



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz

Spécialité : Sciences des Matériaux

par **Alexandre Poty**

Etude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire

Président : Pierre Becker, Professeur, SPMS, Ecole centrale de Paris

Rapporteurs : Thierry Bretheau, Directeur de recherche, PIMM, Arts et Métiers Paritech, Paris
Noel Jakse, Professeur, SIMAP, université de Grenoble

Examineurs : Claude Fressengeas, Professeur, LEM3, université de Metz
David Rodney, Maitre de conférences, SIMAP, université de Grenoble
Marie-Jeanne Philippe, Professeur, LEM3, université de Metz
Hong Xu Professeur, LPMD, université de Metz
Jean-Marc Raulot, Maitre de conférence, université de Metz

Table des matières

I	Introduction générale	5
II	Etude bibliographique	9
II.1	Généralités sur le Zirconium et le Titane	9
II.2	Rappels cristallographiques	10
II.2.1	Structures cristallines de base	11
II.2.2	Les dislocations	15
II.2.3	Dislocations dans les hexagonaux	18
II.3	Etat de l'art	23
II.3.1	Observation des systèmes de glissement	23
II.3.2	Mesure de cissions critiques d'activation	24
II.3.3	Facilité des modes de glissement	26
II.3.4	Modèles macroscopiques	30
II.4	Conclusion	31
III	Méthodologie	33
III.1	Dynamique Moléculaire	33
III.1.1	Principes de bases	34
III.1.2	Algorithmes d'intégration	34
III.1.3	Conditions aux limites	38
III.1.4	Critère de minimum image	38
III.1.5	Les potentiels interatomiques	39
III.2	Méthode <i>ab initio</i>	43
III.2.1	Structure de la matière	44
III.2.2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT	45
III.2.3	Méthode des pseudopotentiels	49

III.3 Conclusion	54
IV Validations de potentiels interatomiques	55
IV.1 Maille hexagonale et boite de simulation	56
IV.2 Paramètres de maille	57
IV.3 Energie de cohésion	60
IV.4 Les constantes élastiques	62
IV.4.1 C_{11} et C_{12}	65
IV.4.2 C_{33}	69
IV.4.3 C_{13}	72
IV.4.4 C_{55}	74
IV.4.5 C_{66}	76
IV.4.6 Récapitulatif sur les constantes élastiques	79
IV.5 Energie de formation des défauts	81
IV.5.1 Energie de formation d'une lacune	81
IV.5.2 Energie de formation d'un atome en position interstitielle	82
IV.6 Energie de formation d'une faute d'empilement	84
IV.7 Choix du potentiel de Zirconium	86
IV.8 Choix du potentiel de Titane	88
V Plasticité	91
V.1 Etude préliminaire	91
V.2 Création d'une dislocation coin	95
V.2.1 Méthode	95
V.2.2 Visualisation	97
V.2.3 Présentation des dislocations	98
V.3 Calcul des cissions critiques d'activation	100
V.3.1 Méthode de cisaillement	100
V.3.2 Cissions critiques d'activation	102
V.3.3 Forces et moments	105
V.4 Surface γ	106
V.4.1 Méthode	106
V.4.2 Surface γ dans le Zirconium	107
V.4.3 Surface γ dans le Titane	115

V.4.4	Récapitulatif	120
V.5	Conclusion	125
VI	Conclusion et Perspectives	127
	Annexes	131
A	Présentation des différents potentiels EAM utilisés	133
A.1	Les potentiels EAM de Zirconium	133
A.1.1	Potentiel Ackland-95	133
A.1.2	Potentiel Ackland-98	134
A.1.3	Potentiels Cleri	135
A.1.4	Potentiels Mendeleev	135
A.1.5	Potentiel Pasianot	137
A.1.6	Potentiels Willaime	138
A.2	Les potentiels EAM de Titane	138
A.2.1	Potentiel Ackland-92	138
A.2.2	Potentiel Cleri	139
A.2.3	Potentiel Pasianot	140

Chapitre I

Introduction générale

L'industrie française et européenne possèdent des domaines de compétences importants dans les secteurs tel que le nucléaire, la chimie, l'automobile et l'aéronautique. Les matériaux à forte valeur ajoutée dans ces différents secteurs y sont très utilisés. On peut noter parmi ces matériaux, des métaux possédant une structure hexagonale à l'échelle atomique. L'utilisation de matière implique nécessairement la mise en forme et/ou l'usinage. Certains de ces procédés ont pour but de déformer la matière ce qui induit une déformation momentanée de la matière (déformation élastique) et une déformation permanente de la matière (déformation plastique). Le but de cette thèse est donc d'étudier très finement les phénomènes responsables de la déformation plastique de métaux de structure hexagonale. On s'intéressera principalement à deux métaux en particulier, le Zirconium et le Titane. Dans un premier temps, faisons un petit rappel de l'intérêt de ses deux métaux.

Le Zirconium est principalement utilisé dans l'industrie nucléaire et l'industrie chimique. Sa faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques et sa grande résistance à la corrosion en font un matériau très utile dans le coeur d'un réacteur. Il sert pour construire les gaines entourant le combustible et pour réaliser des pièces de structure comme les tubes guides. Il sert aussi à la construction des cuves de retraitement des combustibles usagés. On peut également retrouver du Zirconium dans d'autres industries, par exemple, dans certaines prothèses dentaires ou comme revêtement pour les lunettes.

Les alliages de Titane sont utilisés pour la création de nombreuses pièces dans l'industrie aéronautique et aérospatiale (pales d'hélicoptère, aubes de turbine, bagues de trains d'atterrissage...) principalement pour leurs caractéristiques mécaniques élevées associés à une masse volumique assez faible (4.5g/cm^3). Parmi ses propriétés mécaniques, on peut noter la résistance à la rupture, la ductilité, la fatigue qui permettent notamment de façonner des pièces fines et légères. La grande biocompatibilité du Titane le rend intéres-

sant dans le milieu médical (prothèse). On peut également trouver du Titane dans d'autres domaines tel que l'industrie automobile (arbre moteur, culbuteur) l'industrie de l'armement (blindage) les loisirs et la santé (cadres de vélo, montures de lunette...).

Il est clair que les propriétés macroscopiques d'un matériau résultent de sa microstructure et de sa composition chimique. Un traitement thermomécanique permet de faire évoluer la microstructure et par conséquent les propriétés du matériau. Il est donc nécessaire de bien comprendre les mécanismes responsables des évolutions de cette microstructure pour mieux prédire l'évolution des propriétés sous sollicitations extérieures.

Des modèles macroscopiques permettant de comprendre l'évolution de la texture (orientation des différents grains composant le matériau massif) et de la microstructure existent. Ils reposent, en grande partie, sur la connaissance de certains paramètres clefs décrivant les propriétés à l'échelle atomique.

A l'échelle atomique, la déformation plastique dans les solides cristallins est possible grâce à la mobilité de certains défauts dans le matériau. Parmi ces défauts, il y a des défauts linéaires correspondant à une erreur dans l'agencement périodique du matériau cristallin.

Ces défauts sont appelés dislocations. Ces dislocations, sous contrainte, se déplacent dans des plans et des directions bien particuliers appelés systèmes de glissement. On appelle Contrainte Critique Résolue d'Activation (CCRA ou CRSS en anglais) la contrainte critique à partir de laquelle une dislocation va se déplacer dans le matériau (nous utiliserons le sigle anglais dans le reste du manuscrit).

La valeur de cette contrainte critique CRSS varie en fonction du système de glissement considéré. Comme le Zirconium et le Titane sont des matériaux hexagonaux, ils possèdent deux types de systèmes de glissement, un système de glissement principal et des systèmes de glissement secondaires. Ces deux types de systèmes de glissement sont souvent corrélés. Il est difficile, expérimentalement, d'étudier un système de glissement secondaire sans activer le système de glissement principal. Pour cela il faudrait orienter parfaitement le cristal suivant des directions préférentielles inhibant le système principal. Cette approche a été testée au laboratoire. Elle s'avère être très délicate à mettre en oeuvre. Une approche théorique par simulation à l'échelle atomique nous a donc semblé être la plus judicieuse.

Les modèles macroscopiques simulant ces matériaux à l'échelle macroscopique ont besoin de connaître les valeurs des contraintes critiques résolues d'activation de chaque système de glissement ou au moins la valeur la plus faible et la hiérarchie des différents systèmes de glissement. Plusieurs travaux ont mon-

tré que se limiter à la connaissance des systèmes de glissement principaux ne suffisait pas à décrire une évolution correcte de la microstructure et par conséquent des propriétés.

L'objectif de notre travail est l'étude des dislocations afin de réaliser un classement des différents systèmes de glissement grâce à leur contrainte critique résolue d'activation.

Ce mémoire est divisé en quatre parties.

Dans la première partie, nous allons procéder à quelques rappels des bases de la cristallographie et des dislocations afin de permettre une introduction plus aisée des travaux réalisés auparavant dans le domaine de la plasticité du Titane et du Zirconium. Nous développerons plus profondément les dislocations dans les hexagonaux (vecteur de Burgers, tétraèdre de Thomson, systèmes de glissement). Nous présenterons différentes mesures expérimentales de cissions critiques qui ont été réalisées ainsi que différentes théories tentant de hiérarchiser les différents systèmes de glissement. Nous finirons cette partie par une rapide présentation des modèles macroscopiques.

Dans une seconde partie, nous présenterons les différentes méthodes dont nous nous sommes servis pour réaliser nos calculs. Nous présenterons les bases de la dynamique moléculaire ainsi que les différents types de potentiels interatomiques. Nous enchaînerons ensuite sur une introduction rapide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et du concept des pseudopotentiels.

La troisième partie décrira la procédure de sélection d'un potentiel de type "atome entouré" (ou Embedded Atom Method EAM) pour simuler le Zirconium et le Titane. Ce choix passe par le calcul de différentes grandeurs pour choisir le potentiel décrivant le mieux possible le comportement du matériau à l'équilibre et hors équilibre (élasticité et plasticité).

Dans une quatrième partie, nous tenterons de présenter une hiérarchie des systèmes de glissement via deux approches différentes. La première sera une approche directe où nous calculerons des cissions critiques d'activation de dislocation coin dans plusieurs systèmes de glissement. La seconde est une méthode indirecte qui fait appel aux énergies de fautes d'empilement (erreur d'empilement dans la structure). Nous présenterons enfin un classement des systèmes de glissement faisant intervenir 5 plans de glissements différents. Ces 2 méthodes seront comparées.

Puis, dans une dernière partie, nous donnerons une conclusion à ce travail et nous présenterons les perspectives envisagées.

Chapitre II

Etude bibliographique

Nous allons tout d'abord introduire quelques notions essentielles à la compréhension du sujet. Ce chapitre est composé de deux parties. Dans une première partie, nous allons procéder à quelques rappels de notions générales de cristallographie. Puis, nous allons nous focaliser sur les structures hexagonales en vue de décrire les plans et les directions dans ces structures. Ensuite, nous ferons un rappel sur les dislocations, défauts linaires dont le rôle est essentiel au cours de la plasticité du matériau et décrire les dislocations dans des matériaux hexagonaux. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à plusieurs études expérimentales sur l'étude des Contraintes Critiques Résolues d'Activation (CCRA ou Critical Resolved Shear Stress CRSS en anglais). Nous présenterons plusieurs valeurs expérimentales de CRSS pour 3 systèmes de glissement qui ont été réalisées sur des matériaux de compositions différentes. Ces données expérimentales seront comparées aux résultats obtenus par simulation dans le chapitre 4. Enfin nous finirons ce chapitre par une rapide présentation des modèles macroscopiques.

II.1 Généralités sur le Zirconium et le Titane

Le Zirconium est l'élément numéro 40 du tableau périodique. Sa masse atomique est de 91.218u. Le Zirconium est un métal transitif et fait partie de la 4ème colonne du tableau périodique. Sa structure électronique est $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$. Le Zirconium possède deux phases. La première phase, dite phase α , est de structure hexagonale compacte. La deuxième phase, dite phase β , apparaît à plus haute température (supérieure à 863°C). Elle est de structure cubique centrée.

Le Zirconium fut découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth qui l'a isolé sous forme d'oxyde à partir de zircon. Il fallut attendre 1824 pour que le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius réussisse à l'isoler sous forme métallique.



FIGURE II.1 : Barre de Zirconium cristallisé pur à 99.97% obtenue par Procédé Van-Arkel-de-Boer.

Dans la nature, on trouve le Zirconium principalement sous forme de zircon (silicate de Zirconium $ZrSiO_4$) ou sous forme de zircone (oxyde de Zirconium ZrO_2). Le Zirconium est principalement produit par purification du zircon par le processus de Kroll. On en produit environ 900000 tonnes par an. Les principaux pays producteurs sont l'Australie et l'Afrique du Sud.

Le Titane est l'élément numéro 22 du tableau périodique. Sa masse atomique est de 47.867u. Comme le Zirconium, le Titane appartient à la 4ème colonne du tableau périodique. Sa structure électronique est $[Ar]3d^24s^2$. Le Titane subit une transformation allotropique à $882.5^\circ C$. La structure stable à basse température est la structure phase α "hexagonal compact". Au dessus de $882.5^\circ C$ la structure devient "cubique centré", phase β .

Le Titane fut découvert en premier par le révérend William Gregor en 1791 dans un minerai de Menachanite. Il fut redécouvert dans un minerai de rutile en 1795 par un chimiste allemand, Martin Heinrich Klaproth. Il faut attendre 1910 pour que Matthew A. Hunter extrait l'élément métallique pur, en chauffant du $TiCl_4$ à $700-800^\circ C$ en présence de sodium.

Dans la nature, le Titane est relativement courant. On le trouve dans plusieurs type de minéraux différents comme le rutile, l'ilmenite, l'anatase, la brookite... On extrait principalement le Titane du rutile (TiO_2) et de l'ilménite ($FeTiO_3$). Les principaux pays producteurs sont l'Australie, l'Afrique du Sud et le Canada pour une production mondiale assez stable depuis les années 2000 : environ 4.4 millions tonnes par an.

II.2 Rappels cristallographiques

Dans cette partie, nous donnerons quelques rappels de cristallographie. La cristallographie est l'étude des matériaux cristallins à l'échelle atomique. Dans un solide ordonné, l'arrangement spatial des atomes dans la matière lui confère certaines propriétés physico-chimiques. L'état cristallin est défini par une périodicité et un ordre à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire. Nous allons maintenant présenter les différentes structures cristalline de base que l'on observe dans la nature.



FIGURE II.2 : Barre de Titane cristallisé pur à 99.97% obtenue par Procédé Van-Arkel-de-Boer.

II.2.1 Structures cristallines de base

Les différentes structures observées peuvent être regroupées en un nombre limité de réseaux possibles, ce sont les réseaux de Bravais. Voyons de manière plus précise quelle est la définition d'un réseau de Bravais.

II.2.1.1 Réseaux de Bravais

Un cristal idéal est composé d'atomes arrangés en un réseau défini par trois vecteurs de translation fondamentaux \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Ainsi, une propriété en un point de l'espace \vec{r} est identique à la propriété située au point \vec{r}' tel que

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (\text{II.1})$$

où u, v et w sont des entiers arbitraires. L'ensemble des points \vec{r}' pour toutes les valeurs de u, v et w définit un réseau. Les atomes décrivant une distribution régulière de points dans l'espace sont appelés noeuds du réseau.

A tous les noeuds du réseau, on attache une base. Une structure cristalline est formé par le couple suivant : une base et un réseau. La position d'un atome i dans la base est donnée par

$$\vec{r}_i = x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}, \quad (\text{II.2})$$

où $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$.

Le parallélépipède défini par les axes primitifs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ est appelé maille. Une maille permet de remplir tout l'espace quand on lui applique des opérations de symétrie. La maille dont le volume est minimal est appelée maille primitive.

On peut imaginer un nombre infini de réseaux possibles en fonction de la norme des vecteurs de translation $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ et des angles entre eux. Certains de ces réseaux peuvent être invariants par symétries par

rapport à un plan ou par rapport à des rotations de $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$ ou $\frac{2\pi}{6}$. Si l'on veut que le réseau possède une de ces symétries, il faut imposer des conditions sur les vecteurs de translation \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et sur les angles les séparant. On appelle ces réseaux particuliers "réseaux de Bravais". Il existe 14 réseaux de Bravais dans l'espace à trois dimensions. Ces 14 réseaux peuvent être regroupés en 7 systèmes différents, les systèmes triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, cubique, rhomboédrique et hexagonal. Les systèmes diffèrent par des relations différentes entre les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et les angles α , β , γ entre ces vecteurs. Nous avons reporté ces 7 systèmes dans le tableau II.3. Les grandeurs a , b et c sont appelées paramètres de maille du cristal. Nous avons représenté, dans la figure II.4, les 14 réseaux de Bravais possibles.

Système	Nombre de réseaux	Conditions sur les axes	Conditions sur les angles
Cubique	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinique	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinique	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Rhomboédrique	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

FIGURE II.3 : Tableau regroupant les relations entre les paramètres de maille et les angles pour les 7 systèmes cristallins[1].

II.2.1.2 Maille Hexagonale Compacte HCP

Nous venons de présenter les différents réseaux de Bravais existants. Notre étude porte sur le Zirconium et le Titane. Ces deux métaux ont une maille primitive hexagonale compacte dans la phase α . La maille primitive hexagonale compacte (HCP) contient deux atomes de coordonnées (000) et $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$ et est associée à un réseau de Bravais de type hexagonal, comme schématisé à la figure II.5. La maille est définie par les 3 vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} . On peut alors définir cette structure par ces paramètres de maille : le côté a du plan de base de l'hexagone et la hauteur c de l'hexagone.

La maille hexagonale est considérée comme compacte. Les structures compactes sont des structures où les atomes sont empilés de manière à minimiser le volume non occupé. Il existe deux structures compactes différentes :

- La structure cubique faces centrées (CFC) qui possède un empilement de plans atomiques de types ABCABC...

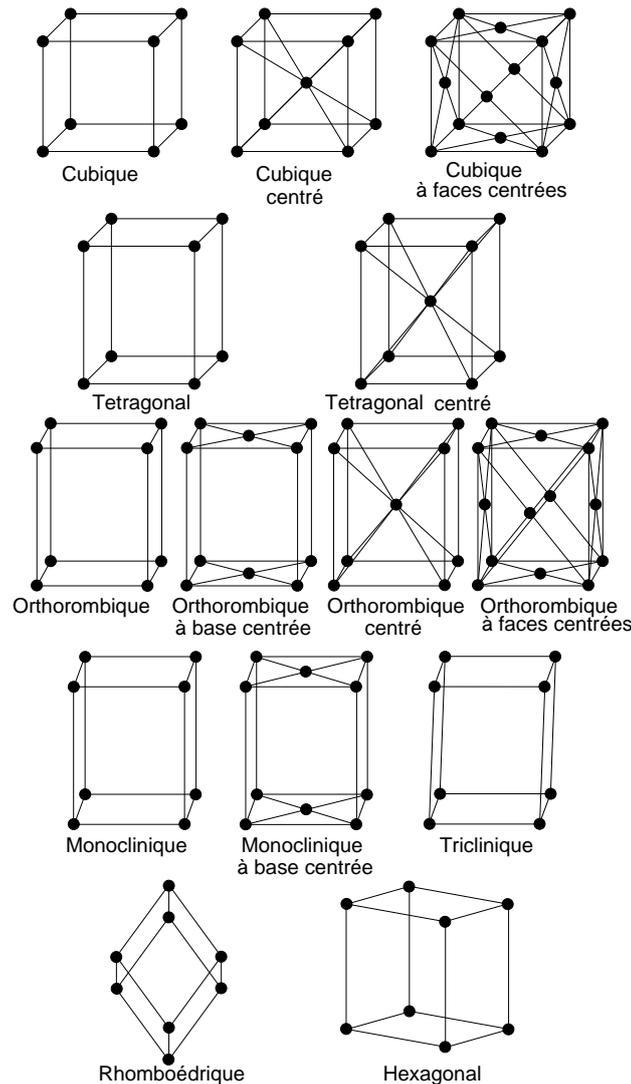


FIGURE II.4 : Les 14 réseaux de Bravais[1].

– La structure hexagonale compacte (HCP) qui possède un empilement de type ABABAB...

Dans le cas idéal d'un empilement de sphères dures, le rapport $\frac{c}{a}$ vaut $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ mais aucun matériau hexagonal ne possède ce rapport idéal. Nous avons reporté dans le tableau II.6 les valeurs des rapports $\frac{c}{a}$ pour un grand nombre de matériaux hexagonaux. On peut remarquer que seuls le Zinc et le Cadmium ont des rapports $\frac{c}{a}$ supérieurs au rapport idéal. Le Zirconium et le Titane ont des rapports $\frac{c}{a}$ de 1.593 et 1.587, respectivement.

II.2.1.3 Notation à 4 indices de Miller-Bravais

Dans les matériaux hexagonaux, l'utilisation de la notation classique à 3 indices de Miller n'est pas évidente. En fait, si l'on considère le plan de base (001) d'une structure hexagonale, ce plan a une symétrie d'ordre 3, c'est-à-dire qu'il est invariant par une rotation $\frac{1}{3}$ de tour ($\frac{\pi}{3}$). Il contient donc trois

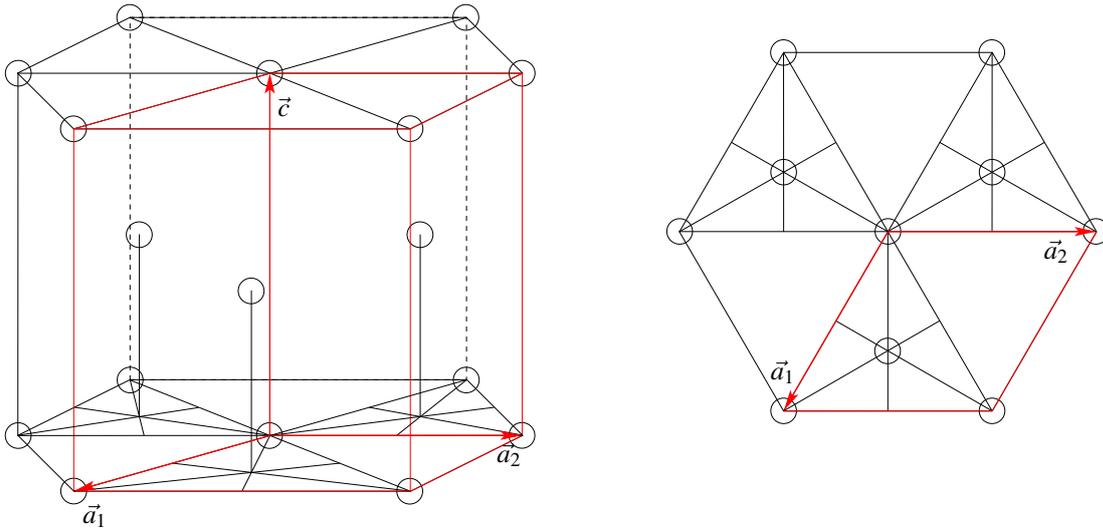


FIGURE II.5 : Schéma de la maille cristalline d'une structure hexagonale compacte. La maille primitive est définie par les vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} et contient 2 atomes de coordonnées (000) et $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$

Matériaux HCP	$\frac{c}{a}$	Matériaux HCP	$\frac{c}{a}$
Cd	1.886	Ti	1.587
Zn	1.856	Ru	1.581
Sphères dures	1.633	Hf	1.581
Co	1.628	Dy	1.573
Mg	1.624	Y	1.571
Re	1.615	Er	1.570
Tl	1.598	Be	1.568
Zr	1.593		

FIGURE II.6 : Valeurs des rapports $\frac{c}{a}$ pour quelques métaux hexagonaux à température ambiante[2].

directions identiques $[100]$, $[010]$ et $[110]$. Ces 3 directions sont équivalentes mais n'apparaissent pas de manière évidente avec la notation à 3 indices. C'est pour pallier à cette difficulté que fut introduite la notation à 4 indices de Miller-Bravais[3].

En effet, il est plus pratique d'utiliser, dans les matériaux hexagonaux, une notation à 4 indices au lieu de la notation classique à 3 indices de Miller. On définit trois vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 dans le plan de base (voir figure II.7, formant des angles de 120° entre eux et obéissant à la relation $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = 0$). Dans la notation à 4 indices $hkil$ les 3 premiers indices hki étant liés respectivement aux vecteurs \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 , ils doivent respecter la même relation, à savoir $h + k + i = 0$. On déduit alors des familles de plans

ou de direction par des permutations et inversions des trois premiers indices ce qui ne serait pas le cas avec une notation à 3 indices.

Par exemple, les directions $[100]$ et $[110]$ deviennent respectivement, avec la notation à 4 indices, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$. On peut alors plus facilement constater que ces directions sont équivalentes.

Dans le cas de direction ou de plan le passage de 3 à 4 indices s'écrit de la manière suivante :

- la direction $[uvw]$ devient $[UVTW]$ avec : $U=\frac{1}{3}(2u-v)$, $V=\frac{1}{3}(2v-u)$, $T=-(U+V)$ et $W=w$.
- le plan (hkl) devient $(HKIL)$ avec $H=h$, $K=k$, $I=-(H+K)$ et $L=l$.

Une direction cristallographique $[uvw]$ est alors parallèle au vecteur $\vec{g}=u\vec{a}_1+v\vec{a}_2+t\vec{a}_3+w\vec{c}$. De la même manière, le plan $(hkil)$ coupe l'axe \vec{a}_1 en $\frac{a}{h}$, l'axe \vec{a}_2 en $\frac{a}{k}$, l'axe \vec{a}_3 en $\frac{a}{l}$ et l'axe \vec{c} en $\frac{c}{i}$. La normale au plan $(hkil)$ a pour indices $\langle hki\frac{3}{2}(\frac{a}{c})^2l \rangle$, il faut donc faire attention dans le cas où il y a une composante l suivant la direction c car la normale au plan n'a pas les mêmes indices que le plan contrairement aux structures cubiques.

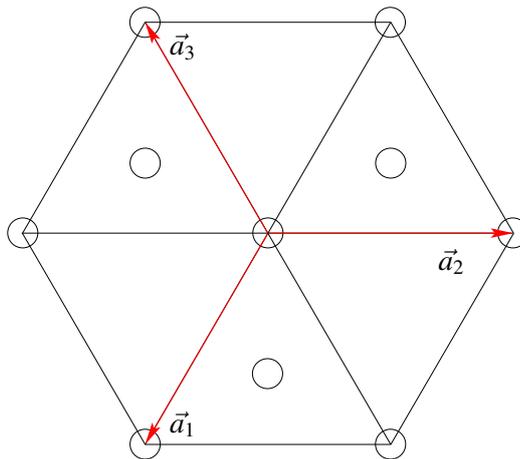


FIGURE II.7 : Représentation des 3 vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 dans le plan de base. Ces 3 vecteurs obéissent à la relation $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 = -\vec{a}_3$.

II.2.2 Les dislocations

Nous allons maintenant introduire les notions de dislocations. Nous allons d'abord présenter les différents types de dislocations. Nous expliquerons ensuite ce qu'est un vecteur de Burgers et nous définirons plus précisément la notion de cission critique résolue d'activation d'une dislocation.

II.2.2.1 Les différents types de dislocations

Dans les solides cristallins, les dislocations peuvent apparaître sous 2 types différents. Ces 2 types sont appelés coin et vis. Nous allons maintenant présenter ces 2 types de dislocations.

- La dislocation coin : la figure II.8 (a) représente un cristal sans défaut. nous insérons ensuite, dans la figure II.8 (b) le demi-plan ABCD dans la partie supérieure du cristal créant ainsi une déformation dans la partie supérieure. La ligne DC est alors appelé ligne de dislocation coin et a pour symbole \perp .
- La dislocation vis : en partant du cristal sans défauts présenté dans la figure II.8(a), nous cisailons la partie supérieure du cristal suivant le plan ABCD d'une distance équivalente à une maille en maintenant la partie inférieure du cristal. Le cisaillement du cristal suivant le plan ABCD se propage alors vers le bas comme représenté sur la figure II.8(c) (image de la fermeture éclair). On considère alors la ligne DC comme étant une ligne de dislocation vis.

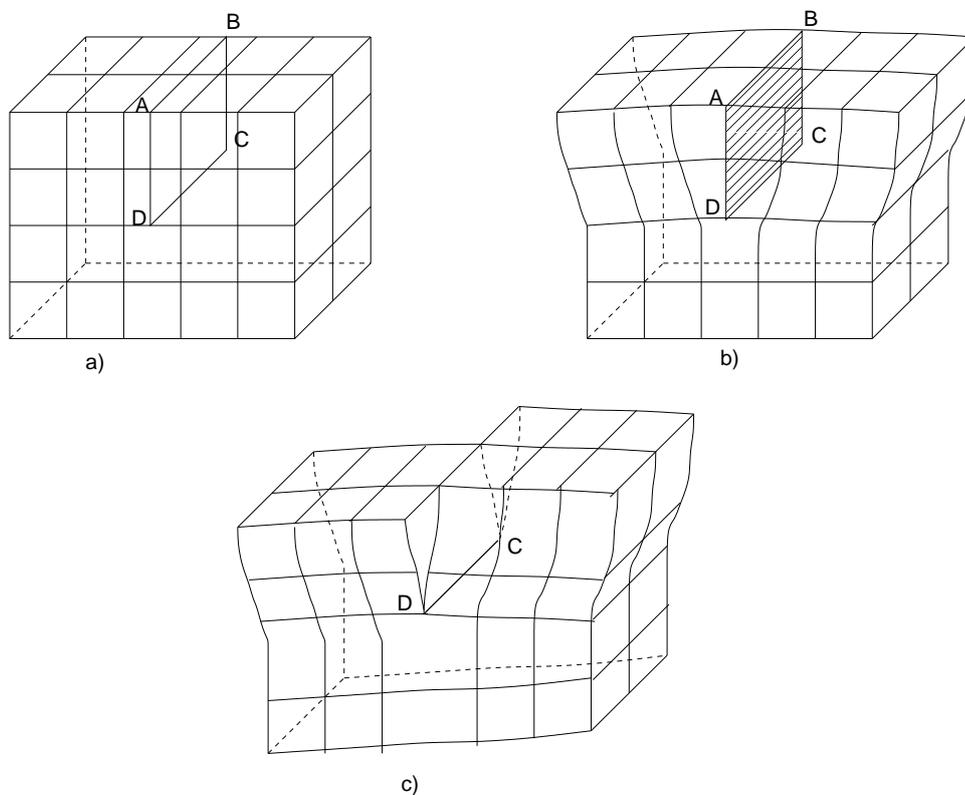


FIGURE II.8 : Schéma d'un cristal sans dislocation (a), contenant une dislocation coin (b) et contenant une dislocation vis (c)[4].

II.2.2.2 Vecteur de Burgers

La description d'une dislocation fait appel au concept de circuit de Burgers. Un circuit de Burgers est un chemin d'atomes proches voisins dans un cristal contenant une ligne de dislocation et qui forme une boucle fermée. Ce type de chemin est illustré dans la figure II.9 (b) par le chemin MNO PQ. Si on reprend le même chemin dans un cristal ne contenant pas de dislocation (Fig. II.9 (a)), on s'aperçoit que

la boucle MNOPQ ne ferme pas. Le vecteur \vec{QM} qui permet de fermer la boucle est alors appelé vecteur de Burgers de la dislocation. Nous avons représenté dans la figure II.9 les circuits de Burgers pour les dislocations coins (Fig. II.9 (b)) et vis (Fig. II.9 (c)). Deux propriétés importantes sont à retenir pour le vecteur de Burgers

- Le vecteur de Burgers d’une dislocation coin lui est perpendiculaire à la ligne de dislocation.
- Le vecteur de Burgers d’une dislocation vis lui est parallèle à la ligne de dislocation.

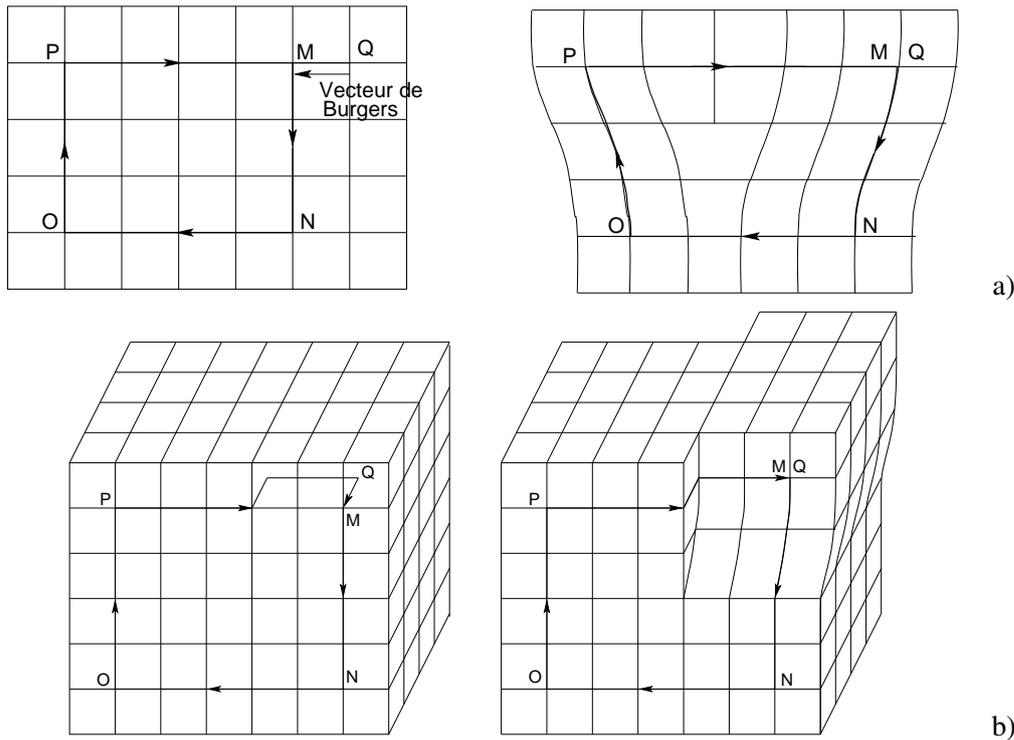


FIGURE II.9 : Circuits de Burgers pour les dislocations coins (a) et vis (b)[4].

II.2.2.3 Cission Critique Résolue d’Activation ou CCRA

Une dislocation peut se mettre en mouvement. Elle peut glisser dans le plan atomique où se situe sa ligne de dislocation. On appelle alors ce plan, le plan de glissement de la dislocation. La direction de glissement est la direction du vecteur de Burgers dans le cas d’une dislocation coin alors que pour une dislocation vis, la direction de glissement est perpendiculaire au vecteur de Burgers. Une dislocation est complètement caractérisée par son vecteur de Burgers et la direction de sa ligne.

La direction de glissement et le plan de glissement ont des formes cristallographiques spécifiques. Le plan de glissement est généralement le plan dont la densité atomique est la plus élevée. La direction de glissement correspond généralement au vecteur de la maille le plus court. Cette direction est souvent la direction où la densité d’atomes est la plus élevée.

L’activation du mouvement d’une dislocation nécessite l’application d’une contrainte spécifique. Consi-

dérons un cristal (voir figure II.10) mis en traction par une force \vec{F} appliquée le long de l'axe du cristal cylindrique. Si l'on appelle la surface du plan de glissement A alors la contrainte produite par la force F est $\tau = \frac{F}{S_0}$. La force F possède une composante $F \cos(\lambda)$ dans la direction de glissement, où λ est l'angle entre la force et la direction de glissement. Si l'on appelle θ l'angle entre la normale au plan et la force appliquée nous pouvons alors écrire la contrainte sous la forme :

$$\tau = \frac{F}{S_0} \cos(\theta) \cos(\lambda). \quad (\text{II.3})$$

Si l'on considère la force critique F_c nécessaire pour commencer le mouvement, la valeur correspondante de la contrainte τ_c sera appelée cission critique d'activation de la dislocation. La quantité $\cos(\theta) \cos(\lambda)$ est appelée facteur de Schmid. La valeur du facteur de Schmid est comprise entre 0 et 0,5. Le glissement plastique d'un monocristal est gouverné par la loi de Schmid et Boas : "Le système de glissement activé est celui qui possède le facteur de Schmid le plus élevé."

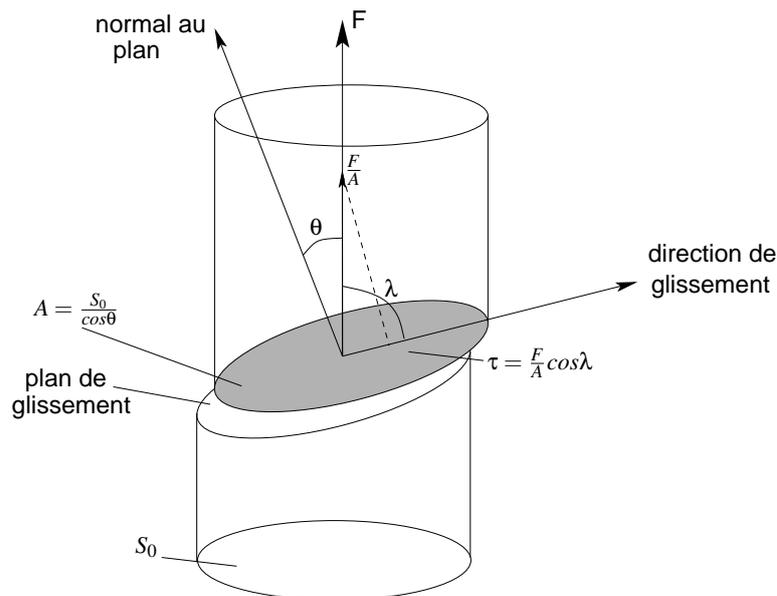


FIGURE II.10 : Plasticité dans un monocristal[4].

II.2.3 Dislocations dans les hexagonaux

Nous allons maintenant présenter plus en détail les dislocations dans les matériaux hexagonaux. Nous commencerons par introduire les différents vecteurs de Burgers qui peuvent exister dans une structure hexagonale. Nous présenterons ensuite les différents systèmes de glissement existant dans les matériaux hexagonaux.

II.2.3.1 Vecteur de Burgers

Les vecteurs de Burgers dans les structures hexagonales peuvent être représentés à l'aide d'un double tétraèdre (figure II.11) dérivé du tétraèdre de Thompson utilisé dans les matériaux cubiques faces centrées. Nous pouvons recenser 6 types différents de vecteurs de Burgers, 3 pour les dislocations parfaites et 3 pour les dislocations partielles[2] :

- Vecteur de Burgers AB, BC, CA, BA, CB et AC de type $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ désigné par a pour des dislocations parfaites.
- Vecteur de Burgers ST et TS de type $\langle 0001 \rangle$ désigné par c .
- Vecteur de Burgers AS/TB, SA/TC, SB/TA, SB/TC, SC/TA et SC/TB pour les dislocations parfaites pyramidales de type $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ désigné par $c + a$.
- Vecteur de Burgers partiels $A\sigma$, $B\sigma$, $C\sigma$, σA , σB et σC de type $\frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle$ désigné par p (dislocations basales imparfaites).
- Vecteur de Burgers σS , σT , $S\sigma$, $T\sigma$ de type $\frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$ désigné par $\frac{c}{2}$.
- 12 dislocations partielles désignées par $\frac{c}{2} + p$ de vecteur de Burgers AS, BS, CS, AT, BT et CT ainsi que leurs vecteurs négatifs de type $\frac{1}{6}\langle \bar{2}203 \rangle$.

Les carrés du module des différents vecteurs de Burgers \vec{b} sont proportionnels à l'énergie élastique des dislocations. Si l'on tient compte de cela les dislocations dont le vecteur de Burgers est le plus court sont les plus stables. Par conséquent les dislocations de vecteur de Burgers $\langle a \rangle$ sont les plus stables suivies des vecteurs de Burgers de type $\langle c \rangle$ et enfin des types $\langle c+a \rangle$. Ce genre de considération énergétique peut également être réalisé pour les dislocations partielles dont les vecteurs de Burgers sont plus courts. Cependant, le fait qu'une dislocation se divise en partielles dépend de l'énergie de fautes d'empilement. Nous avons récapitulé dans le tableau II.12 les différents vecteurs de Burgers possibles pour les dislocations parfaites et imparfaites ainsi que leurs normes. Nous y avons aussi reportés leurs différentes désignations ainsi que le module du vecteur de burgers b et le module au carré du vecteur de Burgers en fonction de a dans le cas d'un empilement hexagonal compact.

II.2.3.2 Systèmes de glissement

Dans les systèmes HCP 5 systèmes de glissement se situant dans 4 plans de glissement différents sont observés :

- Dans le plan prismatique ($10\bar{1}0$) le vecteur de Burgers vaut $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$.
- Dans le plan basal (0001) le vecteur de Burgers vaut $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$.
- Dans le plan pyramidal de type 1 ($10\bar{1}0$) le vecteur de Burgers est soit $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ soit $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$.

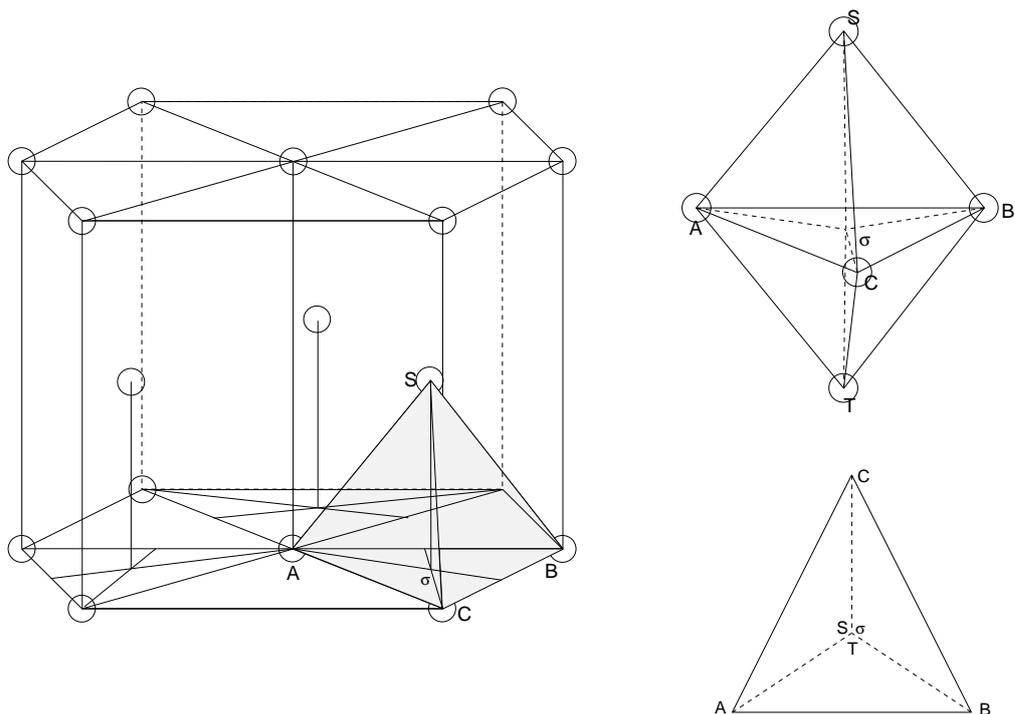


FIGURE II.11 : Double tétraèdre de Thomson qui représente l'ensemble des vecteurs de Burgers possibles dans les matériaux hexagonaux.[4]

	Dislocations parfaites			Dislocations imparfaites		
Type	AB	ST	SA/TB	A σ	σ S	AS
Désignation	a	c	c+a	p	$\frac{c}{2}$	$\frac{c}{2}+p$
Vecteur de Burgers	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle$	$\frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$	$\frac{1}{6}\langle \bar{2}203 \rangle$
b	a	c	$(c^2 + a^2)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{c}{2}$	$(\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4})^{\frac{1}{2}}$
b^2	a^2	$c^2 = \frac{8}{3}a^2$	$\frac{11}{3}a^2$	$\frac{1}{3}a^2$	$\frac{2}{3}a^2$	a^2

FIGURE II.12 : Vecteur de Burgers dans les structures hexagonales[4].

- Dans le plan pyramidal de type 2 ($11\bar{2}2$) le vecteur de Burgers vaut $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$.

A ces 5 systèmes de glissement observés, on peut rajouter 2 autres systèmes de glissement théoriquement possibles :

- Dans le plan prismatique de 1^{ière} espèce (noté prismatique 1) ($10\bar{1}0$) dans la direction c avec un vecteur de Burgers qui vaut $\langle 0001 \rangle$.
- Dans le plan prismatique de 2^{ième} espèce (noté prismatique 2) ($11\bar{2}0$) dans la direction c , le vecteur de Burgers vaut $\langle 0001 \rangle$.

Nous avons représenté dans la figure II.13 les différents plans de glissement. Signalons que le système de glissement prismatique possède 3 systèmes de glissement équivalents mais que seuls deux systèmes

sont indépendants, le troisième étant la somme des deux premiers. Nous avons également regroupé dans le tableau II.14 les différents plans et directions de glissement.

Un matériau hexagonal possède parmi tous ces systèmes de glissement un système de glissement dit principal où le glissement est le plus facile et des systèmes de glissement dit secondaires où le glissement est plus difficile. Le système de glissement principal varie en fonction du matériau considéré mais c'est soit un glissement basal soit un glissement prismatique. Nous avons répertorié dans le tableau II.15 les différents modes principaux et secondaires pour tous les matériaux hexagonaux[5].

On observe que pour un rapport $\frac{c}{a}$ faible ($\frac{c}{a} \leq 1.593$), le mode de glissement principal est un mode de glissement prismatique sauf pour le Beryllium (mode de glissement basal). Si $\frac{c}{a}$ est grand ($\frac{c}{a} \geq 1.624$), alors le mode de glissement principal est un mode de glissement basal.

Pour le Thallium et le Rhénium ($1.624 < \frac{c}{a} < 1.624$), on observe 2 modes de glissement principaux : prismatique et basal.

Maintenant que nous avons rappelé quelques notions générales pour mieux comprendre les matériaux de structures hexagonales et leur déformation plastique à l'échelle atomique, intéressons nous aux études précédentes (expérimentales et théoriques) des Contraintes Critiques Résolues d'Activation (CRSS) dans le Titane et le Zirconium en phase α .

