



Etude de la migration des joints de grain mixtes flexion-torsion dans le Ni par dynamique moléculaire

Zakaria El Omari

► To cite this version:

Zakaria El Omari. Etude de la migration des joints de grain mixtes flexion-torsion dans le Ni par dynamique moléculaire. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT : 2018USPCD021 . tel-02464073

HAL Id: tel-02464073

<https://theses.hal.science/tel-02464073>

Submitted on 2 Feb 2020

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.

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de DOCTEUR en
Physique des Matériaux

ETUDE DE LA MIGRATION DES JOINTS DE GRAIN MIXTES FLEXION-TORSION DANS LE NI PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Zakaria EL OMARI
zakaria.elomari@lspm.cnrs.fr

Soutenue publiquement le 06/12/2018 devant un jury composé de :

<i>Rapporteurs</i>	Laurent PIZZAGALLI	DR - CNRS UMR 7348
	Jean-Marc RAULOT	Professeur - université de Lorraine
<i>Examineurs</i>	Mark GILBERT	CR - CCFE Oxfordshire
	Olivier CASTELNAU	DR - CNRS UMR 5001
<i>Directrice de thèse</i>	Brigitte BACROIX	DR - CNRS UPR 3407
<i>Encadrants de thèse</i>	Sylvain QUEYREAU	MCF Chaire CNRS - USPC UP13
	Charlie KAHLOUN	MCF - USPC UP13



Thèse réalisée au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
Université Paris13, Sorbonne Paris Cité
99 Avenue J.-B. Clément
93430 Villetaneuse - France

Tél : +33 1 49 40 36 25

Fax : +33 1 49 40 39 38

Web : [http ://www.lspm.cnrs.fr/](http://www.lspm.cnrs.fr/)

Sous la direction de Directrice brigitte.bacroix@lspm.cnrs.fr

Co-encadrement Encadrant 1 sylvain.queyreau@lspm.cnrs.fr
Encadrant 2 charlie.kahloun@lspm.cnrs.fr

Remerciements

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xiii
Introduction	1
Table des matière	5
Etat de l'art et méthodologie	5
1 Étude bibliographique	7
1.1 Introduction	8
1.2 Les dislocations	8
1.3 Les joints de grain	11
1.3.1 Description géométrique des joints de grain	12
1.3.2 Description du joint de grain en termes de dislocations intrinsèques	19
1.3.3 Description atomique des joints de grain : Modèle des unités structurales	25

1.4	Interactions dislocations-joints de grains	28
1.4.1	Empilement des dislocations sur le joint de grain	28
1.4.2	Combinaison avec les dislocations intrinsèques	30
1.4.3	Phénomène de transmission	30
1.5	Énergie des joints de grains	32
1.6	Migration des joints de grains	36
1.6.1	La mobilité des joints de grain	36
1.6.2	Les différentes forces motrices à la migration	38
1.6.3	Les mécanismes élémentaires de la migration des joints de grain	40
1.6.4	Les disconnections dans les JdGs	40
2	Notions théoriques et méthodologie : Simulations de dynamique moléculaire	45
2.1	Introduction	46
2.2	Dynamique moléculaire	46
2.2.1	Introduction	46
2.2.2	Équations du mouvement	47
2.2.3	Modélisation des interactions	48
2.2.4	La liaison métallique et la description du potentiel interatomique	48
2.2.5	Discrétisation. Algorithme de Verlet	49
2.2.6	Conditions aux Limites Périodiques	52
2.2.7	Thermostats T et P	52
2.3	La méthode NEB : Nudged Elastic Band	55
2.3.1	Déterminer un chemin de réaction : la méthode NEB	55
2.4	Dynamique moléculaire avec LAMMPS	58
2.4.1	Code de dynamique moléculaire LAMMPS	58
2.4.2	Paramètres d'entrée	58
2.4.3	Énergie des joints de grain	60
2.4.4	Application d'une contrainte	61
2.5	Tabulation du potentiel EAM de Foiles et Hoyt 2006	67
2.6	Visualisation des configurations	70
	Résultats	73
3	Outils numériques développés	75
3.1	Introduction	76
3.2	Outil de génération des configurations	76
3.3	Outils de post-traitement	83

3.4	Analyseur automatisé de structures atomiques en défauts cristallins intrinsèques (dislocations, disconnections et marches) aux JdG CSL	85
4	Énergie et mobilité des joints de grain mixte (flexion-torsion) dans le Ni	93
4.1	Introduction	94
4.2	Étude systématique des joints de grain en DM	94
4.3	Étude sur la sensibilité par rapport aux paramétrés microscopiques	96
4.4	Énergie des joints de grain dans le nickel	99
4.5	Mobilité des joints de grain dans le nickel	102
4.6	Impact de la température sur la mobilité des joints de grain dans le CFC	105
4.6.1	Migration thermiquement activée	108
4.6.2	Migration athermique	109
4.6.3	Migration antithermique	110
4.6.4	Autres types de migration	111
4.7	Mécanismes élémentaires de migration	111
5	Mécanismes élémentaires de migration	119
5.1	Introduction	120
5.2	Cinématique du joint de grain	121
5.2.1	Structure du joint de grain	121
5.2.2	Cinématique de la migration du joint de grain	125
5.3	Cinétique de la migration du joint de grain	126
5.3.1	Vitesse de migration des JdG simples	126
5.3.2	Chemin de minimum d'énergie simulé par NEB	129
5.3.3	Interprétation du MEP par la théorie élastique	135
5.3.4	Possibles effets 3D de la migration	139
	Conclusion et perspectives	145
	Abstract	151
	Résumé	153
	Annexes	155
A	Réseau -O	157

TABLE DES MATIÈRES

Table des matière	155
Bibliographie	163

Table des figures

1.2.1	Représentation des trois types de dislocation, a) Dislocation vis [Messerschmidt, 2010], b) Dislocation coin dans un cristal à réseau cubique [Messerschmidt, 2010] et c) Dislocation mixte présentée par la courbure de SME (dislocation vis en E et dislocation vis en S) [Hull and Bacon, 2001]	9
1.2.2	mouvement de dislocation coin, les flèches représentent la direction de la contrainte de cisaillement [Hull and D.J.Bacon, 2011]	10
1.2.3	Schéma de Thompson	11
1.3.1	Les cinq paramètres géométriques d'un joint de grain	12
1.3.2	Quelques classifications des JdGs	13
1.3.3	Joint de grain CSL de type $\Sigma 5$	14
1.3.4	Réseau DSC pour un joint de grain $\Sigma 5$ [Priester, 2009]	15
1.3.5	DSC1	16
1.3.6	DSC2	17
1.3.7	DSC3	18
1.3.8	Diagramme représentant les arrangement de dislocation au joint de grain [Hull and Bacon, 2001]	20
1.3.9	Observation en MET de dislocations intrinsèques secondaires en fond noir et faisceau faible dans un joint de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ proche de la coïncidence $\Sigma = 9$ (122) dans le Cu [Priester, 2006]	21
1.3.10	Schéma montrant la localisation des dislocations primaires dans un joint de flexion de faible angle. A, O et B sont des points 0. P1 et P2. (Q1 et Q2) sont des nœuds homologues assimilés à un seul nœud. D est le site de plus mauvais accord dans le plan du joint, là où se situe une dislocation primaire D. [Priester, 2006]	22

1.3.11	Circuit de Frank pour définir le défaut de fermeture associé à la déformation dans le joint. [Priester, 2006]	23
1.3.12	Diagramme expliquant comment les réseaux de cristaux I et II sont générés à partir d'un système de référence XYZ par les transformations SI et SII, respectivement	24
1.3.13	schéma du modèle du joint de grains en termes d'unités structurales (A et B).[Priester, 2006]	26
1.3.14	Quelques types d'unités structurales [Priester, 2006]	26
1.3.15	Structures atomique du joint de grain $\Sigma 11\{332\}$ du nickel. (a) observée par METHR, (b) simulée par Dynamique Moléculaire [Priester, 2006]	27
1.4.1	Schéma du phénomène d'empilement	29
1.4.2	Mécanismes d'interaction dislocations-joint de grains : (a) Transmission directe et totale du glissement, (b) transmission directe de glissement en créant un glissement le long du joint de grains, (c) absorption des dislocations par le joint de grains et réémission du glissement vers le grain voisin : transmission indirecte, (d) absorption totale du glissement et décomposition de dislocations en réseau DSC dans le joint de grains [Idriss Tiba thèse 2015]	31
1.4.3	Les trois modes de réaction d'une dislocation avec un joint de grains : combinaison avec une dislocation intrinsèque (b) ; décomposition en deux dislocations, l'une glissile, l'autre sessile (c) ; transmission au grain voisin (d) . (D'après Priester (2006)) [Priester, 2006]	32
1.5.1	Énergie des joints de grain en fonction de l'angle de désorientation pour le Nickel [Olmsted et al., 2009a]	34
1.5.2	Courbe de l'énergie des joints de grain en fonction de l'angle de désorientation pour a) Al et b) Cu [Tschopp et al., 2015]	34
1.5.3	Evolution de l'énergie intergranulaire en fonction des angles de rotation pour des joints de flexion $\langle 110 \rangle$ [PRIESTER and THIBAUT-PENISSON, 2010]	36
1.6.1	Projection stéréographique montrant la relation mobilité / température en fonction du plan du joint de grain. [Homer et al., 2015] .	37
1.6.2	Force agissant sur un joint qui migre à la vitesse v [Dimitrov, 1975]	38
2.2.1	Les conditions périodiques aux limites. Les boites et les atomes images (en noir) qui entourent la boite origine (en gris) sont dans une configuration identique mais translatés d'une longueur de boite dans toutes les directions	53
2.2.2	Calcul des interactions sur la particule gris foncé en utilisant la méthode du rayon coupure et l'image minimum. Uniquement les particules dans la sphère du rayon coupure sont prises en compte. .	54

2.3.1	Un exemple de processus impliquant une barrière d'énergie : la migration d'un atome. Les états intermédiaires peuvent être facilement construits par interpolation linéaire entre l'état initial (à gauche) et l'état final (à droite).	55
2.3.2	Un exemple où l'interpolation linéaire peut être mal adaptée : l'atome bleu occuperait la même position qu'un autre atome, ce qui est physiquement impossible. Il faut donc utiliser un autre schéma pour construire les configurations intermédiaires.	56
2.3.3	Principe de la méthode NEB. La ligne pointillée montre le chemin formé par les configurations construites au départ (par ex. par interpolation linéaire). Après l'application de la méthode NEB, les configurations se trouvent toutes le long du chemin d'énergie minimum (ligne continue). Le point vert correspond à l'état de transition (point selle).	57
2.4.1	Paramètre de maille en fonction de la température pour le Nickel	59
2.4.2	Énergies des joints de grain de pure flexion et comparaison avec la littérature pour des désorientations autour de $\langle 100 \rangle$	60
2.4.3	Le paramètre de la maille en fonction de la température pour le Nickel : comparaison avec la littérature	62
2.4.4	La somme des contraintes suivant $-x$ et $-y$, en provenance de la simulation, en fonction de la déformation pour deux différente température	63
2.4.5	La somme des contraintes suivant $-x$ et $-y$, en provenance de l'article, en fonction de la déformation pour deux différente température	64
2.4.6	Force motrice en fonction du carré de la déformation à une température fixe égale à 800K pour la traction et la compression . . .	64
2.4.7	Position du joint de grain en fonction du temps et comparaison avec la littérature	65
2.4.8	Allure de la force synthétique modélisé par matlab	66
2.4.9	Comparaison entre la migration par force motrice synthétique et par différence d'énergie de déformation élastique pour le même joint de grain $\Sigma 5 \langle 010 \rangle$ à 1200k	67
2.5.1	Equation d'état reliant simplement l'énergie de cohésion de différents matériaux à un paramètre de maille réduit a^* [Rose et al., 1984][Rose et al., 1984] sans changement de phase. La courbe continue correspond à l'équation 2.5.1 est comparée à des résultats de DFT de la littérature (mais reproduit aussi bien des résultats expérimentaux cf. Fig 6 dans [Rose et al., 1984]).	69
3.2.1	Joint de grain avec des PBC	77

3.2.2	JdG de coïncidence $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$	78
3.2.3	Joint de grain de flexion $\Sigma 5 (120)$	82
3.3.1	Tracé de la position du joint de grain en fonction du temps	84
3.4.1	Illustration d'un circuit de Burgers	87
3.4.2	Circuit de Burgers autour d'une disconnection dans un JdG $\Sigma 13$ (320) autour de $\langle 100 \rangle$	87
3.4.3	Illustration des 4 étapes de l'outil automatisé des défauts intrin- sèques des JdG : $\Sigma 13 \langle 100 \rangle$ (320) relaxé. A) Image du bicristal avec tous les atomes (Ovito). B) Atomes défauts incluant le JdG (Ovito). D) Champs de vecteurs $\vec{b}$	90
3.4.4	Identification d'un défaut de structure pour un joint de grain $\Sigma 13$ (320)	91
4.2.1	Projection stéréographique des plans étudiés pour $\Sigma 7 \langle 111 \rangle$	95
4.3.1	Schéma des décalage représentant 3 paramètres microscopiques	97
4.3.2	Énergie en fonction de la désorientation autour d'un axe $\langle 100 \rangle$: Effet des paramètres de relaxation	98
4.4.1	Énergie en fonction de l'angle de désorientation autour d'un axe $\langle 100 \rangle$	100
4.4.2	Évolution de l'énergie des joints de grain en fonction des plans pour des joints de grain $\Sigma 7 \langle 111 \rangle$	101
4.4.3	Projection stéréographique avec l'énergie en Z	101
4.4.4	Énergie en fonction du caractère (flexion-torsion) du JdG $\Sigma 7$ au- tour de $\langle 111 \rangle$	103
4.5.1	Mobilité en fonction de la désorientation autour d'un axe $\langle 100 \rangle$	104
4.5.2	Mobilité en fonction de la désorientation autour d'un axe $\langle 111 \rangle$	104
4.5.3	Projection stéréographique avec code couleur pour la mobilité des JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$	106
4.5.4	Projection stéréographique avec la mobilité en Z des JdG $\Sigma 7$ au- tour de $\langle 111 \rangle$	107
4.6.1	Mobilité en fonction de la température pour les joints de grain thermiquement activés	109
4.6.2	Courbe et projection stéréographique pour la migration athermique	110
4.6.3	Courbe et projection stéréographique pour la migration antither- mique	111
4.6.4	Autre types de migration	112
4.7.1	Mécanismes de migration	114
4.7.2	Migration de quelques JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$ par formation de facettes	115

4.7.3	Migration par saut atomique non corrélé d'un JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$	116
5.2.1	Structures theoriques de quelques JdG étudiés	122
5.2.2	Structures de quelques JdG simulées, relaxées recuit sous température et dont l'énergie est minimisée par gradient conjugué . . .	123
5.2.3	Illustration de l'effet du cisaillement durant la migration du JdG $\Sigma 5$ (120) autour de $\langle 100 \rangle$	128
5.3.1	Évolution de la vitesse en fonction de la force motrice	129
5.3.2	Chemin d'énergie minimum (MEP) pour le joint de grain $\Sigma 13$ $\langle 100 \rangle$ (320)	133
5.3.3	Chemin d'énergie minimum (MEP) pour le joint de grain $\Sigma 5$ $\langle 100 \rangle$ (120)	134
5.3.4	Structure du JdG $\Sigma 17$ $\langle 100 \rangle$ (530) avec des US alignées	135
5.3.5	Chemin d'énergie minimum (MEP) pour le joint de grain $\Sigma 17$ $\langle 100 \rangle$ (530)	136
5.3.6	Schéma d'une marche	137
5.3.7	Représentation schématique de deux disconnections opposées [thèse de Rajabzadeh]	138
5.3.8	Chemin d'énergie minimum -MEP- par unité de longueur de disconnection en fonction de RC pour $\Sigma 13$ et variation de l'énergie (ligne discontinue) selon la théorie de l'élasticité	140
5.3.9	Chemin d'énergie minimum -MEP- par unité de longueur de disconnection en fonction de RC pour $\Sigma 13$ et variation de l'énergie (ligne discontinue) selon la théorie de l'élasticité	141
5.3.10	Effet 3D de la disconnection dans le JdG $\Sigma 13$ $\langle 100 \rangle$ (320) . . .	142
A.1	réseau 0 1	158
A.2	reseau-0 2	159

Liste des tableaux

1.1	Exemple de JdGs en unités structurales [Priester, 2006]	27
1.2	Différentes forces motrices pour la migration des joints de grain [Gottstein and Shvindlerman, 2010]	41
2.1	Comparaison des paramètres caractérisant les potentiels de Foiles (1986 , 2006) avec les valeurs expérimentales	71
3.1	Quelques CSL proches de 40° autour de $\langle 100 \rangle$	77
3.2	Quelques CSL proches de 40° autour de $\langle 110 \rangle$	78
3.3	Quelques CSL proches de 40° autour de $\langle 111 \rangle$	79
3.4	Conditions de simulation du JdG $\Sigma 13$	90
4.1	Joints de grain étudiés	94
4.2	Liste des joints de grain étudiés autour de $\langle 100 \rangle$	98
4.3	joints de grain thermiquement activés et leurs énergie d'activation	108
5.1	joints de grain simples pour étude de mécanismes de migration	120
5.2	Caractérisation des joints de grain simples relaxés	121
5.3	Caractérisation des joints de grain simples relaxés par l'outil de visualisation OVITO	124
5.4	Comparaison entre les vecteurs de Burgers obtenus par notre outil et celui prédit par le modèle DSC de Bollmann, et le modèle de F-B	125
5.5	Caractéristiques des disconnections observées	126
5.6	Mécanismes de migration observés pour les joints de grain simples et effet de cisaillement	127
5.7	Paramètres de simulation	129

5.8	Vitesses des joints de grain simples à 800k pour différentes forces motrices	130
5.9	Paramètres de la NEB	131

Introduction

Les innovations récentes concernant les matériaux reposent beaucoup sur l'ajout et le contrôle d'interfaces. Cela est vrai pour les matériaux cristallins massifs incontournables pour les applications de structure, mais aussi pour les matériaux fonctionnels, micro-objets, ou les matériaux nanostructurés. Parmi ces interfaces, il y a les joints de grains (JdG) qui sont définis comme la frontière délimitant deux grains dont les orientations cristallographiques sont différentes. Lors de l'élaboration, les traitements thermiques et mécaniques modifient la structure des matériaux (taille des grains, orientations cristallographiques, écrouissage), les joints de grain se déplacent – migrent – et se réarrangent [Bollmann, 1970, Priester, 2006]. Le contrôle des interfaces est une problématique à la fois fondamentale, mais aussi un enjeu industriel important puisque la non-maitrise de l'élaboration et de l'évolution des microstructures peut conduire à la ruine des composants élaborés.

Malgré une littérature abondante sur le sujet (cf. revues [Mishin et al., 2010, Humphreys and Hatherly, 1995]), la migration des joints de grain reste encore aujourd'hui mal comprise pour deux raisons. D'une part, il existe une très large variété d'interfaces qui donnent lieu à des propriétés différentes et d'autre part, la mobilité des interfaces met en jeu différents mécanismes physiques couplés à plusieurs échelles. On se limite dans ce qui suit au cas des joints de grains qui sont des interfaces délimitant deux grains désorientés de même structure cristallographique. À une échelle fine, la plupart des JdG présentent un certain degré de coïncidence [Bollmann, 1970, Priester, 2006], c'est à dire d'atomes mis en commun entre les deux cristaux qu'ils séparent. Les zones de désaccord peuvent être assimilées à des réseaux plus ou moins complexes de défauts linéaires – dislocations – intrinsèques. La nature atomique des joints affecte directement leur comportement.

La mobilité des JdG s'écrit $v = MP$ [Mishin et al., 2010] avec v la vitesse de déplacement, M la mobilité et P la force motrice appliquée. Plusieurs forces motrices

ont été identifiées. La première est liée à la tension de surface d'un joint courbé qui est minimale quand la courbure de l'interface est nulle [Mishin et al., 2010, Upmanyu et al., 1999, Tonks et al., 2013]. Une seconde force motrice peut provenir du différentiel d'énergie élastique obtenu lorsqu'une déformation est appliquée de part et d'autre d'un joint [Mishin et al., 2010, Zhang et al., 2004]. Enfin, la dernière force motrice est l'origine du couplage plasticité-migration. Les joints ont tendance à se déplacer vers les grains contenant une densité de dislocations (défauts cristallins linéaires) plus grande [Mishin et al., 2010, Godiksen et al., 2007, Godiksen et al., 2008]. La densité de dislocations est liée à l'énergie stockée, qui est définie, mais sa mesure expérimentale reste imprécise [Gerber et al., 2003]. Ces forces motrices interviennent de façon combinée et leur mesure est souvent imprécise et délicate [Gerber et al., 2003].

La mobilité M des joints est également une fonction complexe. Les résultats expérimentaux et simulations atomistiques [Priester, 2006, Mishin et al., 2010] montrent que la mobilité dépend de la nature du joint. La température affecte très largement la mobilité [Homer et al., 2013] car la migration met en jeu des mouvements atomiques dont les barrières énergétiques sont difficiles à quantifier [Mishin et al., 2010, Homer et al., 2013, Rajabzadeh et al., 2013]. Finalement, la mobilité n'est pas tout à fait une propriété intrinsèque des JdG dans le sens où la structure locale la température ou les interactions avec d'autres défauts peuvent affecter la migration. D'un point de vue expérimental, les essais se sont concentrés, soit sur l'étude de joints courbes dans des bicristaux, soit sur le contrôle des textures lors de processus de croissance exagérée dans des polycristaux faiblement déformés à une échelle globale [Kahloun et al., 2013]. Les différents effets couplés évoqués plus haut, présents dans les polycristaux sont difficiles à quantifier, car la microstructure devient rapidement trop compliquée à analyser et modéliser.

Dans ce contexte, l'étude de la migration des JdG par dynamique moléculaire est tout à fait pertinente dans la mesure où ces simulations atomistiques permettent de prendre en compte le lien complexe entre la structure atomique des JdG et les propriétés statiques ou dynamiques observées. La DM permet aussi de maîtriser la géométrie, et les conditions de migration (température, force motrice) ce qui est difficile par d'autres approches expérimentales ou numériques. Aussi, l'analyse de la littérature montre qu'il y a peu d'étude systématique de l'impact du plan du JdG sur les propriétés des JdG ce qui représente 2 des 5 paramètres macroscopiques caractérisant la géométrie des JdG.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la migration de JdG par DM avec une attention particulière aux JdG mixtes. On s'intéresse au cas du Ni de structure CFC avec une énergie de faute d'empilement 'moyenne', et pour lequel il existe un certain nombre d'études atomistique dans la littérature nous permettant de nous confronter et valider. Il existe pour le Ni, des potentiels interatomiques robustes.

Aussi le cas des matériaux purs plus fondamental permet d'éviter la complexité supplémentaire associée aux éléments d'alliage. L'ambition finale de ce travail est donc de proposer une étude systématique sur des JDG mixtes et de rationaliser les résultats obtenus par une analyse fine de la structure des JdG et des mécanismes élémentaires.

Pour mener à bien les objectifs de la thèse, nous avons développé des outils originaux sous la forme de pré ou post-traitements des simulations :

- Nous avons développé un outil pour générer des configurations atomistiques correspondant à un bicristal contenant un JdG CSL rationnel arbitraire. Pour cela nous avons dû résoudre les problèmes posés par les conditions aux limites périodiques pour des systèmes discrets (Équations de Diophantines couplées entre les deux grains). Cet outil nous permettra d'assurer une étude systématique de l'effet du plan des JdG sur les propriétés des JdG. cela nous rapproche également des joints généraux, mal-définis, mais que l'on peut considérer comme mixtes flexion torsion et de grande désorientation. Sachant que l'on peut toujours approximer avec plus ou moins de précision un angle quelconque de désorientation autour d'un axe donné par un CSL, il s'agit d'un outil utile.
- Pour un jeu de paramètres macroscopique, un JdG peut avoir plusieurs structures atomistiques différentes liées aux 4 paramètres microscopiques. Nous avons donc proposé une méthodologie pour chercher la configuration de plus basse énergie par des translations dans le plan du JdG suivi par un recuit thermique et une minimisation d'énergie par gradient conjugué, en supposant que c'est la configuration la plus probable pour un JdG.
- Enfin, inspiré par le travail de Stukowski [Stukowski and Albe, 2010] avec Ovito, nous proposons un outil d'analyse cinématique de la structure des JdG en termes de dislocations intrinsèques et de disconnections (défaut à la fois dislocation et marche). Cet outil que nous avons appliqué avec succès à des JdG autour de $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ permettra peut être une description universelle de la structure des JdG.

Une seconde partie de mon travail de thèse est donc une étude systématique de l'impact du plan du JdG sur les propriétés statiques et dynamiques des JdG. Le plan du JdG contrôle directement le caractère pure flexion, pure torsion, mixte du JdG. Notre étude a d'abord porté sur l'évolution de l'énergie en fonction du caractère du JdG pour deux raisons : l'énergie est directement liée à la structure du JdG et permet donc de valider notre outil de génération par la confrontation avec des études existantes. Ensuite, l'énergie des JdG, et sa seconde dérivée par rapport à l'angle de désorientation, interviennent dans la force motrice liée à la courbure des JdG. cette information constitue un ingrédient important pour la comparaison avec les expériences ou connecter avec les simulations à plus grandes échelles.

Ensuite nous proposons une étude systématique de la migration d'environ 200 JdG différents pour plusieurs températures et sous l'effet d'une force motrice synthétique. La migration revêt plusieurs comportements différents sous température et plusieurs mécanismes de migration élémentaires sont identifiés. Nous verrons que, de manière surprenante, nous avons des tendances générales pour l'énergie en fonction du caractère du JdG, mais pas de la migration en fonction du plan.

Enfin, dans une troisième partie nous proposons une étude plus quantitative de la migration pour des JdG plus simples. Pour ces JdG, nous utilisons nos outils pour caractériser la structure atomistique en termes de réseau de dislocations intrinsèques. Cette analyse structurale est comparée à des modèles classiques de la littérature Bollmann et Frank Bilby. La même chose est faite pour les JdG se déplaçant par nucléation et propagation de disconnections. L'énergie d'activation associée à ce dernier mécanisme est quantifiée par la technique NEB. La cinétique obtenue est ainsi comparée à des modèles récents de la littérature qui reposent sur l'énergie des marches créées et la théorie élastique des dislocations.

Le manuscrit de thèse est organisé comme suivant :

- Une étude bibliographique sur les joints de grain et les méthodes utilisées

Cette étape a pour but la préparation des bases théoriques sur les JdG comme sur la méthode DM et NEB utilisées pour cette étude.

- Développement des outils numériques

Développement des outils de génération des configurations et les outils de post-traitement en MATLAB (puis une retranscription en C). Ces outils nous ont permis de générer une large variété de configurations et d'analyser la structure de plusieurs joints de grain.

- Quantification de l'énergie et de la mobilité des JdG

À cette étape nous avons quantifié la mobilité et l'énergie des joints de grain pour des configurations géométriquement différentes.

- Identification des mécanismes de migration

À ce stade nous avons utilisé les outils d'analyse de structure pour caractériser la structure des configurations relaxées et la structure au cours de la migration pour essayer d'identifier les mécanismes de migration. Une mesure de la barrière énergétique a été ensuite réalisée par méthode NEB.

Etat de l'art et méthodologie

« La simplicité est la
sophistication suprême. »

(Léonard De Vinci)

Chapitre 1

Étude bibliographique

1.1	Introduction	8
1.2	Les dislocations	8
1.3	Les joints de grain	11
1.3.1	Description géométrique des joints de grain	12
1.3.2	Description du joint de grain en termes de dislocations intrinsèques . .	19
1.3.3	Description atomique des joints de grain : Modèle des unités structurales	25
1.4	Interactions dislocations-joints de grains	28
1.4.1	Empilement des dislocations sur le joint de grain	28
1.4.2	Combinaison avec les dislocations intrinsèques	30
1.4.3	Phénomène de transmission	30
1.5	Énergie des joints de grains	32
1.6	Migration des joints de grains	36
1.6.1	La mobilité des joints de grain	36
1.6.2	Les différentes forces motrices à la migration	38
1.6.3	Les mécanismes élémentaires de la migration des joints de grain	40
1.6.4	Les disconnections dans les JdGs	40

1.1 Introduction

Prédire le comportement du matériau et l'élaboration des matériaux avec des propriétés thermomécaniques maîtrisées repose sur la compréhension de l'évolution de la structure sous l'effet d'une contrainte thermomécanique. Pour cela, l'étude des interfaces et leurs participations dans l'évolution de la structure, suscite un grand intérêt depuis plusieurs décennies. La structure du matériau est un terme qui englobe plusieurs éléments : les grains et les défauts (les interfaces intergranulaires, les dislocations, les impuretés ...). Une littérature existe visant la compréhension des mécanismes qui gouvernent la mobilité des joints de grains dans les matériaux métalliques. Le but de ce chapitre est de dresser un état de l'art sur le comportement des JdGs après une déformation plastique. Suite à ces éléments, ce chapitre traitera successivement des sujets suivants :

- Définition et description des dislocations
- Présentation des JdGs : celle-ci comprend une description géométrique des JdGs et les classifications qui en résultent, une description des JdGs en termes de dislocations intrinsèques et une description atomique des JdGs.
- Description des interactions entre dislocations et JdGs ayant un intérêt en tant que force motrice à la migration des JdGs.
- Energie des JdGs.
- Migration des JdGs et mécanismes de migration.

1.2 Les dislocations

Le cristal est le lieu de nombreux défauts qu'on peut classer suivant leur nature :

- Les défauts ponctuels : lacunes, atomes interstitiels, atomes en substitution.
- **Les défauts linéaires : les dislocations**
- Les défauts surfaciques : joints de grains, macle
- Les défauts volumiques : pores, précipités, inclusions.

Dans cette partie nous parlerons des dislocations. Les dislocations peuvent se construire par déplacement d'un vecteur $\vec{b}$ d'une partie du cristal parallèlement à un plan nommé plan de coupure. $\vec{b}$ est appelé vecteur de Burgers. Dans un monocristal, la direction de $\vec{b}$ par rapport à la ligne de dislocations définit le caractère de la dislocation : vis, coin ou mixte.

Lorsque $\vec{b}$ est parallèle à la ligne de coupure, la dislocation est vis. Une dislocation vis transforme l'ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaires en une rampe hélicoïdale, ce qui fait que le vecteur de Burgers $\vec{b}$ est parallèle à la ligne de dislocation. Cette marche est le résultat d'un mouvement de cisaillement (Figure 1.2.1 a).

Lorsque $\vec{b}$ est perpendiculaire à la ligne de coupure, la dislocation est coin. Ce caractère, d'un point de vue géométrique, peut être considéré comme équivalent à l'insertion (ou la suppression) d'un demi-plan atomique dans un réseau cristallin parfait [Priester, 2006, Hull and Bacon, 2001]. On peut définir l'emplacement de la dislocation coin comme étant la limite du demi-plan supplémentaire dans le cristal restant parfait comme la montre la figure (1.2.1 b). La présence d'un demi-plan atomique dans la partie supérieure du cristal parfait engendre par conséquent, une déformation de ce cristal. En effet, les atomes du demi-cristal supérieur subissent une compression (les mailles sont comprimées), et ceux du demi-cristal inférieur subissent une traction (les mailles sont dilatées).

Lorsque $\vec{b}$ forme un angle quelconque avec la ligne de coupure, la dislocation est mixte. Elle comporte un caractère vis et un caractère coin (Figure 1.2.1 c).

De façon schématique, une dislocation est définie par sa ligne de dislocation et

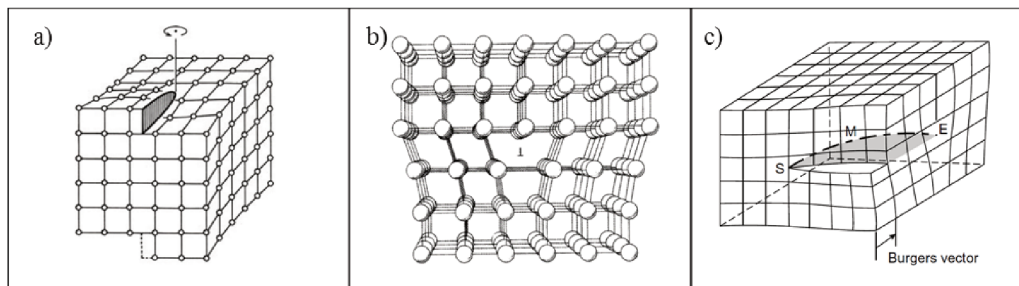


FIGURE 1.2.1 – Représentation des trois types de dislocation, a) Dislocation vis [Messerschmidt, 2010], b) Dislocation coin dans un cristal à réseau cubique [Messerschmidt, 2010] et c) Dislocation mixte présentée par la courbure de SME (dislocation vis en E et dislocation vis en S) [Hull and Bacon, 2001]

son vecteur de Burgers. Cette description ne tient pas compte de la complexité de la structure de cœur des dislocations. La plasticité a lieu lors du mouvement de la ligne de dislocation à l'intérieur du cristal. La Figure 1.2.2 schématise le mouvement d'une dislocation coin lorsque le cristal subit un cisaillement. Le demi-plan supplémentaire se déplace de x vers y sous l'effet de la contrainte de cisaillement appliquée. Ce mouvement correspond localement à la rupture de la liaison 1-3 puis la formation de la liaison 1-2. Ainsi, la ligne de dislocation se déplace jusqu'à émerger en surface où elle forme une marche dont la hauteur est égale au module du vecteur de Burgers.

La déformation plastique d'un cristal est le résultat de nombreux phénomènes qui mettent en jeu les interactions des dislocations avec le réseau cristallin, les interactions des dislocations entre elles, la multiplication des dislocations ainsi que leur annihilation. Cela se traduit par la force de Peierls-Nabarro exercée par le réseau

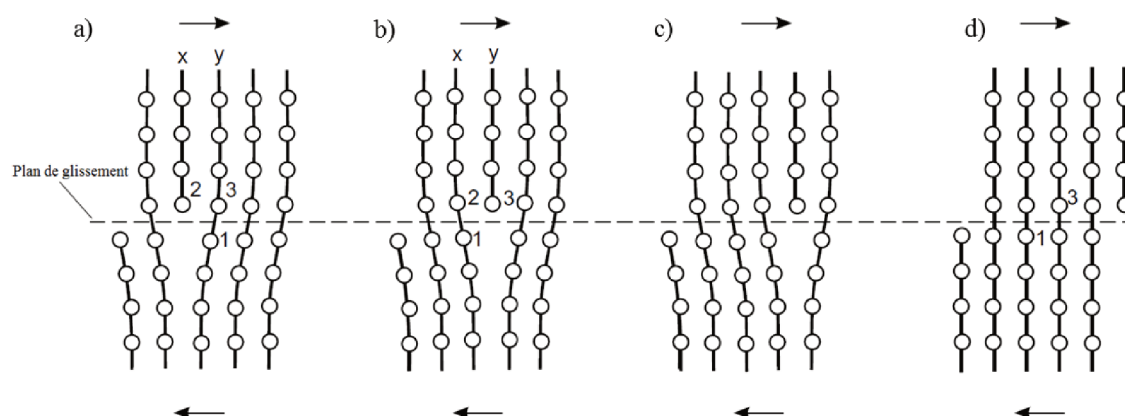


FIGURE 1.2.2 – mouvement de dislocation coin, les flèches représentent la direction de la contrainte de cisaillement [Hull and D.J.Bacon, 2011]

cristallin sur les dislocations en mouvement. Pour se déplacer, une dislocation ne doit pas uniquement vaincre les forces de frottement du réseau, mais aussi la résultante des forces exercées par les dislocations qui sont dans son voisinage. Ces forces sont différentes suivant que les dislocations voisines soient dans des plans de glissement parallèles ou lorsque leurs lignes de dislocation coupent le plan de glissement de la dislocation en mouvement. Dans ce dernier cas, les lignes de dislocation qui percent le plan de glissement sont alors appelées « arbres de la forêt ». La contrainte critique de glissement τ_c sera d'autant plus élevée que le nombre de dislocations est grand. Les dislocations participant à la déformation plastique sont mobiles et leur densité est notée ρ_m . [Orowan, 1934, Johnston and Gilman, 1959] a montré que :

$$\dot{\gamma} = \rho_m b v \quad (1.2.1)$$

$\dot{\gamma}$ est la vitesse de déformation plastique moyenne, ρ_m la densité de dislocation mobile et v la vitesse moyenne des dislocations mobiles. Les défauts de surface comme les joints de grains peuvent être considérés en première approximation comme infranchissables pour les dislocations. Lors de l'écoulement plastique, les dislocations sont bloquées au voisinage des joints où elles s'empilent. Cet empilement constitue une zone de forte densité de dislocations polarisées, où le champ de contrainte de chaque dislocation s'additionne. Ces dislocations, n'étant pas distribuées spatialement de façon aléatoire sont appelées dislocations géométriquement nécessaires. Elles provoquent une distorsion locale du réseau cristallin et cette distorsion est utilisée pour mesurer leur densité.

Dans un matériau CFC, le vecteur de Burgers, pour la plupart des structures, est associé à l'énergie de dislocation la plus faible. Une dislocation parfaite peut

se séparer en partielles de Shockley. D'après Hirth, 12 types d'interactions sont possibles dans un cristal CFC [Hirth, 1961]. Ces interactions sont groupées dans la notation de Thompson [Thompson, 1953] et résumées dans le schéma (1.2.3).

Ces interactions possibles sont reliées (tétraèdre de Thompson) aux plans denses

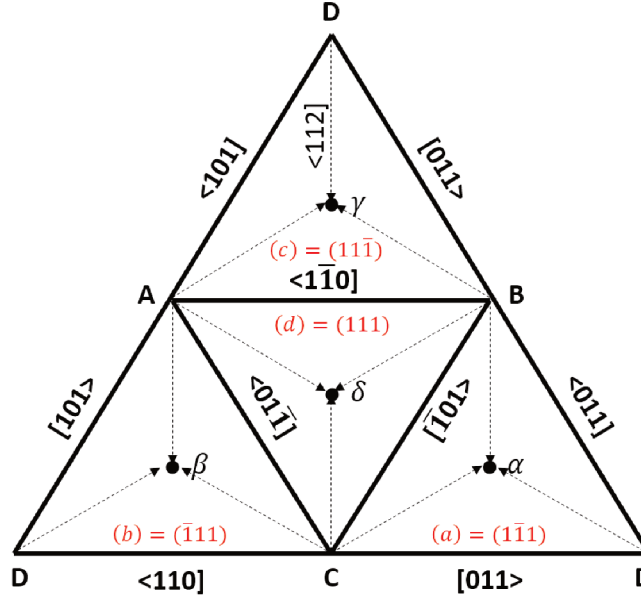


FIGURE 1.2.3 – Schéma de Thompson

dans le CFC qui sont les plans $\{111\}$. Chaque plan dense contient trois directions denses. (figure ??).

Un cristal de structure CFC contient 12 systèmes de glissement. Ces derniers définissent les dislocations susceptibles d'exister et de se déplacer dans cette structure. Les dislocations font aussi partie de la structure des JdGs : On parle alors d'une description du JdG en termes de dislocations intrinsèques.

Il existe deux approches différentes pour décrire un JdG en termes de dislocations intrinsèques : Une approche « continue » portée par Frank et Bilby et une approche « discrète » présentée par Read et Shockley [Read and Shockley, 1950] et développée par Bollmann [Bollmann, 1970]. Ces deux approches sont décrites plus loin dans le chapitre.

1.3 Les joints de grain

Les joints de grain sont des interfaces entre deux orientations cristallines différentes. Il existe plusieurs manières de décrire un joint de grain [Priester, 2006],

cela permet de les classer, les modéliser ou encore les définir.

1.3.1 Description géométrique des joints de grain

Un joint de grain est un défaut 2D décrit par cinq paramètres macroscopiques [Priester, 2006] :

- l'axe de rotation $\vec{d}$ (deux degrés de liberté)
- l'angle de rotation θ (un degré de liberté)
- la normale au plan du joint de grain $\vec{n}$ (deux degrés de liberté)

La figure 1.3.1 schématise ces paramètres.

En fonction de ces cinq paramètres géométriques, on distingue plusieurs classi-

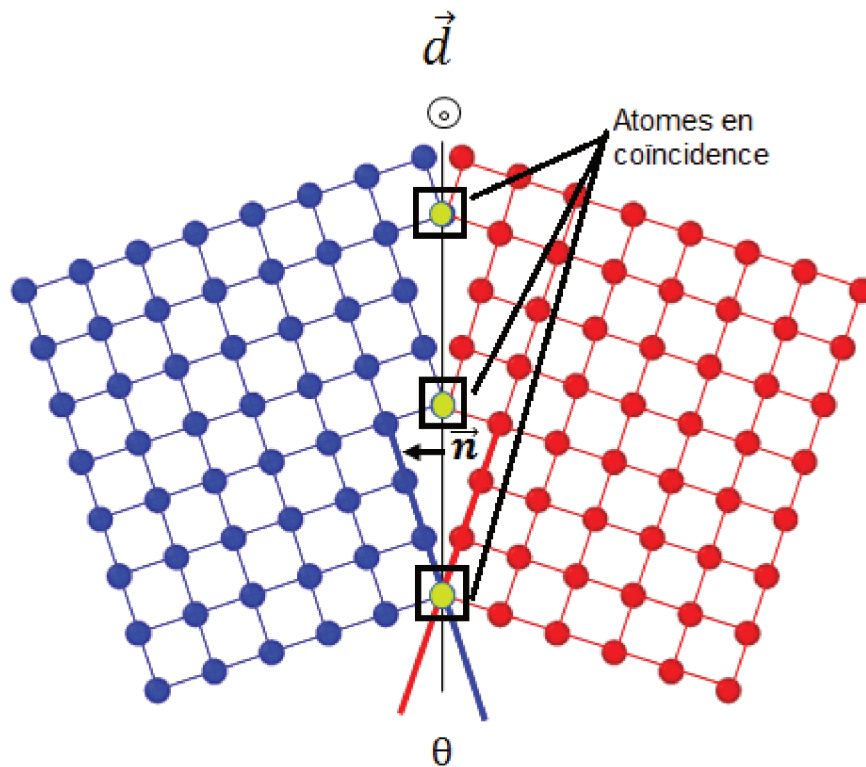


FIGURE 1.3.1 – Les cinq paramètres géométriques d'un joint de grain

fications pour les joints de grain. Ces classifications peuvent être en fonction de l'angle de désorientation, de la symétrie du joint de grain, en fonction de l'existence d'atomes en coïncidence entre les deux grains du bicristal, etc...

Le schéma (figure 1.3.2) regroupe quelques classifications que nous allons utiliser dans cette étude.

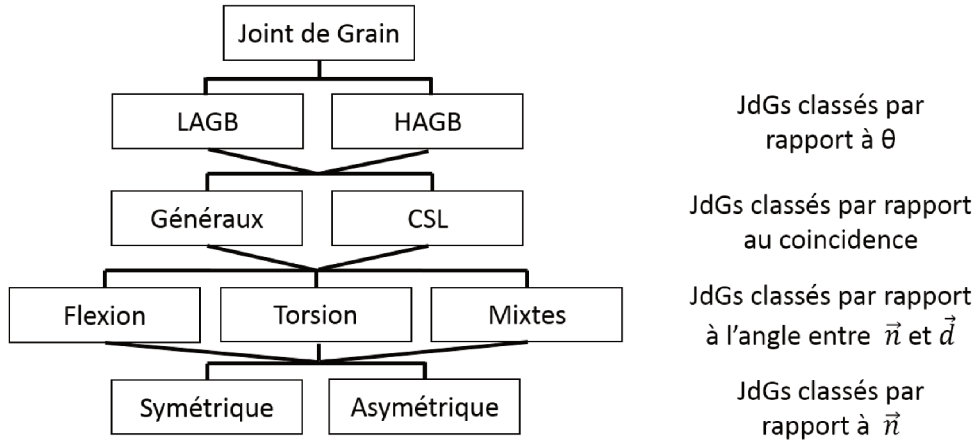


FIGURE 1.3.2 – Quelques classifications des JdGs

1.3.1.1 Joint de grain de coïncidences (CSL)

Un joint de grain de coïncidence est défini par un angle de désorientation et un plan du joint de grain particulier qui correspondent à des positions atomiques périodiques coïncidentes dans les deux grains adjacents. Les joints de grain qui en résultent sont alors appelés des joints de grain coïncidents. Le réseau formé par les vecteurs de translation joignant les positions coïncidentes est appelé CSL (Coincident Site Lattice) [Priester, 2006]. Le rapport inverse du volume de la cellule unité de coïncidence au volume de la cellule élémentaire primitive du cristal est l'indice de coïncidence, désigné par Σ . $\Sigma = 5$ par exemple signifie qu'un atome sur 5 est en coïncidence. Pour les structures cubiques, il s'agit toujours d'un entier impair et l'angle de désorientation est déterminé par les indices du plan du joint de grain (hkl). Dans ce cas Σ est donné par [Priester, 2006, Machlin, 2010] :

$$\Sigma = n(h^2 + k^2 + l^2) \quad (1.3.1)$$

En termes de volume de maille de coïncidence par rapport à la maille élémentaire, Σ est donné par l'expression suivante :

$$\Sigma = \frac{V_{CSL}}{V_{maille}} \quad (1.3.2)$$

Avec $n = 1$ si $(h^2 + k^2 + l^2)$ est impair ou $n = \frac{1}{2}$ si $(h^2 + k^2 + l^2)$ est pair.

Dans la figure 1.3.3, pour un angle de désorientation de 36.9° autour d'un axe $\langle 100 \rangle$, le CSL est un $\Sigma 5$.

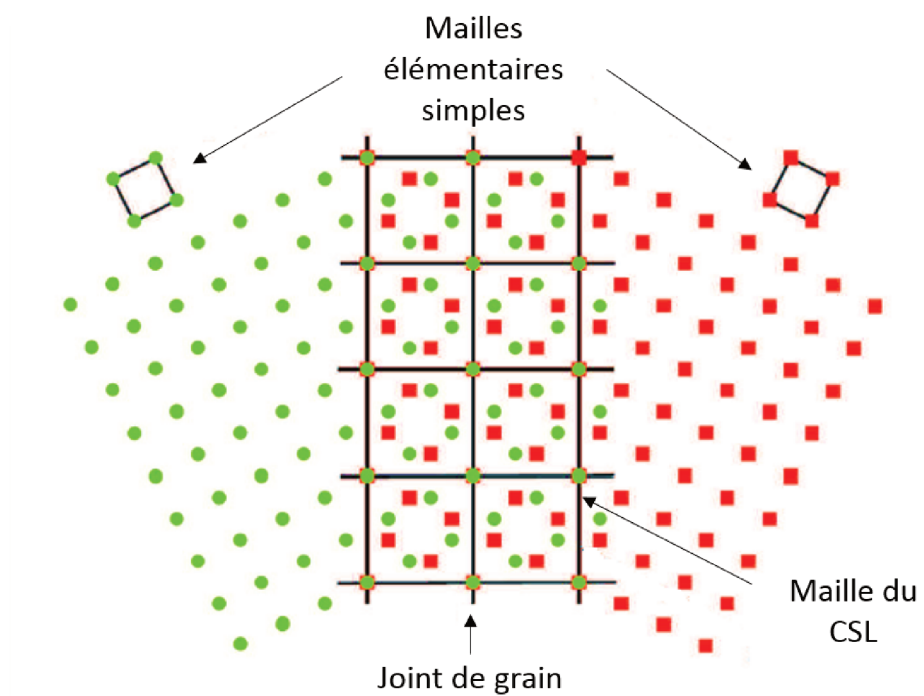


FIGURE 1.3.3 – Joint de grain CSL de type $\Sigma 5$

1.3.1.2 Le réseau DSC

Le sigle DSC signifiant “Displacement Shift Complete” a été récemment associé à « Displacement Symmetry Conserving » [Priester, 2009]. En effet, une translation du réseau de coïncidence égale à un vecteur du réseau DSC laisse le réseau CSL inchangé (figure 1.3.4). Le réseau DSC est le réseau de translation du bicristal qui définit les vecteurs de Burgers des dislocations parfaites des joints de grains.

Les dislocations aux joints de grain sont des défauts linéaires avec toutes les

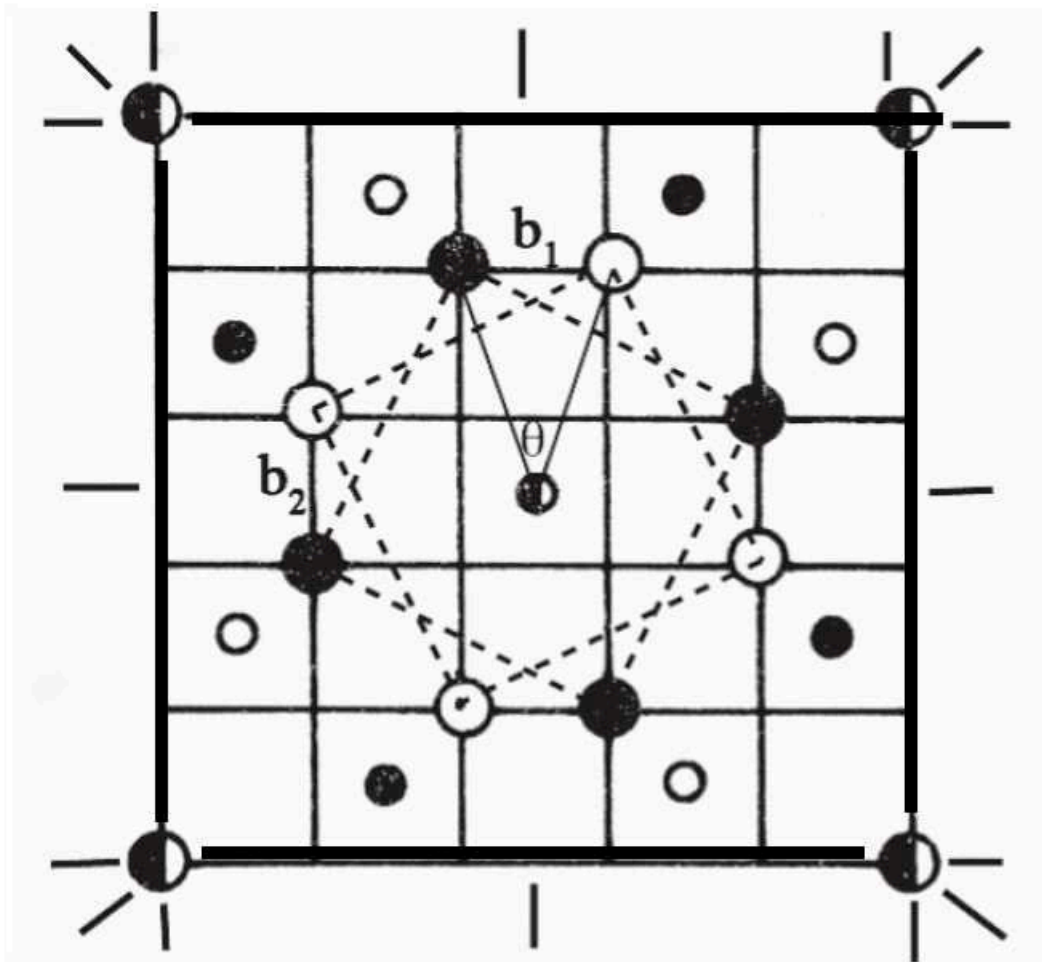


FIGURE 1.3.4 – Réseau DSC pour un joint de grain $\Sigma 5$ [Priester, 2009]

caractéristiques des dislocations de réseau, mais avec des vecteurs de Burgers très spécifiques qui ne peuvent apparaître que dans les joints de grain. Pour construire

des dislocations de joints de grain, nous pouvons utiliser la définition universelle de Volterra. Nous commençons par un joint "faible Σ " et faisons une coupe dans le plan du joint. La ligne de coupe définira le vecteur de ligne de dislocation $\vec{l}$ qui par définition sera contenu dans le joint. Maintenant nous déplaçons un grain par rapport à l'autre grain par le vecteur $\vec{b}$ de Burgers afin de préserver la structure du joint partout sauf autour de la ligne de dislocation. En d'autres termes : la structure du joint après le décalage se présente exactement comme avant le décalage. Nous conserverons certainement la structure du joint si nous passons par un vecteur de traduction de la CSL, c'est-à-dire par un vecteur de Burgers plutôt grand. Nous préserverions le réseau du site de coïncidence. Nous préservons déjà la structure du joint de grain si nous conservons simplement la coïncidence.

Pour illustrer ce que cela signifie, nous considérons deux réseaux superposés forment un CSL marqué en bleu. Le décalage du réseau rouge par rapport au réseau vert conduit à un changement de la position des points de coïncidence comme le montre la figure 1.3.5.

