Plasticité et fragilisation par métal liquide des alliages de laitons-alpha CuZn

Antoine Clement

▶ **To cite this version:**

Antoine Clement. Plasticité et fragilisation par métal liquide des alliages de laitons-alpha CuZn. Matériaux. HESAM Université, 2022. Français. NNT : 2022HESAE077 . tel-03920981

HAL Id: tel-03920981
https://pastel.hal.science/tel-03920981

Submitted on 3 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HESAM UNIVERSITÉ

Arts et Métiers Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
PIMM - Campus de Paris

THÈSE

présentée par : **Antoine CLEMENT**
soutenue le : **20 décembre 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**
Spécialité : **Mécanique - Matériaux (AM)**

Plasticité et fragilisation par métal liquide des alliages de laitons-α Cu-Zn

THÈSE dirigée par :
M. Olivier CASTELNAU

et co-encadrée par :
M. Thierry AUGER

THÈSE

Jury

Mme Dominique COSTA	Directrice de recherche, IRCP	Présidente
M. Olivier HARDOUIN DUPARC	Chargé de recherche, LSI	Rapporteur
M. Laurent PIZZAGALLI	Directeur de recherche, Institut P'	Rapporteur
M. Erik BITZEK	Professor, Max-Planck-Institut	Examinateur
M. Olivier CASTELNAU	Directeur de recherche, PIMM	Examinateur
M. Thierry AUGER	Chargé de recherche, PIMM	Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadrants Thierry AUGER et Olivier CASTELNAU pour m'avoir accompagné tout au long de cette thèse. Tout d'abord merci à Olivier qui a suivi ce projet et m'a conseillé aussi bien scientifiquement qu'humainement au long de ces trois ans bien qu'il était loin de ses thématiques de recherche. Quant à Thierry, je voudrais te remercier pour ton aide pendant ces trois ans, ta disponibilité ainsi que tes relectures (nombreuses) aussi bien des articles, du manuscrit ou de la soutenance. Je remercie également les membres du projet GauguIn pour l'aide qu'ils ont pu apporter. En vrac merci à Marco, Zehoua, Eva, Ingrid, Julie, Eric.

Je tiens également à remercier Olivier HARDOUIN DUPARC et Laurent PIZZAGALLI d'avoir accepté de lire mon manuscrit, Dominique COSTA pour avoir présidé ce jury ainsi qu'Erik BITZEK et Döme TANGUY (qui n'a malheureusement pas pu assister à la soutenance) pour en avoir fait partie.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans la très bonne ambiance du PIMM. Je remercie donc les membres des différents groupes. En LASER, merci à Selen, Julien et Pierre pour les repas, la switch ou tout simplement les discussions, merci aussi à Klaus et Maxime pour les séances de grimpe. Merci aussi à la Halle 4 pour l'accueil et le café lorsque Manet se vidait. Merci donc à Caro, Xavier, Sara, Raphaël, Simon, Nicolas, Corentin, Rachel, Joey, Bruno, Paulo ou encore les derniers arrivés que je n'ai pas eu le temps de beaucoup connaître (Keliane, Clara, Camille, Eva). Enfin merci à mes co-bureau en Manet qui m'ont fait passer trois excellente années. Merci à Sidonie et Pouya pour avoir été les meilleurs co-bureau possible et à Lucas (presque un co-bureau) pour les nombreuses discussions et repas partagés. Je voudrais également remercier mes amis Nicolas, Romain et Augustin pour leur soutien sans faille pendant ces dernières années.

Finalement je voudrais remercier ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé pendant ces trois ans.

Résumé

Cette thèse traite de la plasticité et de la fragilisation par mercure liquide des laitons-α. Différentes propriétés comme la contrainte de Peierls ou les facteurs d'intensité de contrainte de critique d'émission de dislocation en fond de fissure ont été étudiées en fonction de la concentration en zinc des alliages. Cette étude a été effectuée en développant un potentiel EAM qui a ensuite été utilisé dans une approche QM/MM afin de combiner les avantages des calculs ab-initio et des potentiels interatomiques. Différents joints de grains ont été modélisés et leur comportement au contact de métal liquide a été observé. Un nouveau mécanisme de fragilisation par métal liquide a été mis à jour avec la création de cavité en sub-surface.

Mots-clés : simulation multi-échelle, rupture, plasticité, fragilisation par métal liquide

Abstract

This PHd-thesis deals with the plasticity and liquid mercury embrittlement of α-brass. Different properties such as Peierls stress or critical stress intensity factors for dislocation emission at the crack tip were studied as a function of the zinc concentration of the alloys. This study was performed by developing an EAM potential which was then used in a QM/MM approach to combine the advantages of ab-initio calculations and interatomic potentials. Different grain boundaries were modeled and their behavior in contact with liquid metal was observed. A new mechanism of embrittlement by liquid metal has been revealed with the creation of subsurface cavities.

Keywords : multi-scale simulation, fracture, plasticity, liquid metal embrittlement

Table des matières

Remerciements **i**

Résumé **iii**

Abstract **v**

Introduction **1**

1 La fragilisation par métal liquide au niveau atomique **5**

1.1 La fragilisation par métal liquide (FML) 6

1.1.1 Modèle SJWK 8

1.1.2 Modèle de Lynch 9

1.1.3 Par mouillage aux joints de grains 10

1.1.4 Le modèle de Robertson et Glickman 12

1.1.5 Discussion 13

1.2 Transition fragile-ductile 14

1.2.1 Rupture fragile 14

1.2.2 Émission de dislocations 15

1.3 La FML par la simulation 20

1.3.1 Calculs énergétiques 20

1.3.2 Dynamique moléculaire 23

1.3.3 QM/MM 25

1.3.4 Stratégie de modélisation du couple cuivre/mercure 27

2 Développement et validation d'un potentiel EAM (Embedded Atom Method) pour les laitons-α 31

2.1 Les potentiels EAM 32

2.1.1 Origine et Définition 32

2.1.2 Fonctionnelles EAM utilisées 37

2.2 Méthodologies de développement du potentiel EAM 40

2.2.1 Choix de la méthodologie de développement 40

2.2.2 Calculs ab-initio 43

2.2.3 Développement du potentiel 48

2.2.4 Conclusion 59

2.3 Validation du potentiel 62

2.3.1 Étude du potentiel pour le cuivre 62

2.3.2 Étude du potentiel pour les laitons-α 65

3 Étude du fond de fissure et durcissement des laitons-α d'un monocristal 69

3.1 Durcissement en solution solide 71

3.1.1 Dissociation des dislocations coins 71

3.1.2 Les théories de durcissement en solution solide 81

3.1.3 Les simulations du durcissement en solution solide 83

3.2 Étude théorique de la compétition entre émission de dislocation et rupture en fond de fissure 85

3.2.1 Contexte Anisotrope 85

3.2.2 Critère de Griffith pour la rupture 90

3.2.3 Émission de dislocation en fond de fissure pour un monocristal 94

3.3 Étude en simulations de la compétition entre émission de dislocation et rupture en fond de fissure 97
3.3.1 Méthodologie de la simulation 97
3.3.2 Application des conditions limites 100
3.3.3 Résultats 101
3.3.4 Discussion 103
3.3.5 Conclusion 104

4 Premiers résultats QM/MM des simulations pour la FML 105

4.1 Étude du fond de fissure en monocristal au contact du mercure 106
4.1.1 Méthodologie 106
4.1.2 Résultats 110
4.2 Étude préliminaire des joints de grains du cuivre 116
4.2.1 Méthodologie 116
4.2.2 Résultats 118
4.2.3 Choix des joints de grains 120
4.3 Étude du fond de fissure des laitons-α en bicristal 124
4.3.1 Étude du joint de grains $\Sigma 7(111)[111]$ 124
4.3.2 Étude du joint de grains $\Sigma 5(210)[001]$ 126
4.4 Synthèse des résultats : application à la FML 132

Conclusion 137

Liste des annexes 140

A Potentiel moyenné 141

B Dénomination des joints de grains 145

C Facteurs géométriques anisotropes **149**

Bibliographie **i**

Liste des tableaux **xiv**

Liste des figures **xx**

Introduction

Ce travail de thèse (Projet ANR GauguIn) s'inscrit dans le cadre d'une étude de la fragilisation par métal liquide (FML) des alliages de cuivre-zinc cubique à faces centrées (jusqu'à une concentration de 35%, laitons-α). Un matériau métallique ductile peut subir une transition ductile/fragile lorsqu'il est sollicité mécaniquement tout en étant en contact avec du métal liquide. C'est le cas des laitons-α au contact du mercure liquide ou de l'eutectique gallium-indium. Le couple mis à l'étude ici est un couple modèle de FML. Les laitons-α sont des alliages avec une limite de solubilité du zinc dans le cuivre élevée, ce qui permet d'envisager une étude des effets d'alliage sur une gamme de concentration importante. Ce travail s'est intéressé à répondre à la question de la faisabilité d'une modélisation multi-échelle sur les questions de fissuration dans un environnement. Des études sur le comportement en fissuration et sur la transition fragile/ductile du silicium en multi-échelle existent déjà. L'ajout d'une dimension multi-échelle pourrait permettre d'obtenir plus de détails sur les mécanismes mis en jeu. De plus, cela permettrait d'obtenir des grandeurs mécaniques (facteurs d'intensité de contrainte) qui pourraient faire le lien avec des mesures expérimentales.

