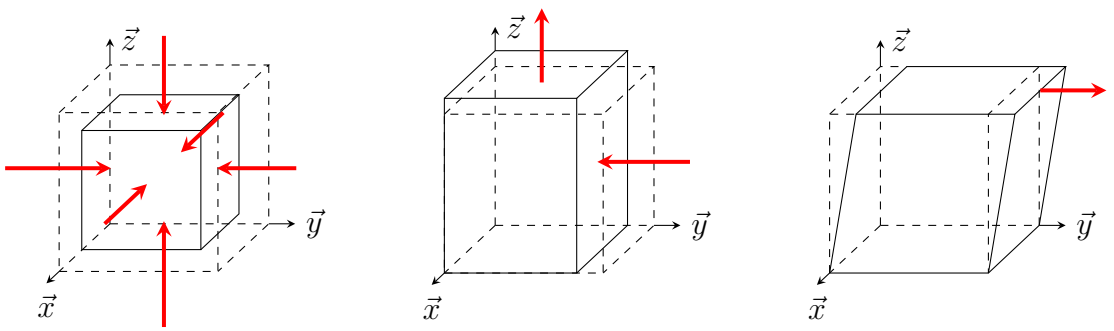
$$F(\{\varepsilon_k\}) \;=\; F_0 \;+\; \frac{V_0}{2}\sum_{m,n=1}^{6} C_{mn}\varepsilon_m\varepsilon_n \tag{2.6.6}$$

où F_0 correspond à l'énergie totale et V_0 le volume initial du système avant déformation . Avec cette formulation, nous constatons que les constantes élastiques C_{mn} sont proportionnelles à la courbure de l'énergie libre, c'est à dire

$$C_{mn} \;=\; \frac{\partial^2 F}{\partial\varepsilon_n\,\partial\varepsilon_m}. \tag{2.6.7}$$

Nous pouvons déterminer les constantes élastiques de notre système cubique centré grâce à trois types de déformations. Nous les nommerons déformation "cubique", "orthorhombique" et "monoclinique". Une déformation cubique est équivalente à une déformation de compression ou d'expension uniforme sur notre cristal. Dans ce cas, le volume total du système n'est pas conservé. Une déformation orthorhombique revient à déformer le réseau initial cubique le long de deux vecteurs orthogonaux. La structure finale devient un prisme à base rectangulaire. La déformation monoclinique est équivalente à une déformation de cisaillement appliqué sur un des côtés du cube. Nous présentons sur la figure 3.7 un exemple de chaque déformation. Sur cette figure, les traits en pointillés représentent la structure cubique initiale, les traits pleins la structure finale et les flèches rouges l'application des contraintes ($\varepsilon > 0$).

Les matrices de déformation pour les trois cas évoqués sont $\underline{\underline{\mathcal{D}}} = \underline{\underline{Id}} + \underline{\underline{\varepsilon}}$ définies pour



(a) *Déformation cubique.* (b) *Déformation orthorombique.* (c) *Déformation monoclinique.*

FIGURE 2.5 – *Trois types de déformations.*

chaque déformation par

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}_{cub} = \begin{pmatrix} 1+\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1+\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1+\varepsilon \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{\mathcal{D}}}_{ortho} = \begin{pmatrix} 1+\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{\mathcal{D}}}_{monoc} = \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.6.8}$$

où $\underline{\underline{\mathcal{D}}} = \underline{\underline{Id}} + \underline{\underline{\varepsilon}}$ et $\underline{\underline{Id}}$ est la matrice identité.
Nous pouvons dorénavant exprimer l'énergie libre de chaque déformation à partir de la formule (2.6.6)

$$\begin{aligned} F_{cub}(\varepsilon) &= F_0 + V_0 \frac{3}{2}(C_{11} + 2\,C_{12})\,\varepsilon^2 \\ F_{ortho}(\varepsilon) &= F_0 + V_0\,(C_{11} - C_{12})\,\varepsilon^2 \\ F_{monoc}(\varepsilon) &= F_0 + V_0 \frac{C_{44}}{2}\,\varepsilon^2 \end{aligned} \tag{2.6.9}$$

Une autre grandeur thermodynamique importante est le module de compression B ("bulk modulus" en anglais) [95, 96]. Il est l'inverse de la compressibilité et caractérise la réponse du système à une variation de volume. Il est défini en thermodynamique par

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V}.$$

Dans le cas où le système d'étude est soumis à une compression uniforme, la variation de pression est reliée à la contrainte et la variation de volume à la déformation de telle sorte

que $\Delta p = -\sigma$ et $\Delta V/V = \mathrm{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}})$ où Tr() représente l'opérateur trace. Les tenseurs des contraintes et de déformation sont diagonaux et ont la forme suivante

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ & \sigma & 0 \\ & & \sigma \end{pmatrix} \qquad \underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ & \varepsilon & 0 \\ & & \varepsilon \end{pmatrix}$$

D'après la relation $\underline{\varepsilon} = \underline{\underline{S}}\ \underline{\sigma}$, on détermine l'expression du tenseur de déformation,

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (S_{11} + 2S_{12})\ \sigma \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ & 1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix} \tag{2.6.10}$$

Donc

$$B = -\frac{\Delta p}{\Delta V/V} = \frac{1}{3(S_{11} + 2S_{12})}. \tag{2.6.11}$$

En utilisant les formules (2.6.5) reliant les composantes C_{mn} à S_{mn}, nous obtenons l'expression du module de compression

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{2.6.12}$$

Par convention, on définit une autre variable noté C' par la relation

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \tag{2.6.13}$$

Les énergies libres calculées aux équations (2.6.14) deviennent, avec ces nouveaux coefficients,

$$\begin{aligned} F_{cub}(\varepsilon) &= F_0 + V_0 \frac{9}{2} B\, \varepsilon^2 \\ F_{ortho}(\varepsilon) &= F_0 + V_0\, 2\, C'\, \varepsilon^2 \\ F_{monoc}(\varepsilon) &= F_0 + V_0 \frac{C_{44}}{2}\, \varepsilon^2. \end{aligned} \tag{2.6.14}$$

Dans le prochain chapitre, la modification du potentiel d'interaction pour modéliser un système précis sera présentée.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail le modèle des quasi-particules. Nous avons montré qu'il reposait sur l'introduction de pseudo-particules numériques appelés fratons.
La dynamique du système est régie par une nouvelle variable, qui est la probabilité pour qu'une grille de simulation appartienne ou non à une sphère atomique.

Nous avons vu que pour décrire un système cristallin particulier, nous devions définir deux types d'interactions entre les fratons : une interaction à courte portée permettant la coagulation des fratons en des sphères atomiques et une interaction à longue portée déterminant l'arrangement périodiques de ces sphères atomiques dans l'espace. L'interaction à longue portée est basée sur la notion de cluster, où chaque élément de ce cluster représente une liaison inter-atomique. C'est grâce à ce cluster que nous pouvons paramétrer notre modèle à des grandeurs physico-chimique réelles.

Nous avons étudié la stabilité de la phase homogène à haute température vis-à-vis des fluctuations de concentration. Lors de cette étude la fonction réponse du système $D(k, T, \bar{\rho})$ a été introduite. Il a été montré que la profondeur de cette fonction pouvait être reliée à la température.
Pour que le modèle puisse décrire un système réel, le lien entre la variation d'énergie et les constantes élastiques a été établi.

Chapitre 3

Modélisation des joints de grains

Introduction

Dans les précédents chapitres, l'importance des joints de grains (JG) en tant que puits de défauts a été mise en évidence. Aussi, le modèle des quasi-particules a été détaillé. Intéressons nous maintenant à l'utilisation du modèle des quasi-particules pour étudier les JG.

Tout d'abord, les JG dans les structures cubiques centrées (CC) seront étudiés, en tant qu'application directe du modèle pour le fer-α. Ensuite, pour démontrer la généralité du modèle des quasi-particules, des JG dans des structures plus complexes seront brièvement présentés.

3.1 Paramétrage du potentiel d'interaction pour le système fer-α

Lors de la présentation du modèle des quasi-particules dans le chapitre 2, nous avons introduit la notion de potentiels d'interaction. Ces potentiels d'interaction sont composés de deux termes, un premier qui décrit l'interaction de courte portée d'une part et un second qui décrit l'interaction de longue portée d'autre part. La structure CC du fer-α qui est présenté à l'image 3.1.

3.1.1 Potentiels d'interactions

La manière la plus simple pour décrire le potentiel de courte portée est d'utiliser un potentiel de type sphères dures (voir figure 2.4 du chapitre 2). La mise en équation de ce

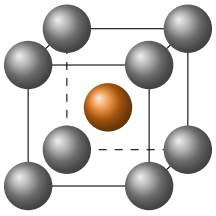


FIGURE 3.1 – *Structure cubique centrée (CC) du fer-α.*

potentiel est la suivante,

$$V^{sr}(r) = \begin{cases} -1 & \text{si} \quad r < R \\ \xi & \text{si} \quad R \leq r \leq R + \Delta R \\ 0 & \text{si} \quad r > R + \Delta R \end{cases} . \tag{3.1.1}$$

où ξ et ΔR représentent respectivement la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel. Le rayon de l'atome R est fixé en fonction du paramètre de maille de la structure cristalline étudiée. Dans une structure CC, un atome a huit premiers voisins. En notant « a »le paramètre de maille de la structure CC, la distance d entre atomes premiers voisins est $d = a\sqrt{3}/2$. Ainsi, le rayon maximal $R_{\max}$ d'un atome dans la structure CC est

$$R_{\max} = \frac{a\sqrt{3}}{4} . \tag{3.1.2}$$

Nous devons donc choisir nos paramètres R et ΔR tels que $R + \Delta R \leq R_{\max}$.

Au chapitre 2, nous avons vu que l'arrangement périodique des sphères atomiques dans l'espace est assuré par un potentiel de longue portée qui a été défini grâce à la notion de cluster. Un tel potentiel est anisotrope et permet de décrire une structure cristallographique avec une orientation particulière. Pour modéliser un ensemble de grains, où chaque grain peut être orienté différemment, nous devons recourir à un potentiel isotrope, indépendant de tous les angles de rotation.

La description d'une structure cristallographique CC peut se faire, dans l'espace de Fourier, avec un potentiel à un mode [89]. La forme de ce potentiel peut être définie à partir du facteur de structure $\mathcal{S}(k)$ du fer-α près du point de fusion [89, 78, 97] et se met en équation de la façon suivante,

$$V^{lr}(k) = 1 - \frac{k^4}{(k^2 - k_1^2)^2 + k_2^4}. \tag{3.1.3}$$

L'image 3.2 présente le potentiel à longue portée $V^{lr}(k)$ en fonction du vecteur d'onde k. Dans la formule (3.1.3), les coefficients k_1 et k_2 sont définis par $k_1 \simeq 0.435\,k_0$ et

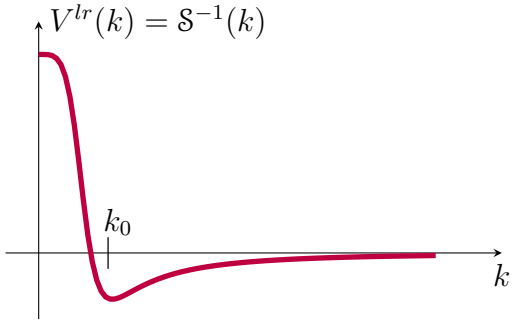


FIGURE 3.2 – *Potentiel de longue portée pour la structure CC.*

$k_2 \simeq 0.626\,k_0$. Le coefficient k_0 correspond à la position du minimum du potentiel, c'est à dire

$$k_0 = \frac{\sqrt{k_1^4 + k_2^4}}{k_1}. \tag{3.1.4}$$

La structure CC du fer-α devient dans l'espace de Fourier une structure cubique à face centrée de paramètre de maille $4\,\pi/a$. Dans l'espace de Fourier, la distance du premier voisin k_0 est reliée au paramètre de maille a telle que

$$k_0 = \frac{2\sqrt{2}\,\pi}{a}. \tag{3.1.5}$$

Pour introduire le moins d'artefacts lors des calculs, le choix du paramètre de maille « numérique » par rapport à la discrétisation de la grille « Δx » a une grande importance. En effet, si le paramètre de maille $a \simeq \Delta x$ alors le modèle des quasi-particules devient un modèle discret. Il est alors difficile de décrire des structures complexes. Par exemple, pour décrire des structures complexes telles que les JG, il est préférable d'avoir la discrétisation la plus fine possible, en gardant des tailles de boite de simulation raisonnables. Un bon compromis est obtenu pour $a = 16\,\Delta x$ et $\Delta x = 1$. Ainsi, 16 grilles de simulation correspondent à un paramètre de maille du fer qui vaut 2.87Å [98]. Par conséquent, $\Delta x \simeq 0.18$Å. Cette valeur permet de reproduire le déplacement des atomes sur un réseau quasi-continu. Une fois le paramètre de maille choisi, les valeurs de k_1 et k_2 sont automatiquement déterminées et nous choisissons les paramètres du potentiel de courte portée tels que $R = 6.15$, $\Delta R = 0.7$ et $\xi = 5$.
Dans nos simulations, le potentiel total est la somme des potentiels de courte et longue

portée, défini par

$$V(k) \;=\; \lambda^{sr}\,\frac{V^{sr}(k)}{V^{sr}_{max}-V^{sr}_{min}} \;+\; \lambda^{lr}\,\frac{V^{lr}(k)}{V^{lr}_{max}-V^{lr}_{min}}. \tag{3.1.6}$$

Pour simplifier le paramétrage relatif de chaque interaction, chaque terme est normalisé et pondéré par une constante. On a fixé $\lambda^{sr} = 1$ et $\lambda^{lr} = 0.5$.

3.1.2 Constantes élastiques

Pour décrire le système du Fer-α, il faut vérifier que les propriétés élastiques de ce système sont bien approchées avec le potentiel défini précédemment. La formule (2.6.14) du chapitre 2 présente la variation d'énergie libre pour plusieurs déformations, en fonction des constantes élastiques $C_{11},\ C_{12}$ et C_{44}. Le calcul de ces constantes élastiques est réalisé suivant les étapes ci-après :

- le calcul de l'énergie de référence F_0 de la structure CC d'équilibre,
- dans l'espace de Fourier, l'expression du vecteur d'onde en fonction des différentes contraintes,
- la mise à jour du potentiel en fonction des nouveaux vecteurs d'ondes,
- le calcul de l'énergie totale de la structure après chaque déformation,
- la détermination des constantes élastiques.

Dans l'espace réel, la position initiale est repérée par le vecteur $\vec{r}$ de composante $\begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix}$. La position après déformation est repérée par le vecteur $\vec{r'}$ de composante $\begin{pmatrix} x' & y' & z' \end{pmatrix}$. La position $\vec{r'}$ se déduit de la position $\vec{r}$ grâce à la relation

$$\vec{r'} \;=\; \underline{\underline{\mathcal{D}}}\,\vec{r} \tag{3.1.7}$$

avec $\underline{\underline{\mathcal{D}}} = \underline{\underline{Id}} + \underline{\underline{\varepsilon}}$ où $\underline{\underline{Id}}$ est la matrice identité et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est la matrice de déformation. Les différentes déformations sont exposées à la formule (2.6.8) du chapitre 2. Déterminons maintenant l'expression du vecteur d'onde pour différentes déformations. Notons $\vec{k}$ le vecteur d'onde avant déformation, de composante $\begin{pmatrix} k_x & k_y & k_z \end{pmatrix}$ et $\vec{k'}$ le vecteur d'onde après déformation, de composante $\begin{pmatrix} k'_x & k'_y & k'_z \end{pmatrix}$. Par définition du vecteur d'onde, $\vec{k}\,\vec{r}^{\,T} = 2\pi \;=\; \vec{k'}\,\vec{r'}^{\,T}$. Dans cette formule, $\vec{k}$ est un vecteur ligne et $\vec{r}^{\,T}$ est un vecteur colonne.

Aussi,

$$\begin{aligned}
\vec{k}\ \vec{r}^T &= \vec{k}\ (\underline{\underline{\mathcal{D}}}^{-1}\ \underline{\underline{\mathcal{D}}})\ \vec{r}^T \\
&= (\vec{k}\ \underline{\underline{\mathcal{D}}}^{-1})\ (\underline{\underline{\mathcal{D}}}\ \vec{r}^T) \\
&= \vec{k'}\ \vec{r'}^T
\end{aligned}$$

Finalement, le vecteur d'onde après déformation s'exprime en fonction de la déformation par

$$\vec{k'} = \vec{k}\ \underline{\underline{\mathcal{D}}}^{-1} \tag{3.1.8}$$

Les matrices inverses pour chaque déformation (cubique, orthorhombique et monoclinique) s'expriment par les formules suivantes

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}^{-1}_{cub} = \frac{1}{1+\varepsilon}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \underline{\underline{\mathcal{D}}}^{-1}_{ortho} = \begin{pmatrix} 1/(1+\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 1/(1-\varepsilon) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \underline{\underline{\mathcal{D}}}^{-1}_{monoc} = \begin{pmatrix} 1 & -\varepsilon & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.1.9}$$

Pour chaque déformation, le potentiel d'interaction est recalculé à l'aide des nouveaux vecteurs d'ondes, c'est à dire $V(k'_{cub})$, $V(k'_{ortho})$ et $V(k'_{monoc})$. De cette façon l'énergie libre totale de chaque structure déformée peut être déterminée.

Dans l'approximation des petites déformations, l'énergie libre totale de l'état déformée est proportionnelle au carré de la déformation ε^2 (d'après formule (2.6.14) du chapitre 2). La variation de l'énergie libre pour les différentes déformations est tracée à la figure 3.3. Par conséquent, en traçant la variation de l'énergie libre totale en fonction de ε^2 pour chaque déformation, les constantes élastiques peuvent être déterminées. Nous obtenons les valeurs de constantes élastiques adimensionnées $C_{44} = 70$, $C' = 35.5$ et $B = 73$. En paramétrant la valeur de C' sur sa valeur expérimentale [57], nous obtenons

$$\begin{aligned}
C_{44} &= 95\,GPa \\
C' &= 48\,GPa \\
B &= 99\,GPa
\end{aligned} \tag{3.1.10}$$

Dans la littérature [57], ces constantes valent $C_{44} \simeq 115GPa$, $C' \simeq 48GPa$ et $B \simeq$

$178GPa$.
Une dernière constante peut être utilisée, l'anisotropie de Zener A, qui est définie comme

$$A = \frac{C_{44}}{C'} \tag{3.1.11}$$

Dans notre cas, $A = 2.0$. Expérimentalement, ce facteur d'anisotropie vaut $A^{exp} = 2.3$. Ainsi, les valeurs des constantes C_{44} et C' paraissent en assez bon accord avec notre modèle. Comme nous utilisons un potentiel phénoménologique comportant peu de paramètres ajustables, nous ne pouvons pas reproduire toutes les valeurs des constantes élastiques, c'est pourquoi la valeur de B est plus faible qu'elle ne devrait. Expérimentalement, elle vaut environ $178GPa$. Il est bon de noter que même dans des simulations ab-initio, il n'y a pas de potentiels capables de reproduire exactement toutes les valeurs des constantes élastiques [57].

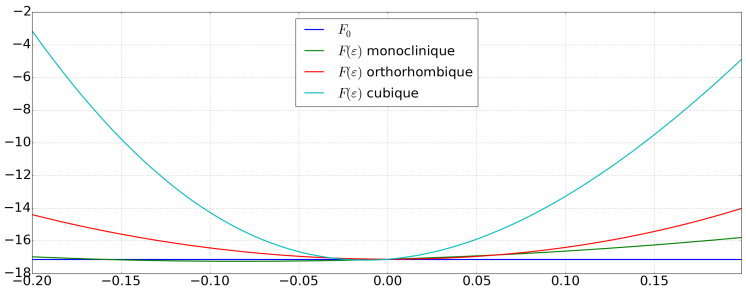


FIGURE 3.3 – *Evolution de l'énergie libre F en fonction de la déformation ε pour les trois types de déformations : monoclinique, orthorhombique et cubique.*

Maintenant que les variables du modèle des quasi-particules sont paramétrées sur le système du fer-α, intéressons nous à la modélisation des JG.

3.2 Joints de grains dans le fer-α

Dans cette partie, des JG particuliers seront étudiés afin de comparer nos simulations à des résultats existants. Ces JG seront des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$, puis des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$.

3.2.1 JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$

Avant de présenter les structures des JG, les derniers paramètres à déterminer sont la concentration moyenne des fratons et la taille de la boite de simulation. L'équation ciné-

tique donnant l'évolution du système est résolue dans l'espace de Fourrier, c'est pourquoi des conditions aux limites périodiques sont imposées dans nos simulations.

La concentration moyenne du système est déterminée grâce à l'étude de la structure CC idéale. A l'état initial, un germe CC est introduit dans du liquide. Le champ de densité associé à une structure particulière peut s'écrire sous la forme

$$\rho(\vec{r}) \;=\; \bar{\rho} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\; e^{-i\,\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{3.2.1}$$

où $\bar{\rho}$ est la concentration moyenne du système, $\vec{G}$ représente les vecteurs du réseau réciproque correspondant à une structure particulière, $U_{\vec{G}}$ est l'amplitude associée à chacun de ces vecteurs et $\vec{r} = (x, y, z)$. Dans l'approximation à un mode, seuls les vecteurs $\vec{G}$ de module k_0 sont pris en compte. La transformée de Fourier d'une structure CC dans l'espace réel est une structure cubique à faces centrées. Ainsi, dans l'espace de Fourier, il y a douze premiers voisins de coordonnées $\begin{pmatrix}\pm k_0/\sqrt{2} & \pm k_0/\sqrt{2} & 0\end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix}\pm k_0/\sqrt{2} & 0 & \pm k_0/\sqrt{2}\end{pmatrix}$, et $\begin{pmatrix}0 & \pm k_0/\sqrt{2} & \pm k_0/\sqrt{2}\end{pmatrix}$. Ainsi, la création d'un germe CC pour l'état initial est donné par la formule,

$$\begin{aligned}\rho(r) \;=\; \bar{\rho} \;+\; 4U\cos\left(\frac{k_0}{\sqrt{2}}\,x\right)\cos\left(\frac{k_0}{\sqrt{2}}\,y\right) \;+\; 4U\cos\left(\frac{k_0}{\sqrt{2}}\,x\right)\cos\left(\frac{k_0}{\sqrt{2}}\,z\right)\\ +\; 4U\cos\left(\frac{k_0}{\sqrt{2}}\,y\right)\cos\left(\frac{k_0}{\sqrt{2}}\,z\right)\end{aligned} \tag{3.2.2}$$

où U est l'amplitude des fluctuations. La concentration qui minimise l'énergie libre du système pour la structure CC idéale est choisie comme concentration moyenne de référence et servira pour la suite des calculs. Cette concentration dépend du potentiel d'interaction et de la température. Pour une température adimensionnée de $k_BT = 2.75 \cdot 10^{-2}$, qui correspond à la profondeur de la fonction réponse $\min\{D(k)\} = -5 \cdot 10^{-2}$, la valeur de la concentration moyenne est $\bar{\rho} = 0.104$ et le paramètre de maille est $a = 16\Delta x$. La figure 3.4 présente la variation de l'énergie libre en fonction de la concentration moyenne du système. Dans la suite, tous les calculs seront réalisés avec $\min\{D(k)\} = -5 \cdot 10^{-2}$.

La taille de la boite de simulation, de dimension n_x, n_y et n_z, dépend de l'angle de rotation des grains. Pour introduire un grain tourné dans la boite de simulation à l'état initial, une simple rotation des coordonnées du vecteur $\vec{r}$ dans la formule (3.2.1) suffit. Plus précisément, pour tourner un germe d'un angle φ autour de l'axe $\langle 100\rangle$, les coordonnées

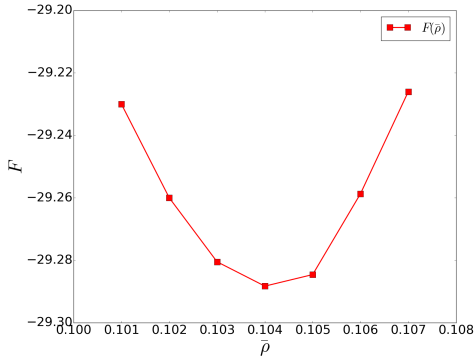


FIGURE 3.4 – *Evolution de l'énergie libre F en fonction de la concentration moyenne $\bar{\rho}$ du système avec min$\{D(k)\} = -5 \cdot 10^{-2}$.*

$\vec{r'}(x', y', z')$ du germe tourné s'obtiennent par

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R_{100}(\varphi) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{3.2.3}$$

où $R_{100}(\varphi)$ est la matrice de rotation suivante

$$R_{100}(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}. \tag{3.2.4}$$

Suite à cette rotation, seules les coordonnées y et z vont changer. Avec les conditions aux limites périodiques, la taille de la boite de simulation dans la direction x peut être choisie petite (généralement 4 ou 6 paramètres de mailles) afin d'économiser les ressources informatiques. Par contre, les tailles dans les directions y et z doivent être choisies avec la plus grande précaution. Pour cela, à l'état initial, un cristal parfait CC tourné d'un angle φ est introduit dans toute la boite de simulation. La concordance parfaite de la structure avec les conditions périodiques imposent les tailles n_y et n_z de la boite de simulation. Si la concordance près des bords de la boite de simulation n'est pas idéale, la structure risque d'être sous compression ou dilatation. Une attention supplémentaire sur le choix de la dimension n_z doit être réalisée, pour garder une résolution optimale suite à la parallélisation de notre programme. Ce point est présenté dans l'annexe B.

Dorénavant, tous les paramètres pour les simulations sont fixés. La construction d'un

JG commence par l'introduction dans la boite de simulation de deux germes tournés d'un angle $\pm\varphi/2$ autour de l'axe $\langle 100 \rangle$. La figure 3.5 présente schématiquement ces deux germes.

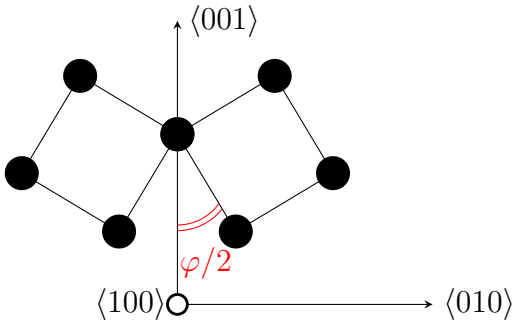


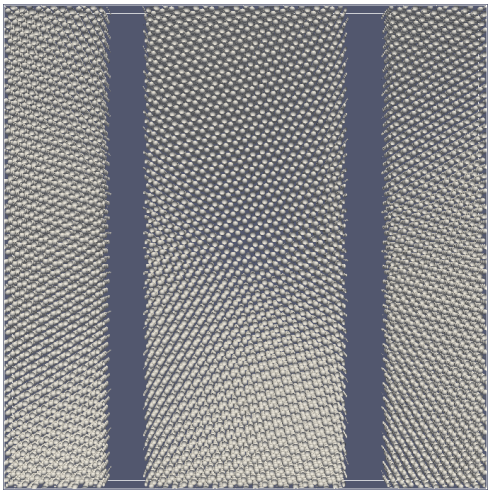
FIGURE 3.5 – *Représentation schématique de la rotation de deux grains pour créer un JG symétrique de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* φ.

Pour diminuer les contraintes éventuelles dans le système et pour ne pas imposer une structure au JG au départ, à l'état initial, du liquide est placé entre les deux germes. La figure 3.6a présente l'état initial de nos simulations pour un JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle $\theta = 28.07°$. La phase liquide est présentée en bleu foncé. Avec les conditions aux limites périodiques, deux interfaces se trouvent obligatoirement dans la boite de simulation. Pour les visualiser au mieux, ces interfaces sont placées en $1/4 * n_y$ et $3/4 * n_y$ (représenté schématiquement à la figure 3.6b). Autrement dit, le premier grain est au centre de la boite et le deuxième grain est réparti de chaque coté. C'est à dire que le grain de droite est le même que le grain de gauche. Les premières étapes de calcul correspondent à la solidification des grains. Une fois cette étape réalisée, une interface apparaît entre les deux grains.

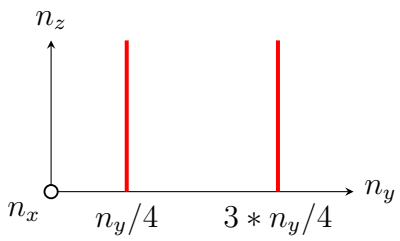
Pour être sur que notre modèle des quasi-particules reproduise bien les propriétés spécifiques des JG, dans un premier temps, l'arrangement atomique des interfaces créées est étudié puis, dans un second temps, l'énergie de ces interfaces sera calculée.

Structure des JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$

Lorsque l'angle de désorientation entre les grains est faible, $\theta \leq 15°$, les JG de flexion sont composés de murs de dislocations coins. La figure 3.7a montre la projection 2D de la boite de simulation composée de JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle $\theta = 7.15°$. Sur cette image, les atomes bleus correspondent aux atomes formant une structure CC et les atomes rouges représentent les atomes qui ne forment pas une structure CC. Autrement dit, ils



(a)



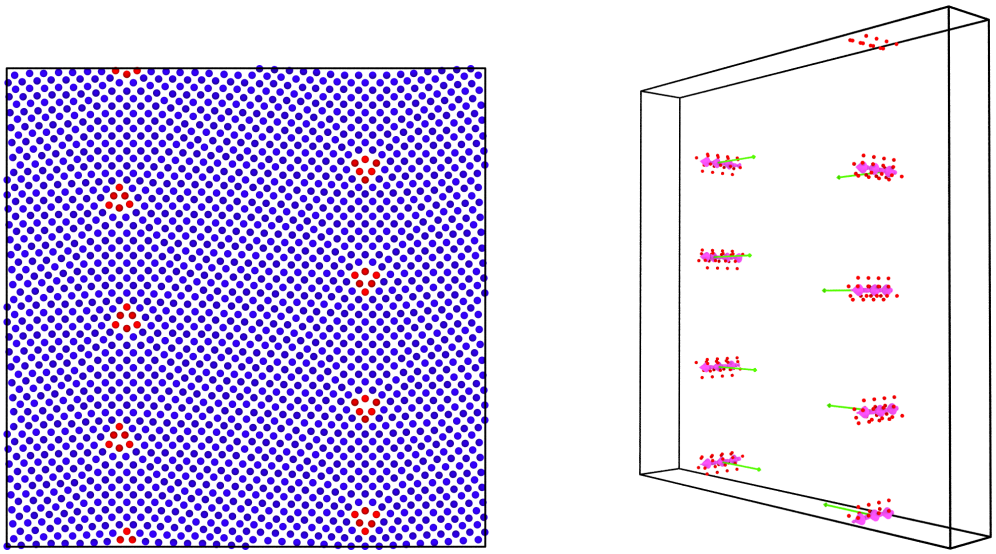
(b)

Figure 3.6 – *(a) Etat initial pour créer un JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 28.07°$*. (b) position des JG.*

représentent les dislocations. Pour déterminer la structure cristallographique formée par ces atomes, un calcul de distance entre atomes premiers voisins est fait à l'aide du logiciel Ovito [99]. Avec ce logiciel, nous pouvons également sélectionner les dislocations, tracer leurs directions et leurs vecteurs de Burger. L'image 3.7b présente la direction des dislocations. Les flèches roses et les flèches vertes représentent les vecteurs de Burger associés. Les vecteurs de Burger sont par définition orthogonaux à la direction de la dislocation. Un zoom plus précis sur une dislocation, où un seul plan atomique $\{100\}$ est montré, obtenu avec le logiciel Paraview (https ://www.paraview.org) est présenté à la figure 3.8. On peut voir très nettement, dans le bas de l'image, le demi-plan supplémentaire caractéristique de la dislocation coin.

Pour décrire les structures des JG de forte désorientation, la notion d'unités structurales et d'indice de coïncidence, exposée au premier chapitre, est utilisée. Les structures des JG d'angle 28.07°, 36.87°, 46.40°, 53.13° et 61.93° sont présentées à la figure 3.9. Sur ces figures, les atomes gris et noirs représentent deux plans atomiques $\{100\}$ successifs. Les unités structurales sont dessinées et nommées A, A', B ou C. Ces structures sont en accord avec des résultats de simulation réalisés en dynamique moléculaire [6, 97] présentés à la figure 3.10.

Les JG de faible indice de coïncidence Σ sont des JG favorisés. Les JG de fort indice de coïncidence sont composés d'unités structurales provenant des JG favorisés. Par exemple, le JG d'angle $\theta = 46.40°$ de la figure 3.10c à un grand indice de coïncidence $\Sigma = 29$.



(a) *Boite entière en projection 2D. Les atomes bleus représente la structure CC. Les atomes rouges représentent les atomes hors de la structure CC.*

(b) *Présentation de la direction des dislocations avec les flèches roses et des vecteurs de Burger* $(0 \pm 1\,0)$ *avec les flèches vertes.*

FIGURE 3.7 – *JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 7.15°$.