Nous avons un vecteur de déplacement qui a préservé la structure du joint de

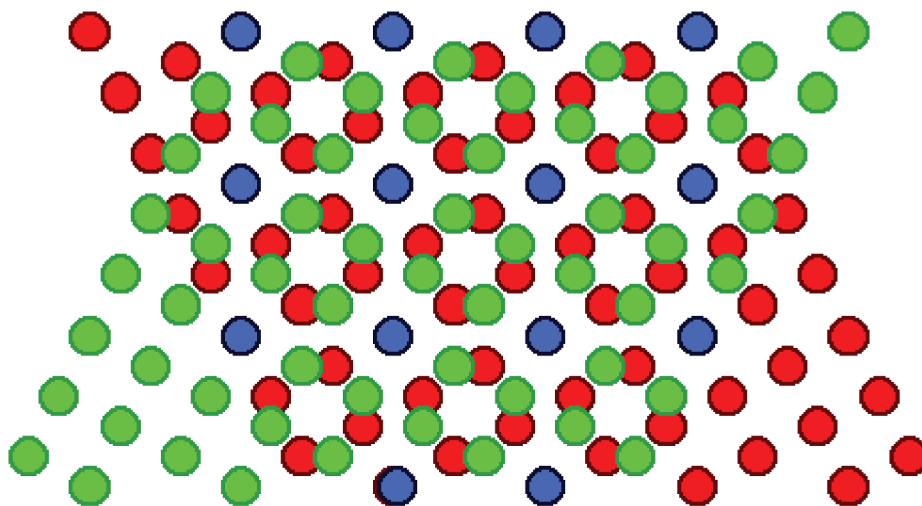


FIGURE 1.3.5 – DSC1

grain. A partir de là, nous pouvons définir un nouveau type de réseau, appelé réseau DSC qui est l'ensemble de tous les vecteurs de déplacement possibles qui conservent le degré de coïncidence. Le déplacement d'un grain par rapport à un autre grain par un vecteur du réseau DSC correspondant préserve ainsi la structure du joint de grain, car il préserve les symétries du CSL. D'après l'illustration fig. 1.3.6, nous remarquons que chaque vecteur qui déplace un site de réseau de grains

1 vers un site de réseau de grains 2 (en préservant le CSL) est un vecteur de réseau DSC.

Tout déplacement de l'un des deux grains le long d'un vecteur du réseau DSC

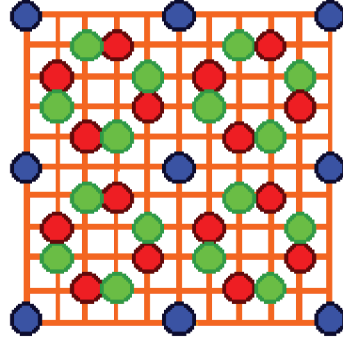


FIGURE 1.3.6 – DSC2

(grille orange sur la figure 1.3.6) conservera le CSL, mais changera son origine. Seulement si un vecteur DSC est également choisi comme vecteur de la CSL, l'origine de la CSL restera en place. Nous remarquons aussi que plus la base élémentaire de la CSL est grande, plus la base DSC est petite.

En prenant l'exemple du joint de grain $\Sigma 5$, nous pouvons maintenant adopter la procédure de coupe et de déplacement et générer une image des dislocations qui doivent en résulter comme le montre la figure 1.3.7.

La figure 1.3.7 montre un $\Sigma 5$. Les points rouges correspondent aux atomes du cristal supérieur. Ce dernier a été décalé par un vecteur unitaire du réseau DSC, qui est un vecteur $\frac{1}{5}\langle 210 \rangle$ dans les deux réseaux cristallins dans ce cas, car le joint de grain est symétrique. Les points verts correspondent aux atomes du deuxième cristal, qui a été laissé complètement fixe. Les points bleus correspondent aux atomes de coïncidence. Nous observons deux effets : le plan du joint de grain (comme indiqué par la ligne bleue fig.1.3.7) après le décalage n'est pas identique au plan de la coupe (ligne violette fig.1.3.7). En effet, le plan du joint de grain s'est levé d'une hauteur h .

1.3.1.3 Le réseau 0

Le réseau CSL (Coincidence Site lattice) a fourni un moyen de comprendre le concept d'orientations spéciales entre les grains qui donnent lieu à des joints de grains spéciaux. Avec l'extension à des dislocations du joint de grain dans le réseau DSC, le concept CSL est devenu en principe applicable à tous les joints de grain, car toute orientation arbitraire peut être approximée par une orientation d'un CSL. Cependant, le concept CSL n'est pas assez pour permettre la déduction des structures de joints de grains dans tous les cas possibles.

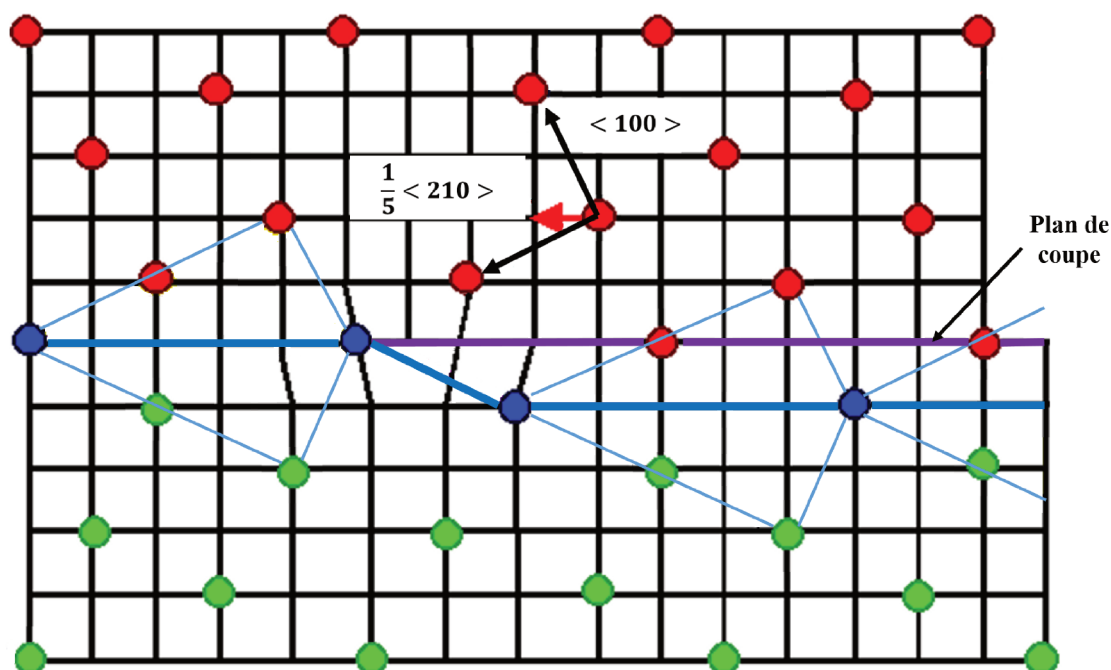


FIGURE 1.3.7 – DSC3

L'expression de la condition mathématique, fait que nous avons soit une parfaite coïncidence, soit aucune. Si deux points coïncident presque, mais pas tout à fait, aucun CSL reconnaissable ne sera vu.

Toute théorie pour les structures des joints de grain spéciaux doit être une théorie du continuum, c'est-à-dire donner des résultats pour des variations continues des orientations cristallines (et du type réseau). C'est ce que l'on appelle la « théorie du réseau -O » de W. Bollmann [Bollmann, 1970].

Priester [Priester, 2009] définit le réseau 0 comme étant un réseau qui est le lieu de tous les points en bon accord entre le cristal 1 et le cristal 2 séparés par des régions de mauvais accord. Il rend donc compte de l'invariant par rapport au monocristal. Les sites du réseau 0, contrairement à ceux du réseau CSL, peuvent avoir des coordonnées internes aux mailles des cristaux. En conséquence, le réseau 0 varie continument avec la désorientation θ autour d'un axe de rotation donné. Un point appartient au réseau 0 s'il reste invariant dans la transformation qui relie le cristal 1 au cristal 2. Dans l'approximation de Bollmann (translation rigide nulle), l'équation fondamentale du réseau 0 est :

$$(\underline{I} - \underline{R}^{-1})\vec{x}_0 = \vec{B}_m = \sum \vec{b}_m \quad (1.3.3)$$

$\underline{I}$ est la matrice Identité, $\underline{R}$ est la matrice de rotation et $\vec{x}_0$ est un vecteur qui

repère un point 0 dans le plan du joint. $\vec{B}_m$ est un vecteur de translation du réseau et peut donc toujours être considéré comme la somme de vecteurs de Burgers de la matrice $\vec{b}_m$.

1.3.1.4 Le réseau 02

Un joint de grains à grand-angle θ $[uvw]$ est le plus souvent écarté d'une désorientation de coïncidence d'un angle $\Delta\theta$ autour d'un axe $[u'v'w']$. Considérant que le réseau de coïncidence est un second invariant, Bollmann introduit le réseau 02. De la même manière que le réseau 0 précise les sites invariants entre les réseaux de translation des cristaux désorientés de $[uvw]$, le réseau 02 précise les sites invariants entre les réseaux DSC de translation du bicristal tournés de $\Delta\theta[u'v'w']$ [Priester, 2009].

L'équation fondamentale du réseau 02 (1.3.4) est similaire à l'équation (1.3.3) :

$$(\underline{I} - \underline{D}^{-1})\vec{x}_{02} = \sum \vec{b}_{DSC} \quad (1.3.4)$$

$\underline{D}$ est la matrice écart entre celle décrivant la rotation réelle des cristaux $\underline{R}$ et celle de la coïncidence la plus proche $\underline{R}_c$ ($\underline{D} = \underline{R}\underline{R}_c^{-1}$). Le réseau 02 existe toujours et varie continument avec l'écart angulaire $\Delta\theta$ la désorientation de coïncidence [Priester, 2009].

1.3.2 Description du joint de grain en termes de dislocations intrinsèques

Dans cette partie, nous allons introduire dans un premier temps la notion d'une dislocation dans le CFC puisque c'est notre structure d'intérêt, puis nous parlerons des différents modèles qui décrivent un joint de grain en termes de dislocations intrinsèques. Le but d'une telle description est d'obtenir un modèle discret.

1.3.2.1 Les dislocations intrinsèques

Les dislocations dites « intrinsèques » sont des dislocations nécessaires pour reproduire la structure du sous-joint de grain [Priester, 2009, Priester, 2006]. Le terme intrinsèque signifie que les dislocations sont inhérentes à la structure du joint de grain. Nous distinguons deux types de dislocations intrinsèques : les dislocations intrinsèques primaires et les dislocations intrinsèques secondaires. Ces deux types de dislocations seront définis lorsque nous allons parler du modèle de Bollmann.

1.3.2.2 Modèle de Read et Shockley

Pour un matériau élastique isotrope, l'interaction élastique entre des dislocations coin de même signe situées dans les plans de glissement parallèles et équidistants participe à la formation d'un mur de dislocations. Ce mur est équivalent à un joint de grain d'une désorientation θ (faible) telle que $\theta = b/d$ (figure 1.3.8). Son énergie est donnée en fonction de l'angle de désorientation par la formule de Read et Shockley [Bollmann, 1970, Read and Shockley, 1950] :

$$\gamma_q = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (1.3.5)$$

avec γ_0 et A sont des constantes qui sont données par les équations :

$$A = 1 + \ln \left(\frac{b}{2\pi r_0} \right) \quad (1.3.6)$$

$$\gamma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1 - \nu)} \quad (1.3.7)$$

r_0 est le rayon de cœur des dislocations et b est la norme du vecteur de Burgers ; μ est le module de cisaillement, ν est le coefficient de Poisson.

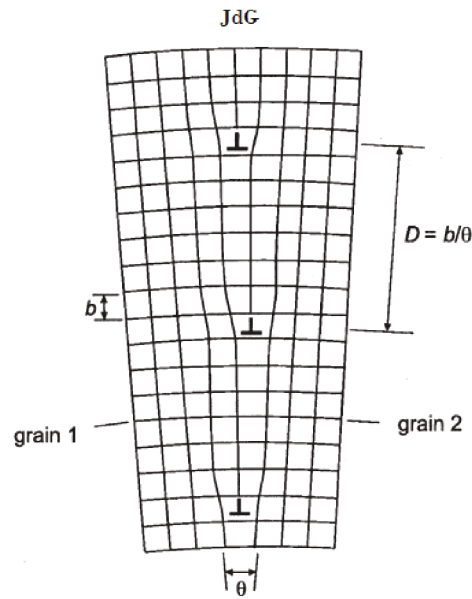


FIGURE 1.3.8 – Diagramme représentant les arrangement de dislocation au joint de grain [Hull and Bacon, 2001]

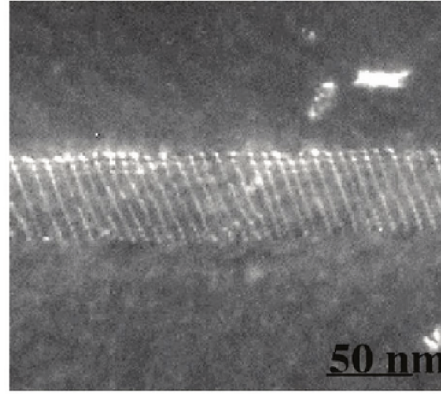


FIGURE 1.3.9 – Observation en MET de dislocations intrinsèques secondaires en fond noir et faisceau faible dans un joint de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ proche de la coïncidence $\Sigma = 9$ (122) dans le Cu [Priester, 2006]

1.3.2.3 Modèle de Bollmann

Dans le modèle de Bollmann [Bollmann, 1970], l'interface est constituée de régions en bon accord définies par les deux monocristaux et le CSL, entre lesquelles se situent des régions en désaccord où se localisent des dislocations dites “structurales” ou “intrinsèques” [Bollmann, 1970]. Ces dislocations dépendent de la désorientation entre les deux cristaux. Dans la formule (eq 1.3.3) le vecteur $\vec{B}$ est maintenant discrétisé : $\vec{B} = \sum n_i \vec{b}_i$ avec $\vec{b}_i$ le vecteur de Burgers des dislocations intrinsèques et n_i , le nombre de dislocations intrinsèques coupées par le vecteur $\vec{p}$ dans le plan du joint de grains [Priester, 2009]. Cette discrétisation permet de proposer une structure d'équilibre possible de l'interface en sachant que seules des considérations physiques décident de la structure réelle [Priester, 2006]. Les dislocations intrinsèques sont de deux types :

- Les dislocations intrinsèques primaires compensent la déviation $[uvw]$ par rapport au monocristal, leur périodicité est donc celle du réseau 0 (les sites du réseau 0, contrairement à ceux du réseau CSL, peuvent avoir des coordonnées internes aux mailles des cristaux. En conséquence, le réseau O varie continument avec la désorientation θ autour d'un axe de rotation donné. Un point appartient au réseau O s'il reste invariant dans la transformation qui relie le cristal 1 au cristal 2 [Priester, 2006]). Pour un joint de flexion, le réseau est constitué de dislocations coins parallèles à l'axe de rotation. Dans le cas d'un joint de torsion, il s'agit d'une grille de dislocations de caractère vis.

Lorsque l'angle de désorientation entre les cristaux augmente, la distance entre dislocations devient si petite qu'elle n'est plus compatible avec la périodicité du

réseau du cristal.

- Les dislocations intrinsèques secondaires rendent compte de l'écart angulaire $\Delta\theta$ $[u'v'w']$ du joint réel par rapport à la désorientation de coïncidence la plus proche. Leur périodicité est celle du réseau 02 (de la même manière que le réseau O) et leurs vecteurs de Burgerss sont des vecteurs du réseau DSC. Dans ce modèle, les joints à faible angle et coïncidents sont uniquement décrits par des dislocations primaires (1.3.10). Dans les joints proches d'une position de coïncidence, il faut introduire des dislocations secondaires pour compenser l'écart entre le joint de coïncidence et le joint réel. Dans les joints généraux (θ est grand) [Priester, 2009].

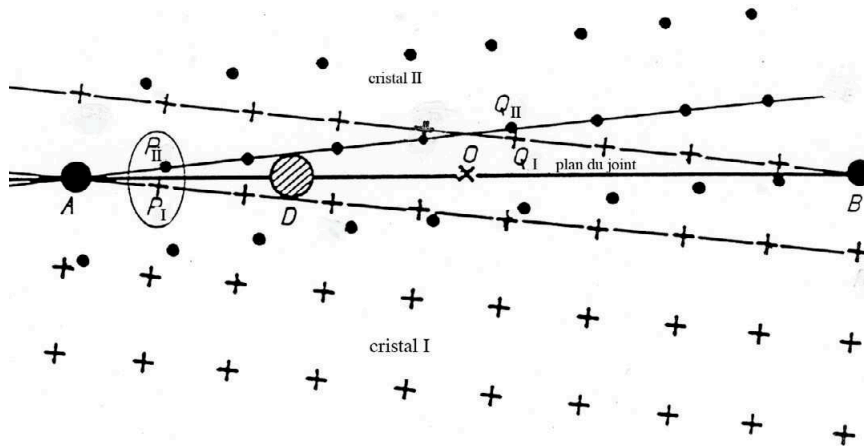


FIGURE 1.3.10 – Schéma montrant la localisation des dislocations primaires dans un joint de flexion de faible angle. A, O et B sont des points 0. P1 et P2. (Q1 et Q2) sont des nœuds homologues assimilés à un seul nœud. D est le site de plus mauvais accord dans le plan du joint, là où se situe une dislocation primaire D. [Priester, 2006]

1.3.2.4 Circuit et formule de Frank

La densité de vecteurs de Burgerss dans le joint de grains peut être déterminée à partir du circuit de Frank (Figure 1.3.11) analogue au circuit de Burgerss pour les dislocations. Un défaut de fermeture $\vec{B}$ apparait tel que :

$$\vec{B} = (1 - \underline{R}^{-1})\vec{p} \quad (1.3.8)$$

avec $\vec{p}$ (X_2 sur la figure 1.3.11) un vecteur dans le plan du joint, $\underline{R}$ est la matrice de rotation.

À ce stade $\vec{B}$ n'est pas discrétisé, il n'est pas considéré comme la somme de vecteurs de Burgerss de la matrice ou du réseau DSC. Une telle discrétisation dépend

du processus de relaxation qui ne peut pas être prédit par des considérations géométriques.

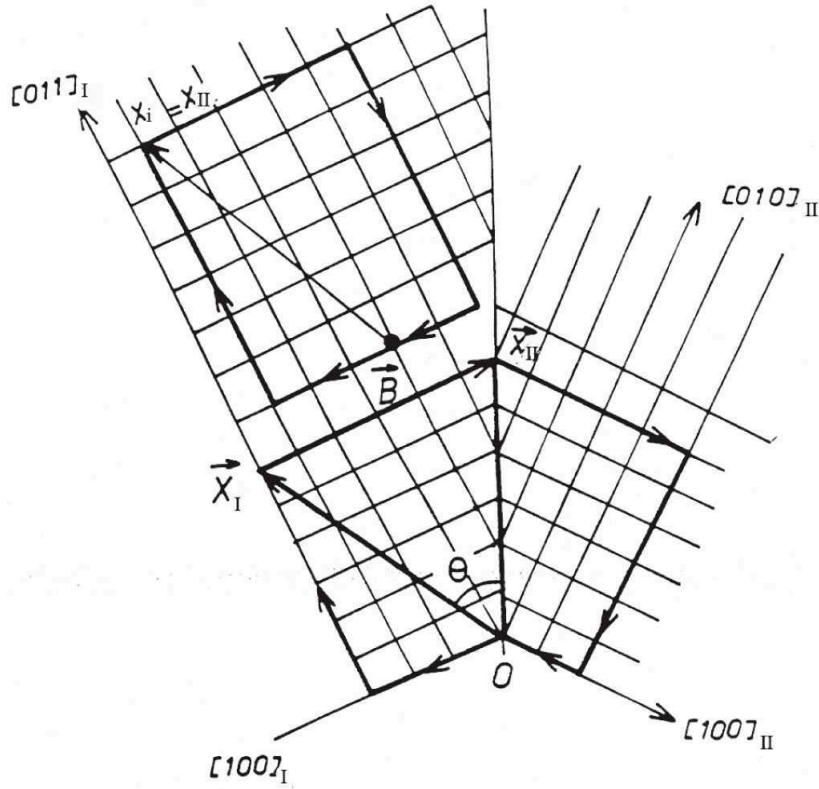


FIGURE 1.3.11 – Circuit de Frank pour définir le défaut de fermeture associé à la déformation dans le joint. [Priester, 2006]

1.3.2.5 Équation de Frank-Bilby : Approche continue

Après Frank qui décrit la distribution des dislocations dans un joint de grain à faible angle [Priester, 2006], Bilby introduit une procédure pour traiter la distribution des dislocations dans une surface délimitant deux cristaux I et II avec une discontinuité de distorsion entre eux [Priester, 2006] :

$$\varepsilon_{ijk}n_1\beta_{sj}^I - \varepsilon_{ijk}n_1\beta_{sj}^{II} = \alpha_{ks} \quad (1.3.9)$$

avec α_{ks} le tenseur de densité de dislocations de surface, k et s réfèrent respectivement au vecteur de Burgers et à la ligne des dislocations, n est la normale

au plan du joint de grain pointant du grain I au grain II et ε_{ijk} est le tenseur de permutation ($\varepsilon_{iij} = 0$) [Priester, 2012].

L'expression (eq A.0.7) de Frank-Bilby qui donne la densité de vecteur $\vec{B}$ de

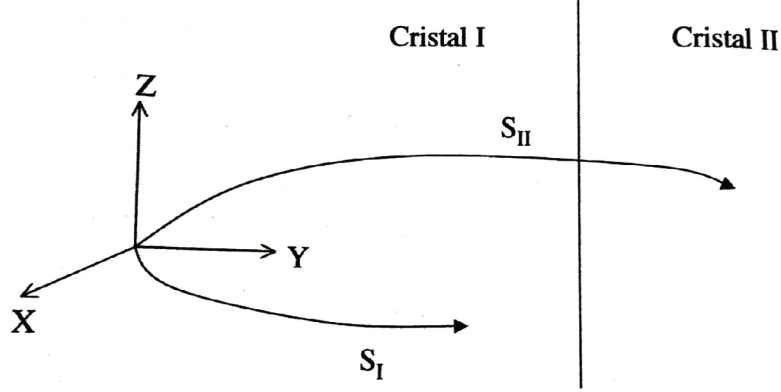


FIGURE 1.3.12 – Diagramme expliquant comment les réseaux de cristaux I et II sont générés à partir d'un système de référence XYZ par les transformations S_I et S_{II} , respectivement

Burgerss nécessaire pour réaliser la compatibilité à l'interface entre les cristaux I et II :

$$\vec{B} = (S_I^{-1} - S_{II}^{-1}) \cdot \vec{X} \quad (1.3.10)$$

$\underline{\underline{S_I}}$ et $\underline{\underline{S_{II}}}$ sont des transformations affines qui génèrent les réseaux de cristaux I et II à partir d'un système de référence (figure 1.3.12), $\vec{X}$ est un vecteur d'intensité relativement grande dans le plan du joint de grain et $\vec{B}$ est le vecteur de toutes les dislocations traversé par le vecteur $\vec{X}$.

Pour les joints de grains dans les matériaux cubiques, une relation simple relie les réseaux $\underline{\underline{S_I}}$ et $\underline{\underline{S_{II}}}$ à la rotation R entre les cristaux : $R = \underline{\underline{S_{II}}} \cdot \underline{\underline{S_I}}^{-1}$. L'équation A.0.9 devient alors équivalente à l'équation réseau-0 dans laquelle $\underline{\underline{I}}$ est la matrice identité :

$$\vec{B} = (\underline{\underline{I}} - R^{-1}) \vec{X} \quad (1.3.11)$$

Dans les Eqs. (A.0.9) et (1.3.11), $\vec{B}$ n'est pas considéré comme la somme de vecteurs de Burgerss discrets appartenant au réseau de traduction cristalline ou au réseau DSC. Une telle discrétisation dépend des processus de relaxation et n'a aucun sens lorsque la densité de dislocations est très élevée (figure 1.3.11).

$\vec{B}$ peut-être déterminé en utilisant le circuit de Frank tracé autour du joint de grain (section précédente), équivalent au circuit de Burgers dans le cristal (figure 1.3.11). Un vecteur $\vec{X} = \vec{X}_{II}$, tracé dans le plan du joint de grain et indexé dans le réseau II, est obtenu en appliquant la rotation $\underline{R}$ à un vecteur $\vec{X}_I$ dans le réseau I :

$$\vec{X}_I = \underline{R}^{-1} \vec{X}_{II}.$$

Dans le cas de joints de grains symétriques, si un réseau médian entre les deux réseaux cristallins est considéré comme le système de référence, alors les réseaux I et II sont déduits de cette référence par des rotations égales et opposées ($\pm\theta/2$) autour d'un axe $\vec{p}$, l'expression (eq 1.3.11) prend la forme bien connue de la formule de Frank :

$$\vec{B} = 2\sin(\theta/2)(\vec{X} \wedge \vec{p}) \quad (1.3.12)$$

Et à condition que $\vec{X}$ soit perpendiculaire à l'axe de rotation :

$$\vec{B} = 2\sin(\theta/2)|\vec{X}| \quad (1.3.13)$$

L'absence de contraintes à longue distance autour de l'interface peut être modélisée par l'utilisation de deux distributions continues de dislocations avec des densités vectorielles de Burgers de signe opposé qui s'annulent [Sutton and Balluffi, 1995, Priester, 2006].

1.3.3 Description atomique des joints de grain : Modèle des unités structurales

Ce modèle propose de s'intéresser à l'arrangement local des atomes et d'en dégager différents types d'unités structurales. Ces unités structurales sont des polyèdres dont on étudie l'arrangement ordonné dans le plan du joint de grains.

Tout d'abord prédit par des considérations géométriques, l'arrangement des atomes en unités structurales dans le joint a été déduit des simulations numériques et confirmé par les observations en Microscopie Électronique à Très Haute Résolution (METHR). Les simulations ont précisé l'énergie minimale du joint de grain et la configuration atomique la plus stable associée.

Seuls quelques types d'unités structurales de base existent [Ashby et al., 1978] et, par conséquent, il existe un nombre limité de joints de grains formés exclusivement par des unités structurales simples.

Ashby et al. [Ashby et al., 1978] décrivent sept différents polyèdres convexes, un octaèdre régulier, un bipyramide pentagonal, un dodécaèdre tétragonal, un prisme trigonal coiffé, un prisme archimédien coiffé et un icosaèdre - en tant qu'objets de base formant les unités structurales. Les structures de la majorité des joints de grains consistent en des combinaisons d'unités structurales simples.

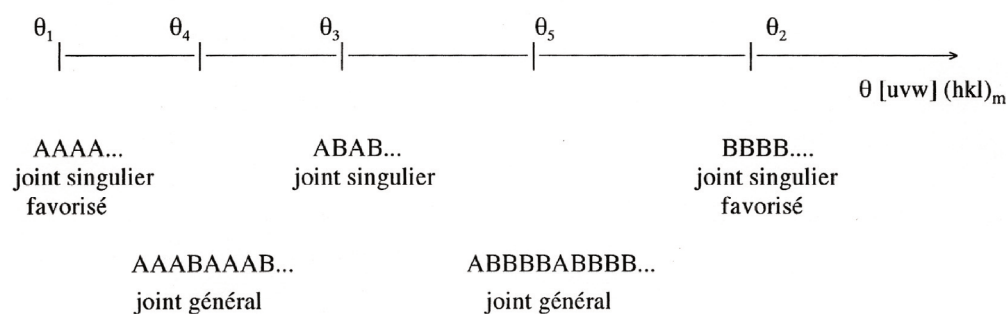


FIGURE 1.3.13 – schéma du modèle du joint de grains en termes d'unités structurales (A et B). [Priester, 2006]

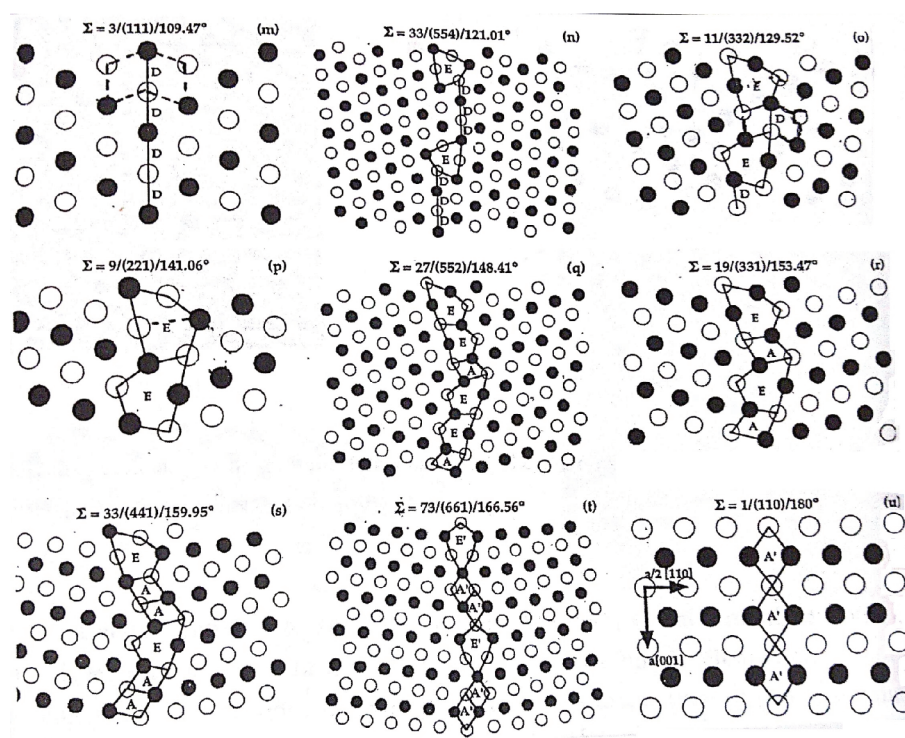


FIGURE 1.3.14 – Quelques types d'unités structurales [Priester, 2006]

Le principe de construction d'un joint est basé sur le fait que tout joint de grains

θ°	Σ	plan du joint	vecteur période	structure
34.59	29	(1 1 5)	$1/2 [5 \ 5 \ -2]$	B.B
33.79	107	(3 3 14)	$[7 \ 7 \ -3]$	BBBBBC
34.89	89	(2 2 9)	$1/2 [9 \ 9 \ -4]$	BBBC
37.22	491	(5 5 21)	$1/2 [21 \ 21 \ -10]$	BCBCB.BCBCB
38.94	9	(1 1 4)	$[2 \ 2 \ -1]$	BC

TABLE 1.1 – Exemple de JdGs en unités structurales [Priester, 2006]

de longue période et de désorientation θ autour de $[uvw]$ peut être décrit par un arrangement séquentiel d'unités structurales associées à deux joints de courte période, de désorientations θ_i et θ_j situées de part et d'autre de θ , possédant le même axe de rotation $[uvw]$ et le même plan médian $(hkl)m$ (voir figure 1.3.13). [Priester, 2006, Sutton and Balluffi, 1995].

La figure (1.3.15) présente les images, en METHR et simulée, d'un joint général

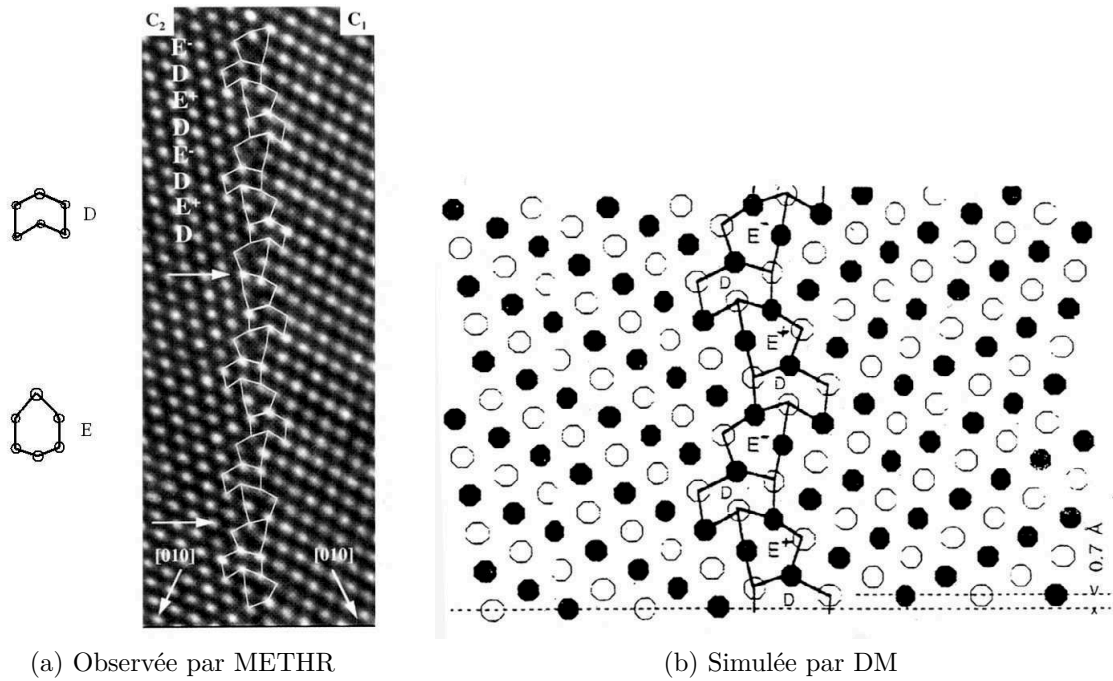


FIGURE 1.3.15 – Structures atomique du joint de grain $\Sigma 11\{332\}$ du nickel. (a) observée par METHR, (b) simulée par Dynamique Moléculaire [Priester, 2006]

$\Sigma 11 \ 332$ dans le nickel : sa période est constituée de deux unités D du joint $\Sigma 3$

et de deux unités E du joint $\Sigma 9$ 221, symétriques l'une de l'autre par rapport au plan du joint [Priester, 2006, Duparc et al., 2000].

Il faut noter que cette description à des limites [Priester, 2006][Priester, 2009]. En effet, l'unité d'un joint favorisé peut être distordue dans un joint intermédiaire dont la désorientation est trop éloignée de la référence, par exemple l'unité B dans le joint général 4 (Fig. 6).

En 2017, Banadaki et Patala [Banadaki and Patala, 2017] ont développé un modèle 3D d'unités structurales. Leur modèle d'unité polyédrique fournit une description géométrique de la structure atomique dans les joints de grains. Ce modèle complète le modèle d'unité structurale traditionnel et fournit un outil pour comparer les JdGs qui sont cristallographiquement similaires dans l'espace à cinq paramètres. Ils ont démontré l'utilité du modèle d'unité polyédrique en comparant les structures du joint de grain avec une désorientation fixe ($\Sigma 3$ et $\Sigma 49a$) et plusieurs inclinaisons du plan du joint de grain. La structure polyédrique d'un joint de grain est calculée à l'aide d'un algorithme automatisé qui comprend deux étapes :

(i) le regroupement des sommets des polyèdres de Voronoï dans la structure du joint de grain

(ii) une comparaison des unités observées avec une base de données

Les analyses post-traitement avec la métrique quantifiant les distorsions permettent une classification robuste des unités polyédriques des JdGs observées [Banadaki and Patala, 2017].

1.4 Interactions dislocations-joints de grains

Les joints de grains constituent des obstacles pour le mouvement des dislocations puisque la direction du glissement d'un grain à un autre grain n'est pas toujours conservée suite à son passage par l'interface. Aussi l'accumulation des dislocations constitue une des forces motrices à la mobilité des joints de grain. Cette force motrice est proportionnelle à la densité de dislocations comme la décrit l'équation ci-dessous :

$$P \propto \mu b \Delta \rho$$

Cette partie du chapitre traite trois interactions possibles : l'empilement des dislocations au joint de grains, la recombinaison et le phénomène de transmission à travers le joint de grains.

1.4.1 Empilement des dislocations sur le joint de grain

En général, les propriétés mécaniques typiques des matériaux polycristallins (limite élastique, dureté ...) peuvent être améliorées par diminution de la taille des

grains. L'expression de Hall-Petch [Hall, 1951, Petch, 1953] montre que :

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-0.5} \quad (1.4.1)$$

avec σ_0 la contrainte critique du monocristal et k est une constante caractérisant la résistance des joints de grains. Un schéma d'empilement de dislocations est donné sur la figure 1.4.1.

Suite à l'application d'une contrainte de cisaillement τ , une source de dislocations,

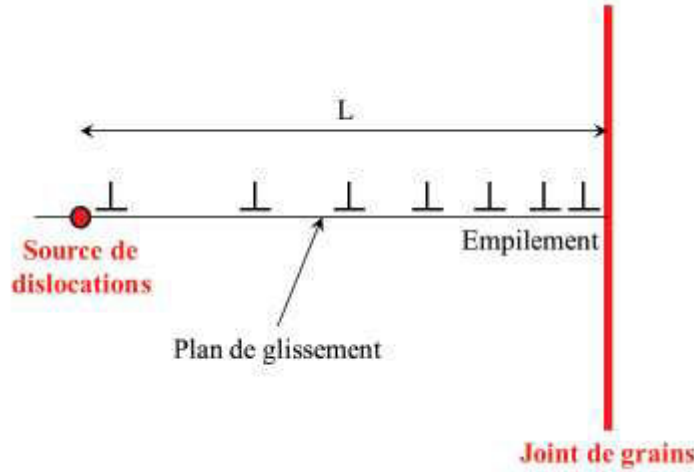


FIGURE 1.4.1 – Schéma du phénomène d'empilement

activée à l'intérieur d'un grain, émet un ensemble de dislocations, non uniformes, distribuées dans le même plan de glissement. Ces dislocations s'empilent au fur et à mesure du niveau de contraintes appliquées au joint de grains (figure 1.4.1).

La contrainte au sommet de l'empilement τ_{pileup} s'écrit [Eshelby et al., 1951, Pineau et al., 1995, Antolovich and Armstrong, 2014] :

$$\tau_{pileup} = N\tau, \quad (1.4.2)$$

où N définit le nombre de dislocations contenues dans l'empilement à l'équilibre tel que [Antolovich and Armstrong, 2014, Eshelby et al., 1951, Pineau et al., 1995] :

$$N = \frac{L\tau}{A}, \quad (1.4.3)$$

avec $A = \mu b/2\pi$ pour des dislocations vis et $A = \mu b/2\pi(1-\nu)$ pour des dislocations coins. Lorsque la contrainte définie par l'équation 1.4.2 atteint une valeur critique τ_c (paramètre dépendant du matériau), l'interaction entre les dislocations empilées et le joint de grains déclenche une déformation plastique dans le grain avoisinant, même s'il est moins favorablement orienté que le premier grain.

1.4.2 Combinaison avec les dislocations intrinsèques

Une dislocation d'un cristal, caractérisée par un vecteur de Burgers $\vec{b}_m$, peut se combiner avec une dislocation intrinsèque de vecteur $\vec{b}_i$ pour donner une dislocation extrinsèque de vecteur $\vec{b}_e$ (voir figure 1.4.3), et ainsi s'intégrer au joint. Ce processus est très favorable uniquement dans les joints de grains de faible angle (avec un angle de désorientation entre grains inférieur à 15°). La réaction est alors rendue possible, car les dislocations intrinsèques ont un vecteur de Burgers proche des vecteurs de Burgers des cristaux, et une incorporation ne nécessitant pas de combinaison pourra même être possible dans le cas idéal de dislocations arrivant du cristal avec un vecteur de Burgers identique à celui des dislocations intrinsèques.

1.4.3 Phénomène de transmission

Pour décrire les interactions mécaniques entre dislocations et joints de grains, plusieurs mécanismes peuvent être distingués (figure 1.4.2) [Priester, 2006] :

(i) Transmission directe (figure 1.4.2a) : la transmission totale du glissement est favorable lorsque les plans de glissement dans les deux composantes du bicristal sont quasi parallèles. Dans ce cas particulier, le joint de grains présente un caractère transparent pour le passage des dislocations. Ce phénomène est rencontré dans le cas où les dislocations ont un caractère vis.

(ii) Transmission directe et partielle de glissement (figure 1.4.2b) : la présence d'un vecteur de Burgers résiduel à l'interface résulte de la non-coplanarité des directions de glissement dans les deux grains. Cela est généralement favorable pour les dislocations de caractères coins.

(iii) Transmission indirecte et partielle (figure 1.4.2c) : avant qu'elles soient transmises au grain avoisinant, les dislocations se propagent le long du joint de grains en créant des dislocations résiduelles avec un vecteur de Burgers égal à la différence entre les vecteurs de Burgers des dislocations incidentes et de celles émises [T.C. Lee et al. 1985][Lee et al., 1990] :

$$\vec{b}_r = \vec{b}_1 - \vec{b}_2 \quad (1.4.4)$$

avec $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ sont, respectivement, les vecteurs de Burgers des dislocations incidentes, dans le grain 1, et émises, dans le grain 2.

(iv) Absorption des dislocations à l'interface (figure 1.4.2d) : les dislocations absorbées par l'interface sont caractérisées par des vecteurs de réseau DSC [Bollmann, 1970, Priester, 2009].

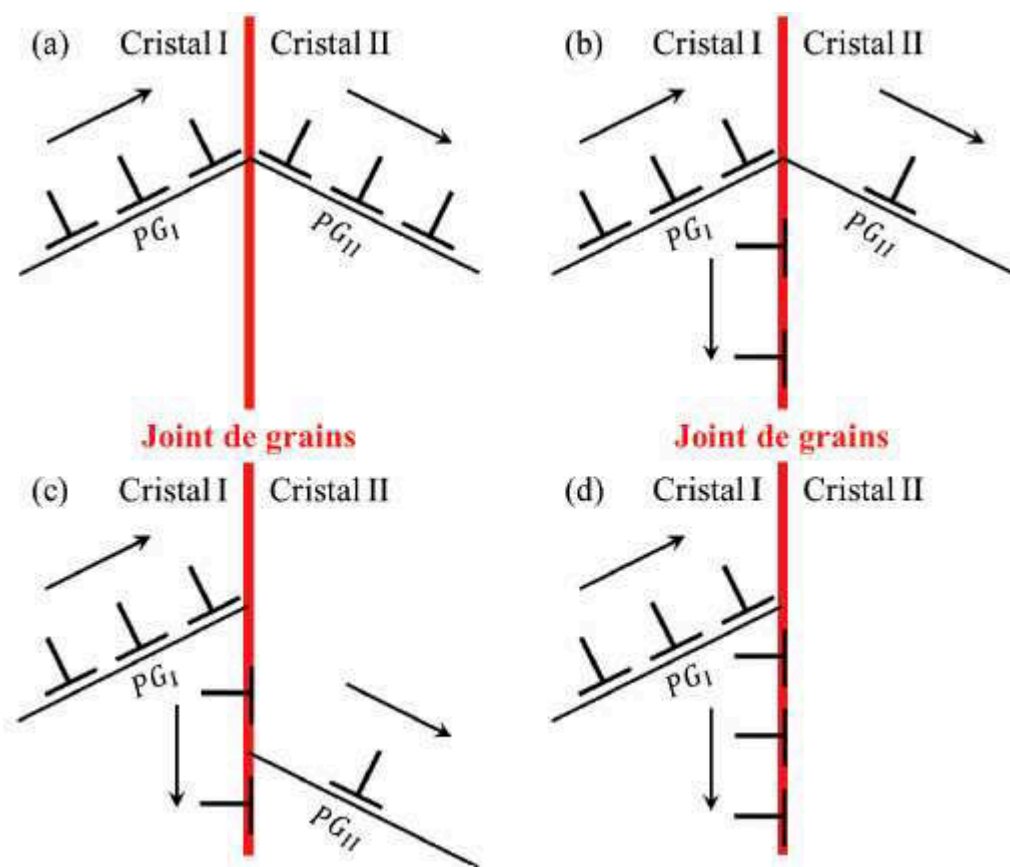


FIGURE 1.4.2 – Mécanismes d'interaction dislocations-joint de grains : (a) Transmission directe et totale du glissement, (b) transmission directe de glissement en créant un glissement le long du joint de grains, (c) absorption des dislocations par le joint de grains et réémission du glissement vers le grain voisin : transmission indirecte, (d) absorption totale du glissement et décomposition de dislocations en réseau DSC dans le joint de grains [Idriss Tiba thèse 2015]

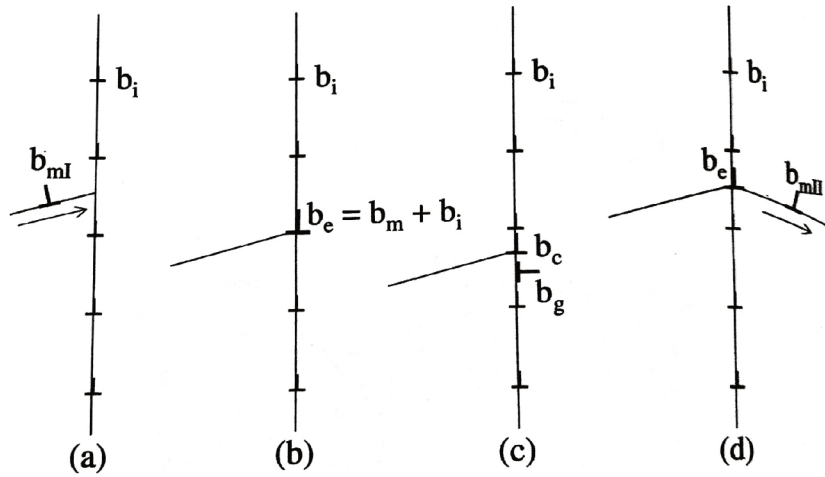


FIGURE 1.4.3 – Les trois modes de réaction d’une dislocation avec un joint de grains : combinaison avec une dislocation intrinsèque (b) ; décomposition en deux dislocations, l’une glissile, l’autre sessile (c) ; transmission au grain voisin (d) . (D’après Priester (2006)) [Priester, 2006]

1.5 Énergie des joints de grains

La présence d’un joint dans l’édifice bicristallin introduit une énergie spécifique au bicristal. L’énergie du joint γ en $Joule/m^2$ est donnée en fonction de l’énergie libre de formation par :

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A_{T,P}} \quad (1.5.1)$$

L’énergie du joint de grain permet de calculer l’apport de la courbure dans la force motrice. La force motrice provenant de la courbure étant la dérivée de l’énergie comme le décrit l’équation suivante :

$$P \propto \frac{d\gamma}{dL} + \frac{d^2\gamma}{d\theta^2}$$

où A est l’aire du joint. La dérivée est prise à température et pression constante. La présence d’une interface dans un cristal augmente l’énergie du cristal. C’est cette augmentation d’énergie qui définit la tension de surface. Il est admis que cette tension est fonction de la désorientation du joint de grains [Kühn et al., 1979].

Dans le cas des joints de faible désorientation, la formule de Read-Shockley permet de calculer cette énergie [Read and Shockley, 1950] dans le cas où le joint de grain est considéré comme une succession de dislocations coin. Cette expression est basée

sur le calcul de l'énergie d'une succession de dislocations coins formant un joint symétrique de flexion :

$$\gamma = \begin{cases} \gamma_{max} \frac{\theta}{\theta_0} (1 - \log(\frac{\theta}{\theta_0})) & \theta < \theta_0 \\ \gamma_{max} & \theta > \theta_0 \end{cases} \quad (1.5.2)$$

Où γ_{max} est l'énergie d'un joint de grains dont l'angle de désorientation est supérieur à $\theta_0 = 15^\circ$. Une des approximations employées pour estimer la valeur de γ_{max} est :

$$\gamma_{max} = \frac{\mu b \theta_0}{4\pi(1-\nu)} \quad (1.5.3)$$

Où μ est le module de cisaillement, b la norme du vecteur de Burgers et ν le coefficient de Poisson.

L'énergie des joints de flexion symétrique de faible angle de désorientation a été calculée par Read et Shockley [Read and Shockley, 1950]. Ces joints peuvent être décrits comme une succession périodique de dislocations coins, figure 1.3.8.

On montre que la distance entre dislocations est donnée par le rapport du vecteur de Burgers et de l'angle de désorientation, $d = \frac{b}{\theta}$.

L'énergie d'une dislocation coin par unité de longueur de ligne est donnée par :

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{d}{r_0}\right)$$

r_0 est le rayon de cœur des dislocations.

L'énergie par unité de surface du joint s'exprimera par $\gamma = \frac{E}{d}$.

Des études en dynamique moléculaire ont permis de calculer par DM des énergies pour plusieurs centaines de joints de grains [Olmsted et al., 2009a, Tschopp et al., 2015]. Ces études ont montré qu'il n'y a pas une fonction simple qui relie l'énergie aux paramètres macroscopiques du joint de grain (1.5.1).

D'autres études [Tschopp et al., 2015] ont aussi traité l'évolution de l'énergie en fonction de la désorientation. Dans ces études, l'évolution de l'énergie a été fonction de θ pour deux axes de rotation différents : $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Une comparaison entre deux matériaux de la même structure (Al et Cu) a été effectuée. Dans l'étude nous constatons que la forme de la courbe (1.5.2) de l'énergie en fonction de la désorientation est la même, mais la valeur des énergies change d'un matériau à l'autre. Cette valeur est plus faible dans Al que dans le Cu.

On définit ainsi les joints singuliers dont les minimums d'énergie sont très profonds comme les joints $\Sigma = 3$, les joints vicinaux d'énergie voisine aux joints singuliers et les joints généraux qui correspondent au maximum d'énergie. On constate par ailleurs qu'il n'y a aucune relation simple entre l'indice de coïncidence Σ et l'énergie du joint. Il faut ajouter que la représentation donnée par la figure 1.5.2 est incomplète dans le cas d'un joint non symétrique, car il faut alors préciser le plan du joint et l'énergie varie en fonction de ce plan.

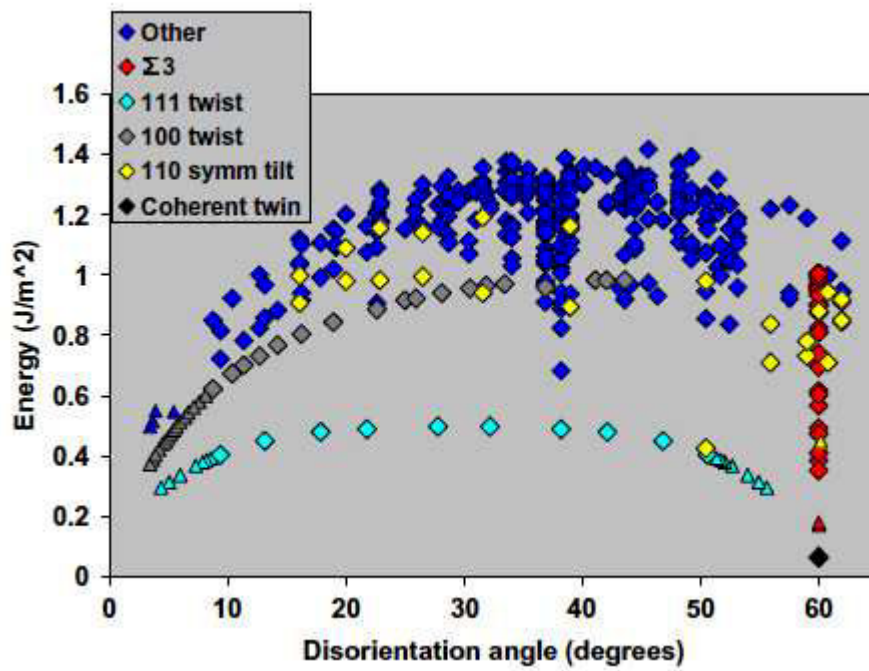


FIGURE 1.5.1 – Énergie des joints de grain en fonction de l'angle de désorientation pour le Nickel [Olmsted et al., 2009a]

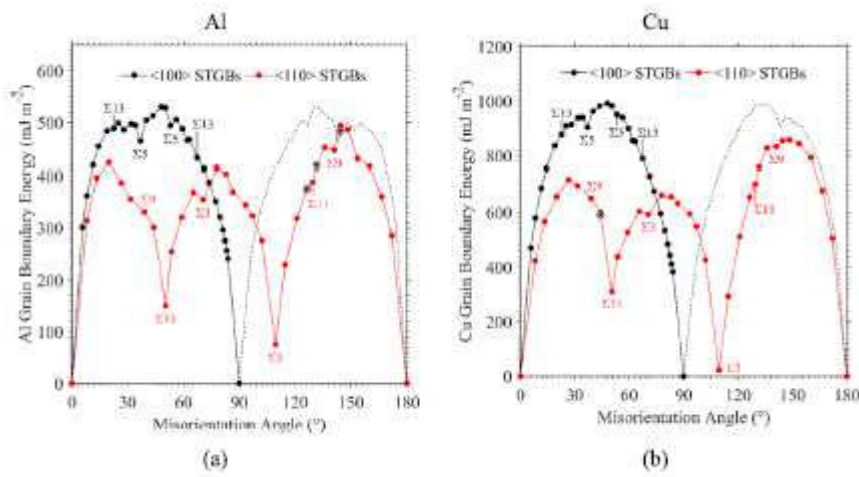


FIGURE 1.5.2 – Courbe de l'énergie des joints de grain en fonction de l'angle de désorientation pour a) Al et b) Cu [Tschopp et al., 2015]

Bulatov [Bulatov et al., 2014] a présenté une nouvelle approche pour décrire les variations de l'énergie des JdGs dans les matériaux CFC (Ni, Al, Cu, et Au) en prenant en compte l'ensemble des 5 paramètres géométriques. L'approche de Bulatov est celle de l'interpolation hiérarchique dans laquelle la fonction d'énergie 5-D complète est construite sur un échafaudage constitué de sous-ensembles de dimension inférieure au 5-espace. Le choix de l'échafaudage est basé sur le concept des sous-ensembles spéciaux du 5-espace où l'énergie est localement minimale par rapport aux variations orthogonales au sous-ensemble. La fonction d'interpolation qui en résulte est une forme fermée et décrit avec précision l'anisotropie de l'énergie du joint de grain dans quatre matériaux CFC Ni, Al, Cu et Au pour lesquels des données provenant de simulations atomistiques sont disponibles. De plus, à l'exception de deux paramètres spécifiques aux éléments, tous les autres paramètres définissant la fonction d'interpolation sont les mêmes pour tous les métaux. Il est possible de capturer la topographie globale 5-D de l'énergie du joint de grain en utilisant une fonction universelle avec seulement deux paramètres spécifiques au matériau, ce qui réduit considérablement la complexité.