Dans cette thèse, l'étude sera donc faite sur l'ensemble de la phase α des alliages cuivre-zinc afin d'étudier l'influence de la concentration sur différentes propriétés comme la contrainte de Peierls, ou le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation en fond de fissure. De plus, le mercure est un métal liquide qui fragilise grandement le cuivre. La présence de zinc dans l'alliage aggrave cette fragilisation. Les couples Cu/Hg et CuZn/Hg seraient donc des couples idéaux pour étudier la FML. L'influence de la présence de mercure liquide en fond de fissure sera étudiée sur le cuivre comme application. Pour des raisons de temps, l'influence du zinc sur la fragilisation n'a pas été étudiée.

La FML est un phénomène déjà bien connu expérimentalement avec de nombreux couples dont l'étude a déjà été réalisée précédemment (Cu/Hg, Zn/Hg, Al/Ga, Ni/Bi, Cu/Bi, Fe/Zn ou encore

FeAl/HgIn). Cependant, cette connaissance de nombreux couples n'a pas permis de dégager un critère qui permette de prédire une sensibilité à la FML. C'est le point de départ de ce travail que d'essayer une approche multi-échelle sur ce problème avec une approche qui n'a pas encore été essayé. L'objectif de cette thèse a été de chercher à modéliser le comportement du fond de fissure en présence de métal liquide (ici du mercure) en se mettant dans un cadre mécanique bien défini qui permettrait de se comparer à des résultats expérimentaux. Cette modélisation se fera à l'échelle atomique afin d'essayer de comprendre les mécanismes permettant la fragilisation dans ce couple de métaux. Avant la rupture par FML, on notera que souvent la déformation s'opère sous la forme de la plasticité, que nous étudierons sous l'angle des dislocations. La simulation au niveau atomique sera faite en utilisant une modélisation multi-échelle : le QM/MM (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics) qui lie des calculs ab-initio, la DFT (Density Functional Theory) dans notre cas et un potentiel interatomique qui sera l'EAM (Embedded-Atom Method) pour cette thèse. Nous montrerons que cette approche permet de combiner les avantages des deux méthodes (précision des calculs ab-initio et rapididité des calculs avec des potentiels interatomiques).

Ce travail de thèse s'articulera autour d'un axe principal de modélisation multi-échelle appelé QM/MM pour la rupture. La plasticité, quant à elle, sera étudiée uniquement grâce à un potentiel interatomique.

— Tout d'abord, une revue bibliographique portant sur la FML, la transition fragile/ductile puis sur les différentes méthodes de simulation existantes pour la FML sera décrite dans le chapitre 1. Les avantages et limitations de ces simulations seront expliqués et la méthode utilisée sera présenté en détail.
— Ensuite, le développement d'un potentiel EAM et sa validation sur des propriétés physiques basiques seront présentés dans le chapitre 2. La validation de ce potentiel se fera en comparant les résultats obtenus à d'autres potentiel, à des résultats expérimentaux et à des calculs effectués en ab-initio.
— Dans le chapitre 3, l'application de ce potentiel au durcissement en solution solide dans les laitons-α ainsi que pour l'émission de dislocation en fond de fissure sera abordé. Ces propriétés seront étudiées en fonction de la concentration en zinc dans les alliages. Le cadre anisotrope qui sous tend une application à la fissure dans un cadre mécanique rigoureux sera exposé.
— Enfin, les premiers résultats de l'utilisation de la méthodologie QM/MM pour la FML seront

présentés dans le chapitre 4. Cette méthodologie sera appliquée pour le monocristal de cuivre ainsi que pour deux joints de grains : $\Sigma 7(111) < 111 >$ et $\Sigma 5(210) < 100 >$.

— Les perspectives que cette thèse mettent en évidence seront finalement mises en avant.

Chapitre 1

La fragilisation par métal liquide au niveau atomique

Contenu

1.1 La fragilisation par métal liquide (FML) 6
1.1.1 Modèle SJWK 8
1.1.2 Modèle de Lynch 9
1.1.3 Par mouillage aux joints de grains 10
1.1.4 Le modèle de Robertson et Glickman 12
1.1.5 Discussion 13
1.2 Transition fragile-ductile 14
1.2.1 Rupture fragile 14
1.2.2 Émission de dislocations 15
1.3 La FML par la simulation 20
1.3.1 Calculs énergétiques 20
1.3.2 Dynamique moléculaire 23
1.3.2.1 Méthode 23
1.3.2.2 Exemples appliqués à la FML 23
1.3.3 QM/MM 25
1.3.4 Stratégie de modélisation du couple cuivre/mercure 27

1.1 La fragilisation par métal liquide (FML)

La fragilisation par métal liquide (FML) est un phénomène dont l'étude remonte au début du XX^{ème} siècle avec la découverte de la fragilisation du zinc par le mercure [1]. La FML survient lorsque certains métaux solides sont mis au contact de métaux liquides. La FML fait passer ce métal solide d'un comportement ductile à un comportement fragile lors de sa mise sous contrainte au contact du métal liquide. En fonction des systèmes de FML, la mise sous contrainte n'est pas nécessaire, comme par exemple pour le cas du couple aluminium/gallium qui présente une rupture de l'aluminium lors du contact avec le gallium liquide sans contrainte présente accompagnée d'une pénétration intergranulaire. Cette fragilisation a été observée pour de nombreux couples solide/liquide dont plusieurs exemples sont donnés ci-après. Généralement, la FML est un phénomène qui survient avec le contact du métal liquide (i.e. un contact où les oxydes natifs des métaux ne sont pas présents) et d'un joint de grains métallique (comme pour les couples Al/Ga, Cu/Bi ou Mo/Ni dont certains seront présentés ci-dessous). La rupture du métal est donc un phénomène principalement intergranulaire avec quelques cas où le clivage est possible. Nous donnerons deux exemples expérimentaux.

La figure 1.1 présente des résultats d'essais de flexion 3 points pour un alliage de laiton-α avec 30% de zinc au contact de l'air (courbe noire) et au contact de gallium liquide (courbe bleue). On observe une diminution importante de la déformation à la rupture lors de la présence de métal liquide. Malgré cette différence de comportement, le début des deux courbes est semblable. Le contact avec le métal liquide ne provoque pas de modification de certaines propriétés mécaniques comme le module d'Young ou ce qui concerne la partie élastique de la déformation ni la partie plastique jusqu'au seuil où une fissure fragile s'amorce. Ceci est vrai pour différents couples de métaux, que ce soit le couple laiton/gallium-indium comme ici ou fer/sodium comme étudié par Hilditch et al. [2].

Le comportement mécanique d'un autre système est montré sur la Figure 1.2. Le métal fragilisé est l'aluminium. Différents alliages à base de mercure permettent la fragilisation de l'aluminium. En fonction du métal d'ajout (Sn, Zn, Ga), le seuil d'amorçage est plus ou moins précoce. Cependant, on peut remarquer, comme évoqué, que les courbes de force-déformation se superposent pour leur partie élastique et plastique jusqu'au seuil de rupture. Le métal liquide n'affecte pas les propriétés du métal concernant l'élasticité [4] ni la déformation plastique à cœur. Il n'y a donc pas d'effet avant le déclenchement seuil de la rupture que ce soit en contrainte ou en déformation.