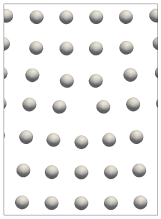
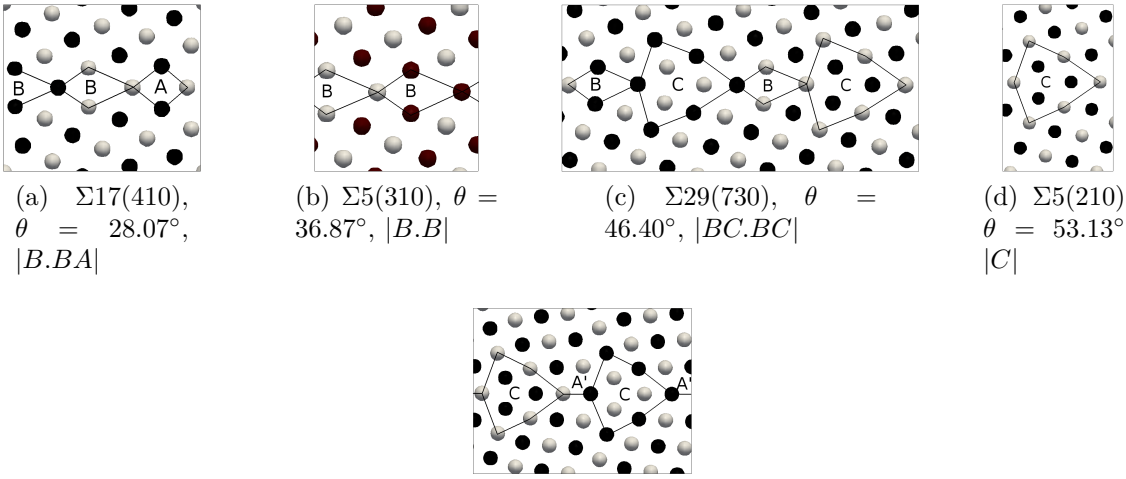


FIGURE 3.8 – *Dislocation située à un JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 7.15°$.

Il est composé des unités structurales B et C qui proviennent des JG favorisés $\Sigma 5(310)$, $\theta = 36.87°$ et $\Sigma 5(210)$, $\theta = 53.13°$. Egalement, le vecteur décrivant la période p du JG peut être obtenu par une composition vectorielle du type $p = m\,u_B + n\,v_C$ où u_B et v_C sont les dimensions des unités structurales B et C. Appliqué au JG $\Sigma 29(730)$, cette relation s'écrit

$$\Sigma 29(730) \;=\; 1\,[\Sigma 5(310)] + 2\,[\Sigma 5(210)] \tag{3.2.5}$$

La dernière vérification liée à la position des atomes est l'influence de la taille de la boite de simulation. Les JG sont ils suffisamment éloignés les uns des autres pour les supposer



(a) Σ17(410), $\theta = 28.07°$, $|B.BA|$

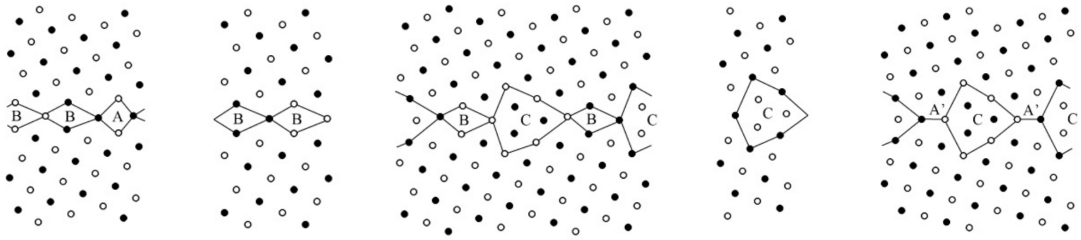
(b) Σ5(310), $\theta = 36.87°$, $|B.B|$

(c) Σ29(730), $\theta = 46.40°$, $|BC.BC|$

(d) Σ5(210), $\theta = 53.13°$, $|C|$

(e) Σ17(530), $\theta = 61.93°$, $|CA'.CA'|$

FIGURE 3.9 – *JG d'axe* $\langle 100 \rangle$ *symétrique de flexion. Les atomes gris et noirs représentent deux plans atomiques {100} successifs. Les lignes noires symbolisent les unités structurales.*



(a) Σ17(410), $\theta = 28.07°$, $|B.BA|$

(b) Σ5(310), $\theta = 36.87°$, $|B.B|$

(c) Σ29(730), $\theta = 46.40°$, $|BC.BC|$

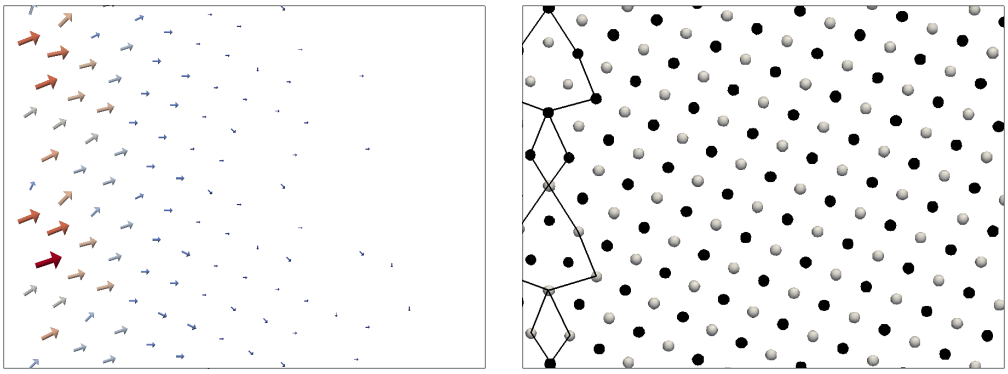
(d) Σ5(210), $\theta = 53.13°$, $|C|$

(e) Σ17(530), $\theta = 61.93°$, $|CA'.CA'|$

FIGURE 3.10 – *JG d'axe* $\langle 100 \rangle$ *symétrique de flexion. Les atomes gris et noirs représentent deux plans atomiques {100} successifs. Les lignes noires symbolisent les unités structurales. Calcul réalisé par dynamique moléculaire [6].*

indépendants ? Pour contrôler ce point, la comparaison entre la position d'équilibre des atomes formant une structure CC parfaite avec les atomes formant un JG a été faite. Dans la boite de simulation, les JG se trouvent aux coordonnées relatives $n_y/4$ et $3*n_y/4$. Le déplacement des atomes de la position CC parfaite vers leur position dans le JG est présenté à la figure 3.11a pour le JG Σ29(730), $\theta = 46.40°$. Sur cette figure, la taille et

la couleur des flèches est proportionnelle à la distance de déplacement des atomes. Sur la figure 3.11b, le JG correspondant est dessiné. Les vecteurs déplacements ont été calculés dans une boite de taille relative $n_y/4$ jusqu'à $n_y/2$. Ainsi, à égale distance des deux JG (à la position $n_y/2$), les atomes ne subissent pas l'influence du JG. Les JG peuvent donc être supposés indépendants et la taille de la boite de simulation est donc bonne.



(a) *Vecteurs déplacements du BCC parfait vers le JG*

(b) *Structure du joint de grains.*

FIGURE 3.11 – *Champ de déplacement autour d'un joint de grain d'angle de désorientation $\theta = 46°$.*

Après avoir vu que le modèle des quasi-particules reproduit bien la structure des JG, intéressons nous maintenant à leur énergie.

Energie des JG

Il a été mentionné, dans le premier chapitre, que l'énergie des JG dépend de l'angle de désorientation θ. Pour calculer l'énergie d'un JG, nous décomposons l'énergie totale comme suit,

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{bulk}} + F_{\text{JG}} \frac{2\ S_{\text{JG}}}{V} \tag{3.2.6}$$

où F_{tot} est l'énergie totale de la boite de simulation avec les deux JG, F_{bulk} est l'énergie de la boite de simulation avec un grain composé d'un cristal parfait tourné d'un angle θ, F_{JG} est l'énergie surfacique d'un JG, S_{JG} est la surface du JG et V est le volume total de la boite de simulation. Ainsi, l'énergie d'un JG est

$$\begin{aligned} F_{\text{JG}} &= (F_{\text{tot}} - F_{\text{bulk}}) \frac{V}{2\ S_{\text{JG}}} \\ &= (F_{\text{tot}} - F_{\text{bulk}}) \frac{n_z}{2} \end{aligned} \tag{3.2.7}$$

car dans notre cas, la surface du JG est $n_x \cdot n_y$. Comme le coefficient n_z est grand, l'estimation de l'énergie du JG à partir de l'équation (3.2.7) demande à être réalisée avec attention.

L'énergie des grains F_{bulk} devrait être invariante par rotation. Néanmoins, à cause de la discrétisation du système, des petites fluctuations de sa valeur peuvent survenir pour différents angles de désorientation θ. Ainsi, F_{bulk} est calculer pour chaque angle θ.
Le temps de calcul t pour stabiliser et relaxer la structure d'un JG est supposé dépendre de l'angle de désorientation θ. En effet, un JG de haute énergie peut être supposé plus long à stabiliser qu'un JG de basse énergie. Par conséquent, l'énergie totale de la boite de simulation n'est pas choisie en fonction du temps de calcul mais en fonction de l'erreur entre deux pas de temps successif. Cette erreur est choisi inférieure à 10^{-4}, c'est à dire lorsque $|F^{t}_{\text{tot}} - F^{t+dt}_{\text{tot}}| < 10^{-4}$. De cette façon, nous savons que la minimisation de l'énergie libre est terminée et que le système a atteint l'équilibre.
Le dernier point réside dans la détermination de l'échelle d'énergie. Elle est paramétrée sur les résultats de calcul en statique moléculaire réalisé par Tschopp [6]. L'énergie du JG de désorientation $\theta = 7.15°$ est fixée égale entre les calculs avec le modèle des quasi-particules et les calculs de statique moléculaire [6].

La figure 3.12 représente l'évolution de l'énergie des JG en fonction de l'angle de désorientation θ. Nous pouvons constater un assez bon accord entre les résultats de statique moléculaire et des quasi-particules. Toutefois, le JG $\Sigma 5(310)$, $\theta = 36.87°$ présente deux comportements différents. D'après les calculs en statique moléculaire, ce JG possède un minimum d'énergie alors qu'avec les calculs des quasi-particules, un maximum d'énergie est obtenu. Cette différence avait déjà été notée avec l'utilisation du modèle de fonction de densité atomique et était expliquée par la présence d'atomes ayant une faible probabilité de présence aux JG [97]. Rappelons que la fonction $\rho(r, t)$ représente la probabilité de trouver un fraton au site r et au temps t. Ces « atomes » peuvent donc être interprété comme les sites où la probabilité de présence est très petite (moins de 10%) mais non négligeable par rapport à la position atomique normale (c.à.d. un atome qui est caractérisé par une probabilité de présence proche de 100%). Les « atomes »ayant une probabilité de présence de 10% dans le JG et sont présentée à la figure 3.13.

Enfin, soulignons que les calculs de statique moléculaire [6] ont été réalisés à température nulle. Dans l'approche des quasi-particules, la température est proche de la température de fusion.

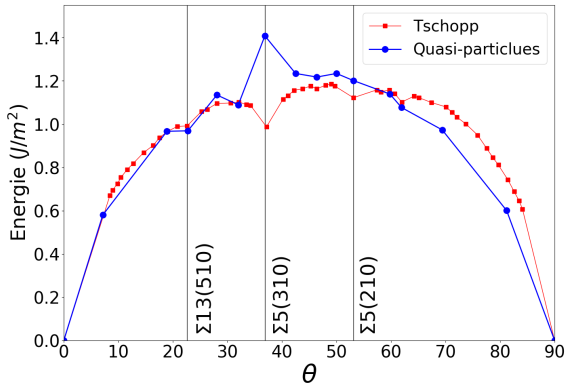


FIGURE 3.12 – *Evolution de l'énergie des JG de flexion symétrique d'axe* ⟨100⟩ *en fonction de l'angle* θ. *L'énergie obtenue par le modèle des quasi-particules est comparé aux calculs de statique moléculaire [6].*

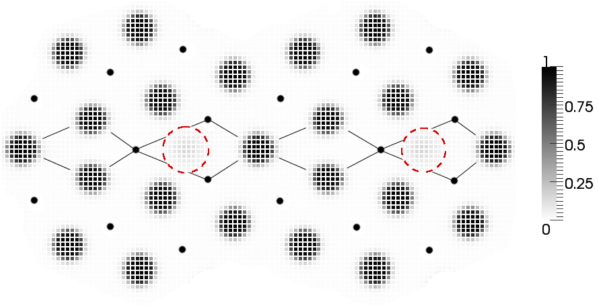


FIGURE 3.13 – *Coupe d'un plan (100) du JG de flexion* Σ5(310), $\theta = 36.87°$. *Les point noirs sont tracés en guise de repère et représentent les positions des atomes dans le plan atomique successif. Les atomes ayant une faible probabilité de présence sont entourés en rouge.*

3.2.2 JG de flexion d'axe ⟨110⟩

Les calculs permettant d'obtenir des JG symétriques de flexion d'axe ⟨110⟩ sont similaires à ceux des JG symétriques de flexion d'axe ⟨100⟩, réalisés dans la partie précédente. La différence principale réside dans la rotation des germes à l'état initial.
Comme montré précédemment, pour créer des JG symétriques de flexion d'axe ⟨110⟩, nous introduisons deux germes dans la boite de simulation séparés par du liquide. Les germes introduits subissent deux rotations. La première rotation a lieu autour de l'axe ⟨001⟩ d'un angle $\psi = -45°$. Elle permet de mettre le plan [110] en face de nous. La deuxième a lieu autour de l'axe $\langle\bar{1}10\rangle$ d'un angle $\pm\theta/2$ pour chaque grain. La matrice de la première

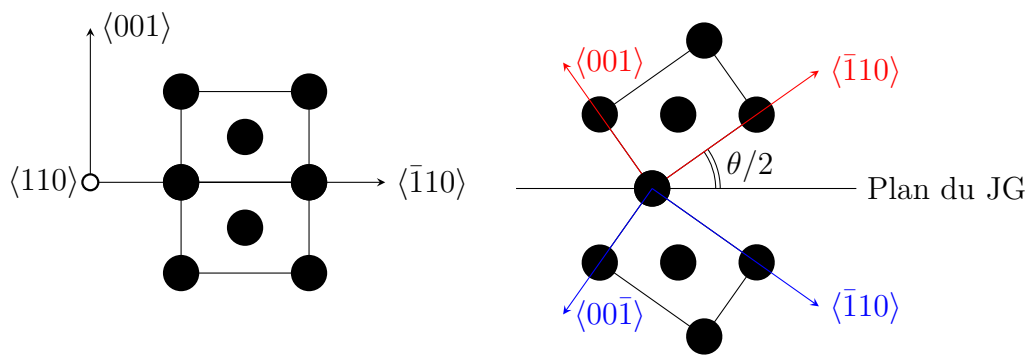
rotation est ainsi

$$R_{001}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{3.2.8}$$

La matrice générale permettant la rotation d'un angle $\tilde{\theta}$ autour d'un vecteur unitaire quelconque de composante (u_x, u_y, u_z) peut être écrite de la façon suivante

$$R = \begin{bmatrix} \cos\tilde{\theta} + u_x^2\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) & u_x u_y\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) - u_z\sin\tilde{\theta} & u_x u_z\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) + u_y\sin\tilde{\theta} \\ u_y u_x\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) + u_z\sin\tilde{\theta} & \cos\tilde{\theta} + u_y^2\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) & u_y u_z\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) - u_x\sin\tilde{\theta} \\ u_z u_x\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) - u_y\sin\tilde{\theta} & u_z u_y\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) + u_x\sin\tilde{\theta} & \cos\tilde{\theta} + u_z^2\left(1-\cos\tilde{\theta}\right) \end{bmatrix}. \tag{3.2.9}$$

Afin de réaliser une rotation autour de l'axe $\langle\bar{1}10\rangle$, nous utilisons les paramètre suivants, $u_x = 1/\sqrt{2}$, $u_y = -1/\sqrt{2}$, $u_z = 0$ et $\tilde{\theta} = \pm\theta/2$. La figure 3.14 présente schématiquement les deux rotations appliquées aux germes.



(a) *Première rotation de* $\psi = -45°$.

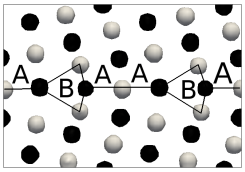
(b) *Deuxième rotation de* $\theta = 70.53°$.

FIGURE 3.14 – *Représentation schématique de la rotation de deux grains pour créer un JG symétrique de flexion d'axe* $\langle 110\rangle$ *d'angle* θ. *(a) Rotation autour de l'axe* $\langle 001\rangle$ *et (b) rotation autour de l'axe* $\langle 110\rangle$.

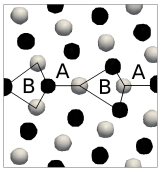
Dans un premier temps, la structure des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 110\rangle$ sera étudiée, puis dans un second temps leur énergie sera présentée.

Structure et énergie des JG

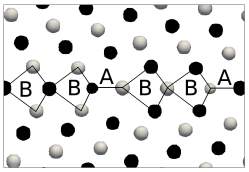
Pour expliciter la structure des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$, les notions d'unités structurales et d'indice de coïncidence sont encore utilisées. La figure 3.15 présentent plusieurs JG de forte désorientation sur lesquels les unités structurales sont dessinées et nommées A, A', B, C et C'. Les indices de coïncidence Σ varient de 3 à 33. Sur cette figure, les atomes gris et noirs représentent deux plans atomiques $\{100\}$ successifs.



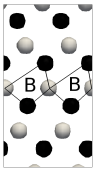
(a) $\Sigma 19(116)$, $\theta = 26.94°$, $|AAB|$



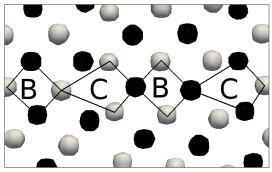
(b) $\Sigma 9(114)$, $\theta = 38.94°$, $|AB.AB|$



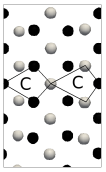
(c) $\Sigma 11(113)$, $\theta = 50.48°$, $|ABB.ABB|$



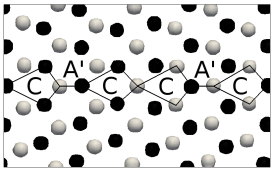
(d) $\Sigma 3(112)$, $\theta = 70.53°$, $|B|$



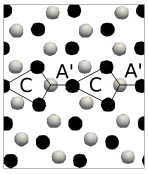
(e) $\Sigma 17(334)$, $\theta = 93.37°$, $|BC.BC|$



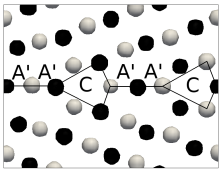
(f) $\Sigma 3(111)$, $\theta = 109.53°$, $|C.C|$



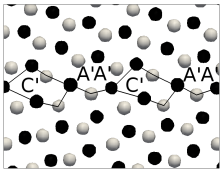
(g) $\Sigma 33(554)$, $\theta = 121.01°$, $|CA'C.CA'C|$



(h) $\Sigma 11(332)$, $\theta = 129.52°$, $|CA'|$



(i) $\Sigma 9(221)$, $\theta = 141.06°$, $|CA'A'.CA'A'|$



(j) $\Sigma 27(552)$, $\theta = 148.41°$, $|C'A'A'|$

FIGURE 3.15 – *JG d'axe $\langle 110 \rangle$ symétrique de flexion. Les atomes gris et noirs représentent deux plans atomiques $\{100\}$ successifs. Les lignes noires symbolisent les unités structurales.*

Encore une fois, en comparant ces résultats avec des calculs réalisés en dynamique

moléculaire [6, 97], notre modèle des quasi-particules reproduit la structure des JG symétriques de flexion d'axe ⟨110⟩. Intéressons nous maintenant à leur énergie.

L'énergie des JG de flexion d'axe ⟨110⟩ est calculée de la même manière que pour les JG de flexion d'axe ⟨100⟩. Son calcul se trouve à l'équation 3.2.7.
Le choix de l'échelle d'énergie est basé sur les résultats de calcul en statique moléculaire [6] de telle sorte que l'énergie du JG $\Sigma 3(112)$, $\theta = 70.53°$ soit la même pour le modèle des quasi-particules et le modèle de statique moléculaire car l'énergie de ce JG doit être indépendante de la température [97].
La figure 3.16 présente l'énergie des JG en fonction de l'angle de désorientation θ. Nous pouvons constater un bon accord entre l'énergie obtenue avec le modèle des quasi-particules et la référence [6], bien que la même remarque concernant la température soit faisable ici. Les calculs de statique moléculaire sont réalisés à température nulle alors qu'avec le modèle des quasi-particules, nous travaillons près de la température de fusion. Les JG d'axe ⟨110⟩ étant plus dense que les JG d'axe ⟨100⟩, nous n'observons pas d'atomes ayant une faible probabilité de présence aux JG.

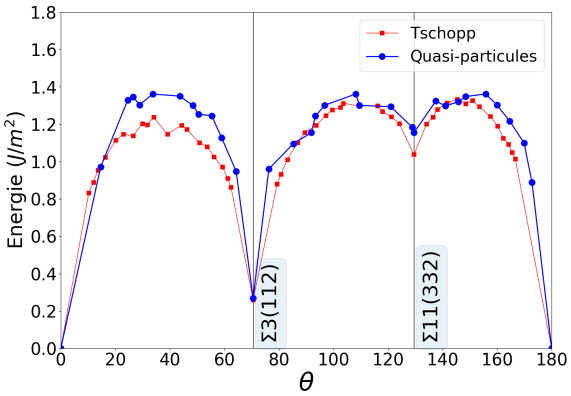
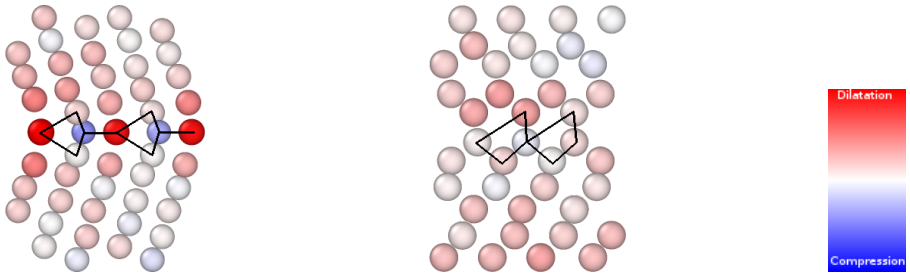


FIGURE 3.16 – *Evolution de l'énergie des JG de flexion symétrique d'axe* ⟨110⟩ *en fonction de l'angle* θ. *L'énergie obtenue par le modèle des quasi-particules est comparée aux calculs de statique moléculaire [6].*

Le minimum d'énergie du JG $\Sigma 3(112)$, $\theta = 70.53°$ peut être expliqué dans un premier temps par sa structure car elle s'écarte peu de la structure CC de chaque grain. Dans un second temps, le champ élastique associé à différents JG peut être calculé. La figure 3.17 présente le champ élastique de deux JG de flexion d'axe ⟨110⟩ et d'angle $\theta = 38.94°$ et $\theta = 70.53°$. Il est calculé à partir de la position (xyz) des atomes. Ensuite, à chaque atomes est associé une cellule de Voronoï. La cellule de Voronoï associée à l'atome de centre (xyz) est l'ensemble des points les plus proches du centre (xyz) que des autres



(a) $\Sigma 9(114)$, $\theta = 38.94°$. (b) $\Sigma 3(112)$, $\theta = 70.53°$. (c)

FIGURE 3.17 – *Volume de Voronoï calculé aux JG. Les zones rouges et bleues représentent respectivement les zones sous dilatation et sous compression. Les unités structurales de chaque JG sont dessinées en guise de repère.*

centres $(x_i\, y_i\, z_i)$. Pour finir, un rayon sphérique équivalent est calculé à partir du volume de la cellule. Il nous renseigne sur les zones sous compression ou dilatation. Avec le logiciel Ovito, nous pouvons associer un dégradé de couleur en fonction de la taille du rayon équivalent. Sur la figure 3.17, les atomes rouges et bleus représentent respectivement les zones sous dilatation et sous compression. Pour le JG de haute énergie $\Sigma 9(114)$, $\theta = 38.94°$ de la figure 3.17a, on note très clairement des zones sous dilatation, où les atomes ont un grand volume de Voronoï et sont dessinés en rouge et des zones sous compression où les atomes sont dessinés en bleu. A l'inverse, pour le JG de basse énergie $\Sigma 3(112)$, $\theta = 70.53°$ de la figure 3.17b, il n'y a pas distinctement de zones qui peuvent être qualifiées « sous compression » ou « sous dilatation ».

En conclusion de cette partie, nous avons montré que le modèle des quasi-particules reproduit bien les propriétés, quelles soient structurales ou énergétiques, des JG dans le fer-α.
Intéressons nous maintenant aux JG soumis à des contraintes mécaniques.

3.3 Joints de grains dans le fer-α sous contraintes mécaniques

Dans des conditions réelles, les JG peuvent être soumis à des contraintes mécaniques, par exemple de compression/dilatation, cisaillement... Egalement, des changements dans la structure des JG modifiant les propriétés macroscopiques mécaniques, thermiques, électriques peuvent survenir [47]. Des expériences de diffusion dans un alliage de cuivre, de

structure cubique à faces centrées, pour des JG proches de $\Sigma5(310)$, $\theta = 36.9°$ ont révélées un changement dans la diffusion des traceurs autour de $800K$. Cette variation est probablement due à un changement structural de ces JG [100, 101]. Egalement, des changements de phase du premier ordre dans des JG $\Sigma5(310)$ de cuivre ont été obtenus par des calculs de dynamique moléculaire [102]. Dans cette étude, un lien entre la structure du JG à l'échelle atomique avec la température ou avec la densité de défauts est fait.

Le but de cette partie est de modéliser l'effet de contraintes extérieures sur la structure des JG dans le fer-α.

3.3.1 Potentiel d'interaction

Dans la partie concernant le calcul des constantes élastiques au début de ce chapitre, le lien entre le vecteur d'onde de la structure déformée et la matrice de déformation à été démontré à la formule (3.1.8). Ici, les JG seront soumis à des contraintes de compression hydrostatique. Le vecteur d'onde de la structure sous compression $\vec{k'}$ a pour composante $\begin{pmatrix} k_x/(1+\varepsilon) & k_y/(1+\varepsilon) & k_z/(1+\varepsilon) \end{pmatrix}$. Le potentiel de courte portée reste inchangé sous déformation. Seul le potentiel de longue portée sera modifié. La variation du potentiel d'interaction $V^{lr}(k')$ en fonction de $\vec{k'}$ est tracé en une dimension à la figure 3.18. Sur ce graphique, le trait en pointillé correspond au potentiel de longue portée de la structure CC idéale non déformé. Le trait continu rouge représente le potentiel de longue portée pour la structure sous compression ($\varepsilon > 0$). On remarque que le minimum du potentiel k_0 s'est déplacé vers k'_0 avec $k_0 < k'_0$. Cela signifie que la distance d'équilibre entre les atomes est déplacée vers les grands $\vec{k}$ dans l'espace de Fourier. Autrement dit, cette distance d'équilibre dans l'espace réel s'est déplacée vers les petites distances $\vec{r}$, ce qui est en accord avec la compression du système.

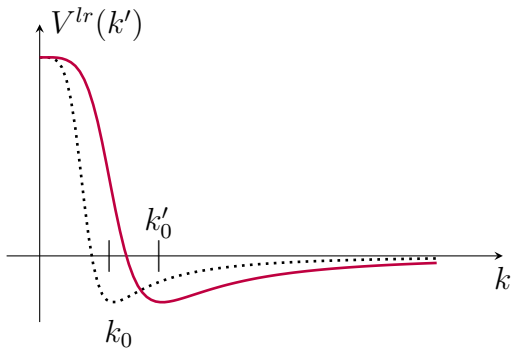
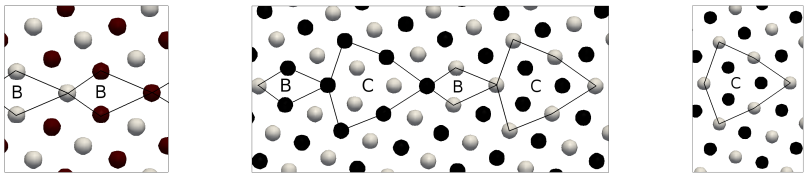


Figure 3.18 – *Potentiel de longue portée pour la structure CC (en pointillé) et sous compression uniforme (ligne continue violette).*

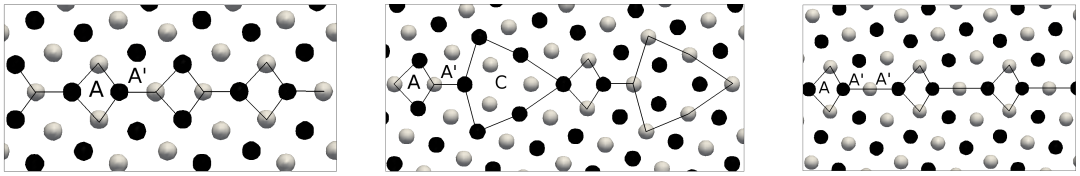
3.3.2 Structure des JG sous compression hydrostatique

Pour réaliser ces simulations, la structure d'équilibre des JG obtenue précédemment est choisie comme condition initiale. Ensuite, la contrainte de compression hydrostatique est appliquée sur le système. Trois JG particuliers sont étudiés ici. Ce sont les JG symétriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle de désorientation 36.87°, 46.40° et 53.13°. Les configurations atomiques initiales des JG avec leurs unités structurales ont été vues aux figures 3.10b, 3.10c et 3.10d. La figure 3.20 présente la structure finale des JG sous compression hydrostatique ainsi que leurs unités structurales pour le paramètre $\varepsilon = 0.1$.
Nous avons vu que le lien entre la discrétisation du système Δx et le paramètre de maille du fer a est : $16\Delta x = a = 2.87$Å. Ainsi, le déplacement minimal pour un atome correspond à un déplacement d'une grille de simulation Δx qui vaut $\varepsilon = 1/16 = 0.0625$. Pour être sûr que le système réagisse à la contrainte appliquée, dans nos simulation, nous avons fixé un déplacement $\varepsilon = 0.1$ qui correspond au déplacement d'un atome entre une et deux cases de simulations.



(a) $\Sigma 5(310)$, $\theta = 36.87°$, $|B.B|$ (b) $\Sigma 29(730)$, $\theta = 46.40°$, $|BC.BC|$ (c) $\Sigma 5(210)$, $\theta = 53.13°$, $|C|$

FIGURE 3.19 – *JG d'axe $\langle 100 \rangle$ symétrique de flexion. Les atomes gris et noirs représentent deux plans atomiques {100} successifs. Les lignes noires symbolisent les unités structurales.*



(a) $\Sigma 5(310)$, $\theta = 36.87°$, $|A\,A'.A\,A'|$ (b) $\Sigma 29(730)$, $\theta = 46.40°$, $|A\,A'C.A\,A'C|$ (c) $\Sigma 5(210)$, $\theta = 53.13°$, $|A\,A'\,A'|$

FIGURE 3.20 – *Structure de JG sous compression uniforme pour $\varepsilon = 0.1$.*

Le JG $\Sigma 5(310)$, $\theta = 36.87°$ de la figure 3.20a était initialement composé de l'unité

structurale B présentée à la figure 3.19a. Après la compression, un atome supplémentaire est introduit dans le motif B et le transforme en $A\,A'$. Le JG $\Sigma29(730)$, $\theta = 46.40°$ était initialement composé des deux unités structurales B et C présentée à la figure 3.19b. Sous compression, il est favorable d'ajouter un atome supplémentaire uniquement dans l'unité B alors que l'unité C reste inchangée. L'unité structurale finale pour ce JG est donc notée $|A\,A'C.A\,A'C|$. Maintenant, lorsque seule l'unité structurale nommée C est présente à l'état initiale, pour le JG $\Sigma5(210)$, $\theta = 53.13°$, la compression introduit un atome supplémentaire dans le motif C et le transforme en $|A\,A'\,A'|$. Dans tous les cas, on remarque visuellement que la structure du JG sous compression est plus compacte que la structure initiale.

La figure 3.21 représente la position des atomes d'un plan atomique, avant la compression (repéré par des cercles noirs) et la position des atomes après la compression (repéré par les sphères grises). Seule la structure proche du JG est modifiée. La position des atomes dans le cœur des grains reste pratiquement inchangée.