La fonction décrite par Bulatov était motivée en partie par la disponibilité de données préalables issues de simulations atomistiques ainsi que par la nécessité de capturer avec précision le spectre d'énergie dans les matériaux CFC aux JdGs, où prédominent des JdGs $\Sigma 3$ et ses variantes, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$.

L'énergie d'un joint de forte désorientation s'obtient par simulation atomistique. Un joint défini à partir de ses paramètres géométriques est soumis à une procédure de relaxation qui minimise son énergie. Cette énergie se calcule comme la somme des énergies d'interaction entre atomes dans un volume fini autour du joint. Cette énergie est donnée à 0°K.

Les difficultés de cette démarche sont nombreuses parmi celles-ci :

- Le choix du potentiel interatomique
- Le volume choisi pour le calcul (étendue du joint)
- La minimisation de l'énergie qui peut conduire à un minimum local
- La difficulté de calcul de l'entropie qui est alors négligée.

Le calcul de l'énergie des joints permet de les classer grâce à l'évolution de celle-ci en fonction d'un paramètre géométrique qui est souvent l'angle de désorientation. La figure 1.5.3 donne l'allure générale de l'évolution de l'énergie d'un joint de flexion symétrique en fonction de la désorientation θ .

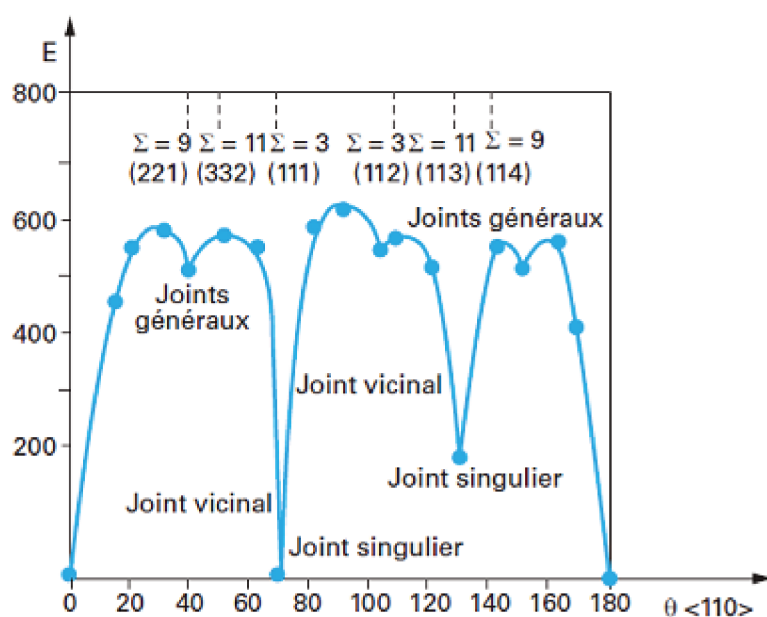


FIGURE 1.5.3 – Evolution de l'énergie intergranulaire en fonction des angles de rotation pour des joints de flexion $\langle 110 \rangle$ [PRIESTER and THIBAUT-PENISSON, 2010]

1.6 Migration des joints de grains

1.6.1 La mobilité des joints de grain

Sous l'effet d'une contrainte, certains joints de grains se déplacent dans le polycristal, on parle alors de migration des joints de grain. Il s'agit d'une propriété qui relie la vitesse de migration du joint de grain à la contrainte à laquelle il est soumis. La vitesse V est souvent exprimée en fonction de la force motrice P par l'intermédiaire de la mobilité du joint de grain M :

$$V = M * P \quad (1.6.1)$$

La force motrice P agissant sur un joint de grain réel est influencée par l'énergie du joint de grain (courbure, morphologie) en plus de la différence de déformation plastique entre les deux grains qu'il sépare.

En ce qui concerne la mobilité, il s'agit d'une grandeur qui peut dépendre de la température. Dans ce cadre on distingue plusieurs comportements vis-à-vis de la température tel que :

- la mobilité thermiquement activée où la mobilité M est une loi d'Arrhénius :

$$M^{JdG} = M_0 * \exp\left(-\frac{\Delta G^{JdG}}{k_B T}\right) \quad (1.6.2)$$

Où ΔG^{JdG} est l'énergie d'activation pour la diffusion au joint de grains. La mobilité, exprimée en $m.s^{-1}Pa^{-1}$, représente l'influence d'une contrainte appliquée sur la vitesse de migration du joint de grains.

- La mobilité athermique où la mobilité ne dépend pas de la température :

$$\frac{dM^{JdG}}{dT} = 0 \quad (1.6.3)$$

donc $M = Cte$ quelque soit la température

- La mobilité antithermique, dans ce cas la mobilité du joint de grain diminue lorsque la température augmente :

$$M^{JdG} = M_0 * T^{-n} \quad (1.6.4)$$

Homer et Patala [Homer et al., 2015] ont montré, par des simulations de dynamique moléculaire, que la mobilité des JdGs vis-à-vis de la température dépend de l'orientation du plan du joint de grain. Un changement de plan peut entraîner un changement du comportement thermique du joint de grain. Homer a donné des exemples des JdGs pour lesquels ils ont constaté différents comportements en température. Parmi ces JdGs nous citons le $\Sigma 7$ (38.21°) $\langle 111 \rangle$. Ce joint de grain, pour plusieurs inclinaisons de plan du joint de grain, présente une mobilité non thermiquement activée. Cependant, sa mobilité est thermiquement activée pour d'autres plans comme nous pouvons le voir sur la projection stéréographique (figure 1.6.1).

Une des études les plus complètes, [Olmsted et al., 2009b] ont proposé une liste de

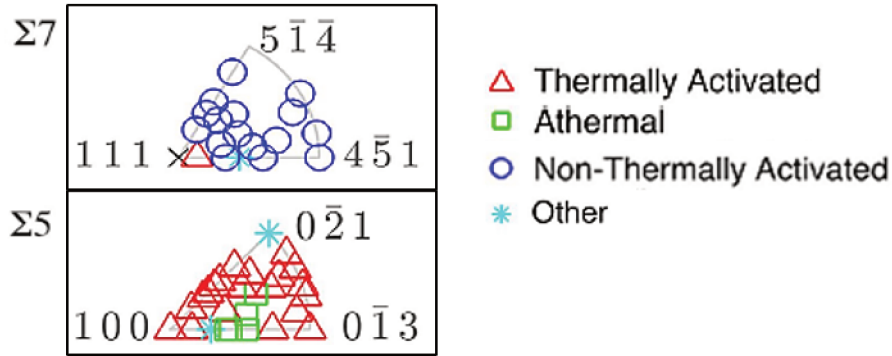


FIGURE 1.6.1 – Projection stéréographique montrant la relation mobilité / température en fonction du plan du joint de grain. [Homer et al., 2015]

388 joints de grain pour lesquels la mobilité a été déterminée. Les joints de grains présentés dans le travail de Olmsted couvrent un large domaine de désorientation et pour plusieurs axes de rotation. En plus des caractères purs, certains joints de grains ont un caractère mixte. Dans cette étude, aucune corrélation n'a été retrouvée entre la migration des joints de grain et l'angle de désorientation.

1.6.2 Les différentes forces motrices à la migration

Les forces qui s'exercent sur le joint de grains et qui peuvent provoquer sa migration ont pour origine des phénomènes provoquant une diminution d'énergie libre lorsque le joint se déplace [Dimitrov, 1975]. Le terme de force motrice agissant sur un joint de grain peut apporter une confusion dans le sens où, lorsque plusieurs de ces forces agissent simultanément, certaines peuvent s'exercer en sens opposé de la force motrice principale [Dimitrov, 1975]. Ainsi, l'énergie des JdGs constitue la force motrice pour le grossissement des grains d'un métal recristallisé ; au contraire, au cours de la recristallisation, cette énergie du joint de grain peut agir en sens opposé à la force motrice principale, due à la disparition des défauts de structure présents dans le métal écroui.

Nous obtenons la force induisant la migration à la vitesse v , en faisant intervenir toutes les forces motrices F^M affectées d'un signe positif ou négatif, suivant qu'elles s'exercent dans la direction de la vitesse ou en sens contraire, et en retranchant les forces retardatrices F^R qui, elles, agissent toujours en sens opposé à la vitesse (figure 1.6.2).

D'après Dimitrov [Dimitrov, 1975], il existe, expérimentalement, six forces mo-

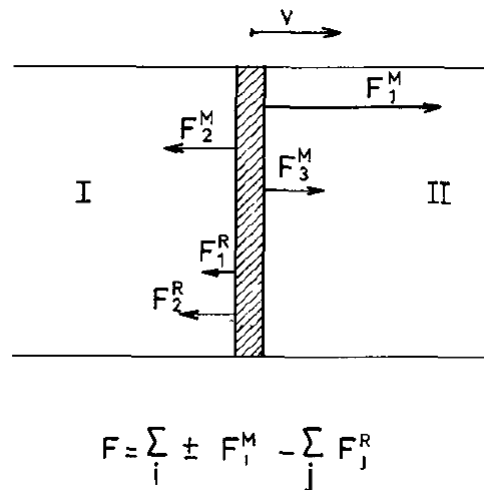


FIGURE 1.6.2 – Force agissant sur un joint qui migre à la vitesse v [Dimitrov, 1975]

trices différentes : Élimination de défauts cristallins (dislocations, lacunes ...), courant électrique, énergie de surface, énergie magnétique, potentiel chimique, et contrainte mécanique. À l'inverse, il existe trois forces retardatrices : Impuretés en solution solide, inclusions, ancrage superficiel.

Pour le traitement de la migration des interfaces d'un point de vue numérique,

Mendelev [Mendelev et al., 2002] distingue 2 forces motrices différentes en termes de la forme du joint de grain : les forces agissant sur les joints plans et les forces dues à la courbure des joints de grains.

Mishin [Mishin et al., 2010] a énuméré six forces motrices “numériques” pouvant provoquer la migration d’un joint de grain : la courbure, la différence d’énergie élastique (que nous pouvons simuler par une force motrice artificielle présentée plus loin), la méthode de la marche aléatoire, la méthode de la vague capillaire, la recristallisation et la différence de densité de dislocation.

— La courbure :

Dans cette méthode, le joint de grain est courbé et se déplace par des forces capillaires. De telles simulations sont donc qualitativement similaires aux expériences sur les microcristaux. Par exemple, la géométrie en demi-boucle utilisée dans les expériences a été implémentée dans les calculs, d’abord dans des simulations 2D avec un potentiel de Lennard-Jones et plus dans des simulations 3D avec un potentiel EAM Al pour des joints de grains de flexion autour de $\langle 111 \rangle$. La force d’entraînement capillaire P est donnée par $P_{\text{courbure}} = \Gamma \kappa$, où κ est la courbure locale moyenne et $\Gamma = \gamma + \gamma''$ est la rigidité qui dépend de l’énergie.

— Différence de densité de dislocation :

La différence d’énergie stockée provenant de la déformation plastique est liée aux dislocations ($E_{\Delta\rho}$). La plus grande partie du travail fourni lors de la déformation plastique s’évacue du matériau sous forme de chaleur, une énergie stockée s’accumule sous forme de dislocations. L’énergie stockée est principalement liée aux dislocations générées lors de la déformation et à leur organisation. L’énergie stockée dans le matériau est donnée par l’équation de Hirth et Lothe [Hirth and Lothe, 1992] ci-dessous :

$$\frac{W}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \frac{R}{r_0} - 1 \right]$$

En simulation par dynamique moléculaire, nous utiliserons la force motrice artificielle qui s’écrit sous la forme [Janssens et al., 2006, Olmsted et al., 2009b] :

$$\vec{F}(\vec{r}_i) = -\frac{\partial u_\xi}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\pi V}{2(\xi_h - \xi_l)} \left\{ \left(\sum_j \frac{\delta_{ij}}{|\delta_{ij}|} \right) \sin 2\omega_i + \sum_j \left[-\frac{\delta_{ij}}{|\delta_{ij}|} \sin 2\omega_j \right] \right\} \xi_l < \xi_i, \xi_j < \xi_h$$

Avec

$$u_\xi(\vec{r}_i) = \begin{cases} 0 & \xi_i < \xi_l \\ \frac{V}{2}(1 - \cos 2\omega_i) & \xi_l < \xi_i < \xi_h \\ V & \xi_h < \xi_i \end{cases}$$

$$\omega_i = \frac{\pi}{2} \frac{\xi_i - \xi_l}{\xi_h - \xi_l}$$

Le tableau (Tab.1.2) regroupe et résume les différentes forces motrices agissantes ou susceptibles d’agir sur un joint de grain. Nous rappelons que dans le cas d’un

joint de grain réel, plusieurs de ces forces motrices agissent simultanément sur le joint de grain.

1.6.3 Les mécanismes élémentaires de la migration des joints de grain

La compréhension des mécanismes élémentaires de migration des JdGs est très utile pour l'explication de la différence de mobilité entre les joints de grains. Ces mécanismes font partie de l'évolution de la microstructure des matériaux. Rajabzadeh dans une étude de la migration couplée au cisaillement [Rajabzadeh et al., 2013, Rajabzadeh et al., 2014] suggère que la migration de certains joints de grain (exemple donné du $\Sigma 13(320) \langle 001 \rangle$) se fait par nucléation d'une disconnection puis sa propagation le long de l'interface. Rajabzadeh s'est basé sur une observation par microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR).

Rajabzadeh propose que le mouvement latéral des marches individuelles le long des joints de grain et leur accumulation éventuelle, soit le mécanisme élémentaire responsable de la migration des joints de grain couplée au cisaillement. Les différents facteurs de couplage mesurés suggèrent la possibilité de différents types de marches pour un joint de grain donné. Ces marches peuvent exister dans les échantillons avant le chargement ou peuvent être produites (nucléées) par la contrainte.

Plusieurs sources possibles de mécanismes de déconnexions sont rapportées dans la littérature. Une étude expérimentale (observations par MET) montre que des déconnexions peuvent être émises dans le joint de grain soit à proximité de jonctions triples dans les joints de grain de macles [Sennour et al., 2007], soit à proximité de rainures du joint de grain [Mompiau et al., 2013]. Dans le mécanisme de poteau pour le maclage [Thompson and Millard, 1952], la source est composée de trois dislocations, deux sessiles dans les deux cristaux adjacents et une glissile dans le joint de grain. Sous contrainte, la dislocation glissile se décompose et les spirales entour les dislocations sessiles, ce qui permet de croître le macle. Cette idée suppose toutefois l'existence de dislocations sessiles dans le joint de grain, changeant alors le problème de la migration des joints de grain couplé au cisaillement au problème de l'origine de la dislocation sessile elle-même.

1.6.4 Les disconnections dans les JdGs

Hirth et Pond [Hirth and Pond, 1996] ont utilisé la théorie de la symétrie pour caractériser les défauts admissibles, c'est-à-dire ceux qui séparent les régions d'interface dégénérées énergétiquement (équivalentes cristallographiquement). En outre, ils ont montré comment cette approche peut être étendue pour inclure des défauts qui séparent des régions distinctes de l'interface ; cela implique de prendre en

Source	Equation	valeur approximative des paramètres	Estimation de la force motrice
Energie de déformation stockée	$P = \frac{1}{2}\rho\mu b^2$	ρ = densité de dislocation $\sim 1.2 * 10^{10}/m^2$ $\frac{\mu b^2}{2}$ = Energie de dislocation $\sim 10^{-8} J/m$	120Pa
Courbure du joint de grain	$P = \frac{2\sigma_b}{R}$	σ_b = Energie du joint de grain $\sim 1.2 J/m^2$ R = rayon de courbure $\sim 10^{-4} m$	0.024MPa
Energie de surface	$P = \frac{2\Delta\sigma}{d}$	$\Delta\sigma$ = Différence d'énergie de surface de 2 grains voisins $\sim 0.1 J/m^2$ d = Epaisseur de l'échantillon $\sim 10^{-8} m$	20 MPa
Force motrice chimique	$P = R(T_1 - T_0)c_0 \ln c_0$	c_0 = Concentration ; R = Max xolubilité à T_0 (5% Ag dans Cu à 300°C)	
Force motrice magnétique	$P = \frac{\mu_0 H^2 \Delta\chi}{2} \cdot (\cos^2\theta_1 - \cos^2\theta_2)$	H = Force magnétique $\sim 10^7 A/m$ (bismuth) $\Delta\chi$ = Difference de sensibilité magnétique	
Energie de déformation élastique	$P = \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right)$	τ^2 = Déformation élastique $\sim 10 MPa$ E_1, E_2 = Modules élastiques des grains 1 et 2 $\sim 10^5 MPa$	
Gradient de température	$P = \frac{\Delta S \cdot 2\lambda gradT}{\Omega_a}$	ΔS = Différence d'entropie entre le JdG et le cristal $\sim 8.10^3 J/K.mol$ $gradT = \sim 10^4 K/m$ 2λ = Epaisseur du JdG $\sim 5.10^{-10} m$ Ω_a = Volume molaire $\sim 10 cm^3/mol$	$4.10^{-5} MPa$

compte les coordonnées des atomes de base dans les cristaux adjacents. La cartographie des circuits a été utilisée comme méthode à postériorité pour caractériser les deux types de défauts.

La définition du caractère d'une marche (Step) d'un défaut est introduite en termes d'étendue de chevauchement lorsque les caractéristiques de surface sur les deux cristaux sont juxtaposées sans interactions atomiques apparaissant à travers l'interface. La hauteur d'un tel chevauchement dans la direction normale à l'interface a été désignée h , la hauteur de la marche. Le caractère de dislocation est quantifié par le vecteur de Burgers $\vec{b}$.

Résumé

Une littérature abondante vise à comprendre la migration des joints de grain et leurs interactions avec la structure du matériau. À travers ce chapitre, nous avons introduit un des plus importants défauts linéaires interagissant avec les joints de grain à noter les dislocations. Un rappel des différents caractères des dislocations est présenté.

Une deuxième partie de ce chapitre a été consacré aux joints de grain. Dans cette partie nous avons présenté les différentes descriptions des joints de grain (géométrique, en termes de dislocations intrinsèques et la description atomique). Les différentes descriptions nous permettront d'expliquer, dans la suite de notre étude, le comportement des joints de grain étudiés. En effet, dans ce chapitre nous avons présenté en premier une description géométrique du joint de grain. Cette description montre les paramètres importants dont la variation (au moins d'un point de vue théorique) entraîne le changement du joint de grain lui-même.

Pour des raisons pratiques, notamment de périodicité, nous ne pouvons traiter en DM que des JdGs dits de coïncidences. Ces JdGs, présentés dans ce chapitre, ont la particularité d'avoir des atomes appartenant simultanément au deux grains du bicristal. Les atomes du joint de grain respectant les orientations cristallines des deux grains s'appellent des atomes de coïncidence et par conséquent le joint de grain est un joint de coïncidence. Le nombre des atomes en coïncidence et le volume de la maille de coïncidence déterminent l'indice de coïncidence noté Σ .

Nous avons aussi abordé dans ce chapitre la description des joints de grain en termes des dislocations intrinsèques. Cette description pourra nous aider à comprendre le mécanisme de migration des joints de grain ainsi que les interactions JdG/dislocation. Nous avons présenté les 3 modèles traitons cette description, en l'occurrence le modèle de Read - shockley, le modèle de Bollmann et l'équation de Frank-Bilby pour l'approche continue.

Après la présentation des joints de grain, nous nous sommes intéressés aux interactions JdG/dislocations. Cet intérêt est motivé par la participation des dislocations à la migration des JdGs. En effet, la différence de densité de dislocation de part et d'autre du joint de grain constitue une des force motrice. Nous en parlerons un peu plus loin. Les interactions JdG/dislocation présentées dans ce chapitre sont en particulier l'empilement des dislocations sur le joint de grain, la combinaison avec les dislocations intrinsèques du joint de grain et finalement le phénomène de transmission.

L'énergie des joints de grain a été introduite aussi dans ce chapitre. La connaissance de l'énergie du joint de grain permet de calculer l'apport de la courbure dans la force motrice. La force motrice provenant de la courbure étant le dérivé de l'énergie. Nous avons rappelé la dépendance entre les paramètres géométriques

et l'énergie des joints de grain à commencer par le modèle de Read et Schockley mettant en relation l'angle de désorientation et l'énergie pour les joints de grain de faible désorientation jusqu'à un modèle plus complexe intégrant les cinq paramètres géométriques pour le calcul de l'énergie (modèle de Bulatov).

La dernière partie de ce chapitre a été réservée à la migration des JdGs. Nous avons décrit les paramètres clés de la migration et qui résume l'équation de la vitesse de migration $v = MP$, nous parlons ici de la mobilité M et la force motrice P . Ce chapitre était l'occasion de présenter les différentes formes de mobilité (thermiquement activée, athermique, antithermique), quelques différentes formes de force motrice (la courbure des joints de grain, la différence de l'énergie élastique à travers la déformation élastique ...). Ce chapitre s'est terminé par une présentation des mécanismes élémentaires de migration en particulier les disconnections. L'intérêt porté pour les disconnections est justifié par le fait qu'elles sont quantifiables et auxquelles nous allons nous intéresser dans cette étude.

Les notions présentées dans ce chapitre constitueront une base pour notre étude, dont le but est de mieux comprendre la migration des joints de grain dans les matériaux polycristallins (particulièrement de structure cristallographique CFC). Par la suite nous allons présenter la méthodologie suivie pour atteindre notre objectif ainsi que les résultats obtenus.

Chapitre 2

Notions théoriques et méthodologie : Simulations de dynamique moléculaire

2.1	Introduction	46
2.2	Dynamique moléculaire	46
2.2.1	Introduction	46
2.2.2	Équations du mouvement	47
2.2.3	Modélisation des interactions	48
2.2.4	La liaison métallique et la description du potentiel interatomique . . .	48
2.2.5	Discrétisation. Algorithme de Verlet	49
2.2.6	Conditions aux Limites Périodiques	52
2.2.7	Thermostats T et P	52
2.3	La méthode NEB : Nudged Elastic Band	55
2.3.1	Déterminer un chemin de réaction : la méthode NEB	55
2.4	Dynamique moléculaire avec LAMMPS	58
2.4.1	Code de dynamique moléculaire LAMMPS	58
2.4.2	Paramètres d'entrée	58
2.4.3	Énergie des joints de grain	60
2.4.4	Application d'une contrainte	61
2.5	Tabulation du potentiel EAM de Foiles et Hoyt 2006	67
2.6	Visualisation des configurations	70

2.1 Introduction

Les propriétés d'un joint de grain, dont la mobilité et l'énergie, dépendent de sa structure atomique. Pour cela, une méthode comme la Dynamique Moléculaire (DM) présente un choix judicieux pour l'étude des joints de grain.

Ce chapitre est consacré d'une part à la présentation des principes de base de la méthode de la dynamique moléculaire à travers des notions théoriques sur la simulation moléculaire et la méthode NEB (Nudged Elastic Band). Nous présentons aussi la mise en œuvre d'une simulation DM, pour une interface solide/solide constituée d'un cristal dont la structure est CFC, dans le cadre du code parallèle LAMMPS en utilisant un potentiel multicorps de type "Embedded Atom Model" (EAM). Le nickel est pris comme modèle pour pouvoir comparer les résultats avec la littérature. Nous avons choisi de modéliser ce système par une approche à l'échelle atomique qui nous donnera accès à l'organisation atomique à l'interface qui est intimement liée à la mobilité du joint de grain. Ce chapitre se terminera par une présentation de l'outil de visualisation des configurations utilisé pour notre étude. On trouvera des compléments dans diverses références bibliographiques [Allen and Tildesley, 1989, McQuarrie, 1976, Frenkel et al., 1992, Dugas, 1996, Leach, 2001].

2.2 Dynamique moléculaire

2.2.1 Introduction

Pour des systèmes continus définis à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations du mouvement de la mécanique newtonienne pour l'ensemble des particules. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément à partir de corrélations temporelles les propriétés dynamiques du système à l'équilibre, grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons. Cette méthode permet aussi de calculer à partir de corrélations spatiales les grandeurs statiques d'équilibre comme dans une simulation Monte Carlo afin d'être comparées directement à l'expérience.

Pour des systèmes atomiques en dehors de la région critique, cela est suffisant, mais ça se révèle limitant pour des édifices moléculaires plus complexes (molécules biologiques). En se basant sur un potentiel de Lennard-Jones pour décrire les interactions énergétiques, le temps obtenu à partir d'une analyse dimensionnelle des paramètres microscopiques du système est :

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \quad (2.2.1)$$

m étant la masse d'une particule, σ son diamètre, et ε l'échelle d'énergie du potentiel d'interaction.

Le temps τ représente le temps pour un atome de se déplacer sur une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Par exemple, pour l'argon, on a $\sigma = 3 \text{ \AA}$, $m = 6.63 \times 10^{-23} \text{ kg}$ et $\varepsilon = 1.64 \times 10^{-20} \text{ J}$, ce qui donne $\tau = 2.8 \times 10^{-14} \text{ s}$. Pour une intégration numérique des équations du mouvement, le pas d'intégration du temps doit rester une fraction du temps τ , typiquement $\Delta t = 10^{-15} \text{ s}$, voire plus petite. Le nombre de pas que l'on peut réaliser en dynamique est typiquement de l'ordre de 10^5 à 10^7 , ce qui nous amène à pouvoir suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va jusqu'à 10^{-8} s . Pour de nombreux systèmes atomiques, les temps de relaxation des phénomènes sont très inférieurs à 10^{-8} s et la Dynamique Moléculaire est un bon outil d'étude.

2.2.2 Équations du mouvement

Au cours d'une simulation de Dynamique Moléculaire, on détermine l'évolution du système au cours du temps. Soit X_{obs} une propriété macroscopique d'un système de N particules que l'on souhaite étudier. A un instant t donné, le système est dans un état correspondant à un point de l'espace des phases caractérisé par $6N$ coordonnées : $3N$ coordonnées de position et $3N$ coordonnées de quantité de mouvement. La valeur instantanée $X(t)$ de X_{obs} peut être exprimée en fonction de ces $6N$ coordonnées. Le principe de la Dynamique Moléculaire est de résoudre numériquement les équations de mouvement du système étudié. On obtient alors une trajectoire dans l'espace des phases. Pour chaque point de cette trajectoire, il est possible de calculer la valeur de $X(t)$ et la grandeur X_{obs} mesurable expérimentalement peut être assimilée à la moyenne temporelle de $X(t)$:

$$X_{obs} = \langle X(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau X(t) dt \quad (2.2.2)$$

τ étant le temps d'observation.

La Dynamique Moléculaire est une technique utilisée pour résoudre l'équation classique de mouvement de Newton pour un système de N particules soumises à un champ de potentiel. Pour une particule de masse m_i constante se déplaçant avec une vitesse v_i et soumise à des forces f_i , l'équation simplifiée s'écrit :

$$\sum \vec{f}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad (2.2.3)$$

Les forces f_i agissant sur la particule de masse m_i sont égales à la dérivée du potentiel $U(r)$ agissant sur la particule. Dans la direction x :

$$f_x(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right) \frac{dU(r)}{dr} \quad (2.2.4)$$

Ainsi, soumise à un potentiel de Lennard-Jones de la forme : $U_{VdW} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$,

la force sera égale à $f_{x,VdW} = \frac{48\varepsilon\sigma}{r^2} \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$

Pour simuler un milieu infini, on utilise dans une simulation des conditions aux limites périodiques. Le calcul de la force interagissant entre deux particules i et j se fait souvent entre l'image de j la plus proche de i (voir le paragraphe sur les techniques de calcul).

Le calcul de la force agissant sur la particule i nécessite le calcul de $(N-1)$ forces élémentaires provenant des autres particules. L'utilisation d'un potentiel tronqué dans l'espace permet alors de limiter le calcul de la force au x particules entourant la particule i dans une sphère dont le rayon est celui de la troncature du potentiel.

2.2.3 Modélisation des interactions

. La fonction énergie potentielle qui décrit ses interactions s'écrit sous la forme suivante :

$$U(\vec{r}^N) = u_0(\rho) + \sum_{i_1}^N u_1(\vec{r}_{i_1}) + \frac{1}{2!} \sum_{i_1 \neq i_2}^N u_2(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) + \frac{1}{3!} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3}^N u_3(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}, \vec{r}_{i_3}) + \dots \quad (2.2.5)$$

Avec $u_0(\rho)$ un terme d'énergie qui ne dépend que de la densité et décrit le comportement du nuage électronique dans les systèmes métalliques. Le deuxième terme $\sum_{i_1}^N u_1(\vec{r}_{i_1})$ décrit les interactions entre paires, ce champ agit sur les atomes d'une manière individuelle. Le troisième terme $\frac{1}{2!} \sum_{i_1 \neq i_2}^N u_2(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2})$ décrit les interactions entre triplets, de la même manière les autres termes représentent le caractère multicorps de la fonction en faisant intervenir les interactions entre plusieurs atomes. Il faut noter que le terme d'interaction à deux corps l'emporte sur les autres interactions. En effet ce terme décrit une partie répulsive à courte distance en empêchant la matière de s'effondrer sur elle-même ainsi qu'une partie attractive à longue distance. Dans certain cas, l'utilisation d'un potentiel à deux corps, comme celui de Lennard-Jones dont l'expression est ci-dessous, suffit à décrire la cohésion dans la matière [LENNARD-JONES, 1924].

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2.6)$$

2.2.4 La liaison métallique et la description du potentiel interatomique

En raison des électrons de conduction délocalisés dans les liaisons métalliques dans les matériaux CFC, un potentiel multicorps est nécessaire pour modéliser les

interactions atomiques. De ce fait, les simulations avec un potentiel EAM (Embedded Atom Method) sont plus réalistes par rapport à des simulations utilisant un potentiel de type Lennard Jones. La méthode « Atome intégré » (Embedded Atom Method) (EAM), a montré sa fiabilité pour les simulations atomistiques de matériaux à structures métalliques et matériaux avec des défauts cristallins [Mishin et al., 2001].

Dans la Méthode EAM, l'énergie totale $E(\vec{R})$ du système N atomes est représenté en fonction des positions atomiques :

$$E(\vec{R}) = \sum_{\alpha}^N F(\bar{\rho}_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \phi(\vec{r}_{\alpha\beta}) \quad (2.2.7)$$

Où $\vec{R} = \{(x_0, y_0, z_0), \dots, (x_{N-1}, y_{N-1}, z_{N-1})\}$ est un vecteur de dimension $3N$ avec $(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$ les coordonnées cartésiennes de l'atome α ($\alpha \in (0, \dots, N-1)$), $\vec{r}_{\alpha\beta}$ est la position relative de l'atome β par rapport à l'atome α . Le terme $F(\bar{\rho}_{\alpha})$ est la partie d'énergie de cohésion qui est fonction de la densité d'électrons, il s'agit d'une fonction d'incorporation qui représente l'énergie nécessaire pour placer l'atome α dans le nuage d'électrons. En fin $\phi(\vec{r}_{\alpha\beta})$ est une fonction potentielle par paires.

2.2.5 Discrétisation. Algorithme de Verlet

Pour intégrer numériquement des équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix est possible a priori, mais comme nous allons le voir par la suite, il est important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps (l'ensemble statistique est ici l'ensemble micro-canonique, NVE). L'algorithme proposé par Verlet est historiquement l'un des premiers introduit et il reste encore l'un des plus utilisés actuellement.

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système constitué de N particules identiques et nous appelons r , un vecteur à $3N$ composantes : $r = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i désigne le vecteur position de la particule i . L'équation d'évolution du système peut s'écrire formellement comme :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f(r(t)) \quad (2.2.8)$$

En faisant un développement de Taylor, on a :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{f(r(t))}{2m} (\Delta t)^2 + \frac{d^3 r}{dt^3} (\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (2.2.9)$$

et de manière similaire,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \Delta t + \frac{f(r(t))}{2m} (\Delta t)^2 - \frac{d^3 r}{dt^3} (\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (2.2.10)$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2 \left(r(t) + \frac{f(r(t))}{2m} (\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \right) \quad (2.2.11)$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Cet algorithme a l'avantage de ne pas utiliser les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions, vitesses qui requièrent de calculer la dérivée des trajectoires $r(t)$. On peut toutefois déterminer les vitesses a posteriori de la manière suivante :

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (2.2.12)$$

La qualité d'une simulation de Dynamique Moléculaire est liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés. La rapidité de l'exécution du programme peut aussi être déterminante. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans une Dynamique Moléculaire est consommé dans le calcul des forces, ce qui signifie que le coût du calcul des nouvelles positions est marginal. La précision du calcul pour l'algorithme de Verlet est approximativement donnée par :

$$\Delta t^4 \times N_t \quad (2.2.13)$$

Où N_t est le nombre de pas d'intégration de la simulation. Le temps maximal écoulé dans la simulation est donné par $\Delta t \times N_t$. Il pourrait sembler intéressant d'utiliser un algorithme faisant intervenir des dérivées des coordonnées à des ordres plus élevés, mais dans ce cas, la quantité d'information à garder en mémoire augmente rapidement. Ainsi, l'algorithme de Verlet est particulièrement compact, ne nécessitant que 9 vecteurs de N éléments ($r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z$, et les nouvelles forces F_x, F_y, F_z), là où un algorithme type Gear basé sur des équations analogues à l'équation (2.2.9) en nécessite 15 ($r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z, \ddot{r}_x, \ddot{r}_y, \ddot{r}_z, \dddot{r}_x, \dddot{r}_y, \dddot{r}_z$ et les nouvelles accélérations ($3N$) et nouvelles forces ($3N$)).

Les algorithmes d'ordres plus élevés, comme celui de Gear, ont tendance à fournir une dynamique aux temps courts de meilleure qualité, mais l'énergie totale du système tend à ne pas rester constante aux temps longs. L'algorithme de Verlet possède au contraire la vertu de conduire à une faible dérive de l'énergie totale aux temps longs. Or étudier le plus longtemps la dynamique du système est précisément ce que l'on cherche avec la Dynamique Moléculaire.

Une symétrie particulièrement importante, contenue dans les équations de Newton du système, est la symétrie par renversement du temps. Il est important de noter que l'algorithme de Verlet satisfait cette symétrie. En effet, en changeant Δt par $-\Delta t$, l'équation (2.2.11) reste inchangée. La conséquence de cette propriété

est que si, à un instant t de la simulation, on inverse le cours du temps, la trajectoire de la Dynamique Moléculaire revient sur ses pas. En pratique, les erreurs d'arrondi accumulées dans la simulation limitent la réversibilité quand le nombre de pas d'intégration devient important. En revanche, on peut, en utilisant cette propriété de l'algorithme, tester l'importance des erreurs d'arrondi, en inversant le temps dans la simulation pour des temps de plus en plus grands.

Signalons un algorithme, apparenté à celui de Verlet, connu sous le nom d'algorithme « Leap frog » (algorithme saute-mouton) basé sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Si on définit les vitesses pour les temps $t + \frac{\Delta t}{2}$ et $t - \frac{\Delta t}{2}$:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (2.2.14)$$

$$v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.2.15)$$

On obtient :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \times \Delta t \quad (2.2.16)$$

Et, de manière similaire,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \times \Delta t \quad (2.2.17)$$

En utilisant l'équation (2.2.11), on obtient la relation :

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + 2\left(\frac{f(r(t))}{2m}\Delta t + O((\Delta t)^3)\right) \quad (2.2.18)$$

Puisqu'il est aussi basé sur l'équation (2.2.11), cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul). Il peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques, car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique est calculée aux temps demi-entiers (elle fait intervenir les vitesses).

L'initialisation de la simulation en Dynamique Moléculaire se fait en fixant la position de départ des molécules et en leur donnant une vitesse initiale. Les équations de Newton impliquent ensuite une conservation de l'énergie au cours du temps. C'est donc naturellement dans l'ensemble micocanonique (c'est-à-dire à nombre de molécules N , à volume V et énergie E constants) que s'effectue une simulation en Dynamique Moléculaire.

2.2.6 Conditions aux Limites Périodiques

Dans les simulations de dynamique moléculaire, la géométrie est importante. En générale, les boîtes de simulation sont parallélépipédiques avec $V = L_x.L_y.L_z$ pour des raisons de commodité. Malgré l'avancée technologique, la DM ne peut traiter que des systèmes à l'échelle nanométrique.

Lorsque la taille de la boîte est trop petite, des effets de surface sont générés. Une des solutions pour remédier à ce problème est d'utiliser des conditions aux limites périodiques [Allen and Tildesley, 1989]. Si on considère un système contenu dans une boîte cubique de côté L , l'application de conditions aux limites périodiques dupliquera la boîte de simulation initiale suivant les trois directions de l'espace à l'infinie (voir la figure 2.2.1). En deux dimensions, on compte 8 boîtes images en plus de la boîte initiale, en trois dimensions le nombre de boîtes image passe à 26. Le déplacement d'une particule dans la boîte initiale entraîne le même déplacement dans les boîtes images. Au cours de la simulation, les propriétés comme la masse, et l'énergie sont conservées grâce au nombre d'atomes qui reste constant [Haile, 1997]. Cette préservation du nombre d'atomes dans le système vient du fait que lorsqu'un atome quitte la boîte initiale par une des faces, l'image de cet atome le remplace par la face opposée. Il faut noter que les conditions aux limites périodiques, bien qu'elles éliminent les effets de surface, ne permettent pas d'éliminer les effets de taille de la boîte.

Un autre problème qui peut être généré par les conditions aux limites périodiques est celui de l'interaction entre un atome et son image. Ce problème fausse le calcul des interactions, ce qui a amené Metropolis et al. à introduire la notion de l'image minimum [Metropolis et al., 1953] qui consiste à ne comptabiliser, pour chaque particule, que les forces provenant de ses voisines situées dans une zone fictive centrée sur elle et de taille identique à la boîte de simulation.

Afin d'éviter de compter les forces deux fois (voir la figure 2.2.2), la taille minimale de la boîte doit être, lorsqu'on utilise des conditions aux limites périodiques avec la notion de l'image minimum, supérieure à deux fois la portée des interactions. Autrement dit, il faut imposer un rayon de coupure r_c , inférieur auquel les forces seront non négligeables, et toutes les forces entre les atomes se trouvant dans ce rayon seront comptabilisées. Ce rayon r_c dépend, entre autres, du potentiel utilisé.

2.2.7 Thermostats T et P

Il existe différentes méthodes qui permettent de travailler dans d'autres ensembles que l'ensemble microcanonique, mais l'une des difficultés de la Dynamique Moléculaire dans un ensemble statistique à température ou à pression constante

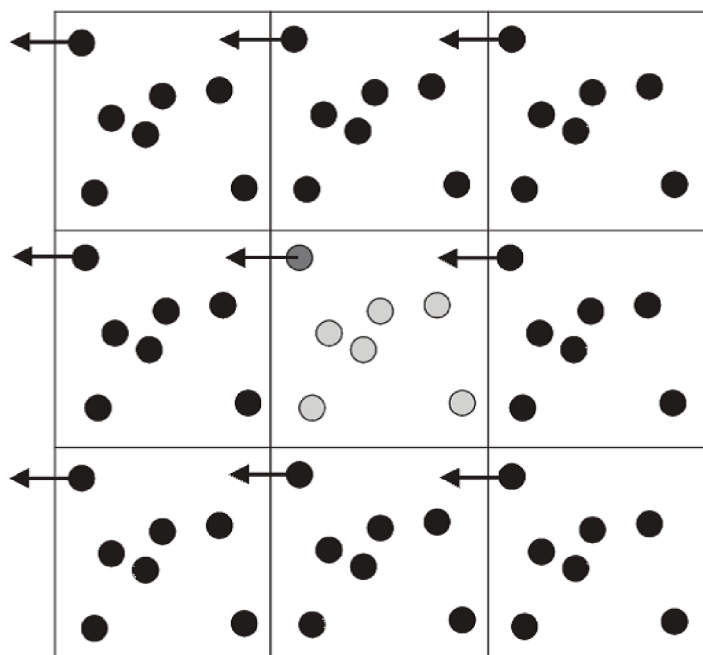


FIGURE 2.2.1 – Les conditions périodiques aux limites. Les boîtes et les atomes images (en noir) qui entourent la boîte origine (en gris) sont dans une configuration identique mais translatés d’une longueur de boîte dans toutes les directions .

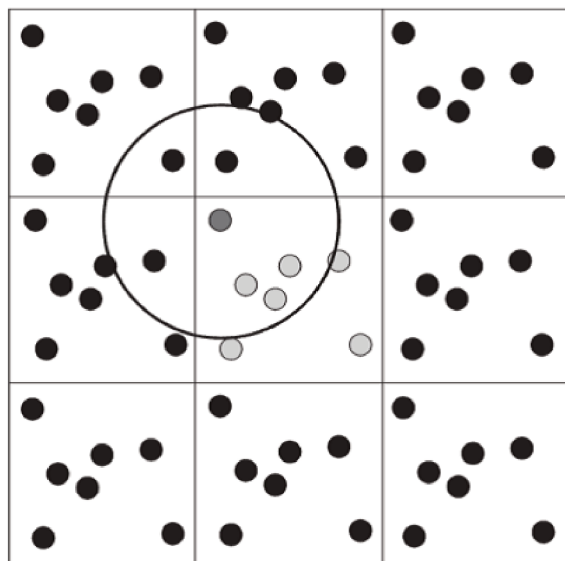


FIGURE 2.2.2 – Calcul des interactions sur la particule gris foncé en utilisant la méthode du rayon coupure et l'image minimum. Uniquement les particules dans la sphère du rayon coupure sont prises en compte.

est de maintenir T et/ou P constant en moyenne, même si les valeurs instantanées de la pression et de la température peuvent fluctuer. En effet, dans un ensemble canonique NVT , on peut considérer que le système est plongé dans un large bain thermostaté.

Le thermostat d'Andersen consiste à choisir périodiquement une particule du système choisie au hasard et à lui attribuer une vitesse répondant à une loi de distribution de Boltzmann. Cela revient à considérer que périodiquement, une particule du système choisie au hasard entre en collision avec une particule imaginaire du bain thermostaté. Les inconvénients de cette méthode sont que l'énergie totale n'est plus conservée et que la fonction d'auto corrélation de la vitesse qui sert à calculer le coefficient de diffusion n'est plus exacte puisque certaines vitesses instantanées sont modifiées.

Le thermostat de Nosé-Hoover propose un autre formalisme dans lequel les simulations sont réalisées sur la réunion de l'ensemble statistique et du bain thermostaté. L'énergie s'échange librement entre l'ensemble statistique¹ et le bain qui dispose d'une certaine inertie thermique permettant de contrôler la température au sein du système modélisé. Une méthode similaire permet d'imposer la pression du système en couplant le système modèle avec un large volume tampon.

1. Un ensemble statistique est une collection virtuelle d'un nombre A très grand de systèmes construits de façon à être la réplique au niveau thermodynamique du système étudié.

2.3 La méthode NEB : Nudged Elastic Band

2.3.1 Déterminer un chemin de réaction : la méthode NEB

Certains phénomènes physiques peuvent être décrits simplement comme le franchissement d'une barrière d'énergie. C'est le cas de la migration d'un atome (ou d'une lacune), ou bien du mouvement élémentaire d'une dislocation d'une position stable à la suivante. Dans ce type de problème, les états initial et final du système sont connus, et l'on cherche à déterminer quels sont les états intermédiaires et quelle est la barrière d'énergie associée au processus. La méthode Nudged Elastic Band (NEB) est bien adaptée pour résoudre ce type de problème.

La NEB est une méthode pour trouver des points selle et des chemins d'énergie minimum entre les réactifs connus et les produits. La méthode fonctionne en optimisant un certain nombre d'images intermédiaires le long du chemin de réaction. Chaque image trouve l'énergie la plus basse possible tout en maintenant un espacement égal aux images voisines. Cette optimisation sous contrainte se fait en ajoutant des forces de ressort le long de la bande entre les images et en projetant la composante de la force due au potentiel perpendiculaire à la bande.

2.3.1.1 Construction des états intermédiaires

Puisque seuls les états initial et final sont connus, il faut commencer par construire des états intermédiaires. La façon la plus simple est l'interpolation linéaire : on suppose qu'au cours du processus étudié les atomes se déplacent en ligne droite de leur position initiale à leur position finale. C'est la méthode la plus couramment employée pour construire des configurations en vue d'un calcul NEB.

Il existe cependant des cas où l'interpolation linéaire est mal adaptée, par exemple

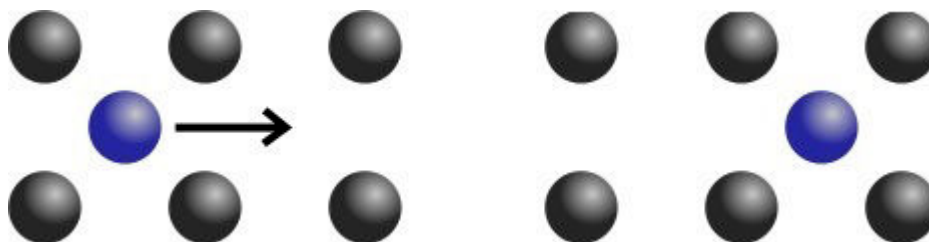


FIGURE 2.3.1 – Un exemple de processus impliquant une barrière d'énergie : la migration d'un atome. Les états intermédiaires peuvent être facilement construits par interpolation linéaire entre l'état initial (à gauche) et l'état final (à droite).

si deux atomes occupent des positions très proches dans une configuration intermédiaire, ou bien lorsqu'une partie du système subit une rotation. De même,

lorsqu'une dislocation rectiligne se déplace d'une position stable à une autre, l'interpolation linéaire est incapable de produire des configurations intermédiaires où la dislocation possède des paires de décrochements. D'une manière générale, si le chemin réel est éloigné d'une ligne droite alors l'interpolation linéaire est mal adaptée. Il appartient alors à l'utilisateur de construire des états intermédiaires réalistes.

Une façon pratique de construire les états intermédiaires sans rien présupposer

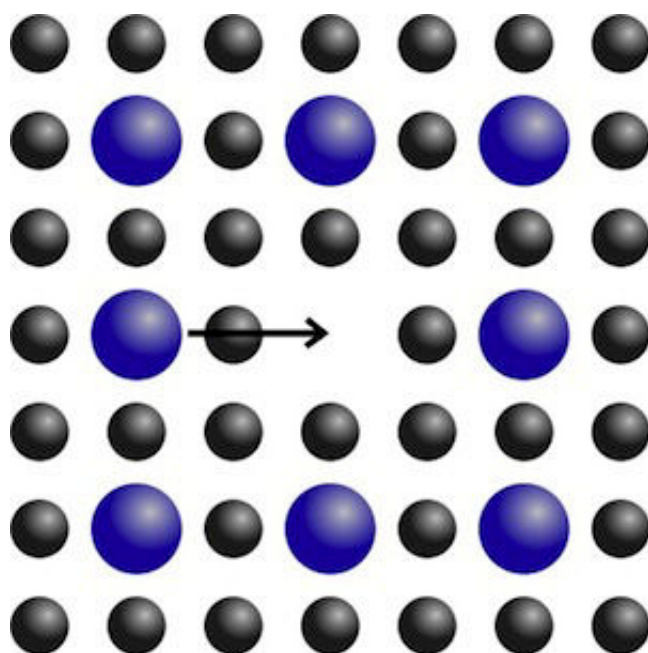


FIGURE 2.3.2 – Un exemple où l'interpolation linéaire peut être mal adaptée : l'atome bleu occuperait la même position qu'un autre atome, ce qui est physiquement impossible. Il faut donc utiliser un autre schéma pour construire les configurations intermédiaires.

du chemin de réaction est d'utiliser la dynamique moléculaire. En débutant de l'état initial, on effectue une simulation en dynamique moléculaire jusqu'à ce que le système se retrouve dans un état proche de l'état final désiré. Les états intermédiaires de dynamique moléculaire sont alors naturellement proches du chemin d'énergie minimum. Cette approche est cependant mal adaptée si l'étude porte sur des événements rares. D'autres algorithmes ont également été proposés pour construire des états intermédiaires [Smidstrup et al., 2014].

2.3.1.2 Optimisation du chemin : la méthode NEB

Le chemin de départ, construit par interpolation linéaire (ou par une autre méthode), ne correspond souvent pas au chemin d'énergie minimum (2.3.3). Il faut alors l'optimiser. Cependant une simple relaxation des configurations intermédiaires est inappropriée : ces configurations instables finiraient par être identiques à la configuration stable la plus proche (donc la configuration initiale, ou finale, de la réaction), ce qui n'est pas l'effet souhaité.

La méthode Nudged Elastic Band (NEB) [Jónsson et al., 1998] consiste à lier les configurations intermédiaires entre elles à l'aide de ressorts, de sorte qu'elles soient contraintes à rester entre la configuration qui la précède et celle qui la suit. L'ensemble des configurations forme ainsi une chaîne élastique.

De la véritable force s'appliquant aux atomes, seule la force normale au chemin de réaction est conservée ($F^r \perp$). Le long du chemin de réaction, les atomes subissent les forces de ressorts qui les lient à leurs positions précédente et suivante ($F^k \parallel$). Le calcul s'arrête lorsque la somme de ces forces est nulle (ou inférieure à un critère de convergence).

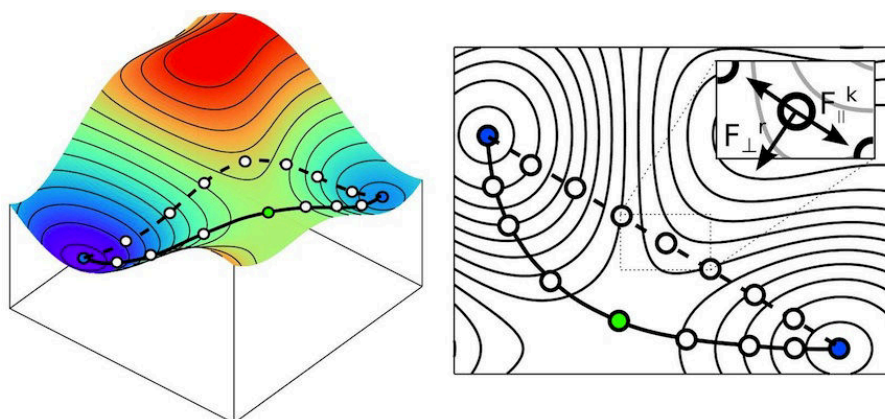


FIGURE 2.3.3 – Principe de la méthode NEB. La ligne pointillée montre le chemin formé par les configurations construites au départ (par ex. par interpolation linéaire). Après l'application de la méthode NEB, les configurations se trouvent toutes le long du chemin d'énergie minimum (ligne continue). Le point vert correspond à l'état de transition (point selle).

2.4 Dynamique moléculaire avec LAMMPS

2.4.1 Code de dynamique moléculaire LAMMPS

Pour nos simulations en dynamique moléculaire, nous avons choisi d'utiliser le code LAMMPS (Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulation) [Plimpton et al., 2007]. Il s'agit d'un code libre développé au sein du laboratoire Sandia. La pertinence du code a été décisive dans le choix de LAMMPS. En effet, on trouve plus de 3000 publications avec LAMMPS entre 1997 et 2017.

2.4.2 Paramètres d'entrée

2.4.2.1 Paramètre de maille

Le paramètre de la maille utilisé est celui renseigné par le potentiel, cependant ce paramètre est donné à 0K. En cas de simulation à température finie et à cause de la dilatation, nous utilisons le paramètre de maille à cette température. Avoir le paramètre de maille à différentes températures nécessite d'effectuer une rampe de température sur un seul monocristal et relever la dilatation de la maille après stabilisation pour chaque température [Zhang et al., 2004].