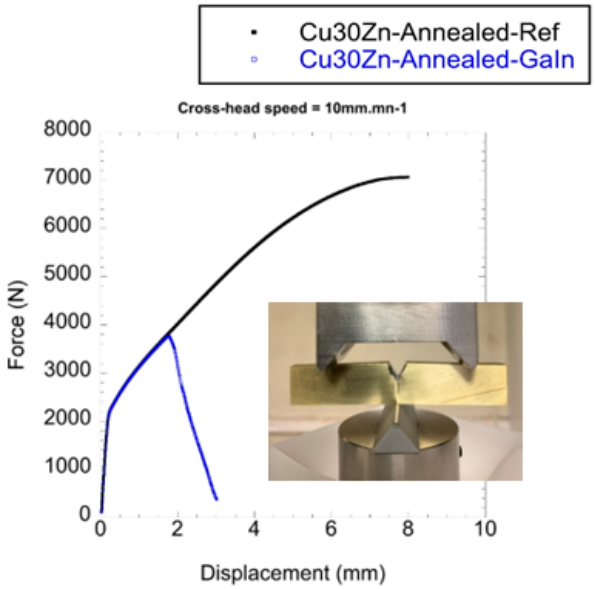

FIGURE 1.1 – Courbe force-déplacement de flexion 3 points d'un Cu30Zn avec et sans GaIn [3]

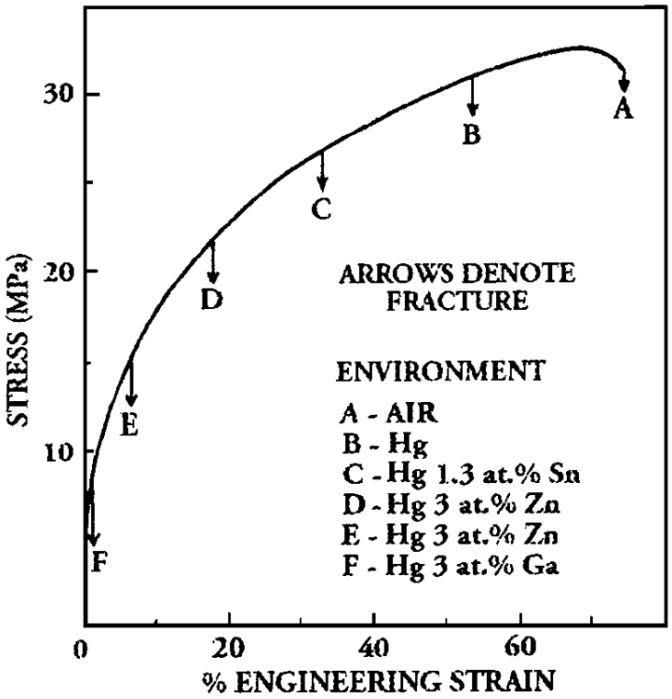

FIGURE 1.2 – Comparaison du comportement de l'aluminium dans différents environnements (air ou alliages de mercure) (tiré de [4])

Une autre des caractéristiques de la FML est la propagation rapide des fissures. En effet, les fissures se propagent dans les métaux fragilisés à des vitesses allant de plusieurs $cm.s^{-1}$ à quelques $m.s^{-1}$ [5]. Cette vitesse de propagation de fissure est aussi constatée dans notre cas pour les laitons-α fragilisés par du mercure liquide (ici quelques $cm.s^{-1}$).

De nombreux couples de métaux liquide/solide présentent un comportement de FML. Les nombreux couples étudiés (Cu/Hg [6], Zn/Hg [7], Al/Ga [8], Ni/Bi, Cu/Bi [9], Fe/Zn [10], FeAl/HgIn [9], etc) semblent présenter le comportement de rupture spontanée sans signe avant-coureur. Il faudrait donc pouvoir réussir à prédire ce comportement grâce à des modèles ou des simulations.

Il existe différents modèles de FML qui peuvent être classés dans deux groupes de phénomènes. Le premier groupe est lié à des considérations énergétiques et à de l'adsorption. Le deuxième groupe de modèles prend en compte des transports de matière à l'interface entre le métal solide et le métal liquide.

Ces quatre modèles sont présentés dans les parties suivantes. Le premier modèle présenté est un modèle prenant en compte l'adsorption, aussi appelé modèle SJWK (Stoloff, Johnson, Westwood et Kamdar) [11][12]. Le deuxième modèle propose une facilitation de l'émission de dislocation par le métal liquide. Il est aussi appelé modèle de Lynch [13]. Les deux modèles suivants se basent sur l'intégration du transport de matière à l'interface solide-liquide. Tout d'abord la problématique du mouillage aux joints de grains qui permet la FML de façon spontanée en créant un film de métal liquide à l'interface entre les joints de grains. Le dernier modèle présenté est un modèle basé sur la dissolution du métal solide dans le métal liquide et initialement proposé par Robertson [14] et développé par Glickman [15].

1.1.1 Modèle SJWK

Le modèle SJWK se base sur l'adsorption. L'adsorption est le phénomène par lequel un atome se dépose sur une surface. Si ce phénomène intervient pour des taux de couverture inférieurs à une monocouche, il est caractérisé par une énergie d'adsorption. On peut classer les types d'adsorption en deux types :

— la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals (énergie d'adsorption inférieure à 100 $kJ.mol^{-1}$).

— la chimisorption qui met en jeu des liaisons métalliques, covalentes ou ioniques (énergie d'ad-

sorption entre 100 et 400 $kJ.mol^{-1}$).

Dans le cas du modèle SJWK, un atome du métal liquide se fixe sur la surface du métal solide en fond de fissure. On est donc dans un cas de chimisorption. Le rôle que joue l'adsorption dans le mécanisme de fragilisation peut se comprendre par le critère de Griffith. Ce critère, s'exprime [16] :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \tag{1.1}$$

ou encore :

$$\frac{K^2}{E} = 2\gamma \tag{1.2}$$

avec E le module d'Young, γ l'énergie de surface du matériau, a la taille de fissure, σ la contrainte nécessaire à la rupture et K le facteur d'intensité de contrainte. La contrainte nécessaire pour rompre le matériau dépend donc de l'énergie de surface de ce matériau. L'adsorption d'atomes en pointe de fissure permet d'abaisser cette énergie de surface ainsi que la cohésion entre les atomes du solide présent de fond de fissure. En effet, l'énergie de surface présente initialement prise en compte pour le calcul de σ devient une énergie d'interface solide-liquide grâce à l'adsorption. Cela permet ainsi de diminuer la contrainte nécessaire pour propager la fissure. Cette diminution est modélisée de façon schématique dans la Figure 1.3.

Dans cette figure, l'énergie U est minimum en a_0, qui correspond à une distance d'équilibre entre deux atomes. La contrainte étant la dérivée de l'énergie U par rapport au déplacement ($\sigma = \frac{\partial U}{\partial r}$), elle est nulle à l'équilibre. La contrainte maximum est atteinte au point de rupture qui correspond à un écart à l'équilibre qui correspond au maximum sur la courbe b de la Figure 1.3. Lors d'une adsorption en fond de fissure, l'énergie est modifiée, ainsi que la distance d'équilibre, qui correspond à une contrainte nulle. La contrainte nécessaire pour rompre est elle aussi modifiée. Sur la Figure 1.3, l'indice 0 correspond à l'état initial, tandis que l'indice g est pour un état avec de l'adsorption.

1.1.2 Modèle de Lynch

Le modèle de Lynch [13] part du constat que malgré la rupture fragile due au métal liquide, de la plasticité est quand même présente en fond de fissure sous la forme de dislocations. Lors d'une rupture ductile "classique", les dislocations émises du fond de fissure permettent uniquement son émoussement

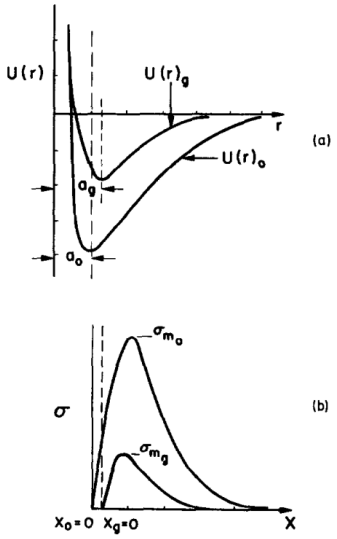

FIGURE 1.3 – Modèle SJWK avec abaissement de la contrainte nécessaire à la rupture lors de l'adsorption [11]

et son élargissement. Ces émissions de dislocations en parallèle permettent la nucléation de cavités devant le fond de fissure, aux intersections de bandes de glissement notamment, comme on peut le voir sur la Figure 1.4. Les vides au-delà du fond de fissure s'agrandissent et se rejoignent, ce qui entraîne une propagation de la fissure et une rupture ductile.