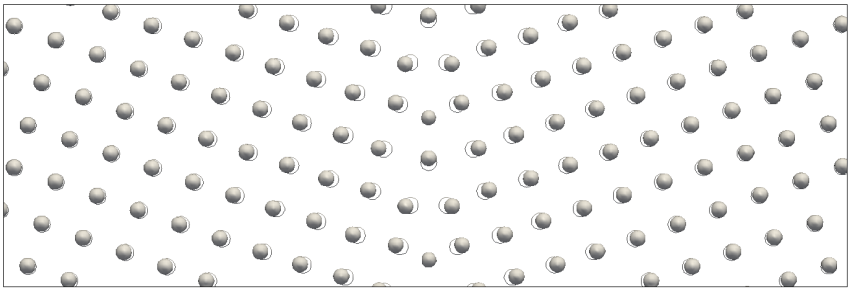


Figure 3.21 – *Comparaison entre la position des atomes d'un plan atomique, avant la compression (repérée par des cercles noirs) et la position des atomes après compression (repérée par les sphères grises).*

Connaissant le nombre d'atomes à l'état initial, le nombre d'atomes à l'état final et les dimensions de la boite de simulation, il est possible de calculer la variation du nombre d'atomes aux JG lorsqu'ils sont soumis aux contraintes de compression. Par exemple, pour le JG $\Sigma5(310)$, $\theta = 36.87°$, à l'état initial il comportait 11688 atomes et à l'état final 11848 atomes. Les dimensions de la boite de simulation sont : $n_x = 64\Delta x$, $n_y = n_z = 600\Delta x$. Le paramètre de maille est $a = 16\Delta x$ et $\Delta x \simeq 0.18$Å. Il y a deux JG dans la boite de simulation. Ainsi, il y a $(11848 - 11688)/2 = 80$ atomes supplémentaires dans la surface du JG qui vaut $n_x * n_z$, c'est à dire qu'il y a une augmentation de 6.43 atomes/nm^2.
Pour les JG $\Sigma29(730)$, $\theta = 46.40°$, il y a une augmentation de 3.34 atomes/nm^2. Pour le JG $\Sigma5(210)$, $\theta = 53.13°$, il y a une augmentation de 5.48 atomes/nm^2. Finalement, les JG sous compression sont plus compacts que la structure initiale.

Des études en dynamique moléculaire [102] ont montré que des changements structuraux aux JG pouvaient avoir lieu lorsque les JG sont soumis soit à des contraintes thermiques soit à des contraintes de compression. Les contraintes de compression sont dues à l'ajout d'atomes près des JG. Ce changement dans la structure des JG a lieu de façon brutale, au même titre qu'une transformation de phase displacive. Les auteurs ont donc qualifié ce changement structurale de transformation de phase du premier ordre. La figure 3.22 donne un exemple de deux structures différentes du JG $\Sigma 5(310)$ sous contraintes thermique à $800K$ dans le cuivre qui est de structure cubique à face centrées [102].

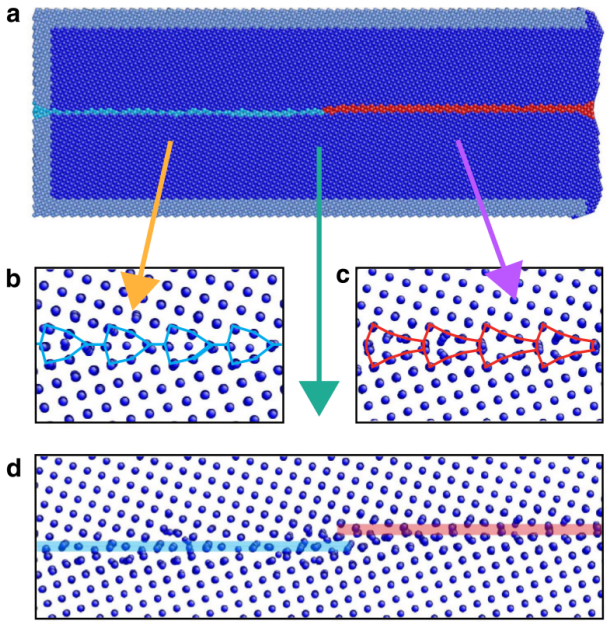


FIGURE 3.22 – *Changement structural au JG soumis à des contraintes thermiques. (a) boite de simulation. (b) et (c) deux structures différentes du JG. (d) interface entre les deux structures [102].*

En conclusion, le modèle des quasi-particules permet d'identifier une transformation de phase displacive d'une structure B vers une structure $A\,A'$ et d'une structure C vers une structure $A\,A\,A'$ lorsque les JG sont soumis à des contraintes de compression hydrostatique. Ce changement peut être qualifié de transformation de phase du premier ordre. De plus, suite à ce changement structural, les phénomènes de diffusion et de ségrégation aux JG peuvent être modifiés sous ces conditions de contraintes.

3.4 Joints de grains dans les structures complexes

Pour confirmer la faisabilité du modèle des quasi-particules de décrire et prédire n'importe quelle structure, les JG dans la structure complexe du diamant sont maintenant investigués.

Les propriétés spécifiques du diamant telles que sa dureté, sa conductivité thermique cinq fois plus élevée que celle du cuivre, son affinité électronique, la haute mobilité d'électrons et de trous ainsi que son haut point de fusion en font un matériau idéal pour de nombreuses applications. Citons par exemple les revêtements résistants à l'usure et aux produits chimiques, les semi-conducteurs à large bande ou encore en guise d'émetteurs d'électrons à haute intensité pour écran plat [103].

De nombreux films diamant sont réalisés par dépôt PVD/CVP. Néanmoins, le diamant se dépose sous forme de film polycristallin. Cette haute densité de JG dégrade bon nombre de ses propriétés intrinsèques. De plus, la texture des films de diamant semble privilégier une orientation $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 011 \rangle$. Cette orientation dépend de la composition du gaz et de la température du substrat [104, 105]. C'est pourquoi des études détaillées sur les JG diamant d'axe $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 011 \rangle$ sont particulièrement adaptées [106, 107, 108].

Comme précédemment, les JG symétriques de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$ sont décris par des unités structurales. Ces unités structurales sont composées de trois motifs élémentaires nommés A, B ou F. Le type A correspond à une dislocation coin pure. Le type B correspond à une dislocation mixte de 45°. Enfin le type F est une unité carrée provenant du cristal parfait. Ces unités peuvent ensuite être de deux types, soit droite (nommée avec un indice « s » pour « straight » en anglais) soit en zigzag (nommée avec un indice « z »). La figure 3.23 représente ces six différentes unités structurales. Les JG ayant un

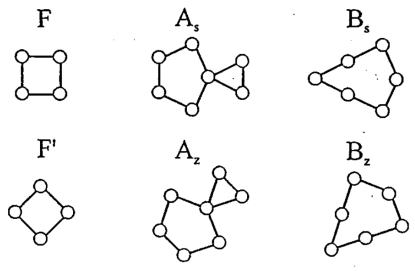


FIGURE 3.23 – *Unités structurales élémentaires composant les JG symétriques de flexion d'axe* $\langle 001 \rangle$. *Les indices « s » et « z » correspondent aux unités droites ou en zigzag.*

angle de désorientation $0 \leq \theta \leq 53.13°$ sont composés d'unités structurales droites alors que les JG ayant un angle de désorientation $53.13° \leq \theta \leq 90°$ sont composés des unités structurales en zigzag. Pour l'angle particulier de 53.13°, les deux structures droites ou zigzag sont possibles [103]. L'énergie des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$, calculée par ab initio [103] est représentée à la figure 3.24. Deux angles de désorientation particuliers, $\theta = 36.87°$ et $\theta = 53.13°$ donnent une énergie minimale de JG. C'est pourquoi, nous limiterons notre étude des JG diamant avec la méthode des quasi-particules à ces deux valeurs de désorientations particulières.

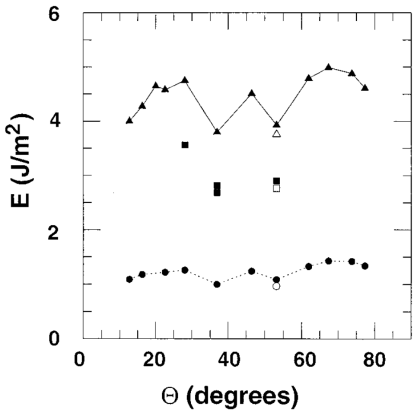


FIGURE 3.24 – *Energie des JG symétriques de flexion d'axe* $\langle 001 \rangle$ *en fonction de l'angle de désorientation. La ligne continue avec les symboles* ▲ *correspond au JG diamant. La ligne pointillée avec les symboles* • *fait référence au silicium [103].*

La structure diamant est basée sur une structure cubique à faces centrées où quatre des huit sites tétraédriques sont occupés. Cette structure est représentée à la figure 3.25. Sur cette figure, les quatre sites tétraédriques sont dessinés en bleu.

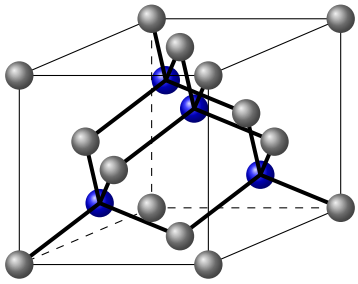


FIGURE 3.25 – *Structure diamant. Les atomes gris représentent la structure cubique à faces centrées et les quatre atomes bleus représentent les sites tétraédriques.*

Au chapitre 2, le potentiel de longue portée a été défini à partir d'une fonction « clus-

ter ». Ce potentiel anisotrope pour le diamant est détaillé dans la référence [7]. Pour étudier les JG dans le fer-α, nous avons eu recours à un potentiel de longue portée à un mode, isotrope et indépendant de l'angle de rotation des grains. La même idée est adoptée ici dans le cas des JG diamant.

Le potentiel de longue portée isotrope est défini à l'aide du cliché de diffraction de la structure diamant qui est présenté à la figure 3.26 [109]. Sur ce cliché de diffraction, les pics de plus forte intensité sont les pics (111), (220), (113) et (400). Le potentiel de longue

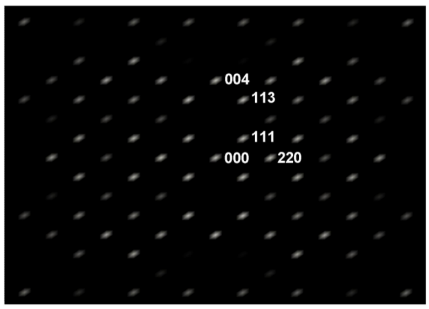


FIGURE 3.26 – *Cliché de diffraction de la structure diamant. Les pics de plus fortes intensités sont marqués (111), (220), (113) et (400) [109].*

portée isotrope est un potentiel à trois modes dans l'espace de Fourier. Le potentiel est composé de fonctions gaussiennes et est défini de la manière suivante

$$V^{lr}(k) = -\exp\left(-\frac{(k-\epsilon_1)^2}{2\sigma^2}\right) - \exp\left(-\frac{(k-\epsilon_2)^2}{2\sigma^2}\right) - \exp\left(-\frac{(k-\epsilon_3)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{3.4.1}$$

avec $\sigma = 0.01$ et

$$\epsilon_1 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}, \qquad \epsilon_2 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{8}, \qquad \epsilon_3 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{11} \tag{3.4.2}$$

Les trois coefficients ϵ sont calculés à partir de la formule générale

$$\epsilon = \frac{2\pi}{a}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \tag{3.4.3}$$

où a est le paramètre de maille, h, k et l sont les indices de Miller. Pour la structure diamant, nous utilisons les indices correspondant aux trois pics (111), (220) et (113) de la structure dans la première zone de Brillouin. L'utilisation d'un quatrième mode correspondant au pic (400) n'est pas utile. Le potentiel de longue portée isotrope pour la structure diamant est dessiné à la figure 3.27.

Les deux pics centrés en ϵ_2 et ϵ_3 étant assez proches, le choix des paramètres σ et a

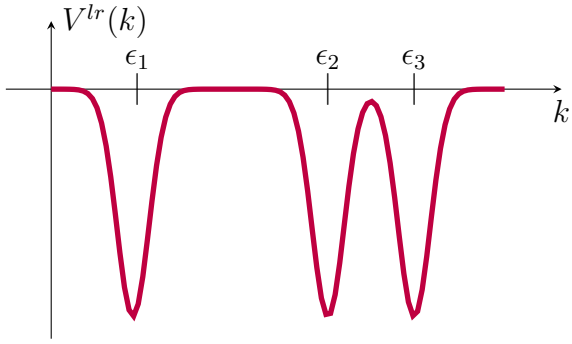
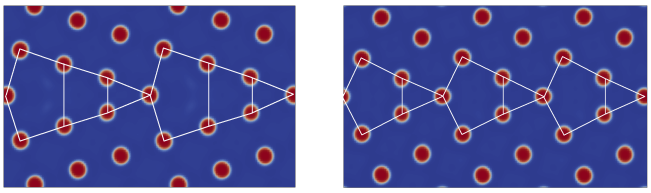


FIGURE 3.27 – *Potentiel de longue portée pour la structure diamant.*

est à prendre avec le plus grand soin. La taille de la boite de simulation (n_x, n_y, n_z) a également une grande importance. En effet, la discrétisation de la grille de simulation dans l'espace de Fourier est définie à partir des trois dimensions n_x, n_y et n_z de telle sorte que $k_x = 2\pi/(n_x\ \Delta x)$, $k_y = 2\pi/(n_y\ \Delta x)$ et $k_z = 2\pi/(n_z\ \Delta x)$. Pour que le système puisse sentir et différencier les deux pics centrés en ϵ_2 et ϵ_3, le maillage doit être assez fin. Autrement dit, n_x, n_y et n_z doivent être suffisamment grand. Dans nos simulations, la valeur du paramètre de maille est fixé à $a = 32\Delta x$ et $\Delta x = 1$. L'ordre de grandeur des dimensions de la boite de simulation est $n_x = 128\Delta x$ et $n_y \simeq n_z \simeq 800\Delta x$. Les paramètres du potentiel de courte portée restent inchangés et ont été définis à la section des JG dans le fer-α.

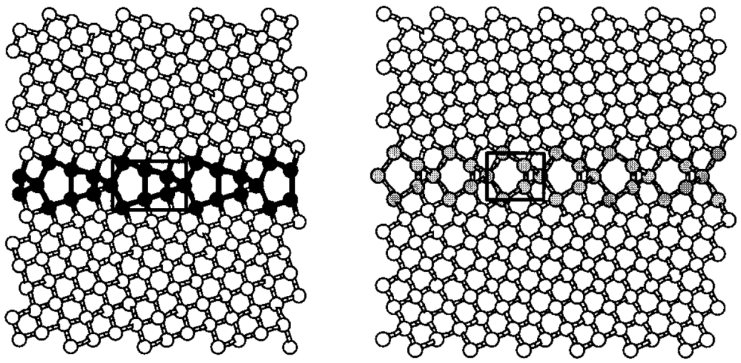
La structure de deux JG symétriques de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$ d'angles de désorientation $\theta = 36.87°$ et $\theta = 53.13°$ est représentée à la figure 3.28. Le JG $\Sigma 5(120)$, $\theta = 36.87°$ est composé de l'unité structurale « B_s » et le JG $\Sigma 5(130)$, $\theta = 53.13°$ est formé de l'unité structurale « A_s ». La structure de ces mêmes JG, obtenue par calcul ab initio [106]



(a) $\Sigma 5(120)$, $\theta = 36.87°$ (b) $\Sigma 5(130)$, $\theta = 53.13°$

FIGURE 3.28 – *Structure de JG dans le diamant obtenue avec le modèle des quasi-particules. (a) angle de désorientation $\theta = 36.87°$. (b) angle de désorientation $\theta = 53.13°$.*

est présenté à la figure 3.29. Les structures obtenues par le modèle des quasi-particules



(a) $\Sigma 5(120)$, $\theta = 36.87°$ (b) $\Sigma 5(130)$, $\theta = 53.13°$

FIGURE 3.29 – *Structure de JG dans le diamant calculé par ab initio [106]. (a) angle de désorientation $\theta = 36.87°$. (b) angle de désorientation $\theta = 53.13°$.*

sont identiques aux structures obtenues par les calculs ab initio. On peut voir les unités structurales typiques, formées de pentagones ou de triangles, pour les deux désorientations $\theta = 36.87°$ et $\theta = 53.13°$. La variation de l'énergie des JG dans la structure du diamant en fonction de l'angle de désorientation Θ est représentée à la figure 3.30. L'énergie des deux angles $\Theta = 36.87°$ et $\Theta = 53.13°$ est la même et correspond à un minimum d'énergie [106]. Avec le modèle des quasi-particules, l'énergie du JG d'angle de désorientation $\Theta = 36.87°$ vaut $F^{36} = -571ua$ et l'énergie du JG d'angle de désorientation $\Theta = 53.13°$ vaut $F^{53} = -568ua$. En normalisant ces valeurs sur l'échelle d'énergie de la figure 3.30, on peu dire $F^{36} = F^{53}$. Ainsi, sans tenir compte des liaisons covalentes qui sont à l'origine de la

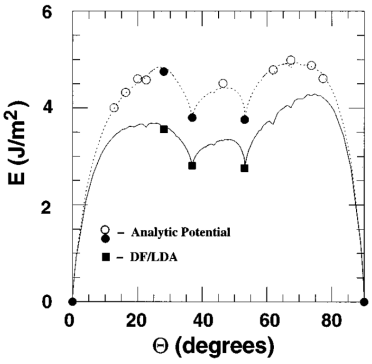


FIGURE 3.30 – *Energie des JG dans la structure diamant en fonction de l'angle de désorientation Θ [106]*

structure diamant, le modèle des quasi-particules, avec l'élasticité du système, est capable de déterminer la structure et l'énergie des deux JG.

3.5 Conclusion

L'application du modèle des quasi-particules pour décrire la structure des JG dans le fer-α a été présentée. La première étape a été de paramétrer notre modèle sur les propriétés élastiques du fer-α. Ensuite, la structure et l'énergie des JG symétriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ ont été étudiées. Après cette étape, nous avons ainsi pu conclure sur la validité de notre modèle.

L'application de contraintes externes de compression hydrostatique sur les JG du fer-α a permis d'identifier qu'un changement de structure aux JG se produisait. Pour les JG d'angle de désorientation 36.87° et 46.40°, l'unité structurale B est transformée en unité $A\,A'$. Pour le JG d'angle 53.13°, l'unité structurale C est transformée en $A\,A'A'$. Ce changement de structure a lieu lors d'une transition de phase displacive qui peut être qualifier du premier ordre.

In fine, deux JG dans la structure diamant, d'angle de désorientation $\theta = 36.87°$ et $\theta = 53.13°$, ont été étudiés. Il a été montré que la structure de ces JG était composée de motifs triangulaires ou pentagonaux. Il a également été souligné que l'énergie de ces deux JG était la même. Les résultats obtenus avec le modèle des quasi-particules ont été confrontés à des résultats de calculs ab-initio. Une concordance parfaite à été trouvée. Cette étude démontre donc la généralité et la force du modèle des quasi-particules pour décrire et prédire n'importe quelle structure complexe.

Chapitre 4

Modélisation de la ségrégation aux joints de grains

Dans les chapitres précédents, il a été montré que l'approche des quasi-particules permet de décrire la structure des JG dans différents matériaux. Dans ce chapitre nous allons étudier l'interaction entre les JG et différents types de défauts. Dans un premier temps, la définition des potentiels d'interactions pour un système binaire sera présentée ainsi qu'une première application du modèle des quasi-particules à un système binaire « sans interface ». Dans un second temps, le phénomène de ségrégation sera étudié pour différentes désorientations de JG. Cette étude inclura une étude géométrique avec la position des atomes dans le JG et une étude plus mésoscopique avec des énergies de ségrégation. Dans un troisième et dernier temps, l'introduction d'effet d'irradiation avec la diffusion de lacunes en sursaturation sera présenté.

4.1 Système à 2 composants

Le but de cette première section est d'introduire les différents paramètres utilisés pour travailler avec un système binaire ayant deux composants chimiques A et B. Dans les précédents travaux utilisant la méthode des quasi-particules [7], des structures ordonnées composées de deux éléments chimiques ont été étudiées. Citons par exemple la structure B2 zinc-blende ou la structure en double hélices. Ici, nous avons besoin d'une méthode générale permettant de décrire deux phases sans avoir nécessairement un ordre périodique entre les atomes.

4.1.1 Potentiel d'interaction AB

Au chapitre 2, la forme générale des potentiels d'interaction permettant de décrire le phénomène de la cristallisation d'un système complètement désordonné vers un cristal ordonné a été exposée. Dans ce chapitre, avant d'étudier la ségrégation aux JG, la forme du potentiel d'interaction entre les atomes A et B, noté V_{AB}, sera explicitée puis son influence sur un système binaire idéal cubique centré composé de 50% d'atomes A et 50% d'atomes B sera présentée.

Précédemment, nous avons vu que pour décrire une structure périodique, les potentiels d'interaction « à plusieurs modes » ayant un ou plusieurs minima dans l'espace de Fourier étaient utilisés. Pour décrire la séparation de phase $A-B$, nous avons choisi un potentiel gaussien centré en zéro. La forme gaussienne n'est choisie que pour sa simplicité et le potentiel est mis en équation de la façon suivante,

$$V_{AB}(k) \;=\; -\mu \cdot \exp(-k^2/2\sigma^2) \tag{4.1.1}$$

Un tel potentiel d'interaction décrit la séparation de phase. En effet, le minimum positionné en zéro signifie que la distance d'équilibre entre les atomes A et B dans l'espace de Fourier n'est atteinte que lorsque $k \to 0$. Comme $k = 2\pi/r$, la distance d'équilibre dans l'espace réel entre les atomes A et B est atteinte lorsque $r \to \infty$. Ainsi, les phases s'enrichissent en A ou B au cours du temps.
Le coefficient adimensionné μ influence la valeur propre $\lambda(k)$, qui a été définie au chapitre 2 à l'équation (2.5.13) et qui détermine la force motrice de la transition. Par conséquent, le paramètre μ influence le choix du pas de temps dt. Pour ne pas travailler avec un pas de temps dt trop petit, ce coefficient est fixé à

$$\mu \;=\; 0.1. \tag{4.1.2}$$

Utilisons ce potentiel dans le cas d'un système binaire idéal cubique centré composé de 50% d'atomes A et 50% d'atomes B.

4.1.2 Décomposition spinodale

Pour tester le potentiel d'interaction $V_{AB}(k)$ défini par l'équation 4.1.1, considérons l'exemple du système binaire Fe-Cr, en solution solide sursaturée, initialement dans l'état désordonné. Sous certaines conditions de température et de composition, ce système va

se décomposer en deux phases, une phase α riche en fer et une phase α' riche en chrome. Les deux phases ont une structure cristallographique cubique centrée avec un paramètre de maille similaire (moins de 1% d'écart).

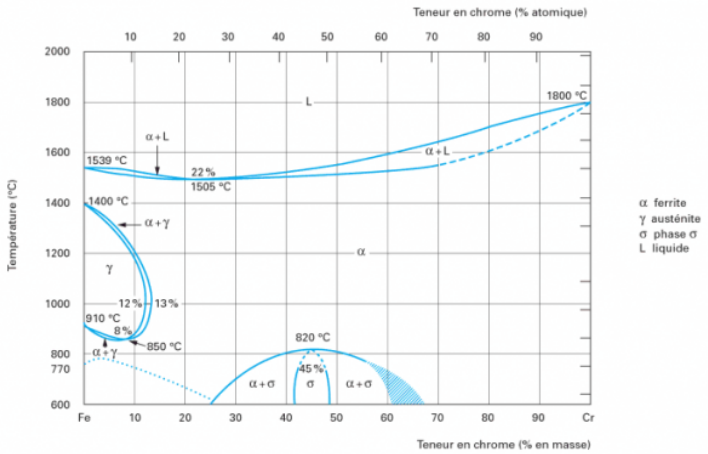


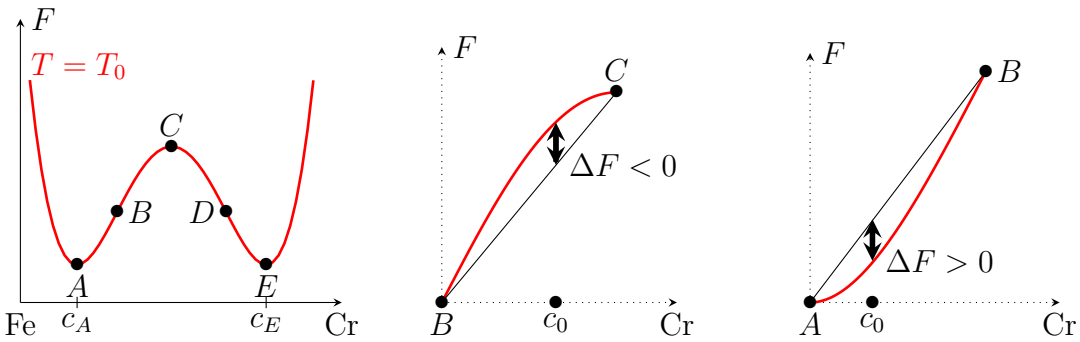
FIGURE 4.1 – *Diagramme de phase fer chrome.*

Plus en détail, la décomposition de la solution solide $\alpha + \alpha'$ peut avoir lieu soit par un mécanisme de germination et croissance de précipités α' soit par un mécanisme de décomposition spinodale [110, 111]. La différence entre ces deux mécanismes s'explique d'un point de vue thermodynamique grâce à la courbure de l'énergie libre en fonction de la concentration. La figure 4.2a présente l'évolution de l'énergie libre d'un mélange binaire fer-chrome en fonction de la concentration en chrome à une température T_0. D'ores et déjà, nous pouvons remarquer que le minimum d'énergie atteint à l'équilibre correspond à un domaine biphasé de concentration c_A et c_E.

— Si la concentration initiale en chrome, notée c_0, est située entre les points B et C (figure 4.2b), la convexité de l'énergie implique que toutes les fluctuations de concentration croissent et poussent le système vers la séparation des phases. La concentration en chrome dans chaque phase va évoluer continûment jusqu'à atteindre l'équilibre final où le gradient de potentiel chimique sera nul (règle de la tangente commune) et la démixion s'arrêtera.

— Si la concentration initiale en chrome, notée c_0, est située entre les points A et B (figure 4.2c), la concavité de l'énergie implique que toutes les fluctuations de concentration augmenteront l'énergie du système. Le système restera donc dans un état métastable sauf si des fluctuations d'amplitudes importantes, correspondant aux concentrations c_A et c_E ont lieu. Ces fluctuations étant aléatoires, il faut attendre un temps d'incubation pour qu'elles aient lieu. C'est le mécanisme de

germination qui se poursuit avec la croissance des germes.



(a) *Energie totale en double puits.*

(b) *Région de décomposition spinodale.*

(c) *Région de germination croissance.*

Figure 4.2 – *Représentation schématique de l'énergie typique de la décomposition spinodale en fonction de la concentration.*

En étudiant la variation de l'énergie libre en fonction de la concentration en chrome pour différentes températures, il est possible de tracer un diagramme de phase température/concentration avec les régions de germination croissance et de décomposition spinodale. La figure 4.3 présente schématiquement ce diagramme où les points A, B, D et E de la figure 4.2 correspondant à la température T_0 sont reportés.

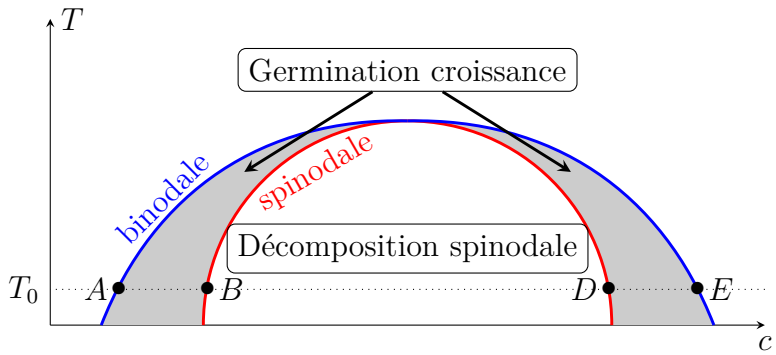


Figure 4.3 – *Représentation schématique des domaines de décomposition spinodale et de germination croissance.*

Sur la figure 4.3, la courbe bleue est appelée courbe binodale et définie la lacune de miscibilité [112]. Au dessus de la courbe binodale, la solution solide α est stable et en dessous elle est métastable. La ligne rouge est appelée ligne spinodale et définit la lacune de stabilité. En dessous de cette ligne, les phases sont instables et la décomposition spinodale a lieu. Le phénomène de germination/croissance a lieu dans la zone comprise entre la ligne

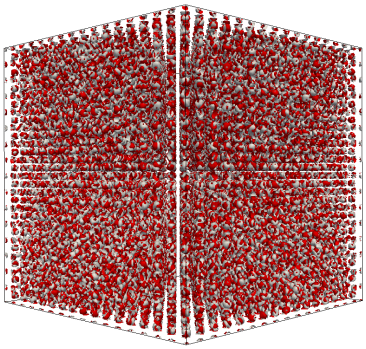
binodale et spinodale. La décomposition spinodale peut être décrite par une longueur d'onde de concentration qui caractérise une onde de concentration.

Etudions l'application du modèle des quasi-particules sur le système binaire composé de 50% d'atomes A et 50% d'atomes B. Les structures cristallines du fer et du chrome sont toutes les deux cubiques centrées, avec le même paramètre de maille. C'est pourquoi les potentiels d'interaction de longue portée $V^{lr}_{AA}(k)$ et $V^{lr}_{BB}(k)$ sont choisis identiques, tous les deux décrivant un système de structure cubique centré avec le même paramètre de maille. Egalement, la taille des atomes étant la même, les paramètres décrivant le potentiel de courte portée sont identiques. En revanche, les propriétés élastiques n'ont pas été paramétrées sur les valeurs réelles du système Fe-Cr mais sur le système du fer-α. Les potentiels de longue portée sont mis en équation de la façon suivante,

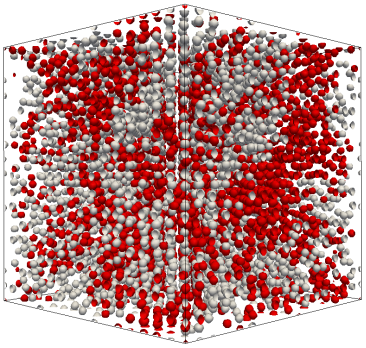
$$V^{lr}_{AA}(k) \;=\; V^{lr}_{BB}(k) \;=\; \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{2\,\sigma^2}\right) \tag{4.1.3}$$

où k_0 est la distance du premier voisin dans l'espace de Fourier, déjà définie dans les chapitres précédents. Ici, on fixe $\sigma = 0.1$. Pour cette première application, on choisit un paramètre de maille $a = 8\Delta x$ et $\Delta x = 1$ afin d'avoir un maximum d'atomes avec des tailles de boites de simulation raisonnables. Les paramètres utilisés dans le potentiel de courte portée sont $R = 3$, $\Delta R = 0.51$ et $\xi = 2$. Les concentrations moyennes des fratons sont $\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_B = 0.04$. L'état initial pour ces simulations correspond à un réseau cubique centré où les atomes A et B occupent les sites du réseau avec la même probabilité. Cet état correspond à l'état complètement désordonné d'un système binaire $A - B$. La résolution des équations cinétiques 2.5.14 et 2.5.14 permet de calculer la cinétique de la décomposition spinodale. La figure 4.4 présente le système à l'état initial et au temps $t = 10^6$. Pour cette première simulation, les dimensions de la boite de simulation sont de $(128\Delta x)^3$. Sur les figures 4.4a et 4.4b, les atomes gris et rouges représentent respectivement les composants A et B. Pour vérifier que la structure cristallographique dans la boite de simulation est bien cubique centrée, l'intensité $I(k) = \rho(k)\,\rho^*(k)$ est calculée. La figure 4.4c montre l'intensité calculée en trois dimensions. Celle-ci représente parfaitement l'intensité d'une structure cubique centrée.

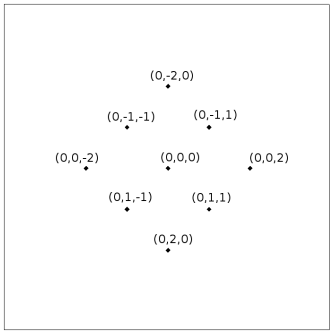
Au cours de leur utilisation, les métaux peuvent être soumis à des contraintes mécaniques extérieures. La question qui peut se poser est donc : quelle est l'influence de contraintes extérieures sur la décomposition spinodale ?



(a) $t = 0$.



(b) $t = 5 \cdot 10^5$.