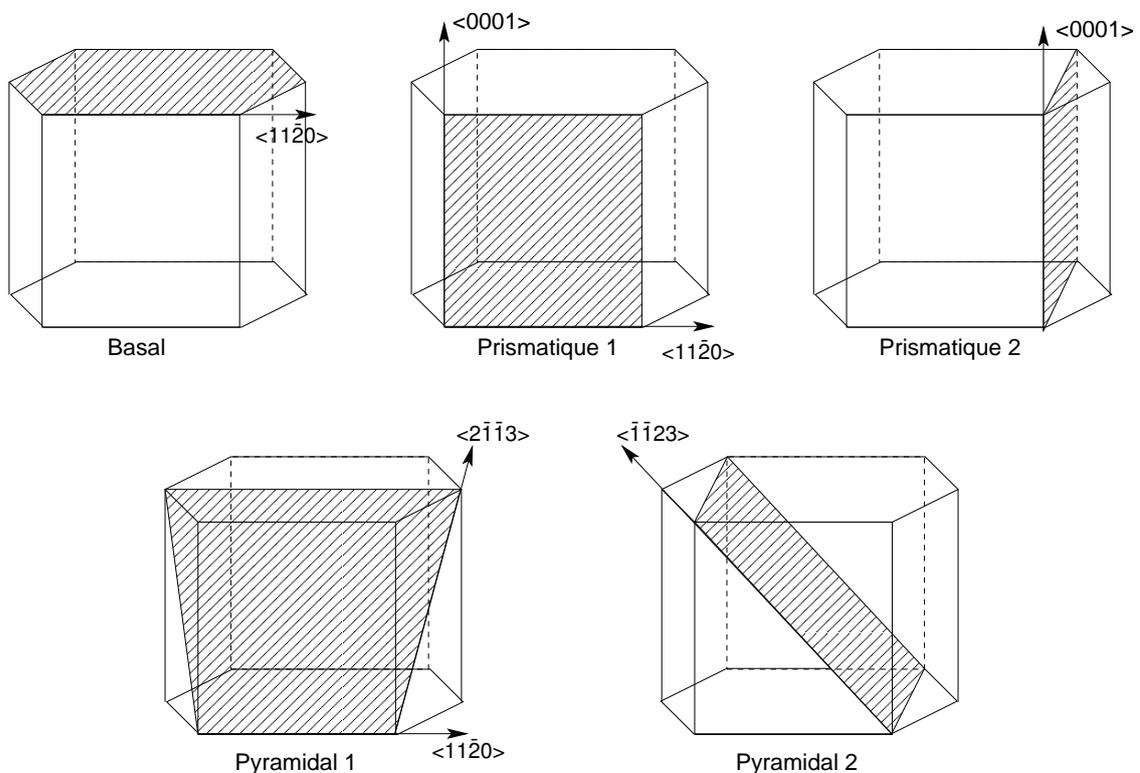


FIGURE II.13 : Les différents plans et directions de glissement dans les matériaux hexagonaux. Un système de glissement est constitué d'un plan et d'une direction de glissement.

Plan de glissement		Direction de glissement	
Noms	Indices	Indices	Vecteur de Burgers
Basal	(0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	\vec{a}
Prismatique 1	(10 $\bar{1}$ 0)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	\vec{a}
Pyramidal 1	(10 $\bar{1}$ 1)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	\vec{a}
Pyramidal 1	(10 $\bar{1}$ 1)	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\vec{c} + \vec{a}$
Pyramidal 2	(10 $\bar{1}$ 1)	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\vec{c} + \vec{a}$
Prismatique 1	(10 $\bar{1}$ 0)	$\langle 0001 \rangle$	\vec{c}
Prismatique 2	(11 $\bar{2}$ 0)	$\langle 0001 \rangle$	\vec{c}

FIGURE II.14 : Tableau regroupant les différents plans et directions de glissement dans les matériaux hexagonaux.

	Mode principal	Mode secondaire	$\frac{c}{a}$	T_l/T_c
Cd	B	π_1, π_2, P	1.886	
Zn	B	π_2, P	1.856	
Mg	B	π_2, P	1.624	
Co	B	π_2	1.624	0.39
Re	B,P		1.615	
Tl	P,B		1.598	0.88
Zr	P	π_1, B, π_2	1.593	0.53
Ti	P	π_1, B, π_2	1.588	0.60
Ru	P		1.582	
Hf	P	B, π_2	1.581	0.88
Dy	P	B	1.573	0.98
Y	P	B	1.571	
Er	P	B	1.570	0.96
Be	B	P, π_2	1.568	0.98

FIGURE II.15 : Systèmes de glissement principaux et secondaires pour les matériaux hexagonaux.

B :Basal, P :Prismatique, π_1 :Pyramidal de première espèce, π_2 :Pyramidal de 2ème espèce[6].

II.3 Etat de l'art

Dans cette partie nous commencerons par présenter les différents résultats qui ont été obtenus lors de l'observation des dislocations et la mesure de cissions critiques d'activation dans les matériaux hexagonaux. Dans un deuxième temps nous présenterons différentes approches qui ont été mises en oeuvre pour expliquer quels sont les systèmes de glissement principaux. Nous finirons par une présentation des calculs à l'échelle macroscopique qui ont été réalisés.

II.3.1 Observation des systèmes de glissement

Dans le cas du Zirconium et du Titane, le glissement le plus observé est le glissement prismatique dans une large gamme de température[7–13]. Les autres systèmes de glissement sont des systèmes de glissement secondaires et sont observés soit pour des contraintes plus élevées soit lorsque l'expérience est réalisée à plus haute température. Ainsi le glissement basal n'a été observé par Akthar que pour des températures supérieures à 580°C[14].

Le glissement pyramidal de première espèce de type $\langle a \rangle$ a souvent été mis en évidence dans le Titane en tant que système de glissement seul ou en tant que mode de déviation du glissement prismatique[15–19]. Bourgeois[17] indique que le glissement dévié apparaît à 200°C dans la phase α du Titane biphasé. Naka montre que l'activité du glissement pyramidal $\langle a \rangle$ est d'autant plus importante que la température est élevée[18]. Shechtman et Brandon[19] indiquent que le glissement pyramidal $\langle a \rangle$ ne peut se produire que comme mode de déviation du glissement prismatique car le rapport des facteurs de Schmid entre le glissement prismatique et pyramidal $\langle a \rangle$ est toujours petit devant l'écart des cissions critiques des deux systèmes.

Quand au glissement pyramidal de première espèce de type $\langle c+a \rangle$, il a été observé par Akhtar[20] après compressions de monocristaux pour des températures supérieures à 530°C. Tenckhoff[21] observe des dislocations de type $\langle c+a \rangle$ après traction de monocristaux entre la température ambiante et 750°C. Merle[22] a aussi mis en évidence l'existence de dislocation de type $\langle c+a \rangle$ dans du Zircaloy fortement écroui après laminage à froid. Pujol[7] fait la même observation, après traction, sur des tôles de Zirconium α entre 20 et 200°C.

Si l'observation de glissement pyramidal de première espèce n'est pas rare, il en va autrement pour les systèmes de glissement pyramidal de deuxième espèce. Minonishi[23] a observé du glissement pyramidal de seconde espèce dans des monocristaux de Titane en compression entre la température ambiante et 830°C. Ce mode de glissement a toutefois été observé pour d'autres métaux hexagonaux. Sthor[24] a

montré que le glissement pyramidal de type 2 est un des modes de glissement secondaire du Magnésium pour des températures inférieures à 150°C.

II.3.2 Mesure de cissions critiques d'activation

De nombreuses études ont été réalisées afin de mesurer les cissions critiques d'activation pour les matériaux hexagonaux. Nous allons dans cette partie faire un rappel des différentes valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour le Zirconium et le Titane.

Les valeurs présentes dans la littérature sont très disparates. En effet les valeurs des cissions critiques d'activation sont fortement influencées par la température, la présence d'impuretés, ainsi que des déformations subies par le matériau auparavant[2].

Pour le Titane, Churchman(1954) [16] rapporte une décroissance de la cission critique prismatique de 90 à 14MPa à température ambiante quand la quantité d'oxygène et d'azote varie de 0.1% à 0.01% (en poids), en même temps la cission critique basale diminue de 107 à 62MPa. Tanaka et Conrad (1971)[25] ont mesuré une cission critique prismatique de 33MPa pour une quantité d'oxygène et d'Azote de 0.15%. Anderson et al[26](1953) ont mesuré des cissions critiques prismatique et basale de 49MPa et 108MPa respectivement. Akhtar[27] (1975) montre l'influence de la température sur les cissions critiques d'activation. Il trouve une valeur pour la cission critique prismatique variant de 54MPa à 78K à 36MPa à 133K. Il trouve aussi une valeur de la cission critique basale valant 2.5 fois la cission critique prismatique. Naka et Lasalmonie(1982)[28] ont signalé que leurs valeurs de cissions critiques variaient selon l'orientation de leurs monocristaux. Enfin Jones et Hutchinson[29] (1981) observent des valeurs des cissions critiques "pyramidal 1 <c+a>" différentes selon que les échantillons sont déformés en traction ou en compression. Ces résultats sont reportés dans le tableau II.16

Dans le Zirconium, Sokurskii (1958)[10] trouve une valeur de la cission critique prismatique de 6.4MPa à température ambiante. Raperport [8] a mesuré une valeur de la cission critique prismatique de 6.5MPa à température ambiante. Il a également mesuré[30] des valeurs des cissions critiques prismatiques variant de 9.8Mpa à 76K jusqu'à 0.2MPa à 1075K. Akhtar[14] a mesuré une valeur de la cission critique "pyramidal de type 1 <c+a>" jusqu'à 10 fois supérieure à la valeur de la cission critique prismatique à 850K (75 MPa) et jusqu'à 5 fois supérieures à 1100K (25 MPa). Nous avons reporté ces différentes valeurs dans le tableau II.17.

Essayons de regarder les modèles expliquant ces valeurs de cissions critiques. Ils existent plusieurs approches et plusieurs critères définissant le mode de glissement principal.

Références	τ_c basal	τ_c prismatique	τ_c Pyramidal <a>	τ_c Pyramidal <c+a>
Churchman (1954)	107 Mpa 0.1% Oeq à 62MPa 0.01%	90MPa 0.1% Oeq 14MPa 0.01%	97MPa à	
Anderson (1953)	108 MPa	49MPa 0.027% Oeq		
Tanaka et Conrad (1971)		33MPa 0.15% Oeq		
Akhtar (1975)	2.5 τ_c prism à 500K	54MPa à 78K 36MPa à 133K		
Jones et Hutchinson (1981)	444MPa	392 MPa compression 376MPa traction	404 MPa	631MPa compression 441 MPa traction
Naka et Lasalmonie (1982)		glissement dévié 30-50MPa 49.4-71.3 selon l'orientation		

FIGURE II.16 : Tableau regroupant les différentes valeurs des cisssions critiques d' activations mesurées dans le Titane[31].

Références	τ_c basal	τ_c prismatique	τ_c Pyramidal <c+a>
Rapperport (1959)		6.5MPa	
Rapperport et Hartley (1959)		9.8MPa à 76K 0.2MPa à 1075K	
Sokurskii (1958)		6.4MPa	
Akhtar (1973)	17MPa à 850K 5MPa à 1100K	7MPa à 850K 4MPa à 1100K	75MPa à 850K 25MPa à 1100K

FIGURE II.17 : Tableau des différentes valeurs des cissions critiques d'activations mesurées dans le Zirconium.

II.3.3 Facilité des modes de glissement

De nombreuses études s'appuyant sur de multiples approches théoriques ont essayé d'expliquer pourquoi tel métal hexagonal avait tel système de glissement plutôt que tel autre. Nous allons revenir, dans cette partie, sur plusieurs approches qui ont été utilisées.

II.3.3.1 Approche de Peierls-Nabarro

Le premier type d'approche consiste à utiliser le critère de Peierls-Nabarro. Peierls fut le premier à suggérer que la structure discrète du réseau cristallin pouvait donner lieu à des forces de friction s'opposant au mouvement des dislocations[32]. Afin de déterminer cette force, Nabarro décida de traiter le cristal comme un milieu élastique avec un profil énergétique sinusoïdal entre deux positions stables. Il montra alors que le cisaillement nécessaire pour faire bouger une dislocation varie de façon exponentielle avec la distance inter-réticulaire d et s'écrit de la forme[33] :

$$\tau = \frac{2\mu}{K} e^{-\frac{2\pi d}{Kb}} \quad (\text{II.4})$$

avec

$$\frac{1}{K} = \left(\cos^2(\theta) + \frac{\sin^2(\theta)}{1-\nu} \right) \quad (\text{II.5})$$

où θ est l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation, b le module du vecteur de Burgers de la dislocation et ν le coefficient de Poisson.

De cette relation découle le critère de Peierls-Nabarro : les systèmes de glissement les plus faciles sont

ceux dont la direction de glissement est la plus dense (b le plus petit possible) dans les plans les moins denses (d le plus grand possible).

La définition d'un plan cristallographique dense n'est pas simple. De nombreux plans cristallographiques sont rugueux, c'est à dire qu'ils ne sont pas équidistants. Parmi les plans simples de la structure hexagonale, le seul qui ne soit pas rugueux est le plan basal (0001). On peut exprimer la distance inter-réticulaire d'un plan (hkil) grâce à :

$$d = \frac{a}{A} \text{ avec } A = \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{c}{a}\right)^2} l^2. \quad (\text{II.6})$$

Il peut être intéressant de comparer deux familles de plans particuliers, les plans de base et les plans prismatiques avec des distances inter-réticulaires respectivement égales à

$$d_{(0002)} = \frac{a}{\sqrt{4\left(\frac{c}{a}\right)^2}} = \frac{c}{2} \text{ et } d_{(10\bar{1}0)} = a \frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (\text{II.7})$$

La densité des plans de bases est alors $\rho_{(0002)} = \frac{2}{a^2\sqrt{3}}$. Les plans prismatiques étant rugueux, il faut inclure les atomes des plans A et B pour pouvoir déterminer la densité $\rho_{(10\bar{1}0)} = \frac{2}{ca}$. On vérifie que le rapport des densités est bien égal au rapport des distances inter-réticulaires et l'on obtient

$$\frac{d_{(0002)}}{d_{(10\bar{1}0)}} = \frac{\rho_{(0002)}}{\rho_{(20\bar{1}0)}} = \frac{c}{a\sqrt{3}}. \quad (\text{II.8})$$

Dès lors, deux situations se présentent :

- pour $\frac{c}{a} > \sqrt{3} = 1.732$ les plans de base sont les plus denses et les plus espacés
- pour $\frac{c}{a} < \sqrt{3}$ ce sont les plans prismatiques qui sont les plus denses et les plus espacés

Ainsi, pour $\frac{c}{a} > 1.732$, le glissement basal devrait être le glissement facile et pour $\frac{c}{a} < 1.732$, c'est le glissement prismatique qui devrait être le glissement facile. Ce critère souffre malheureusement de nombreuses exceptions. En effet le Magnésium et le Cobalt, dont les rapports $\frac{c}{a}$ sont inférieurs à 1.723, ont pour plan de glissement principal le plan basal (voir tableau II.15).

L'emploi de l'élasticité anisotrope ne fonctionne pas non plus pour expliquer cette différence. Yoo et Wei[34] montre que l'énergie par unité de longueur d'une dislocation rectiligne de vecteur de Burgers b est donnée par :

$$E = \frac{Xb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (\text{II.9})$$

où X est fonction des constantes élastiques prenant en compte l'anisotropie et r_0 le rayon de cœur de la dislocation. Le plan de glissement est alors déterminé comme étant le plan où la dislocation coin a la

plus faible énergie. Malheureusement, ce critère échoue dans le cas du Béryllium et du Cobalt.

II.3.3.2 Approche par les dissociations

A l'aide du tétraèdre de Thomson, le vecteur de Burgers \vec{b} peut s'écrire comme une somme de vecteurs du tétraèdre. Si c'est le cas, la dislocation se scinde en un certain nombre de dislocations (lié au nombre de vecteurs) appelées dislocations partielles. Les deux systèmes de glissement principaux en compétition (basal et prismatique) étant deux systèmes de type $\langle a \rangle$, il peut être intéressant d'étudier les différents modes de dissociation d'un vecteur de Burgers du type $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$. En effet une dislocation dissociée ne peut glisser que dans son plan de dissociation. On peut dès lors espérer prédire le plan de glissement facile d'après le mode de dissociation. Les dissociations les plus stables impliquent alors le choix du système de glissement le plus facile. Pour cela, il est nécessaire de recenser les différentes dissociations possibles et l'énergie de faute associée.

Pour expliquer quel est le glissement facile, il faut d'abord commencer par imaginer toute les dissociations possibles dans les plans basal et prismatique.

II.3.3.2.1 Dissociations dans le plan basal

Les dislocations de type $\langle a \rangle$ peuvent, dans le plan basal, se dissocier en deux partielles de Shockley de la manière suivante :

$$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{3} \langle 01\bar{1}0 \rangle \quad (\text{II.10})$$

L'empilement de départ de type ABABAB... devient alors ABABCB... Cette dissociation introduit de fait dans le plan basal un ruban de fautes d'empilement de type cubique à faces centrées. Cette dissociation est bien observée dans le Cobalt avec la mise en évidence de deux dislocations partielles de Shockley [35]. On observe aussi cette dissociation dans le Zinc et le Magnésium mais bordée cette fois de deux partielles de Frank [36]. Cela semble indiquer que la faute d'empilement basale n'a pas une énergie élevée et expliquerait pourquoi ces matériaux glissent facilement dans le plan basal.

II.3.3.2.2 Dissociations dans le plan prismatique

Plusieurs schémas de dissociation ont été proposés dans le plan prismatique. Mais nous ne pouvons en privilégier certaines du fait qu'aucune observation expérimentale n'a permis d'observer de fautes d'empilement prismatique.

En considérant un modèle de sphère dure, Tyson [37] a proposé la dissociation suivante :

$$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle = \frac{1}{18} \langle 24\bar{6}\bar{3} \rangle + \frac{1}{18} \langle 42\bar{6}3 \rangle . \quad (\text{II.11})$$

Cette faute ne respecte pas la compacité de l'empilement parfait. L'évaluation de son énergie doit donc être réalisé par calculs à l'échelle atomique.

Régnier et Dupouy[38] ont remarqué que la faute $\frac{a}{3}$ dans le plan prismatique introduit un ruban de fautes qui correspond à un empilement de plans (112) de la structure cubique centrée. Ils ont alors proposé la dissociation suivante :

$$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle = \frac{1}{9} \langle 11\bar{2}0 \rangle + \frac{2}{9} \langle 11\bar{2}0 \rangle . \quad (\text{II.12})$$

La connaissance de l'énergie de faute d'empilement ainsi créée nécessite également des calculs à l'échelle atomique.

Aldinger et Jönsson [39] ont proposé un autre modèle de dissociation :

$$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle = \frac{1}{6} \langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{6} \langle 12\bar{3}0 \rangle . \quad (\text{II.13})$$

Ce modèle s'inspire aussi de la similitude avec un empilement cubique centré. Les vecteurs de Burgers des dislocations partielles ainsi créés ne sont pas contenus dans le plan prismatique.

II.3.3.3 Critère de Régnier et Dupouy

L'évaluation de l'énergie de la dissociation proposée par Régnier et Dupouy nécessite des calculs à l'échelle atomique. Ne pouvant pas réaliser de tels calculs, ils ont alors suggéré de considérer la transformation allotropique phase hexagonale → phase cubique centré. Plus cette transformation s'effectue à température basse plus l'énergie de faute d'empilement est faible. Ils proposent alors de s'intéresser au rapport $\frac{T_t}{T_f}$ où T_t est la température de transformation allotropique et T_f la température de fusion. Plus le rapport de ces deux températures est faible plus la faute d'empilement prismatique est favorable.

Le Cadmium, le Zinc, le Magnésium et le Rhénium ne possèdent pas de transformation allotropique. Leurs énergies de fautes d'empilement prismatiques doivent alors être très élevées ce qui est cohérent avec leur glissement facile dans le plan basal. Ce critère est aussi satisfait pour le Zirconium, le Titane et l'Hafnium dont la faible valeur du rapport $\frac{T_t}{T_f}$ suggère une faute d'empilement prismatique faible ce qui est là aussi cohérent avec le fait que leur système de glissement principal est le système prismatique.

Ce critère ne fonctionne pas pour tous les métaux hexagonaux, notamment pour l'Yttrium et le Béryllium qui possèdent des rapports $\frac{T_t}{T_f}$ voisins mais ne possèdent pas le même plan de glissement principal, mais aussi pour le Ruthénium et l'Erbium qui ne possèdent pas de transformation allotropique mais dont les dislocations glissent dans le plan prismatique.

II.3.3.4 Critère de Legrand

Un autre critère fut proposé par Legrand[6]. Ce critère se base sur le rapport R des énergies de fautes corrigées par les modules élastiques intervenant dans les propriétés de dissociation.

$$R = \frac{\gamma_{basal}}{\gamma_{prismatique}} \frac{C_{66}}{C_{44}} \quad (\text{II.14})$$

- Si $R < 1$ alors le système de glissement principal est le système basal
- Si $R > 1$ alors le système de glissement principal est le système prismatique
- Si $R \approx 1$ alors le système glisse aussi facilement dans le plan prismatique que dans le plan basal

Legrand a calculé ce facteur pour plusieurs métaux de transition. Il trouve un facteur $R < 1$ pour le Cobalt, le Magnésium, le Béryllium, le Zinc et le Cadmium. Ces métaux ont pour plan de glissement principal le plan basal.

Pour le Zirconium, le Titane, l'Yttrium, l'Hafnium et le Ruthénium, ses calculs donnent $R > 1$, ce qui correspond aux systèmes de glissement principal prismatique de ces métaux.

Il trouve également un facteur R proche de 1 pour le Rhénium qui a comme plan principal les plans prismatique et basal.

Les calculs réalisés par Legrand montrent que ce critère est efficace avec la majorité des matériaux hexagonaux. Legrand a montré que la facilité du glissement est reliée aux énergies de fautes d'empilement du matériau considéré.

Legrand note toutefois[6] que la facilité de dissociation dans les plans basal et prismatique n'est pas toujours reliée aux valeurs des énergies de faute dans ces plans. On constate que pour les énergies de fautes faibles uniquement, la facilité de dissociation est effectivement reliée aux énergies de fautes.

II.3.4 Modèles macroscopiques

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents modèles numériques utilisés pour décrire le comportement des matériaux hexagonaux à l'échelle macroscopique.

Les premiers modèles qui furent créés pour prédire le comportement des polycristaux à l'échelle macroscopique sont les modèles de Sachs[40] en 1928 et de Taylor[41] en 1938. Le modèle de Sachs suppose que tous les grains composant le polycristal soient soumis à une contrainte uniforme, égale à la contrainte exercée sur le polycristal. La méthode de Taylor suppose, elle, que tous les grains subissent une déformation uniforme égale à la déformation appliquée au polycristal à l'échelle macroscopique.

Ces 2 modèles furent par la suite améliorés pour pouvoir modéliser les déformations plastiques[42],

viscoplastiques[43] et le maillage[44]. Il reste que ces modèles négligent, dans leurs approches, les variations de contraintes et de déformations qui peuvent survenir entre les différents grains composant le polycristal modélisé. Ces 2 modèles sont néanmoins facilement implémentables.

Kröner[45] proposa en 1958 un autre type de modèle, les modèles auto-cohérents. Ces modèles considèrent chaque grain comme étant une inclusion entourée par une matrice homogène infinie. Ils permettent d'obtenir des réponses différentes pour chaque grain, dépendant des interactions entre le grain et la matrice l'entourant. De nombreuses améliorations furent par la suite proposées pour tenir compte des différents types de déformations possibles[46–48] et du maillage[49].

De nombreuses études récentes ont été réalisées sur le comportement des matériaux hexagonaux. On peut citer les travaux de Funderberger[50] sur la modélisation de différentes propriétés mécaniques du Zinc, du Titane et du Zirconium ou de Castelnau[51] sur le comportement plastique du Zirconium. On peut également citer les travaux de Plunkett[52] et plus récemment de Beyerlin[53] et de Wang[54].

Ces modèles macroscopiques sont des modèles auto-cohérents. Ils ont cependant besoin de données de départ sur les matériaux simulés. Parmi ces données, il y a les rapports des cissions critiques d'activation des dislocations dans tous les plans de glissement du matériau.

II.4 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre, des notions de base sur la cristallographie et sur les dislocations. Puis nous avons présenté la maille hexagonale, les dislocations dans ce type de maille, ainsi que les différents vecteurs de Burgers et les systèmes de glissement possibles dans les métaux HCP.

Nous avons listé un certain nombre de mesures des cissions critiques d'activation expérimentales pour le Zirconium et le Titane. Nous avons présenté les différentes théories qui tentent de prédire le système de glissement principal dans les métaux HCP. Nous avons donné des critères de prédiction des plans de glissement principaux ; notamment, le critère proposé par Legrand qui fonctionne assez bien.

Nous avons enfin réalisé une présentation rapide des modèles macroscopiques existants. Ces modèles macroscopiques ont besoin de données sur les systèmes de glissement principaux et secondaires. Nous avons pu constater que ces données sont difficiles à obtenir, notamment pour les systèmes secondaires. Les systèmes secondaires sont difficilement observés car ils sont écrantés par les systèmes principaux.

Nous nous proposons donc, dans cette thèse, d'obtenir ces données par des calculs à l'échelle atomique.

Chapitre III

Méthodologie

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes méthodes utilisées pour réaliser nos calculs. Dans une première partie nous commencerons par présenter les principes et les algorithmes utilisés en Dynamique Moléculaire (DM). Nous présenterons également différents types de potentiels interatomiques qui peuvent être utilisés dans des simulations de Dynamique Moléculaire. Nous exposerons rapidement, dans une deuxième partie, les principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que la méthode liée aux pseudopotentiels mise en oeuvre dans nos calculs *ab initio*.

III.1 Dynamique Moléculaire

Le concept de simulation numérique est apparu au début des années 1940, il consiste à étudier numériquement le comportement physico-chimique d'un échantillon de matière sur la base d'un modèle d'interaction entre les atomes ou les molécules. Il faut attendre 1957 avec les progrès des moyens informatiques pour que les premières simulations de dynamique moléculaire puissent être réalisées. Dans les années 1960, des potentiels réalistes furent introduits dans les simulations. Rahman[55] a réalisé les premières simulations dans un système de 864 particules interagissant avec un potentiel de Lennard-Jones.

Au début des années 1980, des algorithmes ont été développés pour réaliser des simulations dans d'autres ensembles que l'ensemble micro-canonique. Durant la même période, l'apparition de machines vectorielles a permis de traiter des systèmes dans un état hors équilibre contenant plusieurs centaines de milliers de particules. A la fin des années quatre-vingts, l'apparition de machines à architecture parallèle a permis de réaliser un nouveau bond dans la taille des systèmes simulés avec cette fois-ci plusieurs millions de particules.

La première partie de ce chapitre a pour but de donner les principes de base de la dynamique moléculaire,

une méthode de simulation à l'échelle atomique.

III.1.1 Principes de bases

Le but de la dynamique moléculaire est de reproduire, à partir d'un ensemble de positions et de vitesses initiales, l'évolution au cours du temps d'un système de N particules. L'utilisation de la dynamique moléculaire revient à parcourir une trajectoire dans l'espace des phases à 6N dimensions (3N pour les positions et 3N pour les impulsions).

Pour ce faire, nous considérons N masses ponctuelles représentant les particules que l'on veut simuler, que l'on confine dans une boîte de volume V. Ces N particules sont ensuite soumises à un potentiel d'interaction et évoluent selon le principe fondamental de la dynamique :

$$\vec{F}_i(t) = m \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2}, \quad (\text{III.1})$$

où m est la masse d'un atome, $\vec{r}_i(t)$ la position de l'atome i à un instant t et $\vec{F}_i(t)$ la force totale qui s'applique à l'atome i. La force $\vec{F}_i(t)$ est la résultante de toutes les forces que les particules voisines exercent sur la particule i.

Connaissant $\vec{F}_i(t)$ il suffit juste, pour obtenir la position d'une particule i à un instant t, d'intégrer l'équation III.1. $\vec{F}_i(t)$ est donnée par la formule suivante :

$$\vec{F}_i(t) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U = \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} \sum_{i \neq j} \frac{\partial U(|r_{ij}|)}{\partial \vec{r}_{ij}}, \quad (\text{III.2})$$

où U est l'énergie potentielle issue des interactions entre les différentes particules, les valeurs de ces interactions sont données par le potentiel d'interaction utilisé pour modéliser le matériau voulu. Résoudre l'équation III.1 revient à résoudre un système de 3N équations différentielles.

III.1.2 Algorithmes d'intégration

L'algorithme d'intégration est le coeur d'un programme de dynamique moléculaire. Il est basé sur la méthode des différences finies, où le temps est discrétisé en pas de temps Δt .

Le but est de déterminer les positions et les vitesses des particules à l'instant $t+\Delta t$ à partir des positions et des vitesses à l'instant t. La position r_i de chaque particule est développée en série de Taylor à l'instant t pour un accroissement Δt suffisamment petit :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \dots \quad (\text{III.3})$$

La façon de tronquer et de recombinaer les termes de la série donne lieu à différentes méthodes. Il faut néanmoins faire attention à plusieurs causes d'erreurs possibles :

- Soit une erreur de troncature liée à la précision de la méthode des différences finies, en effet les développements en séries de Taylor utilisés sont habituellement tronqués à plusieurs termes. Cette erreur domine si le pas de temps Δt est grand.
- Soit une erreur d'arrondi liée aux erreurs associées à une implémentation particulière de l'algorithme. Cette erreur domine si Δt est petit.

Il existe plusieurs types de méthode mais les deux méthodes les plus populaires sont les méthodes de Verlet et les méthodes de prédiction/correction que nous utilisons dans notre étude.

III.1.2.1 Algorithme de Verlet

Cette méthode est peu coûteuse en taille mémoire car l'algorithme de Verlet[56] n'effectue qu'un calcul de force par itération. En supposant que chaque particule se déplace sous l'action d'une force constante sur un court intervalle de temps Δt , L'algorithme de Verlet consiste à utiliser le développement de Taylor des positions r_i aux instant $t+\Delta t$ et $t-\Delta t$ à l'ordre 3,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4), \quad (\text{III.4})$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} - \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4), \quad (\text{III.5})$$

dans lesquels les dérivées premières et secondes sont assimilées à la vitesse et à l'accélération.

A un instant t la vitesse est donnée par :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^3). \quad (\text{III.6})$$

Les positions $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ sont obtenues en faisant la somme des équations III.4 et III.5

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)\Delta t^2}{m} + O(\Delta t^4). \quad (\text{III.7})$$

L'algorithme se décompose alors en 4 étapes :

Etape 1 : on choisit une configuration, c'est à dire un ensemble de particules qui ont des positions $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ et des vitesses $\vec{v}_i(t - \Delta t) = 0$ car les particules sont immobiles initialement.

Etape 2 : on calcule les forces $\vec{F}_i(t - \Delta t)$ s'exerçant sur l'ensemble des particules avec l'équation III.2 et on prédit $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{v}_i(t)$

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{v}_i(t - \Delta t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i(t - \Delta t)}{2m}\Delta t^2 + O(\Delta t^3), \quad (\text{III.8})$$

$$\vec{v}_i^p(t) = \vec{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t - \Delta t)\Delta t}{2m} \quad (\text{III.9})$$

Etape 3 : à partir des positions à l'instant t , $\vec{r}_i(t)$, on peut calculer les forces $\vec{F}_i(t)$ qui s'exercent sur les particules avec l'équation III.2

Etape 4 : avec $\vec{r}_i(t - \Delta t)$, $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{F}_i(t)$ on prédit $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ avec l'équation III.7

Etape 5 : on calcule la vitesse à l'instant $t + \Delta t$, $\vec{v}_i(t + \Delta t)$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i^p(t) + \frac{\vec{F}_i(t)\Delta t}{2m}. \quad (\text{III.10})$$

Et ainsi de suite...

Pour démarrer une simulation, il faut seulement connaître les positions de toutes les particules aux instants t et $t - \Delta t$ ainsi que leurs accélérations au temps t .

III.1.2.2 Algorithme prédicteur/correcteur

L'algorithme prédicteur/correcteur constitue une autre méthode d'intégration des équations du mouvement. Ce type d'algorithme a été mis en oeuvre pour la première fois par Rahman[55] et les versions les plus utilisées sont celles de Gear[57]. L'algorithme se décompose en plusieurs étapes.

1 – Prédicteur

L'ensemble des positions des particules à l'instant $(t + \Delta t)$ est calculé par un développement de Taylor à l'ordre 5

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{\partial^3 \vec{r}_i(t)}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \frac{\partial^4 \vec{r}_i(t)}{\partial t^4} \frac{\Delta t^4}{4!} + \Theta(\Delta t^5). \quad (\text{III.11})$$

$$\begin{aligned} \text{O pose : } \vec{r}_0(t) &= \vec{r}(t) & \vec{r}_1(t) &= \left(\frac{\partial \vec{r}(t)}{\partial t}\right) \Delta t & \vec{r}_2(t) &= \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \vec{r}(t)}{\partial t^2}\right) \Delta t^2 \\ \vec{r}_3(t) &= \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \vec{r}(t)}{\partial t^3}\right) \Delta t^3 & \vec{r}_4(t) &= \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 \vec{r}(t)}{\partial t^4}\right) \Delta t^4 \end{aligned}$$

et on obtient donc :

$$\vec{r}_0(t + \Delta t) = \vec{r}_0(t) + \vec{r}_1(t) + \vec{r}_2(t) + \vec{r}_3(t) + \vec{r}_4(t) + \Theta(\Delta t^5). \quad (\text{III.12})$$

La vitesse s'exprime donc sous la forme :

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \frac{\partial r(t)}{\partial t} + \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} \Delta t + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} \right) \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^4 r(t)}{\partial t^4} \right) \Delta t^3 + O(\Delta t^5). \quad (\text{III.13})$$

On peut donc écrire

$$\vec{r}_1(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \Delta t) \Delta t = \vec{r}_1(t) + 2\vec{r}_2(t) + 3\vec{r}_3(t) + 4\vec{r}_4(t) + O(\Delta t^5). \quad (\text{III.14})$$

On fait de même pour $\vec{r}_2(t + \Delta t)$, $\vec{r}_3(t + \Delta t)$, $\vec{r}_4(t + \Delta t)$ et on obtient une matrice triangulaire de Pascal dont la forme est facilement étendue aux ordres supérieurs.

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_0^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_1^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_2^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_3^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_4^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_5^p(t + \Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}_0(t) \\ \vec{r}_1(t) \\ \vec{r}_2(t) \\ \vec{r}_3(t) \\ \vec{r}_4(t) \\ \vec{r}_5(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{III.15})$$

où \vec{r}_i^p représente la $i^{\text{ème}}$ dérivée par rapport au temps des valeurs prédites.

Les termes obtenus en $t + \Delta t$ sont des termes prédits et ils sont notés \vec{r}_i^p .

2 – Correcteur

On calcule ensuite les forces s'exerçant sur les atomes à l'instant $t + \Delta t$ à l'aide du potentiel d'interaction U (équation III.2), on obtient alors de nouvelles valeurs pour l'accélération, la vitesse et la position de chaque particule. On se sert ensuite de ces valeurs pour corriger les termes prédits en utilisant soit la différence entre les accélérations prédites et corrigées, soit entre les vitesses prédites et corrigées au temps $t + \Delta t$ que l'on exprime sous la forme : $\Delta \vec{r}_\alpha(t + \Delta t)$.

Les valeurs corrigées \vec{r}_i^c sont de la forme

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_0^c(t + \Delta t) \\ \vec{r}_1^c(t + \Delta t) \\ \vec{r}_2^c(t + \Delta t) \\ \vec{r}_3^c(t + \Delta t) \\ \vec{r}_4^c(t + \Delta t) \\ \vec{r}_5^c(t + \Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}_0^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_1^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_2^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_3^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_4^p(t + \Delta t) \\ \vec{r}_5^p(t + \Delta t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{pmatrix} \Delta \vec{r}_\alpha(t + \Delta t) \quad (\text{III.16})$$

Les coefficients C_i sont des termes correctifs établis par Gear qui dépendent de l'ordre des équations différentielles à résoudre. Des tables de valeurs reprenant les différentes corrections ont été publiées par

Gear[57] (à l'ordre 5, $C_0 = \frac{3}{16}$, $C_1 = \frac{251}{360}$, $C_2 = 1$, $C_3 = \frac{11}{18}$, $C_4 = \frac{1}{6}$, $C_5 = \frac{1}{60}$).

Pour une équation du mouvement du premier ordre de la forme $r' = f(r)$, nous avons $\Delta r_\alpha = r_1^c - r_1^p$ où r_1^p est la valeur prédite de la dérivée au premier ordre obtenue grâce à l'équation III.14. r_1^c est la valeur corrigée de la dérivée au premier ordre obtenue en substituant r_0^p dans l'équation du mouvement.

Pour une équation du second ordre de la forme $r'' = f(r)$ ou $r'' = f(r, r')$, nous avons $\Delta r_\alpha = r_2^c - r_2^p$ où r_2^p est la valeur prédite de la dérivée au second ordre obtenue grâce à l'équation III.14. r_2^c est la valeur corrigée de la dérivée au premier ordre obtenue en substituant r_0^p dans l'équation du mouvement.

III.1.3 Conditions aux limites

La simulation d'un matériau réel nécessiterait de prendre en compte au moins une mole de matière c'est à dire de 10^{23} atomes, ce qui avec les capacités de calcul actuelles est complètement inenvisageable, en effet nous ne pouvons simuler que des échantillons de quelques millions d'atomes.

Cette situation entraîne une surestimation du rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre d'atomes en volume. Alors les effets de surface ne sont plus négligeables, ce qui fausse le réalisme d'une simulations en volume.

Une solution est d'utiliser des conditions aux limites périodiques. Pour cela on considère une boîte de simulation dite primitive, contenant N particules. Cette boîte est entouré dans toutes les directions de l'espace par des images virtuelles d'elle-même (voir Fig.III.1).

Chaque mouvement d'une particule dans la boîte primitive correspond un mouvement identique de toutes ses images dans les boîtes voisines.

III.1.4 Critère de minimum image

L'application des conditions aux limites périodiques n'empêche pas la possibilité qu'une particule puisse interagir avec ses images, ou avec d'autres particules et leurs images en même temps. Afin de supprimer cet artefact qui fausserait le calcul des interactions, le critère de minimum image a été introduit.

Cette technique consiste à ne comptabiliser, pour chaque particule, que les forces provenant de ses voisines situées dans une zone fictive identique à la boîte de simulation centrée sur cette particule, comme schématisé dans la figure III.2.

La convention de l'image minimum restreint en principe la méthode de la dynamique moléculaire à l'utilisation d'interactions à courte portée. Cette caractéristique permet de négliger les interactions au delà de quelques diamètres inter-particulaires et de définir un rayon de coupure du potentiel r_c qui ne peut

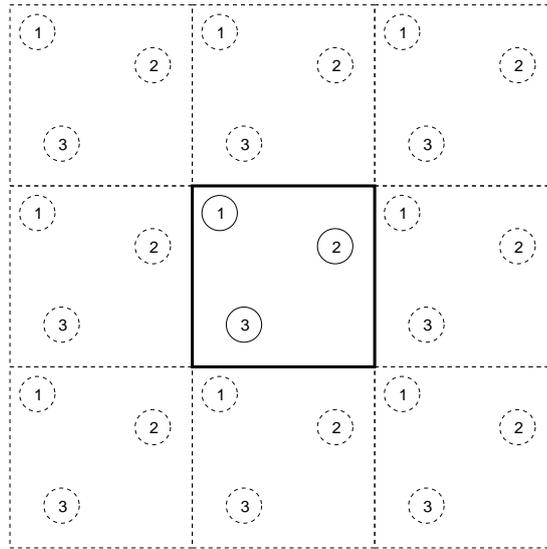


FIGURE III.1 : Boite de simulation primitive contenant 3 atomes entourée de ses 8 répliques virtuelles en 2D.

dépasser la demi longueur de boîte.

L'utilisation du rayon de coupure a plusieurs avantages, notamment le fait qu'il réduise le nombre de particules à prendre en compte lors du calcul des interactions ce qui diminue le temps de calcul machine. Mais il a aussi des désavantages, certaines grandeurs thermodynamiques étant légèrement affectées et doivent être corrigées à posteriori pour certains potentiels.

III.1.5 Les potentiels interatomiques

Les potentiels interatomiques sont des éléments importants lors d'une simulation. Ce sont en effet, eux qui permettent au programme de calculer l'énergie du système simulé. Nous allons présenter trois types de potentiels. Nous commencerons par les potentiels simples de Lennard-Jones, suivi des potentiels de type EAM et des potentiels de type MEAM.

III.1.5.1 Les potentiels de Lennard-Jones

Les potentiels de Lennard-Jones furent introduits en 1924 par le physicien John Lennard-Jones. Ces potentiels sont des potentiels de paire, c'est à dire qu'ils décrivent l'interaction entre 2 atomes en utilisant uniquement la distance r_{ij} les séparant.

Les potentiels de Lennard-Jones s'écrivent de la manière suivante

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.17})$$

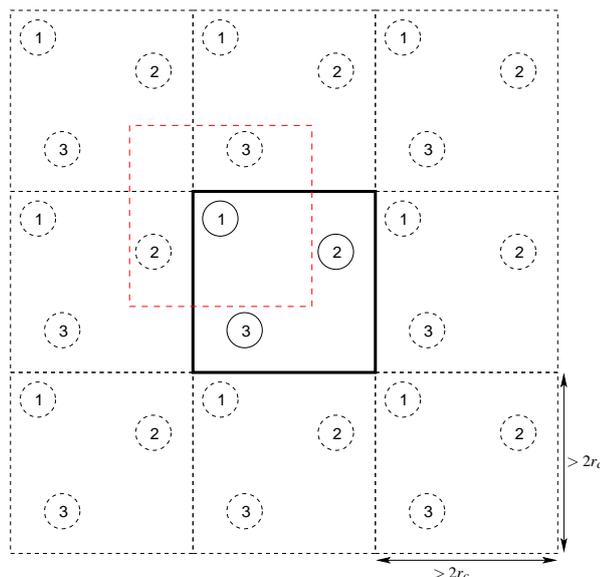


FIGURE III.2 : L'image minimum (en pointillé rouge) est centrée autour de la particule 1. Elle a la même taille et contient le même nombre de particules que la boîte primitive dont la longueur est supérieure à 2 fois le rayon de coupure r_c du potentiel d'interaction entre particules.

Le terme en $\frac{1}{r^6}$ décrit un effet attractif entre les atomes à longues distances. Le terme en $\frac{1}{r^{12}}$ décrit un effet répulsif entre les atomes à courtes distances. Nous avons représenté un potentiel de Lennard-Jones dans la figure III.3.

L'énergie potentielle U du système est donnée par la somme des contributions énergétiques de tous les atomes du système simulé :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}). \quad (\text{III.18})$$

Les principaux avantages des potentiels de Lennard-Jones sont leurs facilités à mettre en oeuvre et leur faible coût en temps de calcul. Ces potentiels sont très efficaces pour simuler les gaz rares. Cependant ces potentiels ont du mal à correctement représenter les métaux. Notamment les potentiels de Lennard-Jones satisfont à la relation de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ qui n'est, en général, pas vérifiée pour les métaux. Pour palier à cette lacune d'autres potentiels ont été élaborés.

III.1.5.2 Les potentiels EAM (Embed Atom Method)

Les potentiels de type EAM (Embed Atom Method)[58, 59] ont été développés par Daw et Baskes en 1984. Ils sont basés sur la théorie du quasi-atome qui considère chaque atome du cristal comme étant une impureté encastrée dans une matrice constituée des autres atomes.

Cette impureté interagit alors avec les noyaux voisins ainsi qu'avec le nuage électronique environnant.

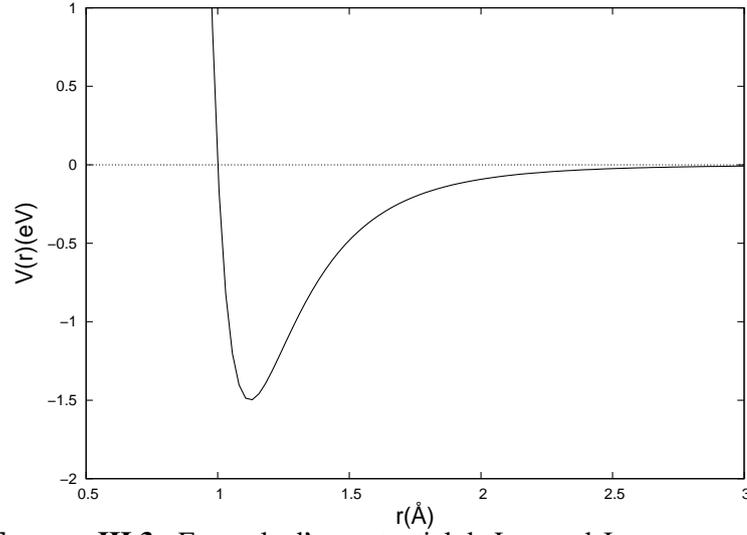


FIGURE III.3 : Exemple d'un potentiel de Lennard-Jones.

L'énergie d'un quasi-atome est donnée par la formule suivante :

$$E_{quasi} = E_Z(\rho_h(r)), \quad (\text{III.19})$$

où ρ_h est la densité électronique de la matrice hôte sans l'impureté à l'emplacement r de l'impureté et où E_Z est l'énergie d'un quasi-atome d'une impureté de type Z . Cela revient à calculer l'énergie qu'il faut fournir pour implanter un atome dans un gaz d'électron de densité ρ .

On peut écrire

$$E_p = F_i(\rho_{h,i}(r_i)), \quad (\text{III.20})$$

où F_i est l'énergie d'entourage et $\rho_{h,i}$ la densité à la position r_i du système hôte sans l'impureté i . L'énergie totale est alors obtenue en sommant les contributions pour toutes les impuretés :

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}(r_i)). \quad (\text{III.21})$$

En ajoutant un terme d'interactions de paire provenant du modèle de Lennard-Jones, Daw et Baskes ont obtenus l'expression de l'énergie potentielle E_p suivante :

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_{h,i}), \quad (\text{III.22})$$

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}), \quad (\text{III.23})$$

où r_{ij} est la distance entre deux atomes i et j ,

V est le potentiel d'interaction de paire entre deux atomes,

$\rho_{h,i}$ est la "densité électronique" locale du système hôte,

ρ_j est la densité électronique d'un atome j proche de i ,

$F_i(\rho_{h,i})$ est la fonction d'entourage.

Remarque : F peut être une fonction linéaire de $\rho_{h,i}$, dans ce cas le potentiel se ramène à un potentiel de paire puisque ρ_j ne dépend que de r_{ij} entre l'atome i et ses voisins. Il faut également noter qu'il n'y a pas de dépendances angulaires de $F_i(\rho_{h,i})$ dans cette formulation. Nous avons représenté à la figure III.4, la fonction paire, la fonction entourage et la densité électronique d'un potentiel EAM de Fer.