Le modèle de Lynch prend en compte, tout comme le SJWK, l'adsorption. Cependant au lieu de prévoir une rupture fragile due à la diminution de l'énergie de surface, il prévoit une émission de dislocation facilitée par l'adsorption d'une impureté (ici le métal liquide). On peut voir ce processus schématisé sur la Figure 1.5. L'émission de dislocations étant concentrée au point d'adsorption, il n'y a pas de processus d'émoussement de la fissure et elle ne fait que progresser. Il y a des bandes de glissement qui permettent de relier plus rapidement le fond de fissure aux cavités exisantes en croissance. La fissure progresse de cavité en cavité et provoque une rupture fragile.

1.1.3 Par mouillage aux joints de grains

Contrairement aux deux mécanismes précédents, la FML par mouillage au joint de grains est un phénomène spontané. Le métal liquide s'introduit à l'intersection des grains sous la condition que ce soit énergétiquement favorable. C'est-à-dire si :

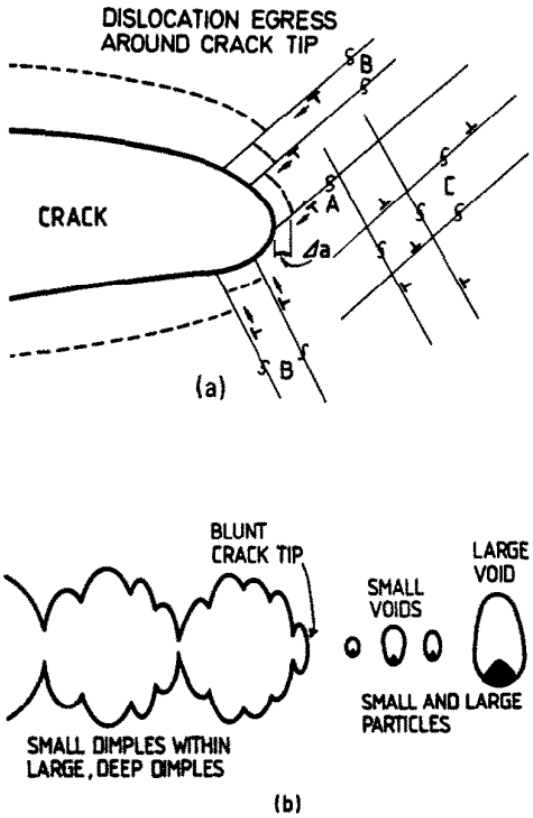

FIGURE 1.4 – 'Emission "classique" de dislocation en fond de fissure entraînant une rupture ductile [13]

$$\Delta E = 2\gamma_{SL} - \gamma_{GB} < 0 \tag{1.3}$$

avec γ_{SL} l'énergie de l'interface solide/liquide et γ_{GB} l'énergie de joint de grains. En effet, si $\Delta E < 0$ alors il est favorable pour le système de créer deux interface solide/liquide plutôt que de laisser le système dans son état initial avec le joint de grains et le métal liquide séparés. Comme présenté par Straumal et al. [17], il existe une température T_W à partir de laquelle le mouillage au joint de grains intervient de manière spontanée comme on peut le voir sur la Figure 1.6.

À l'inverse du modèle SJWK basé sur l'adsorption qui abaisse l'énergie de surface nécessaire pour atteindre le critère de Griffith, le mécanisme de mouillage au joint de grains est spontané dès la température T_W atteinte et ne nécessite pas un apport d'énergie mécanique. C'est l'explication avancée pour expliquer ce qui se passe dans le couple Al/Ga. En effet, des observations de la pénétration aux joints de grains de l'aluminium par du galium liquide ont été effectuées au MET [18]. Cependant, la

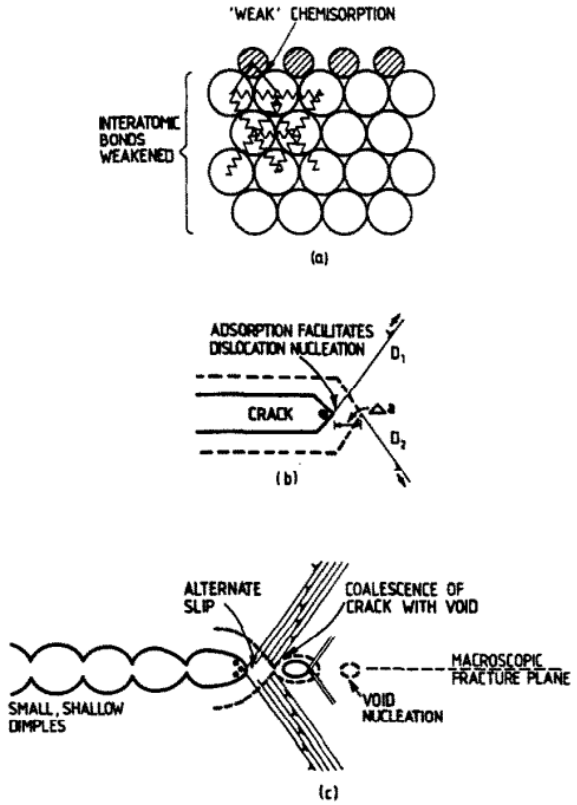

FIGURE 1.5 – Adsorption facilitant l'émission de dislocation [13]

vitesse de pénétration n'a pas été corrélée au joint de grains concerné.

1.1.4 Le modèle de Robertson et Glickman

Le modèle de Robertson [14] considère que la distribution de contrainte en fond de fissure permet d'obtenir un gradient de potentiel chimique entre le métal solide et le métal liquide. Avec la loi de Fick, un concept de force-motrice pour la diffusion apparaît. Le potentiel chimique est supposé dépendant de la contrainte. Cette diffusion provoque ici la dissolution d'atomes du métal solide dans le métal liquide. Il faut aussi une certaine solubilité d'une part et, d'autre part il ne faut pas saturer immédiatement le liquide au fond de la fissure. A partir du flux défini par la loi de Fick, une vitesse maximum de propagation de la fissure peut être obtenue. Cette vitesse s'exprime :

$$v_{max} = \frac{\Omega^2 E C_0 D}{2 k_b a_0 T} \tag{1.4}$$

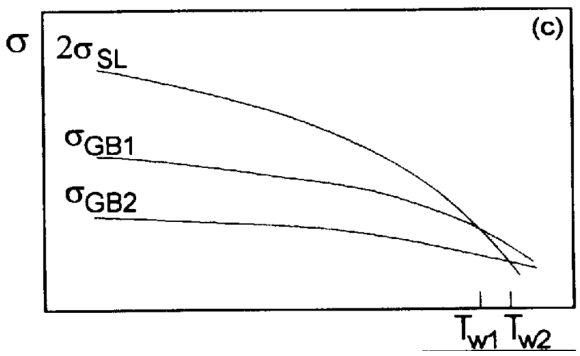

FIGURE 1.6 – Dépendance en température des énergies de joint de grains et de l'énergie d'interface solide/liquide [17]

avec Ω le volume atomique du métal solide, E le module d'Young, C_0 la concentration à l'équilibre, D le coefficient de diffusion, k_b la constante de Boltzmann, a_0 le paramètre de maille et T la température.

1.1.5 Discussion

Les quatre modèles présentés ont chacun leur limites et leurs avantages. Les deux premiers modèles (adsorption et émission de dislocation) peuvent être facilement étudiés en simulation atomistique sans transport de matière. Ces deux modèles partent du principe de l'affaiblissement des liaisons atomiques à cause du métal liquide et utilisent la compétition en émission de dislocation et création de surfaces à la Griffith. Ce sont deux éléments à la base des descriptions de la transition fragile/ductile classique qui sera présentée dans la partie suivante. À l'inverse, les deux derniers modèles (mouillage aux joints de grain et dissolution dans le métal liquide) prennent en compte un transport de matière qui utilise une stratégie de modélisation différente des deux précédents modèles. De plus, pour la dissolution il y a un inconvénient assez important : c'est un phénomène qui ne peut pas apparaître s'il y a une absence de miscibilité entre le couple de métaux.

Pour la suite de la thèse, uniquement les approches de transition fragile-ductile avec une compétition entre émission de dislocation et rupture fragile seront étudiées.