(c)

Figure 4.4 – *(a) Etat initial de la simulation, les sites cristallins sont occupés par 50% d'atomes A (en gris) et 50% d'atomes B (en rouge). (b) Evolution microstructurale du système $A - B$. (c) diffraction de la configuration présenté à l'image (b) pour un plan (100).*

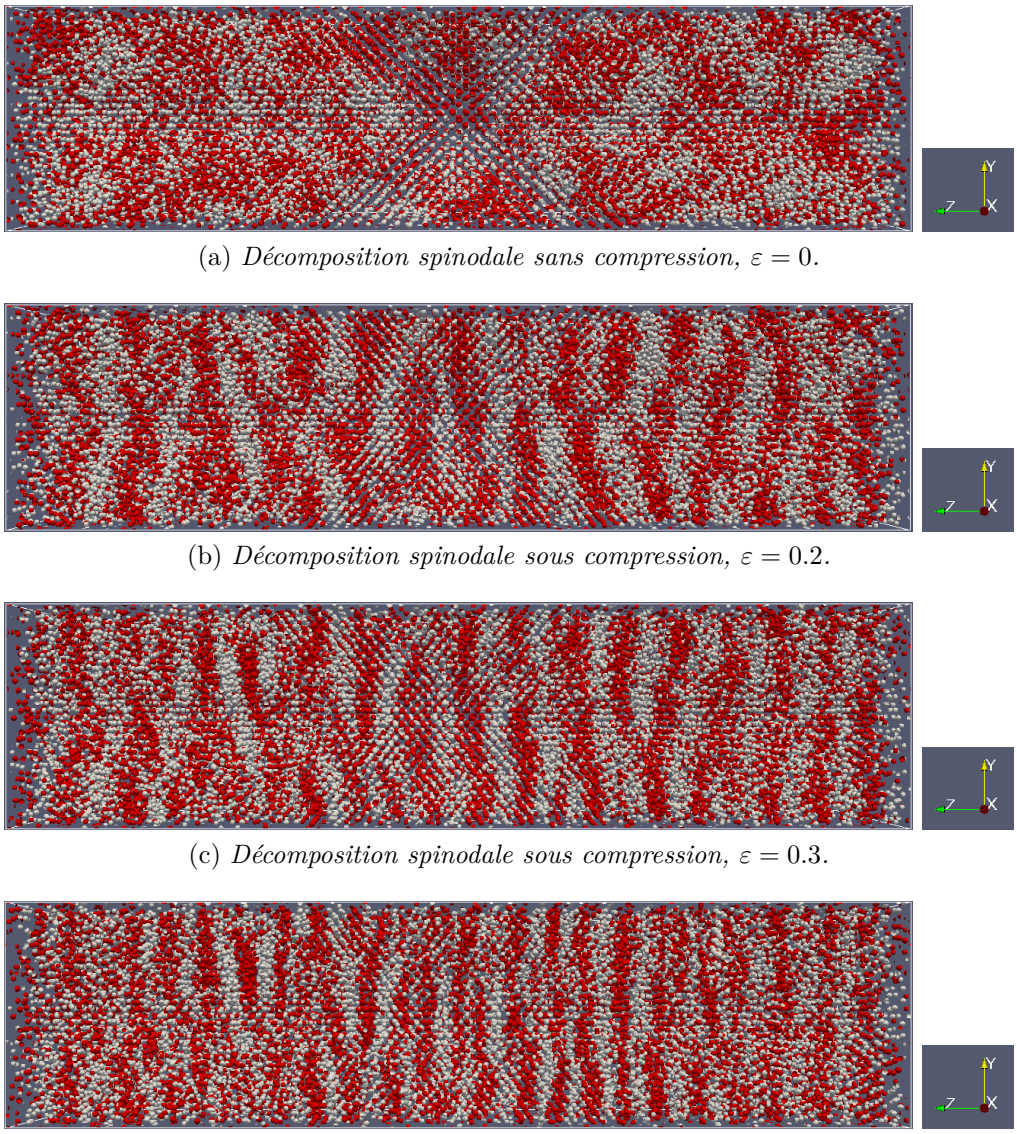
4.1.3 Décomposition spinodale sous compression

Au chapitre 3, nous avons défini le potentiel d'interaction permettant de modéliser des contraintes sur la structure des JG. Ici, les contraintes de compression seront appliquées sur le système au cours de la décomposition spinodale.

Pour décrire la compression sur un système, les deux potentiels de longues portées $V_{AA}^{lr}(k)$ et $V_{BB}^{lr}(k)$ ont été modifiés en fonction du coefficient de compression ε. Comme nos potentiels n'ont pas été paramétrés sur les constantes élastiques du système Fe-Cr, ce coefficient ε peut être sous-estimé ou sur-estimé comparé aux unités réelles. La compression est uniaxiale suivant l'axe $\vec{z}$ ainsi le vecteur d'onde de la structure sous compression $\vec{k'}$ aura donc pour composante $\begin{pmatrix} k_x & k_y & k_z/(1+\varepsilon) \end{pmatrix}$. Le potentiel $V_{AB}(k)$ restera inchangé dans les simulations suivantes. La discrétisation Δx de notre système correspond

à $2.87/8 = 0.36$Å car le paramètre de maille est $a = 8\Delta x$.

La figure 4.5 représente l'évolution du système binaire AB pour ε valant 0, 0.2, 0.3 et 0.4. La taille de la boite de simulation est $128\Delta x \cdot 128\Delta x \cdot 512\Delta x$. Nous constatons que les phases riches en A ou B forment des plaquettes, perpendiculaires à l'axe de compression $\vec{z}$. De plus, la largeur de ces plaquettes diminue lorsque la compression augmente.



(a) *Décomposition spinodale sans compression,* $\varepsilon = 0$.

(b) *Décomposition spinodale sous compression,* $\varepsilon = 0.2$.

(c) *Décomposition spinodale sous compression,* $\varepsilon = 0.3$.

(d) *Décomposition spinodale sous compression,* $\varepsilon = 0.4$.

FIGURE 4.5 – *Décomposition spinodale sous compression en fonction de* ε *au temps réduit* $t = 10^5$ *(vue 3D). La compression est dans la direction* $\vec{z}$.

Ce résultat est en parfait accord avec des expériences réalisées en sonde atomique tomographique sur des aciers duplex [113]. En effet, ces auteurs ont étudié la séparation

de phases et le regroupement des éléments d'alliage dans la phase ferritique d'aciers duplex, sous contraintes à 325°C, à l'aide de la sonde atomique tomographique (la valeur des contraintes n'a pas été spécifiée). Ils ont ainsi identifié le rôle de la composition chimique et l'effet des contraintes sur la cinétique de séparation de phase pour trois aciers duplex différents. Les résultats de sonde atomique tomographique présentant la cartographie des atomes de chrome après différents vieillissements sont exposés à la figure 4.6. Les différentes conditions de vieillissement sont : (a) sans vieillissement, (b) vieilli sans contraintes, (c) vieilli avec de faibles contraintes et (d) vieilli sous fortes contraintes. Sur cette figure 4.6, l'apparition de plaquettes riches en chrome, perpendiculaires à la direction de chargement, est clairement visible. Les auteurs n'ont cependant pas pris position sur les différents rôles entre les contraintes externes (dues au chargement) ou internes (dues au contraintes résiduelles) qui permettraient d'expliquer l'apparition de ces plaquettes.

Une première étude assez simple à mettre en œuvre est de regarder l'évolution de la longueur d'onde de concentration à travers la boite de simulation. La figure 4.7 présente les profils de concentration de l'élément B (dessiné en rouge) pour les états présentés à la figure 4.5 au temps de simulation réduit $t = 10^5$. Sur ces images, la concentration moyenne initiale vaut $\bar{\rho}_B = 0.04$ est est dessinée en pointillée. La concentration citée ici correspond à la concentration en fraton B qui est proportionnelle la concentration atomique. L'amplitude maximale de la variation de concentration est similaire pour toutes les valeurs de compression ε et vaut environ $\rho_B^{max} = 0.055$.
Avec ces informations, nous pouvons calculer la distance moyenne entre les plaquettes riches en élément A (ou B). Pour réaliser ce calcul, la boite de simulation est découpée en tranches de largeur Δz, perpendiculaires à l'axe $\vec{z}$. Ensuite, la concentration moyenne est calculée dans chaque tranche. Pour une tranche, elle vaut

$$\bar{\rho}_B = \frac{1}{n_x\, n_y\, \Delta z} \sum_{r \in \text{ tranche}} \rho(r) \tag{4.1.4}$$

Ici, la largeur des tranches est $\Delta z = 8\Delta x$. La longueur d'onde moyenne est représentée à la figure 4.8. On observe la décroissance de la longueur d'onde lorsque les contraintes ε augmentent. Cependant, il est difficile de conclure sur le comportement linéaire ou non de la fonction $\lambda(\varepsilon)$.

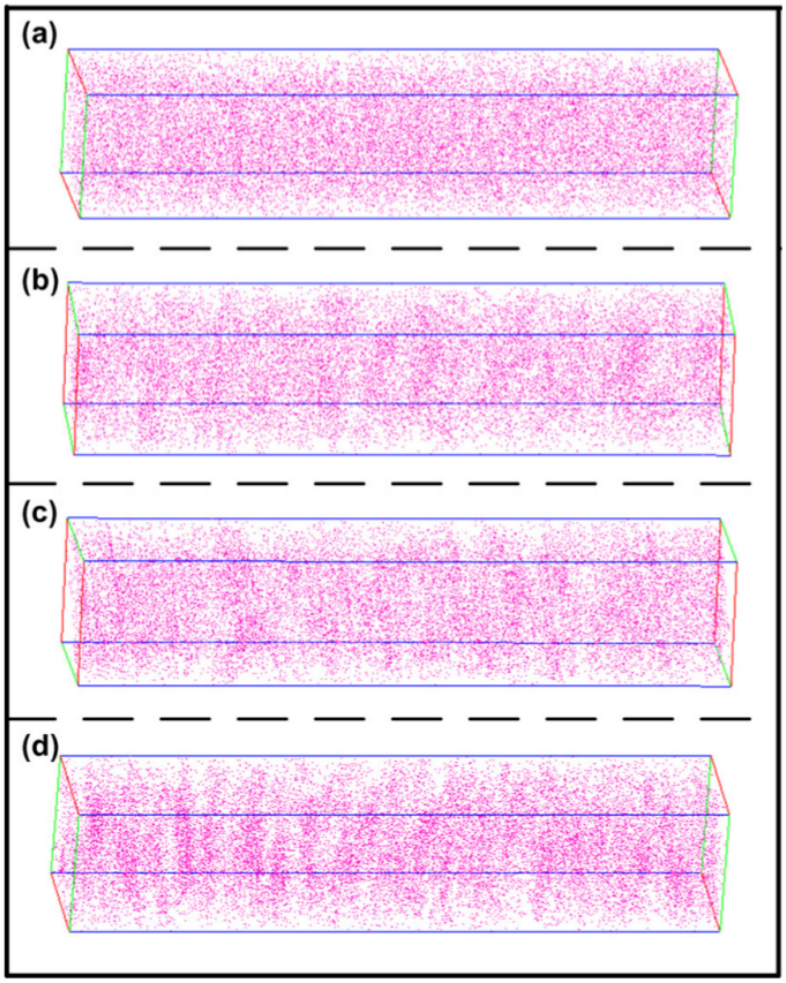
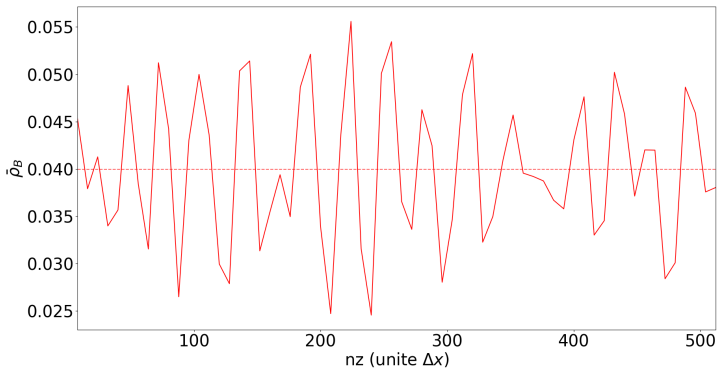


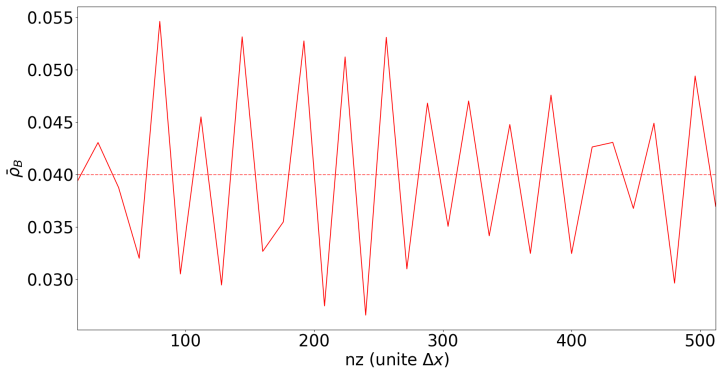
FIGURE 4.6 – *Résultats de sonde atomique tomographique présentant la cartographie des atomes de chrome : (a) sans vieillissement, (b) vieilli à 325°C sans contraintes, (c) vieilli à 325°C avec de faibles contraintes et (d) vieilli à 325°C sous fortes contraintes [113].*

Pour réaliser une étude plus précise, il faudrait dans un premier temps affiner le maillage pour pouvoir utiliser des coefficients ε intermédiaires. Egalement, il serait plus judicieux d'étudier la fonction de corrélation du système. Cette étude sera réalisée dans la thèse de Alexander Dahlström qui travaille actuellement en cotutelle entre le laboratoire du Groupe de Physique de Matériaux à Saint Etienne du Rouvray (France) et le laboratoire KTH Royal Institute of Technology de Stockholm (Suède).

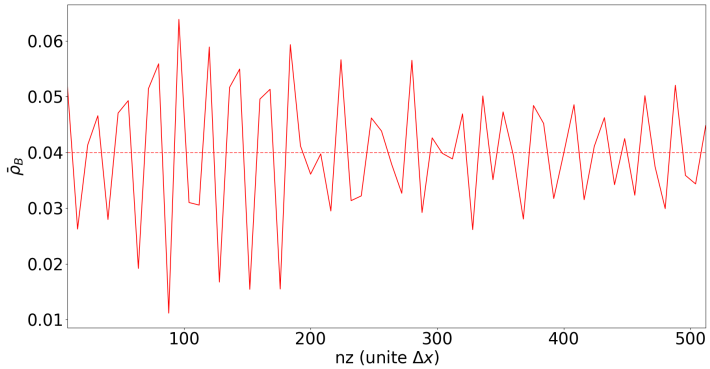
Nous venons de voir que le potentiel $V_{AB}(k)$ choisi permettait de décrire la séparation de phase. Dans la section suivante, nous allons utiliser ce potentiel pour décrire le



(a) $\varepsilon = 0.2$



(b) $\varepsilon = 0.3$



(c) $\varepsilon = 0.4$

Figure 4.7 – *Profil de concentration en éléments B calculé dans des tranches de taille $\Delta z = 8\Delta x$ au temps réduit $t = 10^5$. La concentration moyenne initale $\bar{\rho}_B^0$ est tracée en pointillée.*

phénomène de ségrégation aux JG.

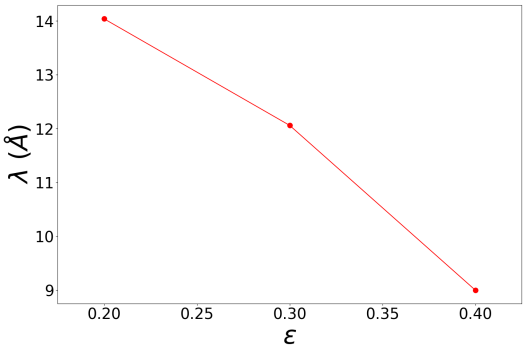


FIGURE 4.8 – *Longueur d'onde moyenne de la décomposition spinodale sous contraintes.*

4.2 Ségrégation d'équilibre au JG

4.2.1 Formulation de l'énergie libre

Dans la suite de ce chapitre, le composant A représente les atomes de fer et constituera la matrice. Le second composant B minoritaire représentera le soluté. Le potentiel d'interaction $V_{AA}(k)$ sera donc associé au potentiel du fer déjà défini dans le chapitre 3. Nous rappelons qu'il est composé du potentiel à courte portée (2.3.1) et du potentiel à longue portée qui reproduit les propriétés élastiques du fer, défini par :

$$V_{AA}^{lr}(k) \;=\; 1 - \frac{k^4}{(k^2 - k_1^2)^2 + k_2^4}. \tag{4.2.1}$$

Le potentiel d'interaction $V_{BB}(k)$ ne sera composé que du potentiel à courte portée, c'est à dire que la taille des atomes sera fixée. Avec l'hypothèse de solution diluée, la concentration des atomes de soluté est faible, c'est pour cela qu'il n'y a pas de périodicité d'imposée avec un potentiel de longue portée. Ainsi, le potentiel d'interaction $V_{BB}(k)$ est donc mis en équation de la façon suivante,

$$V_{BB}(k) \;=\; \lambda^{sr} \frac{V_{BB}^{sr}(k)}{V_{BB,\,max}^{sr} - V_{BB,\,min}^{sr}}. \tag{4.2.2}$$

Le potentiel d'interaction $V_{AB}(k)$ a été présenté au début de ce chapitre et a été est formulé comme suit :

$$V_{AB}(k) \;=\; -\mu \cdot \exp(-k^2/2\sigma^2). \tag{4.2.3}$$

Une fois les potentiels d'interactions fixés, nous pouvons définir la température à partir des fonctions réponses $D_{\alpha\beta}(k, T, \rho_A, \rho_B)$. Au chapitre 2, le lien entre la profondeur de potentiel et la température a été présenté et les fonctions réponses pour un système binaire ont été formulées comme suit,

$$D_{AA}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B) \;=\; V_{AA}(k) \;+\; k_B T \frac{1 - \bar{\rho}_B}{\bar{\rho}_A\,(1 - \bar{\rho}_A - \bar{\rho}_B)} \tag{4.2.4}$$

$$D_{AB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B) \;=\; V_{AB}(k) \;+\; k_B T \frac{1}{1 - \bar{\rho}_A - \bar{\rho}_B} \tag{4.2.5}$$

$$D_{BB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B) \;=\; V_{BB}(k) \;+\; k_B T \frac{1 - \bar{\rho}_A}{\bar{\rho}_B\,(1 - \bar{\rho}_A - \bar{\rho}_B)}. \tag{4.2.6}$$

Lorsque la concentration moyenne $\bar{\rho}_A$ est très différente de la concentration moyenne $\bar{\rho}_B$, avec $\bar{\rho}_A \gg \bar{\rho}_B$, pour une température fixée, c'est à dire pour une profondeur de la

fonction D_{AA}, la fonction réponse $D_{AA}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B)$ est bien positionnée et paramétrée, alors la fonction réponse $D_{BB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B)$ devient très positive car $\bar{\rho}_A \gg \bar{\rho}_B$. Ainsi la phase B reste homogène. Autrement dit, la température ressentie pour le composant A n'est pas la même que la température ressentie par le composant B. Pour résoudre ce problème, nous avons introduit trois coefficients afin que les trois fonctions réponses aient le même minimum. Cela signifie que la température ressentie par les composants A et B doit être la même. En connaissant la profondeur du minimum désiré, trois coefficients α, β et γ sont introduits de telle sorte que

$$D_{AA}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B) = V_{AA}(k) + k_B T \frac{1 - \bar{\rho}_B}{\bar{\rho}_A (1 - \bar{\rho}_A - \bar{\rho}_B)} \alpha \tag{4.2.7}$$

$$D_{AB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B) = V_{AB}(k) + k_B T \frac{1}{1 - \bar{\rho}_A - \bar{\rho}_B} \gamma \tag{4.2.8}$$

$$D_{BB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B) = V_{BB}(k) + k_B T \frac{1 - \bar{\rho}_A}{\bar{\rho}_B (1 - \bar{\rho}_A - \bar{\rho}_B)} \beta \tag{4.2.9}$$

et $\min\Big[D_{AA}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B)\Big] = \min\Big[D_{AB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B)\Big] = \min\Big[D_{BB}(k, T, \bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B)\Big]$.

Suite à l'introduction de ces coefficients, l'énergie libre totale est modifiée de la façon suivante

$$\begin{aligned} F[\rho_A, \rho_B](r, t) = & \frac{1}{2} \sum_{i,j \in \{A,B\}} \sum_{r,r'} V_{ij}(r - r')\, \rho_i(r, t)\, \rho_j(r', t) \\ & + k_B T \sum_r \Big[\alpha\, \rho_A(r, t) \ln \rho_A(r, t) + \beta\, \rho_B(r, t) \ln \rho_B(r, t) \\ & + \gamma \Big(1 - \rho_A(r, t) - \rho_B(r, t)\Big) \ln \Big(1 - \rho_A(r, t) - \rho_B(r, t)\Big)\Big] \end{aligned} \tag{4.2.10}$$

Cette formulation de l'énergie libre sera utilisée pour étudier la ségrégation aux JG.

4.2.2 Présentation globale du phénomène de ségrégation dans le modèle des quasi-particules

Le but de cette partie est de modéliser le phénomène de ségrégation d'atomes de soluté aux JG dans le fer-α. Plus particulièrement, les atomes de soluté seront les atomes de phosphore. Comme il a été indiqué dans le chapitre 1, la ségrégation du phosphore aux JG dans un alliage de fer diminue ses propriétés mécaniques (en particulier il augmente la fragilisation intergranulaire). Les atomes de phosphore ont une position substitutionnelle dans la matrice, en revanche, leurs positions aux JG peuvent être interstitielles [114, 115].

Ici, le rayon des atomes du composant B sera fixé sur le rayon atomique du phosphore c'est pourquoi seules les propriétés élastiques liées aux atomes de phosphore seront modélisées. L'étude de la ségrégation du phosphore sera faite dans des JG de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$. Pour cela, les structures des JG ont tout d'abords été modélisées et ensuite, des atomes de soluté ont été introduits en position substitutionnelle. Pour cela, une probabilité de présence de 10% pour les atomes de soluté est mise sur tous les sites de la structure cubique centrée composant la matrice et les JG. Cela engendre une diminution de la probabilité de présence des atomes de fer sur ces sites, c.à.d. une diminution de la concentration moyenne en fraton A. Cette diminution étant suffisamment faible pour que la structure des grains et JG reste inchangée.

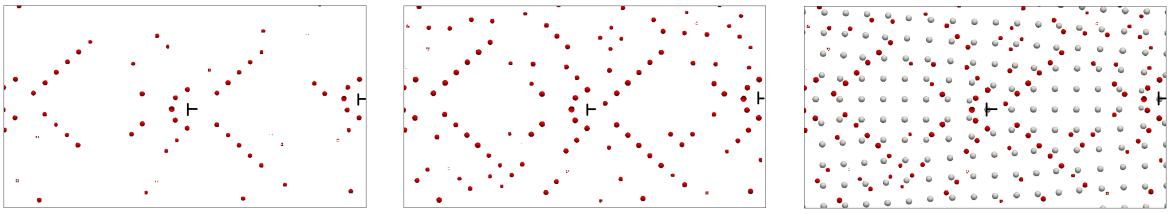
Examinons maintenant plus particulièrement la structure des atomes ségrégés aux JG.

4.2.3 Ségrégation sur des JG de faibles désorientations

La première étude de ségrégation aux JG sera faite sur un JG de faible désorientation, de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle $\theta = 7.15°$. Pour cet angle de désorientation, la structure du JG est composée d'un mur de dislocations coins.

Dans la suite, seule la différence entre les rayons atomiques des composants A et B est prise en compte. Le rayon atomique du phosphore vaut $100pm$ et le rayon atomique du fer vaut $140pm$. Au chapitre 3, nous avons vu que le paramètre de maille du fer dans nos simulations était décrit par le paramètre $a^{fer} = 16\Delta x$. En supposant que les atomes de phosphore respectent une structure cubique centrée, on peut déterminer la taille du paramètre de maille équivalent. Il vaut : $a_B \equiv a^{\mathrm{P}} = 11\Delta x \simeq 1.98$Å. Les paramètres composant le potentiel de courte portée sont calculés pour une structure CC et sont fixés à $R_B = 4.16\Delta x$, $\Delta R = 0.6\Delta x$ et $\xi = 3$. Ces paramètres permettent d'avoir un rayon atomique pour le phosphore proche de 100pm.
La figure 3.8 du chapitre 3 présente la vue détaillée sur une dislocation coin d'un JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle $\theta = 7.15°$ ayant pour vecteur de Burger [010]. La ségrégation du phosphore à ce JG est représentée à la figure 4.9. Les atomes rouges représentent les atomes de phosphore et les atomes gris représentent les atomes de fer. Les figures 4.9a et 4.9b présentent la vue projetée sur un plan (100) des atomes de phosphore seuls, pour deux pas de temps t différents. La figure 4.9c présente une projection 2D du système complet, c.à.d. avec les atomes de fer et de phosphore. Sur toutes ses images, deux dislocations sont présentes (symbolisées par « $\vdash$ »). Grâce aux figures 4.9a et 4.9b, il est d'ores et déjà possible de remarquer un motif particulier pour la ségrégation des atomes de phosphore près de la dislocation. Pour expliquer ces structures périodiques des atomes ségrégés, nous

allons faire appel aux atmosphères de Cottrell. En 1949, Cottrell et Bilby ont introduit le concept d'« atmosphère » pour décrire le nuage d'impuretés qui décore une dislocation [116]. Leur travail vise à expliquer le rôle des impuretés dans la déformation plastique des alliages. Les atmosphères de Cottrell ont été particulièrement utilisées pour décrire le comportement des atomes interstitiels de carbone autour de dislocations dans le fer [117]. En effet, le carbone est connu pour épingler les dislocations, ce qui réduit la plasticité des aciers [118]. Les atmosphères de Cottrell ont été mises en évidence expérimentalement pour la première fois, en trois dimensions, dans un alliage de fer-aluminium dopé au bore grâce à la sonde atomique en 1999 [119] .

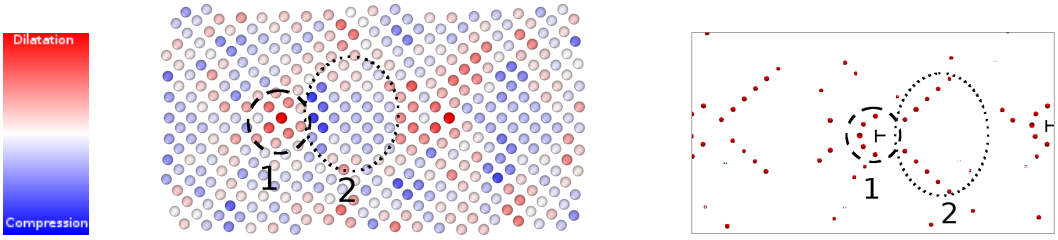


(a) $t = 1 \cdot 10^5$. *Atomes de P seuls.*

(b) $t = 2 \cdot 10^5$. *Atomes de P seuls.*

(c) $t = 2 \cdot 10^5$. *Vue total avec les dislocations (un unique plan atomique est présenté).*

FIGURE 4.9 – *Ségrégation d'atomes de phosphore (en rouge) autour de dislocations d'un JG de flexion (atomes gris) d'axe* $\langle 100 \rangle$ *et d'angle* $\theta = 7.15°$. *Projection 2D sur un plan* (100).



(a) *Champ élastique*

(b) $dt = 1 \cdot 10^5$. *Atomes de P seuls.*

FIGURE 4.10 – *Champ élastique d'un sous JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *et d'angle* $\theta = 7.15°$. *Les atomes rouges et bleus représentent respectivement les zones sous dilatation et compression.*

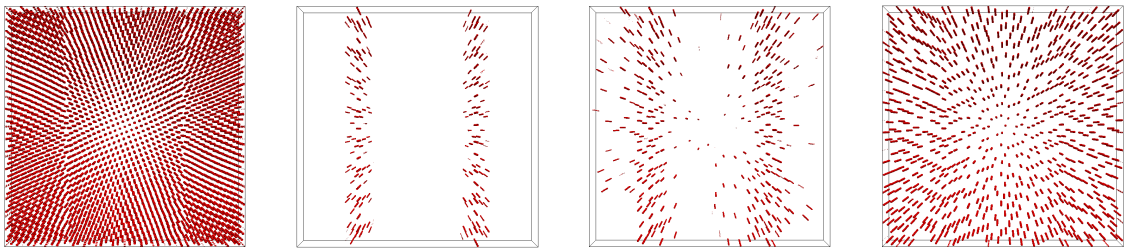
Les atmosphères de Cottrell sont directement liées au champ élastique créé par les dislocations, c'est pourquoi la figure 4.10a présente le champ élastique du sous JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle $\theta = 7.15°$. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il est

calculé à partir de la position (xyz) des atomes. Ensuite, à chaque atome est associée une cellule de Voronoï. Sur la figure 4.10a, les atomes rouges et bleus représentent respectivement les zones en dilatation et en compression. Deux zones distinctes sont identifiables. La zone en dilatation est entourée de tirets et est notée 1. La zone de compression est entourée de pointillés et est notée 2. Les zones équivalentes sont tracées sur la figure 4.10b où seuls les atomes de P sont présents. On peut ainsi conclure de cette étude qu'une partie des atomes de P ségrège au cœur de la zone sous dilatation (zone 1) et qu'une autre partie ségrègent à la frontière entre la zone sous compression (zone 2) et la zone « 3 »(partie complémentaire à la zone 1 et 2). Il n'y a pas d'atomes de P qui ségrègent dans la zone sous compression. Dans nos simulations, les atomes de phosphore ségrègent en des positions interstitielles, entre deux plans (100). Leur position est liée au champ élastique local créé par la dislocation. Ils peuvent donc être assimilés à une atmosphère de Cottrell [118].

4.2.4 Ségrégation sur des JG de fortes désorientations

La figure 4.11 présentent l'évolution des atomes de solutés pour plusieurs temps de simulation pour un JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle 46.40°. Pour chaque étape, la valeur des isocontours représentant la probabilité de présence des atomes tel que $\rho_B = constante$ est spécifiée. La figure 4.11a présente l'état initial du système. Les probabilités de présence des atomes B coïncident avec les atomes formant les grains et JG, ce qui correspond à l'hypothèse de position substitutionnelle des atomes de soluté. Ensuite, lorsque le système évolue, les atomes de soluté ségrègent aux JG. Les figures 4.11b et 4.11c représentent les atomes de soluté seuls pour deux pas de temps différents, $t = 10^5$ et $t = 2 \cdot 10^5$. On remarque très nettement un enrichissement d'atomes de soluté aux JG. La concentration moyenne en fratons A, qui représente les atomes de fer, a été déterminée grâce à la minimisation de l'énergie libre. Sa valeur, présentée au chapitre 3, vaut $\bar{\rho}_A = 0.105$. La concentration moyenne en fraton B, représentant le soluté, est fixée à $\bar{\rho}_B = 0.02$. Le choix de cette concentration résulte de deux faits. Le premier vient de l'hypothèse de solution diluée, c'est à dire que la concentration du soluté doit être nettement inférieure à la concentration de la matrice. Le deuxième point important vient du modèle et de sa programmation. Lorsque l'on diminue la concentration moyenne, il faut également diminuer le pas de temps dt sinon la résolution des équations cinétiques diverge. Il faut donc trouver un bon compromis entre le choix de la concentration moyenne et le temps de calcul des simulations. La figure 4.11d présente l'état final des simulations pour les atomes de phosphore seuls. On constate la présence dans les grains d'un grand nombre d'atomes de phosphore, qui est du au choix de la concentration moyenne $\bar{\rho}_B$. Il est bon de

souligner que ces atomes présents dans les grains n'influencent pas les atomes ayant déjà ségrégés aux JG.



(a) *Etat initial. Isocontour* $\rho_B = 0.05$.