Nous avons effectué cette simulation pour un monocristal de nickel, avec le potentiel de Foiles [Foiles et al., 1986] sur un intervalle de température allant de 0K à 1400K, la figure 2.4.1 montre l'évolution du paramètre de la maille en fonction de la température.

2.4.2.2 Géométrie des boîtes de simulation

Dans notre cas, la géométrie est la position initiale des atomes dans la boîte de simulation. Nous voulons étudier la migration d'un joint de grain, donc notre boîte de simulation contiendra deux grains orientés différemment avec un joint de grain. Il existe deux manières pour avoir cette configuration :

- LAMMPS [Plimpton et al., 2007] possède une méthode pour générer les joints de grain. Cela passe par le renseignement des dimensions de la boîte à créer et la définition des orientations. L'inconvénient de cette méthode est qu'on ne peut créer que des configurations relativement simples. En plus de cela, on ne peut pas contrôler les paramètres microscopiques [Priester, 2006].
- Introduire la géométrie par la fonction `read_data` : cette méthode consiste à générer la géométrie à l'aide d'autres outils (C ou matlab), enregistrer les positions des atomes dans un fichier suivant la forme d'entrée de LAMMPS

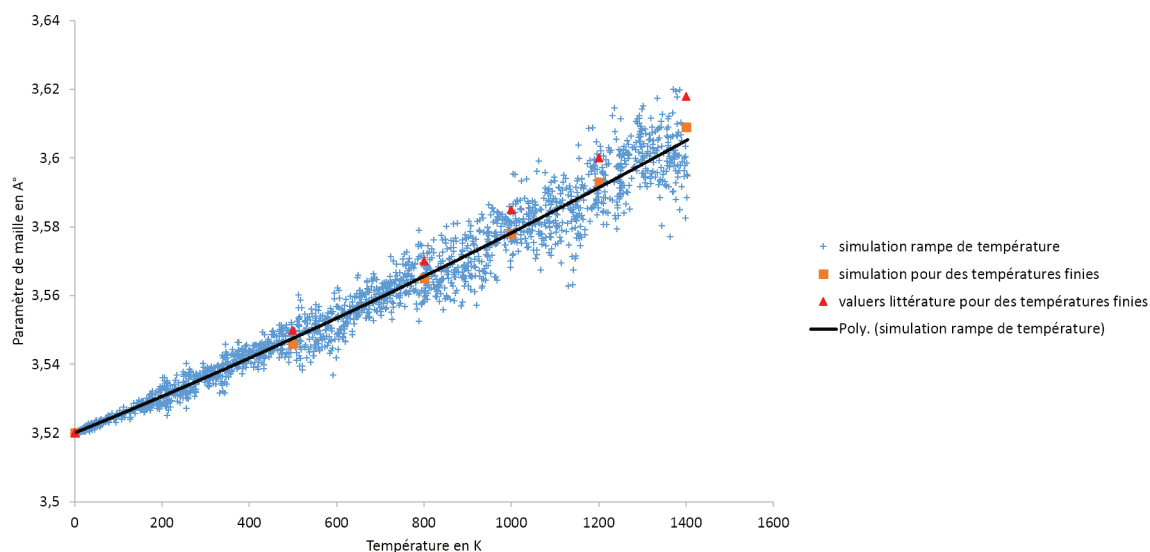


FIGURE 2.4.1 – Paramètre de maille en fonction de la température pour le Nickel

(voir figure ??) puis appeler cette géométrie par la fonction `read_data` de LAMMPS.

Pour des raisons de flexibilité, nous avons opté pour la deuxième méthode pour générer nos configurations, et donc nous avons développé nos outils numériques (que nous allons présenter plus loin). Nos routines Matlab nous permettent de générer des configurations arbitraires, respectant les conditions limites périodiques (CPL) qui, pour des configurations mixtes, sont compliquées à résoudre.

2.4.2.3 Choix du système thermodynamique

Au cours de nos simulations de la migration (en utilisant l'énergie de déformation élastique comme force motrice (voir la section 3.4)), nous avons utilisé le système thermodynamique NVT. Ce choix est justifié par une nécessité de comparaison de nos résultats avec la littérature [Zhang et al., 2004]. Zhang justifie le choix de l'ensemble thermodynamique NVT pour ne pas appliquer une force motrice par une approche de dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) dans laquelle la dynamique du système est artificiellement modifiée.

Lorsqu'on a appliqué une force motrice synthétique, on a opté pour un système thermodynamique NPT. Là encore la raison principale est d'avoir des résultats comparables avec la littérature [Olmsted et al., 2009a, Olmsted et al., 2009b]. En même temps, Jenssens et al et Olmsted démontre que l'utilisation du système NVT ou NPT avec la force motrice synthétique ne change pas les résultats [Janssens et al., 2006].

2.4.3 Énergie des joints de grain

L'objectif de cette partie est de valider nos outils de génération des joints de grain en comparant nos résultats pour l'énergie des joints de grain avec les résultats donnés par la littérature.

Pour avoir l'énergie d'un joint de grain, on procède à une minimisation d'énergie par gradient conjugué. L'énergie du joint de grain est donnée par l'équation :

$$E_{JdG} = \frac{E_{calc} - nE_{coh}}{2S_{JdG}} \quad (2.4.1)$$

avec E_{calc} est l'énergie calculée du système, n le nombre d'atomes, E_{coh} est l'énergie de cohésion ($= -4.45$ eV pour le nickel et à contrainte nulle) et S_{JdG} est la surface du joint de grain.

En comparant nos résultats de l'énergie pour des joints de grain de pure flexion avec les résultats de la littérature, on trouve un bon accord comme le montrent les courbes sur la figure ci-dessous.

Sur la figure 2.4.2, on peut voir en bleu les résultats de Olmsted [Olmsted et al., 2009a]

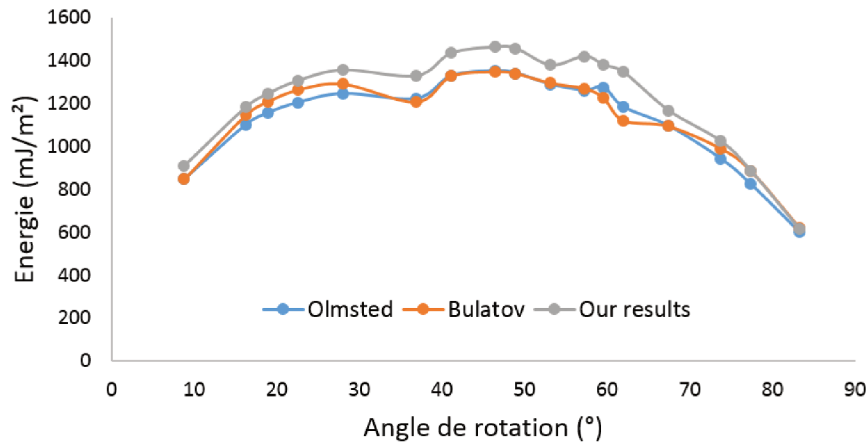


FIGURE 2.4.2 – Énergies des joints de grain de pure flexion et comparaison avec la littérature pour des désorientations autour de $\langle 100 \rangle$

pour des joints de grain de pure flexion autour de $\langle 100 \rangle$, en orange le modèle de Bulatov [Bulatov et al., 2014] pour les mêmes désorientations autour du même axe $\langle 100 \rangle$, et en gris nos résultats pour les mêmes joints de grain présentés par Olmsted. Olmsted a utilisé un potentiel de Foiles 2006 [Foiles and Hoyt, 2006], cette différence de potentiel peut expliquer l'écart observé pour certains points

(qui ne dépasse pas 5%), une autre raison peut expliquer cet écart : les paramètres microscopiques (ou paramètres de relaxation dont nous allons parler plus loin).

2.4.4 Application d'une contrainte

2.4.4.1 Différence d'énergie de déformation élastique

Pour cette méthode, la force motrice est la différence de densité de déformation élastique [Zhang et al., 2004]. Dans un bicristal anisotrope et asymétrique, et du fait que les constantes élastiques sont tournées différemment et asymétriquement dans les deux grains, la densité de déformation élastique est différente dans chacun des deux grains. En effet, la densité de déformation élastique est liée aux constantes élastiques par l'équation :

$$F_{elast} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$$

En prenant le cas d'un joint de grain $\Sigma 5 < 100 > 001$ asymétrique, la densité de déformation élastique dans le grain non tourné est exprimée comme suivant [Zhang et al., 2004] :

$$F_{non-tourné} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11}} \varepsilon^2$$

Dans le grain tourné la densité de déformation élastique devient :

$$F_{tourné} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})[8(C_{11} - C_{12} + C_a) - C_a(1 - \cos(4\theta))]}{2[4C_{11}(C_{11} - C_{12} + C_a) - (C_{11} + C_{12})C_a(1 - \cos(4\theta))]} \varepsilon^2$$

Avec $C_a = 2C_{44} - C_{11} + C_{12}$ Au final, nous obtenons une différence de densité de déformation élastique exprimée comme $P_{elast} = F_{tourné} - F_{non-tourné}$ non nulle dont l'expression est :

$$P_{elast} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})^2 C_a \sin^2(2\theta)}{C_{11}[4C_{11}(C_{11} - C_{12} + C_a) - (C_{11} + C_{12})C_a(1 - \cos(4\theta))]} \varepsilon^2$$

Dans cette densité d'énergie, tous les paramètres dépendent de la configuration (θ) et du matériau (C_{ijkl}) et donc seront prédéfinis, par contre la déformation ε reste un moyen de contrôle de la force motrice. De ce fait, nous allons appliquer, en pratique, une déformation à notre boîte de simulation, équivalente à 2%.

Concernant le paramètre de la maille, ce dernier change en fonction de la température comme déjà montré sur la figure 2.4.1. La comparaison de nos résultats avec les résultats fournis Zhang [Zhang et al., 2004] montre un accord raisonnable

malgré un léger écart qui peut être dû au potentiel utilisé. La figure 2.4.3 montre les deux courbes, celle de notre simulation et celle de Zhang.

L'objectif des mesures qui suivent est de mettre en évidence l'influence de la tempé-

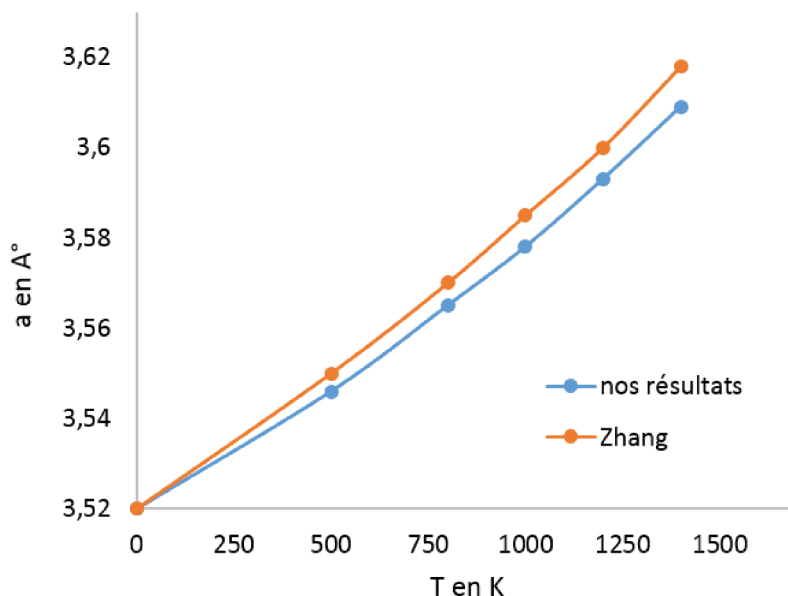


FIGURE 2.4.3 – Le paramètre de la maille en fonction de la température pour le Nickel : comparaison avec la littérature

rature sur la contrainte et la variation de cette relation en fonction de l'orientation du grain. Le paramètre de la maille approprié est choisi en fonction de la température utilisée en simulation, et cette fois nous cherchons à trouver la relation entre la déformation et la somme des contraintes suivant les directions $-x$ et $-y$ et cela pour chaque grain et pour deux températures différentes. Ces mesures, en les comparant avec les résultats de H. Zhang, valident encore une fois notre processus de simulation.

Les résultats obtenus sont résumés sur figure 2.4.4 et comparé à celui de Zhang [Zhang et al., 2004] (figure 2.4.5).

À travers ce graphe nous remarquons une différence entre la traction et la compression en termes de force motrice à une température fixe. Cette différence est due à des non linéarités élastiques dans le comportement des deux grains orientés différemment.

Dans cette partie on trace la position du joint de grain en fonction du temps. C'est une étape importante dans la détermination de la mobilité puisque la tangente de la droite n'est autre que l'inverse de la vitesse et donc un moyen d'avoir

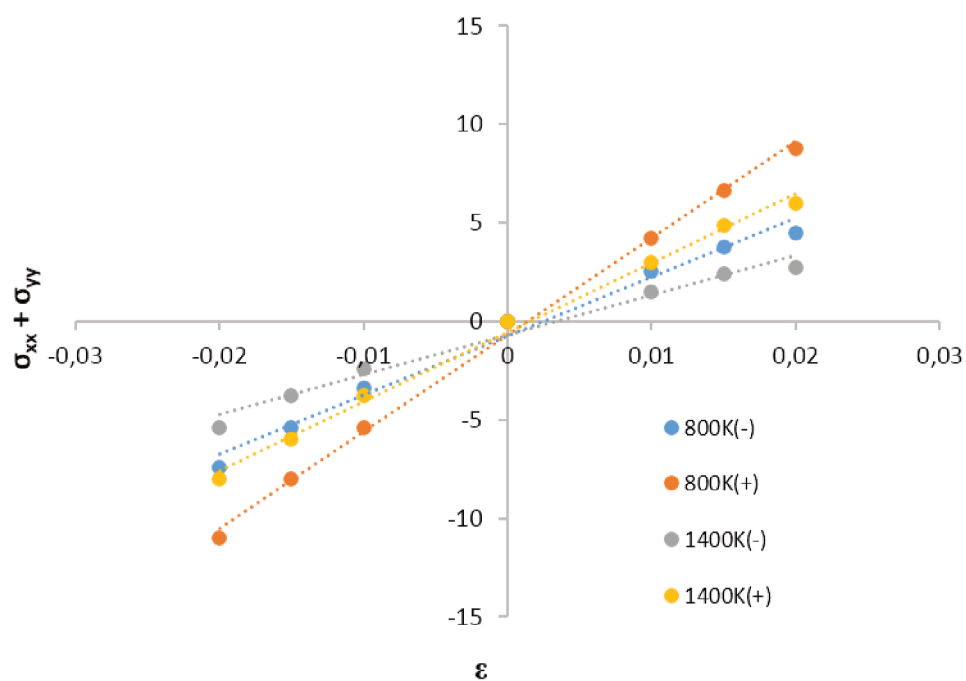


FIGURE 2.4.4 – La somme des contraintes suivant $-x$ et $-y$, en provenance de la simulation, en fonction de la déformation pour deux différentes températures

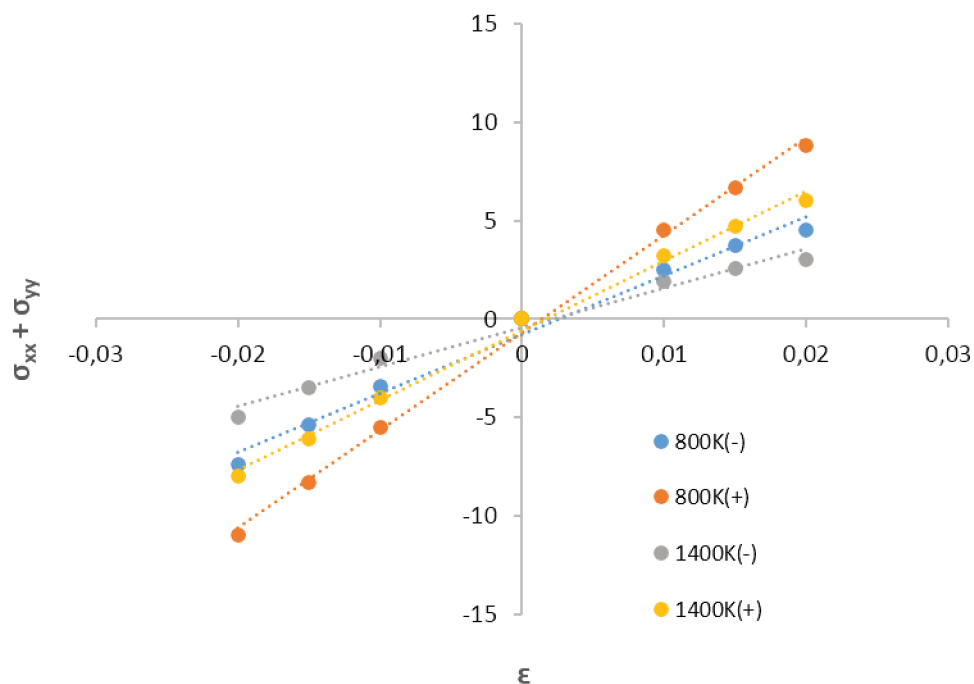


FIGURE 2.4.5 – La somme des contraintes suivant $-x$ et $-y$, en provenance de l'article, en fonction de la déformation pour deux différentes températures

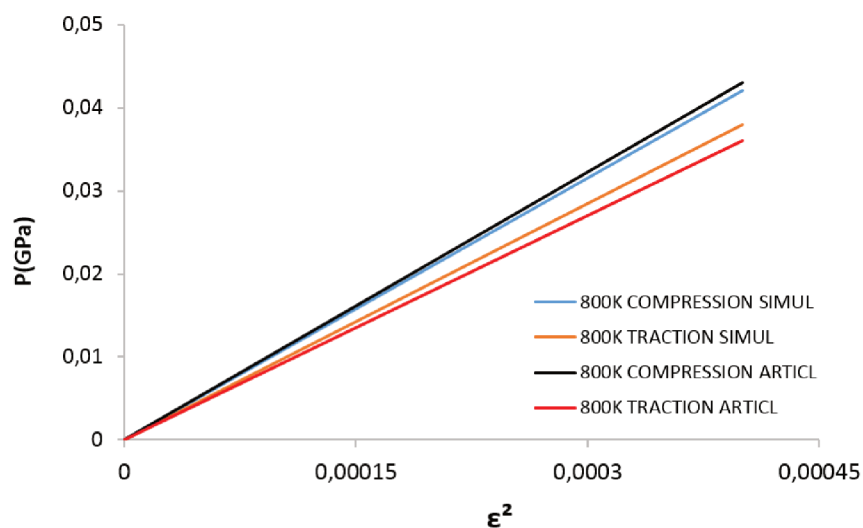


FIGURE 2.4.6 – Force motrice en fonction du carré de la déformation à une température fixe égale à 800K pour la traction et la compression

la vitesse de migration du joint de grain.

Tracer la position en fonction du temps se fait en deux étapes principales :

- Un calcul sous LAMMPS qui donne la position des atomes à chaque pas de temps
- Un post-traitement basé sur le CNA (Common Neighbor Analysis) [Stukowski, 2012] une fonction qui compare chaque atome avec tous ces voisins afin de déterminer la structure CFC et donc le joint de grain et la structure non-CFC.

La figure (1.14) présente la comparaison de notre calcul avec celui de Zhang. Le décalage sur l'axe des positions est dû au fait que l'origine de notre boîte de simulation est au centre de la boîte, alors que pour Zhang cet origine est situé sur le sommet de la boîte.

En moins d'une nanoseconde, le joint de grain a parcouru plus de 40 Å ce qui donne une vitesse de migration de 0,0505 Å/picoseconde (valeur donnée par Zhang est 0,0512 Å/picoseconde).

On détermine la vitesse pour des taux de déformation différents ce qui nous

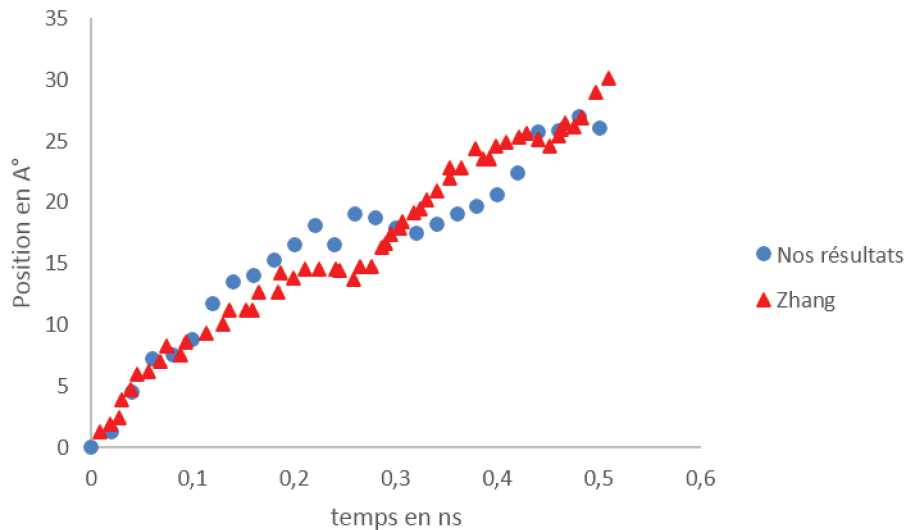


FIGURE 2.4.7 – Position du joint de grain en fonction du temps et comparaison avec la littérature

permettra de tracer la vitesse en fonction de la force motrice.

2.4.4.2 Force synthétique

Cette méthode consiste à donner une force par atome qui dérive d'un potentiel virtuel. Cette force ne change pas l'énergie d'équilibre (contrôlée par l'ensemble thermodynamique utilisé). La force appliquée sur les atomes du cristal parfait est

nulle. À l'inverse, les atomes qui appartiennent à l'interface subissent une force non nulle.

La force synthétique s'écrit sous la forme [Janssens et al., 2006] :

$$\vec{F}(\vec{r}_i) = -\frac{\partial u_\xi}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\pi V}{2(\xi_h - \xi_l)} \left\{ \left(\sum_j \frac{\delta_{ij}}{|\delta_{ij}|} \right) \sin 2\omega_i + \sum_j \left[-\frac{\delta_{ij}}{|\delta_{ij}|} \sin 2\omega_j \right] \right\} \xi_l < \xi_i, \xi_j < \xi_h \quad (2.4.2)$$

Avec

$$u_\xi(\vec{r}_i) = \begin{cases} 0 & \xi_i < \xi_l \\ \frac{V}{2}(1 - \cos 2\omega_i) & \xi_l < \xi_i < \xi_h \\ V & \xi_h < \xi_i \end{cases} \quad (2.4.3)$$

$$\omega_i = \frac{\pi}{2} \frac{\xi_i - \xi_l}{\xi_h - \xi_l}$$

Lorsque nous modélisons la force synthétique par matlab pour un joint de grain, nous retrouvons bien une augmentation du potentiel entre le grain 1 et le grain 2 et le gradient au niveau de l'interface qui est à l'origine de la force motrice (figure 2.4.8).

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus par la méthode de différence d'énergie

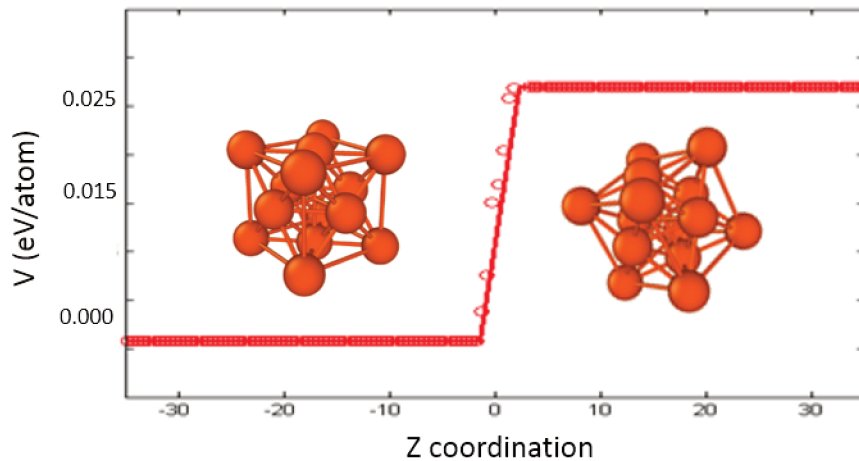


FIGURE 2.4.8 – Allure de la force synthétique modélisé par matlab

de déformation élastique et ceux obtenus par la méthode de la force synthétique, les contraintes appliquées au système doivent être comparables et similaires. En effet, pour la première méthode on applique une déformation de 2% sur les surfaces perpendiculaires au joint de grain ce qui est équivalent à une contrainte d'environ 0.04 GPa. Pour la deuxième méthode, dans les mêmes conditions de simulation, le paramètre de contrôle est u_0 . Pour $u_0 = 0.025 \text{ eV}$, la contrainte équivalente est

d'environ 0.04 GPa et donc similaire à la première méthode. Les mobilités obtenues par la méthode de la force synthétique sont très proches de ceux obtenues par la méthode de différence d'énergie de déformation élastique comme le montre la figure 2.4.9.

Les deux méthodes donnent des résultats assez proches, bien que chaque méthode

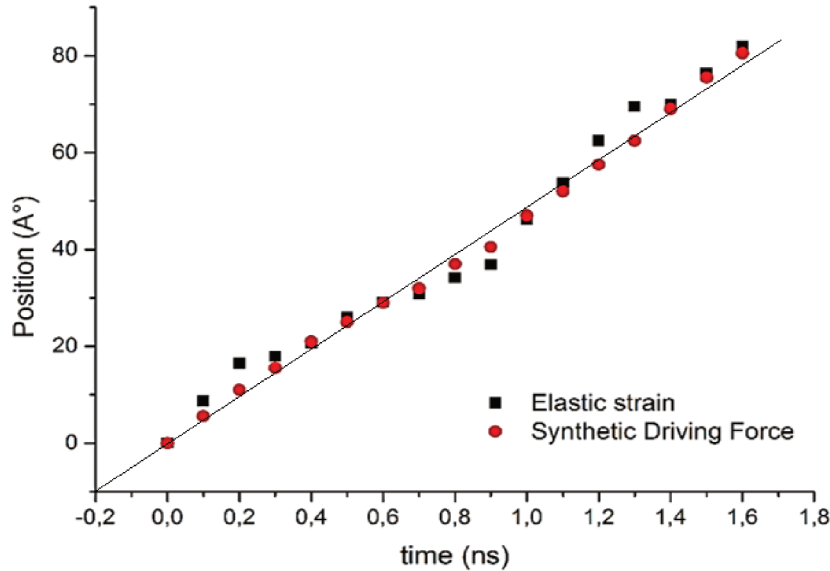


FIGURE 2.4.9 – Comparaison entre la migration par force motrice synthétique et par différence d'énergie de déformation élastique pour le même joint de grain $\Sigma 5 < 010 >$ à 1200k

ait ses avantages et ses inconvénients. En effet la première méthode est facile à mettre en oeuvre mais elle n'est applicable qu'aux joints de grain asymétriques, ce qui réduit le nombre de joints de grain à pouvoir être traités par cette méthode. La deuxième méthode est très compliquée à mettre en place parce qu'il faut à chaque fois, calculer les fichiers d'orientation de chaque grain, par contre il s'agit d'une méthode applicable à tout type de joint de grain symétrique ou asymétrique. Pour ces raisons, nous avons opté pour la migration par force synthétique pour la suite de notre étude.

2.5 Tabulation du potentiel EAM de Foiles et Hoyt 2006

Dans ce travail nous avons utilisé deux potentiels semi-empiriques différents. Le premier [Foiles et al., 1986] a d'abord été utilisé dans le but de comparer notre ou-

til de génération de JdG et de mobilité à des études existantes [Zhang et al., 2004, Zhang et al., 2007, Zhang and Srolovitz, 2006, Yan and Zhang, 2010]. Il sera le potentiel utilisé au cours du Chapitre 4. Par la suite, nous avons préféré utiliser le potentiel Foiles et Hoyt 2006, qui a été développé spécifiquement pour les applications mécaniques. Dans ce qui suit nous présentons en détail la formulation de ce potentiel que nous avons tabulé dans LAMMPS pour les besoins de cette étude à partir des indications présentes dans plusieurs publications. Les interactions interatomiques sont décrites par un formalisme du type EAM [Daw and Baskes, 1984][Daw et al., 1993]. Les fonctionnelles utilisés sont celles proposées par Voter et Chen [VOTER,]. Pour imiter les interactions électrostatiques entre deux densités de charges sphériques, l'interaction de paire est décrite par un potentiel de Morse :

$$\phi(r_{ij}) = E_0[e^{-2b(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-b(r_{ij}-r_0)}]$$

Avec $E_0 = 1,39664\text{eV}$, $r_0 = 2,14146\text{\AA}$ et $b = 1,22848\text{\AA}^{-1}$

La fonction de densité correspond quand à elle :

$$\rho(r_{ij}) = \rho_0 r_{ij}^n (e^{-ar_{ij}} + 2^{n+3} e^{-2ar_{ij}})$$

Avec $q_0 = 1$, $n = 8$ et $a = 3,58321\text{\AA}^{-1}$. La densité à la position de l'atome i induite par tous les atomes voisins j est :

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho(r_{ij})$$

Enfin, la fonction "d'embedding" est déterminée pour reproduire l'équation d'état relativement simple proposée par Rose et al. [Rose et al., 1984] et à la manière de [Foiles, 1985] qui relie l'énergie de cohésion E_{coh} au volume de la maille cubique a^3 :

$$E_{coh} = -E_{sub}(1 + a*)exp(-a*) \quad (2.5.1)$$

Cette équation d'état est reproduite en Fig XX E_{sub} est l'énergie de sublimation du Ni, et $a*$ un paramètre de maille réduit : $a* = (a/a_0 - 1)/\sqrt{(E_{sub}/(9B\Omega))}$. a_0 est le paramètre de maille CFC à 0K, $B = 1,803710^{12}\text{erg/cm}^3$ le module de compression volumique et Ω le volume par atome $\Omega = 4\pi r_{WSR}^3/3$ avec r_{WSR} le rayon de Wigner-Seitz [Rose et al., 1984].

Pour s'assurer que le potentiel et sa première dérivée (force) sont continus partout, les fonctions $\phi(r)$ et $\rho(r)$ sont tronquées de manière douce à un rayon de coupure $r_c = 4,84\text{\AA}$ (entre les 3e et 4e voisins) suivant la méthode détaillée dans [VOTER,][Voter, 1994].

Ces fonctionnelles et leur paramétrage nous ont permis de tabuler finement les fonctions $\phi(r)$, $\rho(r)$ et $F(r)$ (cf. Fig 2.5.1). Les tableaux de valeurs ainsi obtenus

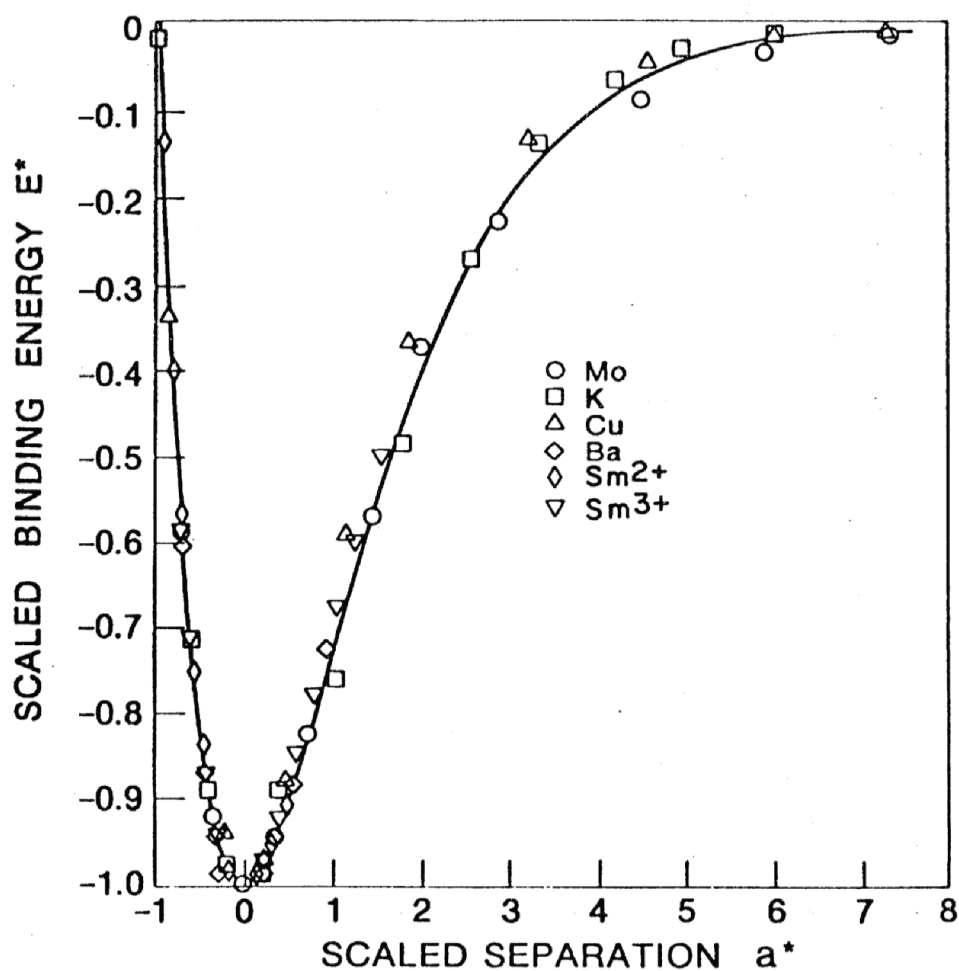


FIGURE 2.5.1 – Equation d'état reliant simplement l'énergie de cohésion de différents matériaux à un paramètre de maille réduit a^* [Rose et al., 1984][Rose et al., 1984] sans changement de phase. La courbe continue correspond à l'équation 2.5.1 est comparée à des résultats de DFT de la littérature (mais reproduit aussi bien des résultats expérimentaux cf. Fig 6 dans [Rose et al., 1984]).

ont été compilés dans un fichier au format DYNAMO funcfl [noa, 2018] qui est un des formats lus par LAMMPS pour définir les interactions interatomiques du type EAM. Enfin nous avons validé notre construction du potentiel interatomique par la comparaison avec les grandeurs physiques données reproduites par le potentiel [Foiles Hoyt 2006] : un paramètre de maille de 3.52Å et une énergie de cohésion de 4.45 eV à 0K, une énergie de formation de lacune de 1,76 eV, et une énergie de surface libre (100) à 2375 erg/cm². Enfin, ce potentiel reproduit très bien l'énergie de faute d'empilement à 127 erg/cm² du Ni qui est une propriété importante pour la structure des défauts cristallins et dislocations en particulier. L'énergie de SFE a été mesurée en reprenant l'approche proposée par Mishin et al. [Mishin et al., 1999].

Comparaison des potentiels interactomiques utilisés

Ici nous comparons les deux potentiels EAM utilisés pour le Nickel : "Foiles et al, Phys Rev B, 33, 7983 (1986)"[Foiles et al., 1986] et "Foiles et al, Acta mat, 54, 3351 (2006)"[Foiles and Hoyt, 2006]. Le tableau 2.1 regroupe quelques paramètres importants pour les deux potentiels ainsi qu'une comparaison avec des valeurs expérimentales. Toutefois, il convient de préciser qu'ici les données expérimentales correspondent aux constantes d'élasticité du Nickel mesurées à température ambiante, contrairement aux valeurs théoriques qui sont déterminées à 0 K. Nous avons principalement utilisé le premier potentiel dans le chapitre 4, car il était disponible desuite et nous voulions comparer nos premiers résultats à ceux de Zhang [ref]. Toutefois ce premier potentiel reproduit mal l'énergie de faute d'empilement stable qui est une propriété critique pour décrire les propriétés des défauts des dislocations et des JdG. (il présente toutefois une énergie de faute instable similaire au second potentiel). De manière surprenante, les propriétés statiques (énergies) et dynamique (mobilité) d'une vingtaine de JdG que nous avons testé était semblables pour les deux potentiels. Pour les simulation du chapitre 5 nous avons préféré le second potentiel qui a été dérivé spécifiquement pour les applications mécaniques.

2.6 Visualisation des configurations

Pour notre étude, un outil de visualisation est nécessaire pour 2 raisons :

- Visualisation des configurations avant la simulation afin de s'assurer que la configuration ne comporte pas des artéfacts. Cette étape nous fait gagner du temps de simulation et nous permet de vérifier que nous avons la configuration voulue.

	Potentiel de Foiles (EAM) 1986	Potentiel de Foiles (EAM) 2006	Expériences
E_{sub} (eV/atom)	-4.45	-4.45	-4.45
a (Å)	3.52	3.52	3.52
B (GPa)	180.4	180.37	181
C_{11} (GPa)	233	233	247
C_{12} (GPa)	154	154	148
C_{44} (GPa)	128	128	125
E_v^f (eV)	1.63	1.63	1.60
γ_{SF} (mJ/m ²)	12	127	125

TABLE 2.1 – Comparaison des paramètres caractérisant les potentiels de Foiles (1986 , 2006) avec les valeurs expérimentales

- Visualisation des configurations après simulation. Cela permet de vérifier que la simulation s'est bien déroulée et avoir une idée sur l'ordre de grandeur de la mobilité. Aussi la visualisation post-simulation permet de repérer le mécanisme de migration.

Comme pour le code de DM, nous avons choisi de travailler avec OVITO (Open Visualisation Tool) pour la visualisation de nos configurations. La tâche d'OVITO est de traduire les coordonnées atomiques brutes en une représentation graphique significative et permettre l'interprétation des résultats. Ce choix est justifié par la disponibilité de l'outil et sa mise à jour régulière ainsi que pour la disponibilité des codes sources ce qui permet de comprendre le fonctionnement de l'outil. De plus OVITO est compatible avec le code de DM LAMMPS. Cela nous permet de visualiser directement nos simulations sans avoir à modifier le fichier.

Résumé

Ce chapitre traite la méthodologie mise en place pour atteindre les objectifs définis précédemment : la compréhension de la migration des joints de grain dans les matériaux polycristallins. L'étude de la migration des joints de grain est réalisée en DM : un choix justifié par la dépendance entre la mobilité et la structure du joint de grain.

Dans ce chapitre, nous avons introduit la méthode de la DM d'un point de vue théorique. Nous avons présenté le principe général basé sur la résolution de l'équation de mouvement newtonienne $\vec{F}_i = m \vec{a}_i$ avec le formalisme de Lagrange et de Hamilton. Nous avons parlé des interactions atomiques et en particulier la liaison métallique, particulièrement importante pour la description du potentiel intermétallique. En fin de la partie théorique sur la DM, nous avons parlé de la résolution des équations différentielles, autrement dit : l'algorithme de la DM. Cette résolution prend en compte les CLP et les conditions thermodynamiques. Nous avons présenté la méthode NEB qui permet de mesurer la barrière énergétique nécessaire pour le passage d'un état stable à un autre pour des défauts comme les dislocations ou les joints de grain.

Dans une seconde partie du chapitre, nous avons présenté la DM, mais cette fois d'un point de vue pratique. Nous avons introduit le code utilisé : LAMMPS. Le choix de ce code est basé, entre autres, sur sa pertinence puisqu'on compte plus de 3000 publications avec LAMMPS entre 1997 et 2017 et sa disponibilité du fait qu'il soit en source libre.

Nous avons présenté les paramètres d'entrée permettant de lancer une simulation de la migration ou un calcul de l'énergie d'interface des joints de grain. Nous avons donné les paramètres de sortie attendus. La méthodologie présentée permet de quantifier l'énergie des joints de grain que nous avons comparé avec la littérature.

Nous avons conclu ce chapitre avec la simulation de la migration et les forces motrices appliquées. Une comparaison de deux types de forces motrices est présentée : la différence d'énergie de déformation élastique et la force synthétique pour le même joint de grain et nous avons obtenu des résultats similaires. Pour des raisons de flexibilité, comme la force motrice synthétique peut être appliquée à tout type de joint de grain contrairement à la différence d'énergie de déformation élastique applicable uniquement aux joints de grain asymétrique fortement anisotropes, nous avons opté pour la force synthétique pour la simulation de la migration de nos joints de grain dans cette étude.

Nous notons que la visualisation des configurations pour notre travail se fait sur OVITO, outils de visualisation libre. Les résultats obtenus font l'objet des chapitres suivants.

Résultats

Chapitre 3

Outils numériques développés

3.1	Introduction	76
3.2	Outil de génération des configurations	76
3.3	Outils de post-traitement	83
3.4	Analyseur automatisé de structures atomiques en défauts cristallins intrinsèques (dislocations, disconnections et marches) aux JdG CSL . .	85

3.1 Introduction

Les simulations de DM nécessaires à ce travail de thèse seront réalisées avec le code LAMMPS, qui est un code performant, régulièrement mis-à-jour, parallélisé et offre un environnement collaboratif intéressant. Toutefois, les objectifs de la thèse ont demandé le développement d'outils de pré- et post-traitements des simulations particuliers à l'étude des JdG et à leur migration. En particulier, nous avons développé :

1. un outils pour générer les configurations atomiques correspondant à des bicristaux contenant des JdG CSL de plans arbitraires,
2. un outils pour localiser le JdG dans la boîte et suivre son déplacement lors de la migration,
3. un outils d'analyse automatisé pour décrire le JdG en terme de dislocations intrinsèques et disconnections/marches.

3.2 Outil de génération des configurations

Jusqu'à très récemment, il n'existait pas d'outils pour générer les configurations atomiques correspondant à des JdG. Cela est associé à deux difficultés majeures :

i) la littérature récente portant sur des études de DM démontrent clairement que la structure initiales des JdG contrôlent les propriétés statiques et dynamiques des JdG, construire en 3D un JdG n'est pas aisé.

ii) A cela s'ajoute les difficultés liées à l'utilisation des Conditions aux limites périodiques, plus réalistes que des surfaces libres mais qui posent des problèmes pour les systèmes discrets comme ceux de la DM 3.2.1 Toute translation ne respectant pas la périodicité des grains dans les directions de la boîtes induisent des défauts en surface.

Ici, nous présentons une démarche afin d'orienter deux cristaux dans l'espace afin d'avoir un JdG CSL (rationnel) de géométrie arbitraire (sur les 5 paramètres macros) et nous résolvons simultanément le problème lié au CLP. Nous pouvons ainsi générer des JdG mixtes, asymétriques, de faible ou grande désorientation, et permet de se rapprocher des JdG dits généraux puisque l'on peut toujours approcher de manière plus ou moins précise un JdG avec une désorientation donnée par un CSL avec un grand indice Sigma.

Mathématiquement, résoudre les problèmes liés aux PBC, revient à résoudre des équations diophantiennes couplées (équation polynomiale à une ou plusieurs inconnues dont les solutions sont cherchées parmi les nombres entiers, les coefficients étant eux-mêmes également fractions rationnelles). Pour un bicristal, comme en figure 3.2.1 avec des CLP en 2D, il y a deux équations de Diophantine pour

chacun des deux grains à résoudre simultanément. On pourrait assurer cela par un algorithme d'Euclide. En pratique, nous résolvons ce problème en définissant l'orientation et les dimensions de la boîte par rapport au réseaux CSL qui respecte la périodicité des deux grains simultanément.

En pratique, nous ne pouvons générer de manière exacte que des joints de coïn-

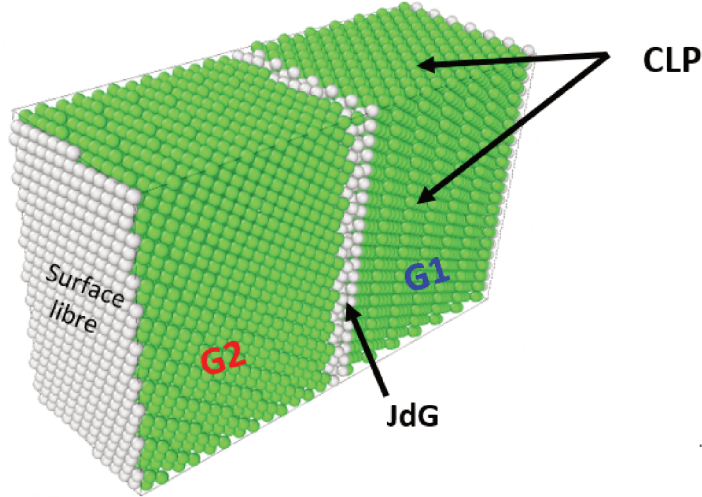


FIGURE 3.2.1 – Joint de grain avec des PBC

cidence. Cela est dû aux PBC qui nécessitent au moins une coïncidence le long du joint pour avoir une périodicité. Dans un premier stade, nous cherchons une approximation du joint de grain à partir d'un angle et d'un axe de rotation donnés par un CSL. L'approximation du joint de grain dépend principalement de l'axe de rotation. Par exemple, pour l'approximation de 40° autour de $\langle 100 \rangle$ le tableau 3.1 résume quelques exemples de joints de grain de coïncidence.

Σ	θ
5	36.8699
73	41.1121
97	42.0750
29	43.6028

TABLE 3.1 – Quelques CSL proches de 40° autour de $\langle 100 \rangle$

Le principe de cette approximation est basé sur la rotation d'un cristal par rapport à l'autre jusqu'à l'obtention d'une coïncidence ; la figure 3.2.2 montre l'approximation d'un $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$.

Sur la figure 3.2.2, les points de coïncidence sont (2,1) et (1,2). L'angle de rotation

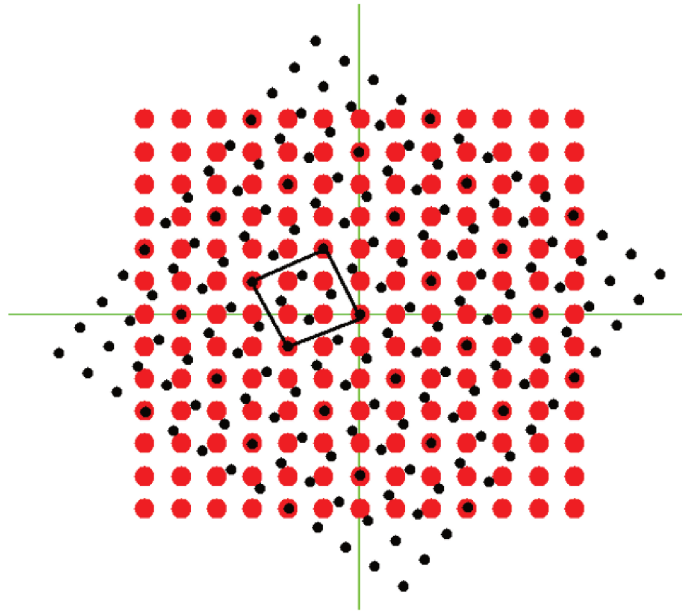


FIGURE 3.2.2 – JdG de coïncidence $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$

est donné par $\cos\theta = \frac{\vec{A} \cdot \vec{B}}{\|\vec{A}\| \cdot \|\vec{B}\|} = \frac{(2x1)+(1x2)}{\sqrt{5} \cdot \sqrt{5}}$ ce qui donne $\theta = 36.87^\circ$.

Le calcul de l'indice de coïncidence est donné par l'expression $\Sigma = \frac{\text{Surface de la maille coïncidence}}{\text{Surface de la maille unitaire}}$

$$\Sigma = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} \cdot \sqrt{x^2 + y^2}}{1 \times 1} = \left(\sqrt{2^2 + 1^2}\right)^2 = 5$$

Les tableaux 3.2 et 3.3 donnent des exemples de joints de grain de coïncidence proches de 40° autour de $\langle 110 \rangle$ et autour de $\langle 111 \rangle$ successivement.

Σ	θ
9	38.9424
57	44.0034
59	45.9795
11	50.4788

TABLE 3.2 – Quelques CSL proches de 40° autour de $\langle 110 \rangle$

Σ	θ
7	38.2132
103	40.3471
31	42.1034
49	43.5736

TABLE 3.3 – Quelques CSL proches de 40° autour de $\langle 111 \rangle$

Une fois le joint de grain de coïncidence défini, nous passons à la définition d'une base CSL. Nous avons choisi de travailler avec des bases orthogonales et de prendre l'axe de rotation comme un des vecteurs de la base CSL.

On note $\langle uvw \rangle$ l'axe de rotation exprimé dans une base orthogonale du grain
1. Pour constituer la base CSL on cherche $\langle xyz \rangle$ tel que :

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0 \quad (3.2.1)$$

L'équation 3.2.1 admet une infinité de solutions, nous choisissons $\langle xyz \rangle$ de façon arbitraire mais en sélectionnant les indices de Miller les plus bas possibles. Le troisième vecteur $\langle abc \rangle$ de la base n'est autre que le produit vectoriel des deux vecteurs :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.2.2)$$

Nous nottons la base CSL $B_{=CSL}$,

$$B_{=CSL} = \left[\vec{X}_{CSL} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \vec{Y}_{CSL} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}, \vec{Z}_{CSL} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \right] \quad (3.2.3)$$

À partir des vecteurs de la base CSL, il s'agit ensuite de définir le plan du joint de grain par une combinaison linéaire de ces vecteurs. La normale au plan du joint de grain est notée $\vec{n}$ tel que :

$$\vec{n} = \alpha \vec{X}_{CSL} + \beta \vec{Y}_{CSL} + \gamma \vec{Z}_{CSL} \quad (3.2.4)$$

avec α , β et γ des entiers.

Lorsque $\alpha = \beta = 0$, $\vec{n} = \gamma \vec{Z}_{CSL}$. Dans ce cas le joint de grain est un joint de torsion pure. Inversement, si $\vec{n} = \alpha \vec{X}_{CSL}$, $\vec{n} = \beta \vec{Y}_{CSL}$ ou encore $\vec{n} = \alpha \vec{X}_{CSL} + \beta \vec{Y}_{CSL}$ le joint de grain est un joint de flexion pure.

Pour obtenir un caractère mixte flexion-torsion, il faut qu'au moins une composante de flexion et une de torsion ne soit pas nulle. Autrement dit ($\alpha \neq 0$ et $\gamma \neq 0$) ou ($\beta \neq 0$ et $\gamma \neq 0$), ce qui nous laisse trois cas :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{n} = \alpha \vec{X}_{CSL} + \beta \vec{Y}_{CSL} + \gamma \vec{Z}_{CSL} \\ \vec{n} = \alpha \vec{X}_{CSL} + \gamma \vec{Z}_{CSL} \\ \vec{n} = \beta \vec{Y}_{CSL} + \gamma \vec{Z}_{CSL} \end{array} \right. \quad (3.2.5)$$

Nous travaillons toujours avec une base orthogonale et nous choisissons la normale au plan du joint de grain comme étant un des vecteurs de la base (hkl) .

Nous posons $\vec{Z}_{hkl} = \vec{n}$ et nous cherchons un vecteur $\vec{X}_{hkl}$ tel que :

$$\vec{Z}_{hkl} \cdot \vec{X}_{hkl} = 0 \quad (3.2.6)$$

De la même manière que pour la définition de la base CSL, l'équation (6) admet plusieurs solutions, celle qu'on gardera et celle qui permet d'avoir la plus petite base qu'on note $B_{=hkl/G1}$ puisqu'elle est donnée par rapport au grain 1. $B_{=hkl/G1}$ s'écrit sous la forme :

$$B_{=hkl/G1} = \left\{ \begin{array}{l} \vec{Z}_{hkl/G1} = \vec{n} \\ \vec{X}_{hkl/G1} (\perp \vec{Z}_{hkl/G1}) \\ \vec{Y}_{hkl/G1} = \vec{Z}_{hkl/G1} \wedge \vec{X}_{hkl/G1} \end{array} \right. \quad (3.2.7)$$

Pour obtenir la base (hkl) dans le grain 2, nous allons multiplier $B_{=hkl/G1}$ par la matrice du passage du grain1 au grain2 notée $R_{G1/G2}$:

$$R_{G1/G2} = \begin{bmatrix} c + u^2(1-c) & uv(1-c) - ws & uw(1-c) + vs \\ uv(1-c) + ws & c + v^2(1-c) & vw(1-c) - us \\ uw(1-c) - vs & vw(1-c) + us & c + w^2(1-c) \end{bmatrix} \quad (3.2.8)$$

où θ est l'angle de rotation $c = \cos(\theta)$, $s = \sin(\theta)$ et (u, v, w) les composante de l'axe de rotation normalisé.