1.2 Transition fragile-ductile

1.2.1 Rupture fragile

L'étude de la rupture fragile remonte à Griffith en 1921 [16]. Il propose un critère de rupture qui permet d'obtenir la contrainte maximale à rupture pour un matériau fragile. Cette contrainte s'exprime :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \tag{1.5}$$

en contrainte plane et :

$$\sigma_c = 2\sqrt{\frac{\mu\gamma}{\pi a}} \tag{1.6}$$

en déformation plane. Dans ces équations, E est le module d'Young, μ le module de cisaillement, γ la densité d'énergie surfacique et a la taille de fissure initiale. En observant que $\sigma_c\sqrt{\pi a}$ est constant pour un matériau donné, il définit ce produit comme la ténacité K_{Ic}. Plus cette constante matériau est élevée, plus l'énergie nécessaire pour faire propager la fissure augmente. La ténacité K_{Ic} est donc la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure. Il définit aussi l'énergie nécessaire à la séparation d'un matériau en deux comme l'énergie nécessaire à la création de deux surfaces : $G = 2\gamma$. G est l'énergie dissipée par la création de ces deux surfaces. Ainsi, pour une contrainte plane :

$$K_{Ic} = \sqrt{EG} \tag{1.7}$$

et pour une déformation plane :

$$K_{Ic} = 2\sqrt{0,5\mu G} \tag{1.8}$$

Pour savoir si une fissure de taille a se propage dans le matériau, le facteur d'intensité de contrainte, défini comme $K_I = \sigma\pi a$, est comparé à la ténacité. Si $K_I < K_{Ic}$ alors une fissure déjà présente ne se propagera pas. À l'inverse, dès que $K_I = K_{Ic}$, une fissure présente dans le matériau se propagera et le matériau aura un comportement fragile. Stroh [19] complète cette vision en ajoutant que l'intégrale de la contrainte exercée en fonction de la distance entre deux plans atomiques vaut exactement 2γ. Cela

signifie que le travail par unité de surface dans la propagation d'une fissure est l'énergie nécessaire pour produire les deux surfaces de la fissure.

Irwin [20] ajoute un terme à l'énergie totale dissipée de Griffith pour prendre en compte la dissipation plastique. $G = 2\gamma$ devient :

$$G = 2\gamma + G_p \tag{1.9}$$

avec G_p l'énergie due à la dissipation plastique. Pour calculer l'énergie totale dissipée, Rice définit l'intégrale J [21] par :

$$J = \int_\Gamma W dy - T.\frac{\partial u}{\partial x} ds \tag{1.10}$$

Cette intégrale J vaut la dissipation totale d'énergie G (élastique et plastique). Dans le calcul de l'intégrale J, W est la densité d'énergie de déformation et T le vecteur de traction défini par la normale au chemin Γ. Cette intégrale est calculée sur le chemin Γ comme montré en Figure 1.7. Cependant, cette intégrale est prouvée comme étant indépendante du chemin parcouru pour un contour dans le domaine élastique et permet donc de calculer l'énergie dissipée par le déplacement d'une fissure.

Ces différentes méthodes permettent d'obtenir l'énergie nécessaire à la séparation d'un matériau en deux afin d'obtenir une rupture fragile même dans le cas d'une plasticité confinée (l'intégrale J de Rice).

1.2.2 Émission de dislocations

Pour l'émission d'une dislocation, Rice et Thompson [22] ont calculé les différentes forces qui s'exercent sur une dislocation déjà présente en fond de fissure. Ces forces sont les suivantes :

— la force due aux contraintes en fond de fissure

$$f_\sigma = \sqrt{\frac{E\gamma b}{4\pi(1-\nu^2)\xi}} sin(\phi) cos(\frac{\phi}{2}) cos(\psi) \tag{1.11}$$

— la force image de la dislocation sur une surface libre

$$f_i = -\frac{Eb(1-\nu sin(\psi)^2)}{8\pi(1-\nu^2)\xi} \tag{1.12}$$

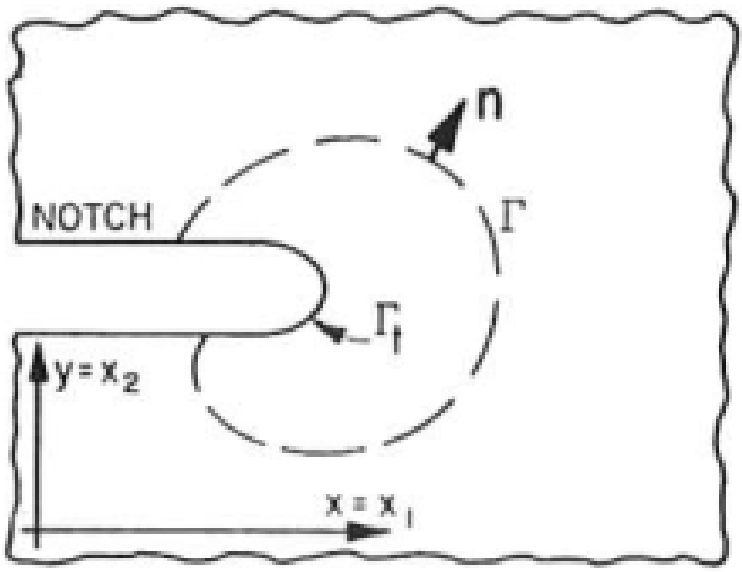

FIGURE 1.7 – Chemin Γ sur lequel est calculé l'intégrale J autour d'une fissure (tiré de [21])

— un rebord laissé derrière la dislocation qui exerce une force sur elle

$$-\frac{2\gamma\alpha cos(\psi)sin(\phi)}{\pi(\xi\alpha)^2} \tag{1.13}$$

Dans ces différentes forces, ξ est la distance entre la dislocation et le fond de fissure, b est le vecteur de burgers, ϕ l'inclinaison du plan de glissement de la dislocation par rapport au plan de propagation de la fissure, $bcos(\psi)$ est la composante coin de la dislocation et $\alpha = e^{3/2}\frac{\xi_0}{2}$ avec ξ_0 le "rayon de coeur" de la dislocation. Cela permet d'obtenir l'énergie nécessaire pour émettre une dislocation déjà formée :

$$U = 2\gamma b^2 cos(\psi)sin(\phi)(r-\xi_0) - 0,9862\sqrt{\frac{2}{1-\nu}}\mu b^3\sqrt{\frac{\gamma}{\mu b}}sin(\phi)cos(\frac{\phi}{2})cos(\psi)(r^{3/2}-\xi^{3/2}) + \frac{\mu b^3 r(2-\nu)}{8(1-\nu)}ln(\frac{8r}{e^2\xi_0}) \tag{1.14}$$

avec r le rayon du demi-cercle de la dislocation comme on peut le voir sur la Figure 1.8.

Cependant, cette formulation n'est valable que si la boucle de dislocation est déjà formée. Anderson [23] y ajoute un terme pour prendre en compte la création de cette boucle. Ce terme dépend de l'énergie de faute d'empilement et s'exprime :

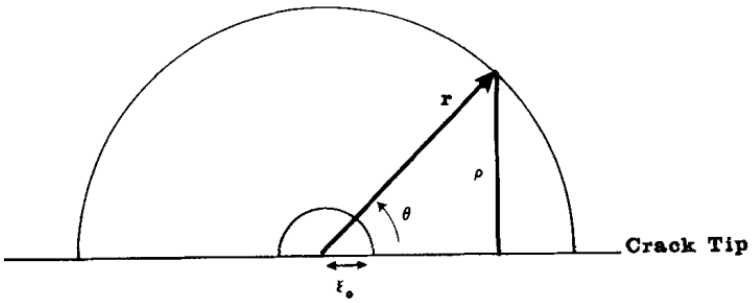

FIGURE 1.8 – Configuration pour le calcul du travail du à la contrainte exercée par la dislocation émise (tiré de [22])

$$\frac{\pi r^2}{2}\gamma_{usf} \tag{1.15}$$

Schoeck [24] y ajoute un terme d'énergie surfacique spécifique S. De plus, il trouve que la notion de "rayon de coeur" de Rice et Anderson est mal définie et il obtient un critère d'émission de dislocation sans l'utiliser [25].

Pour lui, lorsque :

$$\frac{w}{b} > 0,94\frac{(1-\nu cos(\phi)^2)^2\mu b}{8\pi\beta^2(1-\nu)\gamma} \tag{1.16}$$

alors une dislocation est émise. Le terme ξ_0 de rayon de cœur de Rice et Anderson n'est effectivement plus présent et est remplacé par w, la largeur de la dislocation et $\beta = cos(\psi)sin(\phi)cos(\phi/2)$.