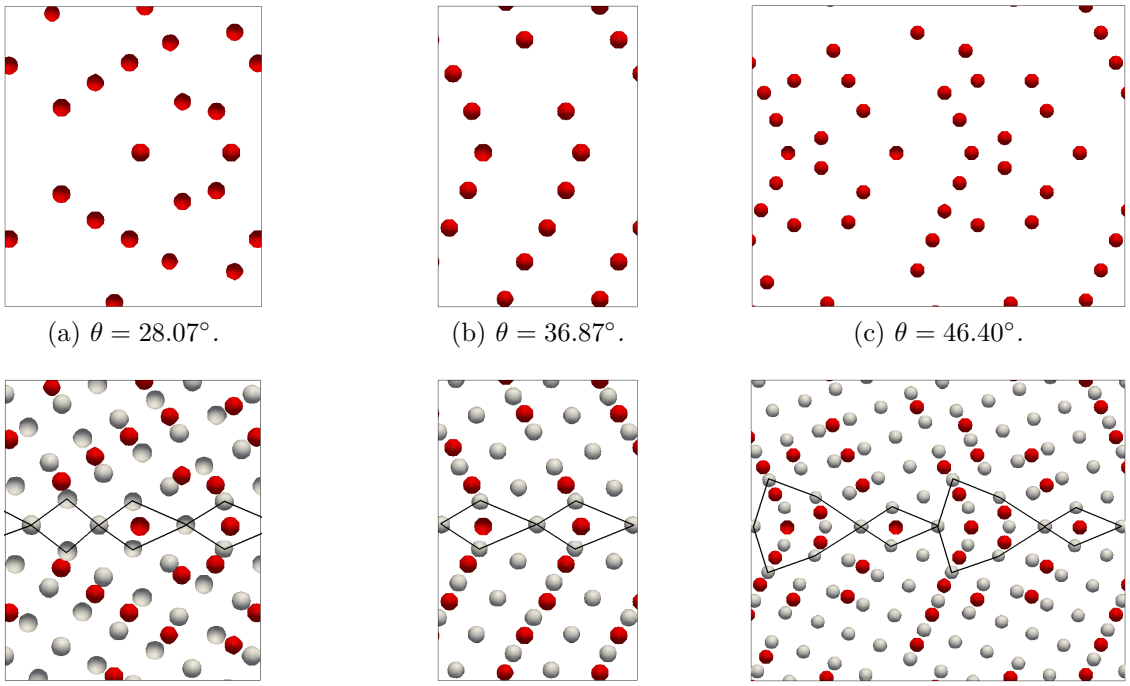
(b) $t = 10^5$. *Isocontour* $\rho_B = 0.8$.

(c) $t = 2 \cdot 10^5$. *Isocontour* $\rho_B = 0.8$.

(d) *Etat final. Isocontour* $\rho_B = 0.8$.

FIGURE 4.11 – *JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *et d'angle* 46.40°. *2nd composant seul.*

Les JG de fortes désorientations ($\theta > 15°$) ont des énergies et des structures atomiques différentes pour différents angles de désorientation et ont fait l'objet de l'étude du chapitre 3. Nous n'étudierons dans la suite, que la ségrégation aux JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$.
La structure atomique des JG peut être décrite à l'aide d'unités structurales nommées par exemple A, B ou C. La figure 4.12 représente la ségrégation du phosphore aux JG d'angles de désorientation 28.07°, 36.87° et 46.40° qui sont composés respectivement des unités structurales $|B.BA|$, $|B.B|$ et $|BC.BC|$. Pour des raisons de lisibilité, les deux plans $\langle 100 \rangle$ successifs formant le JG ne sont pas différenciés. Néanmoins, les unités structurales sont dessinées en guise de repère. Comme précédemment, les atomes rouges représentent le phosphore et les atomes gris le fer sur une projection 2D. Les figures 4.12a, 4.12b et 4.12c montrent les atomes de phosphore seuls et les figures 4.12d, 4.12e et 4.12f présentent le système complet composé des atomes de phosphore et de fer. Ce résultat n'est pas visible sur ces projections 2D mais les atomes de phosphore sont situés entre les plans atomiques du fer. Un premier constat de cette étude met en évidence l'apparition très claire de motifs périodiques pour les atomes ségrégés le long du JG. De plus, les positions préférentielles de ces sites ségrégés varient en fonction de l'angle de désorientation. Enfin, la quantité d'atomes ségrégés aux JG semble différente pour ces trois orientations. Pour démontrer et quantifier ce dernier point, le calcul d'un profil de concentration est nécessaire pour différentes désorientations et fera l'objet de la prochaine sous-partie.
La position des atomes de phosphore dans le JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle 36.87° dans fer-α a été obtenue par des calculs de dynamique moléculaire dans la référence [114]



(a) $\theta = 28.07°$. (b) $\theta = 36.87°$. (c) $\theta = 46.40°$.

(d) $\theta = 28.07°$. *Système total.* (e) $\theta = 36.87°$. *Système total.* (f) $\theta = 46.40°$.*Système total.*

FIGURE 4.12 – *Projection 2D de la ségrégation du phosphore aux JG* $\langle 100 \rangle$ *d'angles respectifs* 28.07°, 36.87° *et* 46.40°. *(a), (b) et (c) les atomes de P sont représentés seuls. (d), (e), et (f) les atomes de Fe et P sont présentés ensembles.*

et est représentée à la figure 4.13. Sur cette figure, les atomes de P sont entourés en rouge et l'unité structurale utilisée dans la figure 4.12e est tracée en bleu. Les symboles + et ∘ représentent deux plans atomiques (100) successifs. En comparant la figure 4.13 avec la figure 4.12e (qui représente la ségrégation des atomes de phosphore avec le modèle des quasi-particules), ces deux résultats sont qualitativement en bon accord.

En 2013, A.M. Tahir, R. Janisch et A. Hartmaier ont étudié, à l'aide de calculs ab initio, la ségrégation du carbone dans un alliage de molybdène [120]. Ces auteurs ont ainsi déterminé la position des atomes de carbone dans le JG ayant l'énergie minimale. La figure 4.14 présente leur résultat pour un JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle 36.87°. Les atomes formant le JG sont en bleu et vert (qui correspondent à deux plans atomiques successifs) et les atomes de carbone sont en rouges. L'atome de carbone est situé au centre de l'unité structurale, représentée en traits noirs. La position des atomes de carbone est très similaire à la position des atomes de phosphore, ces deux atomes ayant des rayons atomiques nettement plus petits que le rayon atomique des atomes de fer. Une étude précise quant à la position des atomes de carbone dans les JG avec le modèle des quasi-

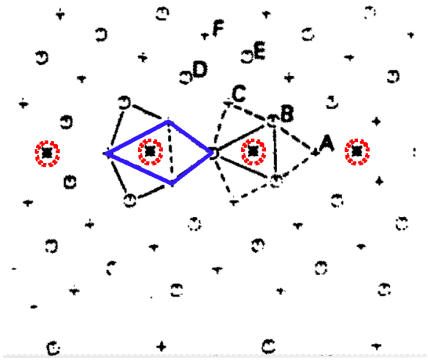


FIGURE 4.13 – *Ségrégation du P sur un JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* 36.87° *de fer-*α*. Résultat obtenu à partir de calculs en dynamique moléculaire [114]. Les atomes de P sont entourés en rouge et l'unité structurale utilisée à la figure 4.12e est tracée en bleu. Les symboles* + *et* ∘ *représentent deux plan atomiques* (100) *successifs.*

particules n'a pas été réalisée. En revanche, on peut supposer, en première approximation, que la position du carbone est semblable à la position des atomes de phosphore. Cette hypothèse sera utilisée dans le chapitre 5 traitant des polycristaux.

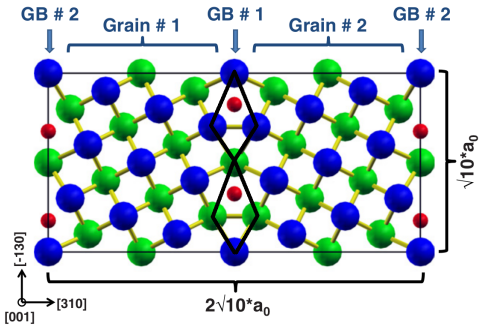
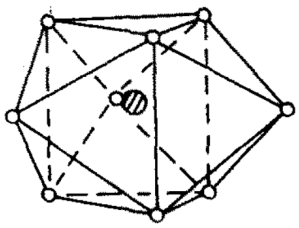


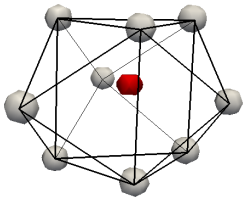
FIGURE 4.14 – *Ségrégation du C sur un JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* 36.87° *de molybdène. Résultat obtenu à partir de calcul ab-initio [120]. Les atomes bleus et verts correspondent à deux plans atomiques* (100) *successifs d'atomes de molybdène. Les atomes rouges représentent les atomes de carbone.*

Examinons plus en détail la position de l'atome de phosphore au sein du JG $\Sigma 5(130)$, $\theta = 36.87°$. La figure 4.15b représente, dans une vue en trois dimensions, un polygone formé de 9 atomes de fer et d'un atome de phosphore, obtenu à partir des unités structurales du JG $\Sigma 5(130)$, $\theta = 36.87°$. Les atomes de fer sont répartis sur trois plans atomiques successifs et sont représentés en gris. En rouge, l'atome de phosphore est en position interstitielle, dans le deuxième plan atomique. Des calculs en dynamique moléculaire ont prédit une structure

d'équilibre des atomes de phosphore ségrégés dans le même JG $\Sigma5(130)$, $\theta = 36.87°$ [114]. Il a été démontré que le phosphore ségrège en position interstitielle au JG. L'atome de phosphore, mis en relation avec ses premiers voisins, forme un polygone de composition Fe_9P. Cette structure est présentée à la figure 4.15a. On constate un bon accord entre la configuration de l'atome de phosphore dans le cluster Fe_9P, obtenu avec le modèle des quasi-particules, et les calculs de dynamique moléculaire.



(a) *Configuration atomique en 3D du cluster Fe_9P obtenu par dynamique moléculaire [114].*

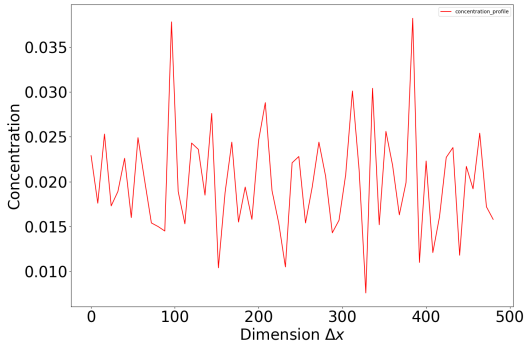


(b) *Configuration atomique du cluster Fe_9P avec le modèle des quasi-particules. L'atome de P est en rouge.*

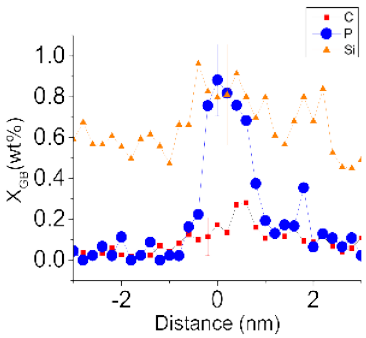
FIGURE 4.15 – *Configuration atomique de la ségrégation du P au JG $\Sigma5(130)$, $\theta = 36.87°$. Comparaison entre des calculs de dynamique moléculaire [114] et le modèle des quasi-particules.*

4.2.5 Profil de concentration

A partir de nos résultats de simulation, nous pouvons tracer un profil de concentration, en phosphore, à travers la boite de simulation. Pour cela, nous découpons notre boite de simulation en plusieurs blocs et nous calculons la concentration moyenne en fratons de phosphore dans chaque bloc. Le profil de concentration obtenu est donc perpendiculaire à la surface du JG. La figure 4.16 présente le profil de concentration à l'état final d'un JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle $\theta = 46.40°$. Les positions des deux JG dans la boite de simulation sont situées à environ $100\Delta x$ et $380\Delta x$. On remarque, sur le profil de concentration, une forte augmentation de la concentration moyenne en phosphore aux JG. La concentration maximale vaut 0.037, la concentration moyenne dans les grains est de 0.02. Cela correspond ainsi à un enrichissement d'un facteur 2 environ. Les fluctuations au cœur des grains sont simplement dues à la valeur importante de la concentration moyenne $\bar{\rho}_B$. Pour comparaison, un profil de concentration expérimental, obtenu à partir de la sonde atomique tomographique, d'un acier Fe-0.5Si-0.02P recuit à $650°C$ pendant 2h, est représenté à la figure 4.16b. On note un fort enrichissement du phosphore au JG.



(a) *Profil de concentration en P d'un JG* ⟨100⟩ *d'angle* 46.40°.



(b) *Profil de concentration expérimental de C, P et Si dans un acier Fe-0.5Si-0.02P wt% recuit à 650°C pendant 2h. (A. Akhatova, F. Cuvilly (GPM)).*

FIGURE 4.16 – *Profil de concentration en P simulé (a) et expérimental (sonde atomique) (b).*

A partir du profil de concentration, la concentration moyenne maximale dans la boite de simulation est déterminée. En effectuant ce calcul pour plusieurs désorientations, nous pouvons en déduire l'énergie de ségrégation.

4.2.6 Energie de ségrégation du phosphore

Au premier chapitre, il a été rappelé que le phénomène de ségrégation était en lien avec l'énergie des JG. Autrement dit, un JG de haute énergie devrait être le siège d'une forte ségrégation [34] (c.f. figure 1.11 du chapitre 1). Pour vérifier que le modèle des quasi-particules reproduit bien cette tendance, nous avons pris en considération le facteur d'enrichissement au JG noté β, qui est défini comme dans la théorie de Mc Lean par

$$\beta = \frac{\text{concentration au JG}}{\text{concentration dans la matrice}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^{JG}}{RT}\right) \tag{4.2.11}$$

La concentration dans le cœur des grains est choisie égale à la concentration moyenne $\bar{\rho}_B = 0.02$. La concentration au JG est déterminée grâce au profil de concentration. La figure 4.17 présente l'évolution du facteur d'enrichissement β en fonction de l'angle de désorientation θ sur le graphique (a) et l'évolution de l'énergie de ségrégation en fonction de l'angle θ sur le graphique (b).

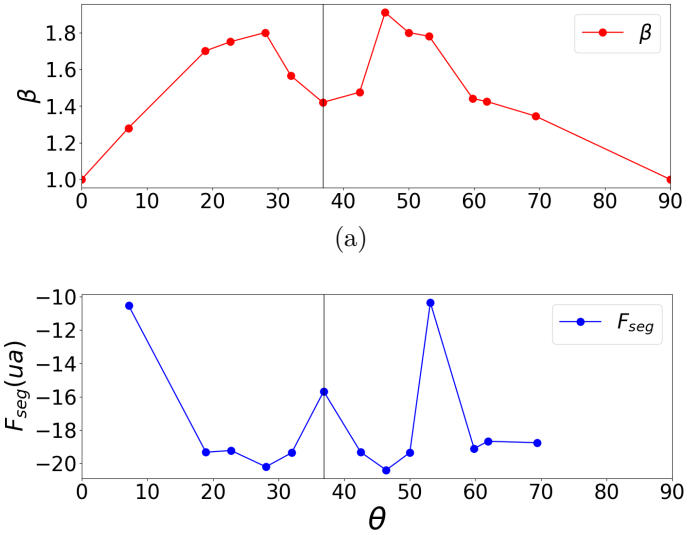


FIGURE 4.17 – *Evolution du facteur d'enrichissement β et de l'énergie de ségrégation F_{seg} en fonction de l'angle de désorientation θ.*

En étudiant en premier lieu la courbe présentée la figure 4.17a, on observe un minimum d'enrichissement pour le JG $\Sigma5(130)$, $\theta = 36.87°$. Au chapitre trois, l'énergie des JG a été présentée (figure 3.12). Des calculs de statique moléculaire [6] confirment un minimum d'énergie pour le JG $\Sigma5(130)$, $\theta = 36.87°$. Nous avons pu ainsi expliquer, avec la présence d'atomes ayant une faible probabilité de présence aux JG, pourquoi le modèle des quasi-particules prédit un maximum d'énergie. L'existence d'atomes ayant une faible probabilité de présence au JG n'interfère pas avec le phénomène de ségrégation. Les atomes de phosphore ayant pour leur part une grande probabilité de présence se trouvent sur les mêmes sites aux JG. Le minimum d'enrichissement au JG $\Sigma5(130)$, $\theta = 36.87°$ correspond bien au fait que son énergie E^{JG} doit être minimale.
Analysons maintenant la courbe de la figure 4.17b. L'énergie de ségrégation est calculée comme la différence d'énergie entre l'état initial où les atomes ont été distribués aléatoirement sur les sites du fer et l'état final où les atomes de phosphore ont ségrégé. Ici, on distingue clairement trois maxima, pour $\theta = 7.15°$, $\theta = 36.87°$ et $\theta = 53.13°$ où chaque maximum correspond à une énergie de ségrégation faible. Plus l'énergie de ségrégation est faible, moins les atomes vont avoir tendance à ségréger. Par conséquent, la ségrégation à ces trois JG devrait être faible. Comparons ces résultats avec la figure 4.18 qui représente l'évolution de l'énergie de ségrégation du phosphore dans alliage de fer pour des JG sy-

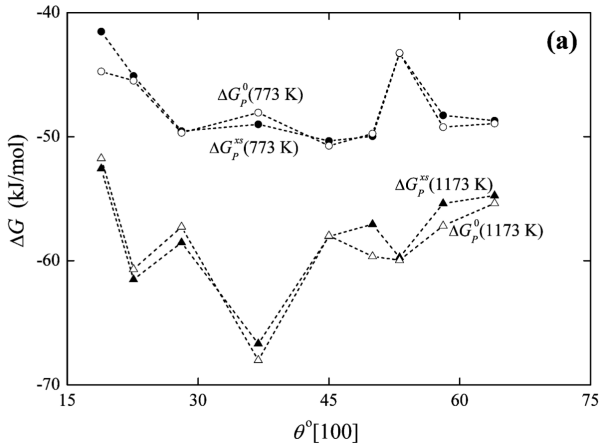


FIGURE 4.18 – *Evolution de l'énergie de ségrégation ΔG en fonction de l'angle de désorientation θ pour des JG sym. de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ pour un alliage Fe-3.55at.% Si - 0.0089 at. % P - 0.014 at.% C, d'après [19].*

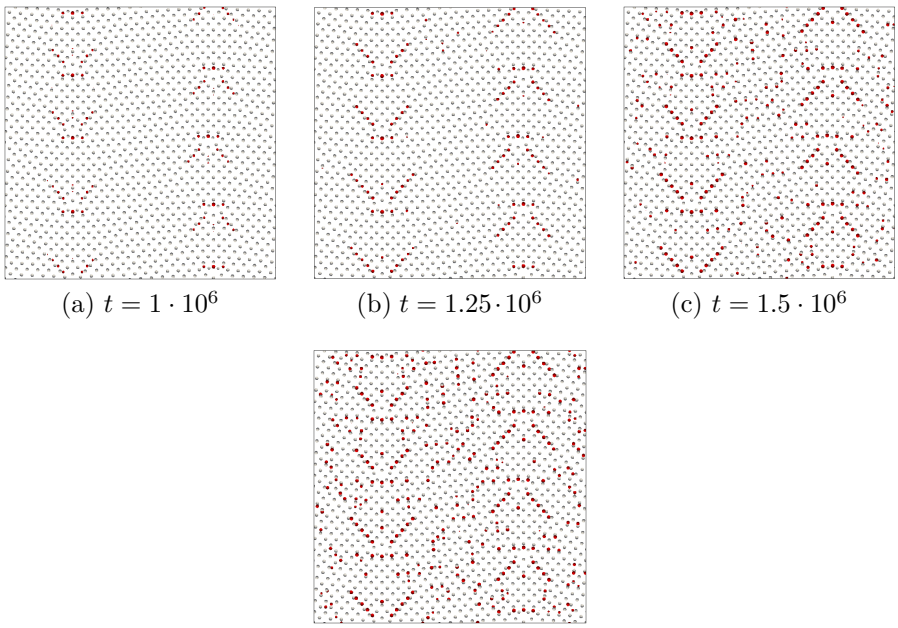
métriques de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ en fonction de l'angle de désorientation θ [19]. Sur cette figure, ΔG_P^0 fait référence à l'énergie de ségrégation dans un système idéal, c.à.d. avec l'hypothèse de solution diluée et qui ne dépend pas de la concentration en soluté, ΔG_P^{xs} fait référence à l'énergie de ségrégation réelle. Sur ce graphique, à $773K$, trois maxima dans l'énergie de ségrégation sont clairement identifiés, pour les angles $\theta \simeq 17°$, $\theta = 36.87°$ et $\theta = 53.13°$. Pour la température plus haute, $1173K$, la température de compensation est dépassée (représentée au chapitre 1 à la figure 1.12). C'est pourquoi un changement de comportement est à noter sur l'énergie de ségrégation du phosphore. En conclusion, nos résultats de simulation concernant l'évolution de l'énergie de ségrégation du phosphore en fonction de l'angle de désorientation θ sont en accord avec les résultats expérimentaux présentés à la figure 4.18.

En comparant maintenant directement les deux courbes de la figure 4.17, on remarque que l'hypothèse liant l'énergie de ségrégation est la ségrégation aux JG est correcte. En effet, un faible enrichissement β pour les angles $\theta = 7.15°$ et $\theta = 36.87°$ correspond bien à une haute énergie de ségrégation. Aussi, une énergie de ségrégation basse correspond bien de ce fait à un enrichissement élevé.

4.2.7 Ségrégation d'éléments de rayon atomique $R = 125pm$ et $R = 145pm$

Un autre exemple d'application peut être donné pour la ségrégation d'atomes d'aluminium ou de Germanium. Dans ce cas, le rayon atomique de ces éléments vaut $125pm$. On

a donc $R^P < R^{Al} < R^{Fe}$. Nous supposons que ces atomes respectent une structure CC, de paramètre de maille $a^{Al} = 14\Delta x$ et nous déterminons les paramètres du potentiel de la même manière que pour le phosphore, présenté au début de ce chapitre. La figure 4.19 représente la ségrégation sur un sous JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle $\theta = 7.15°$ pour différents pas de temps de simulation t. Encore une fois, les atomes ségrègent en position interstitielle, respectant la même tendance vis à vis du champ élastique que les atomes de P déjà présentés à la figure 4.10. On peut en conclure une fois encore que les atomes ségrégés forment des atmosphères de Cottrell.



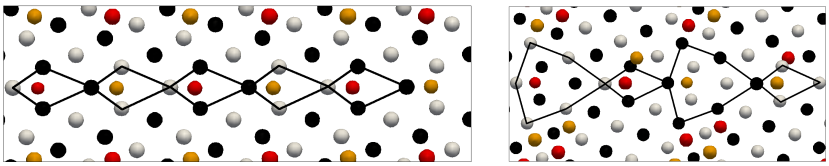
(a) $t = 1 \cdot 10^6$ (b) $t = 1.25 \cdot 10^6$ (c) $t = 1.5 \cdot 10^6$

(d) $t = 1.75 \cdot 10^6$

FIGURE 4.19 – *Ségrégation d'atomes d'Al ou de Ge autour de dislocations d'un sous JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *et d'angle* $\theta = 9.53°$. *Projection 2D sur un plan* $\langle 100 \rangle$.

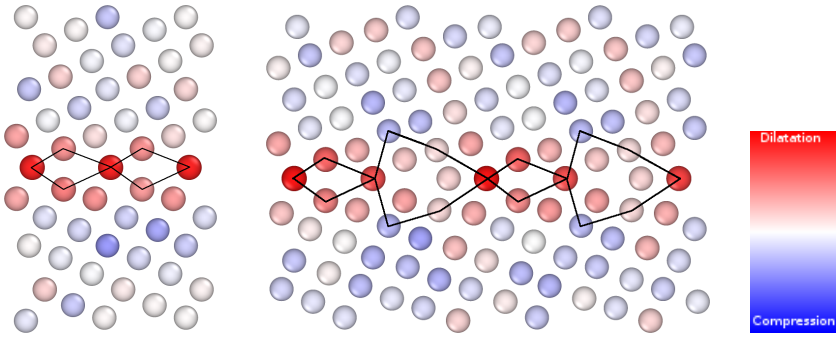
La figure 4.20 représente la ségrégation d'atomes d'Al ou de Ge à deux JG de forte désorientation. Contrairement aux atomes de phosphore, les atomes d'Al ou de Ge sont dans le même plan atomique que les atomes de fer. Ainsi, sur la figure 4.20, deux plans atomiques (100) sont présentés et les atomes en rouge (respectivement orange) dans le même plan que les atomes en noir (respectivement gris). On peut remarquer qu'il y a encore un motif périodique le long du JG pour les atomes ségrégés mais les positions des atomes ségrégés ne sont pas les mêmes qu'à la figure 4.12. En effet, ce phénomène est particulièrement visible sur le JG d'angle $\theta = 46.40°$. Dans le cas des atomes de P, à la

figure 4.12f, cinq atomes de P apparaissaient dans l'unité structurale nommée C. Dans le cas des atomes plus gros d'Al, un seul atome est présent dans cette unité structurale. La ségrégation de ces éléments peut être reliée avec le champ élastique des JG. La figure 4.21 représente le champ élastique des JG pour les angles $\theta = 36.87°$ et $\theta = 46.40°$. Les atomes en bleu et rouge représentent respectivement les zones en compression et les zones en dilatation. Encore une fois, les atomes ségrègent préférentiellement dans les zones sous dilatation.
Pour l'angle de désorientation $\theta = 36.87°$, on observe une zone déplétée en soluté à coté du JG.



(a) $\Sigma 5(310)$, $\theta = 36.87°$, $|B.B|$ (b) $\Sigma 29(730)$, $\theta = 46.40°$, $|BC.BC|$

FIGURE 4.20 – *Ségrégation d'atomes d'Al ou de Ge à des JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$. *Les atomes en rouge (resp. orange) sont dans le même plan que les atomes en noir (resp. gris). Deux plans successifs* (100) *sont représentés.*



(a) $\theta = 36.87°$. (b) $\theta = 46.40°$.

FIGURE 4.21 – *Champ élastique calculé aux JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$.

Un dernier exemple d'application est celui de la ségrégation d'étain dans les aciers. Le rayon atomique de l'étain est plus grand que celui du fer et vaut $R^{Sn} = 1.45$Å. En supposant qu'il respecte une structure cubique centrée, le paramètre de maille correspondant est $a^{Sn} = 17\Delta x$. Ce travail est réalisé en collaboration avec Nikolas Mavrikakis de

l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (Im2np - UMR CNRS 7334) de Marseille et ArcelorMittal Global R&D à Gent en Belgique. Lors d'études expérimentales, Nikolas Mavrikakis a relevé une ségrégation élevée de l'étain sur des JG d'axe $\langle 100 \rangle$, $\Sigma 5(130)$ et d'angle $\theta = 36.87°$. C'est pourquoi lors des premiers calculs avec le modèle des quasi-particules, la ségrégation de l'étain sur ce JG d'axe $\langle 100 \rangle$, $\Sigma 5(130)$ et d'angle $\theta = 36.87°$ a été investiguée.
La distribution des atomes d'étain dans le JG est représentée à la figure 4.22 où les atomes en bleu foncé (respectivement en bleu clair) sont dans le même plan que les atomes en noir (respectivement gris). Deux plans successifs (100) sont présentés. Plus en détail, la structure atomique du polygone de composition Fe_9Sn est présentée à la figure 4.23 ainsi que la structure atomique du cluster Fe_9P déjà étudiée précédemment. Sur cette figure, l'atome d'étain est en bleu et l'atome de phosphore est en rouge. On notera que l'atome d'étain ségrège aussi dans les zones sous dilatation, mais avec une position plus décentrée dans le polygone que le phosphore.

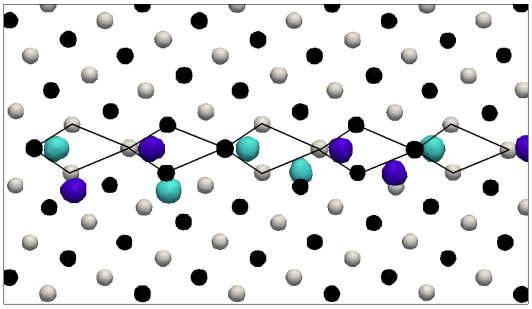
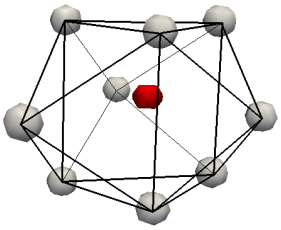
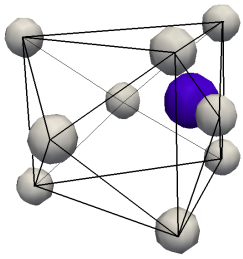


FIGURE 4.22 – *Ségrégation d'atomes d'étain à un JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$, $\Sigma 5(130)$ *et d'angle* $\theta = 36.87°$. *Les atomes en bleu foncé (resp. bleu clair) sont dans le même plan que les atomes en noir (resp. gris). Deux plans successifs* $\langle 100 \rangle$ *sont représentés.*

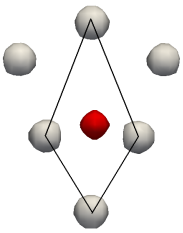
En étudiant la ségrégation de soluté sur le JG $\Sigma 5(130)$, $\theta = 36.87°$ pour des tailles d'atomes de soluté différentes, il semble apparaître une zone dépourvue en atomes de soluté près du JG lorsque la taille de l'atome est importante. En effet, cette remarque avait déjà été faite lors de l'étude de la ségrégation des atomes d'aluminium. A partir de la figure 4.22, on note encore l'absence d'atomes de soluté à proximité du JG. Cette zone est plus importante que pour les atomes d'aluminium. Pour expliquer ce résultat, on peut supposer que plus la taille de l'atome ségrégé est grande, plus les contraintes induites aux JG sont grandes, créant ainsi une zone de compression importante à proximité du JG.



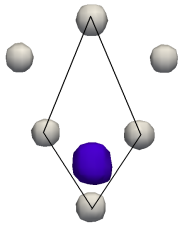
(a) *Configuration atomique du cluster* Fe_9P.



(b) *Configuration atomique du cluster* Fe_9Sn.



(c) *Configuration atomique du cluster* Fe_9P. *Vu du dessus.*



(d) *Configuration atomique du cluster* Fe_9Sn. *Vu du dessus.*

Figure 4.23 – *Configuration atomique de la ségrégation du P et de Sn au JG* $\Sigma5(130)$, $\theta = 36.87°$. *L'atome de P est en rouge et l'atome de Sn est en bleu. Sur les figure (c) et (d), les traits noirs représentent l'unité structurale composant le JG.*

Après avoir étudié la ségrégation d'atomes de soluté aux JG, étudions maintenant le rôle des JG en tant que puits de défauts pour les lacunes dans les matériaux irradiés.

4.3 Effets d'irradiation

Dans le cadre d'études des effets d'irradiation sur les matériaux, l'influence des JG en tant que puits de défauts est présenté dans cette partie. Une attention particulière est portée sur l'étude des cavités.

4.3.1 Introduction des lacunes

L'introduction des lacunes dans les modèles atomistiques continus a fait grand débat dans la communauté des modélisateurs. Par exemple, dans le modèle de champ de phase cristallin, la taille des atomes peut évoluer et l'introduction de lacunes devient alors un problème non résolu. Dans ce cas, une diminution de la densité atomique (création de

lacunes) induit une diminution de la taille des atomes. Les lacunes se délocalisent sur tout le réseau atomique.
Dans le modèle des quasi-particules, la taille des atomes est fixée et par conséquent, il est possible de former des lacunes à la place des atomes.
Pour modéliser au mieux les effets d'irradiation, nous avons supposé qu'à la suite d'une cascade de déplacements, un atome était éjecté de notre volume de contrôle (c.à.d. la boite de simulation) en laissant à la place de l'atome une lacune. Dans nos simulations, ce phénomène a été introduit par la diminution du nombre d'atomes de façon périodique. La position d'un atome sur la grille de simulation correspond à un maximum local de la fonction $\rho_A(r,t)$. Ainsi, à chaque atome est associée une position (x, y, z). L'effet d'irradiation étant aléatoire, une position aléatoire (x_0, y_0, z_0) a été choisie dans la liste des positions atomiques. Puis, dans une sphère de centre (x_0, y_0, z_0) et de rayon $R = 6.15\Delta x$ (qui correspond au rayon des atomes de fer), la fonction $\rho_A(r,t)$ est mise à zéro. Suite à cette opération, au cours du temps, la concentration moyenne dans la boite de simulation diminue. Le choix de retirer progressivement un atome l'un après l'autre permet de laisser du temps au système afin de relaxer la configuration locale. Si une trop grande quantité de lacunes est introduite en même temps ou à une fréquence trop élevée, le flux de lacunes créé sera trop important et le système n'aura pas le temps de relaxer vers sa position d'équilibre « réelle ». Ainsi, en changeant la fréquence d'introduction de lacunes, il est possible de modéliser différents flux d'irradiation.

4.3.2 Flux de lacunes. Cavités

Avant tout, précisons que l'introduction de lacunes a été réalisée sur une structure cubique centrée idéale avec une fréquence d'irradiation de $f_{irr} = 1000 \cdot dt$ avec $dt = 0.02$. La détermination de la fréquence f_{irr}, réside entre un compromis de temps de calcul et la relaxation du système après l'introduction d'une lacune. La figure 4.24 représente l'évolution de l'énergie libre lorsque trois lacunes ont été introduites dans la boite de simulation. A chaque fois qu'une lacune est introduite, l'énergie libre augmente de manière discontinue puis le système relaxe et minimise l'énergie. L'introduction d'une nouvelle lacune est faite lorsque le système est supposé avoir retrouvé son équilibre. L'évolution parabolique de l'énergie libre en fonction de la concentration a été présentée au chapitre 3 à la figure 3.4. La concentration initiale correspond à la concentration qui minimise l'énergie libre. Ensuite, l'introduction de lacune fait diminuer la concentration moyenne en fratons ce qui impose ainsi une augmentation de l'énergie.