$B_{=hkl/G2}$ s'écrit :

$$B_{=hkl/G2} = \left\{ \begin{array}{l} \vec{X}_{hkl/G2} = R_{G1/G2}^T \cdot \vec{X}_{hkl/G1} \\ \vec{Y}_{hkl/G2} = R_{G1/G2}^T \cdot \vec{Y}_{hkl/G1} \\ \vec{Z}_{hkl/G2} = R_{G1/G2}^T \cdot \vec{Z}_{hkl/G1} \end{array} \right. \quad (3.2.9)$$

Les dimensions de la boîte de simulation sont :

$$Lx = a_0 \left\| \vec{X}_{hkl/G1} \right\| \Sigma ; \text{ avec } a_0 \text{ le paramètre de maille}$$

$$Ly = a_0 \left\| \vec{Y}_{hkl/G1} \right\| \Sigma$$

$$Lz = a_0 \left\| \vec{Z}_{hkl/G1} \right\| \Sigma$$

— Exemple : $\Sigma 5(36.87^\circ) \langle 100 \rangle$

Nous choisissons l'axe de rotation $\langle 100 \rangle$ comme étant un des vecteurs de la base CSL. Un des vecteurs perpendiculaires à $\langle 100 \rangle$ est par exemple $\langle 031 \rangle$. La base CSL pour le $\Sigma 5$ est alors :

$$B_{=CSL\Sigma 5} = \left[\vec{X}_{CSL} \begin{pmatrix} 0 \\ 3 \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{Y}_{CSL} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix}, \vec{Z}_{CSL} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \quad (3.2.10)$$

$$B_{=CSL\Sigma 5} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 3 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

Pour avoir un $\Sigma 5$ de flexion pure, on prend $\vec{n} = \vec{X}_{CSL}$. La base hkl s'écrit alors :

$$B_{=hkl/G1} = \begin{cases} \vec{Z}_{hkl/G1} = \vec{n} = \vec{X}_{CSL} \\ \vec{X}_{hkl/G1} = \vec{Z}_{CSL} \\ \vec{Y}_{hkl/G1} = -\vec{Y}_{CSL} \end{cases} \quad (3.2.11)$$

$$B_{=hkl/G1} = \begin{cases} \vec{Z}_{hkl/G1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 3 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \vec{X}_{hkl/G1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{Y}_{hkl/G1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -3 \end{pmatrix} \end{cases}$$

La matrice de passage du grain 1 au grain 2 étant :

$$R_{=G1/G2} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.8 & -0.6 \\ 0 & 0.6 & 0.8 \end{bmatrix}$$

La base (hkl) par rapport au grain 2 s'écrit :

$$B_{=hkl/G2} = \begin{cases} \vec{X}_{hkl/G2} = R_{=G1/G2}^T \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{Y}_{hkl/G2} = R_{=G1/G2}^T \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -3 \end{pmatrix} \\ \vec{Z}_{hkl/G2} = R_{=G1/G2}^T \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 3 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

Ainsi, les dimensions de la boîte de simulation pour un joint de grain $\Sigma 5$ dans le nickel sont :

$$Lx = 5\alpha a_0$$

$$Ly = 5\beta\sqrt{10} a_0$$

$$Lz = 5\gamma\sqrt{10}a_0$$

Avec $a_0 = 3.52\text{\AA}$ et (α, β, γ) des entiers.

Au final, on obtient une boîte de simulation périodique pour un joint de grain de flexion pure $\Sigma 5$ comme la montre la figure 3.2.3 (en vert les atomes de la structure CFC et en noir le joint de grain plus les surfaces libres).

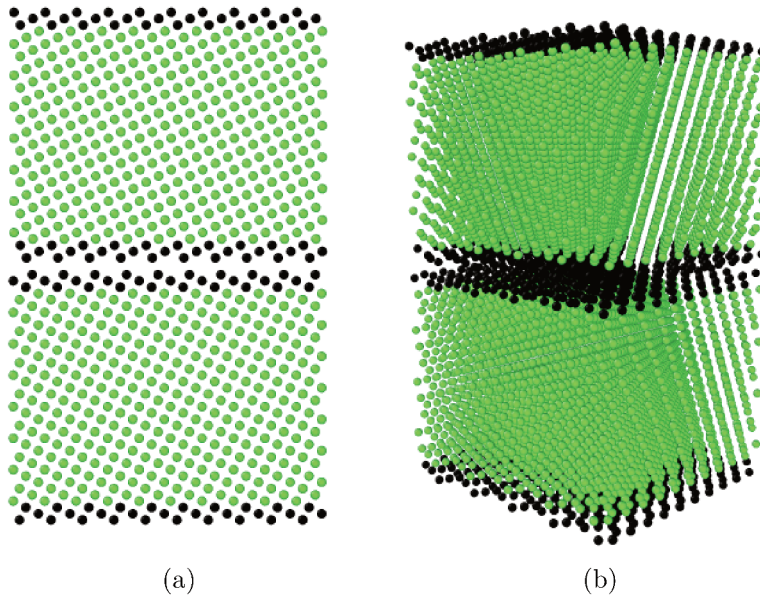


FIGURE 3.2.3 – Joint de grain de flexion $\Sigma 5$ (120)

Comparaison avec la littérature

A peu près au même moment que nous avons développé notre méthode, Banadaki et Patala [Banadaki and Patala, 2015] ont publié un algorithme pour générer, apriori, tout type de joint de grain. Notre approche est très similaire à la leur, les étapes sont faites dans un ordre différent. Leur algorithme est basé sur la définition de la base primitive du réseau bidimensionnel dans le plan (hkl) qui est un sous-ensemble du réseau tridimensionnel CSL sous-jacent. Ensuite est défini le vecteur normal au plan (hkl) (plan du joint de grain) par : $\vec{n} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$.

Une base cartésienne orthogonale est définie $B_{CO} = [\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3]$. L'unité primitive du réseau de Bravais est défini comme : $B_G = [\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]$ ces vecteurs sont recherché de manière à obtenir l'aire minimal entre les vecteurs pour avoir la base CSL la plus petite.

Autrement dit, ils ont calculé les vecteurs de base de la cellule unitaire primitive du réseau bidimensionnel sur un plan avec des indices Miller (hkl) dans un réseau tridimensionnel arbitraire B_G . Les composants des vecteurs de base primitive (bx_i, by_i, bz_i) $i \in 1, 2$, exprimées dans le repère B_G , satisfont à la condition $h(bx_i) + l(by_i) + l(bz_i) = 0$. La propriété que le parallélogramme ayant la plus petite surface dans le réseau bidimensionnel est formé par la cellule unitaire primitive est utilisée pour calculer les vecteurs de la base. Comme il existe une infinité de solutions possibles, le premier vecteur de base est choisi tel que $bx_1 = 0$, auquel cas la zone est proportionnelle à $|bx_2|$. Par conséquent, le deuxième vecteur de base est choisi tel que $|bx_2|$ est un minimum et il existe des solutions intégrales à l'équation du plan : $h(bx_2) + l(by_2) + l(bz_2) = 0$.

Les principales différences avec notre approches sont que nous travaillons toujours sur la maille CSL et pas sur la projection du CSL dans le plan du GB choisit, et aussi nous imposons dès le départ de trouver une base orthogonal afin de travailler avec des boites parallélépipédiques. Notre base solution n'est donc pas la plus petite ou celle naturelle (respectant toutes les symétries cristallines) du JdG CSL.

3.3 Outils de post-traitement

Un second outil que nous avons développé est dédié à l'identification des atomes appartenant aux JdG et à suivre leur mouvement au cours des simulations DM de la migration. A l'échelle atomistique, il existe plusieurs métriques pour séparer les atomes en positions CFC théoriques et les atomes appartenant aux défauts cristallins (cna, centrosymétrie, etc...). Une des difficultés est que sous les hautes températures requises pour la migration, les vibrations atomiques sont parfois détectées comme des défauts ponctuels ce qui parasite la mesure de position du JdG. Une autre difficulté est lié au comportement dynamique des JdG qui peuvent présenter des marches ou des facettes ce qui rend la mesure du comportement moyen plus difficile. Notre post-traitement procède en trois temps :

- i) identification des atomes appartenants a des défauts cristallins possible par CNA,
- ii) une analyse en cluster de ces atomes pour ne garder que les atomes appartenants au JdG,
- iii) calcul des position et vitesse moyenne du JdG.

Ce Post-traitement a été implémenté dans une routine Matlab. La métrique choisie pour identifier les atomes 'défauts' est basé sur la CNA (Commun Neighbor Analysis[Stukowski, 2012]). Dans une structure CFC parfaite, chaque atome a 12 voisins qui se trouvent à la même distance (en présence de température nous ajoutons une distance ς qui représentera la vibration atomique). Les atomes n'ayant pas 12 voisins sont considérés comme défauts ponctuels ou JdG. La position du JdG est prise comme le barycentre de la position des atomes considérés comme JdG. la position moyenne est tracée en fonction du temps (figure 3.3.1) pour un Σ 5. Sous l'action de la force motrice, le JdG se déplace instantanément à la vitesse en régime permanent (pas d'effet inertiel), on peut alors définir une vitesse moyenne $v = \frac{dX}{dt}$ ou X est la position moyenne du joint de grain à l'instant t .

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (3.3.1)$$

Cet outil a été validé par confrontation avec les valeurs du déplacement total des

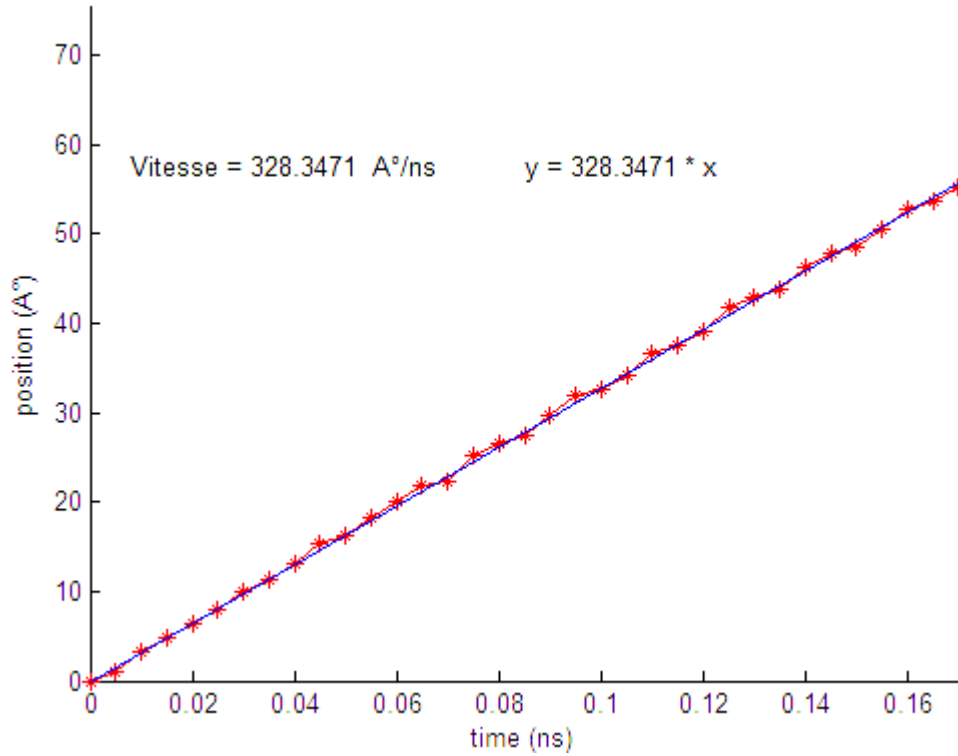


FIGURE 3.3.1 – Tracé de la position du joint de grain en fonction du temps

JdG à la fin des simulations.

Pour les joints de grain formant des courbures au cours de la migration, et pour lesquels la variation des positions d'atomes à l'instant t est très importante, une

décomposition du joint de grain en plusieurs domaines peut être envisageable. Une vitesse moyenne est mesurée pour chaque domaine puis une vitesse moyenne du joint de grain sera la moyenne des vitesses par domaine.

3.4 Analyseur automatisé de structures atomiques en défauts cristallins intrinsèques (dislocations, disconnections et marches) aux JdG CSL

Dans cette section nous présentons un outil d'analyse automatisé des structures atomistiques 3D en termes de défauts cristallins intrinsèques spécifiquement pour les JdG CSL.

Motivations

Les raisons qui nous ont poussé à développer un outil de ce type sont nombreuses. Tout d'abord être capable de décrire les défauts intrinsèques des JdG permet de rationaliser le comportement des JdG puisque :

- i) la structure (dislocations) conditionne l'énergie ou l'interaction avec les dislocations des cristaux,
- ii) le mécanisme élémentaire (disconnections ou marche) permet de comprendre la mobilité des JdG, et ces deux aspects i-ii interagissent éventuellement.

L'automatisation permet d'éviter des erreurs, de pouvoir étudier les JdG lors de leurs dynamiques en présence de vibrations atomiques associées à la température, et d'appréhender des situations plus complexes et notamment la géométrie intrinsèquement 3D des JdG, les JdG mixtes et ou asymétriques. . . Mais aussi, l'analyse des défauts intrinsèques des JdG, notamment en terme de dislocations doit permettre des formulations universelles à tout JdG dans l'espace paramétrique à 5D comme cela commence à se faire [Bulatov et al., 2013, Bulatov et al., 2014]. Enfin, l'obtention de la distribution spatiale des défauts intrinsèques va permettre d'améliorer la modélisation des JdG aux échelles supérieures, en particulier l'échelle mésoscopique à laquelle la densité de GND au JdG peut être reproduite en champs de phase, ou encore, les champs élastiques des dislocations intrinsèques peuvent être reproduits en DDD, par la convolution avec les fonctions de Green [Cai et al., 2006].

Il existe des approches d'automatisation similaires dans la littérature, notre principale source d'inspiration est l'outil Ovito [Stukowski et al., 2012] et le module DXA qui analyse les dislocations dans les cristaux ou dans les interfaces semi-cohérentes. Toutefois, cet outil ne permet pas d'analyser les JdG autres que ceux où les dislocations intrinsèques sont nettement séparées. Ovito présente cependant beaucoup d'avantages et inclue notamment certains algorithmes que nous reprenons

ici mais n'est pas encore adapté aux JdG complexes ou à l'analyse des disconnexions. Sun a développé un outil qui intègre et interpole les champs de déplacements définis atomistiquement pour obtenir des champs élastiques totalement continus. Toutefois, cette approche qui a été développée dans le but de faire le lien avec la théorie continue des disclinaisons, donne lieu à des variations spatiales des champs très inférieures à la résolution atomistique dont l'interprétation physique reste ambiguë.

Algorithme

Notre approche repose sur la construction d'un circuit de Burgers autour des défauts cristallins et sa cartographie dans une configuration cristalline de référence, à l'image de l'idée initiale de Frank [Frank, 1951], étendue aux JdG par Hirth et Pond [Hirth et al., 2007], et automatisée pour les dislocations dans une matrice par Stukowski et al. [Stukowski and Albe, 2010, Stukowski, 2012]. Le vecteur de Burgers de la dislocation traversant la surface de contour C, est liée à l'intégrale de contour du champ de déplacement élastique U_e par la relation suivante :

$$\vec{b} = \oint_C \frac{\vec{U}_e}{\partial l} dl$$

Cette intégrale de contour est en pratique discrétisée comme une somme de vecteurs Δx reliant des atomes voisins dans la configuration relaxée. Ce circuit est ensuite tracé dans le cristal parfait, le défaut de fermeture définissant ainsi le vecteur de Burgers :

$$\vec{b} = \sum_c \Delta \vec{X}$$

Le défaut de fermeture correspond au vecteur de Burgers "vrai" quand il est exprimé dans la configuration de référence (cristal parfait) et non dans le cristal déformé. Aussi, Frank notait que pour pouvoir assurer la cartographie dans la configuration réelle, le circuit devait être construit loin du coeur des défauts. Mais nous verrons que ce n'est pas toujours possible pour les JdG à forte désorientation, d'où la nécessité de faire traverser le JdG par le circuit comme dans la construction proposée par Hirth et Pond [Hirth et al., 2007].

Cet outil comprend les étapes suivantes :

1. Construction de la liste des atomes voisins à chaque atome contenus dans la boîte de simulations. On se limite aux 12 premiers voisins pour la structure CFC car tout autre vecteur peut être décomposé en vecteurs reliant deux premiers voisins entre eux. La liste des atomes voisins est clef pour la suite. Dans le cadre de séquence d'images, des stratégies de mises à jour du tableau des voisins comme celle utilisée par LAMMPS peuvent être réutilisées

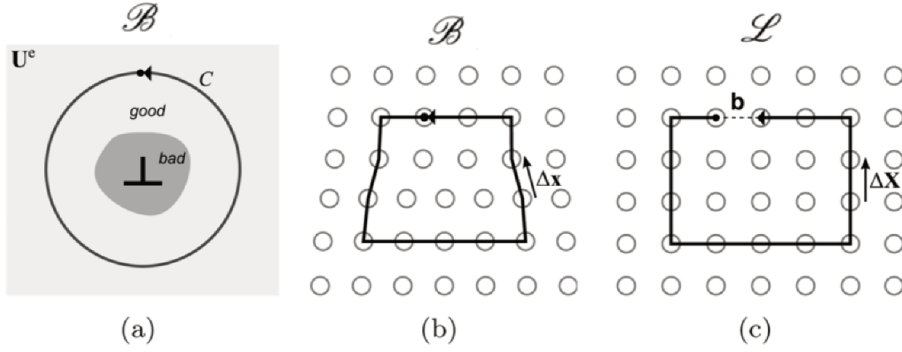


FIGURE 3.4.1 – Illustration d'un circuit de Burgers

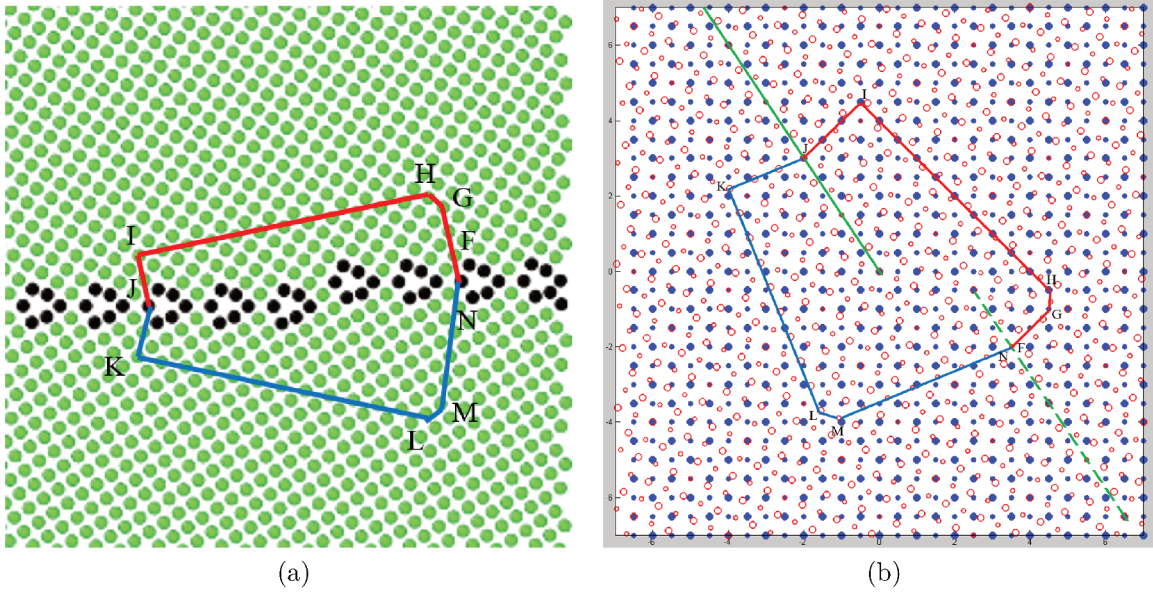


FIGURE 3.4.2 – Circuit de Burgers autour d'une disconnection dans un JdG $\Sigma 13$ (320) autour de $\langle 100 \rangle$

[Plimpton et al., 2007]. Pour gagner du temps, un rayon de coupure peut être utilisé pour limiter le nombre de voisins. Une décomposition de domaine est aussi appliquée et permettra de paralléliser la quasi-totalité de l'algorithme.

2. Séparation des atomes appartenant au cristal déformé élastiquement et des atomes appartenant aux coeurs des défauts cristallins. Pour cela, nous avons testé deux principaux critères, le premier est la CNA (common neighbour analysis) utilisée également par [Stukowski and Albe, 2010, Stukowski, 2012]. Dans le cas du CFC, les atomes qui n'ont pas 12 voisins dans une sphère prédéfinie sont considérés comme des atomes des défauts. Nous avons aussi implémenté un critère de Centro symétrie comme celui proposé par [Li, 2005] qui est défini : $ci = \frac{\sum_{k=1}^{m_j/2} |D_k|^2}{2 \sum_{j=1}^{m_j} |d_j|^2}$ où $\vec{d}_j$ sont les vecteurs reliant l'atome i considéré et son voisin j et $\vec{D}_k$ sont les vecteurs reliant les premiers voisins dans la maille CFC non déformée. En pratique, le critère de centro symétrie proposé par [Li, 2005] s'est montré plus fiable et moins sensible aux fluctuations thermiques.
3. Construction des circuits de Burgers dans la configuration relaxée. Les circuits démarrent par des atomes voisins des atomes défauts du JdG. Le circuit entourant le défaut est recherché en utilisant l'algorithme A*. D'autres algorithmes de "path finding" pourraient être envisagés, mais le schéma A*, garantissant de trouver le chemin optimum, autorise des chemins très longs comme requis dans le cas de défauts étalés comme pour certains JdG, converge rapidement et on peut définir des heuristiques (mesures/prédictions des distances parcourues/restantes) personnalisées. En particulier, nous autorisons tous les chemins possibles pendant cette étape, comme par exemple rebrousser chemin, passer dans le deuxième cristal ou passer par des atomes du coeur des JdG. Tous ces scénarios sont possibles, mais associés à un coût qui est pénalisant par rapport à des atomes en structure CFC. Dans le but de lever l'indétermination du signe de dislocations (une dislocation plus de Burgers $+b$ est cinématiquement équivalente à une dislocation moins de Burgers $-b$), nous utilisons la convention RHFS, avec une direction de référence pour les normales des surfaces conscrites par les circuits de Burgers.
4. Les segments des circuits de Burgers sont à présent tracés sur des configurations de référence : cristal parfait et tourné. En pratique nous avons trois bases différentes, une base pour orienter les vecteurs reliant un atome du premier grain à ses 12 premiers voisins, une base similaire pour orienter la maille du deuxième grain et une base reliée à la boîte de simulation. Il est possible de passer de l'une à l'autre de ces bases par des matrices de passage. Comme nous le verrons au chapitre. 05, cet outil fonctionne aussi pour les JdG de forte désorientation (e.g. $\Sigma 5$) pour lesquels les dislocations intrinsèques sont

très proches. Contrairement à ce qui est généralement considéré dans la littérature, les coeurs ne se chevauchent pas pour le Ni, comme cela pourrait être le cas pour des matériaux à plus faible faute d'empilement comme le Cu ou l'Ag. On est en droit de s'interroger sur la signification physique de deux dislocations donc les contours des coeurs se touchent, mais cela n'empêche pas que la signification cinématique reste valable.

5. Enfin, le défaut de fermeture dans la configuration de référence correspond au vecteur de Burgers de la dislocation ou de la disconnection traversant le circuit de Burgers. La hauteur de la marche pour une disconnection est définie par $h = \vec{b} \cdot \vec{n}$ avec $\vec{n}$ la normale au JdG. Par défaut, le coeur des défauts, dislocation ou disconnection, est simplement associé au barycentre de la surface conscrite par le circuit de Burgers. La reconstruction des lignes de dislocations/disconnections et jonctions n'est pas encore automatisé, mais on pourra s'inspirer de l'algorithme de [Stukowski, 2012]

Dans le but de valider les idées et étapes de cet outil d'analyse, l'algorithme a été implémenté dans Matlab, langage interprété plus lent que des codes C ou Fortran mais versatile dans sa déclaration de variable, sa facilité de débbugging et les outils graphiques. Cet outil a été validé, par la comparaison avec DXA quand celui-ci donnait des résultats et des constructions de circuits de Burgers faits à la main le cas échéant. À terme et après publication de l'algorithme, cet outil sera mis à disposition de la communauté comme des routines complémentaires aux modules d'analyse de configurations atomistiques d'OVITO [?].

Exemple d'utilisation de l'outil d'analyse

Cette outils d' analyse sera utilisé au chapitre V. Nous présentons ici un simple exemple en fig 3.4.3. Dans cet exemple, nous caractérisons la structure en termes de dislocations intrinsèques du joint de grain $\Sigma 13$ autour de $\langle 100 \rangle$ dont le plan est (320) après une simulation DM (voir les conditions de simulation tab 3.4). La figure 3.4.3 concerne un état relaxé du JdG. La structure est alors composée des dislocations intrinsèques dont le vecteur de Burgers est $\vec{b} = a/2[011]$ (comme nous le verrons plus loin) avec un vecteur ligne $[100]$ et séparées de 6.34° . Cette description du JdG en termes de réseau de dislocations coins corresopnd parfaitement à ce qui est attendu pour un JdG de flexion pure. Cette description est aussi en accord avec le réseau DSC (une autre routine permet de les calculer) de Bollmann et la relation geometrique de Frank-Bilby.

Lors de la migration ce JdG se déplace par la nucléation et la propagation de disconnections comme nous le verrons au chapitre V. La routine permet d'identifier une disconnection de vecteur de Burgers : $\vec{b} = \frac{1}{13}[320]_{G1}$. Il est possible de vérifier cette détermination par une construction à la main du circuit de Frank

Paramètres	Température	Pas	Taille de boîte	Force motrice	ensemble thermodynamique
Valeur	800K	1 fs	3200 atomes	244 MPa	NPT

TABLE 3.4 – Conditions de simulation du JdG $\Sigma 13$

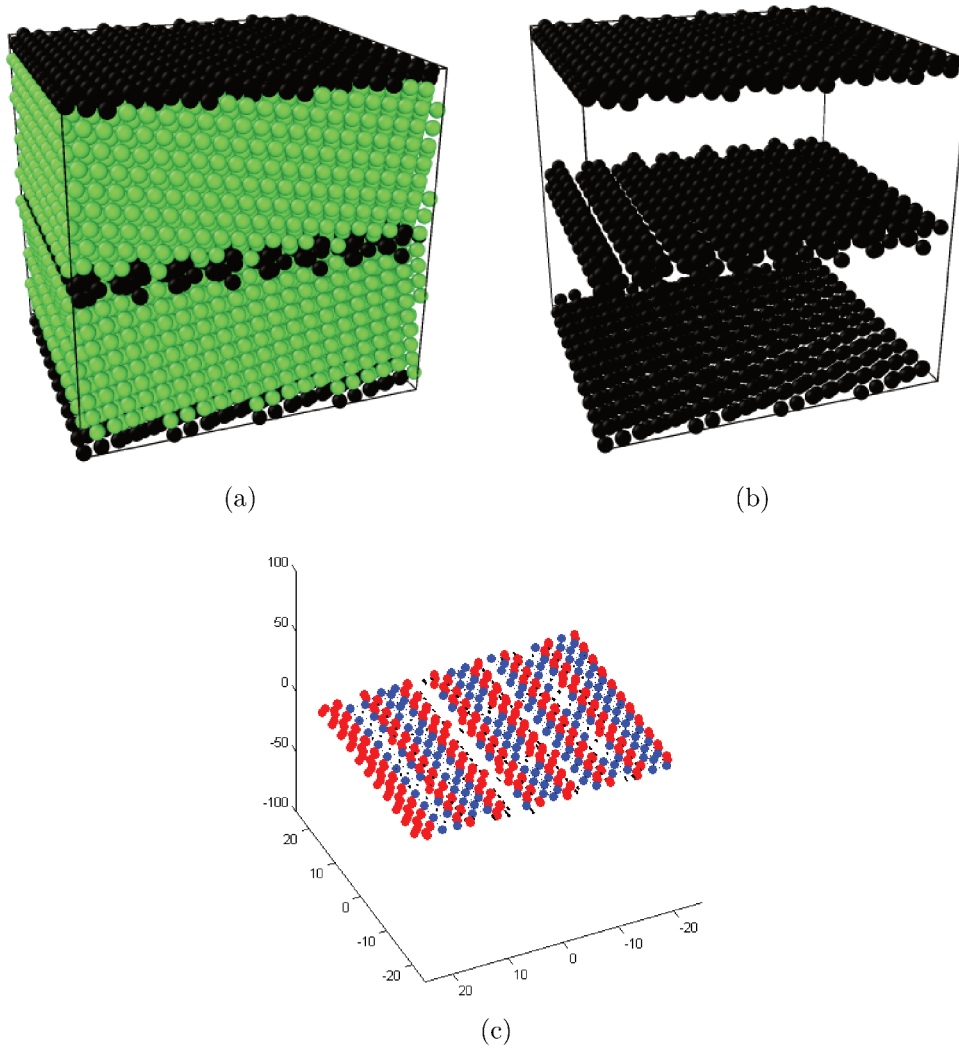


FIGURE 3.4.3 – Illustration des 4 étapes de l'outil automatisé des défauts intrinsèques des JdG : $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$ relaxé. A) Image du bicristal avec tous les atomes (Ovito). B) Atomes défauts incluant le JdG (Ovito). D) Champs de vecteurs $\vec{b}$

comme illustré en figure 3.4.2 à partir de la configuration idéalisée bichromatique. Le défaut de structure dans ce cas est une marche. Dans cette configuration dichromatique, les symboles $\circ$ correspondent aux atomes du grain G1 et les symboles $\bullet$ représentent les atomes du grain G2. Les deux tailles d'atomes font référence à l'empilement AB de la direction $\langle 100 \rangle$. c) un réseau DSC tracé sur une configuration dichromatique pour le même joint de grain $\Sigma 13$ (320). Le vecteur DSC est $\vec{b} = \frac{1}{13}[320]_{G1}$. d) les vecteurs DSC possibles pour un $\Sigma 13$.

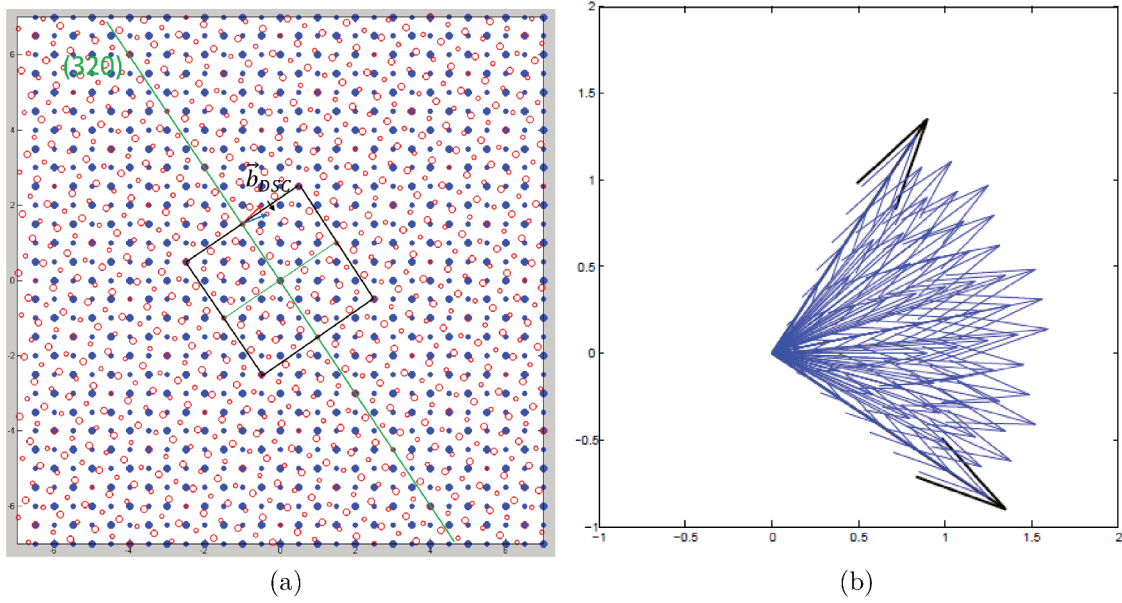


FIGURE 3.4.4 – Identification d'un défaut de structure pour un joint de grain $\Sigma 13$ (320)

Résumé

Dans ce chapitre nous regroupons une importante partie du travail de la thèse qui s'est attaché à développer des outils adaptés aux ambitions de la thèse.

1. Nous avons développé un outil qui permet de générer les configurations atomiques correspondant à un bicristal contenant un JdG CSL rationel arbitraire tout en permettant d'appliquer des CLP dans 2 dimensions (ou 3 pour les JdG symétriques) dans l'espace. Ceci nous permet de traiter des configurations plus réalistes que des JdG de faible désorientation de caractère pure et symétrique.
2. Ensuite nous avons développé des routines de postraitements pour identifier les atomes appartenant au JdG (par opposition à ceux en position cristalline parfaite), et suivre la position du JdG au cours de sa migration et ceci sous des températures élevées requises à la migration.
3. Enfin, nous avons développé une approche pour décrire les JdG en termes de défauts intrinsèques et de disconnections de manière automatique à partir d'une configuration atomistique issue de DM. Cet outil permettra de caractériser et comprendre la relation entre structure atomique et propriétés statiques ou dynamiques des JdG et aussi offre un lien naturel avec les modélisations des échelles mesoscopiques ou macroscopiques.

Chapitre 4

Énergie et mobilité des joints de grain mixte (flexion-torsion) dans le Ni

4.1	Introduction	94
4.2	Étude systématique des joints de grain en DM	94
4.3	Étude sur la sensibilité par rapport aux paramètres microscopiques	96
4.4	Énergie des joints de grain dans le nickel	99
4.5	Mobilité des joints de grain dans le nickel	102
4.6	Impact de la température sur la mobilité des joints de grain dans le CFC	105
4.6.1	Migration thermiquement activée	108
4.6.2	Migration athermique	109
4.6.3	Migration antithermique	110
4.6.4	Autres types de migration	111
4.7	Mécanismes élémentaires de migration	111

4.1 Introduction

Dans cette partie nous nous proposons parmi les premières études systématiques de l'énergie et de la migration d'un panel de JdG en fonction du plan du JdG, avec l'ambition de voir l'impacte du caractère flexion-torsion sur ces propriétés. Ce chapitre sera aussi l'occasion d'illustrer l'influence de la structure initiale choisie pour un JdG donné. Et nous listerons les différentes dépendances en température de la migration et mécanismes élémentaires observés.

4.2 Étude systématique des joints de grain en DM

Dans ce chapitre, nous avons étudié une large gamme de configurations (joints de grain) en termes de désorientation, d'axe de rotation, et de plan du joint de grain. Le tableau 4.1 regroupe les configurations traitées.

Caractère pur (flexion ou torsion) (47 JdGs)				Caractère mixte (torsion - flexion) (144 JdGs)			
JdGs	Angle	Axes	(hkl)	JdGs	Angle	Axes	(hkl)
$\neq \sum *$	$[0^\circ - 90^\circ]$	$\langle 100 \rangle$	$19 \neq \text{hkl}$	$\sum 7$	38.21°	$\langle 111 \rangle$	$107 \neq \text{hkl}$
$\neq \sum **$	$[0^\circ - 60^\circ]$	$\langle 111 \rangle$	$27 \neq \text{hkl}$	$\sum 103$	40.34°	$\langle 111 \rangle$	$(-1 \ 1 -1)$
$\sum 7$	44.41°	$\langle 112 \rangle$	$(2 \ 4 \ 1)$	$\sum 31$	42.103°	$\langle 111 \rangle$	$(-1 \ 1 -1)$

TABLE 4.1 – Joints de grain étudiés

* $\sum 5$, $\sum 13$, $\sum 17$, $\sum 25$, $\sum 85$, $\sum 37$, $\sum 73$, $\sum 157$, $\sum 41$, $\sum 65$, $\sum 29$

** $\sum 7$, $\sum 13$, $\sum 103$, $\sum 19$, $\sum 37$, $\sum 3$

Une étude complète des propriétés en fonction des 5 paramètres caractérisant la géométrie des JdG est bien sûr hors de portée et certainement inutile de par les symétries cristallines existant dans un bicristal (lié au réseau CSL). Ici, notre attention s'est assez vite portée vers les JdG autour de $\langle 111 \rangle$ qui sont plus représentés dans les polycristaux CFC de part les symétries cristallines. Aussi, il est souvent suggéré dans la littérature expérimentale que les JdG proches de 40° autour de $\langle 111 \rangle$ serait plus mobiles [Gottstein et al., 2001, Gottstein and Shvindlerman, 2010]. Cela est toutefois moins clair dans la littérature autour des simulations [Olmsted et al., 2009b], mais cette mobilité particulière observée pourrait aussi s'expliquer par des interactions plus favorables avec les dislocations. Ces JdG nous ont donc parus comme de bons candidats pour focaliser l'étude. Plus de 160 joints de grain (pure flexion et mixtes) proches de $40^\circ \langle 111 \rangle$ ont été étudiés comme le montre le tableau 4.1.

L'étude de l'impact du plan du joint de grain sur son énergie et sa mobilité, peu abordé dans la littérature, a été réalisée sur 107 joints de grain parmi les 160. Ces joints de grain sont des $\Sigma 7$ (38.21°) $\langle 111 \rangle$ comme le montre la projection stéréographique (figure 4.2.1).

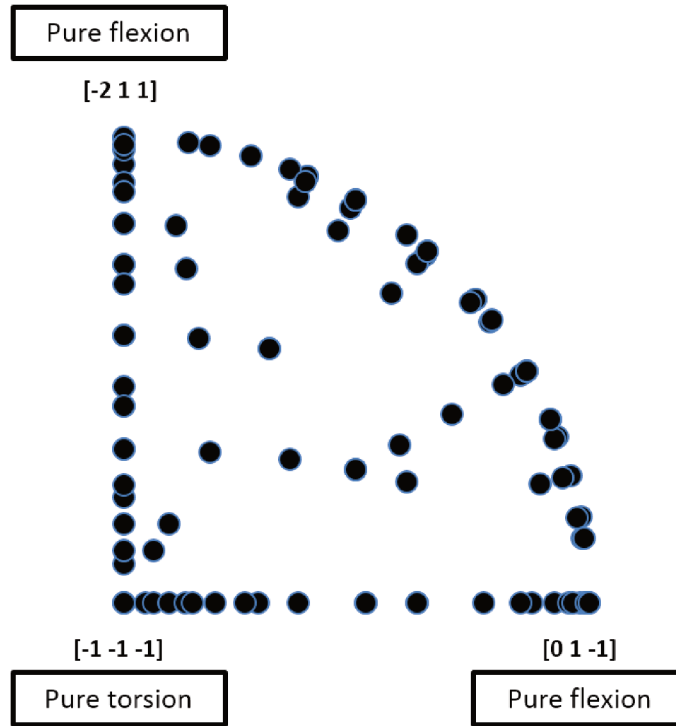


FIGURE 4.2.1 – Projection stéréographique des plans étudiés pour $\Sigma 7 \langle 111 \rangle$

Suivant la méthodologie présentée dans la section Outils de génération des configurations (cf chapitre III), nous avons choisi l'axe de rotation $\langle -1-1-1 \rangle$ comme étant un des vecteurs de la base CSL. Un second vecteur CSL de courte longueur est le $\langle -211 \rangle$, le dernier vecteur de notre base CSL est obtenu par le produit vectoriel des deux précédents. La base CSL pour le $\Sigma 7$ est alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{X}_{CSL} = \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \vec{Y}_{CSL} = \begin{pmatrix} 0 \\ 3 \\ -3 \end{pmatrix} \\ \vec{Z}_{CSL} = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

$$\underline{B}_{CSL\Sigma_7} = \begin{bmatrix} -2 & 0 & -1 \\ 1 & 3 & -1 \\ 1 & -3 & -1 \end{bmatrix}$$

À noter que notre base CSL ne respecte que deux des vecteurs CSL naturels du vrai réseau CSL qui est une base qui peut être triclinique, notre troisième vecteur CSL étant plus long et orthogonal au précédent pour des raisons pratiques. Aussi nous pourrions utiliser la projection stéréographique des vecteurs CSL naturels au JdG - ou zone fondamentale - comme définie par Homer et al. [Homer et al., 2015].

Nous avons choisi des normales aux différents plans du JdG en procédant à la combinaison linéaire des vecteurs CSL et ainsi déterminé le caractère (torsion - flexion) du JdG ; le plan (-1 -1 -1) correspond à un joint torsion pure puisque sa normale est parallèle à l'axe de rotation alors que le plan (-2 1 1) correspond à un joint de flexion pure puisque sa normale est perpendiculaire à l'axe de rotation. Les joints de grain dont les plans se trouveront entre ces deux vecteurs dans la projection stéréographique auront un caractère mixte (torsion-flexion).

4.3 Étude sur la sensibilité par rapport aux paramètres microscopiques

Comme expliqué par Priester [Priester, 2006], l'espace géométrique complet des joint de grain est en fait à 9 paramètres : les 5 paramètres géométriques dont l'influence sur l'énergie est discutée précédemment, et 4 paramètres dits microscopiques. Il s'agit des paramètres de relaxation. Dans cette partie et avant de nous intéresser à la migration, nous allons voir l'influence de 3 translations des 4 paramètres microscopiques, la dernière étant une dilataion.

Pour mettre en évidence l'influence des paramètres de relaxation, nous avons généré entre 125 et quelques centaines de configurations avec différents paramètres microscopiques, et cela pour les 19 joints de grain autour de $\langle 100 \rangle$. Les 3 paramètres microscopiques modifiés sont (figure 4.3.1) :

- Un décalage suivant l'axe $\vec{X}$,
- Un décalage suivant l'axe $\vec{Y}$,
- Un décalage suivant l'axe $\vec{Z}$.

Les décalages (ou translations) dans une direction correspondent à une demi-

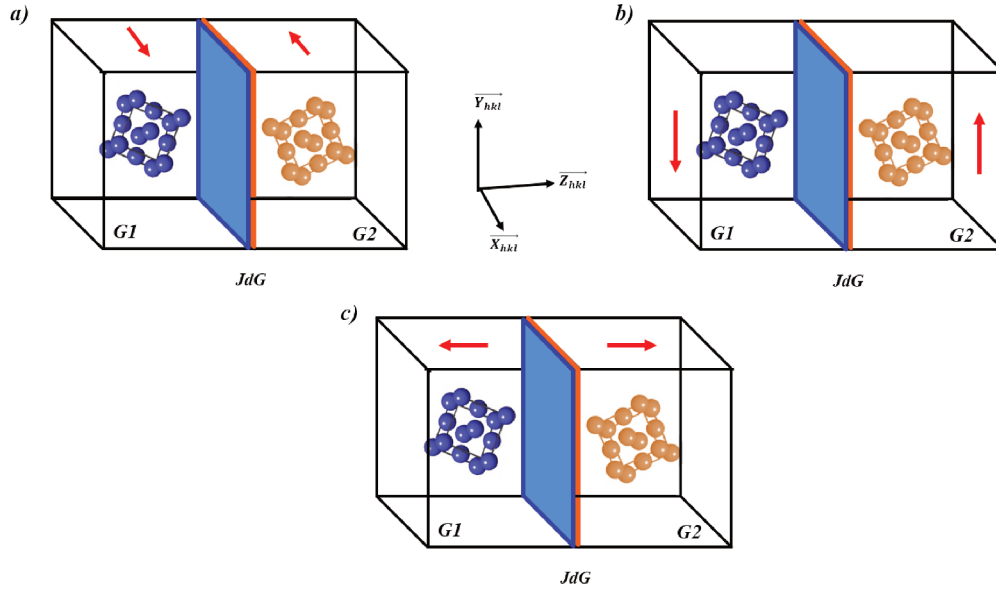


FIGURE 4.3.1 – Schéma des décalage représentant 3 paramètres microscopiques

périodicité (norme du vecteur suivant cette direction).

L'énergie du JdG varie de manière importante en fonction de ces paramètres de relaxation comme le montre la courbe 4.3.2 correspondant aux joints de grain présentés dans le tableau 4.2. Après la génération de la configuration, l'énergie du système est minimisée par un gradient conjugué. L'énergie est calculée comme étant la différence entre l'énergie du bicristal et l'énergie du système sans JdG, avec le même nombre d'atomes. Sur cette courbe, en bleu, les différentes valeurs de l'énergie pour une même désorientation (et donc pour les mêmes Σ) et en orange les valeurs les plus basses. On remarque que pour certaines désorientations l'écart peut être très important. La structure du JdG que l'on retiendra est celle associée à l'énergie du joint la plus basse possible.

On peut donc conclure de cette analyse qu'une même configuration géométrique du joint de grain (les 5 paramètres macroscopiques) ne donne pas nécessairement la même énergie - structure atomique après relaxation. La méthode du gradient conjugué permet en effet de trouver le minimum local d'une fonction localement convexe. Le bon choix des paramètres microscopiques aide à aller plus facilement

θ	Σ
0	1
9.52	145
16.26	25
18.92	37
22.62	13
28.07	17
33.4	109
36.87	5
41.11	73
46.4	29
48.88	73
53.13	5
57.22	157
59.49	65
67.38	13
73.74	25
77.32	41
83.27	145
90	1

TABLE 4.2 – Liste des joints de grain étudiés autour de $\langle 100 \rangle$

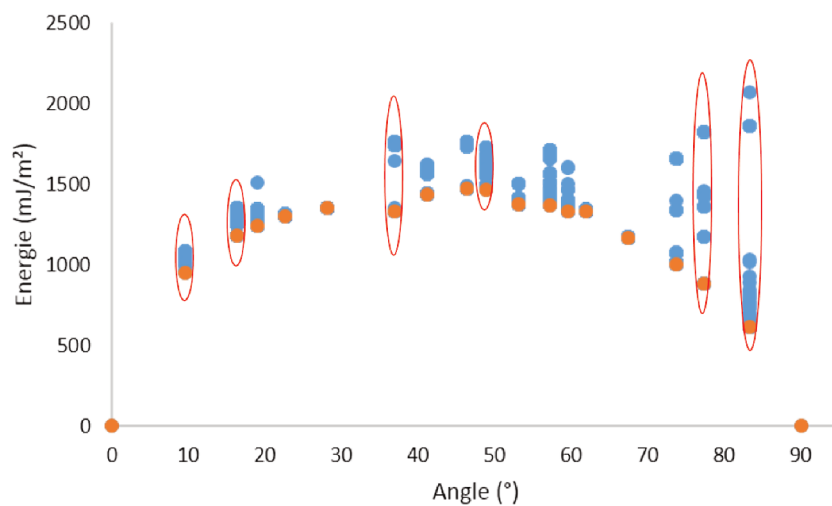


FIGURE 4.3.2 – Énergie en fonction de la désorientation autour d'un axe $\langle 100 \rangle$: Effet des paramètres de relaxation

vers un minimum global d'énergie et ne pas être bloqué dans un minimum local. Une alternative au gradient conjugué est la simulation d'un recuit. En effet, l'énergie cinétique fournie permet de passer les barrières d'activation des minimums locaux pour se rapprocher du minimum global. A noter que des méthodes plus avancées pour chercher les minimums globaux des systèmes bicristallins voient le jour (cf. [Bulatov et al., 2013]).

4.4 Énergie des joints de grain dans le nickel

Dans cette section, nous allons étudier l'évolution de l'énergie des JdG en fonction de son caractère. L'énergie des JdG est une des propriétés importantes. La mesure de cette propriété nous renseigne sur la force motrice provenant de la courbure du JdG puisque la dérivée seconde de l'énergie est la raideur du joint de grain (stiffness). L'expression complète de cette force motrice s'écrit :

$$P_{courbure} = \Gamma \kappa \quad (4.4.1)$$

Où $\Gamma = \gamma + \gamma''$ est la raideur, γ est l'énergie du joint de grain et κ la courbure du joint de grain.

Pour l'ensemble des joints de grain, l'énergie a été mesurée par DM. La boîte de simulation est parallélépipédique avec un joint de grain plan au milieu, et des conditions aux limites périodiques sur toutes les faces de la boîte. La liste des joints de grain étudiés dans cette partie est présentée dans le tableau 4.2.

La structure et l'énergie des JdG sont directement impactées par le plan du JdG étudié. L'évolution de l'énergie ne suit pas nécessairement une fonction simple comme la montre la figure 4.4.1. L'énergie est nulle pour un angle de rotation de 0° ou 90° . L'énergie augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un angle proche de 45° (pour nos simulations, le maximum correspond à l'angle de 46.4°) puis l'énergie diminue au fur et à mesure que l'angle augmente. Cette courbe d'énergie en fonction de la désorientation contient des minimums locaux. Dans le cas présenté ci-dessous, le minimum local correspond au joint de grain $\Sigma 5$ dont l'angle est 36.87° .

Dans un deuxième temps, nous visualisons la variation de l'énergie de la famille des JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$ par rapport au plan du joint de grain sur la projection stéréographique en utilisant un code couleur : vert pour les énergies basses ($< 600 \text{ mJ/m}^2$) jusqu'au rouge pour des énergies élevées ($> 1400 \text{ mJ/m}^2$) (figure 4.4.2). Bien qu'il ne soit pas clair qu'une fonction simple peut décrire l'énergie des JdG, une tendance générale émane de cette représentation. Les joints de grain ayant une énergie faible sont les joints de grain ayant une composante de torsion plus importante. Les joints de grain ayant un caractère de flexion pure (les joints de grain sur l'arc de la projection stéréographique figure 4.4.2) ont l'énergie

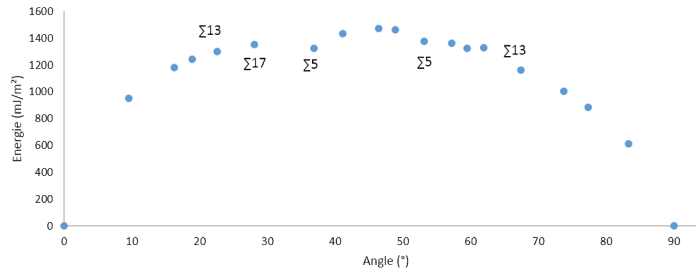


FIGURE 4.4.1 – Énergie en fonction de l’angle de désorientation autour d’un axe $\langle 100 \rangle$

la plus élevée. Une augmentation de l’énergie en fonction de l’augmentation du caractère flexion est observée aussi. En effet plus le joint de grain a une composante de flexion importante, plus l’énergie augmente. Ce résultat est similaire à l’étude systématique récente de Homer et al. [Homer et al., 2015]. Olmsted et al. [Olmsted et al., 2009a] ont aussi montré que les joints de grain de torsion pure ont des énergies plus basses par rapport aux joints de grain de flexion pure.

Il est intéressant de noter que finalement ces cartographies d’énergie du JdG en fonction de l’angle de désorientation ou du plan du JdG sont plutôt en accord avec une description des JdG en termes de dislocations intrinsèques en suivant les idées de Read Shockley et Frank et Bilby. En effet et d’un point de vue très qualitatif, les JdG de flexion pure et de torsion pure, peuvent être décrits par des réseaux de dislocations coin (1 réseau au moins) et vis (2 réseaux au moins) respectivement. Or en élasticité linéaire isotrope, les dislocations vis ont une énergie inférieure à celle des coins. Ensuite, l’augmentation de l’angle de désorientation considéré avec le modèle de Frank, implique que la densité des dislocations intrinsèques augmente avec l’angle de désorientation. Le modèle proposé par Bulatov et al. [Bulatov et al., 2014], qui reproduit les énergies des centaines de JdG obtenus par Olmsted, reprend finalement l’équation de Read et Shockley sur les arcs de l’hypersurface 5D associée à la géométrie des bicristaux.

Une présentation des résultats en 3 dimensions (en ajoutant la valeur de l’énergie sur l’axe $\vec{Z}$) permet de mieux visualiser l’influence du plan de JdG sur l’énergie. La figure 4.4.3 met en évidence une énergie qui peut varier d’un facteur 3 et notamment pour les JdG mixtes (le long des deux axes de la projection stéréographique) montrant l’influence du caractère (torsion - flexion).