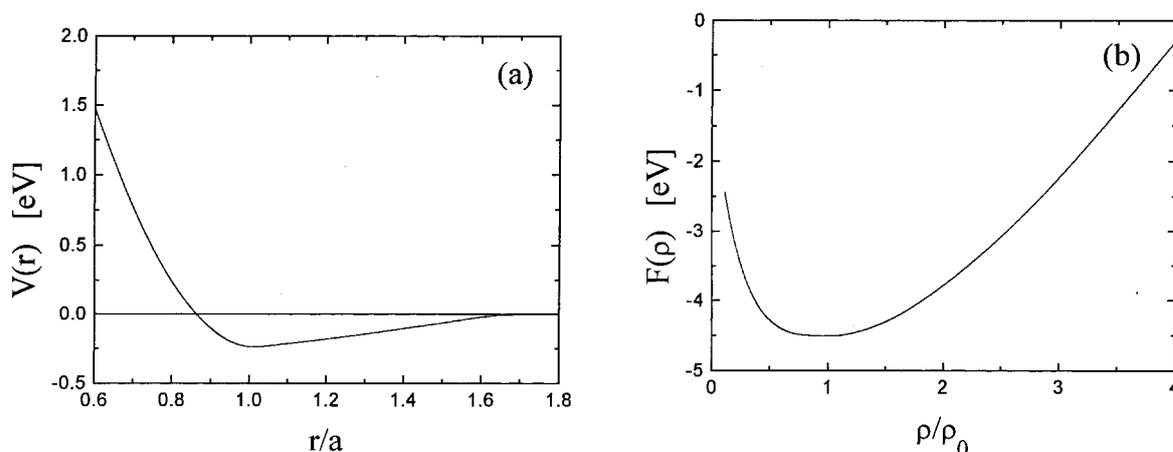


FIGURE III.4 : Potentiel de paire (a) et fonction entourage (b) d'un potentiel EAM de Zirconium [60]

III.1.5.3 Les potentiels EAM modifiés : MEAM

Le potentiel de type MEAM (Modified Embed Atom Method)[61] est une amélioration du potentiel EAM. L'amélioration principale est la prise en compte des moments angulaires entre les atomes lors du calcul des densités électroniques de chaque atome.

Pour un potentiel MEAM, l'énergie totale du système E est donnée par :

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) \right], \quad (\text{III.24})$$

où F_i est la fonction d'entourage, $\bar{\rho}_i$ est la densité électronique au niveau du site de l'atome i et $\Phi(r_{ij})$ est le potentiel de paire entre deux atomes séparés de r_{ij} .

Les différences avec les potentiels de type EAM apparaissent lors du calcul de la densité électronique au niveau d'un atome. La densité électronique ρ_i pour un site i est calculée en combinant différentes densités électroniques partielles, $\rho_i^0, \rho_i^1, \rho_i^2, \rho_i^3$, pour différentes contributions angulaires. Chaque densité électronique partielle est affectée d'un poids t^h ($h=1-3$) différent[61].

$$(\rho_i^{(0)})^2 = \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (\text{III.25})$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (\text{III.26})$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (\text{III.27})$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (\text{III.28})$$

où $\rho_j^{a(h)}$ représente la densité électronique d'un atome j à une distance r_{ij} du site i . r_{ij}^{α} est la composante en α ($\alpha = x, y, z$) du vecteur \vec{r}_{ij} . Il existe plusieurs manières de recombinaison des densités électroniques partielles [62, 63].

Les potentiels de type MEAM offrent une très bonne représentation des métaux, malheureusement la prise en compte des différents termes angulaires dans le calcul de la densité électronique alourdit le temps de calcul. Dans notre étude nous sommes amenés à créer des boîtes de simulation contenant un nombre élevé (>80000) de particules, le fait de calculer pour chaque atome ces différentes contributions angulaires va augmenter considérablement notre temps de calcul. Nous avons par la suite réussi à trouver de bons potentiels de type EAM pour décrire le Zirconium et le Titane. Mais voyons maintenant la méthode *ab initio* utilisée : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

III.2 Méthode *ab initio*

Les simulations atomistiques basées sur la mécanique quantique deviennent de plus en plus importantes dans la recherche. Il existe une multitude de concepts et d'approximations. Contrairement à la mécanique quantique, une approche semi empirique est basée sur des paramètres expérimentaux ou théoriques. La modélisation basée sur les concepts de la mécanique quantique est purement théorique, sans paramètres ajustables. Elle est appelée méthode *ab initio* (sans paramètre initial). Il existe deux grandes classes de méthode *ab initio*, l'approximation Hartree Fock (HF) et l'approximation de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons choisi d'utiliser la DFT en suivant la méthode des pseudopotentiels. Nous allons donc dans cette partie donner les bases de la DFT ainsi que les bases de l'approche utilisant des pseudopotentiels.

III.2.1 Structure de la matière

L'investigation des propriétés microscopiques de la matière est une tâche très compliquée. On doit pour cela résoudre l'équation de Schrödinger du système :

$$H\Psi = E\Psi. \quad (\text{III.29})$$

H est l'hamiltonien du système, E est l'énergie du système et Ψ est la fonction d'onde du système. En mécanique quantique, on associe à chaque particule une fonction d'onde dont le module au carré représente la densité de présence de la particule. L'équation III.29 ne peut être résolue de façon exacte que dans quelques cas particuliers. Nous sommes par conséquent obligés d'utiliser un certains nombres d'approximations pour la résoudre. Il faut néanmoins s'assurer que ces approximations ne modifient pas la physique du système et donc les résultats obtenus.

Si notre système est composé de M ions de charge $Z_j(j=1,\dots,M)$, de masse M_j et de N électrons, dans l'approximation non relativiste, l'Hamiltonien de l'équation III.29 s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2M_j}\nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^M \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|}, \quad (\text{III.30})$$

où r_i et R_j sont les positions de l'électron i et du noyau j, M_j est la masse du noyau j et Z_j sa charge. H est en unité atomique c'est à dire que $e^2 = m_e = \hbar = 1$. L'unité d'énergie atomique est le Hartree (1Ha = 27.2116 eV) et les longueurs sont en Bohr (1 Bohr = 0.529177 Å).

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux respectivement. Les trois derniers termes représentent les énergies d'interactions noyaux/électrons, électrons/électrons et noyaux/noyaux.

L'approximation adiabatique permet de décorréler les mouvements des noyaux et des électrons. La masse des noyaux étant 2000 fois supérieure à celle des électrons et les forces agissant sur les noyaux et les électrons dues à leur charge étant du même ordre de grandeur, il en résulte que la vitesse des noyaux est plus faible que la vitesse des électrons.

On peut donc considérer que, sur une échelle de temps caractéristique des mouvements nucléaires, les électrons auront relaxé très rapidement vers la configuration de plus basse énergie. En considérant les noyaux comme stationnaires, c'est à dire comme une source de potentiel extérieur, on peut trouver, dans une première étape, l'état fondamental électronique. Puis, on peut calculer l'énergie du système dans cette configuration qui dépend paramétriquement de la position des noyaux[64]. Dans une seconde étape, on peut résoudre la partie nucléaire.

D'après Ziman[65], on suppose la forme suivante de la fonction d'onde du système $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ qui dépend

de toutes les positions des particules :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \varphi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_j\}), \Phi\{\vec{R}_j\} \quad (\text{III.31})$$

où $\Phi\{\vec{R}_j\}$ représente la fonction d'onde des noyaux uniquement et $\varphi(\vec{r}_i; \vec{R}_j)$ est une fonction d'onde qui dépend uniquement des positions des électrons \vec{r}_i en considérant les positions des noyaux \vec{R}_j fixes. $\varphi(\vec{r}_i; \vec{R}_j)$ doit satisfaire l'équation de Schrödinger suivante :

$$(H\{\vec{R}_j\} - E\{\vec{R}_j\})\varphi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_j\}) = 0 \quad (\text{III.32})$$

avec

$$H(\vec{R}) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}. \quad (\text{III.33})$$

Une fois le problème électronique résolu, la dynamique des ions peut être étudiée en utilisant l'énergie électronique $E\{\vec{R}_j\}$ comme potentiel effectif. Habituellement, les ions sont assez lourds pour être traités comme des particules classiques, ce qui est une approximation assez raisonnable. Cependant l'équation III.33 ne semble pas plus facile à résoudre que l'équation III.30 car la fonction d'onde dépend de la positions des particules soit $3N$ variables cela rend la résolution difficile voir impossible sauf dans des cas particuliers. A côté de l'équation de Schrödinger, un nouveau formalisme a été développé dans les années 60 : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Elle surmonte la difficulté du problème à plusieurs corps en fournissant un nouveau formalisme plus facile à manipuler.

III.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT

Nous allons décrire les théorèmes de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permettent de trouver les propriétés d'un système à partir de la densité électronique de son état fondamental. La connaissance de la fonction d'onde à plusieurs électrons $\Psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_j\})$ n'est pas nécessaire. Nous considérons un système de N électrons soumis à un potentiel extérieur fixé et nous adoptons une normalisation conventionnelle telle que $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

III.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

D'après le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer, le potentiel coulombien résultant des noyaux est traité comme un potentiel extérieur statique $V_{ext}(\vec{r})$:

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|}. \quad (\text{III.34})$$

La partie restante de l'Hamiltonien électronique est indiquée par \hat{F} :

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}. \quad (\text{III.35})$$

On a ainsi $\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{ext}$, où

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (\text{III.36})$$

L'opérateur \hat{F} est le même pour tous les systèmes à N électrons. L'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ du système est complètement déterminé par N et $V_{ext}(\vec{r})$. D'autre part, $|\Psi_0\rangle$ détermine une densité électronique $n_0(\vec{r})$:

$$n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n} | \Psi_0 \rangle = N \int \prod_{i=2}^N d\vec{r}_i |\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2. \quad (\text{III.37})$$

Ainsi l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ et la densité $n_0(\vec{r})$ sont fixés une fois que le nombre d'électrons N et le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ le sont à leur tour. La théorie de la fonctionnelle de la densité, introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn[66] comporte 2 affirmations remarquables (d'après[67]) :

- *Le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé par la densité électronique de l'état fondamental à une constante additive près.*

Connaissant le potentiel extérieur et le nombre d'électrons $N = \int n_0(\vec{r})d\vec{r}$, on peut déterminer l'Hamiltonien \hat{H} du système, il en résulte alors la fonction d'onde de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ et plus généralement toutes les propriétés. On peut définir notamment une fonctionnelle F[n] donnée par $F[n] = \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_0 \rangle$ dépendant des fonctions $n(\vec{r})$ qui sont les densités de l'état fondamental pour un potentiel extérieur quelconque $V(\vec{r})$.

Les densités qui sont des densités de l'état fondamental pour un potentiel arbitraire sont appelées des densités "V-représentables".

A partir de $n(\vec{r})$, on détermine le potentiel $V(\vec{r})$ et N (par conséquent \hat{F}) et donc $|\Psi_0\rangle$. On définit également une fonctionnelle d'énergie qui dépend de la densité n , $E_V[n]$, pour un potentiel extérieur fixé $V_{ext}(\vec{r})$ (non lié au potentiel $V(\vec{r})$ qui est déterminé par $n(\vec{r})$ par :

$$E_V[n] = F[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}). \quad (\text{III.38})$$

- *Pour les densités V-représentables, $E_V[n] \geq E_0$ où E_0 est maintenant l'énergie fondamentale pour N électrons dans le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$.*

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger pour des états fondamentaux non dégénérés (nous sommes implicitement limités à ce cas) peut donc être transformé en problème variationnel de minimisation de la fonctionnelle $E_V[n]$, n étant une densité V-représentable.

III.2.2.2 L'approche de Kohn et Sham

Cette théorie est basée sur le travail de Hohenberg et Kohn [66]. L'énergie totale d'un gaz d'électrons corrélés est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\vec{r})$. Cette fonctionnelle $E_V[n]$ est minimale quand la densité n est égale à la densité de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$. L'idée de Kohn et Sham[68] est de transformer un système d'électrons en interaction en un système fictif d'électrons sans interaction en y incluant des effets d'échanges et de corrélation. Kohn et Sham proposent pour cela une séparation en trois termes de la fonctionnelle $F[n]$:

$$F[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n], \quad (\text{III.39})$$

où $T_0[n]$ est défini comme l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction avec la densité de l'état fondamental $n(\vec{r})$ (l'énergie cinétique n'est pas la même que celle d'un système en interaction), le second terme est l'énergie électrostatique classique (énergie de Hartree) et le dernier terme est l'énergie d'échange-corrélation qui contient l'énergie d'interaction non classique et la différence entre les énergies cinétiques d'un système en interaction et d'un système sans interaction. Les deux premiers termes peuvent être pris en compte exactement. Le dernier terme représente une petite fraction de l'énergie totale et peut être évalué avec une assez bonne précision par des expressions approchées.

L'énergie totale s'écrit :

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}). \quad (\text{III.40})$$

L'application du principe variationnel conduit à

$$\frac{\partial T_0[n]}{\partial n(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) = \mu, \quad (\text{III.41})$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange associé à la conservation du nombre de particules. Le potentiel effectif de Kohn et Sham $V_{KS}(\vec{r})$ est défini par

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{III.42})$$

et les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation sont donnés par :

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{et} \quad V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})}. \quad (\text{III.43})$$

L'équation III.41 couplée à l'équation III.42 revient à considérer un système d'électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{KS}(\vec{r})$. Cette analogie nous permet de simplifier la résolution du problème en remplaçant le traitement d'une équation à N corps par celui de N équations à une particule

dans un potentiel effectif représentant l'effet des $N - 1$ autres particules.

Nous sommes donc amenés à résoudre un ensemble de N équations du type :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (\text{III.44})$$

La densité est calculée à partir des fonctions d'ondes $\Psi_i(\vec{r})$ qui sont les fonctions propres de l'équation III.44.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.45})$$

et l'énergie cinétique du système sans interaction $T_0[n]$ est donnée par

$$T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N E_i - \int d\vec{r} V_{KS}(\vec{r}) n(\vec{r}). \quad (\text{III.46})$$

Attention : les fonctions $\Psi_i(\vec{r})$ sont des fonctions propres d'un système où le potentiel est le potentiel de Kohn et Sham. Elles n'ont pas de signification physique mais correspondent à un outil mathématique pour calculer l'énergie totale et la densité qui sont les seules grandeurs physiques. Le potentiel $V_{KS}(\vec{r})$ étant fonction de la densité $n(\vec{r})$, il est nécessaire de résoudre ces équations de manière autocohérente.

On aboutit à la solution suivante :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N E_i &= T_0[n] + \int d\vec{r} V_{KS}(\vec{r}) n(\vec{r}) \\ &= T_0[n] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{XC}(\vec{r}) + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

L'énergie totale est obtenue à partir de $T_0[n]$ de l'équation III.47 et en reportant $T_0[n]$ dans l'équation III.40 :

$$T_0[n] = \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{XC}(\vec{r}) - E_{XC}[n]. \quad (\text{III.48})$$

Pour obtenir l'énergie totale, il ne reste plus qu'à ajouter l'énergie de Coulomb entre les noyaux.

III.2.2.3 Echange et corrélation

Kohn et Sham donnent une définition exacte de l'énergie. Cependant il n'existe pas de forme connue de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons. En effet, de par sa définition E_{XC} correspond à la différence entre d'une part l'énergie exacte du système et d'autre part l'énergie cinétique et les énergies dues à la fois au potentiel de Hartree et au potentiel extérieur.

Il est possible de montrer que la fonctionnelle d'échange et corrélation peut s'écrire :

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})\tilde{n}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (\text{III.49})$$

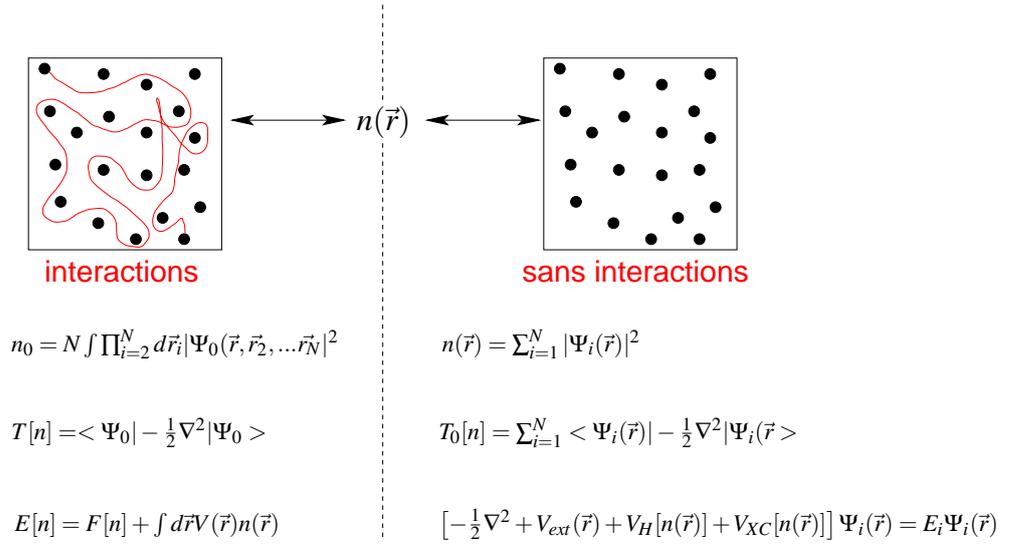


FIGURE III.5 : Approche de Kohn et Sham

où $\tilde{n}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$ représente la densité du trou d'échange corrélation au point \vec{r}' .

L'énergie d'échange corrélation peut être considérée comme l'énergie d'interaction électrostatique classique entre une distribution de charges électroniques $n(\vec{r})$ et la distribution de charge du trou d'échange corrélation $\tilde{n}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$. La densité $\tilde{n}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$ exacte se décompose en densité d'échange \tilde{n}_X et en densité de corrélation \tilde{n}_C et doit satisfaire 3 conditions[69] :

- $\tilde{n}_X(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2}$
- $n_X(\vec{r}, \vec{r}') \leq 0$
- $\int d\vec{r}' \tilde{n}_X(\vec{r}, \vec{r}') = -1$ et $\int d\vec{r}' \tilde{n}_C(\vec{r}, \vec{r}') = 0$

Puisque nous ne connaissons pas la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons, il est donc nécessaire de réaliser des approximations. Il existe plusieurs méthodes différentes pour réaliser ces approximations, l'Approximation de la Densité Locale (LDA), la méthode Hubbard (LDA+U), Les Approximations de Densité Locale de Spin (LSDA) ou bien l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

III.2.3 Méthode des pseudopotentiels

Voyons maintenant, pratiquement, les approximations réalisées dans nos calculs de DFT. Les fonctions d'onde monoélectriques, solutions de l'équation de Kohn et Sham pour un cristal, doivent vérifier la relation suivante (théorème de Bloch) :

$$\Psi_{k,i}(\vec{r}) = u_{k,i}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (\text{III.50})$$

où $u_{\vec{k},i}(\vec{r})$ est une fonction périodique et \vec{k} un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque. L'équation de Kohn et Sham s'écrit alors

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] \right] \Psi_{\vec{k},i}(\vec{r}) = E_{\vec{k},i} \Psi_{\vec{k},i}(\vec{r}) \quad (\text{III.51})$$

où la densité électronique est exprimée comme une moyenne sur la zone de Brillouin des $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. On transforme une somme infinie de l'équation III.37 dans l'espace direct en une somme discrète dans l'espace réciproque en un certain nombre de points pondérés appelés points spéciaux K (k-points).

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} \omega_{\vec{k}} \sum_{i=1}^{N_{\vec{k}}} |\Psi_{\vec{k},i}(\vec{r})|^2, \quad (\text{III.52})$$

où $N_{\vec{k}}$ est le nombre d'états électroniques occupés correspondant à \vec{k} , IBZ est la zone irréductible de Brillouin et $\omega_{\vec{k}}$ est le poids affecté au point \vec{k} de IBZ.

Pour développer notre fonction d'onde, on a besoin d'une base de fonctions. Il existe plusieurs méthodes qui diffèrent entre elles par l'ensemble des fonctions de base utilisées pour décrire les fonctions d'ondes électroniques.

On peut les regrouper en quatre classes :

- Bases étendues : Les ondes planes
- Bases localisées : Les bases employées de type gaussienne, c'est à dire GTO (orbitales de Type Gaussienne), LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques), STO (Orbitales de Types Slanter), ou PAO (Orbitales PseudoAtomique)
- Bases mixtes : Une combinaison de bases étendues et de gaussiennes
- Bases d'ondes augmentées et projetées : Similaire à la méthode APW (Ondes Planes Augmentées) mais l'interaction avec les électrons de coeur est remplacée par un pseudopotentiel.

III.2.3.1 Méthode d'ondes planes

Puisqu'une conséquence du théorème de Bloch est que $u_{\vec{k},i}(\vec{r}) = u_{\vec{k},i}(\vec{r} + \vec{a}_j)$ (\vec{a}_j vecteur unité du réseau direct), on peut utiliser cette relation pour introduire une base d'ondes planes. Nous pouvons toujours écrire la transformée de Fourier de $u_{\vec{k},i}(\vec{r})$:

$$u_{\vec{k},i}(\vec{r}) = \int d\vec{G} e^{i\vec{G}\vec{r}} \tilde{u}_{\vec{k},i}(\vec{G}), \quad (\text{III.53})$$

mais puisque $u_{\vec{k},i}(\vec{r}) = u_{\vec{k},i}(\vec{r} + \vec{a}_j)$ alors les seuls valeurs permises de \vec{G} sont celles qui vérifient $e^{i\vec{G}\vec{a}_j} = 1$ c'est à dire $\vec{G}\vec{a}_j = 2\pi n_j$ avec $j = 1, 2, 3$. Donc la transformée de Fourier (équation III.53) est restreinte précisément au vecteur du réseau réciproque \vec{G} de telle sorte que l'expression générale de la fonction d'onde est

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k},i}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k},i}(\vec{r}) \\ \Psi_{\vec{k},i}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} \tilde{u}_{\vec{k},i}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}}, \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

qui est l'expansion de la fonction d'onde dans une base d'ondes planes $\{e^{i\vec{G}\vec{r}}\}$. Notons que le préfacteur $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ implique un vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin alors que les vecteurs du réseau réciproque \vec{G} présents dans l'équation III.54 sont générés par les vecteurs élémentaires du réseau réciproque.

Si on choisit une base d'ondes planes, alors les fonctions de cette base sont

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{G}}(\vec{r}) = \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}. \quad (\text{III.55})$$

avec Ω le volume de la maille et

$$\langle \phi_{\vec{k}}^{\vec{G}'*}(\vec{r}) | \phi_{\vec{k}}^{\vec{G}*}(\vec{r}) \rangle = \int d\vec{r} \frac{e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} = \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{G}'\vec{G}}. \quad (\text{III.56})$$

La fonction d'onde s'écrit donc

$$\Psi_{\vec{k},i}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{u}_{\vec{k},i}(\vec{G}) \phi_{\vec{k}}^{\vec{G}}(\vec{r}). \quad (\text{III.57})$$

III.2.3.2 Les pseudopotentiels

Les propriétés physiques d'un matériau sont principalement liées au comportement de ces électrons de valence puisque les électrons fortement liés aux noyaux, les électrons de cœur, ne participent généralement pas à la cohésion du matériau.

Les états électroniques d'un atome peuvent être séparés en 3 parties composées : les états de valence qui sont étendus et responsables des liaisons chimiques, les électrons de cœur fortement localisés et non affectés par l'environnement chimique et dans certains cas des électrons intermédiaires, de semi cœur qui sont localisés mais qui participent à la liaison chimique. Ces états de semi-cœur sont inclus dans les états de valence.

L'approche commune à tous les pseudopotentiels consiste à interdire la relaxation des états de cœur quelque soit l'environnement de l'atome. C'est l'approximation de cœur gelé. En général, cette approximation donne de bons résultats.

Les états de valence, par le fait qu'ils sont orthogonaux aux états de cœur, montrent un comportement oscillant marqué avec un nombre de nœuds égal à $n - l - 1$ où n est le nombre quantique principal et l le moment angulaire. Une fonction sans nœuds ($l = n - 1$) n'oscille pas, les électrons peuvent donc s'approcher du noyau sans difficulté et créer un état fortement lié localisé près du noyau. c'est le cas par exemple de l'état 1s de l'hydrogène, des états 2p du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du fluor, et des états 3d des métaux de transition.

Une base d'ondes planes n'est pas adaptée pour décrire les fortes oscillations des fonctions d'ondes dans la région du cœur. c'est ici qu'intervient la notion de pseudopotentiel : les électrons de cœur et le

potentiel Coulombien du noyau (très dur) sont remplacés par un pseudopotentiel plus doux qui n'agit plus, dans la région du cœur, sur les fonctions d'ondes de valence mais sur des pseudofonctions d'onde.

La théorie des pseudopotentiels est construite en deux étapes :

- Les électrons de cœur sont retirés des calculs et l'interaction des électrons de valence avec les noyaux est remplacé par un potentiel écranté effectif. Le potentiel écranté dépend du moment angulaire des électrons de valence à cause des conditions d'orthogonalité. Une fonction d'onde monoélectronique possède une partie radiale et une partie angulaire. Par exemple dans l'atome de carbone, l'état 2s est orthogonal à l'état 1s mais la partie radiale de l'état 2p n'est pas orthogonale à la composante radiale de l'état 1s du fait que leurs composantes angulaires sont orthogonales et imposent l'orthogonalité.

Donc dans la région de cœur, ces deux états (2s et 2p) ressentent des potentiels très différents du cœur ionique (ensemble composé des noyaux et des électrons de cœur). Bien sûr aux grandes distances, le potentiel est Z_{eff}/r indépendant du nombre quantique angulaire parce que le cœur ionique est ressenti comme une charge ponctuelle (Z_{eff} est la charge du cœur ionique).

- L'interaction totale entre les noyaux et les électrons qui inclut l'orthogonalité des fonctions d'onde de valence avec celles de cœur est remplacée par un pseudopotentiel plus doux qui agit sur les pseudofonctions (fonctions d'onde sans nœuds) qui remplacent les vraies fonctions d'onde. Le pseudopotentiel associé aux pseudofonctions d'onde doit reproduire les mêmes propriétés de diffusion et le déphasage, que le vrai potentiel avec les vraies fonctions d'onde.

Par la suite, on utilisera, pour les états ou les fonctions d'ondes, la notation de bra et ket de Dirac plus simple que la notation intégrale. $\langle a|b\rangle$ est le produit scalaire de l'état a et de l'état b. En suivant l'approche des ondes planes orthogonalisées [70], nous considérons un atome avec un hamiltonien \hat{H} , des états de cœur ou des fonctions d'onde de cœur $|\chi_n\rangle$ et des énergies de cœur E_n . Nous nous intéressons à un état de valence $|\Psi\rangle$ d'énergie E . A partir de ces états $|\Psi\rangle$ et $|\chi_n\rangle$, nous essayons de construire un pseudoétat $|\varphi\rangle$ défini par

$$\Psi = \varphi + \sum_n^{cœur} a_n \chi_n. \quad (\text{III.58})$$

L'état de valence doit être orthogonal à tous les états de cœur (qui sont mutuellement orthogonaux) de manière à ce que

$$\langle \chi_m | \Psi \rangle = 0 = \langle \chi_m | \varphi \rangle + a_m. \quad (\text{III.59})$$

Cette expression fixe les coefficients d'expansion a_n . Ainsi

$$|\Psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_n^{cœur} |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle. \quad (\text{III.60})$$

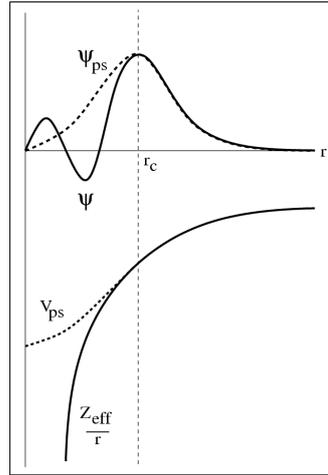


FIGURE III.6 : Représentation schématique de la fonction d'onde et de la pseudo-fonction d'onde (en haut), du potentiel et du pseudo-potential (en bas).

En substituant cette expression dans l'équation de Schrödinger III.29, on obtient

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_n^{coeur} (E - E_n)|\chi_n\rangle\langle\chi_n|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (\text{III.61})$$

Le pseudo état obéit à une équation de Schrödinger avec un potentiel non local qui dépend de l'énergie \hat{V}_{nl}

$$[\hat{H} + \hat{V}_{nl}]|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (\text{III.62})$$

$$\hat{V}_{nl} = \sum_n^{coeur} (E - E_n)|\chi_n\rangle\langle\chi_n| \quad (\text{III.63})$$

L'énergie de cet état décrit par la pseudofonction d'onde est la même que celle de l'état de valence initial. Le potentiel \hat{V}_{nl} , dont l'effet est localisé dans le cœur, est répulsif et compense la partie attractive du potentiel de Coulomb de telle façon que le potentiel résultant est un pseudopotential doux (peu profond). Bien sûr, l'atome va interagir avec des atomes voisins, les énergies des états propres vont changer mais si les états de cœur sont suffisamment loin des états de valence (c'est-à-dire la différence d'énergie $\Delta E \ll E - E_n$), fixer E dans V_{nl} à la valeur propre de l'état de valence atomique est une approximation raisonnable.

Quand les électrons de valence sont très localisés autour du noyaux. C'est le cas pour les métaux de transition où les électrons d occupent la même région que les états de cœur peu profonds mais ont des énergies comparables aux énergies de valence et pour cette raison ils ne peuvent être exclus du calcul. Dans ce cas l'utilisation de la conservation de la norme demande une base considérable d'ondes planes pour obtenir une précision acceptable. Vanderbilt [71] montre qu'en introduisant un formalisme généralisé, on peut supprimer la conservation de la norme. On peut construire des pseudofonctions d'ondes

plus douces avec comme seule contrainte l'égalité des fonctions (pseudo et vraies) au delà d'un rayon fixé. Pour cela il faut introduire un nouveau formalisme généralisé. Les pseudofonctions n'étant plus normalisées, la densité de charge a été restaurée en ajoutant une "partie d'augmentation", $n_{aug}(\vec{r})$:

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre méthodologie, nous avons présenté les fondamentaux théoriques de la dynamique moléculaire (DM) qui sera utilisée par la suite. Dans ce travail, la méthode de dynamique moléculaire fait appel à la méthode d'intégration prédicteur/correcteur de Gear à l'ordre 5, aux potentiels interatomiques de type "atome entouré" (EAM), aux critères de minimum image et aux conditions aux limites périodiques.

En ce qui concerne la méthode *abinitio* utilisée, le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) utilisera l'approche DFT avec la méthode des pseudo potentiels et une base d'ondes planes. Nous utiliserons alors un traitement de la fonction d'échange corrélation de type GGA qui est le plus adapté pour décrire les métaux de transition à moindre coût au niveau calcul numérique.

Dans le chapitre suivant, nous verrons la justification du choix du potentiel EAM du Titane et du Zirconium.

Chapitre IV

Validations de potentiels interatomiques

Notre étude a pour objectif l'étude des dislocations et la réalisation d'un classement des systèmes de glissement dans le Zirconium et le Titane. Nous avons pour cela choisi d'utiliser la dynamique moléculaire (DM) avec des potentiels de type atome entouré (Embedded Atom Method ou EAM).

Nous avons recherché dans la littérature un grand nombre de potentiels de type EAM pour ces deux métaux. Nous avons retenu 9 potentiels de Zirconium et 3 potentiels de Titane. Pour sélectionner le ou les potentiels que nous utiliserons pour la suite de notre étude, nous avons, avec chaque potentiel, calculé différentes grandeurs. Le ou les potentiels dont les résultats seront les plus proches des valeurs expérimentales ou des valeurs calculées par méthode *ab initio* seront retenus.

Il est évident qu'un potentiel d'interaction qui doit modéliser la plasticité dans un matériau doit bien reproduire les propriétés élastiques et plastiques. Nous avons donc cherché à déterminer pour chaque potentiel les paramètres structuraux (paramètres de maille a et c), l'énergie de cohésion, les constantes élastiques, les énergies de formation de défauts ponctuels et les énergies de fautes d'empilement.

Pour des raisons de commodité, nous avons utilisé plusieurs abréviations pour désigner les différents potentiels :

- Nous avons trois potentiels publiés par Ackland : Ack95[72] et Ack98[73] pour le Zirconium et Ack92 [74] pour le Titane.
- Nous avons deux potentiels de Mendeleev pour le Zirconium [75] appelés Mend-2 et Mend-3, Mendeleev donnant uniquement les valeurs pour recréer les potentiels numéro 2 et 3 dans sa publication.
- Nous avons trois potentiels de Cleri [76]. Deux pour le Zirconium notés Cleri-1 et Cleri-2 et un pour le Titane noté Cleri.

- Nous avons deux potentiels de Willaime pour le Zirconium[77] notés Will-1 et Will-2.
- Nous avons deux potentiels de Pasianot, un pour le Zirconium[60] et un pour le Titane[78], notés Pas dans les deux cas.

Ces potentiels et les données utilisés pour les recréer sont présentés dans l'Annexe 1.

IV.1 Maille hexagonale et boîte de simulation

Comme expliqué dans le chapitre 1, la structure élémentaire de la maille hexagonale implique que $a = b \neq c$ séparés par 3 angles $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Malheureusement l'utilisation de simples conditions aux limites périodiques et du critère de minimum image dans notre code de dynamique moléculaire, nous restreint à utiliser des boîtes de simulation dont les côtés sont perpendiculaires entre eux ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Cela engendre une complication dans le plan basal (0001) où les deux vecteurs de base de la maille élémentaire hexagonale \vec{a}_1 et \vec{a}_2 forment un angle $\gamma = 120^\circ$. Nous avons donc choisi de dupliquer la maille hexagonale dans le plan basal. La maille dupliquée doit répondre à deux critères :

- L'angle entre les vecteurs de bases doivent être de 90° .
- Le fait de dupliquer cette nouvelle maille dans les différentes directions de l'espace doit nous redonner le même cristal.

Pour respecter ces deux conditions, nous avons construit notre nouvelle maille à l'aide de deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{b} (voir FigIV.1). La norme de \vec{b} est donnée par

$$\|\vec{b}\| = 2\|\vec{a}_2\| \sin(\gamma), \quad (\text{IV.1})$$

où $\|\vec{a}_2\| = a$ et ou $\gamma = 120^\circ$. Donc

$$\|\vec{b}\| = a\sqrt{3}. \quad (\text{IV.2})$$

La maille que nous utilisons dans nos calculs est donc une maille orthorhombique contenant 4 atomes dont les positions en coordonnées réduites sont (000), $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $(0\frac{2}{3}\frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}\frac{1}{6}\frac{1}{2})$ et dont les cotés valent a , $a\sqrt{3}$ et c respectivement. L'utilisation de cette maille ne pose aucun problème pour les conditions aux limites périodiques. Par contre elle entraîne des difficultés lors du calcul de certaines grandeurs mais nous reviendrons plus en détails sur ces problèmes dans les parties concernées.

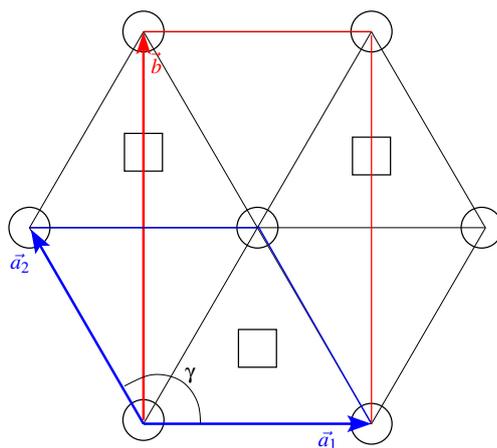


FIGURE IV.1 : Projection sur le plan basal de la maille élémentaire hexagonale (en bleu) composée des vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ainsi que la nouvelle maille (en rouge) composée des vecteurs \vec{a}_1 et \vec{b} . Les atomes du plan A sont représentés par des sphères et les atomes du plan B par des carrés.

IV.2 Paramètres de maille

Dans les matériaux hexagonaux, il y a deux paramètres de maille à calculer a et c . Pour déterminer ces deux paramètres, nous réalisons des compressions et des dilatations de la maille à la température de 0K. Les paramètres de maille à l'équilibre correspondent à une énergie de cohésion du cristal minimale. Les valeurs obtenues pour les différents potentiels de Zirconium sont regroupées dans le tableau IV.1.

	Exp[1]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
a (Å)	3.230	3.267	3.249	3.220	3.234	3.153	3.238	3.226	3.164	3.232
		3.249	-	3.220	3.234	-	-	3.202	3.220	3.232
c (Å)	5.150	5.210	5.183	5.214	5.168	5.137	5.254	5.257	5.156	5.149
		5.182	-	5.215	5.168	-	-	5.219	5.162	5.149
c/a	1.594	1.596	1.595	1.619	1.600	1.630	1.625	1.630	1.630	1.593
		1.595	-	1.619	1.598	-	-	1.630	1.630	1.593

TABLE IV.1 : Paramètres de maille du Zirconium obtenus avec les différents potentiels de type EAM à $T=0K$. Nous avons reporté dans la première ligne les valeurs calculées et dans la seconde ligne les valeurs issues des publications quand elles sont mentionnées.

Nous pouvons constater que les valeurs des paramètres de maille que nous avons calculé pour les différents potentiels sont proches des valeurs expérimentales. Les potentiels donnant les valeurs du paramètre de maille a les plus proches de la valeur expérimentale sont les potentiels de Mendeleev-3 et de Pasianot. Pour le paramètre c , on remarque que le potentiel le plus proche est celui de Pasianot. Les paramètres de maille sont des grandeurs importantes car elles interviennent dans le calcul de toutes

les autres grandeurs du cristal. Pour pouvoir mieux visualiser les différences et comparer les différents potentiels nous avons décidé de réaliser deux graphiques de type barre (Fig. IV.2) où nous comparons les valeurs du paramètre de maille a et du paramètre de maille c aux valeurs expérimentales.

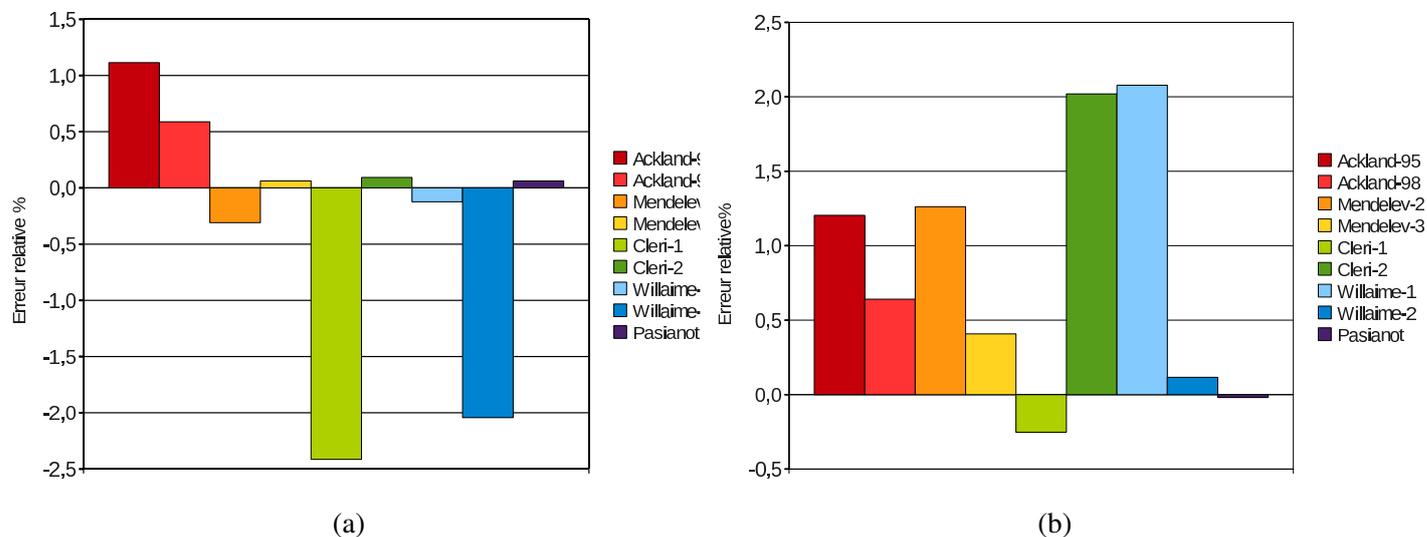


FIGURE IV.2 : Différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des paramètres de maille a (figure a) et c (figure b) pour le Zirconium

Nous pouvons constater que le paramètre de maille a est surestimé par 5 potentiels : les potentiels d'Ackland (Ack95 et Ack98), le potentiel de Mendeleev (Mend3), le potentiel de Cleri (Cleri-2) et le potentiel de Pasiannot. La surestimation maximum est de +1.1% pour le potentiel d'Ackland-95. a est sous-estimé par les potentiels Mendeleev-2, Cleri-1 et les potentiels de Willaime. L'erreur relative maximale est de -2.4% pour le potentiel de Cleri-1. Les potentiels donnant les valeurs les plus proches sont les potentiels de Mendeleev-3 et de Pasiannot avec +0.1% d'erreur alors que les potentiels de Cleri-2 et de Willaime-1 commettent $\pm 0.2\%$ d'erreur.

Pour le paramètre de maille c , nous constatons que seuls 2 potentiels le sous-estiment, les potentiels Cleri-1 et Pasiannot. L'erreur relative maximale est de +2.1% pour le potentiel de Willaime-1 et de +2% d'erreur relative pour le potentiel de Cleri-2. Les potentiels les plus proches de la valeur expérimentale sont le potentiel de Pasiannot avec -0.1% d'erreur et le potentiel de Willaime-2 avec une erreur relative de +0.2%.

Nous avons utilisé la même méthode pour calculer les paramètres de maille pour les différents potentiels de Titane. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.

Nous pouvons constater que les valeurs des paramètres de maille a et c calculées avec les potentiels de Pasiannot et d'Ackland sont proches des valeurs expérimentales. Les valeurs calculées avec le potentiel de Cleri sous-estiment ces deux paramètres.

	Exp[1]	Pas.	Ack92	Cleri
a (Å)	2,951	2,951	2,966	2,404
		2,951		2,492
c (Å)	4,679	4,686	4,728	3,925
		4,686	-	-
c/a	1,586	1,588	1,594	1,633
		1,588	1,592	

TABLE IV.2 : Paramètres de maille du Titane obtenus pour les différents potentiels issus de la littérature à T=0K. Les valeurs de la première ligne sont les valeurs calculées et les valeurs de la seconde ligne sont les valeurs issues des publications.

Nous avons appliqué la même méthodologie, utilisé pour le Zirconium, pour représenter les écarts entre nos valeurs calculées et les valeurs expérimentales des paramètres de maille pour le Titane (graphique IV.3).

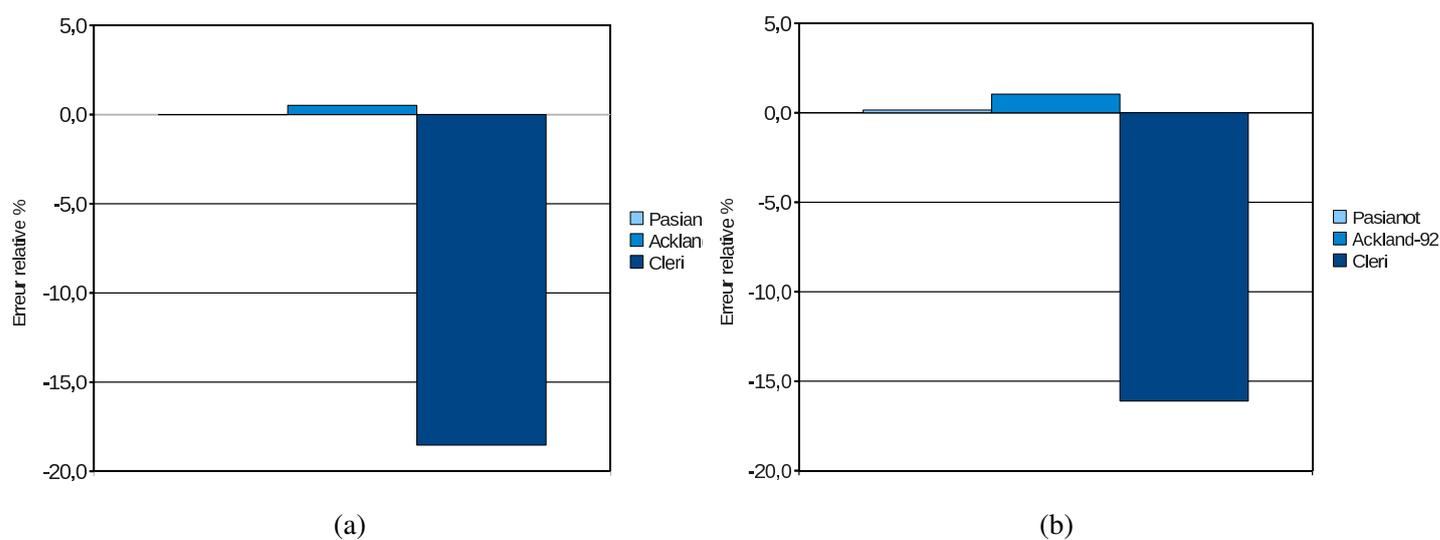


FIGURE IV.3 : Erreur relative entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des paramètres de maille a (à gauche) et c (à droite) pour le Titane.

Nous remarquons que les potentiels de Pasianot et d'Ackland donnent des valeurs très proches des paramètres de maille. Le potentiel de Pasianot donne une valeur équivalente à la valeur expérimentale pour le paramètre de maille a et surestime de +0.5% le paramètre de maille c . Le potentiel d'Ackland surestime le paramètre de maille a de +1% et le paramètre de maille c de +2%.

Les potentiels de Cleri donnent des valeurs de paramètres de maille faibles. Ces potentiels sous-estiment le paramètre de maille a de -18% le paramètre c de -16%.

IV.3 Energie de cohésion

L'énergie de cohésion est une propriété également importante. L'énergie de cohésion dans un solide est l'énergie nécessaire pour le séparer en ses constituants à l'état libre. Cette énergie est la moyenne des énergies des atomes du matériau considéré à la température de 0K puisqu'avec l'approche EAM, un atome libre possède une énergie nulle (car il ne possède pas de voisins).

Les valeurs de l'énergie de cohésion ont été calculées pour les différents potentiels de Zirconium et sont données dans le tableau IV.3.