Pour Beltz et Rice [26] [27] [28], la condition pour la germination d'une dislocation coin est que la dissipation d'énergie totale G vaille l'énergie de faute d'empilement instable γ_{us} suivant les modèles de Peierls pour la nucléation de dislocations (plus de détails seront donnés dans la partie 3.1.1.1). Ils donnent l'expression de l'énergie de faute d'empilement :

$$\gamma_{usf} = \frac{\mu b^2}{2\pi^2 h} \tag{1.17}$$

Rice donne l'intégrale J en fonction des facteurs d'intensité de contrainte dans le cas d'une émission de dislocation dans le plan de la fissure. Cette intégrale vaut :

$$J = \frac{(1-\nu)(K_I^2 + K_{II}^2) + K_{III}^2}{2\mu} \tag{1.18}$$

Dans le cas où la dislocation est émise dans un plan qui n'est pas celui de la fissure, il introduit les facteurs d'intensité de contrainte effectifs. Ces facteurs sont :

$$K_{II}^{eff} = K_I f_I(\theta) + K_{II} f_{II}(\theta) \text{ et } K_{III}^{eff} = K_{III} f_{III}(\theta) \tag{1.19}$$

Les fonctions $f_i(\theta)$ sont des facteurs géométriques permettant de prendre en compte l'angle θ entre les deux plans.

Rice et Wang [29] ont étudié l'effet de la ségrégation sur la rupture à une interface. L'énergie nécessaire pour séparer cette interface est définie comme :

$$2\gamma_{int} = \gamma_S^A + \gamma_S^B - \gamma_{GB}^{A/B} \tag{1.20}$$

avec γ_S^i l'énergie de surface de l'élément i et $\gamma_{GB}^{A/B}$ l'énergie de joint de grains entre A et B.

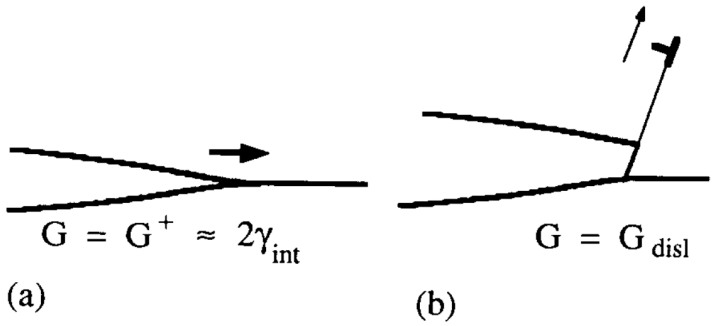

FIGURE 1.9 – Compétition entre a) une décohésion interfaciale et b) l'émission de dislocation en fond de fissure. Le système est intrinsèquement fragile si $G_a < G_b$ (tiré de [29])

Les modèles qu'ils développent montrent que la modification de γ_{int} joue un rôle très important pour la fragilisation d'un matériau à l'aide de soluté adsorbé à l'interface.

Une fois que les taux de restitution d'énergie pour les deux cas possibles (l'émission de dislocation et la rupture) sont obtenus, on peut les comparer. La valeur la plus faible permet d'obtenir le comportement du matériau considéré.

La dernière formulation en date pour le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation a été obtenu par Andric et al. [30]. Ce nouveau facteur d'intensité de contrainte prend

en compte la création d'une marche en surface lors de l'émission d'une dislocation. Ce FIC s'exprime alors :

$$K_{Ie} = \frac{\sqrt{(0,145\gamma_s + 0,5\gamma_{usf})o(\theta,\phi)}}{F_{12}(\theta)} \tag{1.21}$$

avec γ_s l'énergie de surface, γ_{usf} l'énergie de faute d'empilement, $o(\theta,\phi)$ une fonction définie par le formalisme de Stroh et F_{12} un facteur géométrique. Les différents facteurs d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation seront explicités dans la partie 3.2.3.

L'étude des deux comportements d'un point de vue théorique sera effectuée lors de cette thèse afin de comparer le comportement à la rupture des laitons$-\alpha$ en présence de mercure liquide. Les facteurs d'intensité de contrainte seront utilisés afin de comparer les résultats théoriques aux simulations effectuées.

1.3 La FML par la simulation

La FML étant un phénomène se produisant pour certains couples de métaux uniquement et n'étant pas prévisible à l'avance, il est important de pouvoir la modéliser et comprendre les mécanismes en jeu. Les simulations en FML peuvent se décomposer en deux principaux axes : les calculs énergétiques et les simulations en dynamique moléculaire. Ces deux méthodes sont présentées dans cette partie. Les simulations déjà effectuées pour modéliser la FML seront étudiées et une stratégie pour étudier un couple donné sera proposée sur les systèmes cuivre/mercure et laitons-α/mercure.

1.3.1 Calculs énergétiques

Les calculs énergétiques sont principalement des calculs basés sur les calculs ab-initio en DFT. Ce sont des calculs permettant de calculer des énergies de surface ainsi que de modéliser des joints de grains à l'échelle atomique. En effet, au niveau expérimental, le mode de rupture majoritaire est intergranulaire. Les joints de grains sont donc très importants dans le processus de fragilisation (comme par exemple dans le modèle de mouillage aux joints de grains). C'est également le cas pour les couples laiton-α/mercure et laiton-α/gallium comme on peut le voir sur la Figure 1.10.

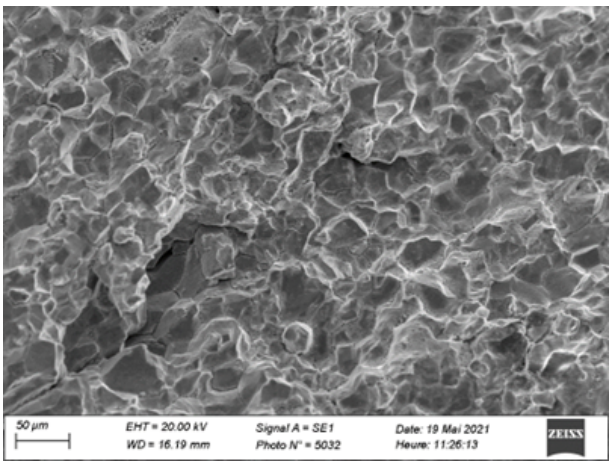

FIGURE 1.10 – Image d'un alliage de laiton-α (30% de zinc) fragilisé par du gallium liquide. L'image est obtenue par microscopie électronique à balayage

La plupart des approches énergétiques présupposent que la fragilisation par métal liquide provient d'une diffusion du liquide dans le joint de grain. Cette ségrégation au joint diminue la cohésion du métal solide et entraîne la rupture par décohésion. Différents exemples de fragilisation étudiés par calculs

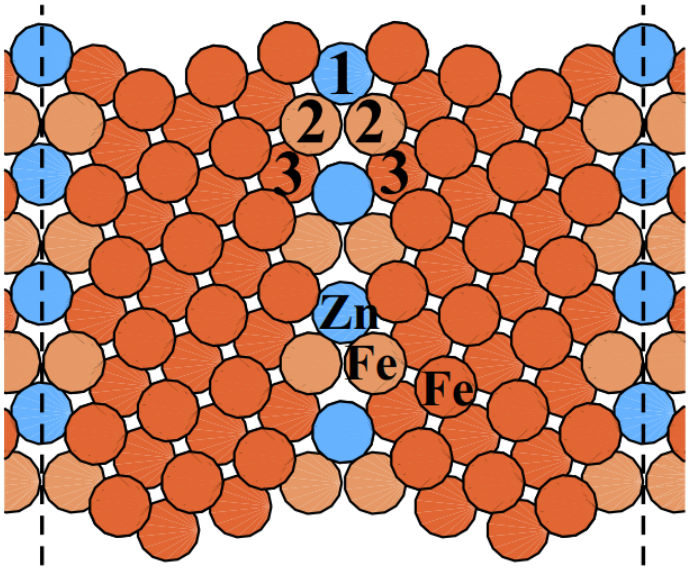

FIGURE 1.11 – Vue schématique d'un joint de grains de fer Σ5 avec une monocouche adsorbée de zinc (tiré de [31])

énergétiques sont présentés ci-après. Les couples dont l'étude est présentée sont FeC/Zn, Cu/Bi, Ni/Bi et Cu/Hg.

Des simulations ont été effectuées sur différents couples métal solide/métal liquide. Par exemple, le couple zinc/acier galvanisé (acier inoxydable par exemple) a été étudié. Des calculs ab-initio DFT ont montré [31][32] que pour ce couple, la fragilisation était liée à la concentration de zinc au joint de grains (comme on peut le voir schématisé sur la Figure 1.11). Plus le zinc est présent dans le joint de ces aciers, plus ce couple présentera une sensibilité à la FML. Ainsi, il est montré grâce à des calculs en DFT [32] que l'ajout d'éléments d'alliage tel que l'aluminium ou le silicium dans ces aciers permet de réduire les effets de la FML. Cette diminution de l'effet intervient par l'augmentation de la concentration des éléments ajoutés au joint de grains et ainsi la diminution de concentration de zinc dans ce joint. En effet, les éléments d'alliage ajoutés ségrègent au joint de grains. Cependant, les éléments ajoutés ne fragilisent pas au contact du zinc liquide. C'est ainsi une méthode pour éviter la rupture.