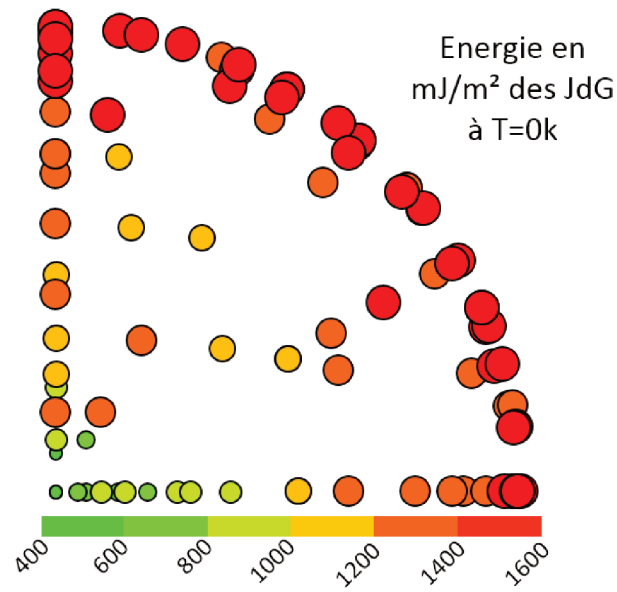


FIGURE 4.4.2 – Évolution de l'énergie des joints de grain en fonction des plans pour des joints de grain $\Sigma 7 \langle 111 \rangle$

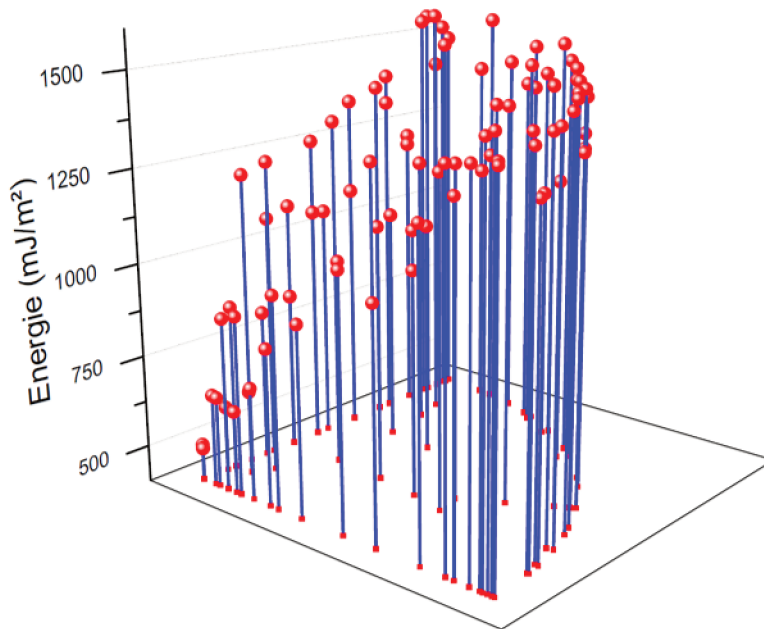


FIGURE 4.4.3 – Projection stéréographique avec l'énergie en Z

Les figures (4.4.4a et 4.4.4b) montrent que plus l'angle entre le caractère torsion pure et le caractère flexion pure augmente (cet angle varie entre 0° et 90°) plus l'énergie augmente. Des études comme celle d'Olmsted [Olmsted et al., 2009a] ont montré que les joints de grain de torsion pure ont des énergies plus basses par rapport aux joints de grain de flexion pure. Notre étude montre que l'énergie des joints de grain ayant un caractère mixte (torsion-flexion) est supérieure à celle des joints de grain de torsion pure, mais reste inférieure à celles des joints de grain de flexion pure avec un effet marquant du caractère (torsion - flexion) sur l'énergie.

Lorsque les joints de grain ont un caractère de flexion pure, pour le même angle et le même axe de rotation, et bien que le plan du joint de grain soit différent, l'énergie oscille autour d'une valeur moyenne. Comme illustré par la figure 4.4.4d, le changement du plan du joint de grain tout en restant de flexion pure n'entraîne pas un changement d'énergie significatif.

4.5 Mobilité des joints de grain dans le nickel

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, la vitesse de migration du joint de grain est proportionnelle à la force motrice ($v = MP$), sachant que la mobilité M dépend de la structure du joint de grain (des 5 paramètres macroscopiques géométriques) et de la température T mais pas de la force motrice P ou de sa nature. Pour cela, dans cette partie nous allons explorer différents joints de grain avec différents angles de rotation, différents axes de rotation mais surtout beaucoup de plans des joints de grain autour de $\langle 111 \rangle$. Le figure 4.5.1 montre qu'aucune fonction simple ne peut décrire l'évolution de la mobilité en fonction de l'angle de désorientation par rapport à un axe $\langle 100 \rangle$ et cela pour 3 températures différentes très espacées (400k, 800k, et 1400k). La force motrice employée est de 0.025 eV (l'équivalent de 366 MPa environ).

Nous avons refait les mêmes simulations sous les mêmes conditions de force motrice, mais pour un axe $\langle 111 \rangle$ et les résultats mènent à la même conclusion, aucune fonction simple ne reliant la mobilité à l'angle de désorientation pour des températures différentes (1000, 1200, et 1400K). Toutefois, autour de 40° un pic de mobilité est observé pour les 3 températures (figure 4.5.2). Cette observation nous a poussés à explorer cette région.

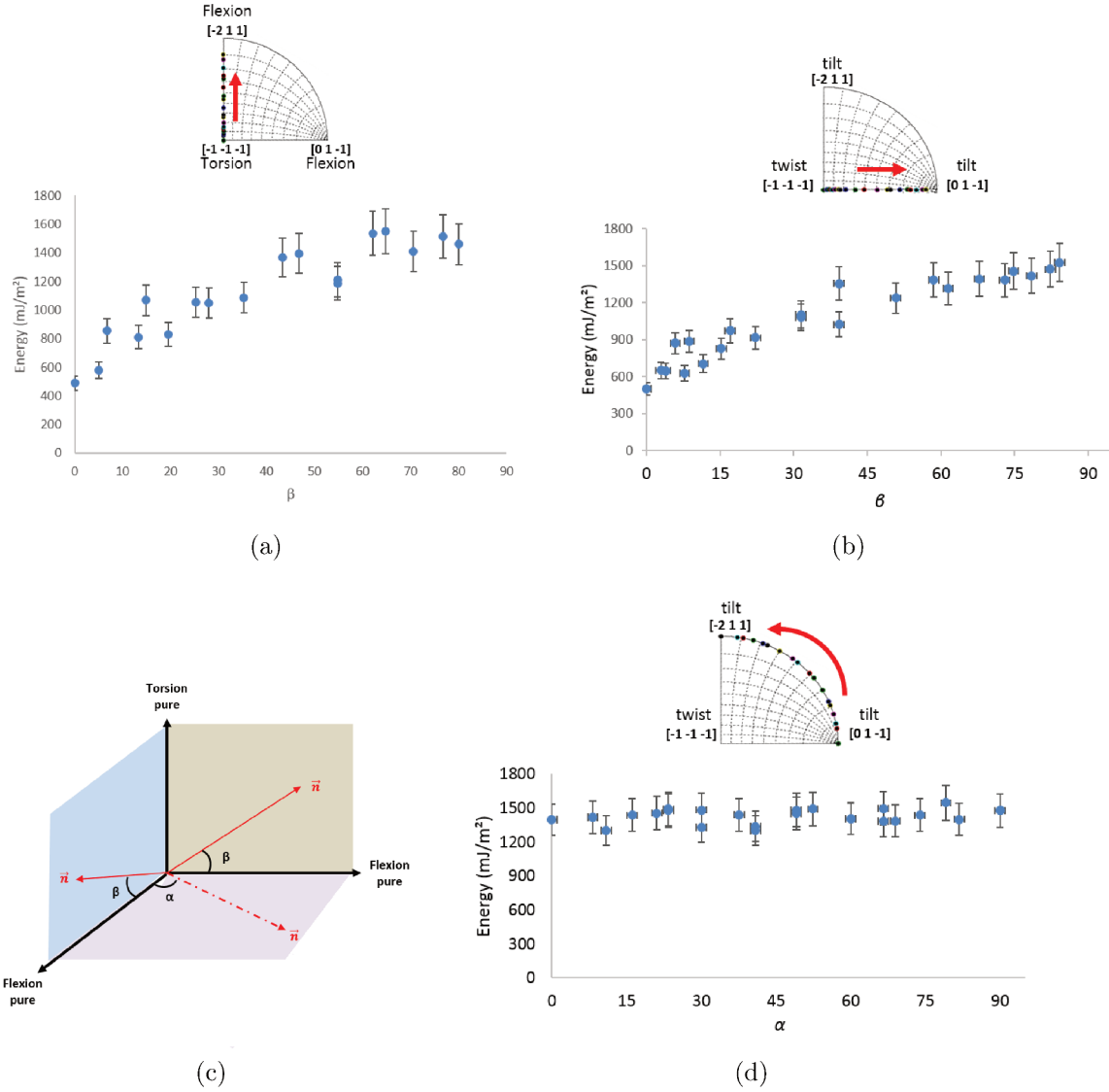


FIGURE 4.4.4 – Énergie en fonction du caractère (flexion-torsion) du JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$

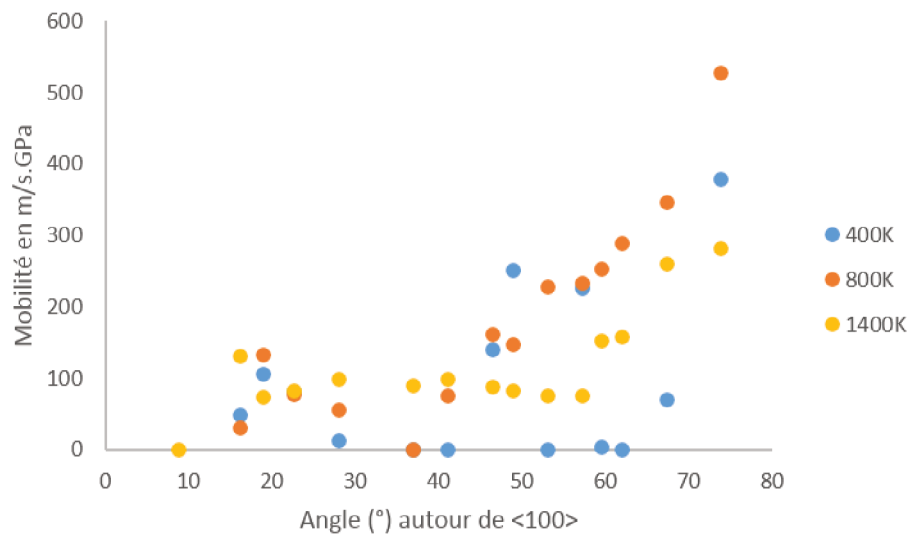


FIGURE 4.5.1 – Mobilité en fonction de la désorientation autour d'un axe $\langle 100 \rangle$

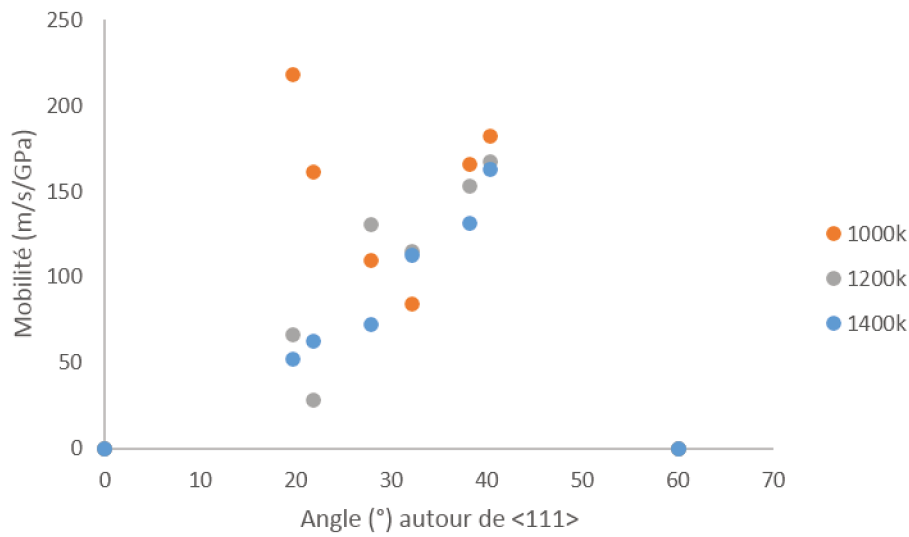


FIGURE 4.5.2 – Mobilité en fonction de la désorientation autour d'un axe $\langle 111 \rangle$

Un des joints de grain proches de 40° autour de $\langle 111 \rangle$ est le $\Sigma 7$ avec un angle de désorientation $\theta = 38.21^\circ$. Pour ce CSL, nous avons généré 107 configurations différentes en termes de plan du joint de grain comme présenté dans la partie « Énergie des joints de grain ». L'étude de la mobilité est faite sous 4 températures différentes (400k, 800k, 1000k, et 1200k) et la même force motrice que précédemment ($\simeq 366$ MPa).

A 400k, la variation de la mobilité en fonction des plans des joints de grain a montré une forte dispersion comme observée sur la projection stéréographique avec le code couleur (figure 4.5.3a). Sur la figure nous remarquons que les joints de grain de faible mobilité sont les plus fréquents. Les joints de grain de faible mobilité sont à la fois ceux ayant un caractère de torsion pure et les joints de grain avec un caractère mixte (torsion - flexion), mais avec beaucoup plus de torsion que de flexion. De l'autre côté, les joints de grain à grande mobilité ont un caractère purement flexion ou un caractère mixte (torsion - flexion), mais avec beaucoup plus de flexion que de torsion. La projection stéréographique avec la valeur de la mobilité en $(\vec{Z})$ (figure 4.5.4a) donne plus de précision notamment sur l'étendue de la variation de la mobilité et des positions précises des valeurs minimales et maximales.

Nous avons mené la même étude pour les autres températures, les conclusions sont les mêmes et on trouve toujours la même zone proche des joints de grain de torsion pure où la mobilité est très faible (zone délimitée en rouge sur les projections spectrographiques en code couleur figure 4.5.3). Un autre constat se dégage de l'observation des grandeurs statiques est que plus la température augmente plus l'écart-type diminue comme le résume le tableau ??, constat visible aussi sur les projections stéréographiques avec la valeur de la mobilité en $(\vec{Z})$. En effet pour les mobilités à 1200k, on remarque qu'en dehors de la zone de faible mobilité, les valeurs de mobilités sont proches. La moyenne de mobilité, donnée dans le tableau, est une moyenne sur une distribution de joints de grain (la même distribution pour toutes les températures). Comme il s'agit d'une distribution arbitraire de plusieurs joints de grain différents, ce qui nous intéresse est l'évolution de l'écart-type avec la température.

4.6 Impact de la température sur la mobilité des joints de grain dans le CFC

Les résultats présentés dans la section précédente sur la mobilité et particulièrement pour les joints de grain $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$, ont montré une dépendance

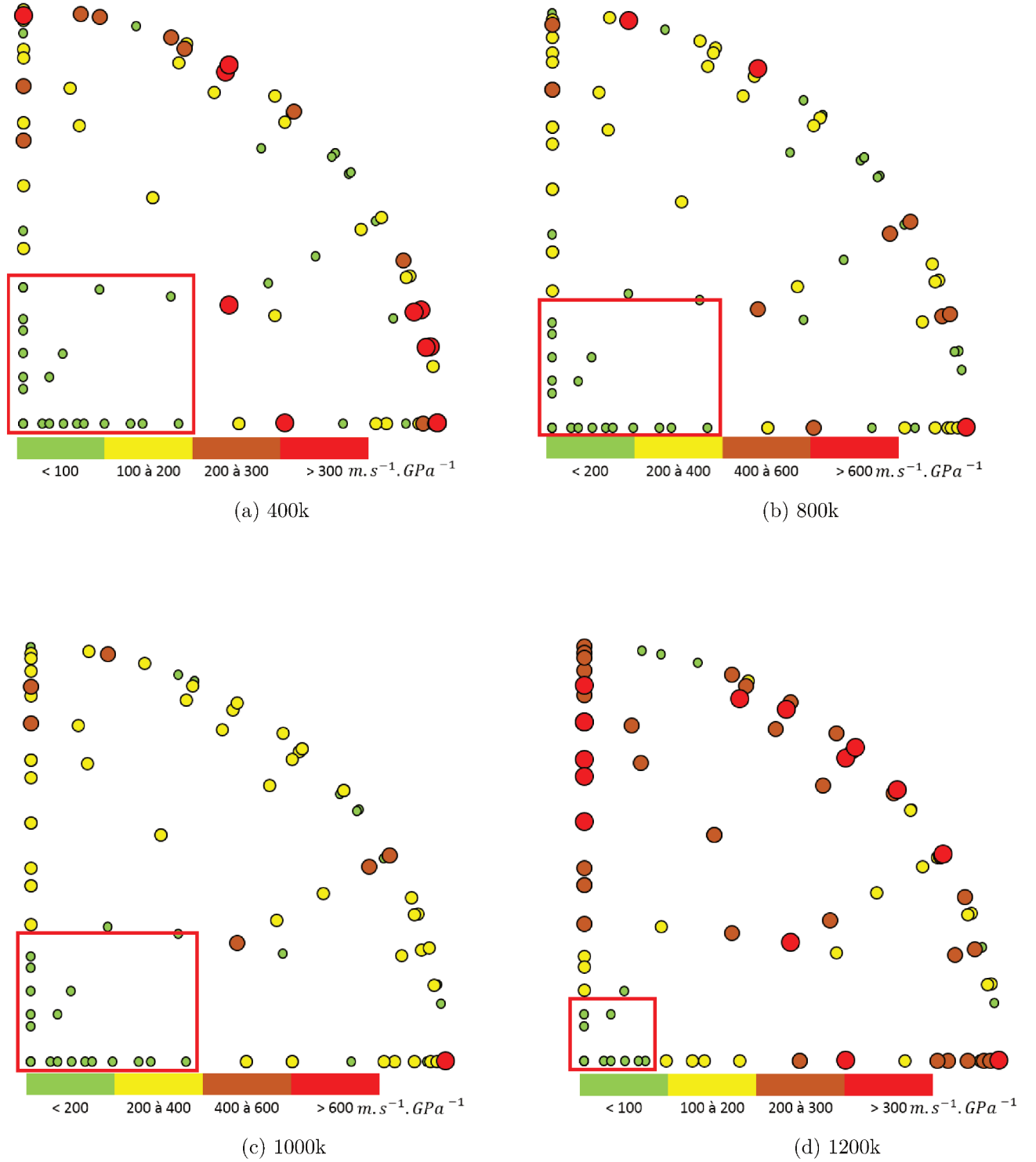
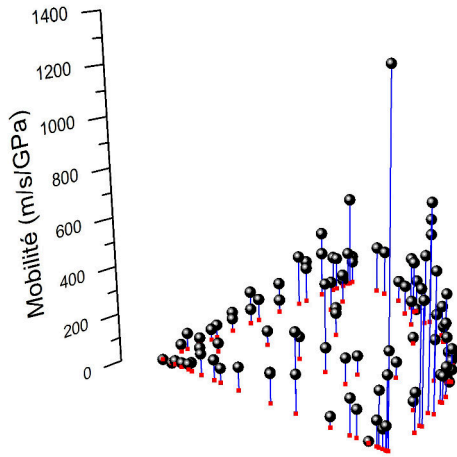
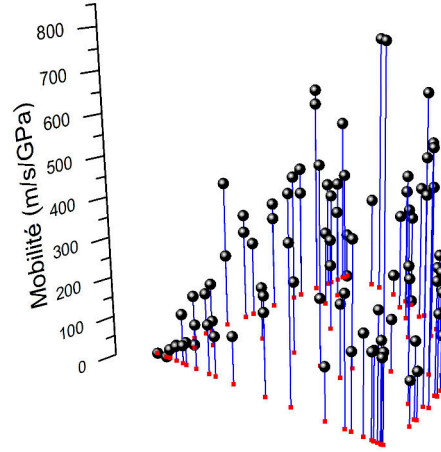


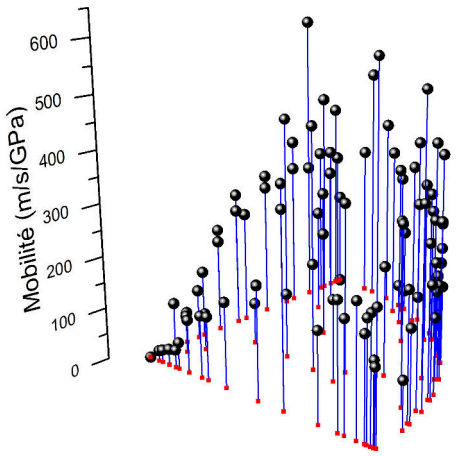
FIGURE 4.5.3 – Projection stéréographique avec code couleur pour la mobilité des JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$



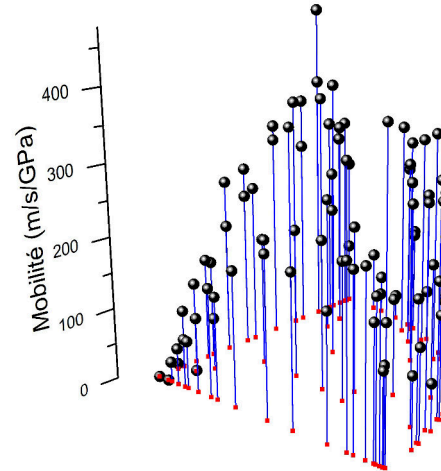
(a) a) 400k



(b) b) 800k



(c) c) 1000k



(d) d) 1200k

FIGURE 4.5.4 – Projection stéréographique avec la mobilité en Z des JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$

en température. En effet, pour un même joint de grain lorsqu'on change la température de simulation la valeur de la mobilité change aussi pour une grande partie des joints de grain étudiés. Dans le but d'approfondir la question de dépendance en température, nous avons tracé la courbe mobilité en fonction de la température. Les résultats présentés dans cette section nous renseignent sur les types de migrations pour les joints de grains étudiés.

4.6.1 Migration thermiquement activée

Les joints de grain thermiquement activés sont les joints de grain dont la mobilité augmente quand la température augmente. La mobilité pour ce type de joint de grain correspond à une loi d'Arrhenius : $M = M_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$. Ce type de migration concerne 23 joints de grain sur les 107 étudiés. Pour ces joints de grain, on peut calculer l'énergie d'activation ΔG qui correspond à la pente sous la courbe ($\ln(M)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$) comme la montre la figure 4.6.1 et le préfacteur M_0 . Les plans des joints de grain concernés par ce type de migration ainsi que leurs énergies d'activation sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Plan du JdG $\Sigma 7 < 111 >$	Énergie d'activation (meV)	Pré-facteur M_0
(-2 3 -1)	171.81	0.07
(-8 1 1)	43.42	41.99
(-5 0 -1)	41.69	38.19
(-6 -1 -5)	41.09	29.14
(-12 1 -1)	40.55	38.24
(-2 0 -1)	38.5	32.72
(-5 -3 -4)	37.8	12.02
(-1 0 -1)	35.56	37.07
(-6 1 -7)	31.35	43.49
(-4 -1 -7)	30.72	50.87
(-3 2 0)	11.01	168.56
(-3 -1 -2)	56.7	11.58
(-2 1 -5)	71.01	5.61
(-4 -1 -1)	91.86	3.90
(-4 5 -1)	60.36	14.58

TABLE 4.3 – joints de grain thermiquement activés et leurs énergie d'activation

La figure 4.6.1a, montre les joints de grain thermiquement activés par rapport aux autres joints de grain sur la projection stéréographique (les cercles rouges

représentent les joints de grain thermiquement activés et les cercles bleus les autres joints de grain). quant à la figure 4.6.1b, elle regroupe les courbes de la mobilité en fonction de l'inverse de la température pour tous les joints de grain thermiquement activés. Cette représentation permet d'accéder directement à l'énergie d'activation qui n'est autre que la pente de la courbe.

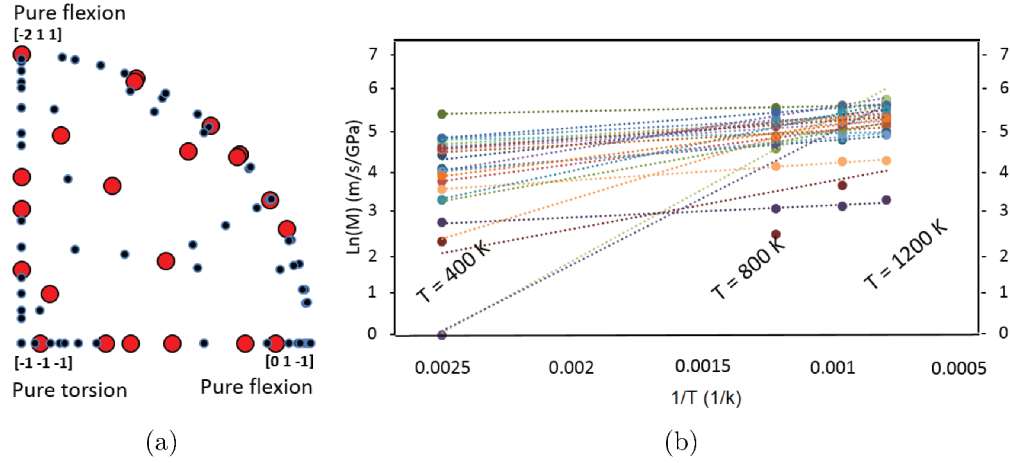


FIGURE 4.6.1 – Mobilité en fonction de la température pour les joints de grain thermiquement activés

Ces résultats montrent qu'au sein de la même famille de migration (thermiquement activée) le changement du plan du joint de grain a un impact sur la mobilité. Dans ce cas l'impact se répercute sur l'énergie d'activation qui varie d'un plan à l'autre et dont la variation dépasse un facteur de 10 pour certains joints de grain (plan (-3 2 0) dont $\Delta G = 11.01$ meV et le plan (-2 3 -1) avec un $\Delta G = 171.81$ meV). Une énergie d'activation grande signifie qu'il faut beaucoup d'énergie pour déplacer le joint de grain et vis versa.

Par rapport au nombre des joints de grain $\Sigma 7$ thermiquement activés qui reste petit, cela a été vu aussi par Homer [Homer et al., 2015]. Dans cette étude, la plupart des joints de grain $\Sigma 7$ étudiés avaient un comportement non thermiquement activé.

4.6.2 Migration athermique

Dans ce type de migration, la mobilité ne dépend pas de la température, donc $\frac{dM}{dT} = 0$. Dans le cadre de notre étude, ce comportement concerne 6 joints de grain.

Les plans de JdG concernés sont : $(-1 -1 -1)$, $(-2 7 -11)$, $(-7 5 -1)$, $(-4 -3 -5)$, $(-14 -11 -11)$ et $(-2 5 -3)$. Sur la projection stéréographique de la figure 4.6.2a, nous avons représenté ces plans par des cercles oranges. Les courbes sur la figure 4.6.2b montre l'aspect linéaire horizontal de la mobilité en fonction de la température.

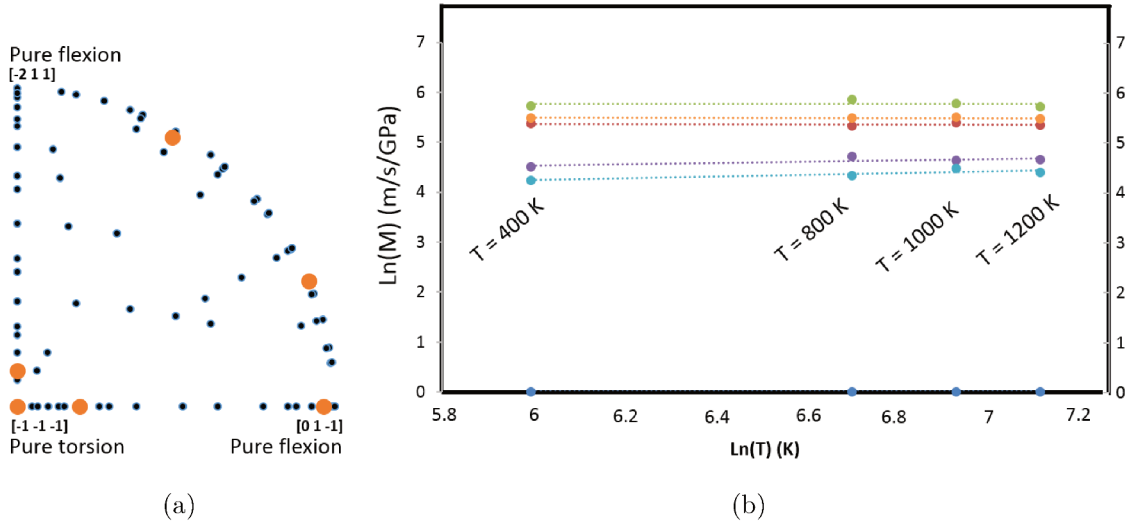


FIGURE 4.6.2 – Courbe et projection stéréographique pour la migration athermique

4.6.3 Migration antithermique

Ce comportement signifie que la mobilité décroît quand la température augmente. La mobilité dans ce cas est proportionnelle à la température par une loi du genre $M = M_0 T^{-n}$. Dans notre étude n sera 0 ce qui explique l'aspect linéaire des courbes. La migration antithermique concerne 5 joints de grain parmi les joints de grain étudiés. Les plans des joints de grain qui présentent ce comportement sont : $(-1 11 -13)$, $(-3 1 1)$, $(0 1 1)$, $(-1 1 0)$ et $(-1 2 -2)$. Ces plans sont représentés sur la projection stéréographique de la figure 4.6.3a par des grands cercles bleu clair (les cercles bleu foncé représentent le reste des joints de grain). Les courbes sur la figure 4.6.3 montrent le caractère décroissant linéaire de la mobilité en fonction de la température.

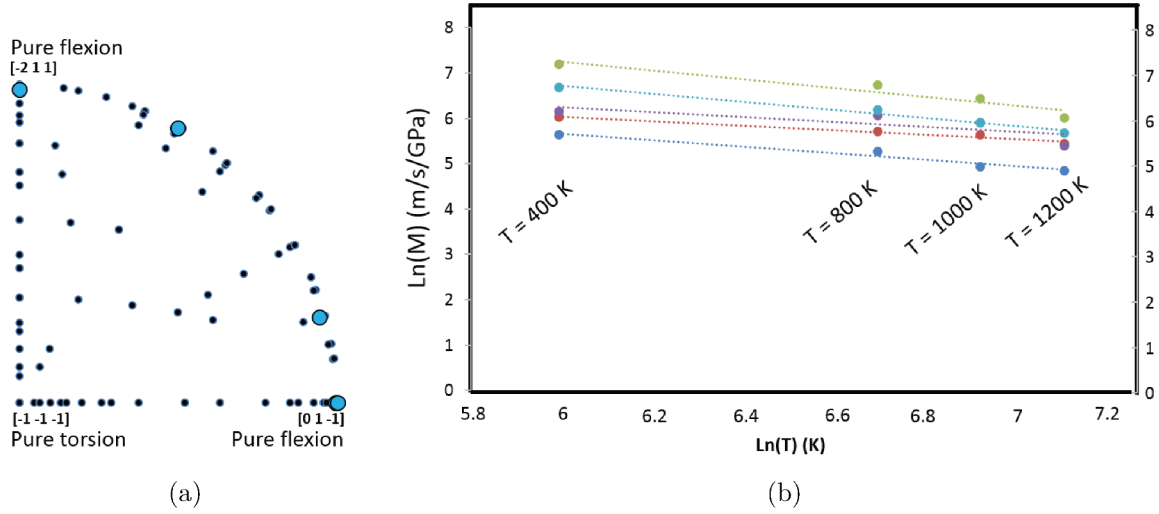


FIGURE 4.6.3 – Courbe et projection stéréographique pour la migration antithermique

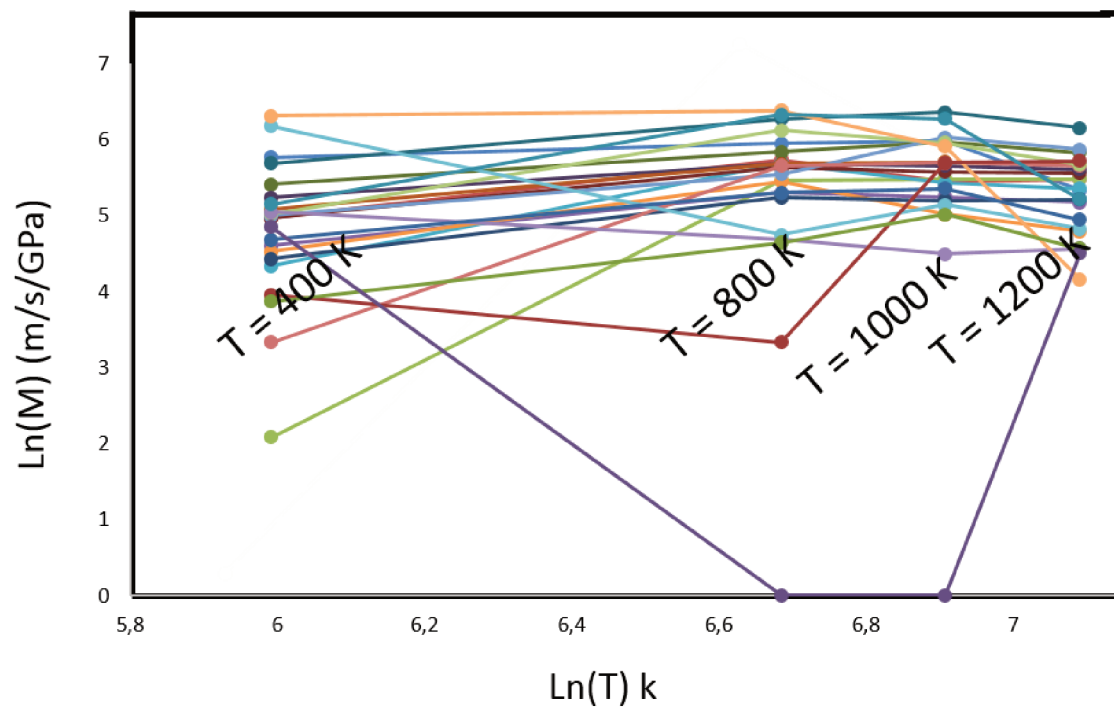
4.6.4 Autres types de migration

Pour les joints de grain restant, aucune tendance claire n'a pu être dégagée concernant l'influence de la température sur la mobilité (figure 4.6.4).

Des comportements de mobilité similaires ont été rapportés dans d'autres études [Homer et al., 2015, Kopetsky et al., 1978]. Une des explications possibles pour ce comportement est que le joint de grain change de structure avec la température ce qui impacte sa mobilité. En effet si le joint de grain adopte une structure différente en fonction de la température (en simulation cela revient au réarrangement des atomes du joint de grain pour minimiser leurs énergies) la mobilité sera impactée puisqu'elle est intimement liée à la structure du joint de grain. Une deuxième explication possible pour ce phénomène est que le mécanisme élémentaire de migration lui-même qui change avec la température. Une étude de la structure atomique pourra nous apporter plus d'informations.

4.7 Mécanismes élémentaires de migration

Les différentes dépendances de la migration des JdG étudiés en fonction de la température peuvent nous renseigner sur l'existence d'un mécanisme élémentaire à l'origine de la migration qui serait associée à une transition d'états séparés



(a)

FIGURE 4.6.4 – Autre types de migration

par une barrière d'énergie (comportement thermiquement activé), ou des comportements visqueux ou lié au phonons (antithermique). Toutefois la corrélation avec les mécanismes élémentaires s'arrête là. Il n'est pas possible de distinguer, à partir du comportement de la mobilité en fonction de la température, la migration par sauts atomiques non corrélés de la nucléation et propagation de disconnections [Sutton and Balluffi, 1995], car tous deux peuvent être thermiquement activés. La migration par disconnections est généralement associée à une barrière d'énergie, mais faire le raisonnement dans l'autre sens serait erroné. De plus, certains JdG ont pu changer de process pour la migration pour des températures plus élevées.

Sur l'ensemble de nos simulations, nous avons identifié 4 différents mécanismes de migration :

1. La migration par sauts atomiques non corrélés peut être thermiquement activée ou non.
2. La migration par mouvements atomiques corrélés associée à la nucléation et propagation de paires ou de boucles de disconnections ou marches, généralement considéré comme thermiquement activé.
3. Le glissement de dislocations intrinsèques, observé surtout pour les JdG de faible désorientation pour lesquelles les coeurs de dislocations sont séparés de quelques distances atomiques, peut être antithermique si le glissement se fait sans friction de réseau ni réactions.
4. Enfin, certains JdG et en particulier les mixtes forment des facettes souvent correspondantes à une orientation pure flexion. Ces facettes sont connectées bien évidemment par d'autres défauts. La migration se produit par l'avancée des facettes ou la propagation des défauts connectant les facettes. Il s'agit certainement d'un phénomène dynamique puisque les JdG de flexion sont généralement associés à des énergies plus hautes, mais une mobilité plutôt élevée.

La figure 5.6 montre les principaux mécanismes de migration observés durant cette étude pour les JdG simples. La plupart des JdG autour de $\langle 111 \rangle$ ont eu une migration par facette (figure 4.7.2). Un JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$ a présenté une migration par sauts atomiques non corrélés (figure 4.7.3).

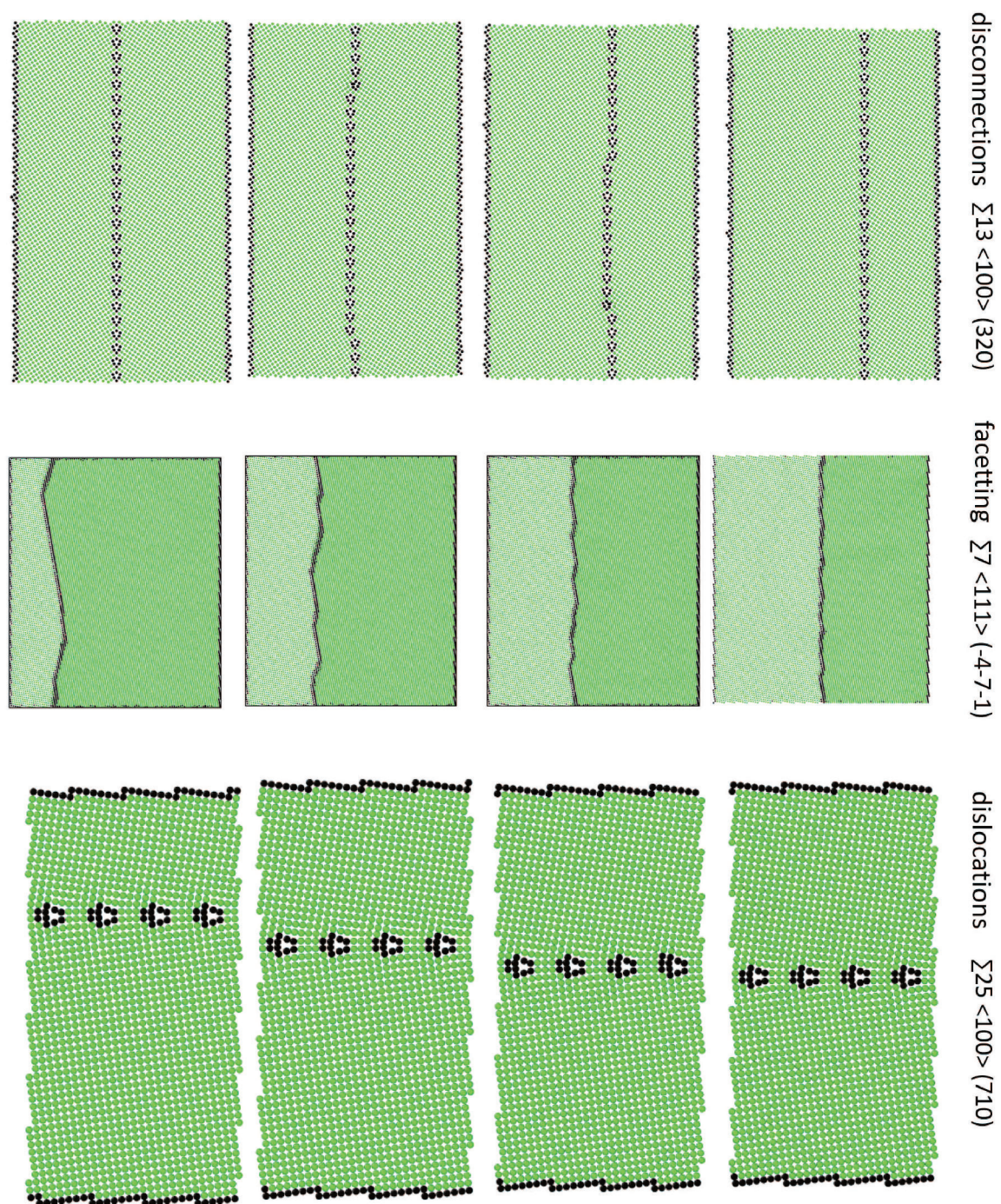
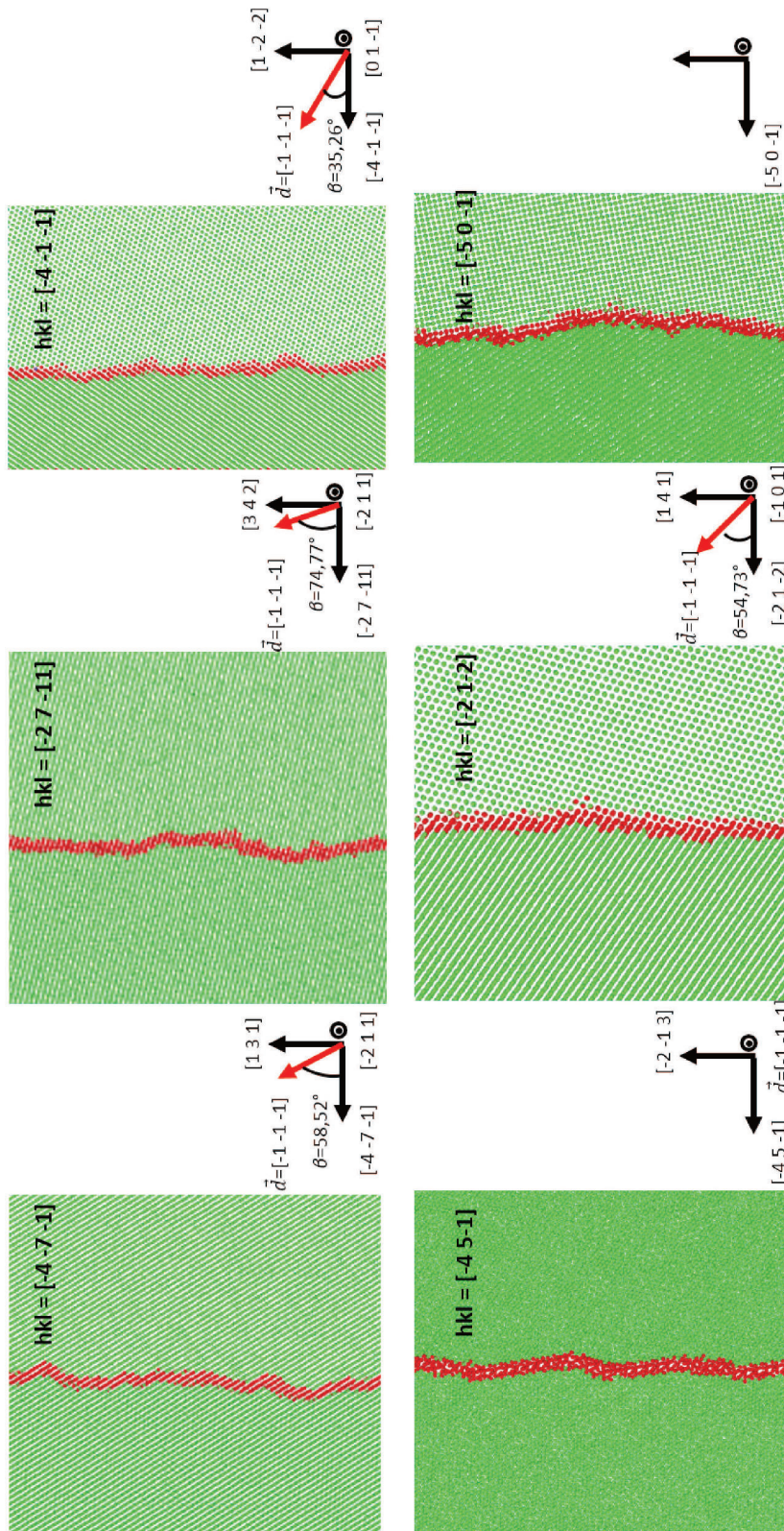


FIGURE 4.7.1 – Mécanismes de migration


 FIGURE 4.7.2 – Migration de quelques JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$ par formation de facettes

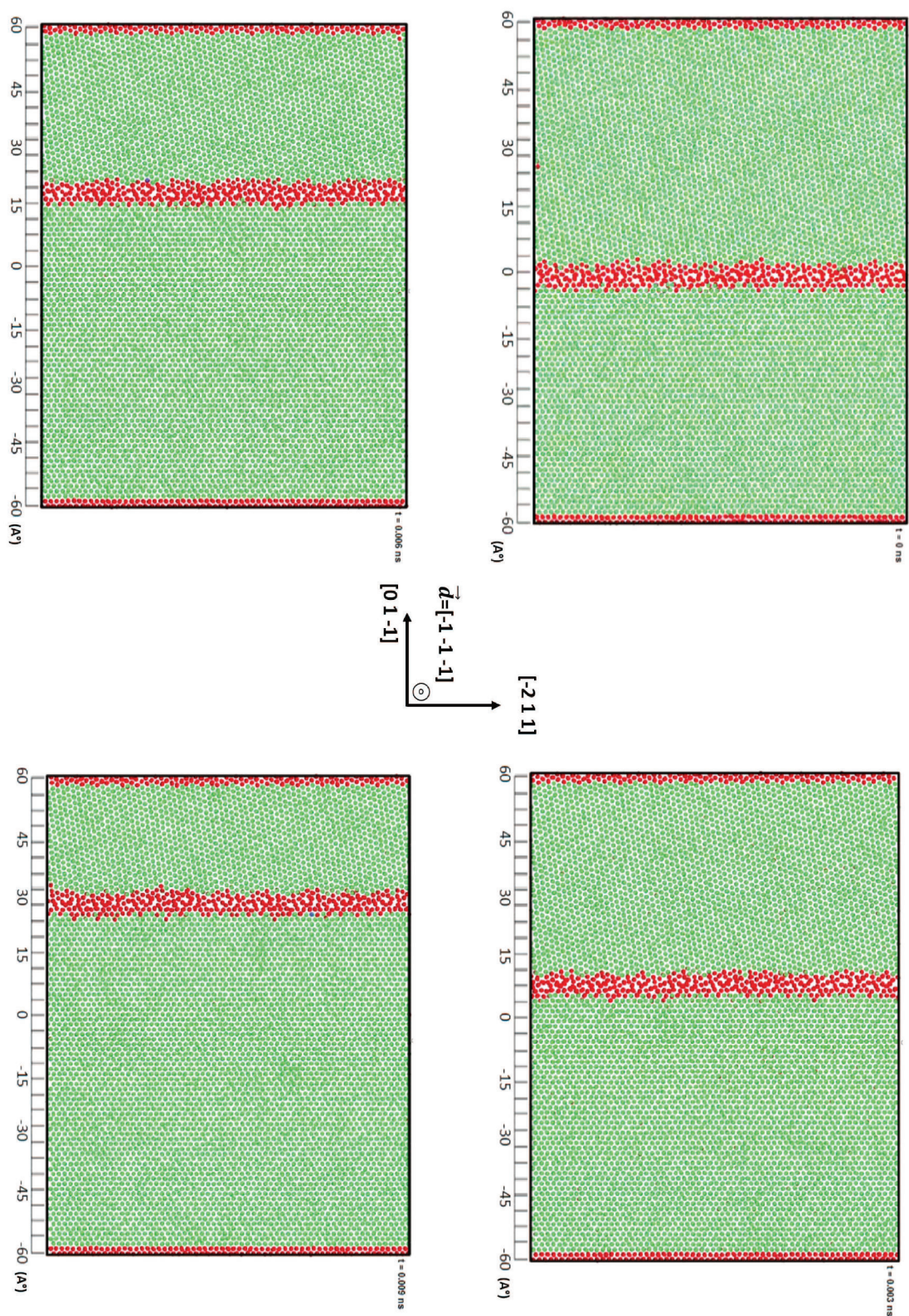


FIGURE 4.7.3 – Migration par saut atomique non corrélé d'un JdG $\Sigma 7$ autour de $\langle 111 \rangle$

Résumé

Dans ce chapitre, nous avons proposé une des premières études systématiques des propriétés statiques et dynamiques de JdG en fonction de l'angle de désorientation, mais surtout du plan du JdG. Notre étude porte sur plus de 200 JdG autour de $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, mais surtout autour de $\langle 111 \rangle$ qui par raison de symétrie cristalline est très présent dans les polycristaux CFC.

Nous avons d'abord montré l'importance de trouver le minimum d'énergie pour un JdG donné qui impacte l'énergie, la structure et potentiellement la mobilité des JdG considérée. Ensuite, nous avons déterminé l'énergie des JdG en fonction du caractère flexion-torsion des JdG. Les joints de torsion pure sont généralement associés à de plus basses énergies de JdG et une tendance générale est que l'énergie d'une famille de JdG (p. ex. $\Sigma 7$ avec 3 paramètres fixes) augmente avec la contribution du caractère de flexion. Cette observation est rendue possible en cartographiant l'énergie des JdG dans une projection cristallographique adaptée aux symétries cristallines du CSL considéré. Nous avons noté que cette tendance est en accord très qualitative avec les descriptions des JdG en termes de réseau de dislocations soit vis soit coin. Nos simulations sont en accord quantitatif avec les études précédentes sur le Ni [Olmsted et al., 2009a, Bulatov et al., 2014], ce qui valide notre outil de génération de JdG.

Ensuite, nous avons étudié la mobilité de ces JdG dans des simulations de bicristaux contenant des JdG et sous l'action d'une force synthétique constante. La corrélation entre mobilité et caractère du JdG est nettement moins claire, les JdG proches des JdG de torsion pure sont généralement très peu mobiles et ceux contenant une plus grande contribution de flexion sont plus mobiles. Les mobilités mesurées revêtent aussi des dépendances à la température variées allant de thermiquement activées, athermiques, antithermiques et certains n'ont pas de comportement monotone.

Enfin, les JdG étudiés migrent par trois mécanismes élémentaires aussi discutés dans la littérature : les mouvements atomiques décorrélés, la nucléation et propagation de paires ou boucles de disconnections, et le mouvement de dislocations. Pour certains JdG mixtes, nous avons observé la formation dynamique de facettes, notamment des facettes de flexion pure lors de la migration. Ces résultats sont en accord qualitatif (et quantitatif quand les systèmes étudiés sont les mêmes) avec des études récentes de DM sur le Ni [Homer, 2015, Olmsted et al., 2009b]. Ces résultats confirment l'importance de la structure atomique des JdG sur leurs propriétés statiques et dynamiques. Cela souligne aussi l'importance de pouvoir décrire la structure de JdG de manière universelle par d'autres paramètres que les paramètres macroscopiques qui finalement renseignent peu sur l'état du système.

Chapitre 5

Mécanismes élémentaires de migration

5.1	Introduction	120
5.2	Cinématique du joint de grain	121
5.2.1	Structure du joint de grain	121
5.2.2	Cinématique de la migration du joint de grain	125
5.3	Cinétique de la migration du joint de grain	126
5.3.1	Vitesse de migration des JdG simples	126
5.3.2	Chemin de minimum d'énergie simulé par NEB	129
5.3.3	Interprétation du MEP par la théorie élastique	135
5.3.4	Possibles effets 3D de la migration	139

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté l'énergie et la mobilité d'une large panel de joints de grain, ainsi que les modulation de leur comportement vis à vis de la température. Les variations de mobilité d'un joint de grain à un autre peut s'expliquer par une différence de mécanisme de migration. Pour cela, dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude des mécanismes élémentaires de migration pour certains joints de grain simples à fin de mieux comprendre ces mécanismes et passer à des joints de grain plus complexes.

Dans ce chapitre nous nous cherchons à faire une étude moins large en terme de JdG considéré (et donc moins réalistes) mais nous cherchons à être plus quantitative en caractérisant de manière complète la structure initiale et durant migration des JdG et de quantifier la migration observée. Pour cela nous considérons des joints de grain relativement simples pour des raisons pratiques, qui peuvent être décrits par moins d'atomes que comparé aux configurations complexe.

Le tableau 5.1 présente la liste des JdG simples que nous avons retenu pour ce chapitre. Cela concerne des JdG CSL symétriques de flexion pure et de torsion pure autours des axes $\langle 001 \rangle$ (plus simples) et $\langle 111 \rangle$. A noter que nous avons une symétrie plane pour un angle de désorientation de 45° et 30° pour les JdG de flexion pure autour de $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ respectivement.

Ces JdG seront d'abord analysés en terme de dislocations intrinsèques ce qui per-

Σ - value	$\theta(^{\circ})$	Axe	(hkl) flexion	(hkl) torsion
25	16.26	100	(710)	(100)
17	28.07	100	(140)	(100)
5	53.13	100	(120)	(100)
17	61.92	100	(530)	(100)
13	67.38	100	(320)	(100)
7	38.21	111	(321)	(111)

TABLE 5.1 – joints de grain simples pour étude de mécanismes de migration

met de rationaliser leur énergie et le travail mécanique nécessaire à nucléer une paire de disconnections par exemple. Ensuite, nous analyserons les défauts potentiels qui se forment lors de la migration (lorsqu'elle a lieu). Enfin ces paramètres cinématiques seront mis en regard de la dynamique de migration observée. Cette dernière sera étudiée plus quantitativement par la méthode de Nudge Elastic Band. Parmi les mécanismes auxquels nous allons nous intéresser, la migration par formation de marche ou de disconnection, le glissement des dislocations, ou encore

sauts atomiques non-correlés. Ce chapitre sera aussi l'occasion de tester et valider nos outils numériques pour analyser les JdG.