	Exp[1]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
E_c (eV)	-6.32	-6.26	-6.25	-6.47	-6.64	-6.16	-6.03	-6.17	-6.52	-6.25
		-6.25	-	-6.47	-6.64	-	-	-6.17	-6.17	-6.25

TABLE IV.3 : Energie de cohésion du Zirconium obtenue avec différents potentiels issus de la littérature. Les valeurs calculées sont présentées à la première ligne et les valeurs extraites des publications sont présentées à la seconde ligne.

On peut remarquer à l'aide du tableau IV.3 que les potentiels donnent des valeurs légèrement différentes de la valeur expérimentale. Les valeurs obtenues restent toutefois égales aux valeurs issues des publications, à l'exception du potentiel de Willaime-2.

Nous avons représenté l'erreur relative des valeurs de l'énergie de cohésion calculées pour chaque potentiel par rapport à la valeur expérimentale dans un graphique de type barre IV.4.

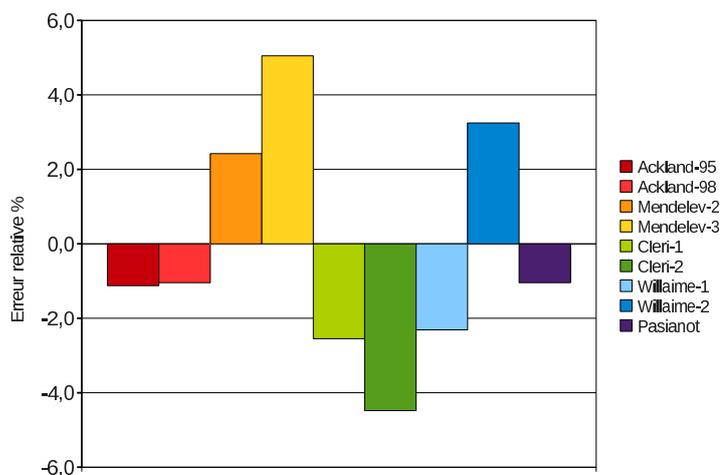


FIGURE IV.4 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de E_c et nos valeurs calculées pour les potentiels de Zirconium

On observe que 3 potentiels donnent des valeurs de l'énergie de cohésion plus élevées (+2.4 à +5%). Ce sont les potentiels de Mendeleev et Willaime-2. Le potentiel de Mendeleev-3 est celui qui donne la valeur d'énergie de cohésion la plus élevée avec une erreur relative de 5%.

Les autres potentiels sous-estiment l'énergie de cohésion. Le potentiel dont l'énergie de cohésion est la plus faible est le potentiel de Cleri-2 avec -4.2%. Les potentiels les plus proches de la valeur expérimentale sont le potentiel d'Ackland-98 avec -0.9% puis les potentiels d'Ackland-95 et de Pasianot avec -1% d'erreur relative.

Nous avons de même calculé l'énergie de cohésion pour les différents potentiels de Titane. Nos résultats sont regroupés dans le tableau IV.4.

	Exp[1]	Pas.	Ack92	Cleri
E_c (eV)	-4,86	-4,85	-4,85	-4,87
		-4.85	-	-

TABLE IV.4 : Energie de cohésion du Titane obtenue pour les différents potentiels. La première ligne représente les valeurs calculées et la deuxième ligne représente les valeurs issues des publications.

Dans le tableau IV.4, on peut voir que les 3 potentiels donnent des valeurs très proches de la valeur expérimentale. Pour pouvoir mieux comparer nos valeurs calculées à la valeur expérimentale nous avons construit le graphique barre IV.5.

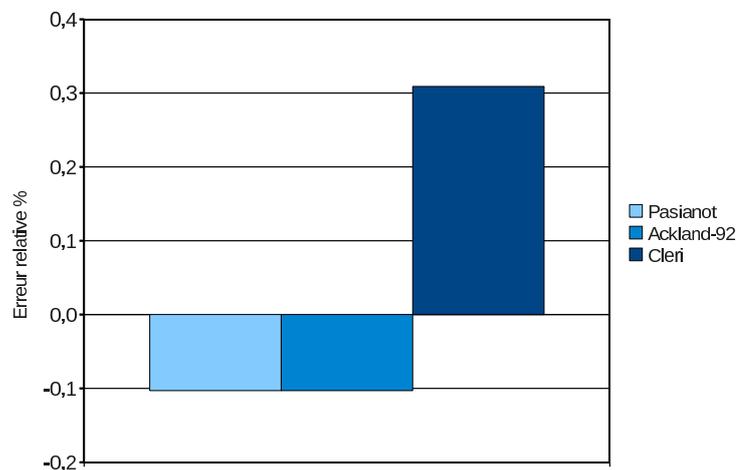


FIGURE IV.5 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de E_c et nos valeurs calculées pour les potentiels de Titane

Nous pouvons observer, dans le graphique IV.5, que les 3 potentiels commettent une erreur relative inférieure à 0.5%. Le potentiel dont l'erreur relative est la plus importante est le potentiel de Cleri avec +0.31%. Les potentiels les plus proches sont ceux d'Ackland et de Pasianot avec -0.1% d'erreur relative.

IV.4 Les constantes élastiques

Nous allons à présent calculer les différentes constantes élastiques du Zirconium et du Titane pour les différents potentiels.

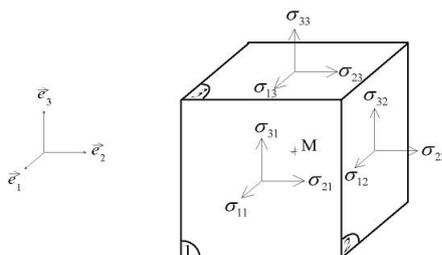


FIGURE IV.6 : Indices des composantes du tenseur de contrainte

Considérons un cube de matière autour d'un point M , d'arête infinitésimale $dx = a$ et dont les arêtes sont parallèles aux axes du repère. Sur une face j s'exerce un vecteur force \vec{F}_j qui possède 3 composantes (F_{1j}, F_{2j}, F_{3j}) . La composante F_{ij} est la composante de la force selon \vec{e}_i sur la face j . La surface de chaque facette étant a^2 , on peut définir neuf composantes σ_{ij} homogènes à des contraintes.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Si on néglige les forces de volume, le tenseur est symétrique et devient :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Du fait de cette symétrie, on peut écrire le tenseur comme un vecteur, selon la notation de Voigt où $\sigma_1 = \sigma_{11}$, $\sigma_2 = \sigma_{22}$, $\sigma_3 = \sigma_{33}$, $\sigma_4 = \sigma_{23}$, $\sigma_5 = \sigma_{31}$ et $\sigma_6 = \sigma_{12}$.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

ou

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$$

On peut écrire de la même manière la tenseur de déformation ε :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Selon la loi de Hooke, le tenseur des déformations σ est relié au tenseur des contraintes ε par le tenseur des rigidités ou des constantes de rigidité C_{ijkl} :

$$\sigma_{ij} = \sum C_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (\text{IV.3})$$

Ce tenseur C_{ijkl} est constitué de 81 termes initialement : les constantes de rigidité C . Il se réduit selon la géométrie du système (certaines constantes de rigidité peuvent être nulles) à 36 termes dans notre cas.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.4})$$

On peut également appliquer la notation de Voigt à la matrice des constantes de rigidité C

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.5})$$

Pour le cas des cristaux hexagonaux, la symétrie de la maille entraîne que les constantes $C_{11} = C_{22}$, $C_{13} = C_{23}$ et $C_{44} = C_{55}$, la constante C_{66} dépendant quand à elle des constantes C_{11} et C_{12} , il ne reste donc que 5 constantes indépendantes et non nulles. Le tenseur des constantes élastiques de rigidité se réécrit pour les solides orthotropes (3 plans de symétries orthogonaux) et antisymétrique suivant la notation de Voigt, comme suit :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{55} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Nous avons donc uniquement besoin de déterminer 5 constantes élastiques. Pour ce faire, nous avons besoin, comme décrit dans Fast et al.[80], de pratiquer différentes déformations de la maille élémentaire pour obtenir les constantes élastiques. Nous allons décrire par la suite les déformations réalisées afin d'obtenir ces 5 constantes élastiques indépendantes.

Pour des déformations élastiques, l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau peut être calculée :

- à partir de la différence entre l'énergie de cohésion du matériau non déformé E_0 et celle du matériau déformé $E_{deforme}$:

$$E_{elastique} = E_{deforme} - E_0 \quad (\text{IV.6})$$

- à partir de l'équation suivante :

$$E_{elastique} = E_0 + V_0 \left(\sum \tau_i \alpha_i \xi_i + 1/2 \sum C_{ij} \alpha_i \xi_i \alpha_j \xi_j \right) \quad (\text{IV.7})$$

où α_i est une déformation issue de la matrice de déformation ε appliquée à la maille et où ξ_i est une constante qui vaut 1 si $i=1,2,3$ et 2 si $i=4,5,6$.

Nous pouvons écrire la matrice de déformation ε de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 + \alpha_1 & \alpha_6 & \alpha_5 \\ \alpha_6 & 1 + \alpha_2 & \alpha_4 \\ \alpha_5 & \alpha_4 & 1 + \alpha_3 \end{pmatrix}$$

Grâce aux équations IV.6 et IV.7, nous pouvons déterminer les constantes élastiques d'une structure hexagonale à 0K. Les déformations maximales appliquées à la maille seront de $\pm 0.5\%$ pour rester dans le domaine élastique du matériau.

Ces déformations s'appliquent pour une maille hexagonale compacte. Or nous utilisons une maille orthorhombique. Nous devons donc tenir compte de termes en $\cos\gamma$ et $\sin\gamma$ lors des compression ou dilatation de la maille nécessaire au calcul des constantes élastiques. Calculons maintenant les éléments de la matrice des constantes de rigidités pour le Zirconium et le Titane.

IV.4.1 C_{11} et C_{12}

Nous allons maintenant calculer les constantes élastiques C_{11} et C_{12} .

En appliquant à la maille les déformations suivantes :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha, \quad \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0, \quad (\text{IV.8})$$

nous obtenons, à partir de l'équation IV.7, une relation liant l'énergie du système à la déformation réalisée grâce à l'expression suivante (développement limité de l'énergie au voisinage de l'équilibre) :

$$E_{\text{élastique}} = E_0 + V_0((\tau_1 + \tau_2)\alpha + (C_{11} + C_{12})\alpha^2). \quad (\text{IV.9})$$

Pour déterminer $C_{11} + C_{12}$ pratiquement, il faut calculer l'énergie de cohésion du matériau pour diverses déformations dans les directions des vecteurs de la maille élémentaire \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Nous devons tenir compte, pour notre maille orthorhombique, des projections sur ses deux axes, des déformations appliquées dans la direction du vecteur \vec{a}_2 .

Comme nous pouvons le voir sur le schéma IV.7 une dilatation d'un facteur α dans le sens du vecteur \vec{a}_2 entraîne une dilatation de $\alpha \sin\gamma$ dans le sens du vecteur \vec{b} et une augmentation de la dilatation d'un facteur $\alpha \cos\gamma$ suivant la direction du vecteur \vec{a}_1 .

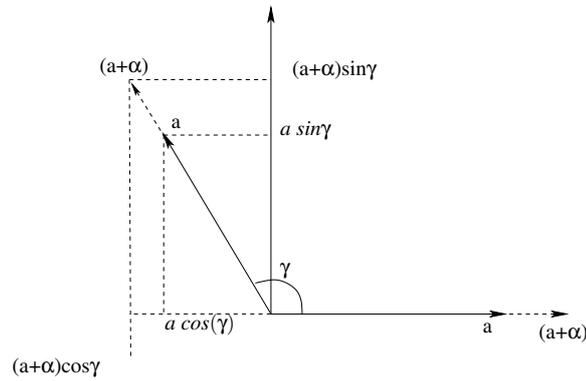


FIGURE IV.7 : Application à la maille orthorhombique des déformations nécessaires au calcul de $C_{11} + C_{12}$

Après avoir effectué des compressions et des dilatations de la maille, nous obtenons la courbe $E_{elastique} - E_0 = f(\alpha)$ (Fig. IV.8). Nous ajustons alors cette courbe par un polynôme de degré 2 du type $f(\alpha) = a\alpha^2 + b\alpha + c$. Le terme $C_{11} + C_{12}$ vaut la moitié de la dérivée seconde de ce polynôme.

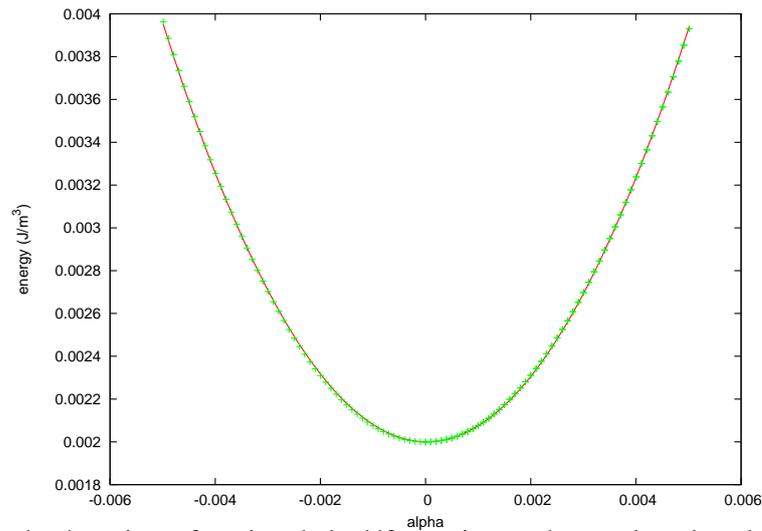


FIGURE IV.8 : Courbe énergie en fonction de la déformation α obtenue lors du calcul de $C_{11} + C_{12}$.

Nous avons fait de même pour calculer $C_{11} - C_{12}$ mais cette fois si en appliquant à la maille la déformation suivante :

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = \alpha \quad , \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0. \quad (\text{IV.10})$$

La relation liant l'énergie élastique à la déformation s'écrit alors de la façon suivante :

$$E_{elastique} = E_0 + V_0((\tau_1 - \tau_2)\alpha + (C_{11} - C_{12})\alpha^2). \quad (\text{IV.11})$$

Nous dilatons le vecteur \vec{a}_1 de α et nous comprimons dans le vecteur \vec{a}_2 de α . Dans notre maille orthorhombique, cette déformation correspond à une compression d'un facteur $\alpha \sin \gamma$ suivant le vecteur

\vec{b} et par une compression de $\alpha \cos \gamma$ qui se rajoute à la dilatation de α suivant \vec{a}_1 . Au final le facteur de dilatation est de $\frac{\alpha}{2}$ suivant \vec{a}_1 .

Après avoir déformé la maille, extrait les énergies et ajusté ces données à l'aide d'une fonction polynomiale de degré 2 $f(\alpha)$, nous avons calculé la dérivée seconde de $f(\alpha)$ pour obtenir le terme $C_{11} - C_{12}$.

En connaissant $C_{11} + C_{12}$ et $C_{11} - C_{12}$, nous en déduisons les valeurs des constantes C_{11} et de C_{12} qui sont reportées dans le tableau IV.5 :

		Exp[79]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
C_{11} (GPa)	nrlx	-	157.6	160.1	164.8	146.5	146.9	150.8	158.0	172.8	140.5
	rlx	-	148.0	150.4	148.6	143.2	137.4	143.1	148.2	161.6	134.6
	exp./th.	155.4	150	-	165	147	164.4	154.4	162	154	-
C_{12} (GPa)	nrlx	-	74.6	76.0	65.1	69.3	76.4	56.6	74.8	81.9	66.1
	rlx	-	83.4	84.7	82.2	76.3	87.0	66.5	86.7	94.8	67.7
	exp./th.	67.2	85	-	65	69	62.1	67.2	77	70	-

TABLE IV.5 : Table des constantes élastiques C_{11} et C_{12} obtenues pour les différents potentiels de Zirconium. Les valeurs calculées à la première ligne ne sont pas relaxées (nrlx). A la seconde ligne, les constantes élastiques sont obtenues dans des structures relaxées à chaque déformation (rlx). La troisième ligne donne les valeurs issues des publications des potentiels ainsi que la valeur expérimentale.

On note une différence significative entre les valeurs issues de structures relaxées et non relaxées.

Nous pouvons remarquer, dans le tableau IV.5, que les valeurs calculées de la constante élastique C_{11} sont assez dispersées autour de la valeur expérimentale. Pour les structures non relaxées la valeur la plus proche de la valeur expérimentale est celle du potentiel Ackland-95 avec 157.6 GPa. La valeur la plus éloignée est celle du potentiel Willaime-2 avec 172.8 GPa.

Pour les structures relaxées le potentiel de Will-2 donne la valeur de C_{11} la plus proche de la valeur expérimentale.

Pour les structures relaxées et non relaxées les valeurs calculées de la constante élastique C_{12} sont assez éloignées de la valeur expérimentale 67.2 GPa. Les valeurs les plus proches de cette valeur expérimentale sont obtenues avec le potentiel de Pasianot, 66.1 GPa(nrlx) et 67.7GPa (rlx).

Les graphiques barres IV.9 représentent les erreurs relatives entre les valeurs calculées des structures non relaxées et la valeur expérimentale des constantes élastiques C_{11} et C_{12} .

Pour la constante élastique C_{11} , les erreurs relatives sont comprises entre -9% pour le potentiel de Pasianot et +12% pour le potentiel de Willaime-2. Les autres potentiels donnent des erreurs comprises

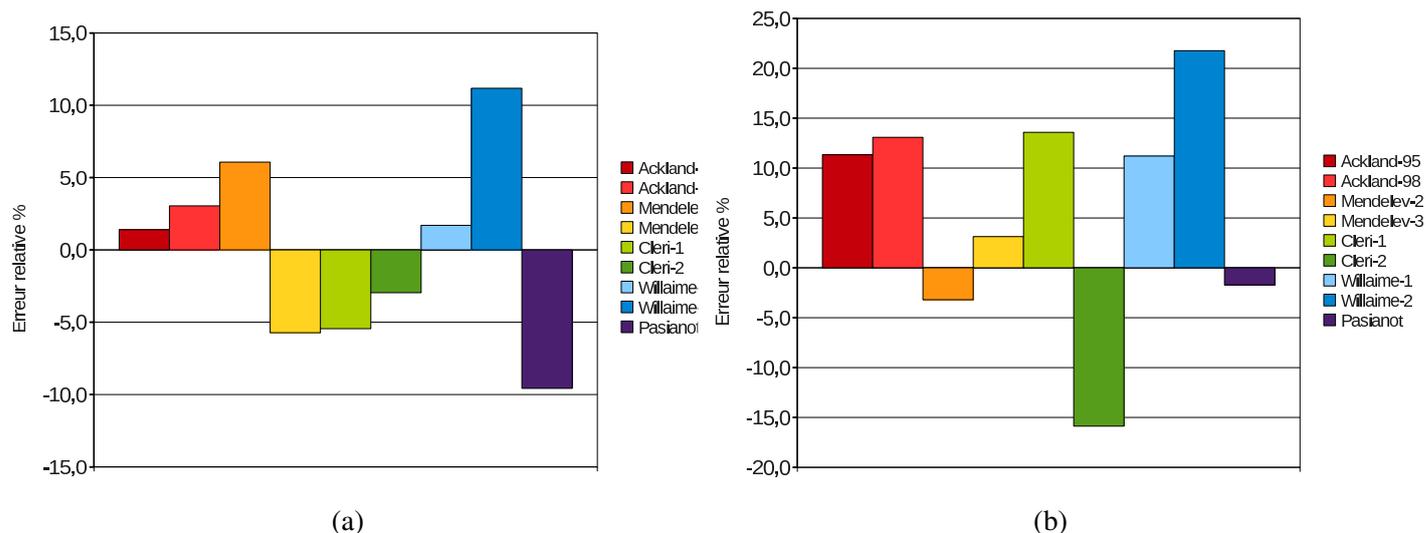


FIGURE IV.9 : Erreurs relatives entre la valeur expérimentale et les valeurs calculées des structures non relaxées pour les constantes élastiques C_{11} (figure a) et C_{12} (figure b) du Zirconium

entre -6 et +6%. Les potentiels dont les erreurs relatives sont les plus faibles sont ceux d'Ackland-95 et de Willaime-1 avec une erreur de +2%.

Les erreurs relatives obtenues pour la constante élastique C_{12} sont plus élevées. Elles varient entre +22% pour le potentiel de Willaime-2 et -15.5% pour le potentiel de Cleri-2. Seuls trois potentiels donnent des erreurs inférieures à $\pm 5\%$, les potentiels de Mendeleev et le potentiel de Pasianot. Le potentiel dont l'erreur est la plus faible est le potentiel de Pasianot avec une erreur de -2%.

Nous avons, de la même façon, calculé les constantes élastiques C_{11} et C_{12} pour les potentiels de Titane. Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau IV.6.

		Exp[79]	Pas.	Ack92	Cleri
C_{11} (GPa)	nrlx	-	186,5	190.0	284,4
	rlx	-	171.5	180.2	-
	exp./th.	176.1	176.1	180.0	179.6
C_{12} (GPa)	nrlx	-	73,1	79,6	149,5
	nrlx	-	85.2	87.7	-
	exp./th.	86.9	86.9	87.3	74.7

TABLE IV.6 : Constantes élastiques C_{11} et C_{12} obtenues pour les différents potentiels de Titane. Les valeurs des structures non relaxées et relaxées figurent aux lignes 1 et 2 respectivement. La troisième ligne regroupe les valeurs issues des publications des potentiels et la valeur expérimentale.

Pour les structures non relaxées, nous pouvons remarquer que les valeurs de constante C_{11} obtenues avec les potentiels sont plus élevées que la valeur expérimentale. Le potentiel de Cleri donne notamment

la valeur la plus élevée. La relaxation des structures permet d'obtenir des valeurs proches de la valeur expérimentale.

Les valeurs de la constante C_{12} des potentiels de Pasianot et d'Ackland donnent des valeurs plus faibles que la valeur expérimentale. Le potentiel de Cleri ne donne pas de résultats satisfaisants.

Les graphiques de type barre IV.10 permettent de comparer les valeurs calculées avec les valeurs expérimentales et de mieux apprécier les différences entre les potentiels.

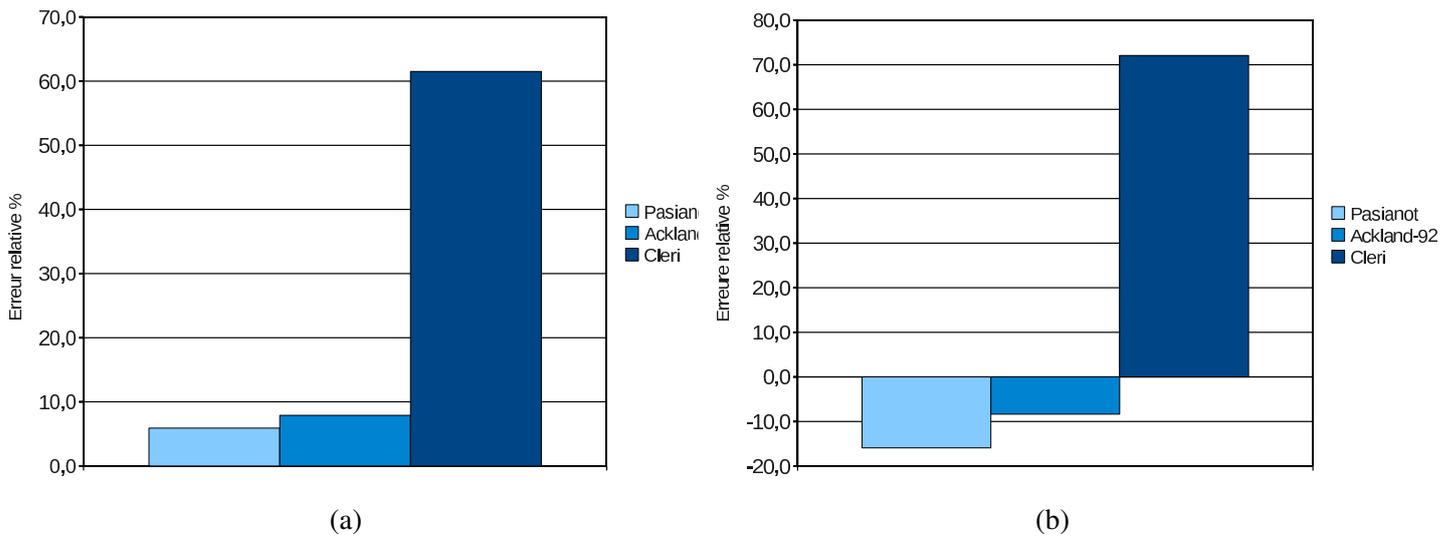


FIGURE IV.10 : Erreur relative entre la valeur expérimentale et les valeurs calculées pour les constantes élastiques C_{11} (figure a) et C_{12} (figure b) du Titane

Pour les structures non relaxées, la surestimation de la constante élastique C_{11} par les potentiels d'Ackland et de Pasianot est inférieure à 10%. Le potentiel de Cleri-1 surestime C_{11} de plus de +60%. Pour C_{12} , le potentiel d'Ackland est celui qui est le plus proche de la valeur expérimentale avec une erreur relative de -9% alors que l'erreur liée au potentiel de Pasianot est de -15%. Le potentiel de Cleri surestime là encore grandement la constante avec une erreur de plus de +70%.

IV.4.2 C_{33}

Nous allons maintenant calculer la constante élastique C_{33} . On obtient cette constante en appliquant à la maille les déformations suivantes :

$$\alpha_3 = \alpha, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0. \quad (\text{IV.12})$$

La relation liant l'énergie élastique à la déformation peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{\text{élastique}} = E_0 + V_0 \left(\tau_3 \alpha + \frac{C_{33}}{2} \alpha^2 \right) \quad (\text{IV.13})$$

Pour calculer C_{33} , on impose une déformation dans la direction $\langle 0001 \rangle$. Lors du passage à la maille orthorhombique seuls les vecteurs du plan basal sont modifiés. Les déformations à appliquer pour le calcul de C_{33} sont donc identiques pour la maille élémentaire hexagonale et pour la maille orthorhombique. Comme précédemment nous obtenons une courbe représentant les variations de l'énergie élastique en fonction de la déformation que l'on approxime par un polynôme du second degré en α . La dérivée seconde de ce polynôme nous permet d'obtenir la valeur de la constante C_{33} . Les valeurs obtenues pour chaque potentiel de Zirconium sont regroupées dans le tableau IV.7.

		Exp[79]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
C_{33} (GPa)	nrlx	-	161.6	175.6	180.5	168.2	158.4	166.7	171.4	187.9	162.1
C_{33} (GPa)	rlx	-	172.5	176.6	180.5	168.2	157.5	165.7	170.7	186.3	161.0
	exp./th.	173.0	175	-	180	168	189.8	172.5	-	-	-

TABLE IV.7 : Constante élastique C_{33} obtenue avec différents potentiels de Zirconium. Les valeurs calculées à la première ligne ne sont pas relaxées (nrlx). A la seconde ligne, les constantes élastiques sont obtenues dans des structures relaxées à chaque déformation (rlx). La troisième ligne donne les valeurs issues des publications des potentiels ainsi que la valeur expérimentale.

On constate que les valeurs obtenues avec relaxation et sans relaxation sont très proches. Nous pouvons constater, dans le tableau IV.7, que les valeurs calculées de la constante élastique C_{33} varient autour de la valeur expérimentale. Pour les structures non relaxées, la valeur la plus proche est celle du potentiel Willaime-1 avec 171.4 GPa.

Pour pouvoir mieux comparer les valeurs calculées des structures non relaxées à la valeur expérimentale de C_{33} nous utilisons le graphique barre IV.11.

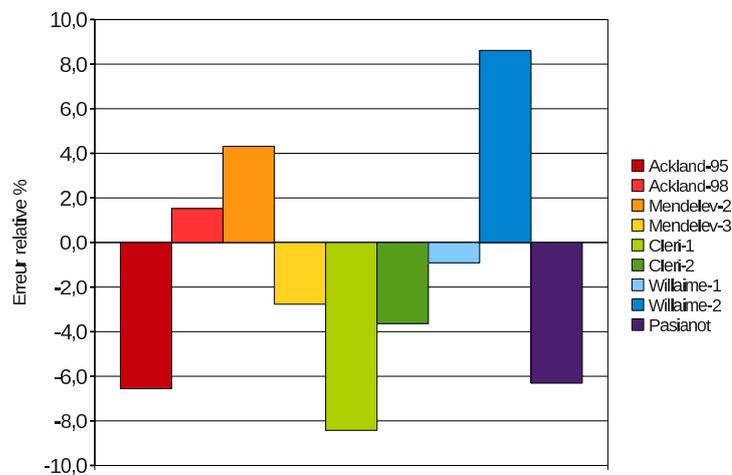


FIGURE IV.11 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de C_{33} et les valeurs calculées avec les différents potentiels de Zirconium

Nous pouvons observer que la différence entre la valeur expérimentale et nos valeurs calculées de C_{33} est comprise entre +8.5% pour le potentiel de Willaime-2 et -8.2% pour le potentiel de Cleri-1. Six potentiels donnent une valeur de C_{33} plus faible que la valeur expérimentale et trois plus élevée. Le potentiel le plus proche de la valeur expérimentale est le potentiel de Willaime-1 avec une erreur relative de -0.6%.

Nous avons utilisé la même méthode pour calculer les valeurs de la constante élastique C_{33} pour les potentiels de Titane. Nos résultats sont présentés dans le tableau IV.8.

		Exp[79]	Pas.	Ack92	Cleri
C_{33} (GPa)	nrlx	-	190,3	242,2	307.2
C_{33} (GPa)	rlx	-	189.5	238.3	-
	exp./th.	190.5	190.5	217.0	217.8

TABLE IV.8 : Constante élastique C_{13} obtenue avec différents potentiels de Titane. Les valeurs calculées à la première ligne ne sont pas relaxées (nrlx). A la seconde ligne, les constantes élastiques sont obtenues dans des structures relaxées à chaque déformation (rlx). La troisième ligne donne les valeurs issues des publications des potentiels ainsi que la valeur expérimentale.

Le potentiel de Pasianot donne une valeur de constante C_{33} presque égale à la valeur expérimentale. Les potentiels d'Ackland et de Cleri fournissent des valeurs de constante élastique C_{33} plus élevées. Le graphique barre IV.12 permet de mieux comparer les valeurs calculées de C_{33} à la valeur expérimentale.

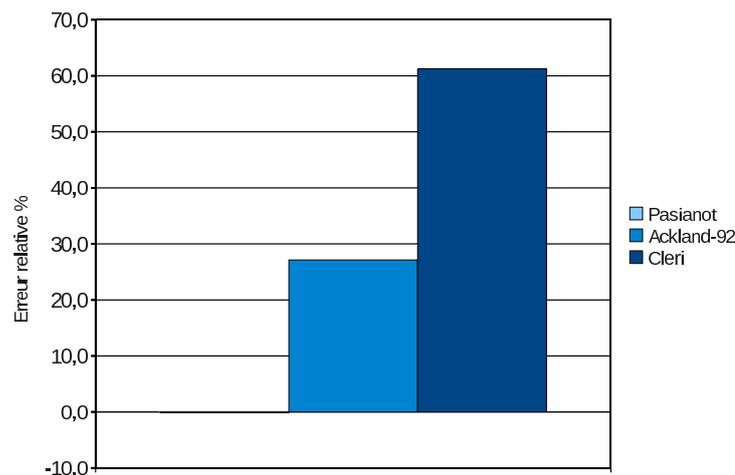


FIGURE IV.12 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de C_{33} et les valeurs calculées sans relaxation des structures pour les différents potentiels de Titane

Le potentiel de Cleri donne la valeur de C_{33} la plus éloignée de la valeur expérimentale avec +63%

d'erreur. Le potentiel donnant la valeur la plus proche est le potentiel de Pasianot avec moins de -0.5% d'erreur. L'erreur relative du potentiel d'Ackland est de +27%.

IV.4.3 C_{13}

Pour pouvoir calculer la constante élastique C_{13} il faut appliquer à la maille les déformations :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha, \quad \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0. \quad (\text{IV.14})$$

La relation liant l'énergie élastique à la déformation peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$E_{\text{élastique}} = E_0 + V_0((\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)\alpha + \frac{1}{2}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})\alpha^2). \quad (\text{IV.15})$$

Nous imposons cette fois-ci une déformation isotrope à la maille. Notre maille orthorhombique subit les mêmes déformations dans le plan de base que pour le calcul de $C_{11} + C_{12}$ auquel se rajoutent des déformations dans la direction de l'axe c (direction $\langle 0001 \rangle$ dans la maille hexagonale).

Nous pouvons alors obtenir la courbe de variation de l'énergie élastique en fonction de la déformation. Sur cette courbe, nous paramétrons alors une fonction polynomiale du second degré en α . La dérivée seconde de ce polynôme permet d'obtenir $2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}$. Connaissant déjà C_{11} , C_{12} et C_{33} , nous obtenons la valeur de C_{13} . Les valeurs de la constante élastique C_{13} obtenues pour les potentiels de Zirconium sont regroupées dans le tableau IV.9.

		Exp[79]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
C_{13} (GPa)	nrlx	-	71.7	70.2	63.6	75.7	65.8	46.5	36.6	60.2	60.4
C_{13} (GPa)	rlx	-	68.6	69.6	65.5	80.5	65.2	47.8	64.0	70.0	59.8
	exp./th.	64.6	67.0	-	63.0	74.0	64.6	47.3	65.0	65.0	-

TABLE IV.9 : Constante élastique C_{13} obtenue pour différents potentiels de Zirconium. Les valeurs calculées à la première ligne ne sont pas relaxées (nrlx). A la seconde ligne, les constantes élastiques sont obtenues dans des structures relaxées à chaque déformation (rlx). La troisième ligne donne les valeurs issues des publications des potentiels ainsi que la valeur expérimentale.

Nous pouvons observer, dans le tableau IV.9, que les valeurs calculées de la constante élastique C_{13} sont assez disparates. Les valeurs calculées varient entre 36.6 GPa pour le potentiel de Willaime-1 et 75.7 pour le potentiel de Mendeleev-3 sans relaxation de structure. Le potentiel le plus proche de la valeur expérimentale est le potentiel de Mendeleev-2 avec 63.6 GPa. Pour certains potentiels, la relaxation de

structure ne modifie pas les résultats (Ack95, Ack98, Mend-2, Mend-3, Cleri-1, Cleri-2 et Pas) alors que pour Will-1 et Will-2 la relaxation de structure à un influence sur la constante C_{13} .

Pour pouvoir mieux comparer les valeurs calculées à la valeur expérimentale, nous avons créé le graphique barre IV.13.

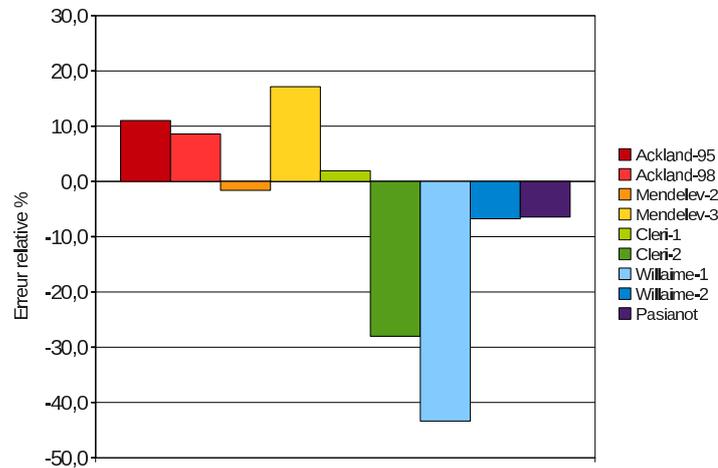


FIGURE IV.13 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de C_{13} et les valeurs calculées sans relaxation pour les potentiels de Zirconium

Le graphique IV.13 montre que 4 potentiels surestiment la valeur de C_{13} et 5 potentiels la sous-estiment. Le potentiel qui surestime le plus cette valeur est le potentiel de Mendeleev-3 avec +18% d'erreur. Les potentiels qui sous-estiment le plus la valeur de C_{13} sont le potentiels de Willaime-1 avec -42% et le potentiel de Cleri-2 avec -28% d'erreur. Les potentiels les plus proches sont les potentiels de Mendeleev-2 et de Cleri-1 avec $\pm 1\%$ d'erreur relative par rapport à la valeur expérimentale.

Les valeurs de la constante élastique C_{13} pour les potentiels de Titane ont été calculées. Nous présentons nos résultats dans le tableau IV.10.

		Exp[79]	Pas.	Ack92	Cleri
C_{13} (GPa)	nrlx	-	68.0	81,5	127.8
	rlx	-	68.8	79.9	-
	exp./th	68.3	68.3	76.6	59.6

TABLE IV.10 : Constante élastique C_{13} obtenue avec différents potentiels de Titane. Les valeurs calculées à la première ligne ne sont pas relaxées (nrlx). A la seconde ligne, les constantes élastiques sont obtenues dans des structures relaxées à chaque déformation (rlx). La troisième ligne donne les valeurs issues des publications des potentiels ainsi que la valeur expérimentale.

Les valeurs obtenues avec et sans relaxation sont très proches. Le tableau IV.10 montre que le potentiel le plus proche de la valeur expérimentale de C_{13} est le potentiel de Pasianot avec une valeur de 68.0 GPa. Les potentiels d'Ackland et de Cleri-1 surestiment la valeur de la constante élastique. De plus ces deux potentiels donnent des valeurs supérieures aux valeurs des publications, le potentiel de Cleri donne une valeur 2 fois supérieure à la valeur donnée dans la publication.

Le graphique barre IV.14 permet de mieux comparer les valeurs calculées à la valeur expérimentale de C_{13} .

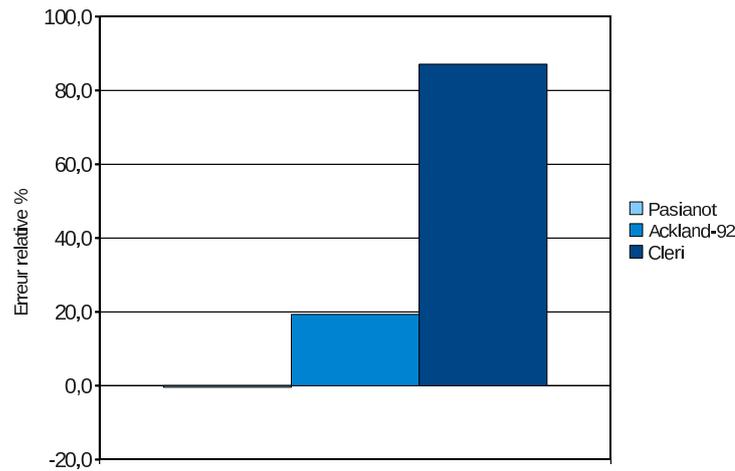


FIGURE IV.14 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de C_{13} et les valeurs calculées sans relaxation pour les potentiels de Titane

A partir de la figure IV.14 on constate que le potentiel de Pasianot est le plus proche de la valeur expérimentale avec une erreur relative inférieure à -0.5%. Le potentiel d'Ackland commet une erreur de +20%. Le potentiel le plus éloigné est le potentiel de Cleri avec une erreur relative de +87%.

IV.4.4 C_{55}

Le calcul de la constante élastique C_{55} nécessite d'appliquer à la maille les déformations :

$$\alpha_5 = \alpha, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_6 = 0. \quad (\text{IV.16})$$

La relation liant l'énergie élastique à la déformation peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$E_{\text{élastique}} = E_0 + V_0(\tau_4\alpha + 2C_{55}\alpha^2). \quad (\text{IV.17})$$

Les modifications apportées à la maille élémentaire sont comme présentées dans les schéma IV.15, c'est à dire des compressions et des dilatations des diagonales de la face de la maille hexagonale représentée par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{c} . Ces déformations n'entraînent aucune modifications au niveau du vecteur \vec{a}_2 de

la maille élémentaire ou du vecteur \vec{b} de la maille orthorhombique.

Les déformations que nous faisons subir à la maille pour le calcul de la constante élastique C_{55} entraînent

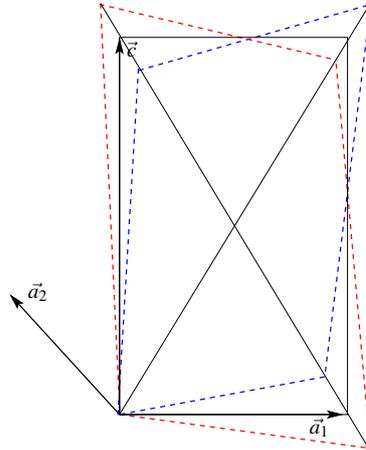


FIGURE IV.15 : Déformation appliquée à la maille élémentaire hexagonal pour le calcul de C_{55} .

une modification des angles de la maille, comme montré dans le schéma IV.15. Or l'utilisation par notre code de conditions aux limites simples et du critère de minimum image ne nous permet pas de simuler des boîtes dont les angles ne sont pas droits.

Pour palier à cette limitation, nous avons conçu un programme qui nous permet de construire des boîtes de simulation ayant des angles droits et dont le cisaillement reproduit la déformation pour obtenir la constante élastique C_{55} .

Une limitation de ce programme est qu'il ne permet d'obtenir des boîtes que, quand le rapport des paramètres de maille est proche du rapport idéal, pour un empilement de sphères dures. De ce fait, nous n'avons réussi à obtenir des boîtes que pour les potentiels d'Ackland-98, de Mendeleev-3 et de Pasianot pour le Zirconium ainsi que pour les potentiels d'Ackland-92 et de Pasianot pour le Titane.

Nous appliquons ensuite à la boîte de simulation un cisaillement et nous obtenons une courbe de l'énergie élastique comme une fonction de la déformation $E_{elastique} = f(\alpha)$. Nous paramétrons à l'aide de ces données un polynôme du second degré en α . La moitié de la dérivée seconde de ce polynôme nous permet d'obtenir C_{55} .

		Exp[79]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
C_{55} (GPa)	nrlx	-	-	35.1	-	43.8	-	-	-	-	28.5
	exp./th.	36.3	36	-	48	44	36.8	36.3	30	34	-

TABLE IV.11 : Constante élastique C_{55} obtenue avec différents potentiels de Zirconium. Les valeurs calculées sont sur la première ligne et les valeurs des publications sont sur la ligne suivante.

La boîte de simulation comportant un nombre assez grand d'atomes, seule la valeur de C_{55} dans la structure non relaxée a été calculée. Dans le tableau IV.11, on peut voir que le potentiel d'Ackland-98 est le potentiel le plus proche de la valeur expérimentale de C_{55} avec un écart de -4%. Le potentiel de Mendeleev-3 surestime la valeur de C_{55} avec une différence de 21% par rapport à la valeur expérimentale. Le potentiel de Pasianot sous-estime la valeur de C_{55} . La différence entre la valeur calculée pour ce potentiel et la valeur expérimentale est de -22%.

Nous avons représenté les résultats obtenus pour les potentiels de Titane dans le tableau IV.12.

		Exp[79]	Pas.	Ack92	Cleri
C_{55} (GPa)	nrlx	-	49,2	56,9	-
C_{55} (GPa)	exp./th.	50,8	-	-	-

TABLE IV.12 : Constante élastique C_{55} obtenue avec différents potentiels de Titane.

Nous observons à partir du tableau IV.12 que la valeur calculée avec le potentiel de Pasianot est la plus proche de la valeur expérimentale avec -3% de différence. La valeur obtenue avec le potentiel Ackland-92 surestime de 12% la valeur de C_{55} .

IV.4.5 C_{66}

La dernière constante élastique C_{66} est dépendante des constantes élastiques C_{11} et C_{12} et est donnée par la formule :

$$2C_{66} = C_{11} - C_{12}. \quad (\text{IV.18})$$

Les valeurs de la constante élastique C_{66} sont reportées dans le tableau IV.13.

		Exp[79]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
C_{66} (GPa)	nrlx	-	41.4	42.1	49.9	38.6	35.3	47.1	41.6	45.5	37.2
C_{66} (GPa)	rlx	44.1	32.3	32.9	33.2	33.5	25.2	38.3	30.7	33.4	33.5

TABLE IV.13 : Constante élastique C_{66} calculée pour les potentiels de Zirconium.

Nous pouvons observer, dans le tableau IV.13, que les valeurs de la constante C_{66} calculées sans relaxation sont assez proches de la valeur expérimentale. La valeur la plus grande est celle du potentiel Mendeleev-2 avec 49.9 GPa. La valeur la plus faible est celle du potentiel Cleri-1 avec 35.3 GPa. La relaxation diminue la valeur de la constante élastique. L'ensemble des valeurs relaxées sont inférieures à la valeur expérimentale.

Pour mieux comparer les valeurs, nous avons tracé dans la figure IV.16, l'erreur relative entre les valeurs calculées sans relaxation et la valeur expérimentale.

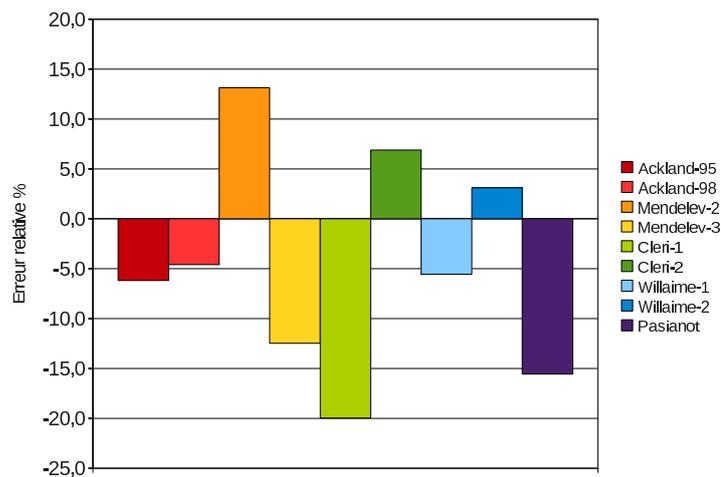


FIGURE IV.16 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de C_{66} et les valeurs calculées sans relaxation pour différents potentiels de Zirconium.

Nous observons que 3 potentiels surestiment et 6 potentiels sous-estiment la valeur de C_{66} . Le potentiel qui surestime le plus cette valeur est Mendeleev-2 avec +13% d'erreur relative. Le potentiel qui sous-estime le plus la valeur de C_{66} est celui de Cleri-1 avec -20% d'erreur relative. Il est suivi par le potentiel de Pasianot à -15.5% et celui de Mendeleev-3 avec -13% de différence. Tous les autres potentiels sont à moins de 10% d'erreur. Le potentiel le plus proche est celui de Willaime-2 avec une erreur relative de +3%.