Un autre exemple étudié sont les couples cuivre/bismuth [33][34], ainsi que nickel/bismuth [34]. Il a été montré à l'aide de calcul ab-initio que les couches électroniques du cuivre et du nickel aux joints de grains étaient modifiées par la présence de bismuth. En effet, le bismuth préfère former une

bi-couche qu'une mono-couche entre les grains. Cette interface Bi/Bi étant plus fragile que le joint, il y a une décohésion au niveau du joint. Cela entraîne la rupture fragile du matériau. Ces études peuvent laisser à penser que la FML pourrait être un phénomène dû à des interactions au niveau électronique.

Ces exemples de simulation par calculs énergétiques montrent que la FML est un phénomène dont les causes peuvent remonter à l'échelle électronique. En effet, pour le couple cuivre/bismuth, la FML peut être due aux interactions que seuls des calculs ab-initio prennent en compte. C'est une méthode de calculs qu'il faudrait sûrement utiliser pour modéliser les mécanismes de fragilisation par métal liquide.

Cependant la modélisation des joints de grains par calculs ab-initio n'est pas la seule façon de procéder avec les calculs énergétiques. Ils permettent aussi de calculer les valeurs d'énergie de surface, ainsi que les énergies d'interface solide/liquide. On peut ainsi remonter aux taux de restitution d'énergie critique avec ou sans métal liquide. C'est un travail qui a été effectué par Colombeau et al. [35] pour le couple cuivre/mercure. Cette étude a été effectuée par une comparaison entre résultats expérimentaux et modèle ab-initio. En utilisant une approche de transition fragile-ductile, les taux de restitution de l'énergie ont été évalués en utilisant les équations suivantes :

$$G_{Ie} = 0,145\gamma_s + 0,5\gamma_{usf} \tag{1.22}$$

$$G_{Ic} = 2\gamma_s \tag{1.23}$$

Pour le taux de restitution d'énergie critique sans métal liquide, il faut comparer l'émission de dislocation (obtenu avec l'équation 1.22, tiré de [30]) avec la rupture (obtenu avec l'équation 1.23, tiré de [16]).

$$G_{Ie} = 0,145\gamma_{SL} + 0,5\gamma_{usf} \tag{1.24}$$

$$G_{Ic} = 2\gamma_{SL} \tag{1.25}$$

Pour le taux de restitution d'énergie critique avec le métal liquide, les mêmes équations sont modifiées. On utilise à présent les équations 1.24 et 1.25. La différence tient dans la modification de

l'énergie de surface en énergie d'interaction solide/liquide pour tenir compte que la surface qui se créée n'est pas au contact du vide mais du liquide présent en fond de fissure. Les résultats obtenus montrent qu'aucune décohésion spontanée n'aurait lieu pour les joints de grains étudiés dans cette étude ($\Sigma3(111) < 110 >$ et $\Sigma5(210)[100]$). En effet, les taux de restitution d'énergie des deux joints de grains sont positifs (respectivement 1,53 $J.m^{-2}$ et 0,55 $J.m^{-2}$).

Avec la méthodologie utilisée par Colombeau et al. [35], on peut ainsi obtenir l'énergie nécessaire pour la rupture en présence de métal liquide. Il faut aussi calculer l'énergie pour émettre une dislocation du fond de fissure pour pouvoir comparer les deux. Le taux de restitution critique la plus faible est celui qui est favorisé pour le mode de rupture. Si c'est une émission de dislocation, c'est une rupture ductile. Si c'est celui de rupture, il y a présence d'une rupture fragile.

Ces modélisations par calculs énergétiques permettent uniquement de capturer les configurations initiales et finales des simulations. D'autres simulations sont utilisées pour modéliser les étapes intermédiaires. On peut par exemple utiliser la dynamique moléculaire.

1.3.2 Dynamique moléculaire

1.3.2.1 Méthode

Les simulations en dynamique moléculaire permettent d'intégrer les équations du mouvement pour chaque atome et d'obtenir ainsi des configurations intermédiaires au cours du temps. L'algorithme utilisé pour faire cela est celui de Verlet [36] présent dans LAMMPS [112].

1.3.2.2 Exemples appliqués à la FML

La FML a aussi déjà été étudiée par dynamique moléculaire, principalement dans le cas du couple aluminium/gallium [37][38][39][40][41].

Zhang et al. [40] ont effectué des simulations d'essais de traction en DFT de cristaux d'aluminium au contact de gallium liquide. Leurs résultats montraient que des lacunes se formaient dans les joints de grain à cause du gallium, ce qui engendrait des concentrations de contraintes importantes à ces endroits. Ces concentrations de contraintes importantes provoquent une rupture au joint de grains. En plus de la création de lacunes due au gallium, Nam et al. [38] ont montré que le gallium liquide au joint de grains d'aluminium permet de faciliter la création de dislocation à l'interface solide/liquide

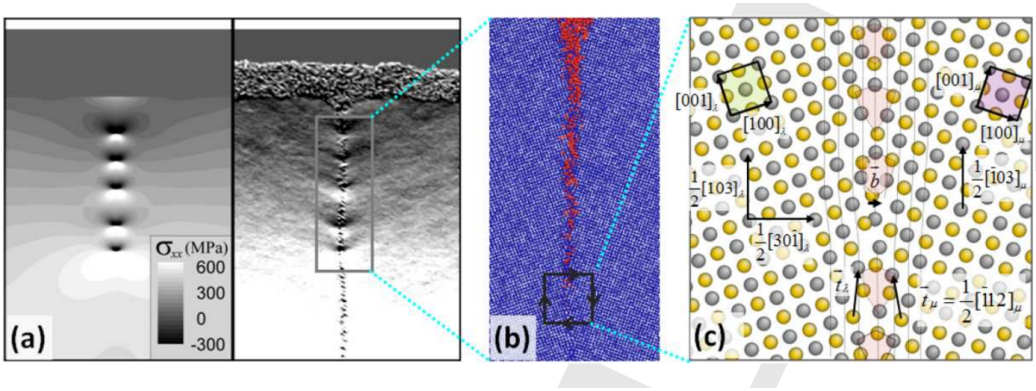

FIGURE 1.12 – a) Comparaison de la dynamique moléculaire (à droite) avec les champs de contrainte tiré de l'élasticité linéaire (à gauche). b) Zoom sur la pénétration du gallium dans le joint de grain $\Sigma5(310) < 100 >$ d'un bicristal d'aluminium (Al en bleu et Ga en rouge). c) Vue agrandie du joint de grain (tiré de [37])

en fond de fissure. Ces simulations ont été effectuées en utilisant de la dynamique moléculaire à l'aide d'un potentiel inter-atomique EAM modélisant les interactions entre l'aluminium et le gallium.

Ce type de simulation semble être cohérent avec le modèle de Lynch avec une émission de dislocation facilitée par la présence de métal liquide en fond de fissure. De plus, le modèle de mouillage au joint de grain est également validé puisque le gallium liquide se propage dans le joint par capillarité [37]. On peut remarquer sur la Figure 1.12 que la diffusion du gallium au joint de grains d'aluminium est différente des résultats expérimentaux avec plusieurs ordres de grandeur de différence pour les vitesses. Bien que ces simulations semblent bien reproduire certains modèles, cela ne marche que pour une orientation et pas pour le cas général.

À l'inverse, le modèle de dissolution pour le couple Al/Ga n'est pas validé par les simulations puisque la concentration d'aluminium présent dans le gallium liquide n'influence pas la FML [42].

L'avantage de cette méthode est que les simulations peuvent être faites sur des tailles de cristaux beaucoup plus importantes que pour les calculs précédents en ab-initio. De plus, pour certains couples (comme le couple Al/Ga), les mécanismes mis en œuvre sont modélisables simplement avec de la dynamique moléculaire. En effet, les interactions inter-atomiques présentes sont uniquement des interactions atomiques et non pas au niveau des interactions électroniques.

Ces travaux permettent de se rendre compte que la dynamique moléculaire permet de bien reproduire des résultats de diffusion aux joints de grains. Ces mécanismes semblent ceux permettant de

fragiliser l'aluminium par du gallium liquide. Cependant, rien ne semble indiquer que c'est un mécanisme présent pour le couple cuivre/mercure qui sera mis à l'étude dans le cadre de cette thèse. Nous allons donc essayer d'utiliser une méthodologie qui permet de reproduire les interactions à un niveau électronique (comme celles vu pour le cuivre/bismuth par exemple) tout en ayant les étapes intermédiaires des mécanismes de fragilisation. Pour cela, un nouveau cadre de simulation est proposé pour l'étude de la FML. Ce cadre est le cadre QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) présenté dans la partie suivante.