5.2 Cinématique du joint de grain

5.2.1 Structure du joint de grain

L'objectif de cette première section est de proposer une description des JdG en réseaux périodiques équivalents de dislocations. Cette description peut permettre de rationaliser l'énergie des JdG, définir si ces dislocations intrinsèques ont la possibilité de glisser dans la direction de migration, définir les liens entre disconnections potentiels et structure du JdG. Cette partie est aussi l'occasion de comparer avec les modèles classiques de la littérature décrivant les JdG comme réseaux de dislocations.

Les figures donnent les structures atomiques théoriques et relaxées des quelques joints de grain simples de flexion pure autour de $\langle 001 \rangle$. On peut noter, tout d'abord, l'importance de la relaxation atomique et de la recherche des minimums globaux par la différence entre les deux structures, et cela JdG par JdG. A noter aussi que les mêmes unités structurales « cerf volant » semble revenir sur tous ces joints de grain avec des distorsions et périodicités différentes. Les unités structurales ne semblent donc pas suffisante pour décrire la structure du JdG.

La routine décrite dans le chapitre III a été utilisée pour caractériser des joints

Σ	Angle	Axe	(hkl)	dislocation intrinsèque		
				$\vec{b}$	$\vec{l}$	d
25	16.26	100	710	$a[0\ 0\ 1]$	100	12.45
5	53.13	100	120	$\frac{a}{2}[1\ 1\ 0]$	100	4.05
17	61.92	100	530	$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 = a[1\ 1\ 0]$	100	10.25
13	67.38	100	320	$\frac{a}{26}[0\ 1\ 19]$	100	6.34

TABLE 5.2 – Caractérisation des joints de grain simples relaxés

de grain du tableau 5.1. Les résultats obtenus pour tous les joints de grain simples étudiés sont regroupés dans le tableau 5.2. Ce tableau renseigne pour chaque joint de grain le vecteur de burgers ($\vec{b}$), le vecteur ligne ($\vec{l}$) et la distance entre deux dislocations intrinsèques. Les vecteurs de Burgers mesurés sont généralement des réels exprimés dans la base de simulation, ils sont replacé dans la base d'un des 2 cristaux. Ils sont ensuite transformé en fraction rationnelle en divisant par le paramètre de maille a_0 et l'indice de coïncidence du joint de grain Σ . On note que

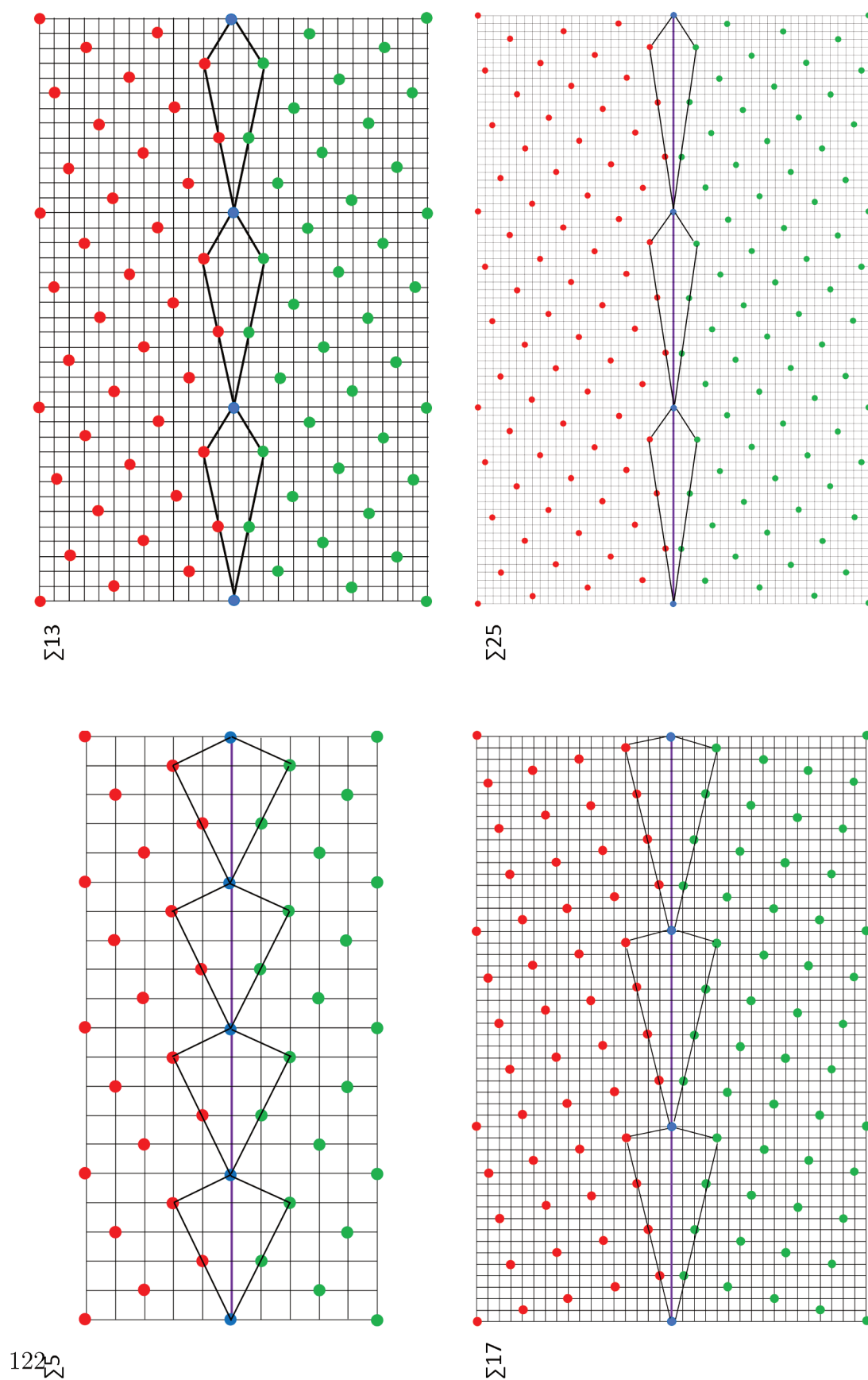


FIGURE 5.2.1 – Structures theoriques de quelques JdG étudiés

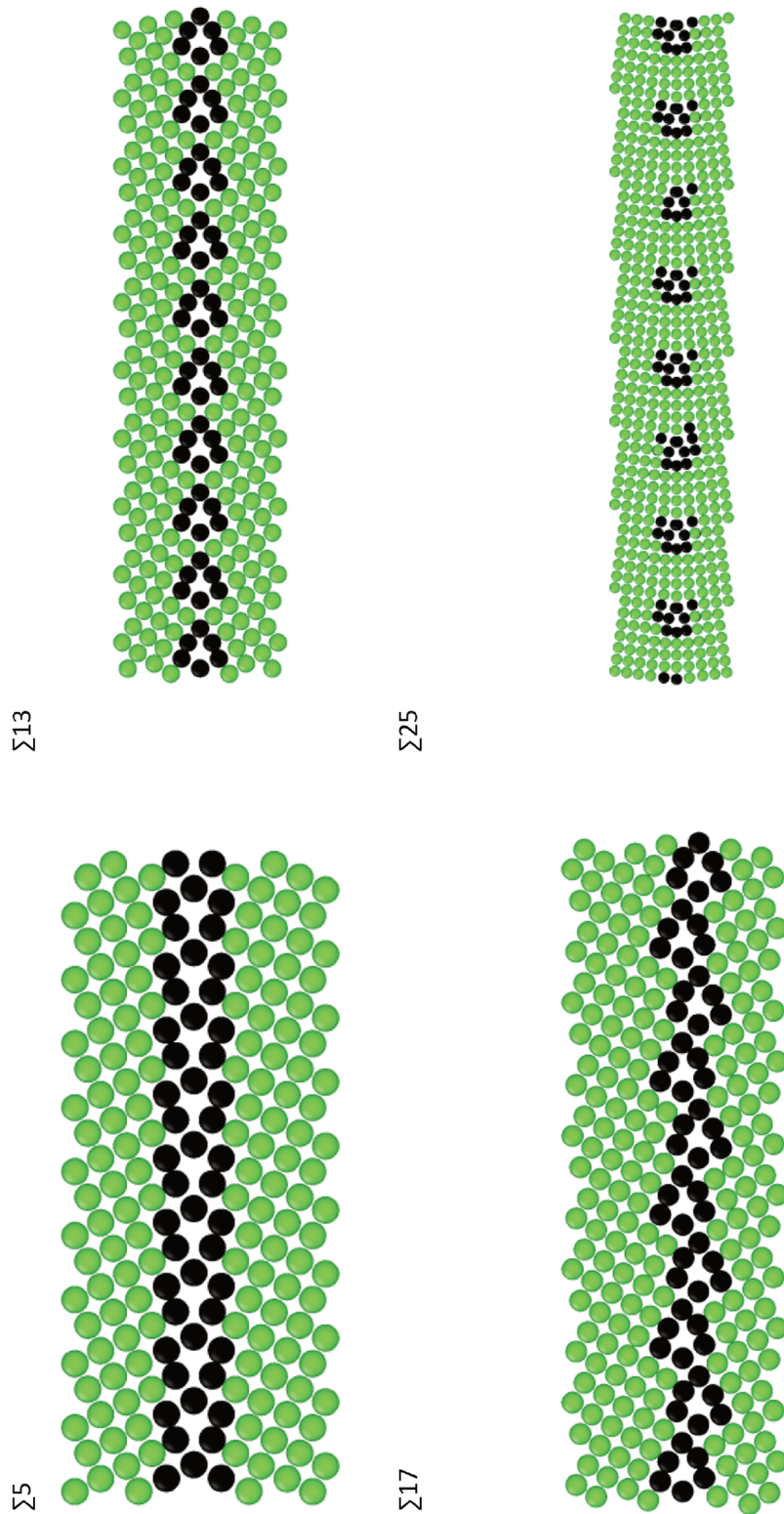


FIGURE 5.2.2 – Structures de quelques JdG simulées, relaxées recuit sous température et dont l'énergie est minimisée par gradient conjugué

pour ces JdG simples de flexion pure on ne trouve que des dislocations coins, dont l'espacement augmente avec l'angle de désorientation.

Quand la comparaison est possible, notre routine est en accord avec l'analyse DXA. On voit ici l'apport de notre routine en comparaison à [Stukowski, 2012], qui ne permet l'identification que de types de dislocations connues (des modifications des sources sont toutefois possibles). La caractérisation des joints de grain en termes des dislocations intrinsèques n'est pas toujours possible. En effet, Ovito ne relève pas de dislocations dans certains joints de grain dont les dislocations intrinsèques ont des cœurs très proches. Cela concerne tous les joints grain de forte désorientation (en tenant compte de la symétrie cristalline, cela veut dire qu'un joint de grain de 70° autour de $\langle 100 \rangle$ par symétrie cristalline aura la même structure qu'un joint de grain de 20° autour de $\langle 100 \rangle$ et par conséquent ne nous pouvons le considérer comme un joint de forte désorientation).

Il est à présent intéressant de comparer les résultats obtenus avec la prédiction de

Σ	Angle	Axe	(hkl)	dislocation intrinsèque		
				$\vec{b}$ dans macro	$\vec{l}$	d
25	16.26	100	710	autre	100	10.5
17	28.07	100	140	autre	100	7
5	53.13	100	120	-	-	-
17	61.92	100	530	$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$	100	6.25
13	67.38	100	320	$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$	100	6
19	13.17	111	$35\bar{2}$	$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$	100	18.61
7	38.21	111	321	-	-	-

TABLE 5.3 – Caractérisation des joints de grain simples relaxés par l'outil de visualisation OVITO

Frank-Bilby (F-B) (cf. Chapitre I) :

$$\sum \vec{b}_i = (\underline{A} \pm \underline{I}) \vec{K} \quad (5.2.1)$$

Où : $\underline{A}$ est la matrice de passage, $\underline{I}$ est la matrice identité, $\vec{K}$ est le vecteur distance séparant les dislocations intrinsèques et $\vec{b}_i$ est le vecteur de Burgers. Pour cette comparaison, on utilise $\underline{A}$ pour le JdG considéré et on reprend $\vec{K}$ identifié par notre routine. On compare alors les $\vec{b}$ prédit à ceux mesurés par notre outil automatisé. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.4. Les vecteurs de Burgers identifiés coïncident parfaitement avec les prédictions du modèle F-B lorsque nous utilisons les vecteurs $\vec{K}$ (et donc la périodicité) identifiés par atomistique.

Seul le JdG $\Sigma 17$ (530) est particulier dans le sens où l'on peut identifier deux « cœurs de dislocations » légèrement délocalisé (cf fig 5.2.2). Le modèle de F-B n'est respecté que pour la somme $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$, ces vecteurs de Burgers ne respectent pas individuellement le modèle de F-B. Malgré cela, le modèle de F-B qui est une représentation géométrique de la transformation du G1 en G2 en termes de dislocation est valable à petites échelles.

Ensuite, nous avons comparé les vecteurs de Burgers identifiés avec le modèle DSC de Bollmann (cf chapitre I) qui permet de lister toutes les translations élémentaires compatibles pour les deux cristaux. Ceci est donné en tableau 5.4. A nouveau, un très bon accord est obtenu sauf pour les vecteurs de Burgers individuels du JdG $\Sigma 17$ (530). Ceci est surprenant dans la mesure où ce modèle s'appuie sur le modèle bichromatique du JdG qui néglige les relaxations atomiques clairement présentes comme montré en figure 5.2.2.

Σ	Angle	Axe	(hkl)	$\vec{b}$ routine	$\vec{b}$ F-B	$\vec{b}$ DSC dans G1
25	16.26	100	710	$a[0\ 0\ 1]$	oui	oui
5	53.13	100	120	$\frac{a}{2}[0\ 1\ 1]$	oui	oui
17	61.92	100	530	$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 = a[1\ 1\ 0]$	oui pour $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 =$	oui pour $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 =$
13	67.38	100	320	$\frac{a}{26}[0\ 1\ 19]$	oui	oui

TABLE 5.4 – Comparaison entre les vecteurs de Burgers obtenus par notre outil et celui prédit par le modèle DSC de Bollmann, et le modèle de F-B

5.2.2 Cinématique de la migration du joint de grain

Le tableau 5.6 présente les différents mécanismes de migration observés pour la sélection de JdG considérée dans ce chapitre. Cela concerne une migration par nucléation et propagation de disconnections, ainsi que le mécanisme de glissement de dislocations pour les JdG avec des angles de désorientation plus faibles ($\Sigma 19$ autour de $\langle 111 \rangle$ et $\Sigma 25$ autour de $\langle 100 \rangle$ considérés comme sous joints). Aucun des JdG sélectionnés ici ne se déplace par sauts atomiques non corrélés. A noter aussi, que les JdG simples mixtes (torsion - flexion) étudiés dans ce chapitre, semblent former des facettes de plans correspondant aux plans de flexion pure. Les facettes se terminent par d'autres défauts, des dislocations ou éventuellement des disconnections. Il s'agit certainement d'un mécanisme de « faceting » dynamique dans la mesure où l'énergie des JdG de flexion pure est généralement supérieure à

celle des autres caractères (cf chapitre IV), alors que les JdG de torsion pure sont généralement immobiles.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons plus particulièrement au mécanisme de migration par nucleation et propagation de disconnection qui suscite depuis quelques années une attention particulière. Les disconnections pour chaque JdG correspondant, ont été caractérisées à partir de notre outil, en termes de vecteur de Burgers $\vec{b}$ et de hauteur de marche h dans le tableau 5.5.

On note que pour certains joints de grain étudiés dans ce chapitre, un effet ci-

Σ	Angle	Axe	(hkl)	Disconnection	
				$\vec{b}$	$h_{mesurée} (A^\circ)$
5	53.13	100	(120)	$\frac{a_0}{10} [2 \bar{1} 0]$	2
17	61.92	100	(530)	$\frac{a_0}{17} [3 \bar{5} 0]$	1.3
13	67.38	100	(320)	$\frac{a_0}{26} [2 \bar{3} 0]$	3

TABLE 5.5 – Caractéristiques des disconnections observées

saillement à été observé (cf figure 5.2.3). Le tableau 5.6 regroupe les joints de grain présentant un effet de cisaillement au cours de la migration. Ces joints de grain sont reperés par le signe O. A l'inverse, les joints de grain dont leur migration n'a pas présenté un effet de cisaillement sont reperés par le signe X.

5.3 Cinétique de la migration du joint de grain

Dans cette dernière partie, nous proposons une étude plus quantitative de la cinétique de migration de JdG simples par la technique de Nudge Elastic Band introduite au chapitre II. Puisque cette technique a besoin des configurations des états initial et final du système séparé par une barrière d'activation, nous présentons les simulations de MD qui ont permis d'obtenir ces états. Puis nous présentons les profils NEB pour ces JdG et enfin nous les comparerons avec des modèles de la littérature qui relient les barrières énergétiques par la théorie élastique des dislocations.

5.3.1 Vitesse de migration des JdG simples

En reprenant la méthodologie des chapitres II et IV, nous avons réalisé des simulations DM de la migration de ce nouveau jeu de JdG. Les paramètres de simulations sont résumé dans le tableau 5.7. A noter que nous avons parfois dû

	Σ	Angle	Axe	(hkl)	Mécanismes élémentaire	Effet de cisaillement
Pure Flexion	25	16.26	100	710	Glissement de dislocation	O
	17	28.07	100	140	-	O
	5	53.13	100	120	Disconnection	O
	17	61.92	100	530	Disconnection	O
	13	67.38	100	320	Disconnection	O
	7	38.21	111	321	Disconnection ?	X
	19	13.17	111	352	Glissement de dislocation	X
Mixte	25	16.26	100	431	facette + Disconnection	X
	13	22.62	100	151	facette + Disconnection	X
	5	36.87	100	311	facette + Disconnection	X

TABLE 5.6 – Mécanismes de migration observés pour les joints de grain simples et effet de cisaillement

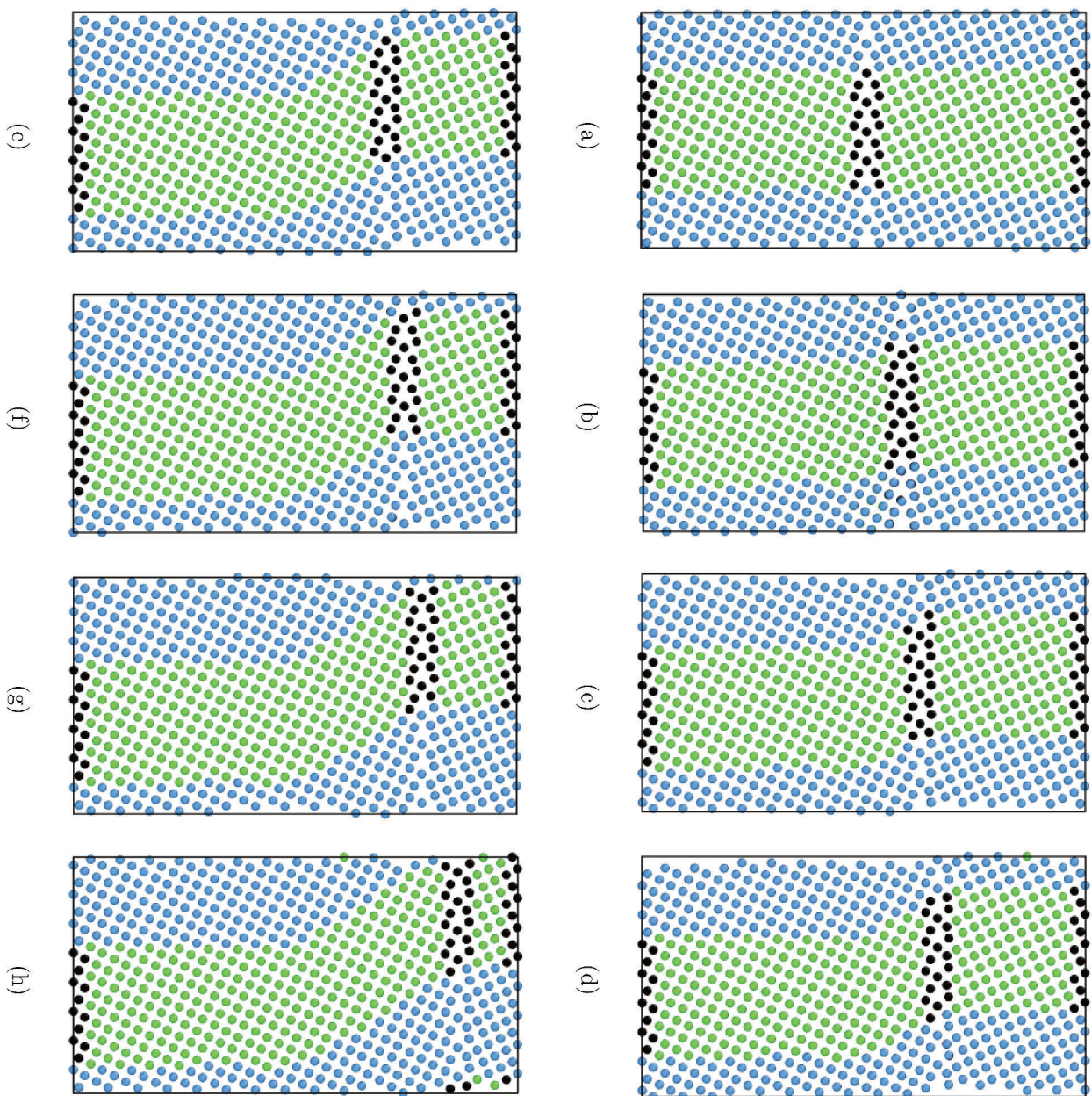


FIGURE 5.2.3 – Illustration de l'effet du cisaillement durant la migration du JdG $\Sigma 5$ (120) autour de $\langle 100 \rangle$

modifier les paramètres des simulations pour obtenir une migration de ces JdG dans un temps de simulation raisonnable.

Paramètres	Température	Pas (fs)	Force motrice (MPa)	ensemble thermodynamique
Valeur	800K	1	244 -854	NPT

TABLE 5.7 – Paramètres de simulation

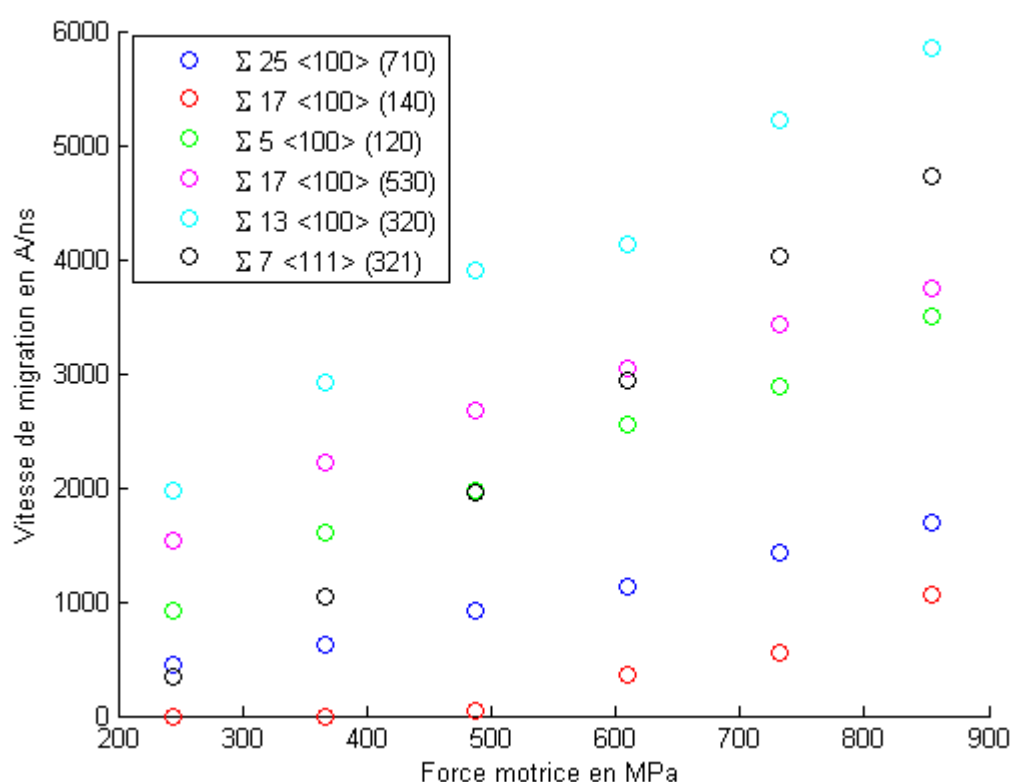


FIGURE 5.3.1 – Évolution de la vitesse en fonction de la force motrice

5.3.2 Chemin de minimum d'énergie simulé par NEB

Dans cette partie nous allons effectuer une mesure quantitative de l'énergie d'activation associée au mécanisme de migration impliquant des disconnections. Un des objectifs de cette mesure est de contourner le problème des événements

	Σ	Angle	Axe	(hkl)	Vitesse (Å/ns) à 800K					
					0.025 eV	0.0375 eV	0.05 eV	0.0625 eV	0.075 eV	0.0875 eV
Pure Flexion	25	16.26	100	710	451.032	617.484	921.426	1123.646	1434.215	1698.702
	17	28.07	100	140	0	0	49.187	353.339	549.214	1064.761
	5	53.13	100	120	923.880	1600.322	1965.664	2554.674	2878.462	3508.214
	17	61.92	100	530	1532.433	2221.084	2669.5	3050.426	3436.458	3749.479
	13	67.38	100	320	1967.610	2915.102	3904.311	4131.888	5223.265	5850.310
	7	38.21	111	321	348.192	1046.595	1960.984	2943.243	4030.482	4729.535

TABLE 5.8 – Vitesses des joints de grain simples à 800k pour différentes forces motrices

rares plus difficiles à capturer associés aux simulations dynamiques ce qui est le cas des simulations du chapitre 4. Le deuxième objectif est d'établir un lien direct entre la thermodynamique, le mécanisme de migration par disconnection et éventuellement un modèle prédictif par la suite.

Nous avons procédé à une étude de la sensibilité des paramètres de la NEB, en particulier, le nombre de points sur la trajectoire (répliques), k_{spring} , et les critères de convergence en énergie et en force, et la taille des boites de simulation. Le tableau 5.9 donne le résultat de cette étude.

Un des JdG ayant une migration par disconnection est le $\Sigma 13$ (320) autour de

Paramètres	Nombre d'atomes	Nombre de répliques	Convergence en énergie	Convergence en force
Valeur	3200 - 10000	80	10^{-8} eV	10^{-8} eV/Angstrom

TABLE 5.9 – Paramètres de la NEB

$\langle 100 \rangle$. Le MEP (Minimum Energy Path) par unité de surface présente 7 minimas locaux correspondant aux états métastables intermédiaires, références des lettres (c) à (g) sur la figure 5.3.2 et deux épaules correspondant aux états instables références (b) et (h). Les états (a) et (i) sont respectivement les configurations initiale et finale. Les configurations atomiques correspondant à tous ces états sont reportées à la figure 5.3.2. La boîte de simulation contient 8 unités structurales.

La configuration c présente deux unités structurales qui se sont déplacées vers le haut au niveau de la position finale du joint de grain. Une paire de marche(s), que nous avons identifié précédemment comme des disconnections, est donc générée de l'état (a) à (c). De l'état (c) à (d) les disconnections se propagent, la distance entre les deux marches est élargie par une troisième unité structurale décalée vers le haut. La distance entre les marches augmente le long du MEP : chaque minimum local du MEP correspond à un nombre entier des unités structurales qui ont été décalées vers le haut. Ce processus se termine par la migration complète du joint de grain pour $RC = 0$ à $RC = 1$ (état final). La barrière d'énergie associée à la propagation est finalement faible comparée à l'énergie pour former et séparer la paire de disconnections.

Les états (b) et (j) sont instables alors qu'ils présentent une unité structurale qui a été déplacée. Les interactions élastiques entre les disconnections sont très fortes du fait de la très courte distance entre les disconnections et déstabilisent donc ces états.

L'analyse structurale ci-dessus montre que la migration des joints de grains se produit par la formation et le mouvement dans des directions opposées de deux disconnections opposées.

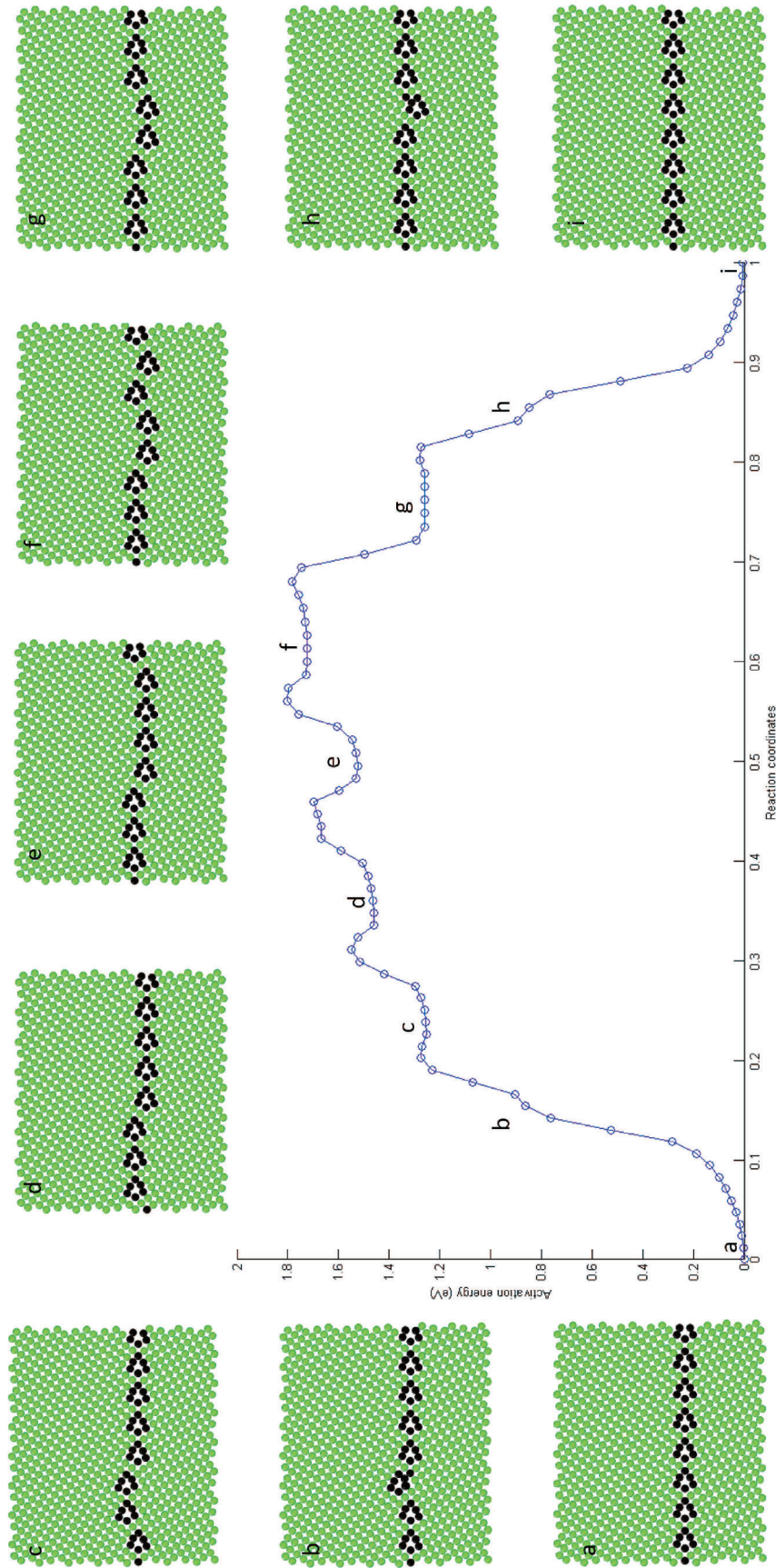
L'allure générale de la NEB obtenue ici est similaire à celle obtenue par Rajabzadeh et al. [Rajabzadeh et al., 2013] dans le cas de la migration du JdG $\Sigma 13$ sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. Toutefois, une différence existe étant donnée les états initiaux et finaux de nos simulations qui sont identiques entre elles. En effet, la force motrice synthétique n'est pas associée à une énergie de déformation élastique du bicristal comme sous cisaillement.

La même analyse peut être également effectuée pour le joint de grain $\Sigma 5 \langle 100 \rangle (120)$. Le MEP obtenu a la même allure que celui du JdG $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$. Le MEP dans ce cas, présente 9 minima locaux correspondant aux états métastables intermédiaires, références des lettres (d) à (h) sur la figure 5.3.3 et quatre états instables références (b), (c), (i) et (j). Les états (a) et (k) sont respectivement les configurations initiale et finale. Les configurations atomiques correspondant à tous ces états sont reportées à la figure 5.3.3. La boîte de simulation contient 15 unités structurales.

Comme pour le JdG $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$, le MEP montre par exemple à la configuration (b) déplacement vers le haut de 3 unités structurales. Nous avons donc la génération d'une paire de marche qui se propagera le long du MEP jusqu'à migration complète du JdG. Toutefois, une différence entre le JdG $\Sigma 5 \langle 100 \rangle (120)$ et le JdG $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$ est à relever. En effet, le profile NEB du JdG $\Sigma 5 \langle 100 \rangle (120)$ présente plus d'états instables et les états métastables sont moins identifiables.

Le $\Sigma 17 \langle 100 \rangle (530)$ a une structure un peu différente des autres JdG, comme noté plus haut, avec des unités structurales décalées selon la normale au plan, qui peut être interprétée comme des cœurs de dislocations décalés ou des paires de disconnexions déjà formées. Il s'agit d'une structure de plus basse énergie que celle comportant des unités structurales « kite » alignées selon le plan du JdG (voir figure 5.3.4).

Au cours de la migration, l'examen des configurations le long du MEP pour le joint de grain $\Sigma 17 \langle 100 \rangle (530)$ montre un processus de migration similaire à celui du joint de grain $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$ et du JdG $\Sigma 5 \langle 100 \rangle (120)$, à l'exception du fait qu'une unité structurale sur deux se déplace et change de rôle, ce qui entraîne un nombre plus faible d'états métastables et confirme que des disconnexions sont déjà présentes sur le JdG. De plus, et comme les unités structurales sont décalées dans le cas du joint de grain $\Sigma 17$, le MEP correspond seulement au déplacement des unités structurales basses. Dans la figure 5.3.5 ces unités structurales sont notées α , β , γ et δ . Le déplacement de ces unités vers le haut entraîne une migration du joint de grain vers l'état final où RC=1.



de grain

FIGURE 5.3.2 – Chemin d'énergie minimum (MEP) pour le joint de grain $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$

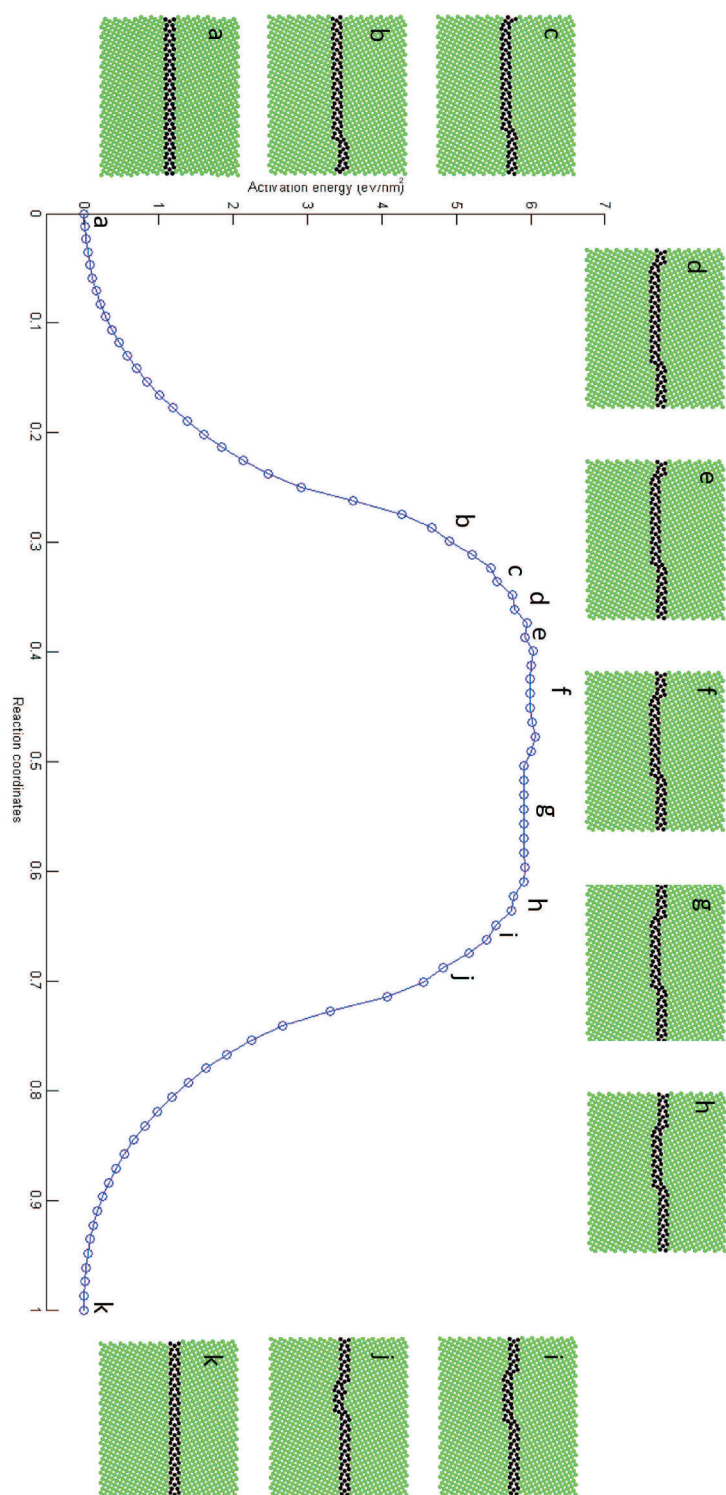
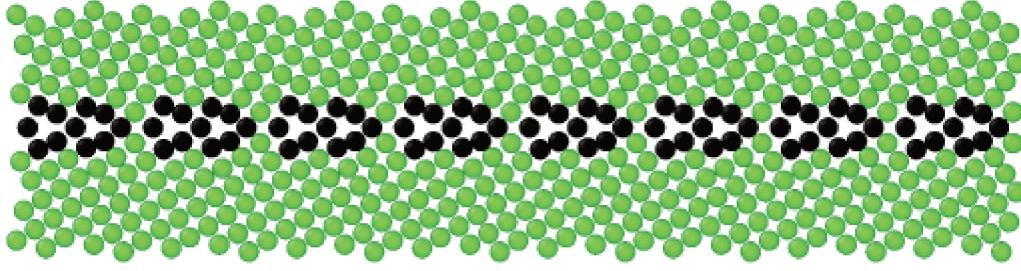


FIGURE 5.3.3 – Chemin d'énergie minimum (MEP) pour le joint de grain $\Sigma 5 < 100 > (120)$


 FIGURE 5.3.4 – Structure du JdG $\Sigma 17<100>$ (530) avec des US alignées

5.3.3 Interprétation du MEP par la théorie élastique

Comme présentés ci dessus, les joints de grain $\Sigma 13 <100>$ (320), $\Sigma 5 <100>$ (120) et $\Sigma 17<100>$ (530) forment des disconnections. Les courbes MEP obtenues par NEB sont interprétées dans le cadre de la théorie de l'élasticité. Ce modèle fait le lien entre l'énergie de formation des disconnections et le travail mécanique d'interaction entre les deux disconnections ce qui permet de reproduire l'allure des courbes MEP de certains joints CSL.

L'excès d'énergie E , dû à la présence de deux disconnections parallèles opposées séparées par une distance a dans la boîte de simulation, s'écrit [Khater et al., 2012, Han et al., 2018, Rajabzadeh et al., 2013] :

$$E(a) = 2E_{\text{formation}}(r_c) + 2E_{\text{coeur}} + E_{\text{interaction}}(a, r_c) + E_{\text{contrainte}}(a) \quad (5.3.1)$$

Il s'agit d'une énergie par unité de longueur de disconnection.. $E_{\text{formation}}(r_c)$ est l'énergie de formation de disconnection, avec r_c le rayon de cœur de la disconnection, $E_{\text{interaction}}(a, r_c)$ l'énergie d'interaction élastique entre les disconnections et enfin $E_{\text{contrainte}}(a)$ le travail mécaniques des forces internes lors du mouvement de disconnection en l'absence d'interactions de disconnection.

Nos simulations NEB sont réalisées sans contrainte. Par conséquent, le terme $E_{\text{contrainte}}(a)$ n'est pas présent. De plus, il est difficile de séparer l'énergie associée aux cœurs des disconnections de l'énergie d'interaction. L'équation 5.3.1 s'écrit alors :

$$E(a) = 2E_{\text{formation}}(r_c) + E_{\text{interaction}}(a, r_c) \quad (5.3.2)$$

L'énergie de formation de disconnection ou de marche $E_{\text{formation}}(r_c) = \Gamma_s |h|$. Γ_s est l'énergie excédentaire par unité de surface due à l'introduction de la marche. Cette énergie peut être estimée approximativement comme étant [Han et al., 2018,

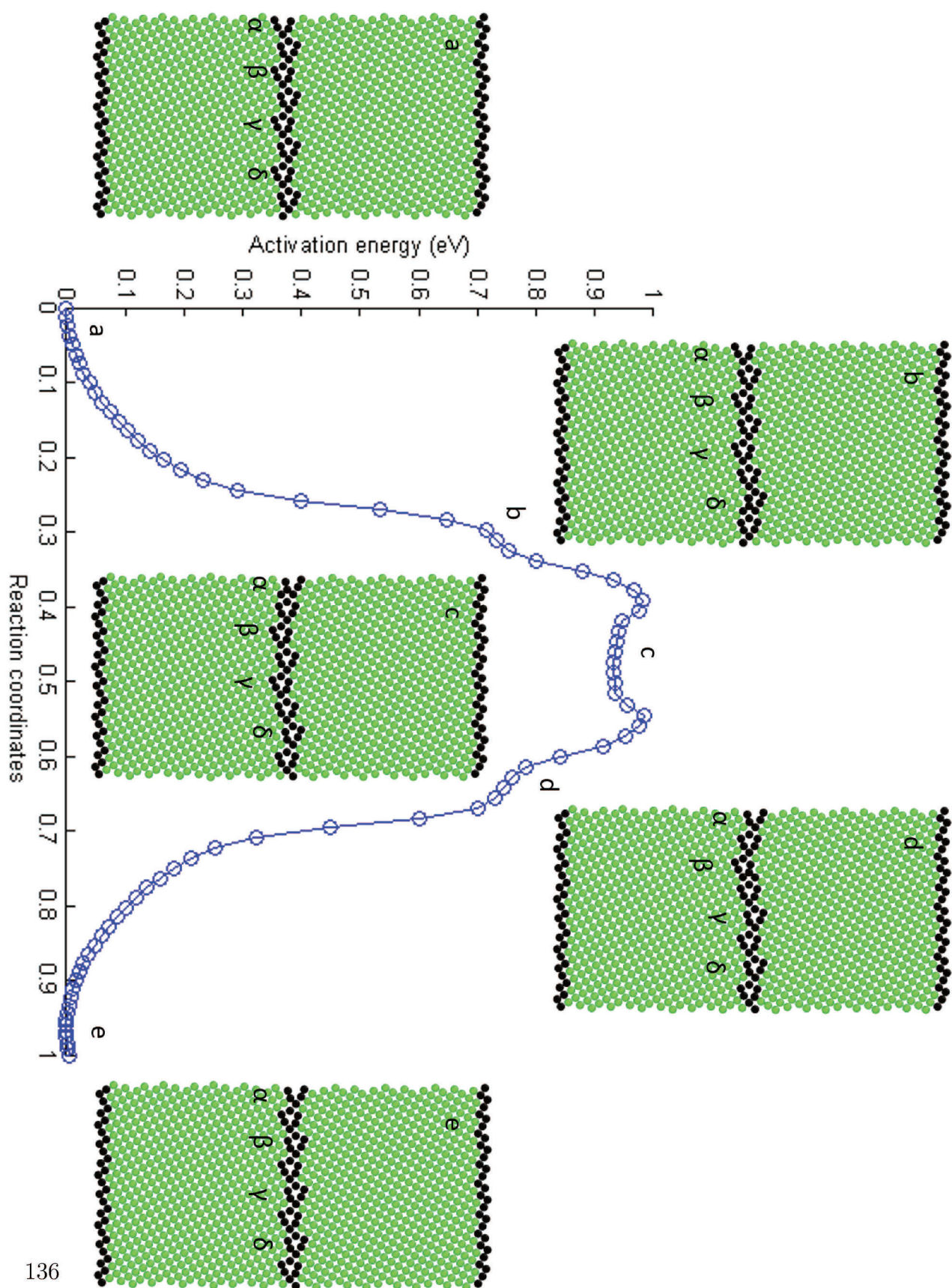


FIGURE 5.3.5 – Chemin d'énergie minimum (MEP) pour le joint de grain $\Sigma 17 <100>$ (530)

King and Smith, 1980] :

$$\Gamma_s = \frac{\gamma_s - \gamma \cos(\theta_s)}{\sin(\theta_s)} \quad (5.3.3)$$

Où γ est l'énergie d'interface du JdG à l'état de référence (supposé sans disconnexions), γ_s est l'énergie d'interface du JdG constituant la marche, et θ_s est l'angle d'inclinaison entre le plan du JdG sans la marche et le plan de la marche (voir figure 5.3.6).

Dans une simulation avec une marche il est difficile de distinguer l'énergie associée

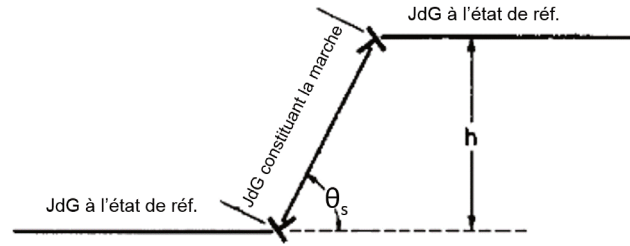


FIGURE 5.3.6 – Schéma d'une marche

au de la marche de l'énergie d'interaction des paires de disconnection. Ceci complique la mesure exacte du terme Γ_s . Nous pouvons imaginer faire des simulations de JdG dont le plan correspond au plan de la marche. Toutefois, il peut exister des effets de bord.

L'énergie d'interaction élastique, $E_{interaction}(a, r_c)$, comprend l'interaction $E_{interaction}^{boite}(a, r_c)$ entre les disconnexions de la boîte de simulation et leur interaction $E_{interaction}^{image}(a, r_c)$ entre les disconnexions des boîtes d'image dues aux conditions aux limites périodiques dans la direction y :

$$E_{interaction}(a, r_c) = E_{interaction}^{boite}(a, r_c) + E_{interaction}^{image}(a, r_c) \quad (5.3.4)$$

La figure 5.3.7 montre une représentation schématique des disconnexions dans la boîte de simulation $n = 0$ et les boîtes images $n = \pm 1$.

L'interaction élastique de deux disconnexions caractérisées par $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ séparés par la distance a dans un milieu infini sans contrainte externe (ou contrainte), $E_{interaction}^{boite}(a, r_c)$, s'exprime [Hirth and Lothe, 1992] :

$$E_{interaction}^{boite}(a, r_c) = \frac{\mu \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2}{2\pi(1 - \nu)} \ln\left(\frac{a}{r_c}\right) \quad (5.3.5)$$

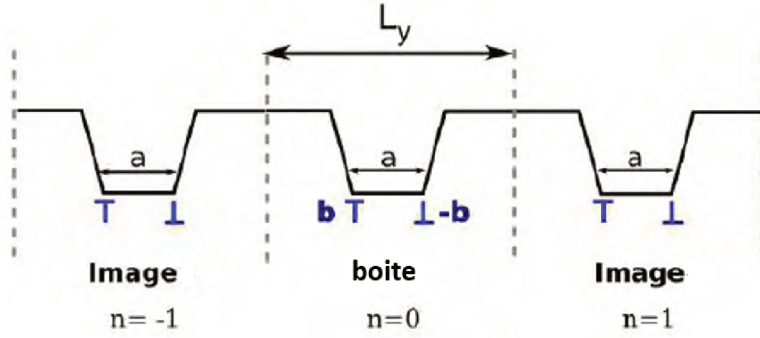


FIGURE 5.3.7 – Représentation schématique de deux disconnections opposées [thèse de Rajabzadeh]

avec ν et μ le coefficient de Poisson et le module de cisaillement, respectivement.

Cette équation est basée sur la théorie singulière des dislocations pour un matériau isotrope, élastique, linéaire et infini.

Pour déterminer $E_{interaction}^{image}(a, r_c)$, les énergies d'interaction de chaque disconnection de la boîte de simulation avec chacune des boîtes images sont additionnées. Les énergies d'interaction entre deux disconnections appartenant à des boîtes différentes contribuent pour moitié à l'énergie de chacune de ces boîtes.

Selon la figure 5.3.7, $E_{interaction}^{image}(a, r_c)$ est donc donné par :

$$\begin{aligned} E_{interaction}^{image}(a, r_c) &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\mu b_1^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{(nL_y - a)(nL_y + a)}{n^2 L_y^2} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n=-1}^{-\infty} \frac{\mu b_1^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{(|n|L_y - a)(|n|L_y + a)}{|n|^2 L_y^2} \right) \\ &= \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\mu b_1^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left(1 - \frac{a^2}{n^2 L_y^2} \right) \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

Cette somme peut poser des problèmes liés à la convergence conditionnelle des séries [Caillard and Martin, 2003]. [Rajabzadeh et al., 2013] se sont basé sur [Gradshteyn et al., 2007] et ont ramené cette série à :

$$E_{interaction}^{image}(a, r_c) = \frac{\mu b_1^2}{2\pi(1-\nu)} \left(\ln \left(\sin \left(\frac{\pi a}{L_y} \right) \right) - \ln \left(\frac{\pi a}{L_y} \right) \right) \quad (5.3.7)$$

En sommant les $E_{interaction}^{boite}(a, r_c)$ et $E_{interaction}^{image}(a, r_c)$ le total des interactions élastiques des disconnections dans la boîte devient :

$$E_{interaction}(a, r_c) = \frac{\mu b_1^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left[\frac{L_y}{\pi r_c} \sin \left(\frac{\pi a}{L_y} \right) \right] \quad (5.3.8)$$

Enfin, l'énergie excédentaire de deux disconnections séparées par une distance a , $E(a)$ devient :

$$E(a) = 2E_{formation}(r_c) + \frac{\mu b_1^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left[\frac{L_y}{\pi r_c} \sin \left(\frac{\pi a}{L_y} \right) \right] \quad (5.3.9)$$

L'équation 5.3.9 s'applique uniquement aux configurations métastables le long du MEP. Puisque le MEP est tracé en fonction des coordonnées de réaction sur la figure 5.3.2 et que l'équation d'énergie excédentaire 5.3.9 est donnée en fonction de la distance a entre les disconnections qui varie linéairement avec RC : $a = L_y RC$. Les distances a entre les disconnections sont mesurées pour chaque configuration métastable le long du MEP et sont tracées en fonction des coordonnées de la réaction (RC). Dans ce modèle, seul le terme Γ_s est difficile à calculer ce qui fait qu'il est le seul paramètre ajusté. l'énergie associée à la propagation des disconnections est négligée ici.

Nous appliquons cette théorie aux trois JdG présentant des disconnections. Pour le $\Sigma 13 <100>$ (320), ce modèle est comparé dans la figure 5.3.8 avec le profil MEP obtenu par la NEB. Le vecteur de Burgers est $\frac{a_0}{26}[2\bar{3}0]$ et les μ et ν sont respectivement 82.GPa et 0.276 pour le Ni. Le profil MEP suit bien le modèle sur une bonne partie de la trajectoire. La grande partie de la barrière énergétique provient d'interactions entre disconnections et 0.225 eV provient de la formation des disconnections. Comme présenté précédemment, le terme Γ_s est difficile à calculer ce qui fait qu'il est le seul paramètre ajusté.

Le vecteur de Burgers pour le JdG $\Sigma 5 <100>$ (120) est $\frac{a_0}{10}[2\bar{1}0]$. La grande partie de la barrière énergétique provient d'interactions entre disconnections et 0.05 eV provient de la formation des disconnections. La figure 5.3.9 compare le modèle de théorie élastique au profil NEB du JdG $\Sigma 5 <100>$ (120).