Nous avons également calculé les valeurs de la constante élastique C_{66} pour les potentiels de titane.

Nos résultats sont présentés dans le tableau IV.14.

		Exp[79]	Pas.	Ack92	Cleri
C_{66} (GPa)	nrlx	-	56,7	55,2	67,4
C_{66} (GPa)	rlx	45,0	43,2	46,2	-

TABLE IV.14 : Constante élastique C_{66} calculée avec différents potentiels de Titane.

Dans le tableau IV.14 nous pouvons observer que les valeurs calculées sans relaxation de la constante élastique C_{66} sont supérieures à la valeur expérimentale. Le potentiel le plus proche est le potentiel d'Ackland avec 55.2 GPa.

La relaxation diminue les valeurs de la constante élastique pour chaque potentiel et les résultats obtenus sont en accord avec la valeur expérimentale.

Le graphique de type barre pour pouvoir mieux comparer nos valeurs calculées avec la valeur expérimentale de C_{66} .

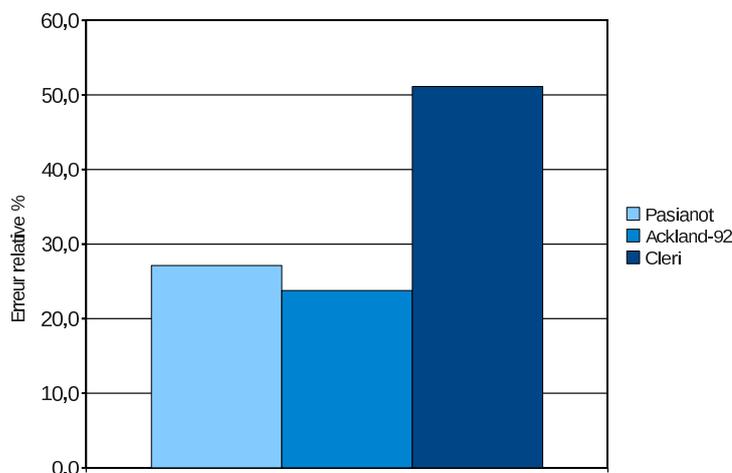


FIGURE IV.17 : Erreur relative entre la valeur expérimentale de C_{66} et les valeurs calculées sans relaxation pour différents potentiels de Titane

Avec le graphique des erreurs relatives IV.17, on constate que les potentiels surestiment la valeur de la constante élastique sans relaxation alors qu'avec relaxation les résultats sont proches de la valeur expérimentale. Les potentiels les plus proches de la valeur expérimentale de C_{66} sont le potentiel d'Ackland avec +23% et -2% d'erreurs respectivement avec et sans relaxation et le potentiel de Pasianot avec +27% et -4% d'erreurs. Le potentiel qui surestime le plus la valeur de la constante est le potentiel de Cleri avec 51% de différence avec la valeur expérimentale.

IV.4.6 Récapitulatif sur les constantes élastiques

Nous allons maintenant effectuer une synthèse de ces résultats obtenus pour les valeurs de constantes élastiques. Nous avons calculé 6 constantes élastiques dans le Titane et dans le Zirconium dont 5 sont indépendantes.

Pour nous aider à comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales, nous avons calculé les erreurs relatives commises par les potentiels. Nous avons choisi d'utiliser un diagramme en étoile qui permet de mieux apprécier les valeurs erronées de chacun des potentiels. La figure IV.18 représente ce diagramme pour le Zirconium. Vous pouvez voir au centre de chaque figure un hexagone qui correspond à une erreur minimale (c'est à dire 0

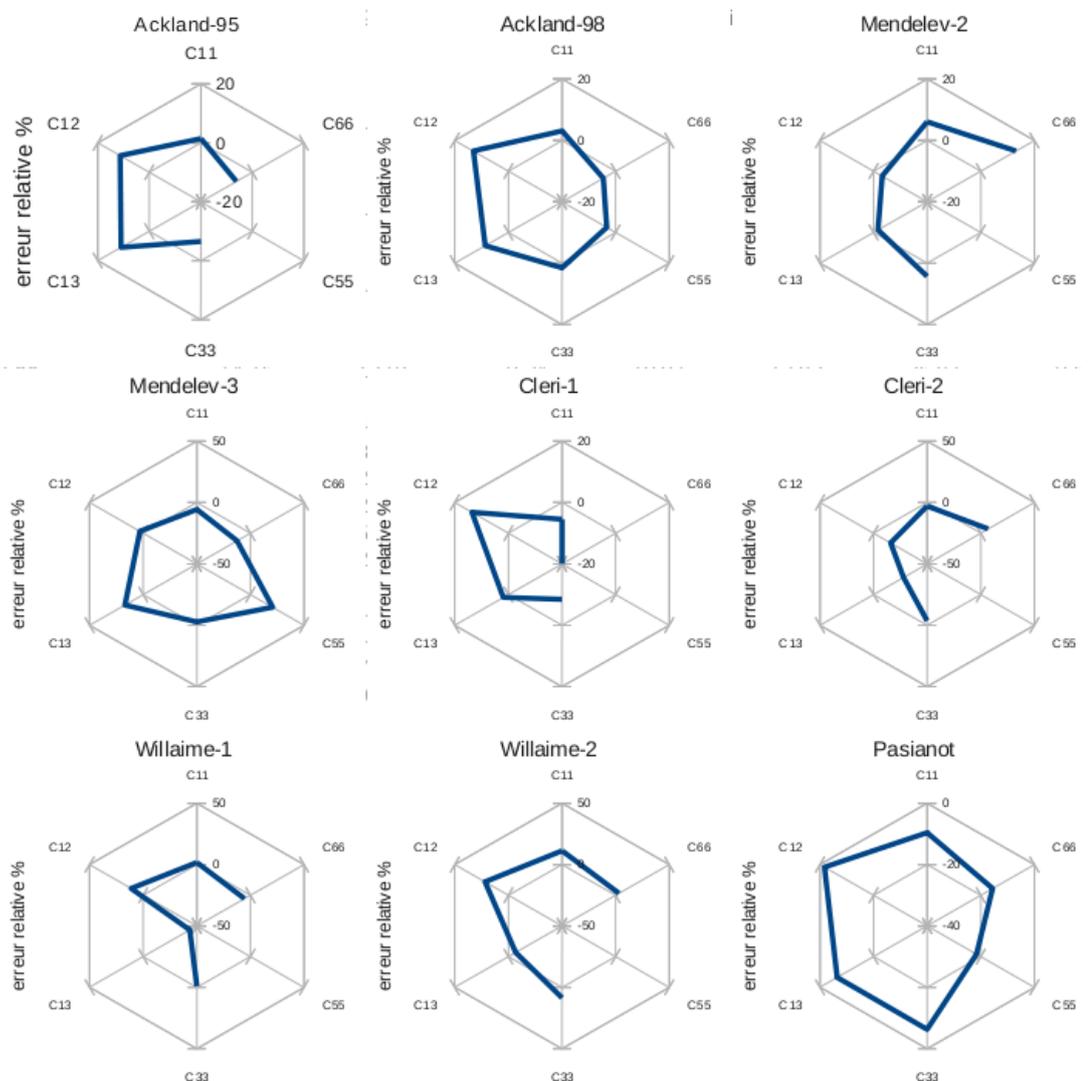


FIGURE IV.18 : Erreur relative des constantes élastiques calculées avec différents potentiels de Zirconium.

L'idée majeure est que le potentiel recherché doit aussi bien reproduire la plasticité que l'élasticité et donc il doit minimiser au maximum l'erreur sur les constantes élastiques par rapport aux valeurs expérimentales. On constate qu'il est difficile de trouver un potentiel qui reproduise fidèlement toutes les constantes élastiques. Les potentiels de Mendeleev numéro 3 et d'Ackland 98 paraissent former un hexagone plus régulier que les autres. Ils pourraient donc être de bons candidats pour l'étude des dislocations.

Nous avons regroupé les différentes erreurs relatives des potentiels de Titane pour les constantes élastiques dans la figure IV.19

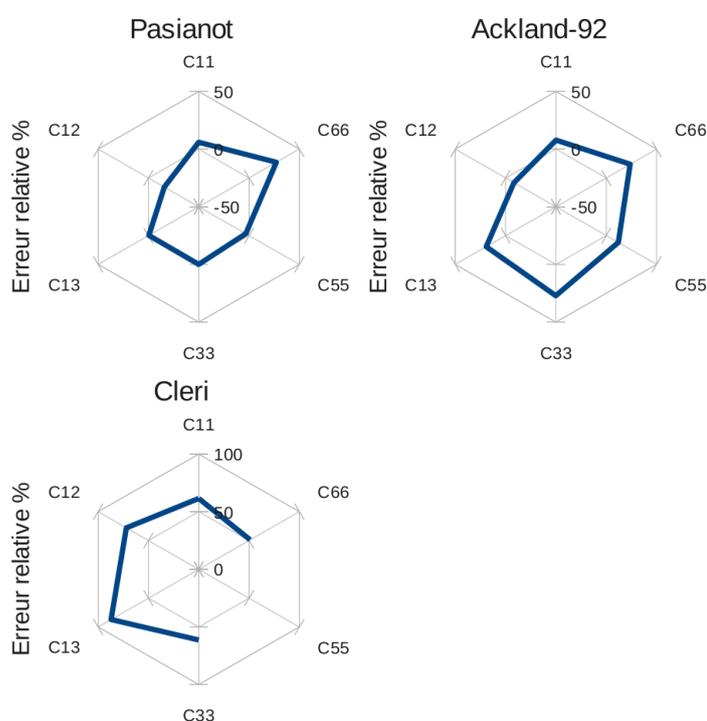


FIGURE IV.19 : Erreur relative des différentes constantes élastiques calculées avec différents potentiels EAM de Titane.

A la figure IV.19, tout comme les potentiels de Zirconium, les potentiels de Titane ont du mal à reproduire l'ensemble des constantes élastiques. Toutefois, on constate que le potentiel de Pasianot est le potentiel qui commet le moins d'erreur.

Pour conclure sur les constantes élastiques dans le Titane, nous pouvons dire que les potentiels dont les valeurs se rapprochent le plus des valeurs expérimentales est le potentiel de Pasianot puis celui Ackland 92. Les potentiels de Cleri semblent donner des valeurs erronées de constantes élastiques. Peut être est-ce lié à leur génération ?

IV.5 Energie de formation des défauts

Nous allons maintenant calculer, pour chaque potentiel, l'énergie de formation de différents défauts. L'énergie de formation d'un défaut, que ce soit une lacune ou un interstitiel, peut être calculée de la façon suivante pour un corps pur :

$$E_{def}^f = N\varepsilon' - N\varepsilon \quad (\text{IV.19})$$

où : $N = N_0 - 1$ pour la formation d'une lacune

$N = N_0 + 1$ pour la formation d'un interstitiel

N_0 est le nombre total d'atomes avant introduction du défaut,

N est le nombre total d'atomes après introduction du défaut,

ε est l'énergie totale du cristal parfait (E_0) divisé par N_0 : (E_0/N_0) ,

ε' est l'énergie totale du cristal après introduction du défaut (E_1) divisé par N : (E_1/N) .

Ainsi on obtient pour chaque type de défauts les énergies de formation à l'aide des expressions suivantes :

- pour une lacune $E_{lac}^f = (N_0 - 1)(\varepsilon' - \frac{E_0}{N_0})$
- pour un interstitiel $E_{int}^f = (N_0 + 1)(\varepsilon' - \frac{E_0}{N_0})$

IV.5.1 Energie de formation d'une lacune

C'est l'énergie qu'il faut fournir au système pour arracher un atome du cristal et créer ainsi un site vacant à la température de 0K. Nous avons, pour cela, calculé la différence d'énergie entre un système avec une lacune dans lequel les atomes ont pu relaxer et un cristal parfait. Les valeurs calculées pour le Zirconium ont été regroupées dans le tableau IV.15. Comme il n'existe pas de valeur expérimentale de l'énergie de formation d'une lacune nous utilisons comme valeur de référence une valeur théorique calculée par méthode *ab initio*.

	ab init.[82]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
Ef/at. (eV)	2.077	1.783	1.788	2.269	1.762	1.790	2.635	2.066	2.175	1.736
		1.786	-	2.310	1.762	-	-	-	-	-

TABLE IV.15 : Energie de formation d'une lacune obtenue avec différents potentiels de Zirconium. Les valeurs calculées se situent dans la première ligne. Les valeurs de la deuxième ligne sont mentionnées dans les publications.

Nous pouvons remarquer, dans le tableau IV.15, que les valeurs calculées par dynamique moléculaire varient autour de la valeur calculée par méthode *ab initio*. Les valeurs obtenues pour les potentiels d'Ackland95 et de Mendeleev sont assez proches des valeurs issues des publications.

Le graphique des erreurs relatives de type barre IV.20 permet de mieux comparer les valeurs que nous obtenons par dynamique moléculaire à la valeur calculée par méthode *ab initio*.

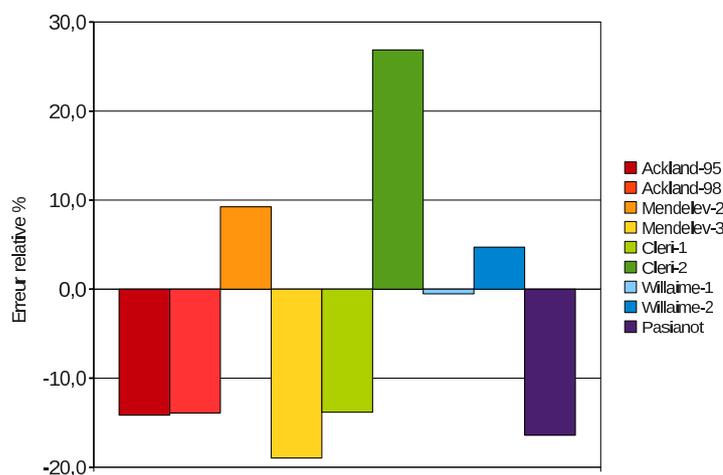


FIGURE IV.20 : Différence entre la valeur théorique de E_{lac} et nos valeurs.

Nous pouvons observer, dans le graphique IV.20, que 6 potentiels sous-estiment la valeur de l'énergie de formation d'une lacune et que 3 potentiels la surestiment. La valeur la plus éloignée de la valeur calculée par méthode *ab initio* est celle obtenue par le potentiel de Cleri-2 avec une différence de 27%. Le potentiel qui la sous-estime le plus est le potentiel de Mendeleev-3 avec 18% de différence. Le potentiel de Willaime-1 est le potentiel qui donne la valeur la plus proche de celle obtenue par méthode *ab initio* avec 1% d'erreur.

IV.5.2 Energie de formation d'un atome en position interstitielle

Nous avons calculé l'énergie de formation d'un atome en position interstitielle pour six positions différentes. Nous présentons les différentes positions que nous avons utilisées dans la figure IV.21. Les énergies de formations d'un défaut ponctuel étant extrêmement difficiles à trouver expérimentalement, nous avons décidé de comparer les valeurs calculées par dynamique moléculaire à des valeurs obtenues par méthode *ab initio*[81, 82]. Nous avons regroupés ces valeurs dans le tableau IV.22.

Nous pouvons remarquer dans le tableau IV.22 que les calculs réalisés par méthode *ab initio* donnent les positions O et BO comme étant les positions les plus stables. Au contraire de la plupart des potentiels

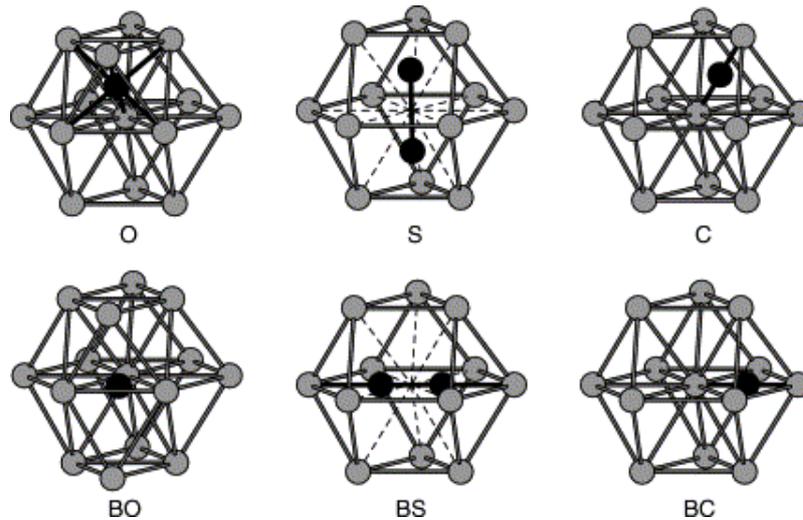


FIGURE IV.21 : Représentation schématique des différentes positions interstitielles que nous avons étudiées[81].

	<i>ab initio</i> [81, 82]	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
O (eV)	2.79	4.12	4.12	3.51	2.89	3.09	3.83	5.61	4.18	2.78
		-	-	3.51	2.88	-	-	-	-	-
BO (eV)	2.78	3.97	3.86	2.87	2.90	2.96	3.75	5.60	4.04	2.59
		3.97	-	2.87	2.90	-	-	-	-	-
C (eV)	3.07	3.98	3.95	3.38	3.13	2.85	4.79	5.43	3.93	2.76
		3.98	-	-	-	-	-	-	-	-
BC (eV)	2.95	3.76	3.72	2.87	2.88	2.84	3.79	5.48	3.95	2.47
		3.76	-	3.35	2.91	-	-	-	-	-
S (eV)	2.80	4.32	4.29	3.58	3.65	3.12	3.99	5.65	4.06	3.01
		4.32	-	-	-	-	-	-	-	-
BS (eV)	2.90	3.78	3.73	3.21	2.89	2.92	3.59	5.48	4.03	2.48
		3.76	-	-	-	-	-	-	-	-

FIGURE IV.22 : Energie de formation d'un interstitiel pour différents potentiels de Zirconium. La première ligne contient les valeurs que nous avons calculées. La ligne suivante contient les valeurs issues des publications.

EAM qui donnent la position BC comme étant la plus stable, à l'exception du potentiel de Mendeleev-3. Ce potentiel donne comme position stable les positions O, BO, BC et BS. Les différences énergétiques entre ces positions sont trop faibles pour pouvoir dire laquelle est la plus stable. On peut également remarquer que le potentiel Willaime-1 est celui qui donne les valeurs les plus éloignées des valeurs calculées par méthode *ab initio*.

IV.6 Energie de formation d'une faute d'empilement

La structure classique de la maille hexagonale compacte peut se décrire comme la succession continue de plans de type A et de plans de type B. Les fautes d'empilement sont des défauts où la succession des plans A et B est modifiée par la présence d'un plan de type C. Nous avons calculé avec nos potentiels quatre énergies de fautes d'empilement différentes[83], les fautes intrinsèques I1 et I2 ainsi que les fautes extrinsèques E et T2. Nous avons reproduit ces 4 fautes d'empilement dans la figure IV.23.

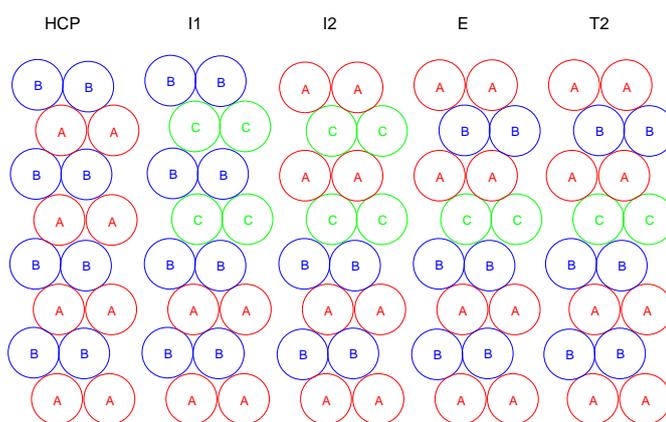


FIGURE IV.23 : Fautes d'empilement dans le plan basal d'un matériau HCP.

L'énergie de formation d'une faute d'empilement est calculée en réalisant le rapport entre la différence d'énergie totale du cristal avec faute E_1 et sans faute E_0 et la surface S de la faute d'empilement :

$$E_{faute} = \frac{E_1 - E_0}{S}. \quad (\text{IV.20})$$

Les résultats de nos calculs des différentes énergies de fautes d'empilement ont été regroupés dans le tableau IV.24. Les valeurs des énergies de fautes d'empilement ne pouvant être trouvées expérimentalement, nous les avons calculées par méthode *ab initio* en utilisant l'approximation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Nous pouvons remarquer, à l'aide du tableau IV.24, que tous les potentiels sous-estiment les différentes énergies de fautes d'empilement. Le potentiel dont les valeurs sont les plus proches des valeurs calculées par méthode *ab initio* est le potentiel de Mendeleev-3. Il est suivi par les potentiels Cleri-2 et Mendeleev-2. Tous les autres potentiels donnent des valeurs très inférieures aux valeurs des énergies de fautes d'empilement calculées par méthode *ab initio*.

Nous pouvons également observer que les calculs *ab initio* donnent des valeurs différentes pour toutes

	<i>ab initio</i>	Ack95	Ack98	Mend-2	Mend-3	Cleri-1	Cleri-2	Will-1	Will-2	Pas.
I1(ev/Å)	10.5	1.7	1.8	3.4	6.2	0.8	4.5	0.9	1.1	2.2
I2(ev/Å)	14.2	3.5	3.5	6.9	12.4	1.6	8.9	1.8	2.1	4.4
E(ev/Å)	18.7	5.2	5.3	10.3	18.7	2.4	13.4	2.7	3.2	6.7
T2(ev/Å)	22.2	3.5	3.5	6.9	12.4	1.6	8.9	1.8	2.1	4.4

FIGURE IV.24 : Energie de fautes d'empilement dans le plan basal calculées par méthode *ab initio* et pour les différents potentiels de Zirconium.

les fautes d'empilement alors que les calculs par dynamique moléculaire donnent des valeurs égales pour les fautes I2 et T2. Cela est dû au nombre de plan FCC de type ABC créé par la faute d'empilement. Une faute I1 crée 1 empilement FCC, les fautes I2 et T2 en créent 2 et la faute E en crée 3. On remarque cet effet dans les rapports énergétiques entre les fautes d'empilement. En effet $3E_{I1} = E_E$ et $2E_{I1} = E_{I2}$. Les fautes I2 et T2 entraînant 2 empilements FCC ont donc la même énergie par les calculs de dynamique moléculaire, ce qui est différent des résultats obtenus par méthode *ab initio*.

En conclusion nous pouvons dire que la plupart des potentiels ne sont pas capables de donner des bonnes estimations de l'énergie de fautes d'empilement. La seule exception est le potentiel Mendeleev-3 qui donne une valeur identique de la valeur calculée par méthode *ab initio* pour l'énergie de faute d'empilement de type E même si les autres valeurs qu'il donne pour les fautes I1, I2 et T2 sont inférieures aux valeurs calculées par méthode *ab initio*.

Nous avons appliqué la même méthode pour calculer les énergies de fautes d'empilement dans le Titane par méthode *ab initio* et par dynamique moléculaire pour les différents potentiels EAM de Titane. Nos résultats sont regroupés dans le tableau IV.16.

	<i>ab initio</i>	Pas.	Ack92	Cleri
I1(ev/Å)	9.7	3,6	2,2	0,0
I2(ev/Å)	17.3	7,1	4,3	0,1
E(ev/Å)	24.4	10,7	6,5	0,2
T2(ev/Å)	21.9	7,1	4,3	0,1

TABLE IV.16 : Valeurs des différentes énergies de fautes d'empilement dans le Titane calculées par méthode *ab initio* et par dynamique moléculaire pour différents potentiels EAM.

En observant le tableau IV.16 nous pouvons remarquer que la remarque faite précédemment sur les fautes I2 et T2 s'applique également ici, à savoir que les énergies de ces deux fautes sont différentes quand elles sont calculées par méthode *ab initio* et identiques quand elles sont calculées pour les poten-

tiels EAM.

On peut aussi remarquer que le potentiel de Cleri donne des valeurs extrêmement faibles voire nulles des énergies de fautes d'empilement. Le potentiel donnant les valeurs les plus proches des valeurs calculées par méthode *ab initio* est le potentiel de Pasianot même si ses valeurs sont plus de moitié inférieures aux valeurs calculées par méthode *ab initio*.

IV.7 Choix du potentiel de Zirconium

Nous avons calculé, pour les différents potentiels de la littérature, les paramètres de maille et l'énergie de cohésion, les constantes élastiques, les énergies de formation d'un défaut et les énergies de fautes d'empilement. Pour pouvoir mieux comparer les différents potentiels, nous avons reproduit dans la figure IV.25 les erreurs relatives moyennes pour les différentes grandeurs que nous avons calculées.

Nous pouvons observer, à la figure IV.25, que tous les potentiels possèdent une erreur relative moyenne proche de 0% pour les paramètres de maille et l'énergie de cohésion.

Pour les constantes élastiques, on peut remarquer que les potentiels de Cleri-2 et de Pasianot les sous-estiment en moyenne. Les autres potentiels donnent une erreur relative moyenne proche de 0. Nous n'avons obtenu la valeur de la constante C_{55} que pour 3 potentiels seulement (problème lié à notre code de calcul).

Concernant les énergies de formation d'un défaut, nous pouvons voir qu'elle sont surestimées par les potentiels d'Ackland-95/98, le potentiel Mendeleev-2, celui de Cleri-2 et les potentiels de Willaime. Le potentiel de Pasianot sous-estime les énergies de formation d'un défaut. Les potentiels de Cleri-1 et de Mendeleev-3 donnent des erreurs relatives moyennes proche de 0.

Nous avons également calculé les énergies de quatre fautes d'empilement dans le plan basal, les fautes intrinsèques I1 et I2 et les fautes extrinsèques E et T2 avec tous les potentiels. Nous avons comparé les valeurs calculées par dynamique moléculaire aux valeurs obtenues par des calculs *ab initio*. Tous les potentiels sous-estiment ces différentes énergies de fautes d'empilement. Le potentiel qui, en moyenne, est le plus proche des énergies calculées par méthode *ab initio* est le potentiel de Mendeleev-3.

Notre but est l'étude du mouvement des dislocations afin de réaliser un classement des différents systèmes de glissement. Nous voulons un potentiel dont les paramètres de maille et l'énergie de cohésion soient bien reproduites.

La présence de dislocations dans un matériau entraîne la présence de fautes d'empilement. Nous voulons donc que le potentiel choisi donne des énergies de fautes d'empilement les plus proches possible des valeurs des énergies de fautes d'empilement que nous avons calculé par méthode *ab initio*.

Pour toutes ces raisons nous avons choisi le potentiel Mendeleev-3.

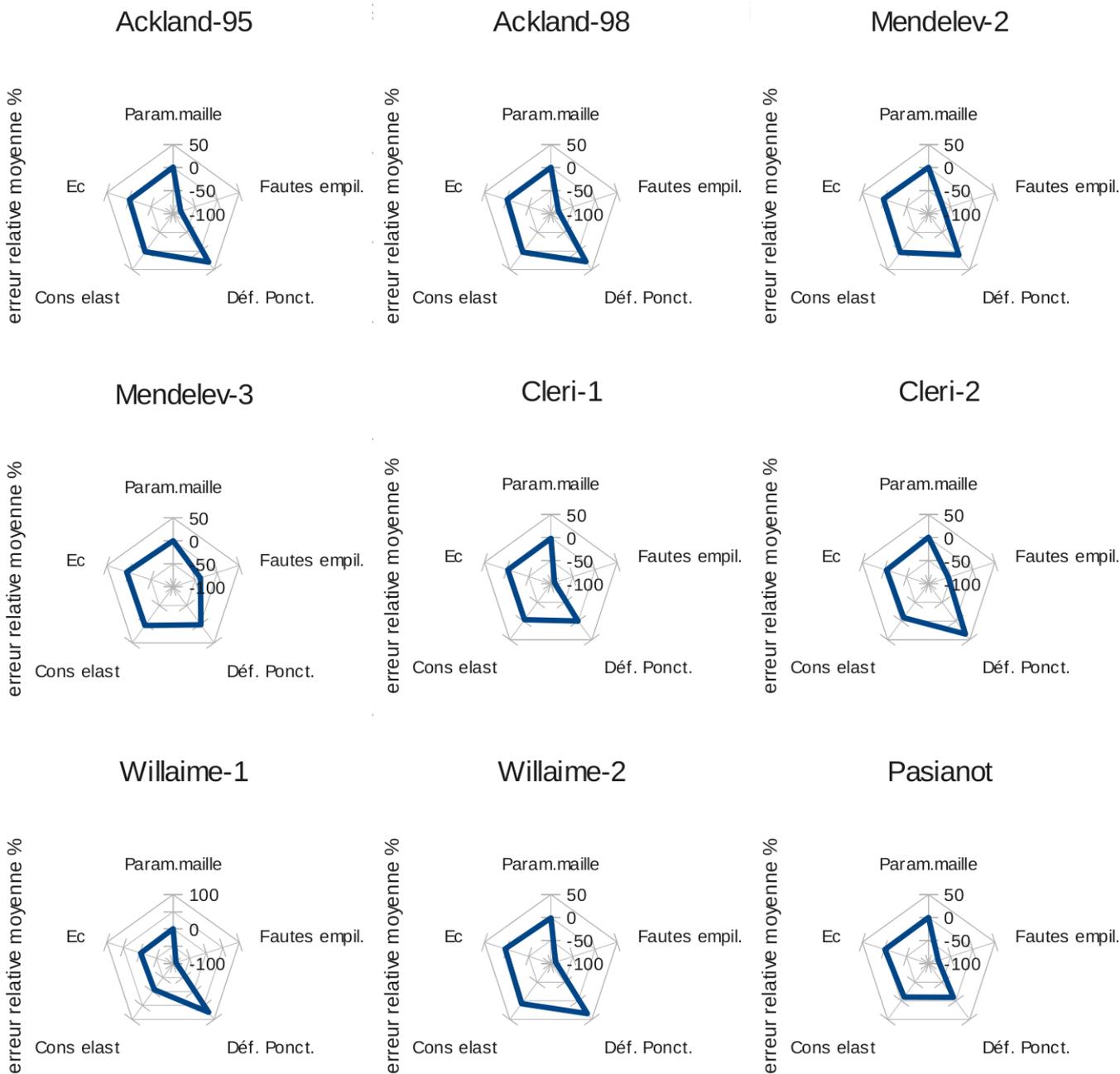


FIGURE IV.25 : Moyenne des erreurs relatives des différentes grandeurs calculées pour les potentiels de Zirconium.

IV.8 Choix du potentiel de Titane

Nous avons calculé les paramètres de maille, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques, les énergies de formation de défaut et les énergies de fautes d'empilement dans le Titane avec différents potentiels de type EAM. Nous avons également calculé les erreurs relatives commises par les potentiels pour chacune de ces grandeurs. Nous reprenons, dans la figure IV.26, les erreurs relatives moyennes pour chaque type de grandeur.

Pour les paramètres de mailles on peut voir que les potentiels d'Ackland-92 et de Pasianot donnent des résultats très proches des valeurs expérimentales. Le potentiel de Cleri sous-estime légèrement les paramètres de mailles. Les trois potentiels donnent des valeurs proches de la valeur expérimentale de l'énergie de cohésion.

Pour les constantes élastiques, le potentiel de Pasianot donne une erreur moyenne proche de 0, alors que le potentiel d'Ackland-92 donne une erreur supérieure à 10%. Le potentiel de Cleri donne une erreur moyenne supérieure à 50%.

On peut observer, pour les fautes d'empilement, que tous les potentiels donnent une erreur inférieure à -50%. Le potentiel de Cleri commet une erreur de -100%. Le potentiel d'Ackland-92 donne une erreur de -80% alors que le potentiel de Pasianot donne une erreur de -60%.

Comme nous l'avons précisé dans la section précédente nous voulons, pour la suite de notre étude, un potentiel qui donne de bonnes valeurs des paramètres de maille et de l'énergie de cohésion. Il faut aussi qu'il donne de bonnes valeurs des constantes élastiques et les meilleures énergies de fautes d'empilement. Pour toutes ces raisons nous avons choisi d'utiliser, dans la suite de notre étude, le potentiel de type EAM proposé par Pasianot pour le Titane.

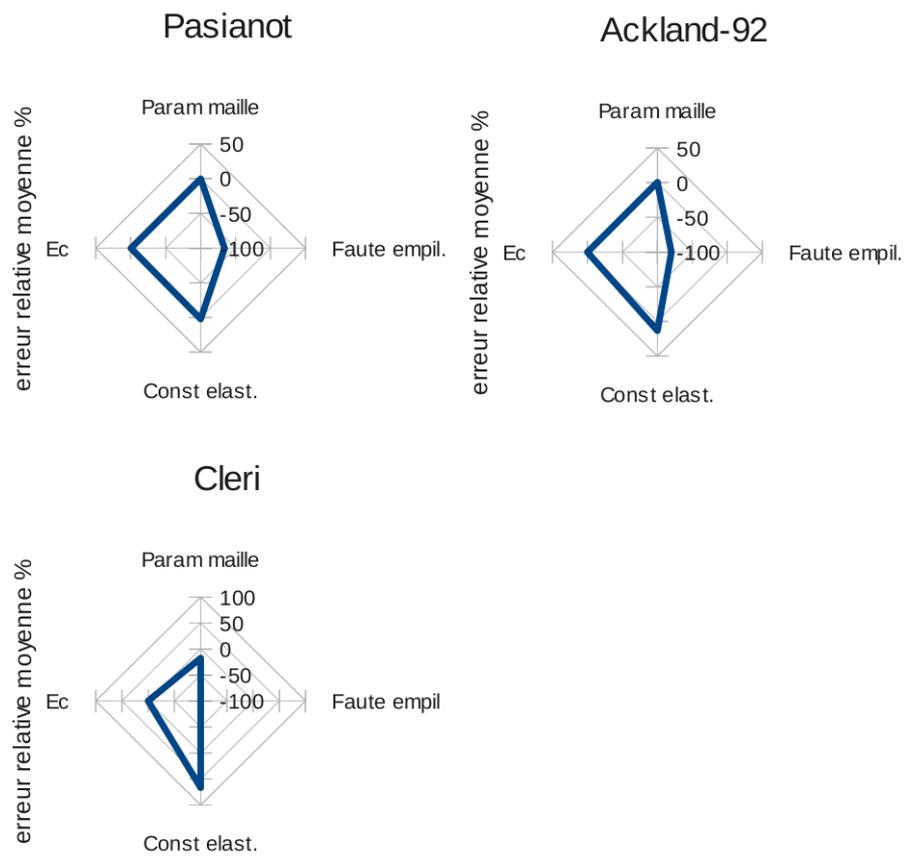


FIGURE IV.26 : Moyenne des erreurs relatives calculées par les potentiels de Titane pour différentes grandeurs.

Chapitre V

Plasticité

Le but de cette thèse est de déterminer les cisssions critiques d'activation (CRSS) dans les métaux hexagonaux (HCP) par dynamique moléculaire. Dans le chapitre précédent, nous avons choisi deux potentiels de type EAM, le potentiel de Mendeleev-3 [75] pour le Zirconium et le potentiel de Pasianot[60] pour le Titane. Nous allons, à présent, calculer les cisssions critiques d'activation pour ces deux matériaux.

Nous allons commencer ce chapitre par une brève étude préliminaire des énergies de faute. Nous continuerons par une présentation de la méthode utilisée pour calculer les cisssions critiques et des résultats obtenus pour différents systèmes de glissement. Nous finirons ce chapitre par une étude des surfaces d'énergies de fautes d'empilement (surface γ) dans les plans basal, prismatique et pyramidal du Zirconium et du Titane.

V.1 Etude préliminaire

Avant de commencer notre étude préliminaire, nous allons faire un bref rappel des différents systèmes de glissement dans les matériaux hexagonaux. On appelle système de glissement l'ensemble constitué par un plan de glissement et une direction de glissement. Dans les matériaux HCP, on observe couramment 5 systèmes de glissement dans les directions \vec{a} et $\vec{c} + \vec{a}$ auxquelles on peut rajouter deux systèmes théoriquement possibles dans la direction \vec{c} . Nous avons récapitulé ces différents systèmes dans le tableau V.1.

Nous avons décidé, dans notre étude, de nous intéresser aux systèmes de glissement les plus simples à activer. Pour pouvoir trouver ces systèmes, nous avons déterminé l'évolution de l'énergie de faute d'empilement des plans correspondant aux systèmes étudiés lors d'un cisaillement simple sans dislocations.

Nous utilisons des boites de simulation dont la taille est : $19 \times 22 \times 62 \text{ \AA}$ contenant 1152 atomes pour

Plan de glissement		Direction de glissement	
Noms	Indices	Indices	Vecteur de Burgers
Basal	(0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	\vec{a}
Prismatique 1	(10 $\bar{1}$ 0)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	\vec{a}
Pyramidal 1	(10 $\bar{1}$ 1)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	\vec{a}
Pyramidal 1	(10 $\bar{1}$ 1)	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$c\vec{z} + \vec{a}$
Pyramidal 2	(10 $\bar{1}$ 1)	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$c\vec{z} + \vec{a}$
Prismatique 1	(10 $\bar{1}$ 0)	$\langle 0001 \rangle$	\vec{c}
Prismatique 2	(11 $\bar{2}$ 0)	$\langle 0001 \rangle$	\vec{c}

FIGURE V.1 : Tableau des différents plans et directions de glissement dans les matériaux hexagonaux.

les plans basal et prismatiques, $818 \times 16 \times 35 \text{Å}$ contenant 19860 particules pour le plan pyramidal et $731 \times 16 \times 18 \text{Å}$ contenant 9612 particules pour le plan pyramidal de type 2. Ces boîtes possèdent un coté très grand devant les deux autres afin de minimiser l'interaction entre interface liée aux conditions aux limites périodiques. Nous avons scindé ces boîtes en deux boîtes équivalentes séparées l'une de l'autre par un plan de glissement. Nous avons ensuite effectué un déplacement rigide d'une des demi-boîtes suivant la direction de glissement en laissant les atomes relaxer perpendiculairement à la direction de déplacement dans l'ensemble des deux boîtes.

L'énergie de faute d'empilement est calculée en réalisant le rapport entre la différence d'énergie totale du cristal avec la faute E_1 qui varie en fonction du déplacement et l'énergie sans faute E_0 et la surface S de la faute d'empilement :

$$E_{interface} = \frac{E_1 - E_0}{S}. \quad (V.1)$$

Nous avons reporté les courbes obtenues aux figures V.2 pour le Zirconium et V.3 pour le Titane.

Nous pouvons voir pour le Zirconium, à la figure V.2, que le système de glissement possédant la plus faible énergie de faute est le système prismatique 1 $\langle a \rangle$ (plan (10 $\bar{1}$ 0) glissant dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). La seconde est obtenue par le système pyramidal 1 $\langle a \rangle$ (plan (10 $\bar{1}$ 1) glissant dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). La troisième est obtenue par le système basal (plan (0001) glissant dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). On constate que ces trois systèmes ont pour direction de glissement la direction $\langle a \rangle$ (ou $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$). Pour une énergie plus élevée, on trouve le système de glissement pyramidal 2 (plan (10 $\bar{1}$ 2) glissant dans la direction $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ ou $\langle c + a \rangle$) puis les systèmes prismatiques 1 et 2 $\langle c \rangle$ (plans (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) respectivement glissant dans la direction $\langle 0001 \rangle$). Le système de glissement donnant l'énergie de faute la plus haute est

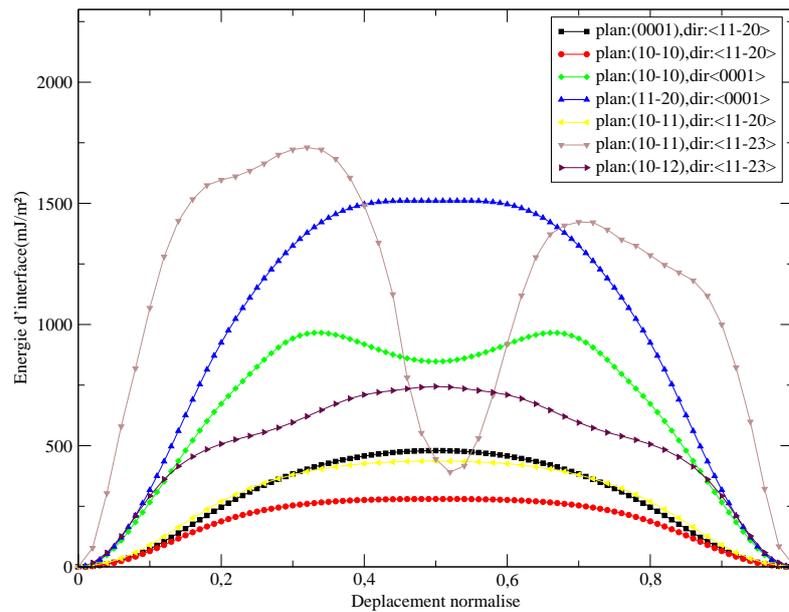


FIGURE V.2 : Evolution de l'énergie d'interface au cours d'un cisaillement pour différents systèmes de glissement dans le Zirconium

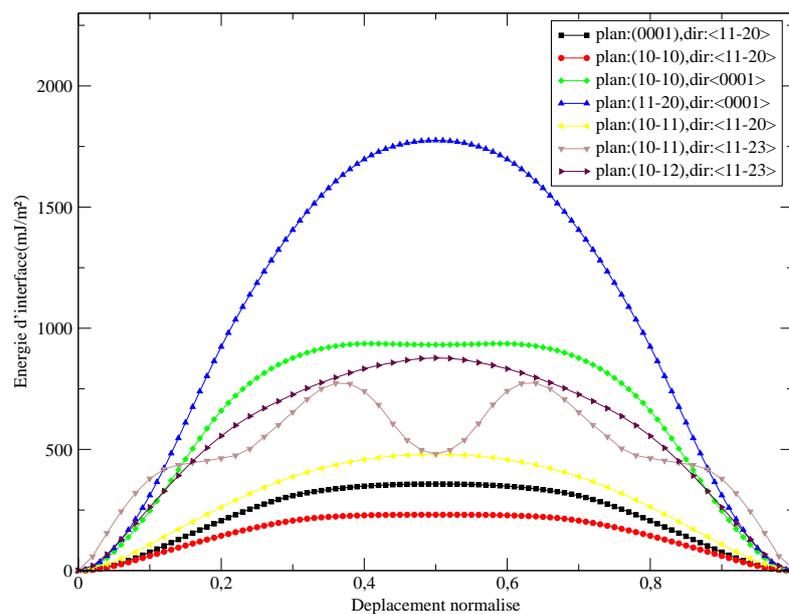


FIGURE V.3 : Variation de l'énergie d'interface dans le Titane lors d'un cisaillement pour différents systèmes de glissement.

le système pyramidal 1 $\langle c+a \rangle$ (plan $(10\bar{1}1)$ glissant dans la direction $\langle 11\bar{2}3 \rangle$).

Pour le Titane, nous pouvons observer dans la figure V.3 que le système de glissement prismatique 1 $\langle a \rangle$ donne l'énergie d'interface la plus faible. Les systèmes basal et pyramidal 1 $\langle a \rangle$ ont une énergie un peu plus élevée que ce dernier. Comme pour le Zirconium, les trois systèmes de glissement ayant la plus

faible énergie de faute sont les systèmes glissant dans la direction $\langle a \rangle$. A des énergies plus élevées, on trouve par les systèmes pyramidaux 1 et 2 $\langle c+a \rangle$. Les systèmes donnant les énergies de faute les plus hautes sont les systèmes prismatiques 1 et 2 $\langle c \rangle$.

Nous avons pu constater dans cette étude préliminaire, que les systèmes de glissement donnant les énergies de faute les plus faibles sont les systèmes prismatique 1 $\langle a \rangle$ suivi des systèmes basal et pyramidal 1 $\langle a \rangle$ pour le Zirconium et le Titane. L'ordre des énergies d'interfaces que nous avons calculé semble être en accord avec la facilité de glissement des différents systèmes de glissement présents dans les matériaux hexagonaux[6].

Les systèmes prismatique 1, basal et pyramidal 1 glissant dans la direction $\langle a \rangle$ semblent donc être les systèmes les plus faciles à activer. C'est pourquoi nous avons décidé, dans la suite de notre étude, de calculer les cissions critiques d'activation de dislocations coins pour ces systèmes de glissement. Les dislocations de type coin ont été observées récemment au laboratoire dans un alliage de T40 dans les grains alors que des dislocations de type vis ont elles été observées proches des joints de grain. Nous nous focaliserons donc sur la déformation intragranulaire (figure V.4).

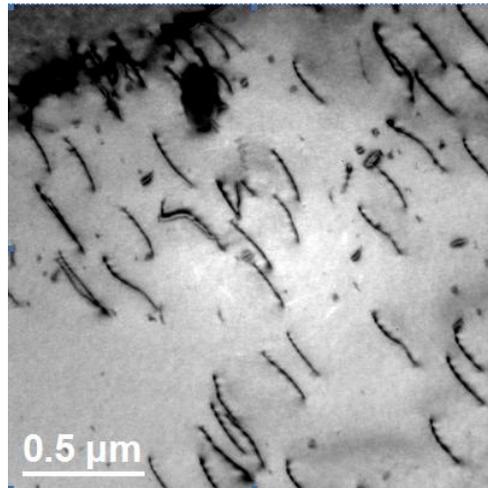


FIGURE V.4 : Micrographie obtenue par microscopie à transmission après un laminage de 10% d'un alliage de T40. Le vecteur de Burgers est $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ et le plan de glissement est $(0\bar{1}10)$.

V.2 Création d'une dislocation coin

Avant de pouvoir calculer les cissions critiques d'activation nous devons créer des boîtes de simulation contenant une dislocation coin. Dans cette partie nous allons présenter la méthode utilisée pour créer ces boîtes. Nous parlerons également des différentes méthodes de visualisation que nous avons utilisées pour pouvoir observer le cœur des dislocations. Nous visualiserons enfin les différentes dislocations créées.

V.2.1 Méthode

Le calcul d'une cission critique d'activation d'une dislocation nécessite d'avoir au préalable une boîte de simulation contenant cette dislocation. Nous avons décidé d'adopter le modèle proposé par Osetsky et Bacon[84, 85] pour la création d'une boîte contenant une dislocation coin pour les structures cubiques centrées.