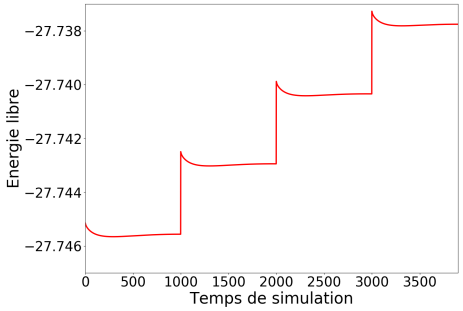
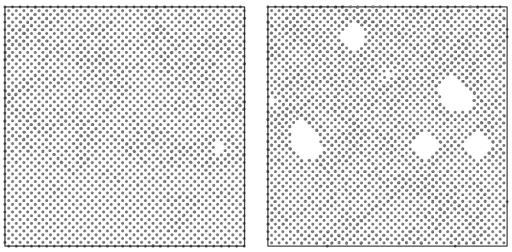


FIGURE 4.24 – *Evolution de l'énergie libre (en unité arbitraire) lorsque trois lacunes ont été introduites.* $f_{irr} = 1000\Delta t$. *Après chaque introduction de lacune, le système à le temps de relaxer.*

La figure 4.25 représente les différentes étapes de l'évolution d'un système soumis à un flux de lacunes donné. L'apparition puis la croissance de cavités est réalisée dans ce cas dans la structure CC parfaite. On constate que la position des cavités est aléatoire. A noter également qu'on observe un facettage, ce qui est le cas expérimentalement.

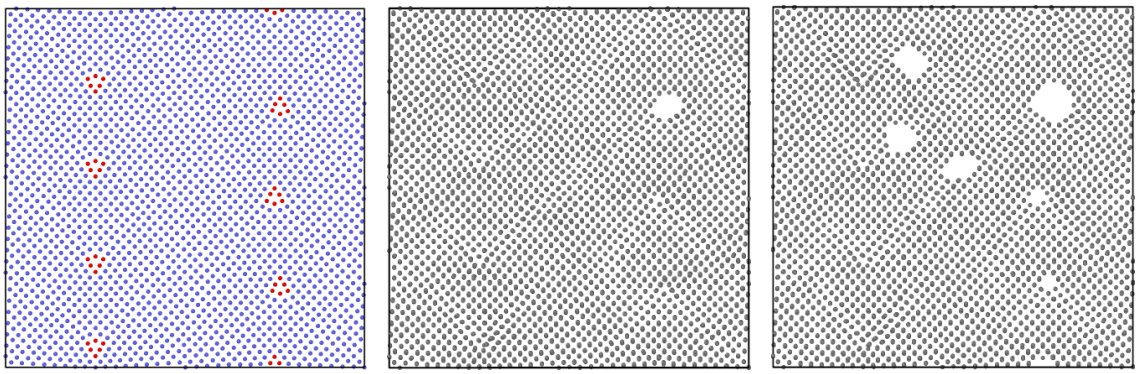


(a) $t = 2.116 \cdot 10^6$ (b) $t = 2.333 \cdot 10^6$

FIGURE 4.25 – *Formation et évolution au cours du temps de trous de lacunes pour un CC parfait.* $f_{irr} = 1000\Delta t$.

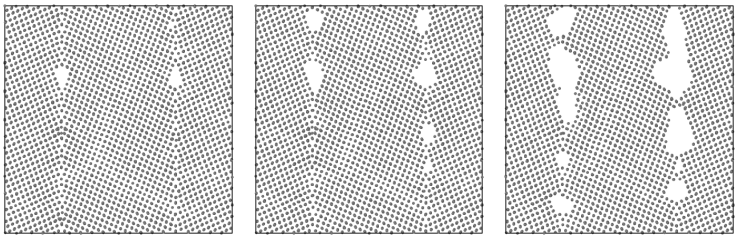
Ensuite, cette méthode a été appliquée à différents JG. La figure 4.26 représente l'apparition de cavités à une dislocation (sous JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle $\theta = 7.15°$). Les figures 4.27 et 4.28 montrent la formation et la croissance de cavités sur des JG de fortes désorientations (JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle $\theta = 36.87°$ et $\theta = 46.40°$). On remarque que pour les JG de fortes désorientations, il est plus favorable pour le système de faire croître les premières cavités formés aux JG plutôt que d'en créer de nouvelles dans le volume. De plus, la forme allongée, dès la formation des cavités, est en bon accord avec les résultats expérimentaux [45] qui sont présentés à la figure 1.19 du premier chapitre. En augmentant la concentration de lacunes, si la force de puits du JG n'est pas suffisante,

toutes les lacunes ne diffusent pas suffisamment rapidement au JG et dans ce cas des cavités à l'intérieur des grains apparaissent. Ce phénomène est visible sur les figures 4.26c ou 4.30d et 4.28e.



(a) *Etat initial. Les dislocations sont en rouges.* (b) $t = 1.642 \cdot 10^6$ (c) $t = 1.9 \cdot 10^6$

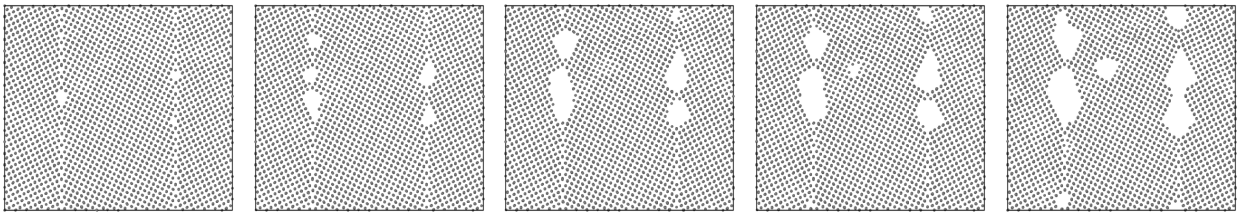
FIGURE 4.26 – *Etat initial et formation de cavités sur une dislocation (sous JG de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 7.15°$*). Projection 2D.* $f_{irr} = 1000\Delta t$.



(a) $t = 1.6 \cdot 10^6$ (b) $t = 1.751 \cdot 10^6$ (c) $t = 1.989 \cdot 10^6$

FIGURE 4.27 – *Formation et évolution au cours du temps de cavités pour des JG sym. de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 46.40°$*. Projection 2D.* $f_{irr} = 1000\Delta t$.

Pour caractériser plus en détail la force de puits des JG en tant que puits de défauts,



(a) $t = 1.481 \cdot 10^6$ (b) $t = 1.6 \cdot 10^6$ (c) $t = 1.765 \cdot 10^6$ (d) $t = 1.814 \cdot 10^6$ (e) $t = 1.916 \cdot 10^6$

FIGURE 4.28 – *Formation et évolution au cours du temps de cavités pour des JG sym. de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 36.87°$. *Projection 2D.* $f_{irr} = 1000\Delta t$.

le volume moyen (relatif) des cavités est étudié. Il est défini comme [1] :

$$\langle v \rangle = \frac{|\text{nombre d'atomes au temps } dt - \text{nombre d'atomes initiaux}|}{\text{nombre d'atomes initiaux} * \text{nombre de trous}} \tag{4.3.1}$$

L'évolution du volume moyen des cavités est tracé en fonction du temps sur la figure 4.29. On peut d'ores et déjà remarquer que les premières cavités apparaissent plus vite aux JG de fortes désorientations.

La statistique de la taille moyenne des cavités est limitée c'est pourquoi il est difficile de tirer une conclusion convergeant vers une loi d'évolution continue. En revanche, certaines tendances sont accessibles. Pour $\theta = 0°$ et $\theta = 7.15°$, il est plus favorable pour le système de créer plusieurs cavités plutôt que de faire croître celles existantes. Dans le cas de murs de dislocation, les premières cavités sont localisées sur les dislocations. Pour $\theta = 36.87°$, les cavités créées au JG grandissent de manière significative bien avant que des cavités n'apparaissent des les grains. Enfin, pour $\theta = 46.4°$, il n'y a pas eu d'apparitions de cavités dans les grains.

1. Le nombre de lacunes est :

$$N_l = |\text{nombre d'atomes au temps } dt - \text{nombre d'atomes initiaux}|$$

La concentration de lacunes est :

$$C_l = N_l / \text{nombre d'atomes initiaux}$$

Si les cavités sont sphériques, on a donc :

$$C_l = \frac{N_{trous}}{V_{tot}} \overbrace{\frac{4}{3}\pi R^3}^{\langle v \rangle} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \frac{C_l}{N_{trous}} = \frac{\langle v \rangle}{V_{tot}}.$$

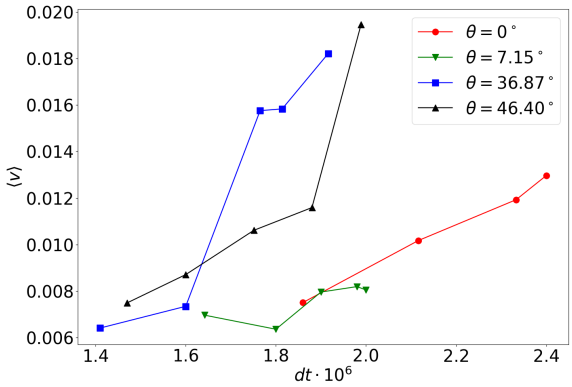


FIGURE 4.29 – *Evolution du volume des cavités en fonction du temps.* $f_{irr} = 1000\Delta t$.

Nous avons présenté au chapitre 3 l'énergie des JG en fonction de l'angle de désorientation θ. Nous avons montré que l'énergie des JG était classé comme suit :

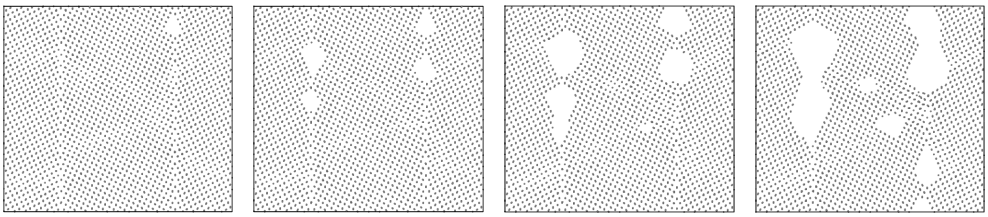
$$F^{JG}_{\theta=46.40} > F^{JG}_{\theta=36.87} > F^{JG}_{\theta=7.15} > F^{JG}_{\theta=0}. \tag{4.3.2}$$

Si la variation de la force de puits des JG est similaire à la variation d'énergie, alors les résultats précédents en sont un très bon exemple.

Lorsque le flux de lacunes est plus faible, par exemple d'un facteur deux, c.à.d. pour une fréquence $f_{irr} = 2000\Delta t$, l'évolution au cours du temps de l'adsorption de lacune au JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ d'angle $\theta = 36.87°$ est représentée à la figure 4.30. Dans ce cas, le temps de simulation t est multiplié par deux par rapport à la figure 4.28 avant l'apparition de la première cavité au JG, qui était soumis à une fréquence $f_{irr} = 1000$. Il en est de même pour l'évolution et l'apparition des cavités aux JG et dans le cœur des grains. Ainsi, on constate une évolution linéaire entre une fréquence $f_{irr} = 1000$ et $f_{irr} = 2000$. Notons encore une fois, que la position des cavités est aléatoire.

4.3.3 Flux d'auto-interstitiels

Une étude équivalente à la précédente consiste à modéliser un flux d'auto-interstitiel vers les JG. Ici, seul l'exemple d'un JG de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'angle $\theta = 46.40°$ sera présenté. Il est composé des unités structurales $|BC.BC|$ qui ont été présentées à la figure 3.10c du chapitre 3. Pour simuler un flux d'auto-interstitiel, on introduit un atome dans une position interstitielle aléatoire, c.à.d. lorsque la distance entre les centres des deux atomes est plus grande que deux fois leur rayon, à une fréquence donnée. La détermination

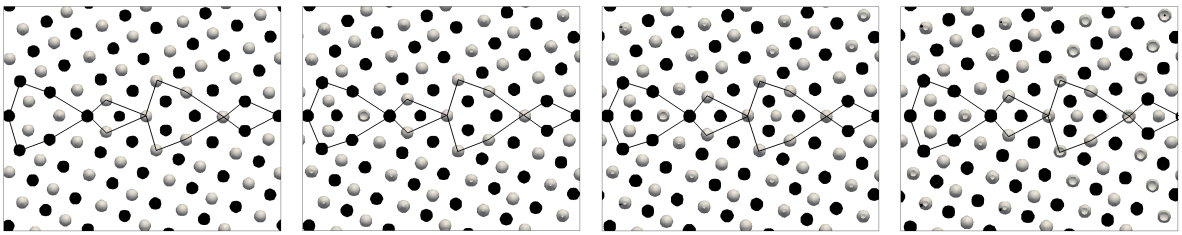


(a) $t = 3.11 \cdot 10^6$ (b) $t = 3.302 \cdot 10^6$ (c) $t = 3.602 \cdot 10^6$ (d) $t = 4 \cdot 10^6$

FIGURE 4.30 – *Formation et évolution au cours du temps de cavités pour des JG sym. de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 36.87°$. *Projection 2D.* $f_{irr} = 2000\Delta t$.

de la fréquence est réalisée de la même façon que la fréquence d'introduction de lacunes, représenté à la figure 4.24. On suppose qu'entre deux introductions successives d'auto-interstitiel, le système a eu le temps de relaxer sa configuration atomique. La fréquence d'introduction d'auto-interstitiel choisi ici vaut $f_{irr} = 1000\Delta t$.

Etudions dans un premier temps la structure atomique du JG. La figure 4.31 représente l'évolution de la structure du JG en fonction du temps. Sur cette figure, les unités structurales du JG parfait sont dessinées en guise de repère. Les atomes en gris et noir désignent deux plans atomiques (100) successifs. On peut, dans un premier temps, constater une augmentation progressive du nombre d'atomes au JG qui se traduit par l'apparition d'atomes supplémentaires au sein des unités structurales. Plus précisément, sur la figure 4.31a, un atome en noir a diffusé du cœur des grains vers le JG et s'est positionné dans la première unité structurale B (en partant de la gauche de l'image). Ensuite, sur la figure 4.31b, un atome en noir supplémentaire est apparu dans l'unité structurale C de gauche. A la fin, sur la figure 4.31d, un atome supplémentaire est présent dans toutes les unités structurales.



(a) $t = 8 \cdot 10^5$ (b) $t = 1 \cdot 10^6$ (c) $t = 1.3 \cdot 10^6$ (d) $t = 1.7 \cdot 10^6$

FIGURE 4.31 – *Adsorption au cours du temps d'auto-interstitiel pour un JG sym. de flexion d'axe* $\langle 100 \rangle$ *d'angle* $\theta = 46.40°$. *Les atomes en gris et noir désignent deux plans atomiques* (100) *successifs.*

Ajouter un atome supplémentaire dans la structure signifie que le système subit une compression. Lorsqu'un grand nombre d'atomes ont été introduits, la structure peut être supposée sous compression hydrostatique. Au chapitre 3, la structure des JG sous compression hydrostatique a été présentée. Nous avons vu que l'influence de la compression d'un facteur $\varepsilon = 0.1$ modifiait la structure des JG, en transformant l'unité structurale B en unité nommée $A\,A'$. Ici, nous voyons clairement que l'introduction d'auto-interstitiel ne donne pas la même structure des JG que la compression hydrostatique. Le flux d'auto-interstitiel modifie l'unité structurale C avant que toutes les unités structurales B ne soient modifiées alors que la compression hydrostatique ne modifiait que l'unité structurale B. On peut tirer les mêmes conclusions qu'au chapitre précédent concernant la notion de transition au JG du premier ordre. La structure du JG passe soudainement d'une structure à une autre, de manière displacive. Des calculs en dynamique moléculaire confirme que l'introduction d'auto-interstitiels engendre un changement du premier ordre de la structure des JG dans le cuivre de structure cubique à face centrée [102].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle des quasi-particules a été développé dans le cas d'un système binaire et le potentiel d'interaction $V_{AB}(k)$ a été introduit. Nous avons montré la force du modèle pour simuler la décomposition spinodale sous contraintes extérieures. Dans le cas d'une décomposition spinodale sous compression uni-axiale, les plaquettes riches en fer (ou en chrome) apparaissent perpendiculairement à l'axe de compression. Egalement, la distance entre les plaquettes diminue lorsque la compression augmente.

Ensuite, la ségrégation aux JG de flexions d'axe $\langle 100 \rangle$ a été étudiée.

— L'apparition de sites privilégiés pour la ségrégation d'éléments interstitiels aux JG et la répétition d'un motif périodique des atomes ségrégés tout le long du JG a été mis en évidence.
— Les profils de concentration ont été calculés.
— Il a été montré que la ségrégation au JG dépendait de l'énergie du JG et que le modèle des quasi-particules reproduit bien ce résultat.

Pour terminer, les effets d'irradiation ont été introduits dans le modèle. Dans ce contexte, l'annihilation des lacunes aux JG et la formation de cavités ont été étudiées. Les premières apparitions de cavités au JG ont lieu plus rapidement dans le cas de JG de forte désorientation.

Pour étudier un autre effet de l'irradiation, le flux d'auto-interstitiels a lui aussi été introduit dans le modèle. Il a été montré que la structure atomique des JG sous irradiation était modifiée lors une transition du premier ordre.

Jusqu'à présent, les études ont été réalisées sur des JG parfaits. Le prochain chapitre mettra en avant quelques applications du modèle des quasi-particules dans le cas des polycristaux.

Chapitre 5

Phénomène ayant lieu dans des polycristaux

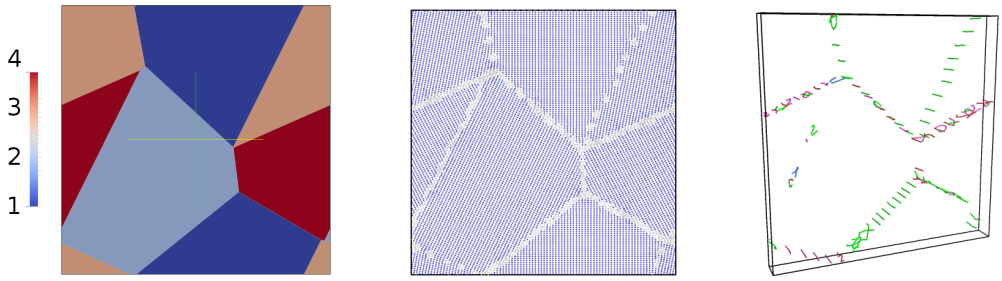
Dans le chapitre précédent, le modèle des quasi-particules a été appliqué à différents phénomènes ayant lieu à des JG particuliers. Les métaux couramment utilisés sont composés d'une multitude de grains, aléatoirement distribués avec des relations d'orientations quelconques. Dans ce chapitre, après avoir présenté la construction des polycristaux, les phénomènes tels que la ségrégation d'éléments interstitiels et la croissance de grains seront étudiés dans le cas de polycristaux.

5.1 Polycristaux

5.1.1 Construction des polycristaux

La construction de polycristaux peut se faire de deux manières possibles. La méthode la plus simple consiste à introduire plusieurs germes de structure cubiques centrées à des positions aléatoires dans du liquide et de laisser le système se solidifier. Un inconvénient majeur à cette méthode est l'impossibilité de contrôler la microstructure finale. En effet, si plusieurs germes se retrouvent trop proches, il y a un risque que certains germes croissent au dépend de plus petit. Dans ce cas, le nombre de germes introduit sera différent du nombre de grains final. Une deuxième limite vient de la non connaissance de la forme précise de la microstructure.
Pour remédier à ces désavantages, l'utilisation d'un pavage avec des polygones de Voronoï est utilisé. Cette technique consiste à introduire uniquement la position C_i du centre des germes. Ensuite, les points de l'espace les plus proches d'un centre C_i appartiennent au grain i. Pour finir, dans la région de l'espace correspondant à un grain i, la fonction de

densité de fratons $\rho(\vec{r}_i, t)$ est définie comme au chapitre trois avec une structure cubique centrée et une orientation choisie. Ainsi, ce pavage permet de connaître avec précision la microstructure initiale des polycristaux. La figure 5.1a représente la structure de Voronoï où chaque couleur correspond au numéro du grain i. La figure 5.1b révèle la structure atomique correspondante après relaxation ($dt = 10^5$), obtenue avec le logiciel Ovito où la structure cubique centrée est en bleu et les JG sont en blancs. Ce polycristal est composé de 4 grains orientés d'un angle aléatoire suivant l'axe $\langle 110 \rangle$. La taille de la boite de simulation est de $88\Delta x \cdot 1024\Delta x \cdot 1024\Delta x$. Ainsi, les JG composant ce polycristal ne sont pas symétriques. On peut distinguer sur la figure 5.1b la présence de JG de fortes désorientations (JG dessinés en traits blancs continus) ainsi que des JG de faibles désorientations (JG dessinés en zones blanches discontinues) où on voit le mur de dislocations. Pour plus de facilité, le logiciel Ovito permet une étude des dislocations [121] et le résultat est représenté à la figure 5.1c. Sur cette image, les couleurs vertes, roses et bleues sont respectivement des dislocations de vecteur de Burger $1/2\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.
Cet exemple de polycristal orienté suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ peut correspondre en réalité à une coupe de plusieurs plans atomiques, perpendiculaires au grand axe de grains colonnaires. Un « vrai » polycristal en trois dimensions où chaque grain est orienté aléatoirement dans les trois directions de l'espace sera présenté dans la sous-section suivante.



(a) *Polygones de Voronoï.*

(b) *Structure atomique CC en bleu et JG en blanc.*

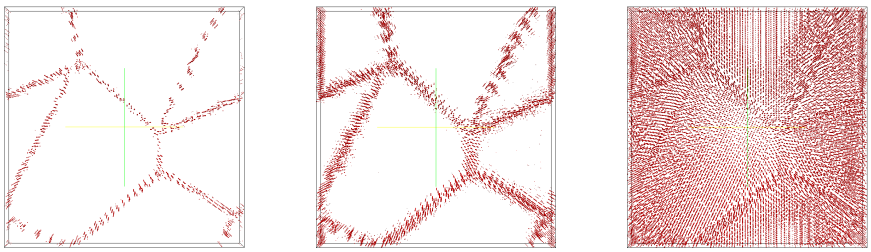
(c) *Analyse des dislocations*

Figure 5.1 – *Structure d'un polycristal composé de quatre grains orientés suivant l'axe* $\langle 110 \rangle$.

Maintenant que les polycristaux sont construits, appliquons la méthodologie présentée au chapitre quatre pour modéliser la ségrégation aux JG.

5.1.2 Ségrégation aux JG d'un polycristal

Une application qualitative de la ségrégation dans les polycristaux sera mise en avant dans cette section. Les paramètres utilisés ici sont les mêmes qu'aux chapitres trois et quatre. Le potentiel d'interaction entre les atomes de fer, composé des interactions à courtes et longues portées a été présenté au chapitre trois, dans l'équation (3.1.6). La configuration initiale est basée sur la structure atomique de la figure 5.1b où une probabilité de présence de 10% pour les atomes de soluté est mise en position substitutionnelle sur chaque site de la structure cubique centrée. Ensuite, le potentiel d'interaction entre les atomes de fer et les atomes de phosphore, noté $V_{AB}(k)$, est choisi répulsif et est défini à l'équation (4.1.1). Enfin, le potentiel d'interaction phosphore-phosphore $V_{BB}(k)$ n'est composé que des interactions à courtes portées pour modéliser les atomes par des sphères dures. En effet, en travaillant avec l'hypothèse de solution diluée, il n'y a pas d'ordre à longue distance qui doit être introduit dans le potentiel $V_{BB}(k)$.
La figure 5.2 montre la ségrégation aux JG dans le polycristal ayant comme structure initiale celle représentée à la figure 5.1 au cours du temps. Pour plus de clarté, seul le second composant est représenté. On distingue clairement la ségrégation autour des dislocations et la ségrégation aux JG de fortes désorientation. Encore une fois, à l'état final des simulations, le cœur des grains est composé de plusieurs atomes de soluté, car la concentration moyenne en atomes de phosphore est relativement élevée, mais cela n'impacte pas la ségrégation au JG. En effet, les atomes ségrègent aux JG en priorité et gardent ensuite une position fixe.



(a) $dt = 10^5$. (b) $dt = 2 \cdot 10^5$. (c) $dt = 5 \cdot 10^5$.

FIGURE 5.2 – *Structure d'un polycristal composé de quatre grains orientés suivants* $\langle 110 \rangle$. *Seul le second composant est présenté.*

En guise de second exemple, le phénomène de ségrégation aux JG est appliqué dans le cas d'un polycristal en trois dimensions, composé de quatre grains orientés aléatoirement dans l'espace. La matrice de rotation $\mathcal{R}$ associée à chaque grain dépend de trois angles ϕ,

θ et ψ. Chaque angle pris séparément correspond à une rotation autour d'un des vecteurs de base,

$$R_{100}(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \qquad R_{010}(\Theta) = \begin{pmatrix} \cos\Theta & 0 & \sin\Theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\Theta & 0 & \cos\Theta \end{pmatrix}$$

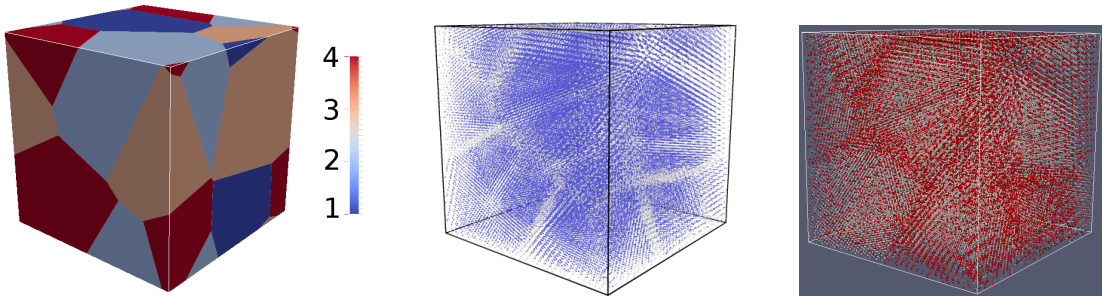
$$R_{001}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ainsi, dans le cas général, la matrice de rotation totale pour un grain s'exprime comme la composition des rotations

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\varphi,\Theta,\psi) &= R_{001}(\psi)\cdot R_{010}(\Theta)\cdot R_{100}(\varphi) \\ \mathcal{R}(\varphi,\Theta,\psi) &= \begin{pmatrix} \cos\psi\cos\Theta & -\sin\psi\cos\varphi+\cos\psi\sin\Theta\sin\varphi & \sin\psi\sin\varphi+\cos\psi\sin\Theta\cos\varphi \\ \sin\psi\cos\Theta & \cos\psi\cos\varphi+\sin\psi\sin\Theta\sin\varphi & -\cos\psi\sin\varphi+\sin\psi\sin\Theta\cos\varphi \\ -\sin\Theta & \cos\Theta\sin\varphi & \cos\Theta\cos\varphi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

La structure composée des polygones de Voronoï est montrée à la figure 5.3a et la structure atomique correspondante est montrée à la figure 5.3b, où les atomes en bleu correspondent à la structure CC et les atomes en blanc correspondent aux JG. La ségrégation aux JG est quant à elle présentée à la figure 5.3c. En comparant les images 5.3b et 5.3c, on peut d'ores-et-déjà constater que la ségrégation du phosphore a lieu en priorité aux JG.

La figure 5.4 présente les résultats expérimentaux de la ségrégation d'atomes de carbone aux JG dans un acier perlitique composé de grains colonnaires nanométriques, obtenus par le couplage de microscopie électronique à transmission et sonde atomique tomographique [122]. Sur cette figure, les images en dégradé de gris présentent le résultat de microscopie électronique en champ clair. Les atomes en rouge sont les atomes de carbone où la position spatiale a été obtenue grâce à la sonde atomique tomographique. Les carbures sont repérés par des enveloppes colorées en vert. Le but de ce travail a été de déterminer, par un couplage de techniques, la valeur de l'excès en carbone Γ de 121 JG différents sur sept échantillons et de le relier à l'angle de désorientation θ. La variation de Γ en fonction de l'angle de désorientation θ est présentée à la figure 5.5. Ces auteurs ont montré que le coefficient Γ augmentait linéairement en fonction de l'angle de désorientation des grains θ pour les JG de faibles désorientations, c.à.d. lorsque $0 \leq \theta \leq 14°$.



(a) *Polygones de Voronoï*

(b) *Structure atomique CC en bleu et JG en blanc obtenue avec le logiciel ovito.*

(c) *Ségrégation*

FIGURE 5.3 – *Polygone de Voronoï, structure atomique et ségrégation aux JG dans un polycristal 3D composé de 4 grains.*

Pour les JG de fortes désorientations, ils n'ont pas mis en avant de relation liant Γ à θ. On note simplement que la valeur de Γ pour les JG de fortes désorientations varie entre 4% et 15%.

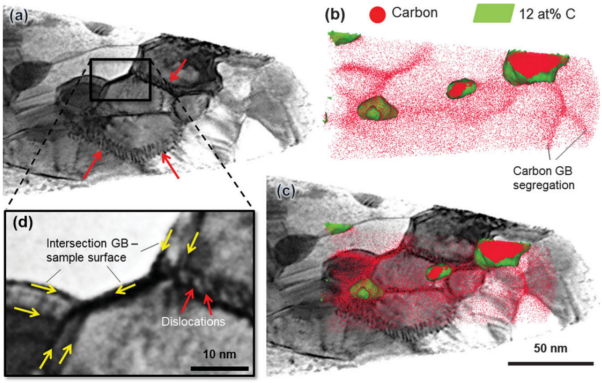


FIGURE 5.4 – *Résultats expérimentaux de ségrégation aux JG dans un polycristal composé de grains nanométriques [122].*

Au chapitre 4, nous avons supposé que nous pouvions comparer qualitativement la ségrégation des atomes de phosphore et la ségrégation des atomes de carbone, tous les deux ayant un rayon atomique bien plus petit que le rayon atomique du fer. Dans un premier temps, on peut remarquer qualitativement, une très bonne concordance entre les images de simulation (figure 5.6a) et les images expérimentales (figure 5.4). Dans un second temps, pour plus de précision, le calcul d'un profil de concentration à travers deux

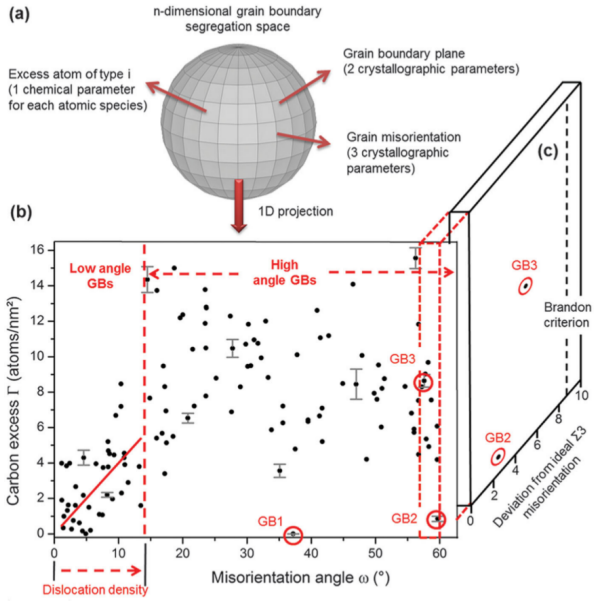
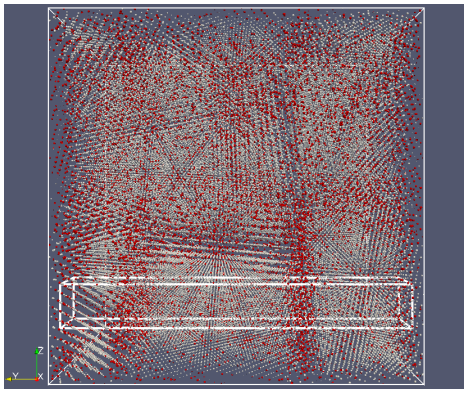
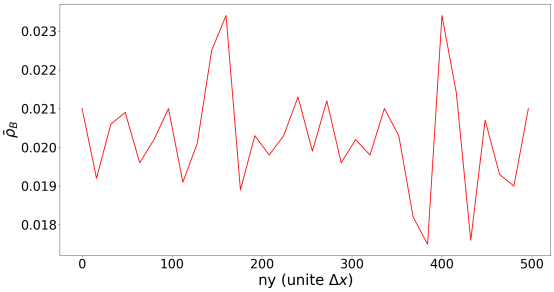


FIGURE 5.5 – *Evolution de l'excès de carbone* Γ *en fonction de l'angle de désorientation* θ *[122].*

JG est réalisé à travers une sous-partie de la boite de simulation. La boite de simulation avec la sous-boite dans laquelle le profil de concentration est calculé ainsi que le profil de concentration correspondant sont représentés à la figure 5.6. Expérimentalement, les profils de concentration sont tracés perpendiculairement à la surface du JG. Dans notre cas, pour ces deux JG présentés, le profil de concentration calculé peut également être supposé perpendiculaire à la surface des JG. La valeur moyenne de la concentration en fratons de phosphore est $\bar{\rho}_B = 0.02$ et la valeur maximale, atteinte au JG, vaut $\rho_B = 0.0234$. Cela correspond donc à un enrichissement d'environ 15%. L'ordre de grandeur de cet enrichissement est en bon accord avec les mesures expérimentales du coefficient Γ pour les atomes de carbone de la figure 5.5. Ne connaissant pas explicitement l'angle de désorientation entre les grains dans notre cas, on ne peut pas placer ce point sur le graphique 5.5. En revanche, la valeur trouvée avec le modèle des quasi-particules est du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales.