Dans le cas du joints de grain $\Sigma 17 <100>$ (530), le modèle de théorie élastique n'a pas su reproduire l'allure du MEP. En effet, la courbe obtenue par théorie élastique a un maximum plus élevé que la courbe obtenue par NEB. Une des explications possibles serait le vecteur de Burgers utilisé dans le modèle de la théorie élastique. Comme présenté précédemment dans l'équation 5.3.9, un des paramètres du modèle est le vecteur de Burgers de la disconnection qui est $\frac{a_0}{34}[3\bar{5}0]$ pour le joint de grain $\Sigma 17 <100>$ (530). L'énergie d'interaction prédite en utilisant ce vecteur est de 1.085 eV/nm., soit 3 fois plus que la valeur obtenue dans le cas du JdG $\Sigma 13 <100>$ (320).

5.3.4 Possibles effets 3D de la migration

Pour finir, l'outil d'analyse permet d'identifier des effets tridimensionnelles liés aux dislocations qui n'ont pas été discutés jusque là. Par exemple, la figure 5.3.10

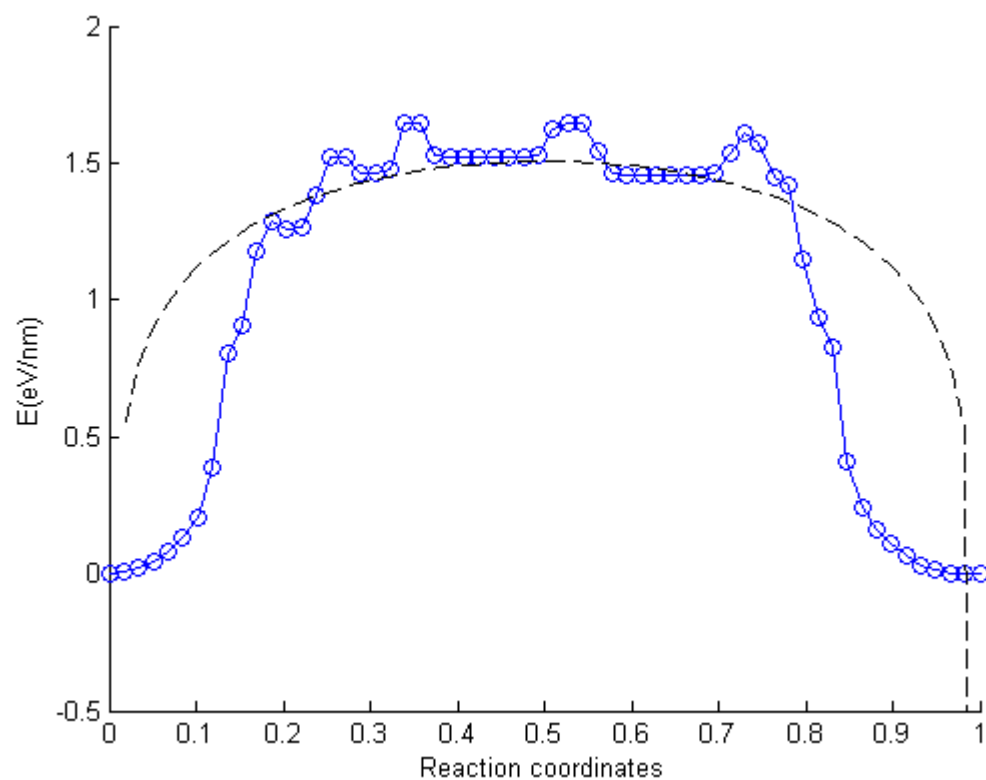


FIGURE 5.3.8 – Chemin d'énergie minimum -MEP- par unité de longueur de disconnection en fonction de RC pour $\Sigma 13$ et variation de l'énergie (ligne discontinue) selon la théorie de l'élasticité

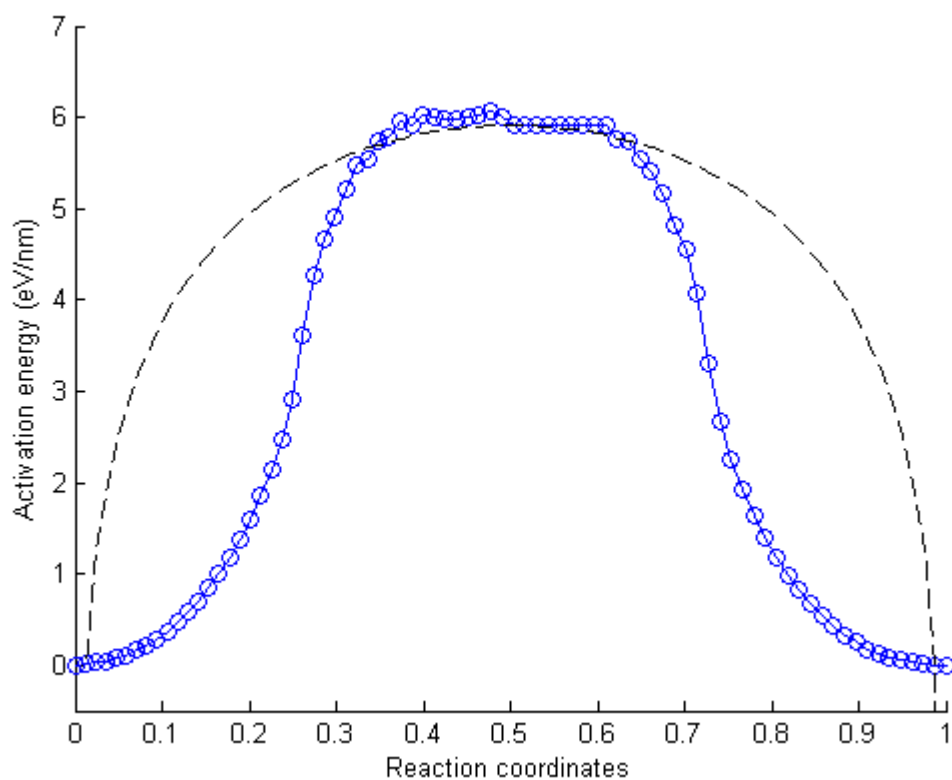


FIGURE 5.3.9 – Chemin d'énergie minimum -MEP- par unité de longueur de disconnection en fonction de RC pour $\Sigma 13$ et variation de l'énergie (ligne discontinue) selon la théorie de l'élasticité

montre le procédé de migration d'un JdG $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$ à 800K. Un maillage de la surface est proposé pour souligner la topologie lors de la cinématique de la migration de ce JdG. Les dislocations intrinsèques coins sont représentées en rouge sur la figure.

La migration se produit par nucléation de boucles fermées de disconnexions. Suivant l'orientation de la disconnection, le vecteur de Burgers est différent, suggérant que plusieurs mode de disconnection sont actifs simultanément. Ensuite, on note que les vecteurs de Burgers des dislocations et des disconnexions respectent la loi de Burgers au points d'intersection triples et quadruples.

Enfin, ces mécanismes 3D de migrations sont quelque part assez différents de la vision « quasi 2D » que nous avons adopté pour quantifier les barrières d'énergie associées aux paires de disconnexions infinies. Toutefois, la prise en compte de ces effets reste délicate à l'heure actuelle.

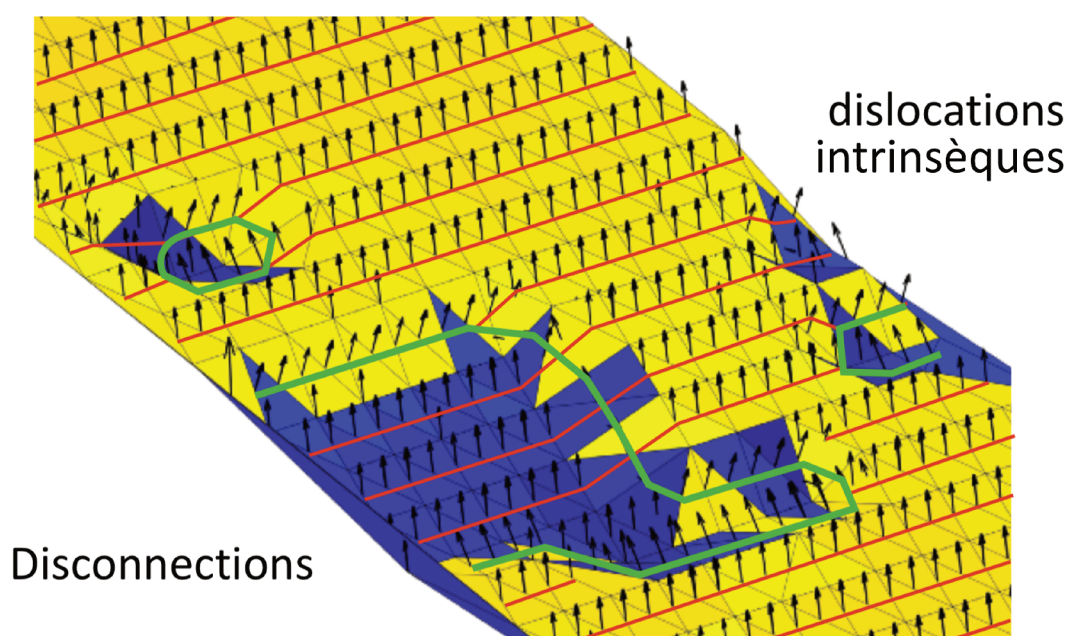


FIGURE 5.3.10 – Effet 3D de la disconnection dans le JdG $\Sigma 13 \langle 100 \rangle (320)$

Résumé

Ce chapitre regroupe les résultats de caractérisation de la structure de quelques JdG simples étudiés à l'aide des outils numériques développés et présentés dans le chapitre III.

1. Nous avons caractérisé des structures simples relaxées en termes de dislocations intrinsèques et nous avons comparé nos résultats aux modèles de la littérature, notamment avec le modèle de Frank et Bilby ainsi que le modèle DSC de Bollmann. La comparaison a montré un très bon accord.
2. Ensuite, nous avons identifié quelques défauts dans les structures, formés au cours de la migration. Ce travail nous a permis d'identifier des mécanismes potentiels de migration.
3. Puis nous avons quantifier par méthode NEB le chemin de minimum énergie (MEP) et la barrière énergétique nécessaire à la migration. Cela concerne les JdG présentant une migration par disconnections. Une interprétation par la théorie élastique a été effectuée. La méthode de la théorie élastique a su reproduire l'allure du profil NEB sur une bonne partie pour les JdG $\Sigma 13$ $\langle 100 \rangle$ (320) et $\Sigma 5$ $\langle 100 \rangle$ (120). Toutefois, ce modèle n'a pas fonctionné pour le JdG $\Sigma 17$ $\langle 100 \rangle$ (530) ayant une structure un peu particulière.

Conclusion et perspectives

Ce manuscrit de thèse regroupe les résultats de l'étude de la migration des joints de grain dans le Ni par la dynamique moléculaire (DM). Dans ce contexte, l'étude de la migration des JdG par DM est tout à fait pertinente dans la mesure où ces simulations atomistiques permettent de prendre en compte le lien complexe entre la structure atomique des JdG et les propriétés statiques ou dynamiques observées. La DM permet aussi de maîtriser la géométrie, et les conditions de migration (température, force motrice) ce qui est difficile par d'autres approches expérimentales ou numériques. Aussi, l'analyse de la littérature montre qu'il y a peu d'étude systématique de l'impact du plan du JdG sur les propriétés des JdG ce qui représente 2 des 5 paramètres macroscopiques caractérisant la géométrie des JdG.

Dans les résultats de cette étude, nous distinguons trois familles de résultats. La première famille concerne les outils numériques développés. Ces outils constituent la base de cette étude puisqu'ils nous ont permis de générer les quelques centaines de JdG étudiés et là, nous parlons de l'outil de génération des configurations arbitraires. Les outils de post-traitement nous ont permis de traduire nos simulations en résultats quantifiables, comme l'outil de déduction de la vitesse de migration à partir de l'identification de la position du JdG le long de la simulation. Enfin, nous avons développé une approche pour décrire les JdG en termes de défauts intrinsèques et de disconnections de manière automatique à partir d'une configuration atomistique issue de DM. Cet outil permettra de caractériser et comprendre la relation entre structure atomique et propriétés statiques ou dynamiques des JdG et aussi offre un lien naturel avec les modélisations des échelles mésoscopiques ou macroscopiques.

La deuxième famille concerne les résultats de l'étude systématique des propriétés statiques et dynamiques de JdG en fonction de l'angle de désorientation, mais sur-

tout du plan du JdG. Nous rappelons que cette étude a porté sur plus de 200 JdG autour de $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, mais surtout autour de $\langle 111 \rangle$ qui par raison de symétrie cristalline est très présent dans les polycristaux CFC. Le premier résultat dans cette partie est de montrer l'importance de trouver le minimum d'énergie pour un JdG donné qui impacte l'énergie, la structure et potentiellement la mobilité des JdG considérée. Ensuite, nous avons déterminé l'énergie des JdG en fonction du caractère flexion-torsion des JdG. Après, nous avons étudié la mobilité de ces JdG dans des simulations de bicristaux contenant des JdG et sous l'action d'une force synthétique constante. La corrélation entre mobilité et caractère du JdG est nettement moins claire, les JdG proches des JdG de torsion pure sont généralement très peu mobiles et ceux contenant une plus grande contribution de flexion sont plus mobiles. Les mobilités mesurées revêtent aussi des dépendances à la température variées allant de thermiquement activées, athermiques, antithermiques et certains n'ont pas de comportement monotone. Les résultats de cette partie ont montré que les JdG étudiés migrent par trois mécanismes élémentaires aussi discutés dans la littérature : les mouvements atomiques décorrélés, la nucléation et propagation de paires ou boucles de disconnections, et le mouvement de dislocations. Pour certains JdG mixtes, nous avons observé la formation dynamique de facettes, notamment des facettes de flexion pure lors de la migration. Ces résultats sont en accord qualitatif (et quantitatif quand les systèmes étudiés sont les mêmes) avec des études récentes de DM sur le Ni [Homer, 2015, Olmsted et al., 2009b]. Ces résultats confirment l'importance de la structure atomique des JdG sur leurs propriétés statiques et dynamiques. Cela souligne aussi l'importance de pouvoir décrire la structure de JdG de manière universelle par d'autres paramètres que les paramètres macroscopiques qui finalement renseignent peu sur l'état du système.

La dernière famille regroupe les résultats de caractérisation de la structure de quelques JdG simples étudiés à l'aide des outils numériques développés et présentés dans le chapitre III. Dans cette partie, nous avons caractérisé des structures simples relaxées en termes de dislocations intrinsèques et nous avons comparé nos résultats aux modèles de la littérature, notamment avec le modèle de Frank et Bilby ainsi que le modèle DSC de Bollmann. La comparaison a montré un très bon accord. Ensuite, nous avons identifié quelques défauts dans les structures, formés au cours de la migration. Ce travail nous a permis d'identifier des mécanismes potentiels de migration. Puis nous avons quantifié par méthode NEB le chemin de minimum énergie (MEP) et la barrière énergétique nécessaire à la migration. Cela concerne les JdG présentant une migration par disconnections. Une interprétation par la théorie élastique a été effectuée. La méthode de la théorie élastique a su reproduire l'allure du profil NEB sur une bonne partie pour les JdG $\Sigma 13 \langle 100 \rangle$ (320) et $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$ (120). Toutefois, ce modèle n'a pas fonctionné pour le JdG $\Sigma 17 \langle 100 \rangle$ (530) ayant une structure un peu particulière.

Une poursuite naturelle de cette étude est d'étendre l'analyse des structures des JdG à des configurations complexes, notamment celles étudiées au chapitre IV. En effet, maintenant que nous nous sommes assuré que nos outils fonctionnent pour des géométries parfaites, nous envisageons d'explorer aussi des axes moins symétriques. Une étude des JdG mixtes (torsion - flexion), asymétriques est envisagée. Le but est de démontrer que la structure des JdG mixtes n'est d'autres qu'une combinaison des structures simples. Comme présenté dans cette étude, les JdG, simples en tout cas, sont constitués de dislocations intrinsèques plus aux moins espacées. Les JdG de flexion pure sont constitué d'un réseau 1D de dislocations intrinsèques alors que les JdG de torsion pure sont constitué d'un réseau 2D (cela a été observé pour le JdG $\Sigma 25$ autour de $\langle 100 \rangle$). Une combinaison des deux caractères (flexion - torsion) signifie également une combinaison des structures. Le problème est traduit alors en une interaction entre un réseau 1D et un réseau 2D.

En ce qui concerne les disconnections, nous allons compléter les études quantitatives (NEB) des mécanismes, pour des JdG autour de $\langle 001 \rangle$, mais aussi autour de $\langle 111 \rangle$. Puis, nous allons étudier les différents modes de disconnections (en changeant l'axe de cisaillement). Enfin, nous chercherons le lien reliant la hauteur de marche des modes de disconnections et la structure du coeur en termes de dislocations. Des NEB sur des JdG mixtes simples et une NEB avec des boucles de disconnections peuvent être ajouté à l'étude. Bien entendu, la NEB que nous avons utilisée aujourd'hui est 1D puisqu'on obtient l'énergie en fonction des coordonnées de réaction. La NEB pour les boucles de disconnections sera 2D parce que nous allons considérer la propagation de la disconnection dans toute la surface du JDG. Cela nous fournira une description plus réalistes des barrières d'énergie et mécanismes liés à la migration.

Un lien avec des échelles supérieures, notamment les échelles mésoscopiques, est également envisagé pour la suite de cette étude. En effet, la méthode de champ de phase utilise des arguments thermodynamiques et cinétiques pour décrire l'évolution d'une microstructure, arguments fournis à la fois par la DM et par la DDD. La dynamique des dislocations (DDD) qui permet de simuler les microstructures de dislocations nous permettra de calculer l'énergie stockée des dislocations correspondantes à $\frac{1}{2} \iiint \sigma : \varepsilon dV$ et comparer la formule classique de la littérature $\alpha \mu b^2 \Delta \rho$. Les résultats de l'énergie stockée plus les énergies des différents JdG avec leurs caractéristiques géométriques serviront à alimenter la méthode de champ de phase. En effet, la dynamique moléculaire nous a renseigné sur les énergies des JdG ce qui nous permet de calculer la force motrice P provenant de la courbure et $E_{stockée}$ provenant de la DDD nous permet d'estimer la force motrice issue d'une densité de dislocation (après une déformation plastique). Ces informations introduites dans un modèle champ de phase nous permettra de prédire l'évolution d'un polycristal 2D soumis à une contrainte mécanique et thermique. Les simulations

mésoscopiques pourront enfin être comparées à des essais menés sur des multicristaux, les simulations reprenant la géométrie de l'échantillon expérimental.

MD simulation of migration of grain boundaries in polycrystalline materials

Abstract

Recent innovations in materials rely heavily on the addition and control of interfaces. This is true for massive crystalline materials that are essential for structural applications, but also for functional materials, micro-objects, or nanostructured materials. Among these interfaces are the grain boundaries (GBs) which are defined as the boundary delimiting two grains with different crystallographic orientations. Grain boundaries strongly contribute to the macroscopic properties of materials. The work done is a contribution to the study of the behavior of GBs during thermomechanical treatments inducing their mobility. We are talking about migration. Indeed, during a thermomechanical loading, grain boundaries (GB) generally migrate through polycrystalline samples. Despite an extensive literature on the subject, understanding the collective behavior of dislocations and GB remains partial, at least on the macroscopic scale. This is due, firstly, to the fact that several driving forces are active simultaneously during the experiments on polycrystals: (i) the surface tension of a curved boundary (ii) the differential elastic energy for elastically anisotropic materials, and finally (iii) the coupling between plasticity and migration. On the other hand, the mobility of such interfaces is closely related to their atomic structure.

Simulations of GBs migration by Molecular dynamics, under the action of a synthetic driving force, are carried out. A wide variety of GBs, represented by nickel bicrystals, is studied. GB mobility is first discussed for various GB planes and temperatures. Through this study, three characteristics with respect to temperature were observed: thermally activated character, athermic character, and antithermal character. To these characters is added other behaviors varying with the temperature.

The simulations also allowed the identification of some elementary migration mechanisms for basic GBs. GBs with step migration or disconnection migration

were studied by the Nudged Elastic Band method. This method allowed determining the path of minimum energy (MEP) during the migration. The evolution of the grain boundary during its migration shows the nucleation and the displacement of the steps, identified as disconnections.

Résumé

Les innovations récentes concernant les matériaux reposent beaucoup sur l'ajout et le contrôle d'interfaces. Cela est vrai pour les matériaux cristallins massifs incontournables pour les applications type structure, mais aussi pour les matériaux fonctionnels, micro-objets, ou les matériaux nanostructurés. Parmi ces interfaces il y a les joints de grains (JdGs) qui sont définis comme la frontière délimitant deux grains dont les orientations cristallographiques sont différentes. Les joints de grains contribuent fortement aux propriétés macroscopiques des matériaux. Le travail réalisé est une contribution à l'étude du comportement des joints lors de traitements thermomécaniques induisant leur mobilité. On parle de migration. En effet, Pour certains chargements thermo-mécaniques, les joints de grains (JdG) migrent dans les polycristaux métalliques. Malgré une littérature abondante sur le sujet, la compréhension du comportement collectif des dislocations et des JdG reste partielle au moins à l'échelle macroscopique. Ceci est dû, d'une part, au fait que plusieurs forces motrices sont actives simultanément dans les expériences sur polycristaux : (i) la tension de surface d'un joint courbé (ii) le différentiel d'énergie élastique pour les matériaux anisotrope élastiquement et (iii) enfin, la dernière force motrice est l'origine du couplage plasticité-migration. D'autre part, la mobilité des interfaces est intimement liée à leur structure atomique. Le présent travail se propose d'étudier théoriquement par simulation atomistique la migration en lien avec la structure des JdG.

Des simulations de migration de JdG par dynamique Moléculaire, sous l'action d'une force motrice synthétique, sont réalisées. Une large variété de JdG, représentée par des bicristaux de Nickel, est étudiée. La mobilité des JdG est discutée en particulier pour différents plans du JdG et températures. A travers cette étude, trois caractères vis-à-vis de la température ont été observés : caractère thermoactif, caractère athermique, et caractère antithermique. A ces caractères s'ajoute

autres comportements variant avec la température. Les simulations ont permis aussi l'identification de quelques mécanismes élémentaires de migration pour des JdG simples. Les JdG présentant une migration par formation de marche ou de disconnections ont été étudiés par la suite par la méthode Nudged Elastic Band. Cette méthode a permis de déterminer le chemin de minimum énergie lors de la migration. L'évolution du joint de grains lors de sa migration montre la nucléation et le déplacement des marches, identifiées comme des disconnections.

Annexes

« Repose-toi d'avoir bien fait,
et laisse les autres dire de toi
ce qu'ils veulent. »

(Pythagore)

Annexe A

Réseau -O

Dans cette partie nous allons présenter le concept de base, les grandes idées, avec quelques formules et quelques exemples. Il y a deux idées de base derrière la théorie du réseau -O :

1. considérons un réseau de cristal et que nous le transformons arbitrairement. Cela signifie que nous pouvons non seulement le faire pivoter dans une orientation arbitraire par rapport au cristal I, mais aussi le déformer en l'étirant, en le compressant et en le cisailant. Le réseau cristallin II généré de cette manière à partir d'un simple réseau cubique I pourrait donc même être un réseau triclinique arbitrairement orienté.
2. Cherchons maintenant les points de coïncidence entre le réseau I et le réseau II. Mais sans se limiter pas la recherche de points de réseau coïncidents, mais étendons le concept de coïncidence à tous les «points d'équivalence» dans deux réseaux unitaires qui se superposent. Les points d'équivalence deviennent clairs dans l'illustration.

Les points dans le réseau I et le réseau II sont dits équivalents, si leurs vecteurs spatiaux sont identiques (toujours dans leur système de coordonnées de réseau respectif).

Regardons l'exemple illustré fig. A.1. Le réseau I est déformé en le tournant d'abord puis en étirant suivant l'axe x_1 , cela produit un réseau II. Un point arbitraire dans la maille élémentaire du réseau I est décrit par un vecteur $\vec{r}(I)$ qui se

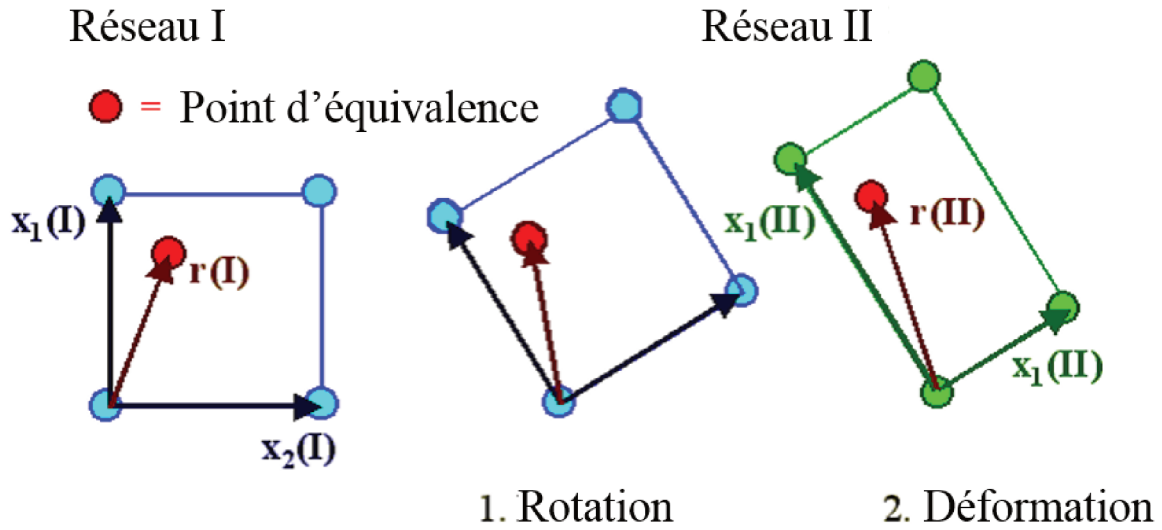


FIGURE A.1 – réseau 0 1

transforme en un vecteur $\vec{r}(II)$ par la transformation appliquée. Le point atteint dans la maille unitaire du réseau II par $\vec{r}(II)$ est alors un point d'équivalence à celui du cristal I. Nous notons l'existence de plusieurs points d'équivalence.

Tout point $\vec{r}(II)$ dans le réseau II appartenant à l'ensemble tel que défini ci-dessus peut être décrit dans le système de coordonnées du réseau II (défini par les vecteurs unitaires $\vec{x}_1(II)$ et $\vec{x}_2(II)$) par :

$$\vec{r}(II) = \vec{r}(II) + \vec{T}(II) \quad (A.0.1)$$

Avec $\vec{T}(II)$ = tout vecteur de translation du réseau II, ou

$$\vec{T}(II) = n \cdot \vec{x}_1(II) + m \cdot \vec{x}_2(II) \quad (A.0.2)$$

Et $n, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Tous ces points sont par définition des points d'équivalence à l'ensemble de points correspondant dans le réseau I donné par

$$\vec{r}(I) = \vec{r}(I) + \vec{T}(I) \quad (A.0.3)$$

Désignons l'ensemble de tous les points d'équivalence définis ci-dessus dans le réseau I par C1 et l'ensemble correspondant dans le réseau II par C2 et, pour plus de clarté, tous les vecteurs pointant vers les points d'équivalence des ensembles respectifs par $\vec{r}(C1)$ et $\vec{r}(C2)$. Si nous regardons maintenant un certain point

d'équivalence dans le réseau II, il provient toujours du réseau I par la transformation générale comme montré dans la figure A.2

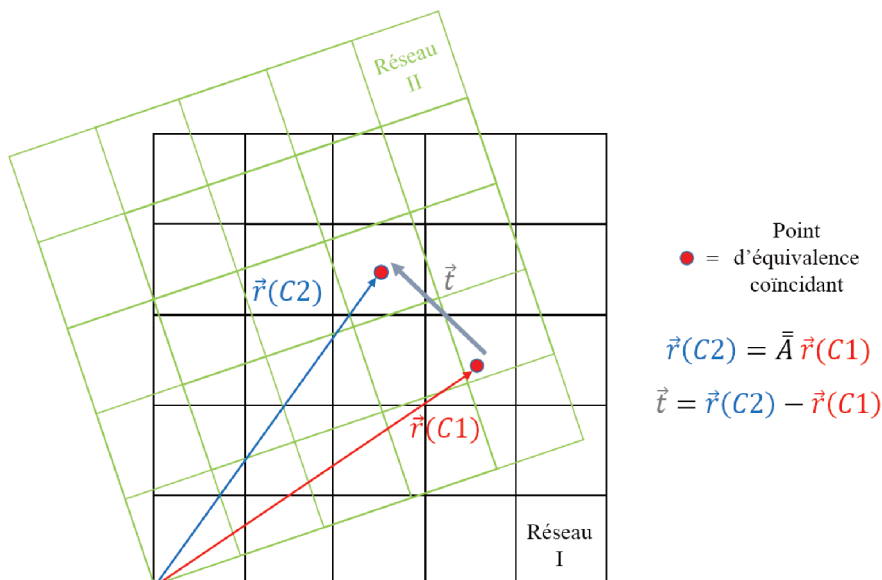


FIGURE A.2 – reseau-0 2

Le réseau vert a été obtenu à partir du du réseau noir par une transformation qui est dans ce cas par une simple rotation. Le point rouge avec le vecteur rouge pointant vers lui est un point arbitraire dans le réseau I (pour faciliter la reconnaissance au centre d'une maille I du réseau). Après la transformation, c'est maintenant le point rouge au sommet des flèches bleue et grise du réseau II. Il est encore au centre d'une cellule en réseau II, mais pour la transformation particulière montrée, il est maintenant également au centre d'une cellule en réseau I : il y a alors une coïncidence de points d'équivalence.

Une formulation mathématique précise qui nous donne les conditions sous lesquelles coïncident les points d'équivalence sera de considérer que pour les points d'équivalence coïncidents, le vecteur bleu dans le réseau II peut être obtenu de deux façons :

- Par l'équation de transformation du vecteur rouge correspondant du réseau I (valable pour tous les points d'équivalence)
- Puisque le point de coïncidence appartient aux deux réseau à la fois, par ajouter un vecteur de traduction du réseau I au vecteur rouge. Ceci est représenté symboliquement sur l'image.

Dans les formules, nous pouvons écrire pour tout vecteur du réseau II pointant vers un point équivalent de l'ensemble C2 :

$$\vec{r}(C2) = \underline{\underline{A}} \vec{r}(C1) \quad (\text{A.0.4})$$

$$\vec{r}(C1) = \underline{\underline{A}}^{-1} \vec{r}(C2) \quad (\text{A.0.5})$$

Avec $\underline{\underline{A}}$ = matrice de transformation

D'autre part, nous pouvons obtenir de nouveaux points d'équivalence dans le réseau I, c'est-à-dire d'autres éléments de l'ensemble C1 désignés par $\vec{e}(C1)$ assez généralement par l'équation

$$\vec{e}(C1) = \vec{r}(C1) + \vec{T}(I) \quad (\text{A.0.6})$$

Nous allons maintenant utiliser ces relations pour les points d'équivalence coïncidents : Nous cherchons des coïncidences d'un membre de l'ensemble $\vec{r}(C1)$ avec un membre quelconque de l'ensemble $\vec{r}(C2)$, tout point de coïncidence ainsi obtenu sera nommé r_0 . Puisque ce point, descriptible dans le réseau II par $\vec{r}(C2)$ doit être accessible dans le réseau I en descendant d'abord $\vec{r}(C1)$ puis en ajoutant un vecteur de translation du réseau I, on obtient

$$\vec{r}(C2) = \vec{r}(C1) + \vec{T}(I) = \vec{r}_0 \quad (\text{A.0.7})$$

En utilisant l'équation A.0.5 de transformation du réseau I et en la remplaçant dans l'équation A.0.7, on obtient

$$\vec{r}_0 = \underline{\underline{A}}^{-1} \vec{r}_0 + \vec{T}(I) \quad (\text{A.0.8})$$

Nous avons écrit $\vec{r}_0$ au lieu de $\vec{r}(C2)$ car nous n'avons plus besoin de faire la distinction entre les ensembles C1 et C2 car $\vec{r}_0$ appartient aux deux ensembles.

En réorganisant les termes suivant le calcul matriciel en utilisant la matrice de transformation d'identité $\underline{\underline{I}}$, nous obtenons l'équation fondamentale de la théorie O-réseau :

$$(\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{A}}^{-1}) \vec{r}_0 = \vec{T}(I) \quad (\text{A.0.9})$$

L'équation A.0.9 signifie que pour une transformation donnée, c'est-à-dire pour une relation d'orientation donnée entre deux grains, sa solution pour $\vec{r}_0$ définit tous les points de coïncidence ou points O des réseaux. La coïncidence des points de réseau est un sous-ensemble de la solution générale pour la coïncidence des points d'équivalence.

Avoir une solution de cette équation A.0.9 exige que le déterminant de la matrice, $|\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{A}}^{-1}|$ soit $\neq 0$. Cela sera généralement vrai (mais pas toujours), donc

généralement nous devons nous attendre à ce qu'il existe des solutions, à savoir qu'une CSL (= O-réseau) pour certains points d'équivalence (= O-points) existe - pour toute combinaison possible de réseau I et de réseau II.

En inversant la matrice nous pouvons obtenir l'ensemble des O-points pour un réseau et une transformation donnés et nous obtenons donc :

$$\vec{r}_O = (\underline{I} - \underline{A}^{-1})^{-1} \vec{T}(I) \quad (\text{A.0.10})$$

Si nous avons une matrice de transformation donnée $\underline{A}$, l'équation ci-dessus nous donne l'ensemble des vecteurs définissant les points équivalents ou, comme nous allons les appeler, les points-O des deux réseaux.

Exemple de calcul du O-Lattice

Pour rester simple, nous examinons une situation bidimensionnelle : $\Sigma 5 \langle 100 \rangle$. La matrice de transformation est une matrice de rotation pure, pour l'angle de rotation α

$$\underline{A} = \begin{Bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{Bmatrix} \quad (\text{A.0.11})$$

$$\underline{A}^{-1} = \begin{Bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{Bmatrix} \quad (\text{A.0.12})$$

$$\underline{I} - \underline{A}^{-1} = \begin{Bmatrix} 1 - \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & 1 - \cos\alpha \end{Bmatrix} \quad (\text{A.0.13})$$

$$(\underline{I} - \underline{A}^{-1})^{-1} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\cotan(\frac{\alpha}{2}) \\ \frac{1}{2}\cotan(\frac{\alpha}{2}) & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \quad (\text{A.0.14})$$

Si les vecteurs de base du réseau carré I sont $\vec{x}_1(I) = (1, 0)$, $\vec{x}_2(I) = (0, 1)$ sont les plus petits vecteurs de translation possibles $\vec{T}(I)$ du réseau I, on obtient par multiplication avec la dernière matrice les plus petits vecteurs du réseau O qui doivent alors être les vecteurs unitaires du réseau O, $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$:

- Si on les utilise comme

$$\vec{u}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}\cotan(\frac{\alpha}{2}) \end{pmatrix} \quad (\text{A.0.15})$$

$$\vec{u}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\cotan(\frac{\alpha}{2}) \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.0.16})$$

Obtenir un réseau CSL parmi les O- réseaux revient à extraire un sous-ensemble particulier de tous les O-réseaux possibles où tous les O-points sont aussi des points

de réseau dans les deux réseaux. En reprenant l'exemple du JdG $\Sigma 5$, nous avons $\alpha = 36,87^\circ$, et donc :

$$u1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \cotan(\frac{\alpha}{2}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.0.17})$$

$$u2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \cotan(\frac{\alpha}{2}) \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.0.18})$$

Ainsi, chaque deuxième point du réseau O appartiendra aussi au deux réseaux (représentant les points O de la classe d'équivalence $[0,0]$), ces points définissent donc le CSL $\Sigma = 5$. Les autres O-points sont de la classe d'équivalence $[1/2, 1/2]$. Les réseaux CSL (cas bidimensionnel) correspondent donc à des réseaux O spécifiques, mais avec une constante de réseau éventuellement plus grande d'une certaine valeur entière.

Bibliographie

- [noa, 2018] (2018). *pair style eam command - LAMMPS documentation*.
- [Allen and Tildesley, 1989] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (1989). *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
- [Antolovich and Armstrong, 2014] Antolovich, S. D. and Armstrong, R. W. (2014). Plastic strain localization in metals : origins and consequences. *Progress in Materials Science*, 59 :1–160.
- [Ashby et al., 1978] Ashby, M., Spaepen, F., and Williams, S. (1978). The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra. *Acta Metallurgica*, 26(11) :1647–1663.
- [Banadaki and Patala, 2015] Banadaki, A. D. and Patala, S. (2015). An efficient algorithm for computing the primitive bases of a general lattice plane. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2) :585–588.
- [Banadaki and Patala, 2017] Banadaki, A. D. and Patala, S. (2017). A three-dimensional polyhedral unit model for grain boundary structure in fcc metals. *npj Computational Materials*, 3(1).
- [Bollmann, 1970] Bollmann, W. (1970). *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [Bulatov et al., 2013] Bulatov, V. V., Reed, B. W., and Kumar, M. (2013). Anisotropy of Interfacial Energy in Five Dimensions. *arXiv preprint arXiv :1305.1282*.
- [Bulatov et al., 2014] Bulatov, V. V., Reed, B. W., and Kumar, M. (2014). Grain boundary energy function for fcc metals. *Acta Materialia*, 65 :161–175.
- [Cai et al., 2006] Cai, W., Arsenlis, A., Weinberger, C., and Bulatov, V. (2006). A non-singular continuum theory of dislocations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(3) :561–587.

- [Caillard and Martin, 2003] Caillard, D. and Martin, J.-L. (2003). *Thermally activated mechanisms in crystal plasticity*, volume 8. Elsevier.
- [Daw and Baskes, 1984] Daw, M. S. and Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12) :6443.
- [Daw et al., 1993] Daw, M. S., Foiles, S. M., and Baskes, M. I. (1993). The embedded-atom method : a review of theory and applications. *Materials Science Reports*, 9(7-8) :251–310.
- [Dimitrov, 1975] Dimitrov, O. (1975). MIGRATION DES JOINTS DE GRAINS. LA MIGRATION DES JOINTS INTERGRANULAIRES. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C4) :C4–319.
- [Dugas, 1996] Dugas, H. (1996). Principes de base en modélisation moléculaire. *Aspects théoriques et pratiques, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal*.
- [Duparc et al., 2000] Duparc, O. H., Poulat, S., Larere, A., Thibault, J., and Priester, L. (2000). High-resolution transmission electron microscopy observations and atomic simulations of the structures of exact and near $S = 11$, $\{332\}$ tilt grain boundaries in nickel. *Philosophical Magazine A*, 80(4) :853–870.
- [Eshelby et al., 1951] Eshelby, J., Frank, F., and Nabarro, F. (1951). XLI. The equilibrium of linear arrays of dislocations. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42(327) :351–364.
- [Foiles, 1985] Foiles, S. (1985). Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method. *Physical Review B*, 32(12) :7685.
- [Foiles et al., 1986] Foiles, S., Baskes, M., and Daw, M. S. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33(12) :7983.
- [Foiles and Hoyt, 2006] Foiles, S. and Hoyt, J. (2006). Computation of grain boundary stiffness and mobility from boundary fluctuations. *Acta Materialia*, 54(12) :3351–3357.
- [Frank, 1951] Frank, F. C. (1951). Capillary equilibria of dislocated crystals. *Acta Crystallographica*, 4(6) :497–501.
- [Frenkel et al., 1992] Frenkel, D., Mooij, G., and Smit, B. (1992). Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4(12) :3053.
- [Gerber et al., 2003] Gerber, P., Tarasiuk, J., Chauveau, T., and Bacroix, B. (2003). A quantitative analysis of the evolution of texture and stored energy during annealing of cold rolled copper. *Acta Materialia*, 51(20) :6359–6371.

- [Godiksen et al., 2007] Godiksen, R. B., Trautt, Z. T., Upmanyu, M., Schiøtz, J., Jensen, D. J., and Schmidt, S. (2007). Simulations of boundary migration during recrystallization using molecular dynamics. *Acta Materialia*, 55(18) :6383–6391.
- [Godiksen et al., 2008] Godiksen, R. B. N., Schmidt, S., and Juul Jensen, D. (2008). Molecular dynamics simulations of grain boundary migration during recrystallization employing tilt and twist dislocation boundaries to provide the driving pressure. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 16(6) :065002.
- [Gottstein et al., 2001] Gottstein, G., Molodov, D. A., Shvindlerman, L. S., Srolovitz, D. J., and Winning, M. (2001). Grain boundary migration : misorientation dependence. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(1) :9 – 14.
- [Gottstein and Shvindlerman, 2010] Gottstein, G. and Shvindlerman, L. S. (2010). *Grain boundary migration in metals : thermodynamics, kinetics, applications*. CRC series in materials science and technology. Taylor & Francis, Boca Raton, 2nd ed edition.
- [Gradshtein et al., 2007] Gradshtein, I. S., Ryzhik, I. M., and Jeffrey, A. (2007). *Table of integrals, series, and products*. Academic Press, Amsterdam ; Boston, 7th ed edition.
- [Haile, 1997] Haile, J. (1997). *Molecular Dynamics Simulation : Elementary methods*, J. Wiley&Sons.
- [Hall, 1951] Hall, E. (1951). The deformation and ageing of mild steel : III discussion of results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9) :747.
- [Han et al., 2018] Han, J., Thomas, S. L., and Srolovitz, D. J. (2018). Grain-boundary kinetics : A unified approach. *Progress in Materials Science*, 98 :386–476.
- [Hirth et al., 2007] Hirth, J., Pond, R., and Lothe, J. (2007). Spacing defects and disconnections in grain boundaries. *Acta Materialia*, 55(16) :5428–5437.
- [Hirth, 1961] Hirth, J. P. (1961). On Dislocation Interactions in the fcc Lattice. *Journal of Applied Physics*, 32(4) :700–706.
- [Hirth and Lothe, 1992] Hirth, J. P. and Lothe, J. (1992). *Theory of dislocations*. Krieger Publishing Company, Malabar, Fla, 2. ed., reprint edition. OCLC : 258302657.
- [Hirth and Pond, 1996] Hirth, J. P. and Pond, R. C. (1996). Steps, dislocations and disconnections as interface defects relating to structure and phase transformations. *Acta Materialia*, 44(12) :4749–4763.
- [Homer, 2015] Homer, E. R. (2015). Investigating the mechanisms of grain boundary migration during recrystallization using molecular dynamics. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 89 :012006.

- [Homer et al., 2013] Homer, E. R., Foiles, S. M., Holm, E. A., and Olmsted, D. L. (2013). Phenomenology of shear-coupled grain boundary motion in symmetric tilt and general grain boundaries. *Acta Materialia*, 61(4) :1048–1060.
- [Homer et al., 2015] Homer, E. R., Patala, S., and Priedeman, J. L. (2015). Grain Boundary Plane Orientation Fundamental Zones and Structure-Property Relationships. *Scientific Reports*, 5 :15476.
- [Hull and Bacon, 2001] Hull, D. and Bacon, D. J. (2001). *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, Oxford [Oxfordshire] ; Boston, 4th ed edition.
- [Humphreys and Hatherly, 1995] Humphreys, F. J. and Hatherly, M. (1995). *Recrystallization and related annealing phenomena*. Pergamon, Oxford, OX, UK ; Tarrytown, N.Y., U.S.A, 1st ed edition.
- [Janssens et al., 2006] Janssens, K. G. F., Olmsted, D., Holm, E. A., Foiles, S. M., Plimpton, S. J., and Derlet, P. M. (2006). Computing the mobility of grain boundaries. *Nat Mater*, 5(2) :124–127.
- [Jónsson et al., 1998] Jónsson, H., Mills, G., and Jacobsen, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*, pages 385–404. World Scientific.
- [Johnston and Gilman, 1959] Johnston, W. G. and Gilman, J. J. (1959). Dislocation Velocities, Dislocation Densities, and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals. *Journal of Applied Physics*, 30(2) :129–144.
- [Kahloun et al., 2013] Kahloun, C., Le, L., Monnet, G., Chavanne, M.-H., Ait, E., and Franciosi, P. (2013). Topological analysis of {110} slip in an alpha-iron crystal from in situ atomic force microscopy. *Acta Materialia*, 61(17) :6453–6465.
- [Khater et al., 2012] Khater, H., Serra, A., Pond, R., and Hirth, J. (2012). The disconnection mechanism of coupled migration and shear at grain boundaries. *Acta Materialia*, 60(5) :2007–2020.
- [Kühn et al., 1979] Kühn, H., Baerö, G., and Gleiter, H. (1979). On the energy-misorientation relationship of grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 27(6) :959–963.
- [King and Smith, 1980] King, A. H. and Smith, D. A. (1980). The effects on grain-boundary processes of the steps in the boundary plane associated with the cores of grain-boundary dislocations. *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 36(3) :335–343.
- [Kopetsky et al., 1978] Kopetsky, C. V., Shvindlerman, L. S., and Sursaeva, V. G. (1978). Effect of athermal motion of grain boundaries. *Scripta Metallurgica*, 12(10) :953 – 956.

- [Leach, 2001] Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling : principles and applications*. Pearson education.
- [Lee et al., 1990] Lee, T. C., Robertson, I. M., and Birnbaum, H. K. (1990). TEM *in situ* deformation study of the interaction of lattice dislocations with grain boundaries in metals. *Philosophical Magazine A*, 62(1) :131–153.
- [LENNARD-JONES, 1924] LENNARD-JONES, J. (1924). On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of gas. In *Proc. Roy. Soc. A*, volume 106, pages 463–477.
- [Li, 2005] Li, J. (2005). Atomistic visualization. In *Handbook of Materials Modeling*, pages 1051–1068. Springer.
- [Machlin, 2010] Machlin, E. (2010). *An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science*. Elsevier.
- [McQuarrie, 1976] McQuarrie, D. (1976). Statistical Mechanics, Harper &.
- [Mendelev et al., 2002] Mendelev, M. I., Srolovitz, D. J., Shvindlerman, L. S., and Gottstein, G. (2002). Interface mobility under different driving forces. *Journal of materials research*, 17(1) :234–245.
- [Messerschmidt, 2010] Messerschmidt, U. (2010). *Dislocation dynamics during plastic deformation*, volume 129. Springer Science & Business Media.
- [Metropolis et al., 1953] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087–1092.
- [Mishin et al., 2010] Mishin, Y., Asta, M., and Li, J. (2010). Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*, 58(4) :1117–1151.
- [Mishin et al., 1999] Mishin, Y., Farkas, D., Mehl, M. J., and Papaconstantopoulos, D. A. (1999). Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. *Physical Review B*, 59(5) :3393.
- [Mishin et al., 2001] Mishin, Y., Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Voter, A. F., and Kress, J. D. (2001). Structural stability and lattice defects in copper : Ab initio , tight-binding, and embedded-atom calculations. *Physical Review B*, 63(22).
- [Momprou et al., 2013] Momprou, F., Legros, M., Boé, A., Coulombier, M., Raskin, J.-P., and Pardoën, T. (2013). Inter- and intragranular plasticity mechanisms in ultrafine-grained Al thin films : An in situ TEM study. *Acta Materialia*, 61(1) :205–216.
- [Olmsted et al., 2009a] Olmsted, D. L., Foiles, S. M., and Holm, E. A. (2009a). Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals : I. Grain boundary energy. *Acta Materialia*, 57(13) :3694–3703.

- [Olmsted et al., 2009b] Olmsted, D. L., Holm, E. A., and Foiles, S. M. (2009b). Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals—II : Grain boundary mobility. *Acta Materialia*, 57(13) :3704–3713.
- [Orowan, 1934] Orowan, E. (1934). Zur kristallplastizität. i. *Zeitschrift für Physik*, 89(9-10) :605–613.
- [Petch, 1953] Petch, N. (1953). The Cleavage Strength of Polycrystals. *J. of the Iron and Steel Inst.*, 174 :25–28.
- [Pineau et al., 1995] Pineau, A., François, D., and Zaoui, A. (1995). Comportement mécanique des matériaux. *Hermes, Paris*.
- [Plimpton et al., 2007] Plimpton, S., Crozier, P., and Thompson, A. (2007). LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator. *Sandia National Laboratories*, 18.
- [Priester, 2006] Priester, L. (2006). *Les Joints de grains : de la théorie à l'ingénierie*. EDP sciences, Les Ulis, France. OCLC : 71257570.
- [Priester, 2009] Priester, L. (2009). Structures et défauts de structure des joints de grains. pages 45–55. EDP Sciences.
- [Priester, 2012] Priester, L. (2012). *Grain boundaries : from theory to engineering*, volume 172. Springer Science & Business Media.
- [PRIESTER and THIBAULT-PENISSON, 2010] PRIESTER, L. and THIBAULT-PENISSON, J. (2010). Joints de grains-Théorie et expérimentation.
- [Rajabzadeh et al., 2014] Rajabzadeh, A., Momprou, F., Lartigue-Korinek, S., Combe, N., Legros, M., and Molodov, D. (2014). The role of disconnections in deformation-coupled grain boundary migration. *Acta Materialia*, 77 :223–235.
- [Rajabzadeh et al., 2013] Rajabzadeh, A., Momprou, F., Legros, M., and Combe, N. (2013). Elementary Mechanisms of Shear-Coupled Grain Boundary Migration. *Physical Review Letters*, 110(26).
- [Read and Shockley, 1950] Read, W. T. and Shockley, W. (1950). Dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Review*, 78(3) :275.
- [Rose et al., 1984] Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F., and Ferrante, J. (1984). Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B*, 29(6) :2963.
- [Sennour et al., 2007] Sennour, M., Lartigue-Korinek, S., and Champion, Y. (2007). HRTEM study of defects in twin boundaries of ultra-fine grained copper. *Philosophical Magazine*, 87(10) :1465–1486.

- [Smidstrup et al., 2014] Smidstrup, S., Pedersen, A., Stokbro, K., and Jónsson, H. (2014). Improved initial guess for minimum energy path calculations. *The Journal of chemical physics*, 140(21) :214106.
- [Stukowski, 2012] Stukowski, A. (2012). Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(4) :045021.
- [Stukowski and Albe, 2010] Stukowski, A. and Albe, K. (2010). Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8) :085001.
- [Stukowski et al., 2012] Stukowski, A., Bulatov, V. V., and Arsenlis, A. (2012). Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(8) :085007.
- [Sutton and Balluffi, 1995] Sutton, A. P. and Balluffi, R. W. (1995). Interfaces in crystalline materials.
- [Thompson, 1953] Thompson, N. (1953). Dislocation Nodes in Face-Centred Cubic Lattices. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 66(6) :481.
- [Thompson and Millard, 1952] Thompson, N. and Millard, D. (1952). XXXVIII. Twin formation, in cadmium. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(339) :422–440.
- [Tonks et al., 2013] Tonks, M. R., Zhang, Y., Biner, S., Millett, P. C., and Bai, X. (2013). Guidance to design grain boundary mobility experiments with molecular dynamics and phase-field modeling. *Acta Materialia*, 61(4) :1373–1382.
- [Tschopp et al., 2015] Tschopp, M. A., Coleman, S. P., and McDowell, D. L. (2015). Symmetric and asymmetric tilt grain boundary structure and energy in Cu and Al (and transferability to other fcc metals). *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 4(1).
- [Upmanyu et al., 1999] Upmanyu, M., Srolovitz, D. J., Shvindlerman, L. S., and Gottstein, G. (1999). Misorientation dependence of intrinsic grain boundary mobility : simulation and experiment. *Acta materialia*, 47(14) :3901–3914.
- [VOTER,] VOTER, A. F. ACCURATE INTERATOMIC POTENTIALS FOR Ni, Al AND Ni₃Al ARTHUR F. VOTER AND SHAO PING CHEN.
- [Voter, 1994] Voter, A. F. (1994). The embedded atom method. *Intermetallic Compounds : Principles*, 1 :77.
- [Yan and Zhang, 2010] Yan, X. and Zhang, H. (2010). On the atomistic mechanisms of grain boundary migration in [001] twist boundaries : Molecular dynamics simulations. *Computational Materials Science*, 48(4) :773–782.

- [Zhang et al., 2004] Zhang, H., Mendelev, M., and Srolovitz, D. (2004). Computer simulation of the elastically driven migration of a flat grain boundary. *Acta Materialia*, 52(9) :2569–2576.
- [Zhang and Srolovitz, 2006] Zhang, H. and Srolovitz, D. J. (2006). Simulation and analysis of the migration mechanism of 5 tilt grain boundaries in an fcc metal. *Acta Materialia*, 54(3) :623–633.
- [Zhang et al., 2007] Zhang, H., Srolovitz, D. J., Douglas, J. F., and Warren, J. A. (2007). Atomic motion during the migration of general [001] tilt grain boundaries in Ni. *Acta Materialia*, 55(13) :4527–4533.