Ce modèle consiste à accoler, dans un premier temps, 2 demi-cristaux contenant respectivement N et $(N-1)$ plans. Ces plans sont séparés les uns des autres d'une distance b (la norme du vecteur de Burgers de la dislocation que l'on veut créer) comme représenté dans la figure V.5 (en haut). Dans un deuxième temps, on modifie les paramètres de maille des 2 demi-cristaux pour obtenir une coïncidence des N et $(N-1)$ plans.

La modification des paramètres de maille peut être réalisée de plusieurs manières. La manière qui impose le moins de contraintes au modèle [84] consiste à modifier les paramètres de maille d'un facteur $\pm \frac{b}{2}$ comme montré dans la figure V.5 (en bas), c'est à dire une compression du demi-cristal supérieur de $\frac{b}{2}$ et une dilatation de $\frac{b}{2}$ du demi-cristal inférieur.

Les conditions aux limites périodiques sont appliquées uniquement dans les directions x et y . Des surfaces sont créées dans la direction z . L'application de ces conditions aux limites entraînent l'apparition d'un moment fléchissant dans la cristal. En effet la présence d'une dislocation coin dans un cristal entraîne une flexion de celui-ci, comme montré à la figure V.6 a). Ce moment fléchissant diminue quand le rapport $\frac{L_x}{L_z}$ augmente. Il a été également montré [84] que lorsque le plan de la dislocation se situe au niveau du plan central du cristal, comme montré dans la figure V.6, la distribution des contraintes internes autour du cœur de la dislocation est proche de celle observée dans un cristal non contraint.

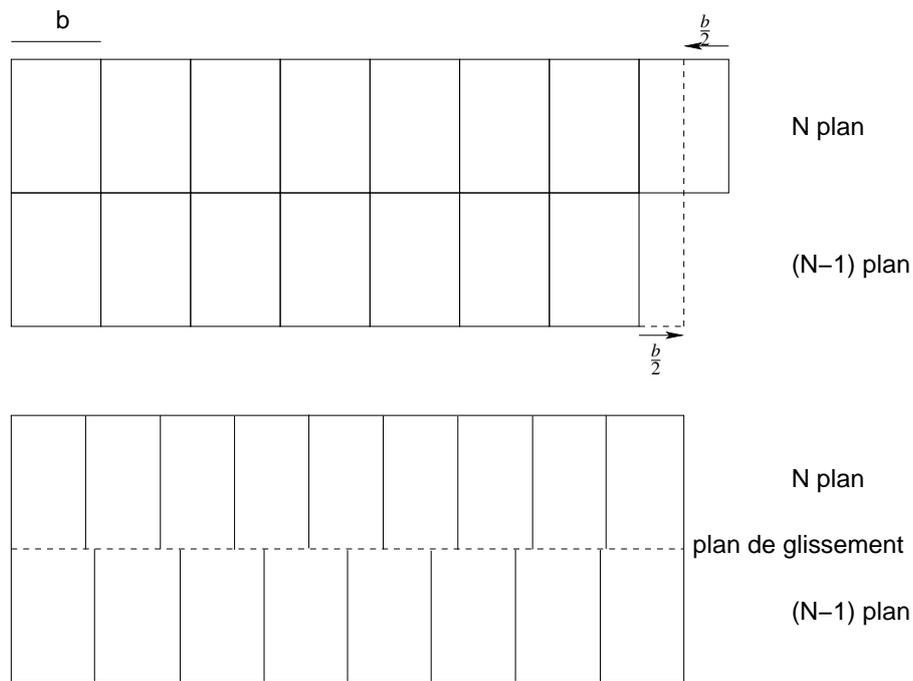


FIGURE V.5 : Schématisation de la méthode de création d'une boîte contenant une dislocation coin. La partie supérieure représente les deux demi-cristaux contenant N et $(N-1)$ plans. Dans la partie inférieure les bords des demi-cristaux ont été forcés à coïncider formant ainsi une dislocation coin au centre de la boîte.

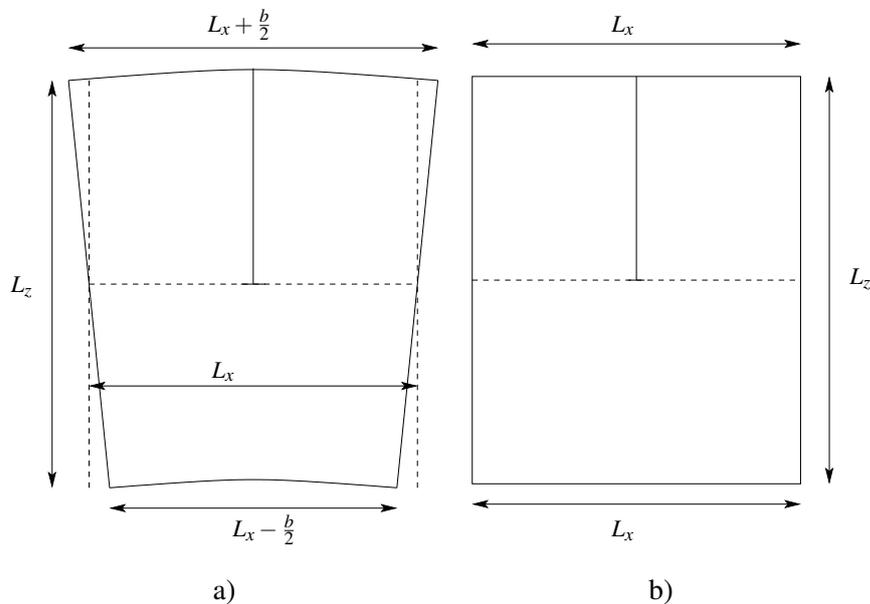


FIGURE V.6 : Schématisation d'une boîte contenant une dislocation coin[85]. La partie (a) montre l'effet de la dislocation sur la boîte quand la boîte n'est pas contrainte à garder sa forme. La partie (b) montre la boîte contrainte à garder sa forme.

V.2.2 Visualisation

Le fait de simuler le mouvement d'une dislocation sous contrainte nous permet d'obtenir de nombreuses données comme les forces s'exerçant sur les atomes, leurs énergies ..., mais également leurs coordonnées. Ainsi au cours de la simulation, nous souhaitons effectuer des vérifications sur la boîte (vérifier que le cœur de la dislocation est au centre de la boîte, que les deux demi cristaux soit bien jointifs, ...) mais aussi d'observer le déplacement de la dislocation au cours du cisaillement. Nous utilisons pour cela divers logiciels de visualisation (xmakemol, xcrysden, ...).

Malheureusement, un nombre trop importants d'atomes contenus dans la boîte de simulation a pour effet de ralentir de manière importante l'utilisation de ces logiciels. De plus, plus le nombre d'atomes augmente et plus il est difficile d'observer le cœur de la dislocation et son mouvement au cours du temps. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser deux algorithmes de visualisation, fonctionnant avec le logiciel xmakemol, nous permettant de ne visualiser que les parties du cristal contenant des défauts. Ces deux algorithmes se basent sur des critères différents.

- Le premier algorithme se base sur l'environnement à courte distance d'une particule dans le cristal. Dans les matériaux HCP chaque atome possède 12 premiers voisins. Nous regardons donc, pour chaque atome, le nombre de premiers voisins situé à une distance r_{cut} ($r_{cut} = \sqrt{a^2/3 + c^2/4} * 1.03$) et nous enregistrons uniquement ceux qui en possèdent moins de 12. La figure V.9 (a) donne une illustration d'une dislocation coin par cette méthode.

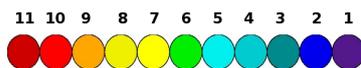


FIGURE V.7 : Code couleur du nombre de voisins de chaque particule pour une distance interatomique inférieure à r_{cut}

- Le second algorithme se base sur l'énergie potentielle des particules. Nous classons les particules à partir de leur énergie potentielle. Nous sélectionnons une énergie de référence (l'énergie d'un atome du cristal sans déformation ou l'énergie atomique moyenne) puis nous prenons en compte toutes les particules dont l'énergie n'appartient pas à un domaine énergétique proche de cette énergie de référence ($E_0 - \Delta E ; E_0 + \Delta E$). Le domaine énergétique restant est découpé en 20 intervalles identiques centrés sur l'énergie de référence E_0 allant du minimum d'énergie potentielle au maximum d'énergie potentielle. On ne visualise que les particules dont l'énergie potentielle est dans l'un des 20 intervalles avec un code couleur associé à l'intervalle (figure V.8).

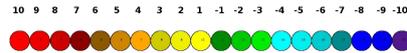


FIGURE V.8 : Code couleur de la variation de l'énergie potentielle de chaque particule. Les 20 intervalles centrés autour de la valeur de référence sont représentés.

Les figures V.9 a) et b) donnent un exemple de visualisation à l'aide des deux méthodes. On remarque que les deux méthodes donnent une visualisation quasi identique du coeur de la dislocation.

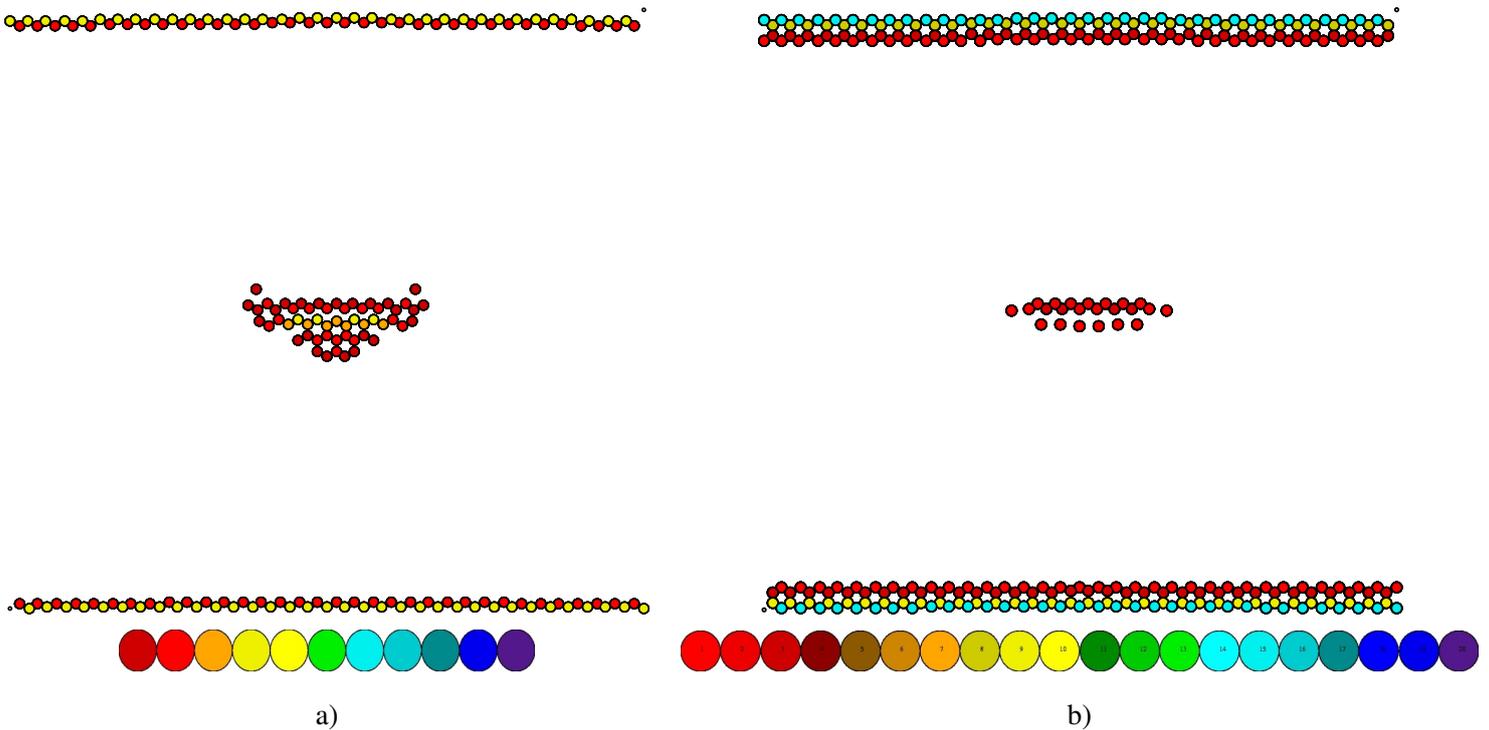


FIGURE V.9 : Exemple d'une dislocation coin vue par la méthode des premiers voisins (a) et par la méthode énergétique (b). Pour la méthode des premiers voisins, les atomes en rouge possède 11 premier voisins et les atomes en violet 1 seul. Pour la méthode de la variation d'énergie, les atomes qui ont une énergie supérieure à l'énergie de référence tendent vers le rouge et ceux dont l'énergie est inférieure tendent vers le violet.

V.2.3 Présentation des dislocations

Nous allons maintenant réaliser une présentation des différentes dislocations que nous allons étudier. Nous commencerons par les dislocations dans le plan prismatique 1 puis celle dans le plan basal et enfin celle dans le plan pyramidal 1.

V.2.3.1 Plan prismatique

Le premier type de dislocation que nous avons étudié est la dislocation coin dans le plan prismatique 1 ($10\bar{1}0$). Cette dislocation possède un vecteur de Burgers de type $\langle a \rangle$ qui vaut $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Elle s'étend sur 33\AA suivant la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et sur 16\AA suivant la direction $\langle 0001 \rangle$. Nous avons représenté dans la figure V.10 le cœur de la dislocation après relaxation.

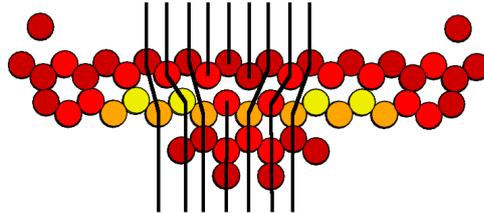


FIGURE V.10 : Cœur de la dislocation coin de type prismatique 1 de vecteur de Burgers $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dans le plan ($10\bar{1}0$) par la méthode des premiers voisins.

V.2.3.2 Plan basal

Le deuxième type de dislocation que nous avons étudié est la dislocation coin dans le plan basal (0001). Son vecteur de Burgers vaut $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$. La figure V.11 montre le cœur de cette dislocation coin après relaxation visualisé par la méthode des premiers voisins.

Cette dislocation s'étend sur une distance de 23\AA suivant la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et de 17\AA suivant la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Nous pouvons constater que cette dislocation se sépare en deux dislocations partielles. Ces deux dislocations partielles ont pour vecteurs de Burgers $\frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0 \rangle$. Elles sont séparées d'une distance de 10\AA .

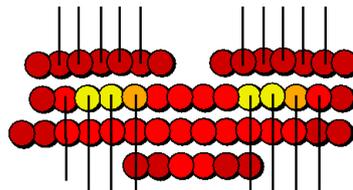


FIGURE V.11 : Cœur de la dislocation coin de type basal de vecteur de Burgers $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dans le plan ($10\bar{1}0$) vu par la méthode des premiers voisins.

V.2.3.3 Plan pyramidal

Le troisième type de dislocation que nous avons étudié est une dislocation coin dans le plan pyramidal de type $1(10\bar{1}1)$. Son vecteur de Burgers vaut $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Cette dislocation s'étend sur une distance de 26\AA dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et sur une distance de 17\AA dans la direction $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. Nous avons représenté à la figure V.12 le cœur de cette dislocation après relaxation.

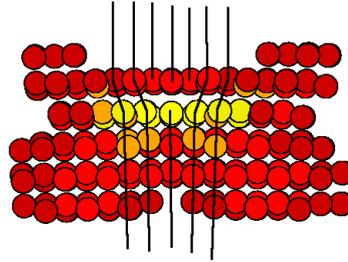


FIGURE V.12 : Cœur de la dislocation coin de type pyramidal 1 de vecteur de Burgers $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dans le plan $(10\bar{1}0)$ représenté par la méthode des premiers voisins.

V.3 Calcul des cissions critiques d'activation

Nous venons de présenter la méthode que nous avons utilisée pour créer des boîtes contenant une dislocation coin. Nous avons choisi de calculer les cissions critiques d'activation de dislocation coin dans les plans prismatique de type 1, basal et pyramidal de type 1 glissant dans la direction $\langle a \rangle$.

Nous allons maintenant nous intéresser aux calculs des cissions critiques d'activation dans les systèmes de glissement choisis. Pour obtenir le déplacement d'une dislocation et ainsi sa cission critique d'activation, nous devons procéder au cisaillement de notre boîte de simulation. Nous allons donc commencer par présenter la méthode employée pour cisailier notre boîte. Nous continuerons en présentant les résultats que nous avons obtenus lors de nos calculs dans le Zirconium puis dans le Titane.

V.3.1 Méthode de cisaillement

La méthode consiste à diviser la boîte de simulation en trois zones distinctes A, B et C (voir Fig.V.13). Les zones A et B représentent des blocs rigides. Ces blocs sont situés aux extrémités de la boîte et ont une largeur l supérieure au rayon de coupure du potentiel interatomique utilisé ($l \geq r_c$). La zone C comprend le reste du cristal et les atomes y sont mobiles. Le cisaillement du cristal peut alors être réalisé de plusieurs manières[85].

- Soit en appliquant une déformation ε au cristal. Elle peut être réalisée par un déplacement de \vec{u} d'un ou des deux blocs A et B. Les composantes de \vec{u} sont obtenues par

$$\varepsilon_{xz} = \frac{u_x}{L_z}. \quad (\text{V.2})$$

Les composantes de la contrainte de cisaillement σ correspondante sont calculées à partir de la force totale \vec{F}_B qui s'applique sur tous les atomes de B par la relation

$$\sigma_{xz} = -\frac{F_x}{A_{xy}} \quad (\text{V.3})$$

où $A_{xy} = L_x L_y$ est la surface où se situe la dislocation.

- Soit en appliquant une force \vec{F} aux blocs A et B. Elle peut s'appliquer à un ou aux deux blocs en même temps. Les composantes de la force sont choisies de manière à ce que la contrainte choisie soit appliquée (équation V.3). La déformation résultante est alors calculée à partir de l'équation V.2.

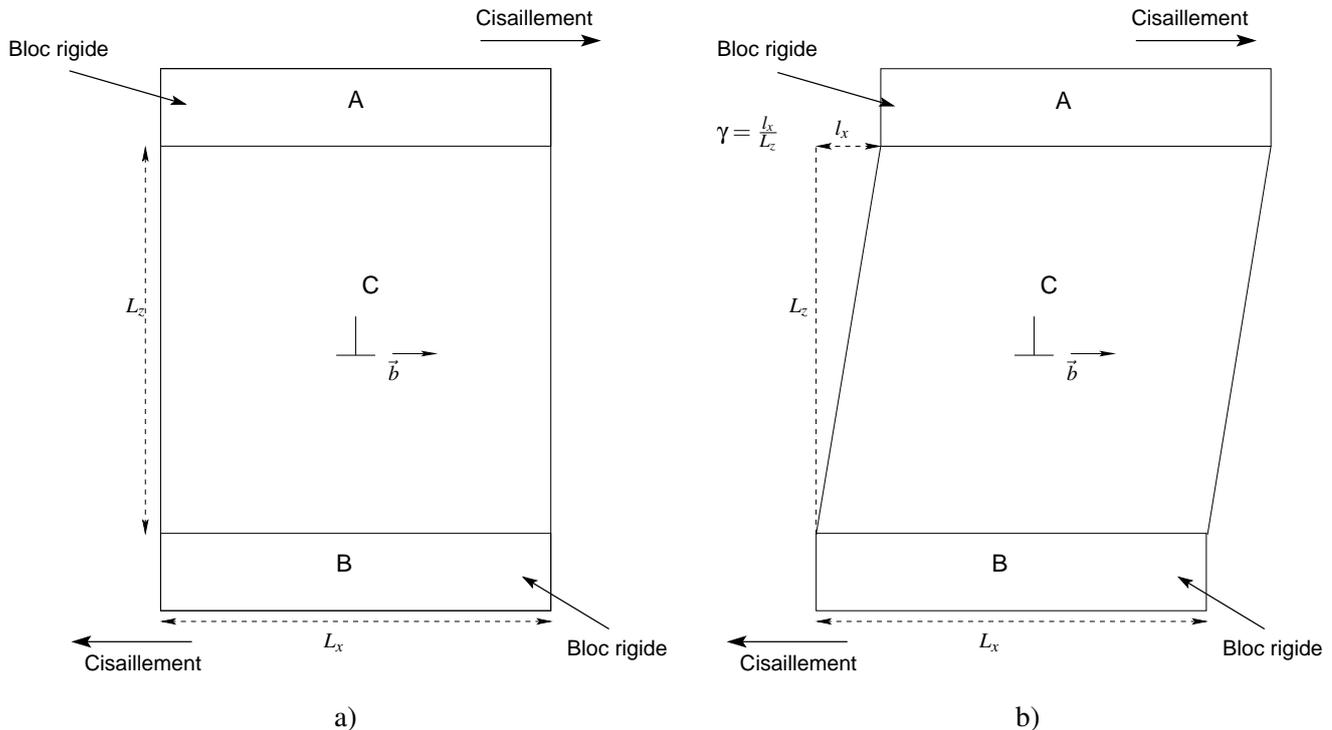


FIGURE V.13 : Schéma représentant la méthode employée pour cisailier la boîte de simulation. Les parties A et B sont des blocs rigides et la partie C est mobile. La partie (a) représente la boîte avant le cisaillement et la partie (b) représente la boîte après cisaillement.

V.3.2 Cissions critiques d'activation

La cission critique d'activation d'une dislocation (CRSS) est la contrainte nécessaire à appliquer au cœur de la dislocation pour entraîner son mouvement. Elle s'obtient à partir des courbes rhéologiques "contrainte en fonction du cisaillement" (voir figure V.14) et correspond à la valeur maximum de la contrainte avant déplacement de la dislocation.

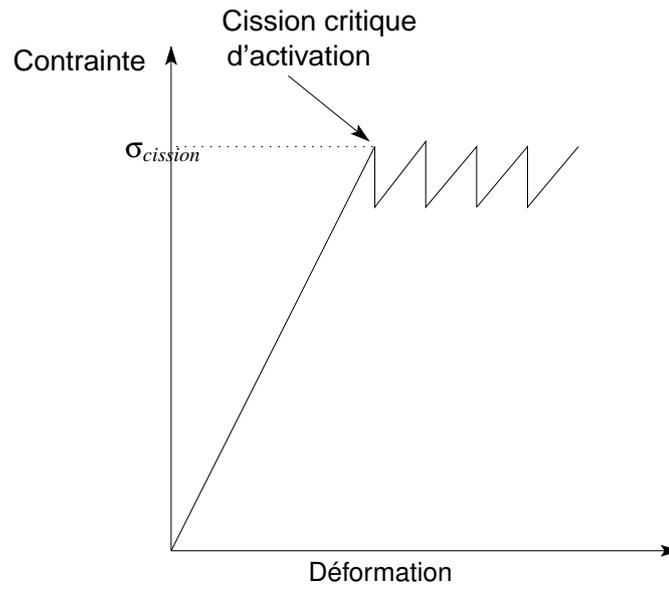


FIGURE V.14 : Schéma d'une courbe contrainte/déformation.

Nous avons calculé les cissions critiques d'activation d'une dislocation coin dans les plans prismatique 1, basal et pyramidal de type 1 dans le Zirconium et le Titane. Les calculs ont été réalisés avec le programme ADD (Atomic Dislocations Dynamics) développé par David Rodney au GP2M à Grenoble [86]. Nous présentons d'abord les cissions critiques d'activation dans le Zirconium. Les tailles de boîtes de simulation utilisées sont $257 \times 31 \times 267 \text{ \AA}$ pour le système prismatique 1 $\langle a \rangle$ (contenant 87768 atomes), $257 \times 28 \times 269 \text{ \AA}$ pour le système basal (avec 79500 atomes) et $258 \times 35 \times 230 \text{ \AA}$ pour le système pyramidal 1 $\langle a \rangle$ (avec 85598 atomes).

Nous avons réalisé le cisaillement du cristal par pas de cisaillement incrémental $\delta\gamma = \frac{\Delta x}{L_z}$ (voir la figure V.13). Après chaque pas, nous avons relaxé le cristal et calculé la valeur de la contrainte. Le pas de cisaillement est $\delta\gamma = 2.10^{-3}\%$. Nous avons représenté les courbes "contrainte/déformation" obtenues à la figure V.15.

On peut observer dans la figure V.15 que la courbe "contrainte/déformation" ayant la plus faible CRSS est celle obtenue lors du glissement de la dislocation dans le plan de glissement basal (courbe en rouge). Cette courbe nous permet d'obtenir la cission critique d'activation d'une dislocation coin pour

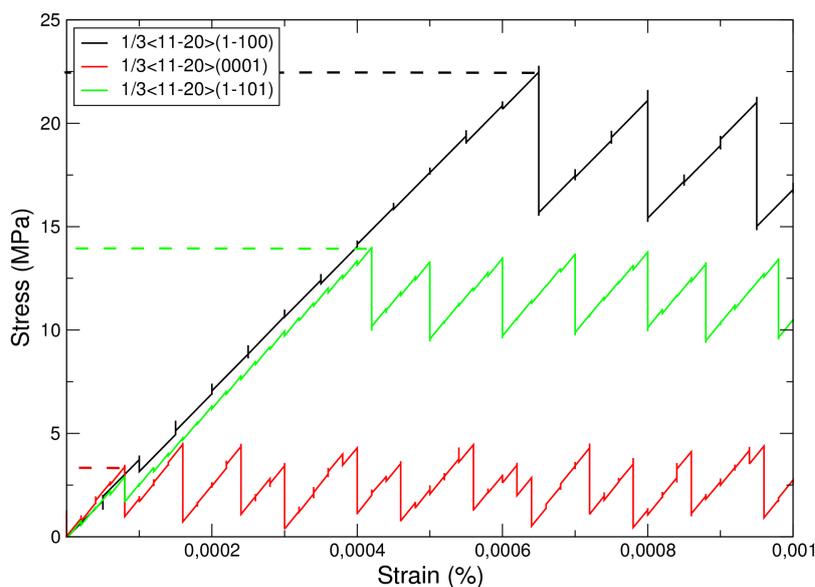


FIGURE V.15 : Courbes contrainte/déformation des systèmes de glissement prismatique de type 1, basal et pyramidal de type 1 dans la direction $\langle a \rangle$ pour le potentiel dans le Zirconium obtenues avec le potentiel EAM de Mendeleev[75]

ce système. Cette valeur de cission critique vaut 3,4 MPa. La courbe contrainte/déformation donnant la CRSS la plus élevée est celle obtenue pour le système de glissement prismatique (courbe en noir) avec une cission critique de 22,5 MPa. La courbe verte correspond au mouvement dans la direction $\langle a \rangle$ d'une dislocation coin dans le système de glissement pyramidal 1. La valeur de la cission critique d'activation pour ce système vaut 14 MPa. Nous avons repris toutes ces cissions critiques dans le tableau V.17.

Des valeurs des cissions critiques d'activation pour les systèmes de glissement prismatique et basal ont été calculées par Khater et Bacon[87] pour le potentiel de Mendeleev en 2010. Ils ont trouvé comme valeur 22 MPa pour le système de glissement prismatique et 1,3 MPa pour le système de glissement basal. La valeur de la cission critique d'activation pour le système de glissement prismatique est assez proche de notre valeur. Par contre pour le système de glissement basal, la valeur obtenue est presque 3 fois supérieure à celle de Khater et Bacon[87] mais reste toutefois très faible comparée aux autres cissions critiques.

Nous avons ensuite calculé les cissions critiques d'activation dans le Titane. Pour cela nous avons créé des boîtes de simulation dont les tailles sont $233 \times 28 \times 245 \text{ \AA}$ pour le plan prismatique 1 (avec 87768 atomes), $233 \times 28 \times 244 \text{ \AA}$ pour le plan basal (avec 79500 atomes) et $292 \times 32 \times 204 \text{ \AA}$ pour le plan pyramidal de type 1 (possédant 102702 atomes). Le pas de cisaillement est de $2 \cdot 10^{-3} \%$. Après chaque pas, le cristal

est relaxé et la valeur de la contrainte est calculée. Les courbes "contrainte/déformation" obtenues sont tracées dans la figure V.16.

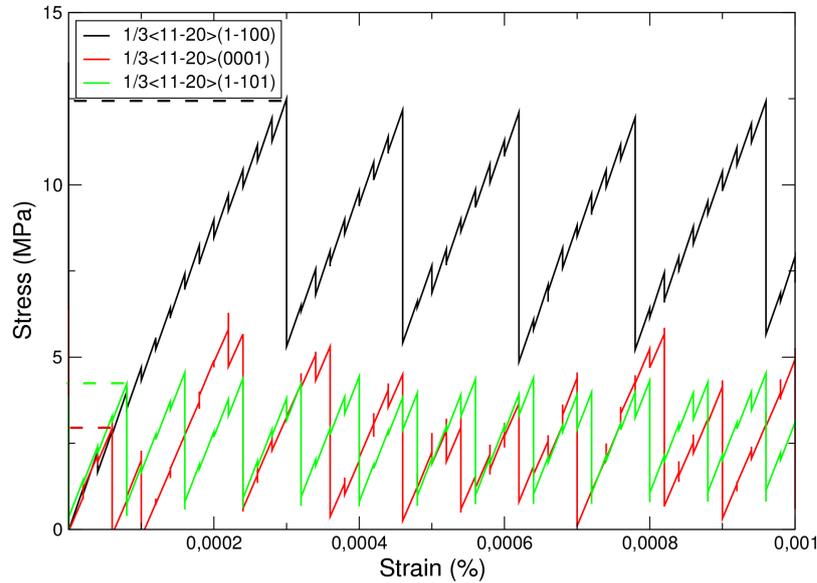


FIGURE V.16 : Courbes contrainte/déformation des systèmes de glissement prismatique de type 1 (noir), basal (rouge) et pyramidal de type 1 (vert) dans la direction $\langle a \rangle$ dans le Titane obtenues pour le potentiel de Pasionot[60]

La figure V.16 représente les courbes "contrainte/déformation" obtenues dans le Titane pour les systèmes de glissement prismatique, basal et pyramidal de type 1 dans la direction $\langle a \rangle$. Nous pouvons remarquer que la cission critique la plus basse est obtenue pour le système de glissement basal. Elle vaut 3 MPa. Pour le système de glissement pyramidal de type 1, la cission critique vaut 4.5 MPa. Pour le système prismatique elle vaut 13 MPa. Toutes ces valeurs sont reprises dans le tableau V.17.

Plan de glissement	Vecteur de Burgers	Cissions critiques d'activation (MPa)	
		Zr	Ti
basal	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3.4	3
π 1	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	14	4.5
prism 1	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	22.5	13

FIGURE V.17 : Tableau regroupant les valeurs des cissions critiques d'activation obtenues dans le Zirconium et le Titane par dynamique moléculaire.

On constate dans le Titane et le Zirconium que les contraintes maximales juste avant le déplacement

de la dislocation peuvent être légèrement différentes (plus grandes ou plus petites que la contrainte maximale initiale). Nous pouvons observer, dans le tableau V.17, que l'ordre des cissions critiques calculées est le même dans le Zirconium et le Titane. Le système de glissement basal est le plus facile à activer suivi du système pyramidal de type 1 puis du système prismatique 1.

Comparons ces résultats aux résultats obtenus avec une méthode indirecte.

Il existe plusieurs critères qui tendent à expliquer quel sont les systèmes principaux et secondaires. Nous en avons présenté quelques uns dans le chapitre 1. On peut notamment citer le critère de Legrand[6]

$R = \frac{\gamma_{\text{basal}} C_{66}}{\gamma_{\text{prism}} C_{44}}$. Si $R > 1$, le système principal est basal et si $R < 1$ il est prismatique.

Ce que l'on peut noter quand on étudie ces critères c'est que l'énergie de faute d'empilement joue un rôle important pour les dislocations. Nous nous sommes donc intéressés aux énergies de fautes d'empilement dans le Zirconium et le Titane avec une approche plus moderne (calcul *ab initio* et potentiel EAM récent). Nous avons décidé de calculer quelques surfaces γ dans ces 2 matériaux.

V.3.3 Forces et moments

A partir de chaque étape du cisaillement, nous pouvons représenter en 3 dimensions, les forces appliquées sur chaque particule de la boîte de simulation. Nous considérons la dislocation coin prismatique de type 1 dans le zirconium. La figure V.18 illustre les forces avant cisaillement et pendant le cisaillement (juste avant le déplacement de la dislocation).

On observe un champ de force faisant apparaître un dipôle autour de la dislocation. On constate également des champs de force horizontaux de part et d'autre de la dislocation qui se rejoignent. On peut visualiser également un champ de force en haut et en bas de la boîte correspondant aux boîtes rigides qui sont déplacées l'une par rapport à l'autre pour faire bouger la dislocation.

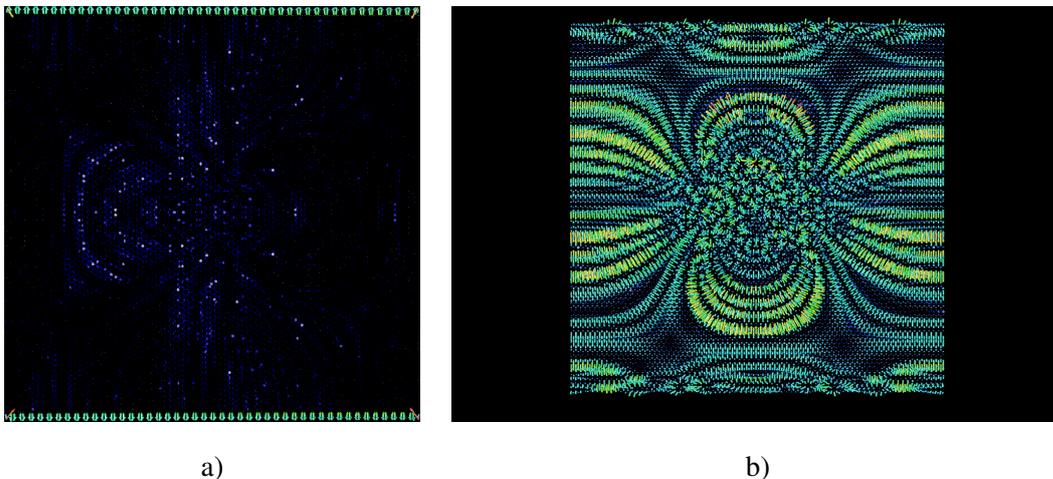


FIGURE V.18 : Visualisation des forces sur l'ensemble des atomes de la boîte de simulation en 3D. La figure a) représente les forces initiales avant cisaillement et la figure b) représente les forces sur les atomes juste avant le déplacement de la dislocation.

V.4 Surface γ

Nous allons, dans cette partie, étudier les surfaces γ du Zirconium et du Titane. Le principe de calcul des surfaces γ a d'abord été créé par Vitek[88] en 1968. Certaines surfaces γ ont déjà été calculées par des potentiels de Lennard-Jones [6], des potentiels EAM [87] ou par méthode *ab initio* [89]. Nous avons réalisé des calculs de certaines surfaces γ dans le Zirconium et le Titane par dynamique moléculaire et par méthode *ab initio*.

Nous avons donc calculé les chemins énergétiques directs (correspondant à la direction de glissement) que les atomes empruntent pour se déplacer lors d'un cisaillement. Puis, nous avons déterminé s'il existe pour chaque système de glissement, l'existence d'un chemin de moindre énergie, différent de la direction de glissement, mais plus favorable au déplacement. Nous avons nommé le chemin qui suit la direction de glissement, "chemin direct" et le chemin de plus basse énergie, "chemin indirect".

Nous avons tracé des cartes en 2 dimensions des énergies de surface γ . Ces cartes ont une topologie liée à la cristallographie du matériau. Lors de leur diffusion, les atomes doivent suivre cette topologie et utiliser les vallées d'énergie.

V.4.1 Méthode

Pour calculer une surface γ , nous commençons par considérer un cristal, dans lequel nous repérons un plan qui correspond à la surface γ que nous voulons calculer (voir figure V.19). Ce plan est défini par les deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . On coupe alors le cristal en deux demi cristaux suivant ce plan. On déplace ensuite la partie supérieure du cristal suivant un vecteur :

$$\vec{f} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 \quad (\text{V.4})$$

avec $0 < x < 1$ et $0 < y < 1$, et où x et y sont exprimés en coordonnées réduites.

Le vecteur \vec{f} parcourt alors l'ensemble du plan considéré dans le cristal. Nous obtenons alors un quadrillage du plan de glissement. Nous autorisons, de plus, les particules à relaxer perpendiculairement au plan.

A chaque point du quadrillage, nous mesurons l'énergie totale du cristal après relaxation. Nous calculons ensuite la différence entre l'énergie totale que nous venons de mesurer et l'énergie totale du cristal à l'équilibre que nous divisons ensuite par la surface explorée. Les valeurs ainsi obtenues nous permettent de recréer, à l'aide de logiciel de dessin en 3 dimensions, les variations de l'énergie de faute dans le plan de cisaillement.

$$E_\gamma = \frac{E - E_0}{2S} \quad (\text{V.5})$$

Où S est la surface entre les deux demi cristaux (par périodicité , on considère 2 surfaces dans notre boîte), E et E_0 sont les énergies de la boîte cisailée et non cisailée.

Le nombre de points du quadrillage doit être choisi de manière à avoir la meilleure précision possible de la surface γ tout en n'augmentant pas de manière trop importante le temps de calcul nécessaire. Nous avons choisi un quadrillage de 25x40 points pour les plans basal et prismatique 1, 36x34 points pour le plan prismatique 2, 25x90 pour le plan pyramidal de type 1 et 44x47 pour le plan pyramidal de type 2. La taille très importante des boîtes que nous utilisons pour calculer dans les plans pyramidaux, nous empêche malheureusement de calculer ces surfaces γ par méthode *ab initio*.

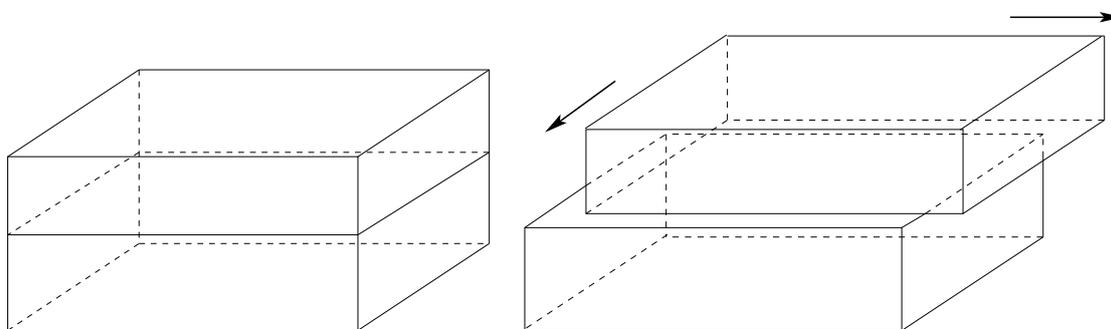


FIGURE V.19 : schéma du calcul des surfaces γ . Le cristal est coupé en deux suivant la surface que l'on veut étudier. On bouge ensuite le demi-cristal supérieur de manière à quadriller la surface du demi-cristal inférieur.

V.4.2 Surface γ dans le Zirconium

Nous allons maintenant présenter les surfaces γ que nous avons calculées dans le Zirconium par dynamique moléculaire (DM) et par méthode *ab initio*.

V.4.2.1 Plan basal

Les surfaces γ ont été calculées pour le plan basal du Zirconium par dynamique moléculaire et méthode *ab initio*. Les cartes d'énergie ou les surfaces γ sont représentées à la figure V.20 a) pour la dynamique moléculaire et V.20 b) pour la méthode *ab initio*. Les parties bleues correspondent à un minimum d'énergie et les parties rouges à un maximum.

Nous pouvons observer dans les figures V.20 a) et b) un bon accord entre les 2 méthodes et la présence des différents minima en bleu (dans les coins et au centre de la carte). Ces minima correspondent aux sites atomiques d'équilibre dans un empilement de type HCP (ABAB... par défaut). Dans les surfaces γ

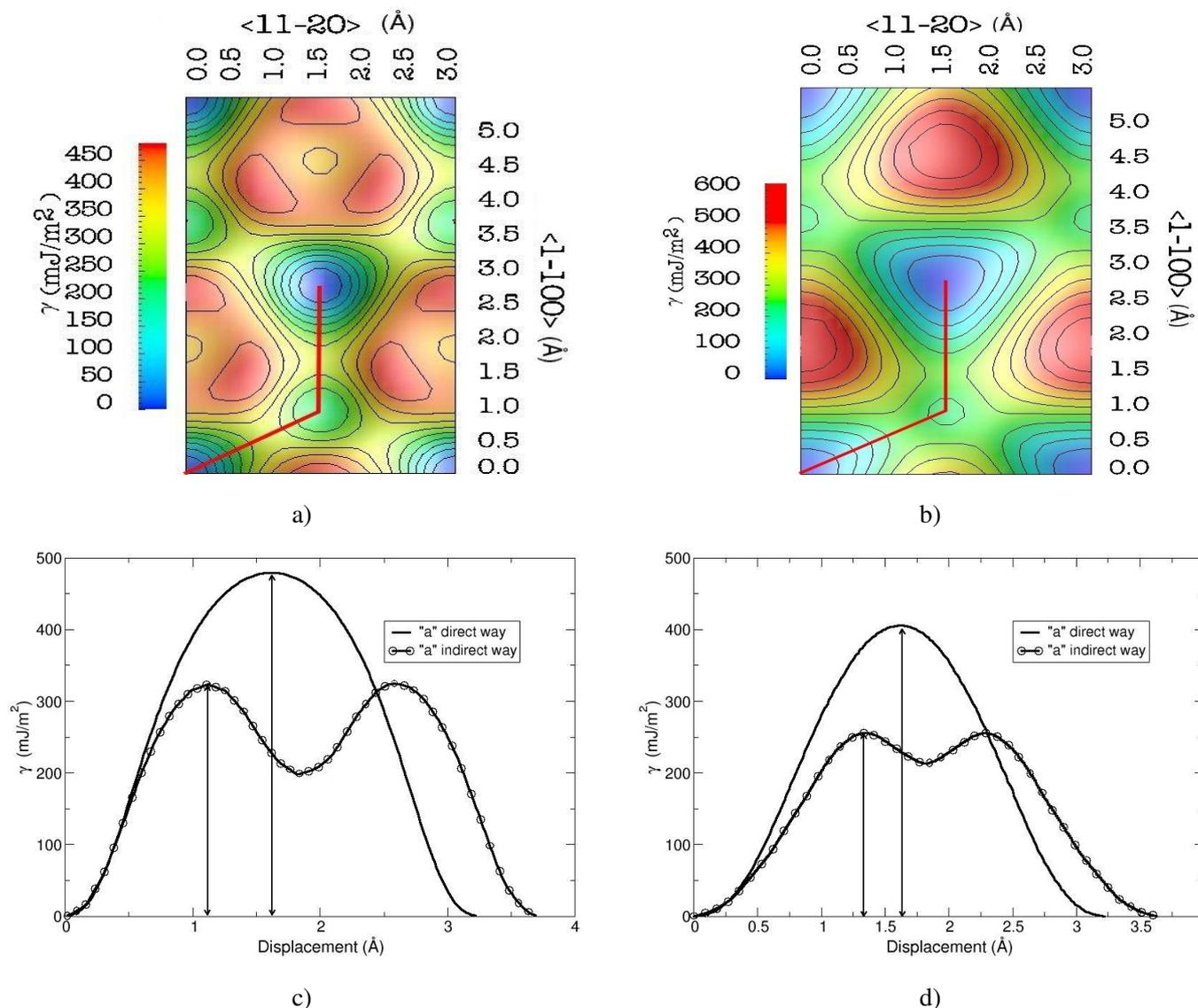


FIGURE V.20 : Surfaces γ calculées pour le plan basal du Zirconium par (a) dynamique moléculaire et (b) méthode *ab initio*. Les courbes (c) et (d) représentent les différents chemins énergétiques direct et indirect obtenus par dynamique moléculaire et méthode *ab initio* respectivement.

obtenues par dynamique moléculaire et *ab initio*, chaque site atomique (en bleu) est entouré par 3 zones de maxima d'énergie et par 3 minima relatifs d'énergie. Avec la méthode de DM, les zones de maxima d'énergie sont composées de 3 pics d'énergie entourant un minima relatif. On observe, par les deux méthodes une symétrie d'ordre trois. Cette symétrie est liée à la structure hexagonale.

Nous avons représenté à la figure V.20 les chemins d'énergie suivis par les atomes dans la surface γ lors de leur déplacement. Les chemins direct et indirect obtenus par DM et *ab initio* sont présentés aux figures V.20 c) et V.20 d). Nous pouvons voir à la figure V.20 c) la courbe du chemin direct *a* ou $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$

a pour valeur maximum $490\text{mJ}/\text{m}^2$ alors que la courbe du chemin indirect (en rouge sur la figure V.20 a) possède deux maxima à $320\text{mJ}/\text{m}^2$ et un minimum relatif à $200\text{mJ}/\text{m}^2$.

Les courbes obtenues par méthode *ab initio* (V.20 d) sont semblables aux courbes obtenues par DM. La courbe du chemin direct a pour valeur maximum $420\text{ mJ}/\text{m}^2$ et la courbe du chemin indirect possède 2 maxima à $270\text{ mJ}/\text{m}^2$ et un minimum relatif à $220\text{ mJ}/\text{m}^2$. Si l'on compare les deux graphiques, on peut remarquer que les courbes obtenues par méthode *ab initio* donnent des valeurs inférieures aux courbes obtenues par DM. La barrière énergétique autour du minimum relatif (dans le cas du chemin indirect) est plus faible avec la méthode *ab initio* ($50\text{ mJ}/\text{m}^2$) qu'avec la méthode de DM ($120\text{ mJ}/\text{m}^2$).

V.4.2.2 Plan prismatique 1

Les surfaces γ pour le plan prismatique 1 par dynamique moléculaire et méthode *ab initio* sont présentées aux graphiques V.21 a) et b). Nous observons la présence de minimum d'énergie dans les 4 coins (sites atomiques) pour les surfaces obtenues par DM et par *ab initio*. Nous remarquons également la présence sur les cartes d'un massif de haute énergie au point $(0; \frac{c}{2})$. Ce massif de hautes énergies possède également 2 pics en DM de part et d'autre de la position $(0; \frac{c}{2})$ dans la direction c .

Dans la carte *ab initio*, ces 2 maxima sont légèrement décalés dans la direction x formant en réalité 4 maxima. On peut également remarquer la présence d'un minima local suivant la direction $\langle a \rangle$ entre les deux positions atomiques dans la carte calculée par méthode *ab initio*. Ce minima apparaît dans la carte calculée par dynamique moléculaire avec un léger décalage dans la direction $\langle c \rangle$ dissociant le vecteur $\langle a \rangle = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ en $\frac{1}{60}\langle 10\ 10\ \bar{2}0\ 9 \rangle + \frac{1}{60}\langle 10\ 10\bar{2}0\bar{9} \rangle$.