(a) *Vu 3D de la boite de simulation avec la sous-boite dans laquelle le profil de concentration est calculé. Les atomes gris (resp. rouges) représentent les atomes de fer (resp. phosphore).*



(b) *Profil de concentration calculé dans la sous-boite de simulation à travers deux JG.*

FIGURE 5.6 – *Calcul d'un profil de concentration à travers deux grains adjacents.*

5.2 Croissance de grains

5.2.1 Présentation

Les propriétés mécaniques, électriques des matériaux métalliques dépendent de leur microstructure. La taille des grains peut évoluer au cours du temps en fonction de différents paramètres tels que la densité de dislocations ou l'application de contraintes externes mécaniques ou thermiques. Un métal déformé plastiquement possède une forte densité de dislocation qui augmente son énergie. A une température suffisamment élevée, les dislocations deviennent mobiles. Certaines vont s'annihiler entre elles et d'autres vont former des réseaux de dislocation qui correspondent à des sous JG. Cette étape est appelée la restauration. Ensuite se produit le phénomène de recristallisation. L'énergie du matériaux peut être fortement diminuée avec la disparition progressive des sous-JG et l'apparition de nouveaux grains/JG [123, 124]. Cela modifie donc la texture du matériau. Ainsi, la force motrice pour le mécanisme de restauration/recristallisation est la forte densité de dislocation.

Ultérieurement, la taille des grains peut évoluer par abaissement de l'énergie interfaciale, c.à.d. par diminution de la surface de JG. Ce mécanisme est appelé croissance de grains. Encore une fois, ce mécanisme a lieu à une température suffisamment élevée pour permettre la mobilité des JG. Lorsque la microstructure évolue uniformément, c.à.d.

lorsque la distribution de la taille de grains est unimodale, la croissance des grains est dite normale. Dans le cas contraire, lorsque la distribution de la taille de grain est bimodale, certains grains grandissent beaucoup plus vite que d'autres et on parle dans ce cas de croissance anormale [123, 125].

La cinétique de croissance normale des grains a été proposée dans les années 1950 par Smith, Burke et Burke et Turnbull [126, 123]. Le mouvement des JG est supposé dû à la différence de pression entre l'intérieure et l'extérieure du grain. Une loi identique à la loi de Laplace en mécanique des fluides est alors appliquée, c'est à dire que la pression motrice s'exprime comme

$$P \;=\; \alpha'\,\gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \;=\; \alpha'\,\frac{2\,\gamma}{R} \;=\; \alpha\,\frac{\gamma}{R} \tag{5.2.1}$$

en supposant que les rayons intérieur et extérieur de la sphère sont identique, $r \simeq r_1 \simeq r_2$, α est une petite constante géométrique et γ représente la tension superficielle. Il est supposé que la vitesse radiale du JG est proportionnelle à la pression motrice, c'est à dire

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} \;=\; \frac{\alpha\,c_1\,\gamma}{R} \tag{5.2.2}$$

où c_1 représente la mobilité du JG. Ainsi

$$\langle R_t\rangle^2 - \langle R_0\rangle^2 \;=\; 2\,\alpha\,\gamma\,c_1\,(t-t_0) \;=\; k\,(t-t_0) \tag{5.2.3}$$

où $\langle R_t\rangle$ est le rayon moyen des grains au temps t, $\langle R_{t_0}\rangle$ est le rayon moyen des grains initiaux, t est le temps, t_0 est le temps initial et k est le facteur cinétique.

L'évolution de la taille des grains lors d'une croissance normale peut être exprimée de manière plus générale suivant la loi puissance suivante [127, 128, 129] :

$$\langle R_t\rangle^n - \langle R_{t_0}\rangle^n \;=\; k\,(t-t_0) \tag{5.2.4}$$

où n est l'exposant de croissance. Il est reconnu que l'exposant de croissance prend la valeur $n = 2$ et généralement on fixe $t_0 = 0$ [127, 128, 129]. Ainsi, la variation moyenne du rayon de la taille de grain au cours du temps est

$$\langle R_t\rangle^2 - \langle R_0\rangle^2 \;=\; k\,t. \tag{5.2.5}$$

Cette loi est valable aussi bien pour une croissance normale de grains en deux dimensions qu'en trois dimensions.

Différentes modélisations ont déjà été réalisées pour simuler la croissance de grains. Citons par exemple une étude en Monte Carlo généralisé avec le modèle de « Potts »[130]. Dans cette méthode, l'orientation d'un grain est associée à un macro-spin. Dans l'article, il est montré que la loi parabolique de croissance de grain est applicable pour des systèmes 2D et 3D et que le facteur cinétique k est relativement plus grand pour un système 3D que pour un système 2D.
La croissance de grains a été également étudiée en champ de phase. Dans les méthodes de champ de phase [68, 70], chaque grain est caractérisé par une variable de champ non-conservé qui représente l'orientation des grains. Différentes formulations de l'énergie libre sont néanmoins possibles. Les auteurs ont montré que ces différences n'ont que des influences ponctuelles sur de petits grains mais n'impactent pas le résultat global modélisant la croissance de grains, la loi de croissance restant parabolique. Le point important dans la croissance de grains résulte dans le coefficient de mobilité et l'énergie des JG.
Les modèles présentés jusqu'ici sont des modèles mésoscopiques. En complément de ceux-ci, la détermination des mécanismes atomistiques entrant en jeu lors de la croissance de grains est nécessaire pour une meilleur compréhension de ce phénomène.
Une méthode atomistique utilisée est celle du champ de phase cristallin [84, 131]. Ces études ont été faites sur des grains sphériques de structure cubique centrée. Il a été montré que dans le cas de faibles désorientations, une rotation de grains peut avoir lieu grâce aux mouvements des dislocations.
Avec l'approche des quasi-particules, la taille des atomes est fixée et l'énergie spécifique de chaque JG de différents types ou désorientations est introduite naturellement. C'est pourquoi, une étude de la croissance de grains avec ce modèle est réalisée.

5.2.2 Modélisation de la croissance de grains avec le modèle des quasi-particules

Pour modéliser le phénomène de croissance de grains, un grand nombre de grains doit être présent dans la boite de simulation. Pour essayer de s'approcher de ce cas, le paramètre de maille de la structure cubique centrée est choisi à $a = 8\Delta x$. La taille de la boite de simulation est $64\Delta x * 512\Delta x * 512\Delta x$. Les grains seront orientés suivant l'axe $\langle 100 \rangle$. Ceci représente une coupe orthogonale à la grande dimension de grains colonnaires. La coupe faisant $64\Delta x$ soit huit paramètres de mailles. Ainsi, les simulations présenteront

la croissance de nano-grains. Le potentiel d'interaction à longue portée est choisi gaussien,

$$V^{LR}(k) = \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{5.2.6}$$

où k_0 est la distance au premier voisin, $\sigma = 0.05$. Les paramètres entrant dans le potentiel à courte portée sont les suivants : $R = 3.2, \Delta R = 0.5$ et $\xi = 3$. Le potentiel d'interaction total est comme précédemment, la somme des interactions à courte et longue portée. Pour un σ fixé, nous avons une réponse élastique d'un système donné. Dans notre cas, l'évolution de $F(k)$ est représentée sur la figure 5.7. Elle montre que de petites déviations autour de k_0 induisent une augmentation importante de l'énergie libre F.

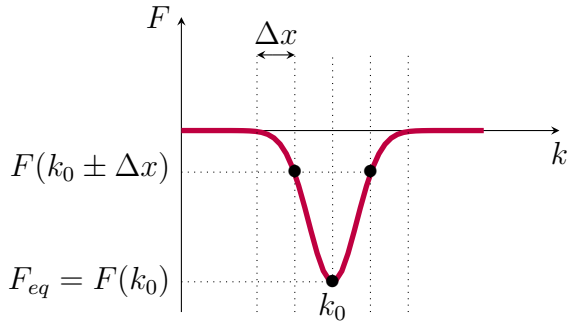
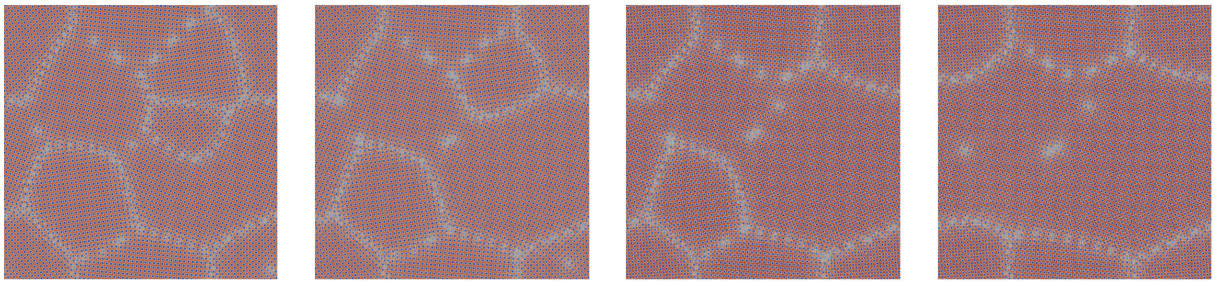


Figure 5.7 – *Représentation schématique de l'influence du maillage sur l'énergie des positions d'équilibre et hors équilibre.*

Deux polycristaux différents sont étudiés. Le premier est composé à l'état initial de 10 grains et le deuxième est composé de 15 grains. La figure 5.8 représente l'évolution du polycristal composé à l'état initial de 10 grains, pour différents temps de simulation. Pour plus de clarté, seule une coupe en 2D de la boite de simulation est présentée.

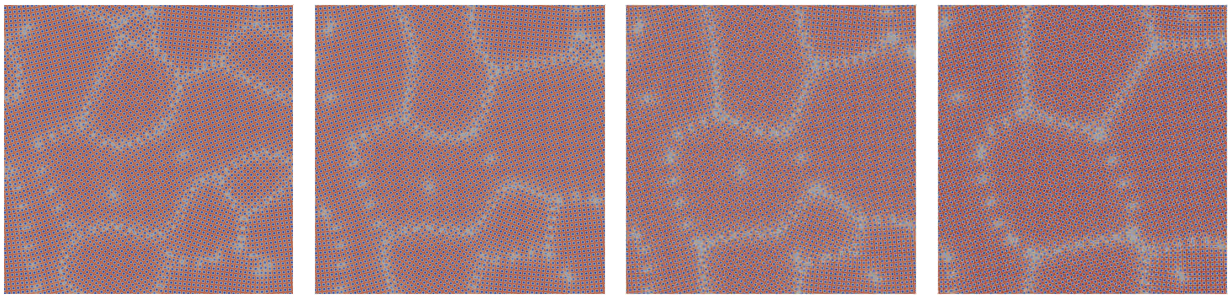
La figure 5.9 représente une coupe de l'évolution du polycristal composé à l'état initial de 15 grains, pour différents temps de simulation. On peut constater une diminution du nombre de grains au cours du temps avec la croissance de certains grains. L'état final consiste en un seul grain de structure cubique centrée idéale. Au cours de l'évolution du système, les JG disparaissent mais certaines dislocations restent piégées à l'intérieur de grains. Ces dislocations sont sensibles au champ élastique créé par les autres grains et JG et vont se déplacer en fonction de cela. Par exemple, sur la figure 5.9b la présence d'une dislocation au milieu de la boite de simulation est visible. Elle est apparue lors de la disparition d'un grain de la figure 5.9a.

Pour vérifier que le modèle des quasi-particules modélise bien le phénomène de croissance de grains, l'évolution de la taille moyenne de grains en fonction du temps est étudié.



(a) $dt = 2.5 \cdot 10^4$. (b) $dt = 3.5 \cdot 10^5$. (c) $dt = 1 \cdot 10^6$. (d) $dt = 2.7 \cdot 10^6$.

FIGURE 5.8 – *Croissance de grain dans un polycristal composé à l'état initial de 10 grains.*



(a) $dt = 2 \cdot 10^4$. (b) $dt = 2 \cdot 10^5$. (c) $dt = 5 \cdot 10^5$. (d) $dt = 1.5 \cdot 10^6$.

FIGURE 5.9 – *Croissance de grain dans un polycristal composé à l'état initial de 15 grains.*

A une certaine fréquence de sortie, le nombre total d'atomes dans la boite de simulation est calculé et divisé par le nombre de grains. Ainsi, avec ces deux informations, le rayon moyen des grains peut être déterminé. Ensuite, la valeur $\langle R_t \rangle^2 - \langle R_0 \rangle^2$ est tracée en fonction du temps et est représenté à la figure 5.10 pour les polycristaux composés de 10 et 15 grains à l'état initial. Sur ce graphique, une régression linéaire est également tracée en traits pointillés pour chaque polycristal. Les courbes rouges correspondent au polycristal composé de 10 grains et les courbes bleues correspondent au polycristal composé de 15 grains.

La figure 5.10 permet de vérifier l'évolution de la valeur $\langle R_t \rangle^2 - \langle R_0 \rangle^2$ au cours du temps. Elle est relativement linéaire ce qui signifie que la cinétique de la croissance normale de grains avec le modèle des quasi-particules est correcte. Les sauts brusques dans les valeurs de $\langle R_t \rangle^2 - \langle R_0 \rangle^2$ de la figure 5.10 sont dus aux nombre faible de grains dans la boite de simulation. En effet, avec la méthodologie utilisée pour calculer le rayon moyen,

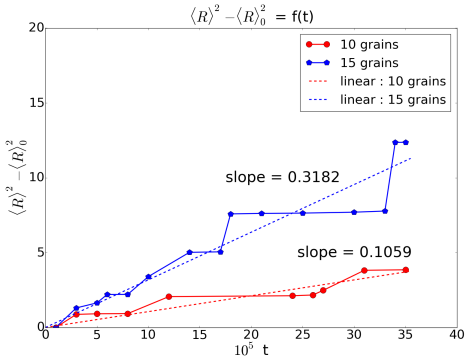


Figure 5.10

lorsque le nombre de grains est petit et qu'un grain disparaît, une augmentation brutale de la valeur $\langle R_t\rangle^2 - \langle R_0\rangle^2$ intervient.
Une deuxième observation peut être réalisée sur l'aspect cinétique de la croissance normale de grain. La pente de la régression linéaire pour le polycristal composé de 15 grains vaut 0.32 et est environ trois fois plus grande que la pente du polycristal composé de 10 grains, qui vaut 0.11. Les différentes cinétiques ne sont pas illogiques car lorsque le nombre de grains est élevé, l'énergie interfaciale doit être élevée et ainsi, une grande force motrice est présente pour enclencher le phénomène de croissance de grain.

Pour conclure, citons l'importance de la croissance de grains dans les systèmes multi-composants. En effet, des phénomènes tels que la limitation de la croissance de grains du fait de la ségrégation d'atomes de soluté aux JG [132, 69] ou encore le phénomène de traînage (appelé « solute drag »en anglais) modifiant la ségrégation aux JG [133] peuvent avoir lieu.

5.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, différents phénomènes ayant lieu dans les polycristaux ont été mis en évidence. Tout d'abord, la construction des polycristaux a été expliquée. L'utilisation de germes entourés de liquide peut être simple à mettre en oeuvre néanmoins, une limitation est repérée pour la connaissance de la microstructure. Une construction plus pertinente est d'utiliser le pavage de Voronoï, ce qui nous informe d'un point de vue global sur la texture de nos grains dans la boite de simulation. L'application directe de la ségrégation aux JG du chapitre quatre a été réalisée sur les polycristaux. Qualitativement, ce modèle des quasi-particules reproduit bien ces phénomènes.

La deuxième application présentée a été la croissance de grains. La force motrice pour ce phénomène étant l'énergie interfaciale, qui est naturellement inclue dans le modèle des quasi-particules, nous avons montré que la cinétique de croissance de grains était correctement modélisée. En effet, elle reproduit bien la loi parabolique de la croissance de grains. Egalement, l'influence du nombre de grains sur la cinétique d'évolution du système a été discutée. Plus le nombre de grains est important, plus la cinétique est rapide. Enfin, lors de la disparition de JG, certaines dislocations restent piégées à l'intérieur de grains. Le mouvement de ces dislocations dépend du champ élastique local créé par les grains restant.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

La présente étude porte sur la modélisation de la structure des joints de grains et sur les phénomènes de ségrégation. Dans ce manuscrit, l'influence des défauts cristallins sur les propriétés des matériaux a été discutée. Plus particulièrement, il a été souligné que pour les matériaux polycristallins la ségrégation aux JG a des conséquences importantes sur leurs propriétés structurelles et fonctionnelles : glissement intergranulaire, corrosion intergranulaire et modification des propriétés mécaniques. Ce phénomène devient particulièrement important pour les matériaux irradiés où la ségrégation intergranulaire induite par irradiation peut conduire à une modification locale de la composition des joints de grains et par conséquent, à une évolution parfois néfaste des propriétés macroscopiques de ces matériaux. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur le développement de la méthode des quasi-particules pour pouvoir modéliser ce phénomène dans des systèmes binaires.

La méthode des quasi-particules est un modèle continu qui permet de modéliser les phénomènes physiques à l'échelle atomique. Un des avantages est lié à la possibilité de modéliser les déplacements des atomes dans l'espace continu, tout en permettant de modéliser des transitions diffusives s'étalant sur des temps longs. Dans le phénomène de ségrégation aux JG, les phénomènes diffusifs et displacifs sont intimement liés. Dans cette méthode la grille de simulation est plus petite que la distance interatomique aussi les atomes (de volume sphérique de rayon r) occupent plusieurs grilles de simulation. Les grilles de simulation appartenant à l'atome ont été nommées « fratons ». Au cours du déplacement d'un atome, la création d'un fraton correspond au moment où la grille de la simulation se trouve à l'intérieur de l'atome et son annihilation correspond à l'évènement opposé. Cette approche phénoménologique permet de décrire l'évolution des systèmes microscopiques et macroscopiques. Dans le cas où le système est représenté par un ensemble d'atomes, le fraton peut être vu comme une quasiparticule numérique, mais dans le cas où

l'on considère, par exemple, un ensemble de molécules, les fratons peuvent être associés à des atomes. Pour diminuer les degrés de liberté dans le système modélisé et augmenter le temps accessible aux calculs, la fonction de densité de probabilité de fratons a été introduite (au lieu de suivre la position du centre de chaque atome). Le potentiel d'interaction total a été défini comme la somme de deux termes. Le premier terme est une interaction à courte portée permettant aux fratons de se réunir pour former des sphères de rayon r. Le rayon de cette sphère est proportionnel au rayon atomique. Le deuxième terme est une interaction à longue portée et a été décrit en utilisant la notion d'un cluster structural qui est un groupe minimal d'atomes nécessaires pour décrire la périodicité du système. Il a été montré que le potentiel d'interaction à longue portée pouvait être ajusté sur le facteur de structure. La résolution numérique de l'équation microscopique de diffusion a permis de décrire l'évolution de la fonction de densité de probabilité des fratons pour étudier la formation des JG et ensuite de simuler le phénomène de ségrégation.

En ajustant le potentiel d'interaction à longue portée sur le facteur de structure, calculé en Dynamique Moléculaire pour la phase Fe-α de structure cubique centrée, il nous a été possible de modéliser la structure des joints de grains de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ de différentes désorientations. Nous avons montré que la méthode utilisée reproduit parfaitement les unités structurales prévues pour ces joints de grains. L'énergie des JG a été évaluée et comparée avec les calculs en DM. Ces premières étapes ont permis de valider le choix des potentiels d'interaction pour le système Fe-α ainsi que de montrer la capacité du modèle des quasi-particules à décrire la cinétique de création des joints de grains. Nous avons terminé notre étude sur la structure des JG de Fe-α en modélisant l'influence du rôle de contraintes externes de compression hydrostatique sur la structure des JG. Il a été montré qu'à partir d'une certaine contrainte, une transition de phase au JG du premier ordre a lieu. Au cours de cette transition, de nouvelles unités structurales sont observées. Ce résultat est discuté dans le cadre d'une étude en DM où le même phénomène a été observé dans des cristaux cubiques à faces centrées. Enfin, pour tester l'adaptabilité de notre modèle à décrire la structure des JG dans les structures complexes, la structure de JG dans le diamant a été modélisée. Il a été montré que les positions des atomes aux JG sont très proches de celles obtenues dans les calculs ab-initio.

Pour mener à bien ce projet d'étude, après avoir modélisé avec succès la structure des JG, il a fallu examiner leur rôle sur différents phénomènes tels que la ségrégation d'atomes de solutés ou l'annihilation des lacunes. Pour le premier point, il a tout d'abord été indispensable de développer le modèle des quasi-particules pour un système à deux

composants chimiques. Pour ce faire, nous avons choisi le potentiel d'interaction entre les deux sortes d'atomes qui décrit un système en démixtion. C'est donc naturellement pour tester ce potentiel que la décomposition spinodale puis la décomposition spinodale sous contraintes ont été étudiées. Le potentiel d'interaction à courte portée a été ajusté sur les atomes de Fe et de Cr mais le potentiel d'interaction à longue portée a été fixé sur la structure cubique centrée sans ajustement précis des propriétés élastiques du système Fe-Cr. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence l'apparition de plaquettes riches en atomes Cr (ou Fe) perpendiculaires à l'axe de compression lorsque la séparation de phase a lieu sous compression uniaxiale. Ce résultat reproduit bien la morphologie des zones riches en Cr observées en sonde atomique tomographique dans le système Fe-Cr vieilli sous différentes compressions.

Une fois le potentiel d'interaction entre les différentes sortes de fratons fixé, nous avons étudié la ségrégation des atomes de solutés aux JG. La taille des atomes de solutés a été fixée sur la taille des atomes de phosphore. En effet, la ségrégation du phosphore aux JG joue un rôle important sur les propriétés macroscopiques des aciers. Ainsi, le lien entre les différentes structures des JG et la ségrégation du phosphore a été établi. Pour les JG de faible désorientation, les positions des atomes ont été directement liées au champ élastique local créé par les dislocations. Pour les JG de forte désorientation, il est apparu que les atomes de solutés ségrégés aux JG occupent des positions préférentielles et créent un motif périodique le long des JG. La comparaison des configurations locales des atomes de phosphore ségrégés à certains JG obtenues, dans nos simulations et en ab-initio, est en bon accord. L'analyse de plusieurs JG a également permis de relier l'enrichissement aux JG et l'énergie de ségrégation à l'angle de désorientation des JG. Notre étude montre que la courbe de l'énergie de ségrégation en fonction de l'angle de désorientation reproduit la courbe de l'énergie des JG. Ceci confirme que la force de puits des JG est proportionnelle à l'énergie des JG.

Pour modéliser les phénomènes qui ont lieu aux JG dans les matériaux irradiés nous avons développé le modèle des quasi-particules pour pouvoir modéliser la diffusion et l'annihilation des lacunes aux JG. La présence du potentiel d'interaction à courte portée dans le potentiel d'interaction total nous a permis d'introduire les lacunes dans notre modèle. Comme la taille de l'atome est fixée, la diminution de la densité de fratons induit la présence de lacunes dans le système. Les données expérimentales montrent que lorsque le système est soumis à un flux de lacunes, celles-ci diffusent et se regroupent formant des amas de lacunes. Dans nos simulations nous avons mis en évidence que lorsque la force

de puits du JG est assez importante, les lacunes diffusent vers les JG et les cavités se forment aux JG en ayant une forme allongée. En revanche, si la force de puits n'est pas assez grande, des cavités se forment également dans le cœur des grains avec une forme plutôt sphérique.

Enfin, nous avons terminé notre étude en montrant que le modèle des quasi-particules est applicable pour étudier la coalescence des grains dans un polycristal ainsi que la ségrégation aux JG d'orientation quelconque. Pour la première partie, une étude de la croissance du rayon du JG a été menée avec deux distributions de tailles de grains. Il a été montré que le carré du rayon du JG croit linéairement avec le temps et que la vitesse de croissance est proportionnelle à la taille de grains. Nous avons également modélisé la ségrégation aux JG d'un polycristal. De manière qualitative, nous avons obtenu un enrichissement en atomes de soluté aux JG, qui reproduit les observations obtenues en sonde atomique tomographique. Pour faire une étude quantitative l'ajustement du potentiel d'interaction carbone-fer s'impose.

Bien que nous n'ayons pas pu, en utilisant la méthode de quasi-particules, décrire et caractériser certains phénomènes physiques liés aux JG, nous n'avons à aucun moment calibré le potentiel à longue portée entre les atomes de soluté et ceux de la matrice pour reproduire les propriétés d'un matériau donné, excepté en ce qui concerne la symétrie du réseau cristallin. Une des grandes perspectives de ce travail est donc le développement de potentiels effectifs d'interaction correspondant à deux éléments précis. La forme ainsi que l'intensité de ce potentiel effectif pourraient être ajustées à l'aide, par exemple, des résultats obtenus lors d'expériences de diffusion des rayons X ou des neutrons. Une autre possibilité serait d'utiliser les potentiels calculés numériquement pour un système donné, comme ceux obtenus à partir de simulations ab-initio.

Lors de cette thèse nous avons étudié séparément la diffusion des atomes de solutés et la diffusion des lacunes vers les JG. Or pour continuer l'étude des matériaux irradiés et plus précisément, modéliser de manière quantitative la ségrégation induite aux JG, un couplage entre les atomes de solutés et les flux de défauts doit être introduit dans le modèle. Une perspective importante de ce travail de thèse est donc d'adapter notre modèle aux cas d'un système ternaire où les lacunes joueraient le rôle du troisième élément.

Pour finir, une autre piste de développement de la méthode des quasi-particules peut être évoquée. Etant donné que cette approche permet de modéliser en même temps le

déplacement de l'interface entre les différentes phases et la diffusion des solutés, le phénomène de traînage de solutés au cours de la recristallisation dynamique pourra être également étudié. Une augmentation de la température de la recristallisation suite à l'addition d'éléments de solutés a été observée dans de nombreux aciers. La modélisation de ce phénomène à l'échelle atomique, loin d'être triviale, s'effectue souvent en passant par plusieurs simplifications. La cinétique de ce type pourrait donc être étudiée en détail grâce au modèle des quasi-particules, encore une fois, en adaptent les équations de ce modèle aux systèmes multicomposants.

Bibliographie

[1] H. Erhart and H. J. Grabke. Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of fe–p, fe–c–p, fe–cr–p, and fe–cr–c–p alloys. *Metal Science*, 15(9) :401–408, 1981.

[2] S.G. Druce, G. Gage, and G. Jordan. Effect of ageing on properties of pressure vessel steels. *Acta Metallurgica*, 34(4) :641 – 652, 1986.

[3] Z Lu, R.G Faulkner, N Sakaguchi, H Kinoshita, H Takahashi, and P.E.J Flewitt. Control of phosphorus inter-granular segregation in ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 329–333, Part B :1017 – 1021, 2004. Proceedings of the 11th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-11).

[4] Gary S Was. *Fundamentals of radiation materials science : metals and alloys.* Springer, 2007.

[5] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, and B.D. Wirth. Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels. *Scripta Materialia*, 58(10) :878 – 881, 2008.

[6] M. A. Tschopp, K. N. Solanki, F. Gao, X. Sun, M. A. Khaleel, and M. F. Horstemeyer. Probing grain boundary sink strength at the nanoscale : Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in α-fe. *Phys. Rev. B*, 85 :064108, Feb 2012.

[7] Mykola Lavrskyi, Helena Zapolsky, and Armen G Khachaturyan. Quasiparticle approach to diffusional atomic scale self-assembly of complex structures : from disorder to complex crystals and double-helix polymers. *Npj Computational Materials*, 2, January 2016.

[8] A. P. Sutton and R.W. Balluffi. *Interfaces in crystalline materials.* Oxford university press, 1996.

[9] D. Wolf and S. Yip. *Materials interfaces, atomic-level structure and properties.* Chapman & Hall, 1992.

[10] W. T. Read and W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries. *Phys. Rev.*, 78 :275–289, May 1950.

[11] W. Bollmann. *Crystal defects and crystalline interfaces.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1970.

[12] L. Priester. *Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie.* EDP sciences, 2006.

[13] G.H. Bishop and B. Chalmers. A coincidence — ledge — dislocation description of grain boundaries. *Scripta Metallurgica*, 2(2) :133 – 139, 1968.

[14] A. P. Sutton and V. Vitek. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals i. symmetrical tilt boundaries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 309(1506) :1–36, 1983.

[15] Fumiyasu Oba, Hiromichi Ohta, Yukio Sato, Hideo Hosono, Takahisa Yamamoto, and Yuichi Ikuhara. Atomic structure of [0001]-tilt grain boundaries in zno : A high-resolution tem study of fiber-textured thin films. *Phys. Rev. B*, 70 :125415, Sep 2004.

[16] M.A. Tschopp, M.F. Horstemeyer, F. Gao, X. Sun, and M. Khaleel. Energetic driving force for preferential binding of self-interstitial atoms to fe grain boundaries over vacancies. *Scripta Materialia*, 64(9) :908 – 911, 2011.

[17] Herbert B. Callen. *Thermodynamics an introduction to thermostatistics.* John Wiley & Sons, Inc., 1985.

[18] Paul Wynblatt and Dominique Chatain. Anisotropy of segregation at grain boundaries and surfaces. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(9) :2595–2620, 2006.

[19] Pavel Lejcek and Siegfried Hofmann. Thermodynamics of grain boundary segregation and applications to anisotropy, compensation effect and prediction. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 33(2) :133–163, 2008.

[20] B.W. Krakauer and D.N. Seidman. Subnanometer scale study of segregation at grain boundaries in an fe(si) alloy. *Acta Materialia*, 46(17) :6145 – 6161, 1998.

[21] J.D. Rittner and D.N. Seidman. Solute-atom segregation to $\langle 110 \rangle$ symmetric tilt grain boundaries. *Acta Materialia*, 45(8) :3191 – 3202, 1997.

[22] J. M. Blakely. *Introduction to the properties of crystal surfaces.* Pergamon press, 1973.

[23] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *The Research Laboratory of The General Electric Company*, 40 :1361–1402, jun 1918.

[24] D. McLean. *Grain boundaries in metals.* Oxford at the clarendon press, 1957.

[25] J. du Plessis and G.N. van Wyk. A model for surface segregation in multicomponent alloys—part i : Equilibrium segregation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(12) :1441 – 1450, 1988.

[26] J. du Plessis and G.N. van Wyk. A model for surface segregation in multicomponent alloys—part ii : Comment on other segregation analyses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(12) :1451 – 1458, 1988.

[27] Frédéric Christien. *Interface Segregation in Metals.* Habilitation à diriger des recherches, Université de Nantes, October 2013.

[28] E.C. Viljoen, J. du Plessis, H.C. Swart, and G.N. van Wyk. Sn bulk-to-surface diffusion in a cu(111)(sn) single crystal. *Surface Science*, 342(1) :1 – 10, 1995.

[29] C. L. Briant. Solid solubility and grain boundary segregation. *Philosophical Magazine Letters*, 73(6) :345–350, 1996.

[30] M. Guttmann, Ph. Dumoulin, and M. Wayman. The thermodynamics of interactive co-segregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels. *Metallurgical Transactions A*, 13(10) :1693–1711, 1982.

[31] R. Herschitz and D.N. Seidman. Atomic resolution observations of solute-atom segregation effects and phase transitions in stacking faults in dilute cobalt alloys—i. experimental results. *Acta Metallurgica*, 33(8) :1547 – 1563, 1985.

[32] R. Herschitz and D.N. Seidman. Atomic resolution observations of solute-atom segregation effects and phase transitions in stacking faults in dilute cobalt alloys—ii. analyses and discussion. *Acta Metallurgica*, 33(8) :1565 – 1576, 1985.

[33] Pavel Lejcek and Siegfried Hofmann. On the relationship between entropy and enthalpy of grain boundary segregation. *Interface Science*, 9(3) :221–230, 2001.