Le plan prismatique 1 possède deux types de systèmes de glissement différents dans les directions $\langle a \rangle$ et $\langle c \rangle$. De ce fait, nous avons décidé de tracer les courbes énergies en fonction du déplacement en suivant les chemins direct et indirect pour les 2 systèmes de glissement. Les différentes courbes réalisées par DM sont présentées à la figure V.21 c) et par méthode *ab initio* à la figure V.21 d).

Pour le système de glissement dans la direction $\langle a \rangle$, nous représentons à partir de la carte obtenue par DM, un chemin direct. Ce chemin passe par un maxima d'énergie. On constate la présence d'un minima d'énergie proche de la direction de glissement $\langle a \rangle$ avec une faible composante dans la direction $\langle c \rangle$. Il apparaît, sur la surface γ , un chemin passant par ce minimum est énergétiquement plus favorable.

Avec la surface obtenue par méthode *ab initio*, on peut remarquer uniquement l'existence d'un chemin direct dans la direction $\langle a \rangle$. Le minima d'énergie présent dans cette carte se situe entre les deux positions atomiques dans la direction $\langle a \rangle$. On peut voir comme précédemment, que les calculs par DM donnent des valeurs plus hautes avec un maximum de $300\text{mJ}/\text{m}^2$ alors que les valeurs obtenues par méthode *ab*

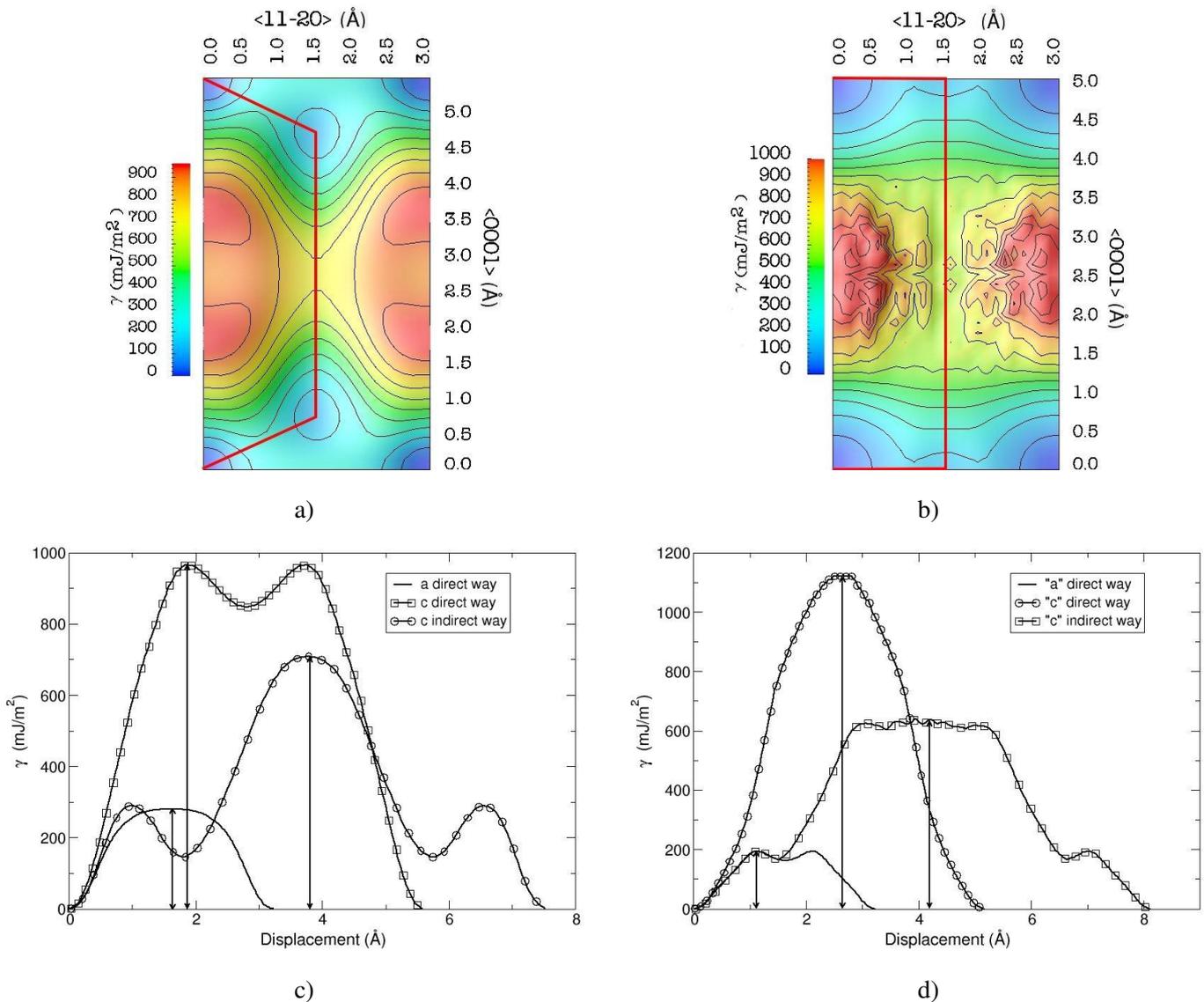


FIGURE V.21 : Surfaces γ du Zirconium calculées par (a) dynamique moléculaire et (b) méthode *ab initio* dans le plan prismatique de type 1. Les courbes des chemins directs et indirects calculées pour les directions $\langle a \rangle$ et $\langle c \rangle$ sont reportées dans (c) pour celles calculées par dynamique moléculaire et (d) par méthode *ab initio*.

initio ont un maxima de 200mJ/m^2 .

Pour le système de glissement dans la direction $\langle c \rangle$, le chemin direct en DM et *ab initio* passe par un massif d'énergie élevée. On peut remarquer la présence des 2 pics à 950mJ/m^2 en dynamique moléculaire qui n'apparaissent pas sur la carte réalisée par *ab initio*, nous voyons un seul pic à 1100mJ/m^2 . Les chemins indirects de minimum énergie dans la direction $\langle c \rangle$ sont un peu différents en DM et en *ab initio*. Le massif de haute énergie décrit plus haut rend énergétiquement la transition direct suivant

l'axe c défavorable. Un chemin indirect contournant le massif et passant par le centre de la carte est plus favorable. On remarque le passage de ces courbes par des minima locaux dont les valeurs *ab initio* et en DM sont très proches à $150\text{mJ}/\text{m}^2$. Le chemin indirect passe ensuite par un col à $700\text{mJ}/\text{m}^2$ qui joint les 2 massifs de hautes énergies en DM alors que par méthode *ab initio* le chemin indirect passe par un plateau à $600\text{mJ}/\text{m}^2$ qui sépare les deux massifs. La valeur de la barrière énergétique autour des régions du minimum relatif est moins importante par méthode *ab initio* que par DM.

V.4.2.3 Plan prismatique 2

Nous avons de la même manière que précédemment calculé les surfaces γ pour le plan prismatique de type 2 par DM et méthode *ab initio*. Les cartes ont une résolution de 36×34 points. Nous avons représenté les deux surfaces γ à la figure V.22.

On peut observer dans les deux cartes la présence de minima d'énergie aux 4 coins (qui sont les positions atomiques). Ces minima sont séparés entre eux par des pics. On peut noter que les pics obtenus par méthode *ab initio* sont plus hauts en énergie que les pics obtenus par DM. Au centre de la carte réalisée DM, on note également la présence de 2 minima relatifs d'énergie. On constate que ces minima se rejoignent et forment une bande d'énergie minimale relative dans la carte obtenue par méthode *ab initio*.

Dans le plan prismatique de type 2 la direction de glissement est la direction $\langle c \rangle$. Nous avons calculé les chemins d'énergie direct et indirect pour cette direction. Nous avons tracé les courbes obtenues à partir de la surface γ à la figure V.22. En comparant les deux courbes obtenues pour le chemin direct suivant $\langle c \rangle$, on remarque le passage de ces 2 courbes par les pics de hautes énergies séparant les positions atomiques. On constate une différence d'énergie entre les deux approches assez importante, la courbe en DM culmine à $1500\text{ mJ}/\text{m}^2$ et celle obtenue par *ab initio* à $2300\text{ mJ}/\text{m}^2$.

Les courbes du chemin indirect passent toutes deux par la position des minima d'énergie décrit auparavant sur la carte réalisée en DM, de manière à contourner les pics d'énergie par lesquels le chemin direct passe. On remarque, pour la courbe obtenue par DM la présence de 2 points selles à $900\text{ mJ}/\text{m}^2$ séparés par une zone de minima relatif à $800\text{mJ}/\text{m}^2$. Pour la courbe obtenue par méthode *ab initio*, le chemin indirect passe par la zone de minima relatifs située entre les 4 pics d'énergie maximum. La valeur de l'énergie d'interface γ est de $1250\text{ mJ}/\text{m}^2$ avant de passer par un minimum (le fond de la vallée d'énergie) à $500\text{ mJ}/\text{m}^2$ se situant au centre de ce massif. Contrairement aux deux surfaces précédentes, la profondeur énergétique de la région observée autour du minimum avec les courbes des chemins indirects est plus faible en DM que par méthode *ab initio*.

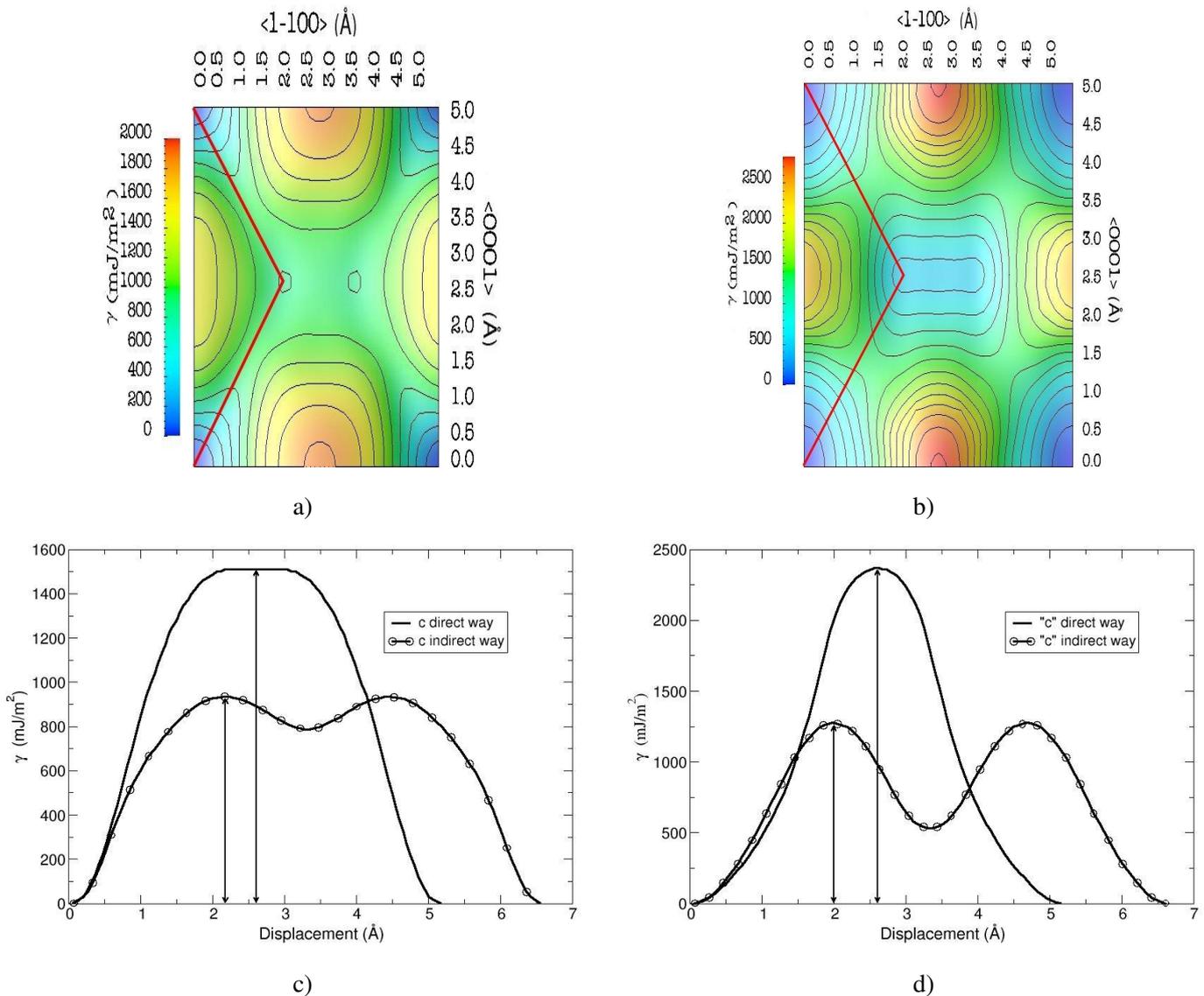


FIGURE V.22 : Surfaces γ dans le plan prismatique 2 du Zirconium calculées par a) dynamique moléculaire et b) méthode *ab initio*. Les chemins directs et indirects sont présentés à la figure c) pour ceux obtenus par dynamique moléculaire et d) pour ceux obtenus par méthode *ab initio*.

V.4.2.4 Plan pyramidal de type 1

Nous avons calculé la surface γ du plan pyramidal de type 1 par DM. Nous avons calculé les chemins énergétiques dans les directions $\langle a \rangle$ et $\langle c+a \rangle$. La surface γ et les courbes obtenues sont données dans la figure V.23.

Dans la figure V.23 a), nous pouvons observer la surface γ du plan pyramidal de type 1 dans le Zirconium. Les minima d'énergie sont présents dans les 4 coins de la carte ainsi qu'au centre qui correspondent aux positions atomiques des atomes du plan A (figure V.23 a). Nous pouvons remarquer la présence de pics de hautes énergies au dessus des positions atomiques dans la direction $\langle 11\bar{2}6 \rangle$. On peut

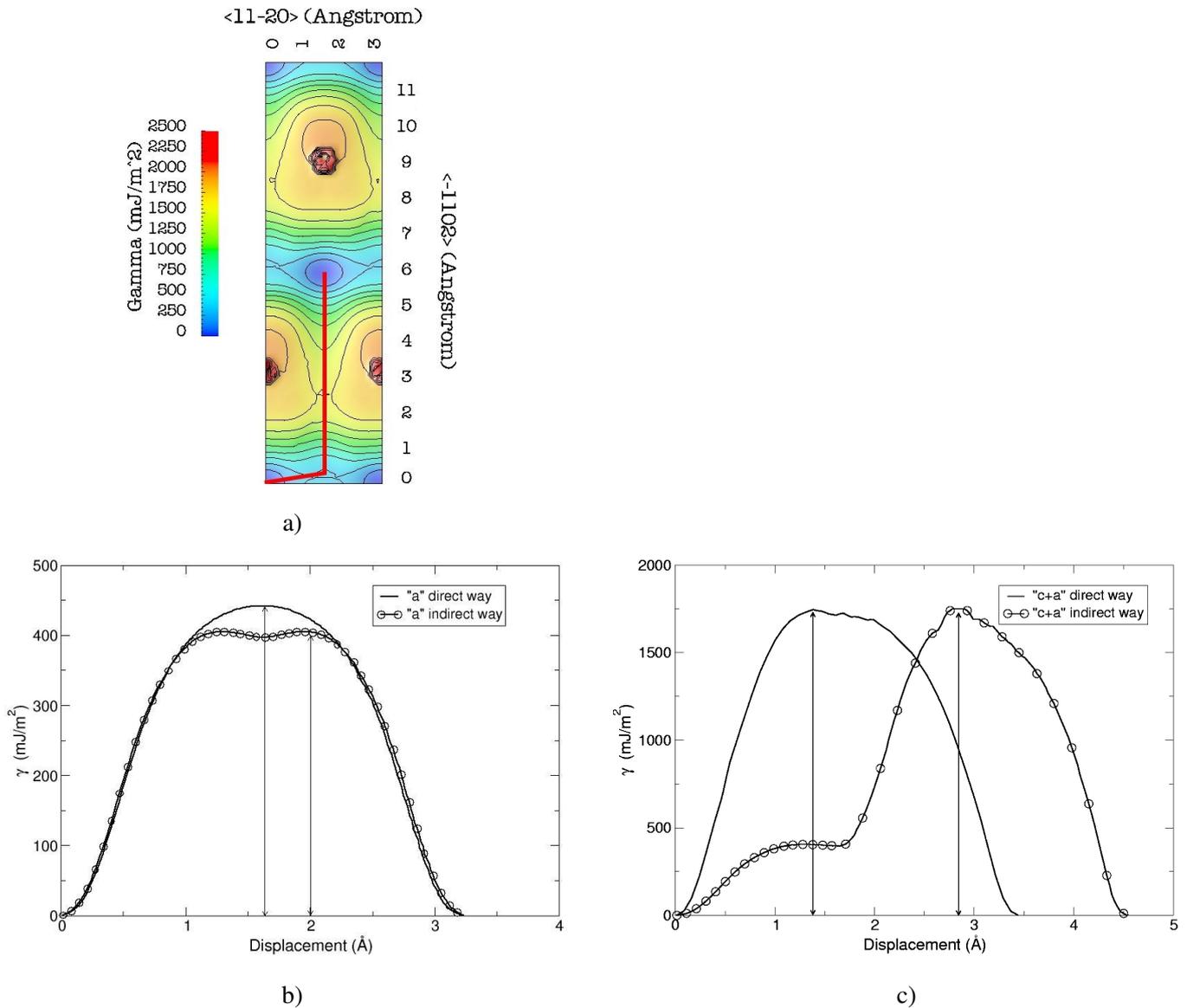


FIGURE V.23 : Surface γ du plan pyramidal de type 1 du Zirconium calculée par dynamique moléculaire. Les chemins directs et indirects dans la direction $\langle a \rangle$ sont donnés dans la courbe (b). Les chemins dans la direction $\langle c+a \rangle$ sont donnés dans la courbe (c).

noter la présence d'un léger minima d'énergie situé entre les deux positions atomiques dans la direction $\langle a \rangle$.

Nous avons également regardé les différents chemins énergétiques pour les directions de glissement $\langle a \rangle$ et $\langle c+a \rangle$. Nous avons représenté ces chemins dans la figure V.23 b) pour la direction $\langle a \rangle$ et c) pour la direction $\langle c+a \rangle$. On peut observer, pour la direction $\langle a \rangle$ la présence d'un chemin indirect qui passe par un léger minima dans la direction $\langle \bar{1}102 \rangle$. Les chemins direct et indirect sont assez proche en énergie avec une différence de 50 mJ/m².

Dans la direction $\langle c+a \rangle$, on peut observer que le chemin direct passe par un pic à 1750 mJ/m^2 . Pour le chemin indirect, on peut remarquer qu'il passe par un maxima situé également à 1750 mJ/m^2 mais l'augmentation est plus progressive dans les 2 premiers angströms par rapport au chemin direct.

V.4.2.5 Plan pyramidal de type 2

Nous avons calculé la surface γ dans le plan pyramidal de type 2 du Zirconium par dynamique moléculaire. Nous avons représenté cette surface ainsi que la courbe du chemin direct observé dans la direction $\langle c+a \rangle$ dans la figure V.24. La figure V.24 représente la surface γ du plan pyramidal 2 dans

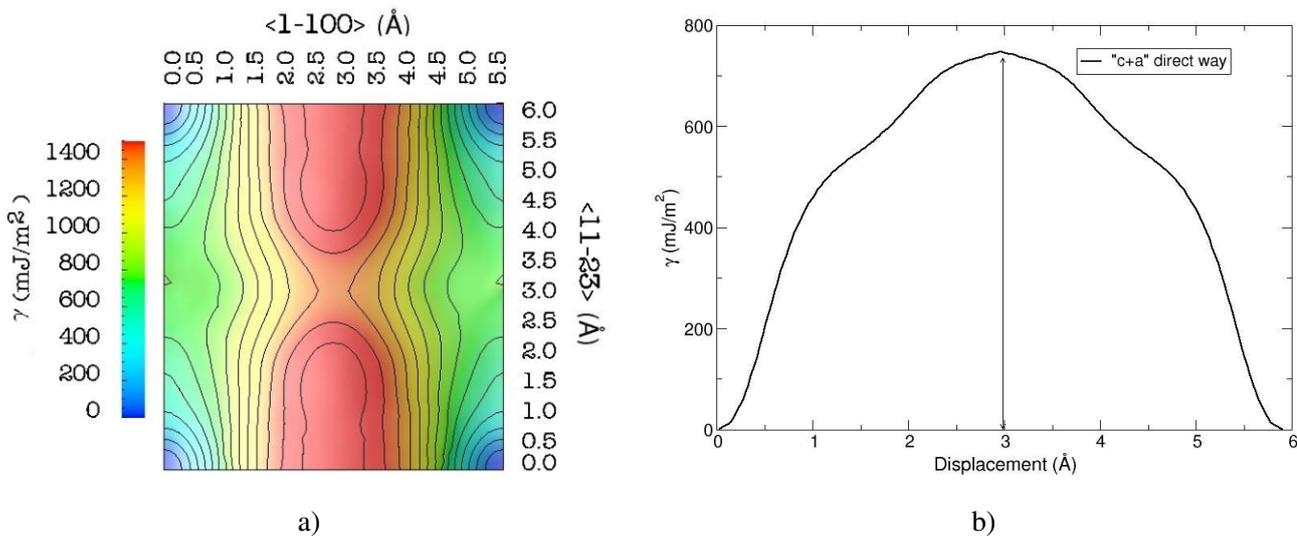


FIGURE V.24 : Surface γ du plan pyramidal 2 du Zirconium calculée par dynamique moléculaire. La courbe représente le chemin direct calculé dans la direction $\langle c+a \rangle$.

le Zirconium obtenue par dynamique moléculaire. Nous pouvons noter la présence, dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, d'un grand massif vertical séparant la carte en deux. Ce massif présente en son centre une zone d'énergie moins élevée. Dans le plan pyramidal de type 2, la direction de glissement est la direction $\langle 11\bar{2}3 \rangle$, c'est à dire $\langle c+a \rangle$. Dans cette direction nous pouvons voir qu'il n'y a aucun minima proche donc il n'y a pas de chemin indirect possible dans ce système de glissement.

Nous avons, comme précédemment, calculé la courbe de chemin direct que nous présentons dans la figure V.24 (b). Ce chemin a un maximum à 750 mJ/m^2 .

V.4.3 Surface γ dans le Titane

En suivant la même approche que dans la section précédente, nous représentons les différentes surfaces γ obtenues par DM dans le Titane par dynamique moléculaire et méthode *ab initio*. Nous présentons aussi les différentes courbes des chemins directs et indirects obtenues pour chaque surface γ .

V.4.3.1 Plan basal

Nous avons calculé les surfaces γ dans le plan basal du Titane. Nous représentons les 2 surfaces γ obtenues par DM à la figure V.25 a) et à la figure V.25 b) pour celles utilisant la méthode *ab initio*.

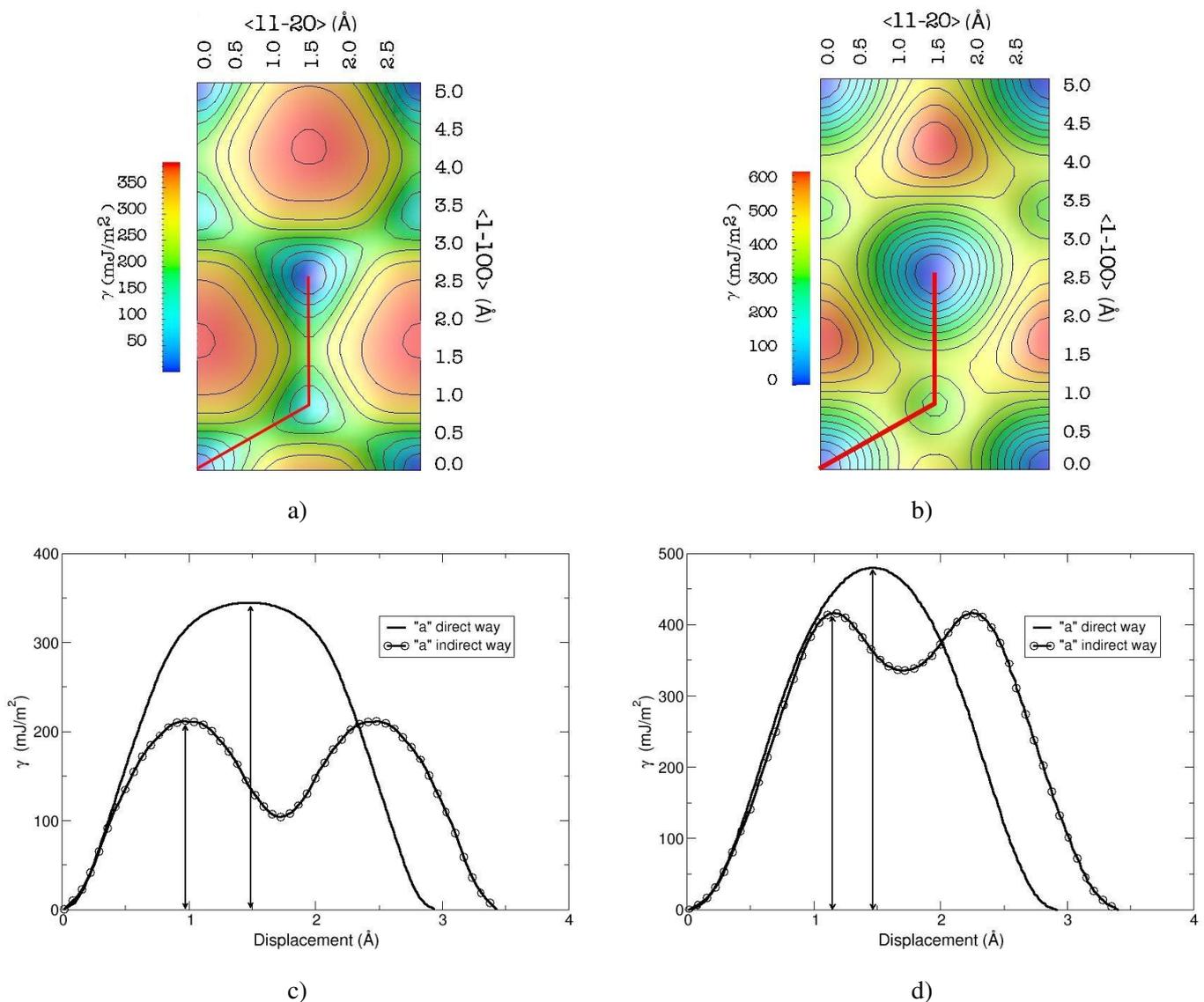


FIGURE V.25 : Surface γ calculée dans le plan basal du Titane par dynamique moléculaire (a) et par méthode *ab initio* (b). Les courbes (c) et (d) représentent les chemins directs et indirects calculées par dynamique moléculaire et par méthode *ab initio* respectivement.

Nous pouvons observer un bon accord entre les surfaces gamma obtenues avec les 2 approches (comparable à celui observé pour le Zirconium). Des minima d'énergies correspondant aux positions atomiques d'équilibre sont présents aux 4 coins et au centre de la carte. Chaque minimum absolu est entouré de 3 maxima et de 3 minima relatifs d'énergies. Nous pouvons noter que, contrairement au Zirconium, les zones de maxima observées dans la surface calculée par DM ne comportent pas de minima relatifs d'énergie en leurs centre.

Nous avons également tracé les différents chemins d'énergie direct et indirect pour un cisaillement dans la direction $\langle a \rangle$ afin de mieux étudier l'évolution énergétique au cours du déplacement de la dislocation. Nos résultats sont présentés dans la figure V.25 c) pour ceux obtenus par DM et à la figure V.25 d) pour ceux obtenus par méthode *ab initio*.

Lors d'un cisaillement dans la direction $\langle a \rangle$, les valeurs d'énergie maximale pour les différents chemins obtenus par DM sont plus faibles que les valeurs obtenues par méthode *ab initio*. En effet, la valeur maximale du chemin direct vaut 345 mJ/m^2 en DM et 480 mJ/m^2 par méthode *ab initio*.

Pour les chemins indirects dans le direction $\langle a \rangle$, la courbe obtenue par dynamique moléculaire possède deux maxima à 220 mJ/m^2 et un minimum à 100 mJ/m^2 . La courbe obtenue par méthode *ab initio* passe par des maxima à 410 mJ/m^2 et par un minimum à 340 mJ/m^2 . La profondeur du minimum relatif, observé dans les courbes du chemin indirect, est plus importante en DM (120 mJ/m^2) que par méthode *ab initio* (70 mJ/m^2).

V.4.3.2 Plan prismatique 1

Etudions maintenant les surfaces γ dans le plan prismatique 1 du Titane par DM et méthode *ab initio*. Nous avons reporté les surfaces γ obtenues par DM dans la figure V.26 a) et par méthode *ab initio* dans la figure V.26 b).

On observe de fortes similitudes avec le cas du Zirconium. On note la présence de 2 massifs dans le direction $\langle c \rangle$. Nous observons aussi la présence d'un minima situé entre les deux positions atomiques possédant une légère composante dans la direction $\langle c \rangle$ en DM. Par méthode *ab initio*, nous n'avons pas observé ce décalage et un minimum relatif à 200 mJ/m^2 .

Dans la direction $\langle a \rangle$, le chemin direct passe par un maxima d'énergie à 210 mJ/m^2 . Le chemin indirect possède 2 maxima et 1 minimum d'énergie. Il y a un minima d'énergie avec une composante dans la direction $\langle c \rangle$. La différence entre ce minimum et les maxima par lesquels passe le chemin direct est inférieure à 10 mJ/m^2 et n'apparaît pas sur la surface. Dans la courbe obtenue par méthode *ab initio*, le

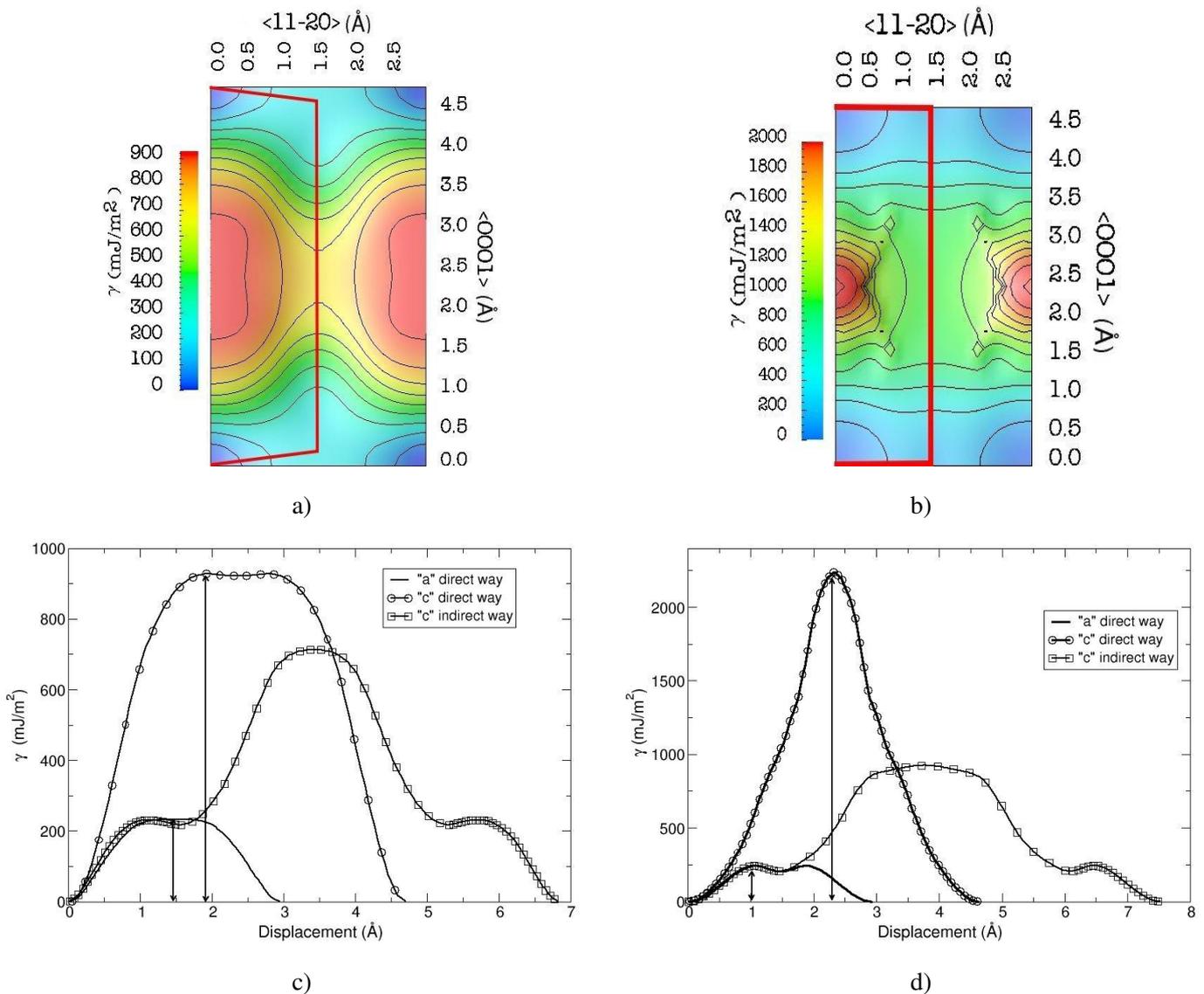


FIGURE V.26 : Surface γ du plan prismatique 1 dans le Titane calculée par (a) dynamique moléculaire et (b) méthode *ab initio*. Les chemins directs et indirects sont donnés dans la courbe (c) pour ceux calculés par dynamique moléculaire et (d) pour ceux calculés par méthode *ab initio*.

chemin direct a un maximum de 250 mJ/m^2 et un minima relatif de 240 mJ/m^2 . La profondeur du minimum relatif, par les deux méthodes, est extrêmement faible .

Dans la direction $\langle c \rangle$, le chemin direct passe par deux plateaux à 950 mJ/m^2 . Les variations sur le plateau sont très faibles avec une amplitude inférieure à 5 mJ/m^2 . Le chemin direct obtenu par méthode *ab initio* passe par un pic d'énergie de 2500 mJ/m^2 , 2 fois plus élevé que par DM. En dynamique moléculaire, le chemin indirect passe par un maximum situé entre les deux massifs, à 700 mJ/m^2 . La courbe obtenue par méthode *ab initio* passe par un minimum situé entre les 2 positions atomiques. On observe

que le début des chemins dans le direction $\langle c \rangle$ est identique à celui des chemins dans la direction $\langle a \rangle$.

V.4.3.3 Plan prismatique 2

Passons à l'étude des surfaces γ pour le plan prismatique 2 dans le Titane. Ces surfaces sont tracées à la figure V.27 a) pour celle calculée par DM et V.27 b) pour celle calculée par méthode *ab initio*.

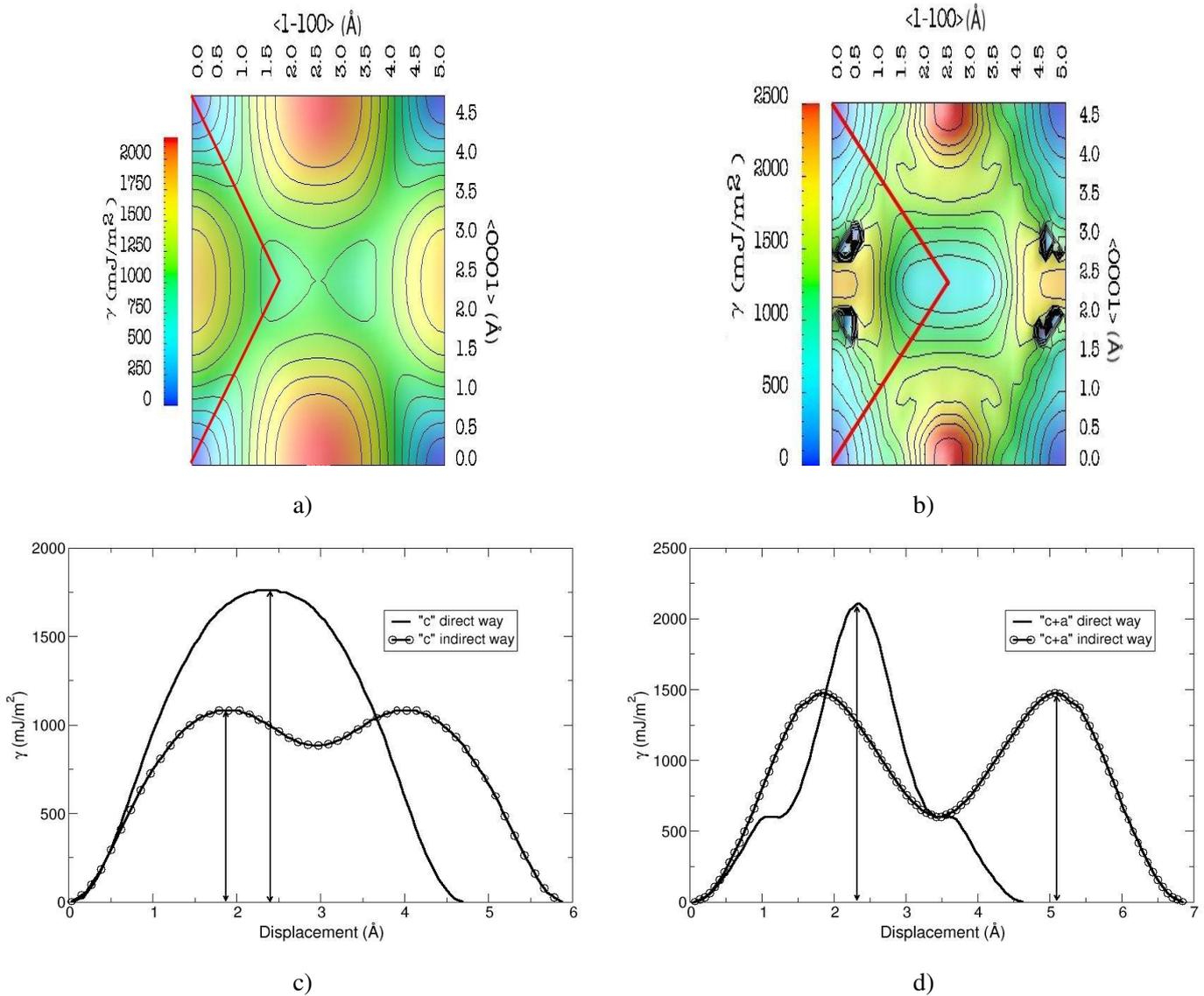


FIGURE V.27 : Surface γ calculée dans le plan prismatique 2 du Titane par dynamique moléculaire (a) et méthode *ab initio* (b). Les courbes représentant les chemins directs et indirects sont données pour les calculs par dynamique moléculaire (c) et pour les calculs par méthode *ab initio*.

Les surfaces γ calculées possèdent 4 minima d'énergie (positions atomiques) séparés par 4 maxima d'énergie. Les cartes de surface γ obtenues pour le Titane sont semblables à celle obtenues pour le Zirconium. On observe également que les énergies obtenues par méthode *ab initio* sont plus élevées que

celles obtenues par DM.

Les figures V.27 c) et d) montrent les courbes suivant les chemins directs et indirects dans les deux surfaces. Le maximum du chemin direct, en DM, est environ de 1750 mJ/m^2 . Pour le chemin indirect, le maximum est de 1000 mJ/m^2 et le minimum situé au centre de la carte est de 800 mJ/m^2 .

Les chemins direct et indirect calculés par méthode *ab initio* sont identiques à ceux calculés par DM. On constate que les pics obtenus par méthode *ab initio* sont plus élevés. Le chemin direct passe par un maxima situé à 2100 mJ/m^2 . Le chemin indirect passe par un massif situé à 1500 mJ/m^2 et un minimum à 600 mJ/m^2 . Avec un écart de 900 mJ/m^2 , la profondeur de la région du minimum d'énergie du chemin indirect est plus importante par méthode *ab initio* que par DM (200 mJ/m^2).

V.4.3.4 Plan pyramidal de type 1

Nous étudions maintenant la surface γ du plan pyramidal de type 1 dans le Titane par dynamique moléculaire. Les cartes de surface γ sont données ainsi que les courbes des chemins directs et indirects, dans la figure V.28. La surface γ du plan pyramidal de type 1 du Titane reportée dans la figure V.28 (a) possède une structure similaire à la surface γ du plan pyramidal de type 1 observée dans le Zirconium. On retrouve les minima d'énergie sur les sites atomiques (aux quatre coins) ainsi qu'au centre de la figure. On retrouve également la présence d'une zone de forte énergie séparant les minima formant une structure en bande.

Les chemins direct et indirect sont similaires à ceux observés dans le Zirconium. Dans la direction $\langle a \rangle$ (figure V.28 b)) on observe que le chemin indirect est très proche du chemin direct avec une différence de 10 mJ/m^2 .

Dans la direction $\langle c+a \rangle$ (figure V.28 (c)), le chemin direct passe par un pic. Ce pic a pour valeur 1940 mJ/m^2 . Le chemin indirect passe par un col à 1800 mJ/m^2 .

V.4.3.5 Plan pyramidal de type 2

La surface γ du plan pyramidal de type 2 dans le Titane par DM est présentée à la figure V.29. Nous avons aussi tracé la courbe du chemin direct dans la direction $\langle c+a \rangle$ observée dans cette surface γ .

Dans la figure V.29 la surface γ du plan pyramidal de type 2 dans le Titane est similaire à celle observée dans le Zirconium. Nous pouvons voir la présence d'une région de forte énergie de faute, verticale, située en bas et en haut de la carte. Cette région possède aussi en son centre une zone d'énergie moins élevée, un col. La direction $\langle c+a \rangle$ ne possède pas de chemin indirect.

Nous avons représenté dans la figure V.29 b) la courbe obtenue pour le chemin direct. Cette courbe passe

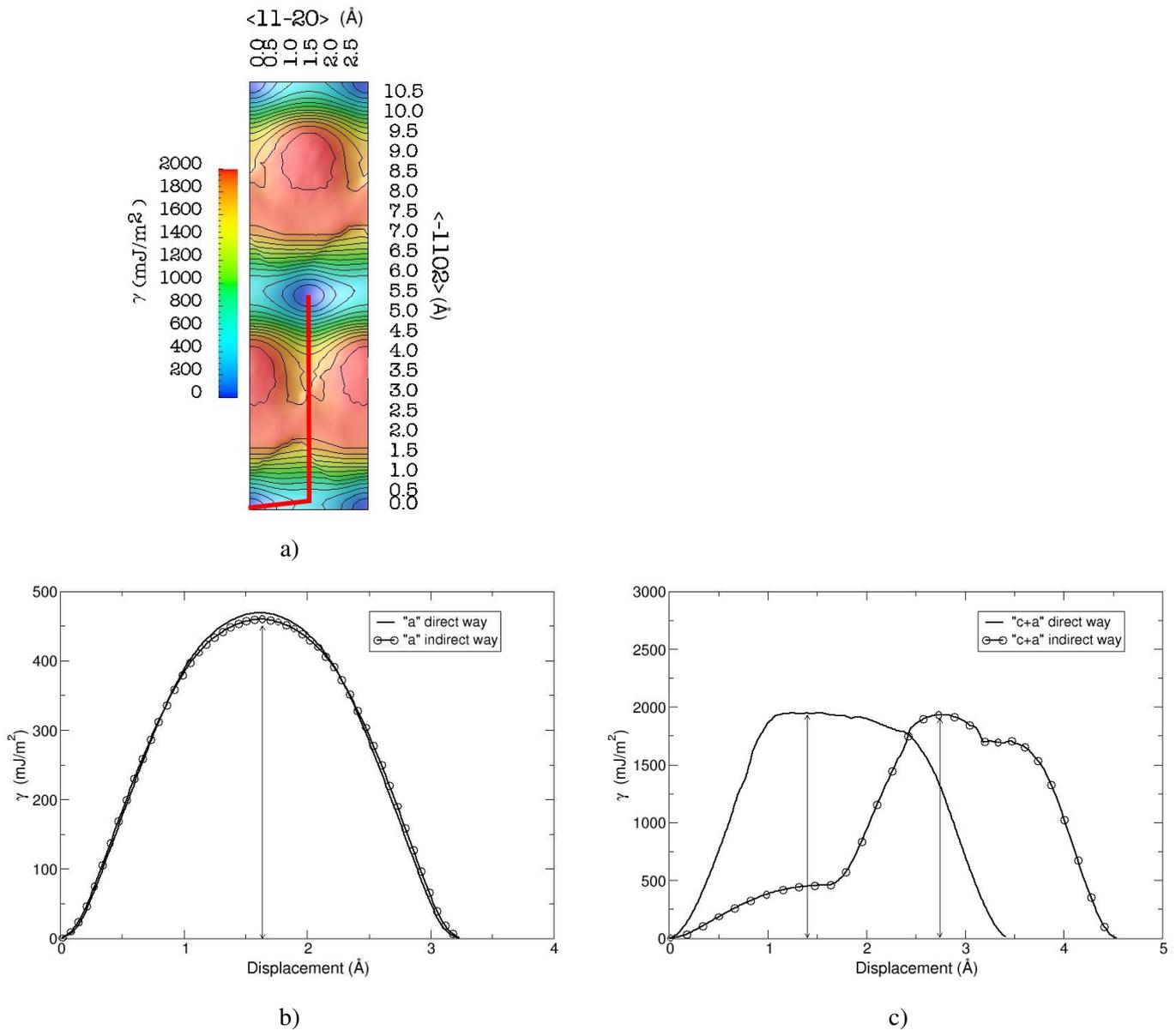


FIGURE V.28 : Surface γ du plan pyramidal de type 1 dans le Titane par dynamique moléculaire. Nous avons représenté en (b) la courbe du chemin direct dans la direction $\langle a \rangle$ et en (c) les courbes des chemins directs et indirects dans la direction $\langle c+a \rangle$.

par un maximum situé à 950 mJ/m².

V.4.4 Récapitulatif

Les données précédentes étant abondantes, nous allons faire une synthèse et un rapprochement avec les cisssions critiques (CRSS) obtenues au début du chapitre. Nous avons donc repris les différentes valeurs des chemins directs et indirects, que nous avons calculé précédemment pour les différentes directions de glissement dans les surfaces γ obtenues par dynamique moléculaire et méthode *ab initio*, dans le

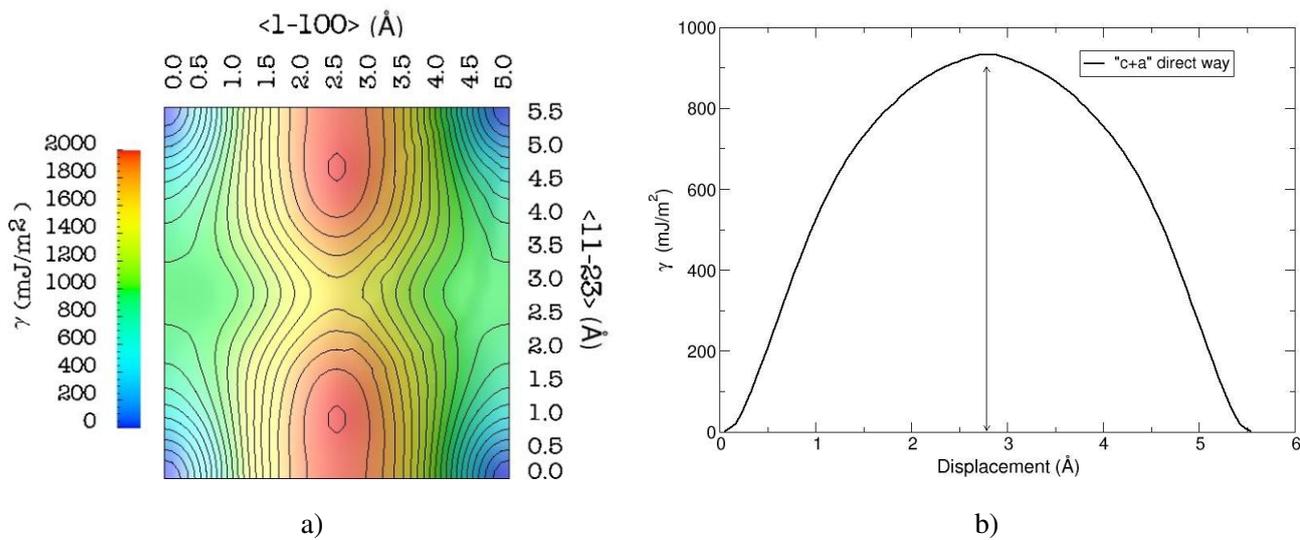


FIGURE V.29 : Surface γ du plan pyramidal de type 2 du Titane calculée par dynamique moléculaire et courbe représentant le chemin direct dans la direction $\langle c+a \rangle$ de la surface γ .

tableau V.30 pour le Zirconium et V.32 pour le Titane. Pour pouvoir mieux comparer ces valeurs entre elles, nous avons décidé de les normaliser par rapport à la valeur la plus basse.

Surface	Direction	DM	<i>ab init.</i>	normalisé	normalisé
		initial	initial		
basal	a direct	483	406	1.7	2.1
basal	a indirect	326	256	1.2	1.3
prism 1	a direct	278	194	1.0	1.0
pyr 1	a direct	441	-	2.3	-
pyr 1	a indirect	405	-	2.1	-
prism 1	c direct	966	1120	3.4	5.8
prism 1	c indirect	708	630	2.3	3.2
prism 2	c direct	1498	1280	5.4	6.6
prism 2	c indirect	949	680	3.3	3.5
pyr 1	c+a direct	1750	-	9.0	-
pyr 1	c+a indirect	1750	-	9.0	-
pyr 2	c+a direct	820	-	4.2	-

FIGURE V.30 : Résultats des énergies de faute suivant les chemins directs et indirects obtenus dans les différentes surfaces γ du Zirconium. Les résultats ont été normalisés par rapport à la valeur la plus faible.

Nous constatons, dans le tableau V.30, que pour le Zirconium le chemin qui possède l'énergie de

faute la plus basse est le chemin direct dans la direction $\langle a \rangle$ du plan prismatique de type 1 par DM et méthode *ab initio*. Puis nous trouvons le chemin indirect dans le plan basal qui possède la seconde énergie de faute la plus basse avec un rapport de 1.2 en DM et 1.3 en *ab initio*. Il est suivi par le chemin basal direct avec un ratio de 1.7 en DM et 2.1 en *ab initio*. Nous trouvons ensuite les chemins pyramidaux de type 1 directs et indirects dans la direction $\langle a \rangle$ avec respectivement des ratios de 2.1 et 2.3 .

Pour le plan prismatique 1 direction $\langle c \rangle$, nous observons que ses ratios sont plus élevés par méthode *ab initio* que par DM. Le chemin direct donne un ratio de 3.4 en DM et de 5.8 par méthode *ab initio*. Pour le chemin indirect, la dynamique moléculaire nous donne un ratio de 2.3, proche de la valeur obtenue dans le plan pyramidal de type 1 dans la direction $\langle a \rangle$, et la méthode *ab initio* un ratio de 3.2.

Pour le plan prismatique 2, nous pouvons remarquer qu'il y a une différence importante entre les ratios du chemin direct (5.4 en DM et 6.6 en méthode *ab initio*), et les ratios du chemin indirect qui sont assez proche l'un de l'autre (3.3 et 3.5 pour la DM et la méthode *ab initio* respectivement).

Nous pouvons observer que les chemins dont les ratios sont les plus grands sont les chemins dans la direction $\langle c+a \rangle$ du plan pyramidal de type 1 avec 10.5 et 9.0 pour les chemins direct et indirect respectivement.

On constate la répartition en trois groupes de chemins. Le premier groupe, dont les chemins possèdent l'énergie de faute la plus basse correspond au groupe des chemins suivant la direction $\langle a \rangle$. Les chemins $\langle a \rangle$ se trouvent dans les plans prismatique 1, basal et pyramidal 1 (ratio allant de 1 à 2.3 en DM et de 1 à 2.1 par méthode *ab initio*).

Le deuxième groupe est composé des systèmes avec des chemins dans la direction $\langle c \rangle$. Ces chemins sont présents dans les plans prismatique 1 et 2. On peut toutefois noter que l'énergie du chemin direct du plan prismatique 2 (ratio 5.4) est plus élevée que celle du chemin direct du plan pyramidal 2 $\langle c+a \rangle$ (ratio 4.2) mais l'énergie du chemin indirect est plus basse (ratio 3.3).

Le troisième groupe correspond aux chemins dans la direction $\langle c+a \rangle$. Ces chemins sont dans les plans pyramidaux 1 et 2. Le plan pyramidal 1 possède le chemin le plus élevé énergétiquement (ratio 9.0).

Le tableau V.32 récapitule les différents ratios des chemins directs et indirects dans le Titane. Nous observons que les chemins qui possèdent la plus faible énergie sont différents par DM et par méthode *ab initio* mais les valeurs sont assez proches. En DM, le chemin indirect dans le plan basal possède la plus faible énergie de faute. Par méthode *ab initio* c'est le chemin dans le plan prismatique qui a la plus faible énergie de faute. Nous pouvons noter que le ratio du chemin prismatique obtenu en DM est de 1.1 donc extrêmement proche de la valeur du chemin indirect dans le plan basal. Le chemin direct basal donne un

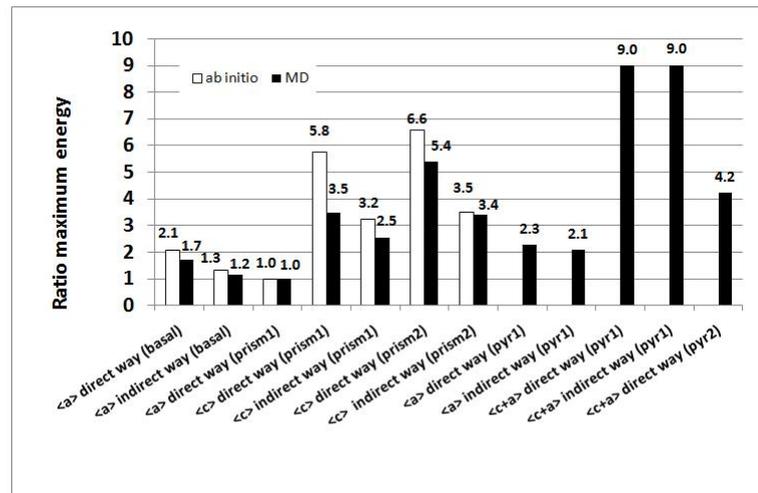


FIGURE V.31 : Graphique barre représentant les maxima normalisés des chemins directs et indirects obtenus dans le Zirconium.

Surface	Direction	DM	<i>ab init.</i>	DM	<i>ab init.</i>
		initial	initial	normalisé	normalisé
basal	a direct	345	480	1.6	2.0
basal	a indirect	211	417	1.0	1.7
prism 1	a direct	233	244	1.1	1.0
pyr 1	a direct	469	-	2.2	-
pyr 1	a indirect	459	-	2.2	-
prism 1	c direct	928	2236	4.4	9.2
prism 1	c indirect	712	925	3.4	3.8
prism 2	c direct	1760	2108	8.3	8.6
prism 2	c indirect	1080	1475	5.1	6.0
pyr 1	c+a direct	1950	-	9.2	-
pyr 1	c+a indirect	1930	-	9.1	-
pyr 2	c+a direct	932	-	4.4	-

FIGURE V.32 : Résultats des énergies de faute suivant les chemins directs et indirects obtenus dans les différentes surfaces γ du Titane. Les résultats sont normalisés par rapport à la valeur la plus faible.

ratio de 1.6 en DM et de 2.0 en méthode *ab initio*. Les chemins directs et indirects du plan pyramidal de type 1 dans la direction <a> donnent des ratios très proches (2.2 et 2.2 en DM pour le chemin direct et indirect).

Avec des ratios plus élevés, on observe les systèmes dont la direction de glissement est $\langle c \rangle$. Nous pouvons observer, pour le plan prismatique 1, une différence importante entre les ratios obtenus par DM et méthode *ab initio* avec respectivement 3.4 et 9.2 dans la direction $\langle c \rangle$ comme pour le Zirconium. Les ratios des chemins indirects sont plus proches avec 3.4 en DM et 3.8 pour la méthode *ab initio*. Dans le plan prismatique 2, les ratios des chemins directs sont assez proche avec 8.3 pour la DM et 8.6 pour la méthode *ab initio*. Parmi les ratios les plus élevés avec la direction $\langle c \rangle$, on trouve les chemins directs des plans prismatiques de type 2 (ratios de 5.1 et 6.0).

Le ratio du plan pyramidal de type 2 obtenu par dynamique moléculaire se situe, avec un ratio de 4.4, entre les plans prismatique 1 et 2 dans la direction $\langle c \rangle$. La direction de glissement $\langle c+a \rangle$ dans le plan pyramidal de type 1 est, comme dans le Zirconium, celle qui donne les ratios les plus élevés avec un ratio de 9.2 pour le chemin direct et de 9.1 pour le chemin indirect.

Pour plus de clarté nous avons repris ces différents ratios dans le tableau V.33.

Nous pouvons également, dans le Titane, séparer les chemins d'énergie, directs et indirects, en plusieurs groupes. Le groupe des chemins dans la direction $\langle a \rangle$ (surfaces basal, prismatique 1 et pyramidal 1) sont, comme dans le Zirconium, les plus faibles.

L'ordre des chemins suivants est plus contrasté. Les groupes de chemins dans les directions $\langle c \rangle$ et $\langle c+a \rangle$ sont mélangés. En effet, le chemin direct dans le plan pyramidal 2 est ici plus faible en énergie que les chemins $\langle c \rangle$ (directs et indirects) dans le plan prismatique 2.

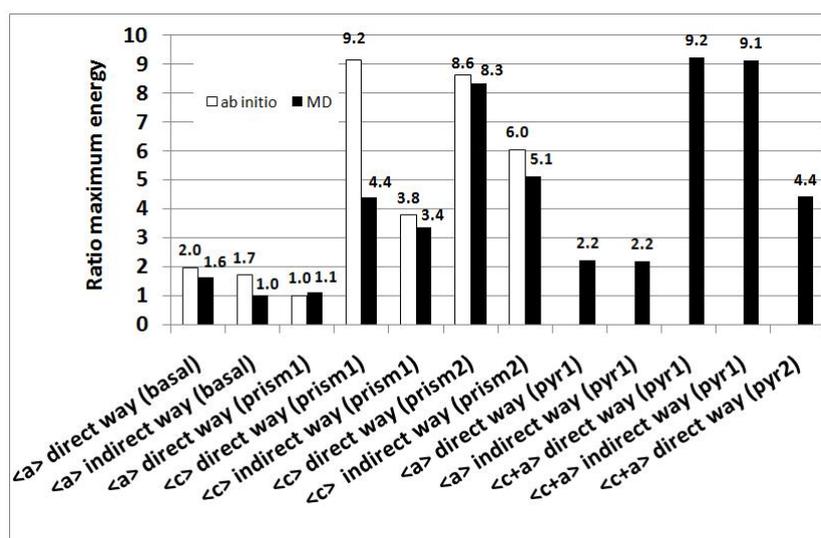


FIGURE V.33 : Graphique barre représentant les différents maxima normalisés des courbes des chemins directs et indirects obtenus dans le Titane.

V.5 Conclusion

Nous avons calculé dans ce chapitre des cissions critiques d'activation des dislocations coin pour les systèmes de glissement prismatique 1, basal et pyramidal de type 1 ainsi que des différentes surfaces γ dans le Zirconium et le Titane.

Nous avons commencé par réaliser une étude des différents systèmes de glissement présents dans les matériaux hexagonaux. Cette étude nous a permis de classer ces systèmes des plus faciles aux plus difficiles à cisailer. Les systèmes ayant pour direction de glissement la direction $\langle a \rangle$ semblent être les plus faciles à cisailer. Nous avons donc décidé d'utiliser ces systèmes dans la suite de notre étude.

Notre but est d'obtenir les cissions critiques d'activation de dislocations coin dans les matériaux hexagonaux par DM. Nous avons de ce fait besoin de créer des boîtes de simulations contenant des dislocations coins. Nous avons choisi la méthode proposée par Osetsky et Bacon[84].

Nous avons implémenté deux algorithmes de visualisation. Ces algorithmes nous permettent d'observer uniquement les défauts présents dans la boîte. Ils se basent pour l'un sur la différence du nombre de premiers voisins et pour l'autre sur la différence d'énergie des atomes.

Après avoir créé des boîtes contenant des dislocations coin nous avons entrepris de cisailer ces boîtes pour obtenir les courbes "contraintes/déformation". Ces courbes nous permettent ensuite d'obtenir les cissions critiques d'activation. Nos calculs ont été réalisés avec le logiciel ADD créé par David Rodney au GP2M à Grenoble.

Les cissions critiques d'activation des dislocations coin ont le même ordre dans le Zirconium et le Titane. Ce sont donc les dislocations coin dans le plan basal qui sont les plus faciles à activer suivies des dislocations coin dans le plan pyramidal de type 1 et des dislocations coin dans le plan prismatique 1.

Il existe plusieurs critères qui tentent d'expliquer quel est le plan de glissement principal dans les matériaux hexagonaux. On peut notamment citer le critère de Legrand[6]. Ce critère se base sur le rapport des énergies de fautes basale et prismatique.

Nous avons donc décidé d'étudier plus en détails les différents plans de la maille hexagonale pour le Zirconium et le Titane. Nous avons pour cela calculé les différentes surfaces γ de chacun de ces plans. Nous avons calculé les surfaces γ par dynamique moléculaire et méthode *ab initio* hormis les surfaces γ des plans pyramidaux par méthode *ab initio*. Nous avons pu observer que les cartes obtenues par DM sont, dans l'ensemble, proche des cartes obtenues par méthode *ab initio*. Les principales différences sont la présence de 3 minima locaux dans le plan basal qui n'apparaissent pas dans la carte obtenue par mé-

thode *ab initio* dans le Zirconium ainsi que le décalage dans la direction $\langle 0001 \rangle$ d'un minima local dans la carte prismatique 1 pour le Zirconium et le Titane.

Nous avons aussi regardé les différents chemins que peuvent prendre les atomes lors d'un cisaillement. Chaque plan de glissement possède une ou deux directions de glissement. Ces directions de glissement passent parfois par des maxima d'énergie. Dans ce cas les atomes peuvent passer par des chemins énergétiquement plus faciles. Nous avons nommé ces chemins 'chemins indirects' par opposition aux chemins 'directs' qui suivent la direction de glissement. Nous avons calculé ces chemins dans tous les plans de glissement du Zirconium et du Titane.

Nous avons ensuite normalisé toutes les valeurs des maxima des courbes des différents chemins par rapport à la valeur la plus faible. Nous avons ainsi pu réaliser un classement des différents chemins possibles dans les différents plans du Zirconium et du Titane. Les différents chemins peuvent être séparés en plusieurs groupes ($\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ et $\langle c+a \rangle$) en fonction de leurs s de glissement.

Dans le Zirconium, les chemins $\langle a \rangle$ sont les plus faciles à suivre. Parmi eux ce sont les chemins dans le plan prismatique 1 qui sont les plus faciles. Ils sont suivis des chemins $\langle c \rangle$ puis des chemins $\langle c+a \rangle$ qui sont les plus difficiles à suivre. Dans le Titane, les chemins $\langle a \rangle$ sont aussi les plus faciles à suivre, notamment les chemins dans le plan prismatique 1. Par contre, les groupes $\langle c \rangle$ et $\langle c+a \rangle$ sont mélangés, le chemin $\langle c+a \rangle$ du plan pyramidal 2 étant plus facile à suivre que les chemins $\langle c \rangle$ du plan prismatique 2.

Chapitre VI

Conclusion et Perspectives

Le but de ce travail était d'étudier les dislocations et de donner un classement des systèmes de glissement dans le Zirconium et le Titane car les modèles de simulation à l'échelle macroscopique ont besoin de données sur l'activation des systèmes de glissement. L'obtention de ces données dépend de nombreux facteurs et certaines d'entre elles sont extrêmement difficiles à obtenir expérimentalement (cf. chapitre II Etude bibliographique). La simulation à l'échelle atomique peut être un moyen d'obtenir ces données. C'est la voie que nous avons suivie.

Nous avons décidé d'utiliser, pour nos calculs, la méthode de la dynamique moléculaire (DM) avec des potentiels de type atome entouré (Embedded Atom Method ou EAM). Nous avons comparé ces calculs à des calculs réalisés par méthode *ab initio*. Nous avons utilisé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité avec des pseudopotentiels ultra doux. Le chapitre III Méthodologie décrit les aspects théoriques utilisés

De la littérature, un certain nombre de potentiels de type EAM pour le Zirconium et pour le Titane ont été générés. Parmi ces potentiels, nous avons dû choisir ceux qui permettraient de simuler au mieux le comportement du Zirconium et du Titane. Ces tests sont basés sur le calcul de différentes grandeurs du Zirconium et du Titane. Nous avons ensuite comparé ces grandeurs calculées par DM, avec des valeurs mesurées expérimentalement ou avec des valeurs calculées par méthode *ab initio*.

La validation des potentiels fut donc réalisée sur les paramètres structuraux, énergétiques, élastiques, plastiques et la stabilité des défauts. Les paramètres de maille a et c ainsi que l'énergie de cohésion E_c ont été calculés. Les 5 constantes élastiques indépendantes des matériaux hexagonaux et la constante C_{66} (qui dépend de C_{11} et de C_{12}) ont été déterminées. Nous avons ensuite calculé les énergies de formation de plusieurs défauts ponctuels (lacune et atome en position interstitielle). Pour finir, nous avons calculé

l'énergie de quatre fautes d'empilement dans le plan basal. Les fautes d'empilement calculées sont les fautes intrinsèques I1 et I2 ainsi que les fautes extrinsèques E et T2.

On remarque que peu de potentiels décrivent correctement ces grandeurs. On constate également que la méthode de DM ne permettait pas de distinction entre les fautes d'empilement I2 et T2 alors qu'avec la méthode *ab initio* on note une petite différence d'énergie.

Après avoir testé les potentiels pour ces différentes grandeurs, nous avons choisi quels potentiels seraient utilisés dans la suite de notre étude. Nous avons ainsi comparé les erreurs relatives des valeurs calculées par dynamique moléculaire avec les valeurs expérimentales ou calculées par méthode *ab initio*.

Au final, aucun potentiel ne décrit correctement l'ensemble des grandeurs calculées. L'étude des cis-sions critiques d'activation des dislocations coin dans le Zirconium et le Titane nécessite la présence de dislocations et donc entraîne la présence de faute d'empilement. La grandeur clé est donc l'énergie de fautes d'empilement. Les potentiels de Mendeleev[75] pour le Zirconium et de Pasianot pour le Titane[78] reproduisent au mieux cette énergie de faute. Ils reproduisent également avec succès un grand nombre d'autres grandeurs (cf. chapitre IV Validations de potentiels interatomiques).

Après avoir choisi deux potentiels, nous avons réalisé une étude préliminaire des systèmes de glissement pour le Zirconium et le Titane. La variation de l'énergie de faute lors d'un cisaillement suivant les systèmes de glissement (plan et direction) mais sans la présence d'une dislocation a été calculée. Un premier classement des systèmes de glissement a été déterminé. Il est donc apparu que les systèmes ayant l'énergie d'interface la plus faible sont les systèmes prismatique 1, basal et pyramidal 1, glissant tous dans la direction $\langle a \rangle$. D'autre part, des études expérimentales menées au laboratoire ont permis, pour une faible déformation, d'observer des dislocations coin dans des grains de T40. Nous avons choisi de calculer les cis-sions critiques d'activation de dislocation coin dans trois systèmes de glissement dont la direction de glissement est $\langle a \rangle$.

La méthode utilisée est celle proposée par Osetsky et Bacon pour la création des boîtes de simulation. Nos calculs ont été réalisés grâce au logiciel ADD développé par David Rodney. Il s'avère que l'ordre des cis-sions critiques d'activation obtenu est le même dans les deux matériaux. La cis-sion critique la plus faible est obtenue pour le système de glissement basal, suivie de celle pour le système pyramidal 1. La cis-sion critique la plus importante est obtenue pour le système de glissement prismatique 1.

Khater et Bacon[87] ont, très récemment, calculé les cis-sions critiques des dislocations vis et coin pour les systèmes basal et prismatique 1 dans le Zirconium. Nos résultats sont en bon accord avec leurs travaux mais on note quelques différences liées à la méthode utilisée lors du cisaillement.

Avec l'approche précédente, nous n'avons que des informations partielles sur les systèmes de glissement

secondaire (car certains systèmes ne s'activeront pas du fait qu'un autre système moins énergétique va s'activer avant). Un critère permettant de connaître le système de glissement principal, le critère de Le-grand, est basé sur le rapport des énergies de faute d'empilement. Nous avons tenté en suivant la même philosophie d'établir un classement des systèmes de glissement.

Nous avons donc calculé quelques surfaces γ (surface d'énergie de faute d'empilement) dans le Zirconium et le Titane. 5 surfaces ont été calculées par DM et 3 par méthode *ab initio* pour chaque métal. Nous n'avons pas noté de grandes différences entre les surfaces calculées par méthode *ab initio* et celles calculées par DM. La principale différence provient des valeurs de l'énergie de faute qui sont plus élevées pour les surfaces calculées par méthode *ab initio*.

Sur ces différentes surfaces, nous avons étudié les chemins empruntés par les atomes lors d'un cisaillement. Nous avons comparé les chemins "directs" (correspondant à la direction de glissement) et les chemins "indirects" (qui suivent un chemin de moindre énergie dans la direction de glissement). Après normalisation des valeurs d'énergie maximum de chaque chemin par rapport à la valeur du chemin dont l'énergie est la plus faible, nous avons établi un classement des systèmes de glissement (principal et secondaires). Nous avons remarqué dans ce classement que les systèmes de glissement formes trois groupes en fonction de leur direction de glissement. Les systèmes de glissement dont les chemins sont les plus faibles sont les chemins glissant dans la direction $\langle a \rangle$.

Nous avons pu remarquer que le chemin indirect dans le plan basal suit les directions de dissociation d'une dislocation dans ce plan. Plusieurs dissociations ont été proposées dans le plan prismatique. Certaines d'entre elles possèdent des composantes hors du plan prismatique[39]. Il pourrait dès lors être intéressant de réaliser un modèle macroscopique en 3 dimensions utilisant ces surface d'énergies de fautes pour pouvoir comprendre le déplacement de ces dissociations dans les métaux HCP(cf. chapitre V Plasticité).

Annexes

Annexe A

Présentation des différents potentiels EAM utilisés

Nous allons présenter dans cette annexe les différents potentiels EAM que nous avons utilisés dans le chapitre 3. Nous commencerons par les potentiels de Zirconium. Pour chaque potentiel nous présenterons les équations qui permettent de retrouver l'énergie. Nous donnerons ensuite les différents paramètres de chaque potentiel sous de la forme de tableau.

A.1 Les potentiels EAM de Zirconium

Nous allons maintenant présenter les différents potentiels EAM pour le Zirconium. Ils sont classés par ordre alphabétique.

A.1.1 Potentiel Ackland-95

Ce potentiel fut publié par Ackland en 1995[72]. Dans ce potentiel l'énergie est obtenue par :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(x_{ij}) - \rho^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.1})$$

Le potentiel de paire $V(x)$ est donné par

$$V(x) = \sum_{k=1}^7 a_k (r_k - x)^3 H(r_k - x) \quad (\text{A.2})$$

et la densité électronique par

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N \phi(x_{ij}), \quad (\text{A.3})$$

avec

$$\phi(x) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - x)^3 H(R_k - x). \quad (\text{A.4})$$

Les paramètres du potentiel sont reproduit dans le tableau A.1.

k	a_k	r_k	A_k	R_k	x_k
1	-58.480671	1.22	48.288836	1.22	0.120
2	83.692945	1.20	-0.850556	1.05	0.255
3	-20.948026	1.14			
4	-1.309533	0.95			
5	65.726356	0.80			
6	139.411255	0.70			
7	700.00	0.63			

FIGURE A.1 : Paramètres utilisés pour le calcul de la fonction paire et de la densité électronique par le potentiel d'Ackland publié en 1995[72].

A.1.2 Potentiel Ackland-98

L'énergie de ce potentiel publié par Ackland en 1998[73] est donnée par :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}) - \sqrt{\rho_i}. \quad (\text{A.5})$$

Le potentiel de paire vaut

$$V(r) = \sum_{k=1}^6 A_k (R_k - r)^3 H(R_k - r), \quad (\text{A.6})$$

et la densité électronique :

$$\rho_i = \sum_j \phi(r_{ij}) = \sum_j \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - r_{ij})^3 H(r_k - r_{ij}). \quad (\text{A.7})$$

où $H(x)$ est la fonction d'Heaviside, r_{ij} la distance entre les atomes i et j . Les paramètres du potentiel sont donnés dans le tableau A.2.

k	A_k (eV ³)	R_k (Å)	a_k (eV ² / ³)	r_k (Å)
1	-0.61248219	5.5763004	0.50569395	5.5763004
2	0.87645549	5.4848856	-0.00890725	4.7992749
3	-0.21947820	5.2106413		
4	-0.01371379	4.3422011		
5	0.68830444	3.6565904		
6	1.45995293	2.0199516		

FIGURE A.2 : Paramètres du potentiel d'Ackland publié en 1998[73]

A.1.3 Potentiels Cleri

Ces deux potentiels[76] ont été proposés par Cleri pour le Zirconium. Leurs énergies de cohésion sont obtenues par

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i) \quad (\text{A.8})$$

avec

$$E_R^i = \sum_j A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \quad (\text{A.9})$$

et

$$E_B^i = - \left[\xi^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.10})$$

où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j et r_0 est la distance entre les premiers voisins. A , ξ , p et q sont des paramètres ajustables. Ces paramètres sont donnés dans le tableau A.3.

Numéro	A (eV)	ξ (eV)	p	q
1	0.1934	2.2792	8.250	2.249
2	0.0523	1.4489	13.940	1.071

FIGURE A.3 : Paramètres des deux potentiels proposés par Cleri pour le Zirconium[76].

A.1.4 Potentiels Mendeleev

Dans les potentiels de Mendeleev[75], l'énergie est donnée par :

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i) \quad (\text{A.11})$$

avec

$$\rho_i = \sum_j \phi(r_{ij}) \quad (\text{A.12})$$

Mendeleev donne dans sa publication les versions analytiques des composantes de ses deux potentiels. Nous avons reproduit son tableau dans la figure A.4.

Function	Value	Cut-offs
$V^{\#2}(r)$	$\exp(12.333392307614 - 10.847321969086r$ $+ 4.5733524424508r^2 - 0.85266291445935 r^3)$ $-14.261501929757 \cdot (3.5 - r)^4 + 15.850036758176 \cdot (3.5 - r)^5$ $- 11.325102264291 \cdot (3.5 - r)^6$ $-4.0971114831366 \cdot (3.5 - r)^7 + 3.6739378016909 \cdot (3.5 - r)^8$ $+1.3066813393823 \cdot (6.0 - r)^4 - 0.60542710718094 \cdot (6.0 - r)^5$ $+ 1.0055527194350 \cdot (6.0 - r)^6 - 0.14918186777562 \cdot (6.0 - r)^7$ $+ 0.032773112059590 \cdot (6.0 - r)^8 + 0.011433120304691 \cdot (7.6 - r)^4$ $- 0.021982172508973 \cdot (7.6 - r)^5 - 0.012542439692607 \cdot (7.6 - r)^6$ $+ 0.025062673874258 \cdot (7.6 - r)^7 - 0.0075442887837418 \cdot (7.6 - r)^8$	1.0–2.3 2.3–3.5 2.3–6.0 2.3–7.6
$V^{\#3}(r)$	$\exp(12.882230038192 - 12.183850157814 \cdot r$ $+ 5.5998956281737 \cdot r^2 - 1.0915156420318 \cdot r^3$ $+ 8.4670497139946 \cdot (3.5 - r)^4 - 46.183472786003 \cdot (3.5 - r)^5$ $+ 79.633499844770 \cdot (3.5 - r)^6 - 64.847634731465 \cdot (3.5 - r)^7$ $+ 19.454623850774 \cdot (3.5 - r)^8$ $- 0.097845860135187 \cdot (6.0 - r)^4 - 0.47537134413743 \cdot (6.0 - r)^5$ $- 0.00096806164225329 \cdot (6.0 - r)^6$ $- 0.16355187497617 \cdot (6.0 - r)^7 - 0.00090914903435333 \cdot (6.0 - r)^8$ $- 0.022038480751134 \cdot (7.6 - r)^4 - 0.060955465943384 \cdot (7.6 - r)^5$ $+ 0.11573689045653 \cdot (7.6 - r)^6$ $- 0.062697675088029 \cdot (7.6 - r)^7 + 0.011273545085049 \cdot (7.6 - r)^8$	1.0–2.3 2.3–3.5 2.3–6.0 2.3–7.6
$\phi^{\#2}(r) = \phi^{\#3}(r)$	$0.77718711248373 \cdot (5.6 - r)^4$ $- 0.48102928454986 \cdot (5.6 - r)^5$ $+ 0.14501312593993 \cdot (5.6 - r)^6$ $- 0.021292226813959 \cdot (5.6 - r)^7$ $+ 0.0012209217625670 \cdot (5.6 - r)^8$	0–5.6 0–5.6 0–5.6 0–5.6 0–5.6
$F^{\#2}(\rho)$	$-\rho^{1/2}$ $-1.9162462126235 \cdot 10^{-7} \cdot (\rho - 60)^4$ $+ 4.6418727035037 \cdot 10^{-7} \cdot (\rho - 70)^4$ $+ 6.6448294272955 \cdot 10^{-7} \cdot (\rho - 80)^4$ $- 2.0680252960229 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho - 85)^4$ $+ 1.1387131464983 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho - 90)^4$	0– ∞ 60– ∞ 70– ∞ 80– ∞ 85– ∞ 90– ∞
$F^{\#3}(\rho)$	$-\rho^{1/2}$ $+ 3.2283012597866 \cdot 10^{-7} \cdot (\rho - 60)^4$ $- 1.1552813894483 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho - 70)^4$ $+ 2.3747280268355 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho - 80)^4$ $- 2.0379550826523 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho - 85)^4$ $+ 4.9758343293936 \cdot 10^{-7} \cdot (\rho - 90)^4$	0– ∞ 60– ∞ 70– ∞ 80– ∞ 85– ∞ 90– ∞

FIGURE A.4 : Version analytique des composantes des deux potentiels de Mendeleev[75]. Les distances sont exprimées en Å et les énergies en eV. Les deux nombres de la colonne 'cut-off' indiquent la portée de la fonction qui leur est adjacente. Une fonction dont le 'cut-off' est x-y doit être multiplié par les fonctions d'Heaviside $H(r-x)H(y-r)$.

A.1.5 Potentiel Pasianot

Dans le potentiel[60] publié par Pasianot pour le Zirconium, l'énergie est donnée par

$$E_i = \sum_j V(R_{ij}) + F(\rho_i). \quad (\text{A.13})$$

Le potentiel de paire est donné par :

$$V(x) = \sum_{k=1}^7 A_k (x_k - x)^3 H(x_k - x), \quad (\text{A.14})$$

où $H(x)$ est la fonction d'Heaviside. La densité électronique vaut

$$\rho(x) = \sum_j \varphi(R_{ij}). \quad (\text{A.15})$$

avec

$$\varphi(x) = \varphi_0 f(x) \quad (\text{A.16})$$

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\exp(-5x)}{x} & \text{si } x \leq R_m \\ (x - R_c)^3 (a_1 x^2 + a_2 x + a_3) & \text{si } R_m < x \leq R_c \\ 0 & \text{si } R_c \leq x \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Les paramètres du potentiel sont représentés dans le tableau A.5.

k	x_k	A_k				
1	1	-8.4084159				
2	1.05	36.9240324				
3	1.55	-6.0670690				
4	1.60	8.4563250				
5	1.65	-4.6893208				
6	1.70	7.9557179				
7	1.75	-5.6449389				
	a_1	a_2	a_3	R_m	R_c	ϕ_0
$\varphi(x)$	-0.44417136	1.07926027	-0.67936231	1.3	1.65	11.28516908

FIGURE A.5 : Paramètres donnés par Pasianot pour le calcul de la fonction de paire et de la densité électronique de son potentiel pour le Zirconium[60].

A.1.6 Potentiels Willaime

Dans les potentiels de Willaime[77] l'énergie est donnée par :

$$E_i = E_i^r + E_i^b \quad (\text{A.18})$$

avec

$$E_i^r = \sum_j A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \quad (\text{A.19})$$

et

$$E_i^b = - \left[\xi^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.20})$$

Les paramètres des deux potentiels sont reproduit dans le tableau A.6.

	1	2
$r_{cut}(\text{nm})$	0.68	0.54
$r_0(\text{nm})$	0.31744	0.31744
p	9.3	9.3
q	2.1	2.1
A (eV)	0.179364	0.16702
ξ (eV)	2.20142	2.254948

FIGURE A.6 : Paramètres des deux potentiels de Zirconium publiés par Willaime[77].

A.2 Les potentiels EAM de Titane

Nous allons maintenant donner les équations permettant d'obtenir l'énergie ainsi que les paramètres des potentiels de Titane. Comme pour les potentiels de Zirconium ils sont classés par ordre alphabétique.

A.2.1 Potentiel Ackland-92

Dans le potentiel d'Ackland[74] pour le Titane l'énergie est donnée par :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(x_{ij}) - \rho^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.21})$$

La densité électronique vaut :

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N \phi(x_{ij}) \quad (\text{A.22})$$

avec

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - r)^3 H(R_k - r) \quad (\text{A.23})$$

où $H(x)$ est la fonction d'Heaviside. Le potentiel de paire vaut :

$$V(r) = \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - r)^3 H(r_k - r) \quad (\text{A.24})$$

Les paramètres du potentiel de paire et de la densité électronique sont reportés dans le tableau A.7

k	a_k	r_k	A_k	R_k
1	-57.099097	1.22	39.795927	1.22
2	80.735598	1.20	-40.061305	1.05
3	21.761468	1.12		
4	10.396479	0.95		
5	74.515028	0.80		
6	35.921024	0.707107		

FIGURE A.7 : Paramètres du potentiel publié par Ackland en 1992 pour le Titane[74].

A.2.2 Potentiel Cleri

Le calcul de l'énergie est identique à celui réalisé pour les potentiels de Zirconium.

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i) \quad (\text{A.25})$$

avec

$$E_R^i = \sum_j A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \quad (\text{A.26})$$

et

$$E_B^i = - \left[\xi^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.27})$$

où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j et r_0 est la distance entre les premiers voisins. A , ξ , p et q sont des paramètres ajustables. Ces paramètres sont donnés dans le tableau A.8.

Numéro	A (eV)	ξ (eV)	p	q	β
0.1934	1.8112	8.620	2.390	1.5874	

FIGURE A.8 : Paramètres du potentiel de Cleri pour le Titane[76].

A.2.3 Potentiel Pasianot

Dans le potentiel[78] publié par Pasianot pour le Titane, l'énergie est donnée par

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(R_{ij}) + F(\rho_i). \quad (\text{A.28})$$

Le potentiel de paire est obtenue par

$$V(r) = \sum_{k=1}^7 A_k (R_k - r)^3 H(R_k - r) \quad (\text{A.29})$$

où $H(x)$ est la fonction d'Heaviside.

La densité électronique est donnée par

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \quad (\text{A.30})$$

où

$$\phi(r) = \frac{e^{-\beta \frac{r}{a}}}{\frac{r}{a}} \quad (\text{A.31})$$

avec $\beta = 5$.

Les paramètres de ce potentiel sont donnés dans le tableau A.9.

Paramètres	Valeur	Paramètres	Valeur
R_1	2.1	A_1	0.042626708
R_2	1.8	A_2	-2.46091326
R_3	1.7	A_3	-7.16830310
R_4	1.65	A_4	10.6311786
R_5	1.4	A_5	-0.8071241
R_6	1.05	A_6	50.2494690
R_7	1.0	A_7	-42.2605816
F_0	-3.316	F_0''	52.286

FIGURE A.9 : Paramètres du potentiel de Titane publié par Pasianot[78].

Bibliographie

- [1] C. Kittel, introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1986)
- [2] E. Tenckhoff "Deformation mechanisms, texture and anisotropy in Zr and zircalloy", ASTM, STP 966, 1988
- [3] P.G. Partridge, "The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals", Metalurgical Review, **118** (1967) 169
- [4] D. Hull, D.J. Bacon, "Introduction to Dislocations", Butterworth-Heinemann, Oxford, (2001)
- [5] J.P. Poirier et R. Le Hazif, J. Microsc. Spectrosc. Electron., **1** (1976) 595
- [6] B. Legrand, "Influence de la structure électronique, sur la facilité relative des glissements dans les métaux de structure hexagonale compacte", Thèse d'Etat, Université Paris-Sud (1984)
- [7] C. Pujol "Etude des mécanismes de déformation en traction et fluage du $Zr\alpha$ entre 20 et 300°C", Thèse de doctorat de l'Ecole supérieure des Mines de Paris, 1994
- [8] E.J. Rapperport, Acta. Met., **7** (1959) 254
- [9] A. Akhtar, A. Teghtsoonian, Acta. Met., **19**, (1971) 655
- [10] I.N. Sokurskii, L.N. Protsenko, Sov. J. At. Energy, **4** (1958) 579
- [11] J.E. Bailey, J. Nucl. Mat., **7** (1962) 300
- [12] J. Crepin et al., Acta. Met., **48** (2000) 505
- [13] J. Crepin, "Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du Zirconium grade 702 traité β . Application aux cordons de soudure", Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, (1995)
- [14] A. Akhtar, Acta. Mat., **21** (1973) 1
- [15] F.D. Rosi, C.A. Dube, B.H. Alexander, Trans. AIME, **197** (1953) 257

- [16] A.T.Churchman, Proc. Roy. Soc. A, **226** (1954) 216
- [17] M.Bourgeois, "Etude du comportement viscoplastique à 773K d'alliages de Titane biphasés TI-6246", Thèse de Doctorat de l'Université de Compiègne (1997)
- [18] S.Naka, "Etude des mécanismes de déformation plastique à basse température de monocristaux de Titane", Thèse d'Etat Université Paris-Sud (1983)
- [19]
- [20] A.Akhtar, J. Nucl. Mat., **47** (1973) 79
- [21] E.Tenckhoff, Z. Metallkde., **63** (1972) 192
- [22] P.Merle, J. Nucl. Mat., **144** (1987) 275
- [23] Y.Minonishi, S.Morozumi, H.Yoshinaga, Scripta. Met., **16** (1982) 427
- [24] J.F.Stohr, J.P.Poirier, Phil.Mag., **25** (1972) 23
- [25] Tanaka, Acta. Met., **19** (1971) 1001
- [26] E.A.Anderson, D.C.Jillson, S.R.Dunbar, Trans. AIME, **197** (1953) 1191
- [27] A.Akhtar, Met. Trans. A, **6** (1975) 1105
- [28] Naka, Mat. Sc. & Eng., **56** (1982) 19
- [29] Jones, Acta. Met., **29** (1981) 951
- [30] E.J.Rapperport, C.S.Hartley ; NMI-1221, Nuclear Metals, Inc., Concord, MA, 1959
- [31] N.Chenau-Späth, "Comportement de monocristaux et de polycristaux de métaux hexagonaux en grandes déformations plastiques : Compression plane du Titane et du Magnésium" These de Doctorat Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1996)
- [32] R.E.Peierls, Proc. Phys. Soc., **52** (1940) 23
- [33] J. Friedel, "Dislocations", Pergamon Press, Paris (1964)
- [34] M.H.Yoo, C.T.Wei, J. Applied Physics, **38** (1967) 4317
- [35] A.Korner, H.P.Karntaler, Phil. Mag. A, **48** (1983) 469
- [36] R.E. Smallman, P.S.Dobson, Metall. Trans., **1** (1970) 2383

- [37] W.R. Tyson, *Acta. Met.*, **15** (1967) 574
- [38] P.Régnier, J.M.Dupouy, *Phys. Stat. Sol.* **39** (1970) 79
- [39] F. Aldinger, S. Jönsson, "Beryllium 1977", Metals Society, Londres (1977)
- [40] G.Sachs, *Zeit. des Ver. Deutsch. Ing.*, **72** (1928) 734
- [41] G.J.Taylor, *J. Inst. Metals*, **62** (1938) 307
- [42] T.H.Lin, *J. of Mech. & Phys. Sol.*, **5** (1957) 143
- [43] R.J.Asaro, A.Needleman, *Acta. Met. et Mat.*, **33** (1985) 923
- [44] S.R.Kalidindi, *J. of Mech. & Phys. of Sol.*, **46** (1998) 267
- [45] E.Kröner, *Zeitschrift für Phys.*, **151** (1958) 504
- [46] R.Hill, *J. of Mech. and Phys. Sol.*, **13** (1965) 89
- [47] M.Berveiller, A.Zaoui, *J. Mech. & Phys. Sol.*, **26** (1979) 325
- [48] T.Iwakuma, S.Nemat-Nasser, *Proc. Roy. Soc.*, **A394** (1984) 87
- [49] B.Clausen et al., *Acta. MAt.* **56** (1956) 2456
- [50] J.J.Funderberger et al., *Acta. Mater.*, **45** (1997) 4041
- [51] O.Castelnaud et al., *J. of Nucl. Mater.*, **297** (2001) 14
- [52] B.Plunkett et al., *Acta. Mat.*, **54** (2006) 4159
- [53] I.J.Beyerlein, C.N.Tomé, *Int. J. Plast.*, **28** (2008) 867
- [54] H.Wang et al., *Int. J. Solids struct.*, (2010)
- [55] A. Rahman, *phys. Rev.* **136** (1964) A405
- [56] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98
- [57] C.W. Gear, "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations" Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall (1971)
- [58] M.S. Daw, M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6443
- [59] M.I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 7441

- [60] R.C. Pasianot, A.M.Monti, J. of Nucl. Mat. **264** (1999) 198
- [61] M.I. Baskes, Phys. Rev. B, **46** (1992) 2727
- [62] M.I. Baskes, Mater. Chem. Phys. **50** (1997) 152
- [63] M.I. Baskes, Mater. Chem. Phys. **50** (1997) 152
- [64] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. der phys. **84** (1927) 457
- [65] J.M. Ziman, "Principles of Theory of Solids", chap. 6 pages 200-203 (Cambridge University Press, 1972)
- [66] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev **136** (1964) B864
- [67] P.D. Haynes, "Linear-scaling methods in *ab initio* quantum-mechanical calculation", Thèse, Christ's College, Cambridge (1998)
- [68] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133
- [69] J. kohanoff, "Electronic structure calculations and first-principles molecular dynamics simulations", Trieste (1998)
- [70] C. Herring, Phys.Rev B **57** (1940) 1169
- [71] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 12264
- [72] G.J. Ackland, S.J. Wooding, D.J. Bacon, Phis. Mag. A **71** (1995) 553
- [73] G.J. Ackland, U. Pinsook, Phys. Rev. B **58** (1998) 11252
- [74] G.J. Ackland, Phis. Mag. A **66** (1992) 917
- [75] M.I. Mendeleev, G.J. Ackland, Phis. Mag. lett. **87** (2007) 349
- [76] F. Cleri, V. Rosato, Phys. Rev. B **48** (1993) 22
- [77] F. Willaime, C. Massobrio, Phys. Rev. B **43** (1991) 11653
- [78] R. Pasianot, E.J. Savino, Phys. Rev. B **45** (1992) 12704
- [79] G. Simmons, H. Wang, Single Crystals elastic constants and Calculated Aggregate Properties : A Handbook (MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1971)
- [80] L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson et O. Erikson, Phys. Rev. B **51** (1995) 17431

-
- [81] F.Willaime, *J. of Nucl. Mater.*, **323** (2003) 205
- [82] C. Domain, A. Legris, *Phis. Mag. A*, **85** (2005) 569
- [83] N.Chetty, M.Weinert, *Phys.Rev.B*, **56** (1997) 10844
- [84] Y.N. Osetsky,D.J. Bacon., *Modell. Simul. Mater.Sci. Eng.*, **11** (2003) 427
- [85] D.J. Bacon, Y.N. Osetsky, D. Rodney, "Dislocations in Solids chapter 88", Elsevier (2009)
- [86] D. Rodney, "Apports des simulations à la Physique de la déformation : Plasticité à l'échelle atomiques et Milieux enchevêtrés.", HDR INPG (2006)
- [87] H.A. Khater, D.J. Bacon, *Acta. Matter.* **58** (2010) 2978
- [88] V. Vitek, *Phil. Mag.* **18** (1968) 773
- [89] C. Domain, R. Besson, A. Legris, *Acta. Mater.*, **52** (2004) 1495