[34] Paul Wynblatt, Zhan Shi, Ying Pang, and Dominique Chatain. On the relation between the anisotropies of grain boundary segregation and grain boundary energy. *Zeitschrift für Metallkunde*, 96(10) :1142–1146, 2005.

[35] Pavel Lejcek, Ales Jager, and Viera Gartnerova. Reversed anisotropy of grain boundary properties and its effect on grain boundary engineering. *Acta Materialia*, 58(6) :1930 – 1937, 2010.

[36] F. Ferhat, D. Roptin, and G. Saindrenan. Kinetic study of superficial segregation of sulfur in quenched nickel. *Scripta Metallurgica*, 22(2) :223 – 227, 1988.

[37] Aloke Paul, Tomi Laurila, Vesa Vuorinen, and Sergiy V Divinski. *Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids.* Springer, 2014.

[38] C. Domain and C. S. Becquart. *Ab initio* calculations of defects in fe and dilute fe-cu alloys. *Phys. Rev. B*, 65 :024103, Dec 2001.

[39] D. Nguyen-Manh, A. P. Horsfield, and S. L. Dudarev. Self-interstitial atom defects in bcc transition metals : Group-specific trends. *Phys. Rev. B*, 73 :020101, Jan 2006.

[40] E. Vincent, C.S. Becquart, and C. Domain. Ab initio calculations of self-interstitial interaction and migration with solute atoms in bcc fe. *Journal of Nuclear Materials*, 359(3) :227 – 237, 2006.

[41] DA Terentyev, TPC Klaver, Pär Olsson, M-C Marinica, F Willaime, C Domain, and Lorenzo Malerba. Self-trapped interstitial-type defects in iron. *Physical review letters*, 100(14) :145503, 2008.

[42] M-C Marinica, Fran Willaime, and J-P Crocombette. Irradiation-induced formation of nanocrystallites with c 15 laves phase structure in bcc iron. *Physical review letters*, 108(2) :025501, 2012.

[43] P.R. Okamoto and L.E. Rehn. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 83(1) :2 – 23, 1979.

[44] C Cawthorne and EJ Fulton. Voids in irradiated stainless steel. *Nature*, 216 :575–576, 1967.

[45] W.Z. Han, M.J. Demkowicz, E.G. Fu, Y.Q. Wang, and A. Misra. Effect of grain boundary character on sink efficiency. *Acta Materialia*, 60(18) :6341 – 6351, 2012.

[46] P. Lejcek. *Grain boundary segregation in metals.* Springer, 2010.

[47] Y. Mishin, M. Asta, and Ju Li. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*, 58(4) :1117 – 1151, 2010.

[48] Svein Stolen, Tor Grande, and Neil L. Allan. *Chemical Thermodynamics of Materials, Macroscopic and Microscopic Aspects.* John Wiley & Sons Ltd, 2004.

[49] D. Udler and D.N. Seidman. Solute segregation at $\langle 001 \rangle$ tilt boundaries in dilute f.c.c. alloys. *Acta Materialia*, 46(4) :1221 – 1233, 1998.

[50] A. V. Barashev *. Monte carlo simulation of phosphorus diffusion in α-iron via the vacancy mechanism. *Philosophical Magazine*, 85(14) :1539–1555, 2005.

[51] C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis, and F. Soisson. Kinetics of heterogeneous grain boundary precipitation of nbc in α-iron : A monte carlo study. *Acta Materialia*, 56(19) :5653 – 5667, 2008.

[52] C. Domain, C.S. Becquart, and L. Malerba. Simulation of radiation damage in fe alloys : an object kinetic monte carlo approach. *Journal of Nuclear Materials*, 335(1) :121 – 145, 2004.

[53] Yasushi Shibuta, Shinya Takamoto, and Toshio Suzuki. A molecular dynamics study of the energy and structure of the symmetric tilt boundary of iron. *ISIJ International*, 48(11) :1582–1591, 2008.

[54] Afshin Arjhangmehr, Seyed Amir Hossein Feghhi, Amin Esfandiyarpour, and Faranak Hatami. An energetic and kinetic investigation of the role of different atomic grain boundaries in healing radiation damage in nickel. *Journal of Materials Science*, 51(2) :1017–1031, 2015.

[55] Di Chen, Jing Wang, Tianyi Chen, and Lin Shao. Defect annihilation at grain boundaries in alpha-fe. *Scientific reports*, 3, 2013.

[56] G J Ackland, M I Mendelev, D J Srolovitz, S Han, and A V Barashev. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α-iron. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(27) :S2629, 2004.

[57] Michael Muller, Paul Erhart, and Karsten Albe. Analytic bond-order potential for bcc and fcc iron—comparison with established embedded-atom method potentials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(32) :326220, 2007.

[58] G Bonny, N Castin, and D Terentyev. Interatomic potential for studying ageing under irradiation in stainless steels : the fenicr model alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(8) :085004, 2013.

[59] John W. Cahn and John E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *Journal of Chemical Physics*, 28 :258–267, February 1958.

[60] John W. Cahn. Free energy of a nonuniform system. ii. thermodynamic basis. *The Journal of Chemical Physics*, 30(5) :1121–1124, 1959.

[61] John W. Cahn and John E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. iii. nucleation in a two component incompressible fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 31(3) :688–699, 1959.

[62] Samuel M. Allen and John W. Cahn. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, 27(6) :1085 – 1095, 1979.

[63] Long-Qing Chen. Phase-field models for microstructure evolution. *Annual review of materials research*, 32(1) :113–140, 2002.

[64] Provatas Nikolas and Elder Ken. *Phase-Field Methods in Material Science and Engineering*. Wiley-VCH, 2010.

[65] R. Kobayashi, J.A. Warren, and W.C. Carter. Vector-valued phase field model for crystallization and grain boundary formation. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 119(3) :415 – 423, 1998.

[66] Ryo Kobayashi, James A. Warren, and W. Craig Carter. A continuum model of grain boundaries. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 140(1–2) :141 – 150, 2000.

[67] James A. Warren, Ryo Kobayashi, Alexander E. Lobkovsky, and W. Craig Carter. Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials. *Acta Materialia*, 51(20) :6035 – 6058, 2003.

[68] C.E. Krill III and L.-Q. Chen. Computer simulation of 3-d grain growth using a phase-field model. *Acta Materialia*, 50(12) :3059 – 3075, 2002.

[69] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants. Phase field simulations of grain growth in two-dimensional systems containing finely dispersed second-phase particles. *Acta Materialia*, 54(4) :1175 – 1184, 2006.

[70] Nele Moelans, Frank Wendler, and Britta Nestler. Comparative study of two phase-field models for grain growth. *Computational Materials Science*, 46(2) :479 – 490, 2009.

[71] Shenyang Hu and Charles H. Henager. Phase-field modeling of void lattice formation under irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 394(2) :155 – 159, 2009.

[72] Yulan Li, Shenyang Hu, Xin Sun, Fei Gao, Charles H. Henager, and Mohammad Khaleel. Phase-field modeling of void migration and growth kinetics in materials under irradiation and temperature field. *Journal of Nuclear Materials*, 407(2) :119 – 125, 2010.

[73] Paul C. Millett, Anter El-Azab, Srujan Rokkam, Michael Tonks, and Dieter Wolf. Phase-field simulation of irradiated metals. *Computational Materials Science*, 50(3) :949 – 959, 2011.

[74] K. R. Elder, Mark Katakowski, Mikko Haataja, and Martin Grant. Modeling elasticity in crystal growth. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :245701, Jun 2002.

[75] K. R. Elder, Nikolas Provatas, Joel Berry, Peter Stefanovic, and Martin Grant. Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 75 :064107, Feb 2007.

[76] J. Swift and P. C. Hohenberg. Hydrodynamic fluctuations at the convective instability. *Phys. Rev. A*, 15 :319–328, Jan 1977.

[77] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff. First-principles order-parameter theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 19 :2775–2794, Mar 1979.

[78] K. R. Elder and Martin Grant. Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals. *Phys. Rev. E*, 70 :051605, Nov 2004.

[79] Peter Stefanovic, Mikko Haataja, and Nikolas Provatas. Phase field crystal study of deformation and plasticity in nanocrystalline materials. *Phys. Rev. E*, 80 :046107, Oct 2009.

[80] Kuo-An Wu and Alain Karma. Phase-field crystal modeling of equilibrium bcc-liquid interfaces. *Phys. Rev. B*, 76 :184107, Nov 2007.

[81] J. Berry, M. Grant, and K. R. Elder. Diffusive atomistic dynamics of edge dislocations in two dimensions. *Phys. Rev. E*, 73 :031609, Mar 2006.

[82] Joel Berry, K. R. Elder, and Martin Grant. Melting at dislocations and grain boundaries : A phase field crystal study. *Phys. Rev. B*, 77 :224114, Jun 2008.

[83] Jesper Mellenthin, Alain Karma, and Mathis Plapp. Phase-field crystal study of grain-boundary premelting. *Phys. Rev. B*, 78 :184110, Nov 2008.

[84] Kuo-An Wu and Peter W. Voorhees. Phase field crystal simulations of nanocrystalline grain growth in two dimensions. *Acta Materialia*, 60(1) :407 – 419, 2012.

[85] K.R. Eldera, K. Thornton, and J.J. Hoyt. The kirkendall effect in the phase field crystal model. *Philosophical Magazine*, 91 :151–164, Aug 2011.

[86] Sai Tang, Rainer Backofen, Jincheng Wang, Yaohe Zhou, Axel Voigt, and Yan-Mei Yu. Three-dimensional phase-field crystal modeling of fcc and bcc dendritic crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 334(1) :146 – 152, 2011.

[87] Joel Berry, Nikolas Provatas, Jörg Rottler, and Chad W. Sinclair. Phase field crystal modeling as a unified atomistic approach to defect dynamics. *Phys. Rev. B*, 89 :214117, Jun 2014.

[88] Khachaturyan Armen G. *Theory of structural transformations in solids.* Ed. Dover, 2008.

[89] Yongmei M. Jin and Armen G. Khachaturyan. Atomic density function theory and modeling of microstructure evolution at the atomic scale. *Journal of Applied Physics*, 100(1), 2006.

[90] L.Q. Chen and Jie Shen. Applications of semi-implicit fourier-spectral method to phase field equations. *Computer Physics Communications*, 108(2–3) :147 – 158, 1998.

[91] R. Poduri and L.-Q. Chen. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary ni3al–ni3v system. *Acta Materialia*, 46(5) :1719 – 1729, 1998.

[92] C. Malgrange, C. Ricolleau, and F. Lefaucheux. *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*. EDP sciences, 2011.

[93] Jean Muller. *Introduction à la cristallographie, la physique cristalline et la cristallochimie*. Ellipses, 2014.

[94] J. F. Nye. *Propriétés physique des cristaux*. Dunod, 1961.

[95] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 2007.

[96] P. Papon and J. Leblond. *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann, 1990.

[97] O. Kapikranian, H. Zapolsky, C. Domain, R. Patte, C. Pareige, B. Radiguet, and P. Pareige. Atomic structure of grain boundaries in iron modeled using the atomic density function. *Phys. Rev. B*, 89 :014111, Jan 2014.

[98] M. Jamal, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, and H.A. Rahnamaye Aliabad. Elastic constants of cubic crystals. *Computational Materials Science*, 95 :592 – 599, 2014.

[99] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito–the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1) :015012, 2010.

[100] Sergiy V. Divinski, Henning Edelhoff, and Sergei Prokofjev. Diffusion and segregation of silver in copper $\Sigma 5(310)$ grain boundary. *Phys. Rev. B*, 85 :144104, Apr 2012.

[101] E. Budke, T. Surholt, S.I. Prokofjev, L.S. Shvindlerman, and Chr. Herzig. Tracer diffusion of au and cu in a series of near $\sigma = 5(310)[001]$ symmetrical cu tilt grain boundaries. *Acta Materialia*, 47(2) :385 – 395, 1999.

[102] Timofey Frolov, David L Olmsted, Mark Asta, and Yuri Mishin. Structural phase transformations in metallic grain boundaries. *Nature communications*, 4 :1899, 2013.

[103] O. A. Shenderova, D. W. Brenner, and L. H. Yang. Atomistic simulations of structures and mechanical properties of polycrystalline diamond : Symmetrical $\langle 001 \rangle$ tilt grain boundaries. *Phys. Rev. B*, 60 :7043–7052, Sep 1999.

[104] Ch Wild, N Herres, and P Koidl. Texture formation in polycrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 68(3) :973–978, 1990.

[105] J. Stiegler, A. Bergmaier, J. Michler, Y. von Kaenel, G. Dollinger, and E. Blank. Impurity and defect incorporation in diamond films deposited at low substrate temperatures. *Diamond and Related Materials*, 7(2) :193 – 199, 1998.

[106] O. A. Shenderova, D. W. Brenner, A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and L. H. Yang. Multiscale modeling approach for calculating grain-boundary energies from first principles. *Phys. Rev. B*, 57 :R3181–R3184, Feb 1998.

[107] Fabrizio Cleri. Atomic and electronic structure of high-energy grain boundaries in silicon and carbon. *Computational Materials Science*, 20(3) :351 – 362, 2001. 9th Int. Workshop on Computational Materials Science.

[108] Peter Steneteg, Valeriu Chirita, Natalia Dubrovinskaia, Leonid Dubrovinsky, and Igor A. Abrikosov. Missing-atom structure of diamond Σ5 (001) twist grain boundary. *Phys. Rev. B*, 84 :144112, Oct 2011.

[109] M. Lavrskyi. *Modélisation en fonctionelle de la densité atomique des transformations de phases dans le système Fe-C à basse température.* PhD thesis, Université de Rouen Normandie, 2017.

[110] John W Cahn. On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 9(9) :795 – 801, 1961.

[111] John W Cahn. Spinodal decomposition. *Transaction of the Metallurgical Society of Aime*, 242 :166–180, 1968.

[112] Wei Xiong, Malin Selleby, Qing Chen, Joakim Odqvist, and Yong Du. Phase equilibria and thermodynamic properties in the fe-cr system. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(2) :125–152, 2010.

[113] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, S. Hertzman, and P. Hedström. Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments. *Acta Materialia*, 60(16) :5818 – 5827, 2012.

[114] M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, and M. Doyama. Atomistic studies of grain boundary segregation in fe-p and fe-b alloys—i. atomic structure and stress distribution. *Acta Metallurgica*, 32(1) :1 – 11, 1984.

[115] Masatake Yamaguchi, Yutaka Nishiyama, and Hideo Kaburaki. Decohesion of iron grain boundaries by sulfur or phosphorous segregation : First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 76 :035418, Jul 2007.

[116] A H Cottrell and B A Bilby. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(1) :49, 1949.

[117] J Wilde, A Cerezo, and GDW Smith. Three-dimensional atomic-scale mapping of a cottrell atmosphere around a dislocation in iron. *Scripta Materialia*, 43(1) :39–48, 2000.

[118] A. Portavoce and G. Tréglia. Theoretical investigation of cottrell atmosphere in silicon. *Acta Materialia*, 65(Supplement C) :1 – 9, 2014.

[119] D Blavette, E Cadel, A Fraczkiewicz, and A Menand. Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line defects. *Science*, 286(5448) :2317–2319, 1999.

[120] AM Tahir, R Janisch, and A Hartmaier. Ab initio calculation of traction separation laws for a grain boundary in molybdenum with segregated c impurites. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(7) :075005, 2013.

[121] Alexander Stukowski, Vasily V Bulatov, and Athanasios Arsenlis. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(8) :085007, 2012.

[122] M. Herbig, D. Raabe, Y. J. Li, P. Choi, S. Zaefferer, and S. Goto. Atomic-scale quantification of grain boundary segregation in nanocrystalline material. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :126103, Mar 2014.

[123] Frederick John Humphreys and Max Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier, 2012.

[124] F Montheillet and JJ Jonas. Models of recrystallization. *ASM Handbook*, 22 :220–231, 2009.

[125] Carl E Krill III. Phase-field modeling of grain growth. In *Handbook of Materials Modeling*, pages 2157–2171. Springer, 2005.

[126] H Natter, M Schmelzer, M-S Löffler, CE Krill, A Fitch, and R Hempelmann. Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time x-ray diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(11) :2467–2476, 2000.

[127] H.V. Atkinson. Overview no. 65 : Theories of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta Metallurgica*, 36(3) :469 – 491, 1988.

[128] Jarosław Mizera, Jerzy W. Wyrzykowski, and Krzysztof J. Kurzydłowski. Description of the kinetics of normal and abnormal grain growth in austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering : A*, 104(Supplement C) :157 – 162, 1988.

[129] Byung-Nam Kim, Keijiro Hiraga, and Koji Morita. Kinetics of normal grain growth depending on the size distribution of small grains. *Materials transactions*, 44(11) :2239–2244, 2003.

[130] Qiang Yu and Sven K. Esche. Three-dimensional grain growth modeling with a monte carlo algorithm. *Materials Letters*, 57(30) :4622 – 4626, 2003.

[131] Akinori Yamanaka, Kevin McReynolds, and Peter W. Voorhees. Phase field crystal simulation of grain boundary motion, grain rotation and dislocation reactions in a {BCC} bicrystal. *Acta Materialia*, 133 :160 – 171, 2017.

[132] Feng Liu and Reiner Kirchheim. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation. *Journal of Crystal Growth*, 264(1) :385 – 391, 2004.

[133] Michael Greenwood, Chad Sinclair, and Matthias Militzer. Phase field crystal model of solute drag. *Acta Materialia*, 60(16) :5752 – 5761, 2012.

[134] Mário J De Oliveira et al. *Equilibrium thermodynamics*. Springer, 2013.

[135] Fausto G. Fumi. Physical properties of cristal : The direct-inspection method. *Acta Crystallographica*, 5 :44–48, 1952.

Annexe A

Expression du tenseur de raideur

A l'échelle du cristal, c.à.d. à l'échelle atomique, les propriétés peuvent être anisotropes, c'est pourquoi nous avons recours à des tenseurs. Dans cette première annexe, l'expression du tenseur de raideur pour un cristal cubique sera réalisée à l'aide de ses propriétés mécaniques, thermodynamiques et cristallographiques.

A.1 Tenseur des contraintes

Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ et le tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sont des tenseurs de champ de rang 2 et sont reliés entre eux par un tenseur matériel de rang 4 caractérisant les propriétés élastiques du matériau. Le tenseur de souplesse (ou des coefficients élastiques) $\underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}$ relie contrainte à déformation et le tenseur de raideur (ou des coefficients de rigidités) $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ relie déformation à contrainte suivant la loi de Hooke. Autrement dit,

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}\,\underline{\underline{\sigma}} \tag{A.1.1}$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}\,\underline{\underline{\varepsilon}}\,. \tag{A.1.2}$$

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que les matrices représentatives des tenseurs $\underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}$ et $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ sont inverses l'une de l'autre.

Le tenseur des contraintes est composé de neuf éléments. Les trois éléments diagonaux σ_{ii} représentent les contraintes de traction ou de compression. Les six éléments non-diagonaux $\sigma_{ij,\,i\neq j}$ représentent les contraintes de cisaillement. La figure A.1 montre les contraintes appliquées sur les trois faces visibles d'un cube. Dans la notation σ_{ij}, le premier indice i nous renseigne sur la direction d'application et le second indice j est relatif à l'élément de surface perpendiculaire à l'axe x_j. Pour que le corps n'ait aucun mouvement général de rotation, il ne doit pas y avoir de moment générant cette rotation. Cela signifie

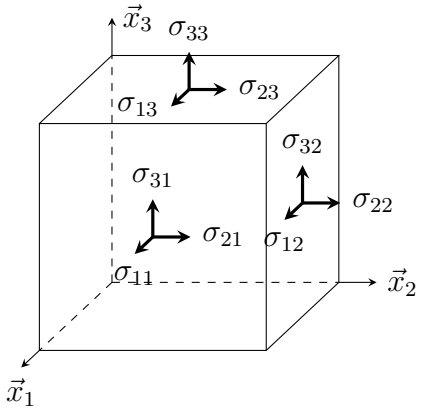


Figure A.1 – *Contraintes appliquées sur trois faces visibles d'un cube.*

qu'il faut appliquer, pour deux faces orthogonales à x_i et x_j, une même contrainte telle que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ est donc un tenseur symétrique n'ayant que six composantes indépendantes.
Cette propriété de symétrie du tenseur des contraintes nous permet d'écrire, grâce à l'équation (A.1.2),

$$C_{ijkl}\,\varepsilon_{kl} \;=\; \sigma_{ij} \;=\; \sigma_{ji} \;=\; C_{jikl}\,\varepsilon_{kl}$$

ce qui implique que pour $i \neq j$,

$$C_{ijkl} \;=\; C_{jikl}\,. \tag{A.1.3}$$

A.2 Tenseur des déformations

Dans le cas des petites déformations, les coordonnées du tenseur des déformations sont définies par

$$\varepsilon_{kl} \;=\; \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right)$$

où u est le déplacement. Suite à cette définition, nous remarquons que le tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est un tenseur symétrique (c'est à dire $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$) n'ayant lui aussi que six composantes indépendantes.
Réécrivons maintenant l'équation (A.1.2) en séparant les termes diagonaux et non diagonaux du tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$,

$$\sigma_{ij} \;=\; \sum_k C_{ijkk}\,\varepsilon_{kk} \;+\; \sum_{k\neq l} \left(C_{ijkl} + C_{ijlk}\right)\,\varepsilon_{kl} \tag{A.2.1}$$

Lorsque le système subit une déformation ε_{lk}, il subit également une déformation ε_{kl} (d'après la symétrie du tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}$). Nous ne pouvons donc pas mesurer séparément C_{ijkl} et C_{ijlk}. Nous pouvons donc supposer que pour $l \neq k$,

$$C_{ijkl} \;=\; C_{ijlk}\,. \tag{A.2.2}$$

Dans ce cas, l'équation (A.2.1) devient

$$\sigma_{ij} \;=\; \sum_{k} C_{ijkk}\,\varepsilon_{kk} \;+\; 2\sum_{k\neq l} C_{ijkl}\,\varepsilon_{kl} \tag{A.2.3}$$

Les égalités (A.1.3) et (A.2.2) peuvent être réécrites en une seule, pour nous donner les relations de symétries mineures suivantes,

$$C_{ijkl} \;=\; C_{jikl} \;=\; C_{jilk} \;=\; C_{ijlk}\,.$$

Le nombre de composantes indépendantes du tenseur de raideur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ est donc réduit. Il y a six composantes ε_{kl} différentes, c'est à dire qu'il y a, pour i et j fixé, six coefficients C_{ijkl} différents. De même, il y a six composantes σ_{ij} différentes soit six coefficients C_{ijkl} différents à k et l fixé. Au total, il y a au maximum 36 coefficients indépendants pour le tenseur de raideur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$.

En raison des symétries des tenseurs de déformation et de contrainte étudiées précédemment, ces tenseurs de rang 2 (représentés par des matrices 3×3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6×1) contenant les six composantes indépendantes. De même, le tenseur de raideur de rang 4 ($3\times 3\times 3\times 3$) peut être réduit en un tenseur de rang 2 (6×6) contenant les trente-six composantes indépendantes. La loi de Hooke (A.1.2) se réécrit de façon matricielle comme

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix}. \tag{A.2.4}$$

Nous pouvons utiliser la notation de Voigt pour convertir un couple d'indice (i, j) en un singleton (k) avec la règle présentée dans la table A.1.

ij	k
11	1
22	2
33	3
23 / 32	4
13 / 31	5
12 / 21	6

Table A.1 – *Convention de Voigt.*

A partir de cette règle, l'équation (A.2.1) se réécrit de la façon suivante

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix}.$$

A.3 Thermodynamique

Pour continuer d'étudier les propriétés de symétrie du tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$, adoptons un point de vue thermodynamique. Pour un système fermé, initialement non contraint, soumis à des contraintes mécaniques [134], la variation élémentaire de travail $\mathrm{d}W$ s'exprime comme

$$\mathrm{d}W \;=\; V_0 \sum_{ij} \sigma_{ij}\, \mathrm{d}\varepsilon_{ij} \tag{A.3.1}$$

La variation infinitésimal de l'énergie libre F du système s'écrit alors comme

$$\mathrm{d}F \;=\; -S\mathrm{d}T \;+\; V_0 \sum_{ij} \sigma_{ij}\, \mathrm{d}\varepsilon_{ij}$$

ou d'une façon équivalente, en utilisant la notation de Voigt

$$\mathrm{d}F \;=\; -S\mathrm{d}T \;+\; V_0 \sum_{k=1}^{6} \sigma_k\, \mathrm{d}\varepsilon_k. \tag{A.3.2}$$

Nous pouvons maintenant exprimer les coefficients C_{ijkl} en fonction des dérivées de l'énergie libre,

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_0}\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} &= \sigma_{ij} \\ &= C_{ijkl}\ \varepsilon_{kl} \\ \frac{1}{V_0}\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{kl}\,\partial \varepsilon_{ij}} &= C_{ijkl} \end{aligned}$$

Comme l'énergie libre F est un potentiel thermodynamique, nous pouvons inverser l'ordre des dérivations

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{kl}}\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}}\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{kl}}$$

et alors

$$C_{ijkl} = C_{klij}\,. \tag{A.3.3}$$

Avec la notation de Voigt, nous avons la relation de symétrie majeure $C_{mn} = C_{nm}$. Le tenseur de raideur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ est symétrique et est composé de 21 coefficients indépendants.

A.4 Cristallographie

Le système cristallin cubique possède 5 groupes ponctuels, qui sont noté [93] : 23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$
Le premier caractère représente l'ordre des axes parallèles aux arrêtes du cube (2 ou 4) ou l'existence de miroirs perpendiculaires à ces arrêtes (m), le deuxième caractère l'existence des axes d'ordre 3 parallèles aux grandes diagonales du cube ou $\bar{3}$ s'il y a aussi un centre d'inversion, le troisième signe s'il existe, l'existence d'axes d'ordre 2 parallèles aux diagonales des faces du cube ou de miroirs perpendiculaires à ces directions [92].

Propriété

Un tenseur de rang n est un ensemble de 3^n composantes qui se transforment lors d'un changement de base.

« Pour déterminer le nombre de composantes indépendantes d'un tenseur représentant une propriété physique d'un cristal donné, il suffit d'exprimer l'invariance du tenseur lorsqu'on applique au système de coordonnées toutes les opérations de symétries du groupe

ponctuel du cristal » [92].

Le groupe ponctuel cubique le moins symétrique est le groupe 23. Il possède trois axes d'ordre 2 orthogonaux entre eux qui sont parallèles aux arrêtes du cube et quatre axes d'ordre 3 qui sont parallèles aux grandes diagonales du cube.
Pour réduire le nombre de composantes indépendantes du tenseur de rigidité dans le cas du système cristallin cubique, nous utilisons la méthode d'inspection directe [135] qui stipule que les composantes d'un tenseur se transforment dans un changement de base comme un produit de coordonnées (par exemple, une composante d'un tenseur d'ordre quatre t_{xyzz} se transforme en xyz^2).

Choisissons un axe d'ordre 2 parallèle à l'axe $0z$, ce qui revient à effectuer une rotation de π autour de l'axe $0z$. Les coordonnées $\vec{r}(x, y, z)$ sont transformées en $\vec{r'}(x', y', z')$ telle que

$$\begin{cases} x' &= -x \\ y' &= -y \\ z' &= z \end{cases}$$

Après avoir effectué l'opération de rotation, la composante $C_{1123} \equiv C_{x'x'y'z'}$ doit être égale à la composante avant rotation $C_{1123} \equiv C_{xxyz}$. Avec la méthode de l'inspection direct, $C_{x'x'y'z'}$ se transforme en $x'x'y'z'$ et C_{xxyz} se transforme en $xxyz$. Or

$$x'x'y'z' = -x \cdot (-x) \cdot (-y) \cdot z = -xxyz.$$

Finalement

$$C_{x'x'y'z'} \;=\; -C_{xxyz} \;=\; 0.$$

La transformation pour les autres composantes est résumée sous la forme matricielle suivante

$$\begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ & & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ & & & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ & & & & C_{3131} & C_{3112} \\ & & & & & C_{1212} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & -C_{1123} & -C_{1131} & C_{1112} \\ & C_{2222} & C_{2233} & -C_{2223} & -C_{2231} & C_{2212} \\ & & C_{3333} & -C_{3323} & -C_{3331} & C_{3312} \\ & & & C_{2323} & C_{2331} & -C_{2312} \\ & & & & C_{3131} & -C_{3112} \\ & & & & & C_{1212} \end{pmatrix}$$

ce qui implique nécessairement que

$$\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & C_{1112} \\ & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & C_{2212} \\ & & C_{3333} & 0 & 0 & C_{3312} \\ & & & C_{2323} & C_{2331} & 0 \\ & & & & C_{3131} & 0 \\ & & & & & C_{1212} \end{pmatrix}.$$

De la même manière, nous pouvons effectuer une rotation de π autour de l'axe $0x$ (respectivement $0y$). Les coordonnées $\vec{r}(x, y, z)$ sont transformées en $\vec{r'}(x', y', z')$ telle que $x' = x,\ y' = -y,\ z' = -z$ (respectivement $x' = -x,\ y' = y,\ z' = -z$). Ainsi

$$\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & C_{3131} & 0 \\ & & & & & C_{1212} \end{pmatrix}$$

Choisissons maintenant un axe d'ordre 3, parallèle à la direction [111]. Une rotation de $2\pi/3$ autour de cet axe transforme les coordonnées $\vec{r}(x, y, z)$ en $\vec{r'}(x', y', z')$ telle que $x' = y,\ y' = z,\ z' = x$. Nous obtenons maintenant la forme finale du tenseur de rigidité qui, avec la notation de Voigt est représenté par

$$\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \tag{A.4.1}$$

L'application d'autres opérations de symétrie des groupes ponctuels $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$ ne modifie pas la forme du tenseur de rigidité.

En conclusion, le tenseur de rigidité ne dépend que de trois coefficients, $C_{11},\ C_{12}$ et C_{44}.

Annexe B

Parallélisation MPI

La parallélisation du programme est réalisée avec la libraire « Message Passing Interface »(MPI). La parallélisation permet l'exécution simultanée de séquences d'instructions indépendantes, sur des processeurs différents. Ainsi, avec la distribution des calculs, l'exécution du programme est plus rapide et les tailles des boites de simulation peuvent être plus importantes grâce l'accès à plus de ressources mémoire.

Les dimensions de la boite de simulation sont notés $n_x,\ n_y$ et n_z. Notre programme utilise une décomposition en tranche 1D, c.à.d. que la dimension n_z est découpée en plusieurs sous domaine, chacun de taille $\{1, \cdots, n_{zp}\}$ où n_{zp} est un diviseur de n_z. Le principe de la décomposition en tranche de la boite de simulation est présenté à la figure B.1.

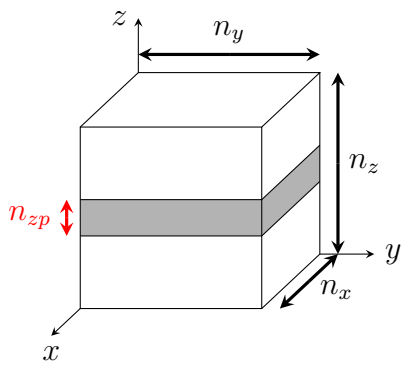


FIGURE B.1 – *Décomposition 1D de notre boite de simulation.*

Dans un programme séquentiel, un seul processus est utilisé et la fonction de densité de fraton $\rho(x,\ y,\ z,\ t)$ est associée à un tableau tridimensionnel de dimension $(1 \cdots n_x,\ 1 \cdots n_y,\ 1 \cdots n_z)$. La dépendance temporelle est prise en compte naturellement dans une boucle itérative sur les pas de temps dans le programme.

Dans la version parallèle, plusieurs processus sont utilisés et la fonction de densité de fraton $\rho(x,\ y,\ z,\ t)$ est distribuée sur tous les processus. On note ρ_p la restriction de la fonction ρ sur le domaine de taille $(1 \cdots n_x,\ 1 \cdots n_y,\ 1 \cdots n_{zp})$. Si le programme utilise m processus où $nz = m \cdot n_{zp}$, la mémoire utilisée par chaque processus est divisée par le facteur m, ce qui explique la possibilité d'augmenter facilement la taille des boites de simulations. En revanche, le facteur m doit être un diviseur de n_z. C'est pourquoi, une attention particulière doit être prise lors de la recherche de dimension n_z lorsque le cristal est tourné. Pour un gain de temps optimal, n_{zp} doit valoir 4 ou 5.

La spécificité de la librairie MPI est que chaque processus est indépendant. Si le processus m a besoin des informations connues du processus m', les deux processus doivent s'échanger des messages. Les équations cinétiques sont résolues dans l'espace de Fourier (où la connaissance de la fonction ρ en tous les points est requise), c'est pourquoi nous utilisons la librairie FFTW-MPI. Cette partie demande la majorité du temps de calcul.