1.3.3 QM/MM

Le QM/MM est un cadre de calcul développé pour bénéficier des avantages des calculs ab-initio ainsi que de la dynamique moléculaire. En effet, les potentiels interatomiques ont une précision moindre par rapport aux calculs ab-initio. Cependant, ils permettent des calculs sur des cellules plus grande et sur une échelle de temps plus importante. Le QM/MM est un cadre de calcul multi-échelle qui a d'abord été développé pour la chimie par Warshel et Levitt [43]. Le développement de cette méthode leur a valu le prix Nobel de chimie en 2013 pour "le développement de modèles multi-échelle pour des systèmes chimiques complexes". Le QM/MM est ensuite une méthode utilisée principalement pour des applications en chimie ou en biologie [44].

Les points importants à traiter avant d'utiliser le QM/MM sont les suivants [45] :

— Quelles parties du système seront modélisées avec la partie QM ?

— Comment seront traitées les interactions entre QM et MM ?

Pour un système présentant un défaut, à cause des interactions à longues distances, même les atomes loin de ce défaut peuvent ressentir les perturbations liées à ce défaut. Cet effet est particulièrement marqué pour un champ de contraintes divergent comme pour une dislocation ou proche d'un fond de fissure [46]. Les potentiels interatomiques ne permettent pas nécessairement de décrire comme il faut cet état de contrainte. L'effet inverse est vrai aussi. Ce défaut peut être impacté par des effets à longue distance. De même, les potentiels interatomiques ne prennent pas en compte les interactions électrostatiques (Coulomb) ni les réactions chimiques qui peuvent elles aussi être affectées par des champs à longues distances. Pour ce type d'interactions, il vaut mieux utiliser la mécanique quantique plutôt que la mécanique classique des potentiels interatomiques [46]. Le désavantage des potentiels classiques est que l'on peut uniquement les utiliser pour des interactions proches de l'équi-

libre [47]. Lors d'un grand changement de géométrie ou d'un changement important des configurations électroniques impliquées, ce n'est plus suffisant.

Les parties du système qui sont modélisées en QM/MM sont donc les défauts qui ne peuvent être décrits correctement par les potentiels interatomiques ou les interactions chimiques avec des transferts de charges.

Pour modéliser les interactions entre QM et MM, différentes méthodes existent :

— en force : c'est une des premières méthodes développées [48]. C'est la première fois que la méthodologie QM/MM est appliquée à la physique du solide en voulant étudier la barrière de piégeage de la maille pour une fissure de plan (111) dans du silicium. Dans cette étude, la zone QM contient 120 atomes et la zone MM 324. La méthode fonctionne de la façon suivante : les forces de chaque atome d'une zone appelée "zone buffer" sont calculées avec la partie QM et la partie MM. Ensuite dans cette zone buffer, les forces sont interpolées linéairement telles que : $\overrightarrow{F} = \lambda\overrightarrow{F_{QM}} + (1-\lambda)\overrightarrow{F_{MM}}$ comme on peut le voir sur la Figure 1.13.

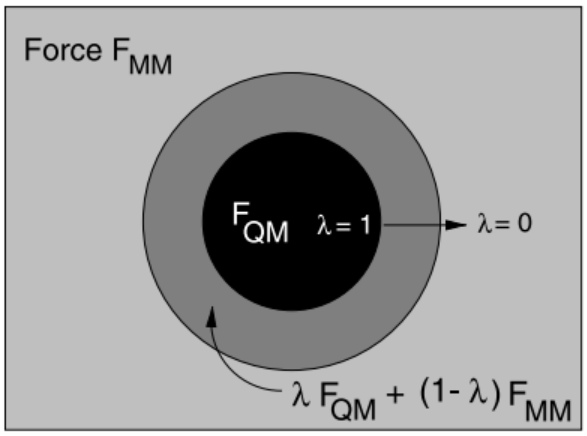

FIGURE 1.13 – Schéma de l'approche QM/MM en forces

— en énergie : dans cette méthodologie, la zone buffer n'est pas utilisée. On écrit l'énergie totale sous la forme $E_{tot} = E_{MM}^{MM} + E_{QM}^{QM} + E_{interaction}^{QM+MM}$. Dans cette équation, les indices indiquent la zone sur laquelle l'énergie est calculée et l'exposant la méthode de calcul utilisée. Pour calculer l'énergie dans la zone QM, une couche de passivation est appliquée autour de la zone de calcul (représentée par des H sur la Figure 1.14). Cela permet d'obtenir une énergie correcte pour la zone étudiée. Avec cette méthode, il n'y a pas d'énergie due à des effets de surface. Cependant,

un problème est posé par cette couche de passivation. Les atomes ajoutés génèrent des forces qui se retrouvent ensuite à l'interface des zones QM et MM étudiées. Ces forces supplémentaires n'ont pas une origine physique et peuvent interférer avec l'étude.

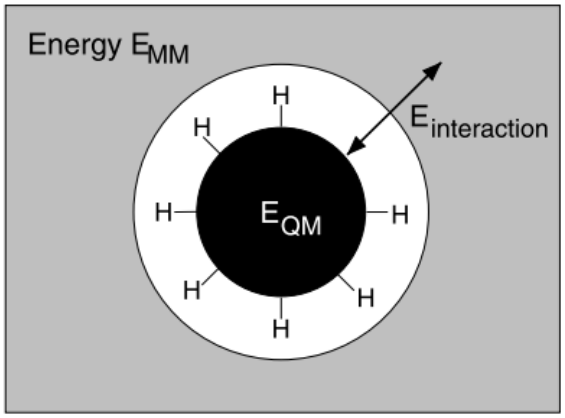

FIGURE 1.14 – Schéma de l'approche QM/MM en énergie

1.3.4 Stratégie de modélisation du couple cuivre/mercure

Afin de modéliser la FML présentée pour le couple cuivre/mercure, le choix s'est porté sur une modélisation en QM/MM. En effet, une étude préliminaire des interactions cuivre-mercure a été faite. Cette étude a montré que des phénomènes de transfert de charges étaient présents à l'interface entre le liquide et la surface de cuivre (111). Pour observer cela, la surface de cuivre (111) avec la présence de mercure liquide a été modélisée en DFT. On peut voir le résultat sur la Figure 1.15. Sur cette figure, on peut remarquer que sur la couche d'atomes de mercure adsorbée sur la surface de cuivre, il y a une différence de charges. Cette différence est également présente pour la première couche d'atomes de cuivre de la surface au contact du mercure liquide. Ce phénomène ne peut pas être reproduit par les potentiels interatomiques comme abordé précédemment. De plus, le fond de fissure étant un défaut avec un champ de contrainte divergent (en 1/r), ça en fait un candidat pour une modélisation QM/MM comme présenté par Bernstein et al. [46].

Puisque les forces jouent un rôle important pour la rupture et l'émission de dislocations (les phénomènes étudiés par cette thèse), une approche QM/MM en forces sera utilisée. En effet, l'approche en énergie, avec sa couche de passivation, risque de perturber les forces engendrant la plasticité et la rupture des matériaux étudiés. Afin de modéliser le fond de fissure de manière à y insérer du métal

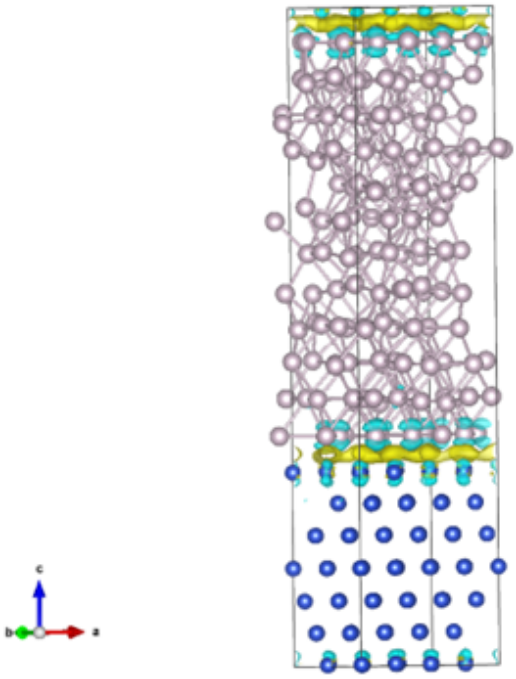

FIGURE 1.15 – Différence de densité de charge d'une interface Cu(111)-Hg [49]

liquide, la méthodologie présentée en Figure 1.16 sera utilisée.

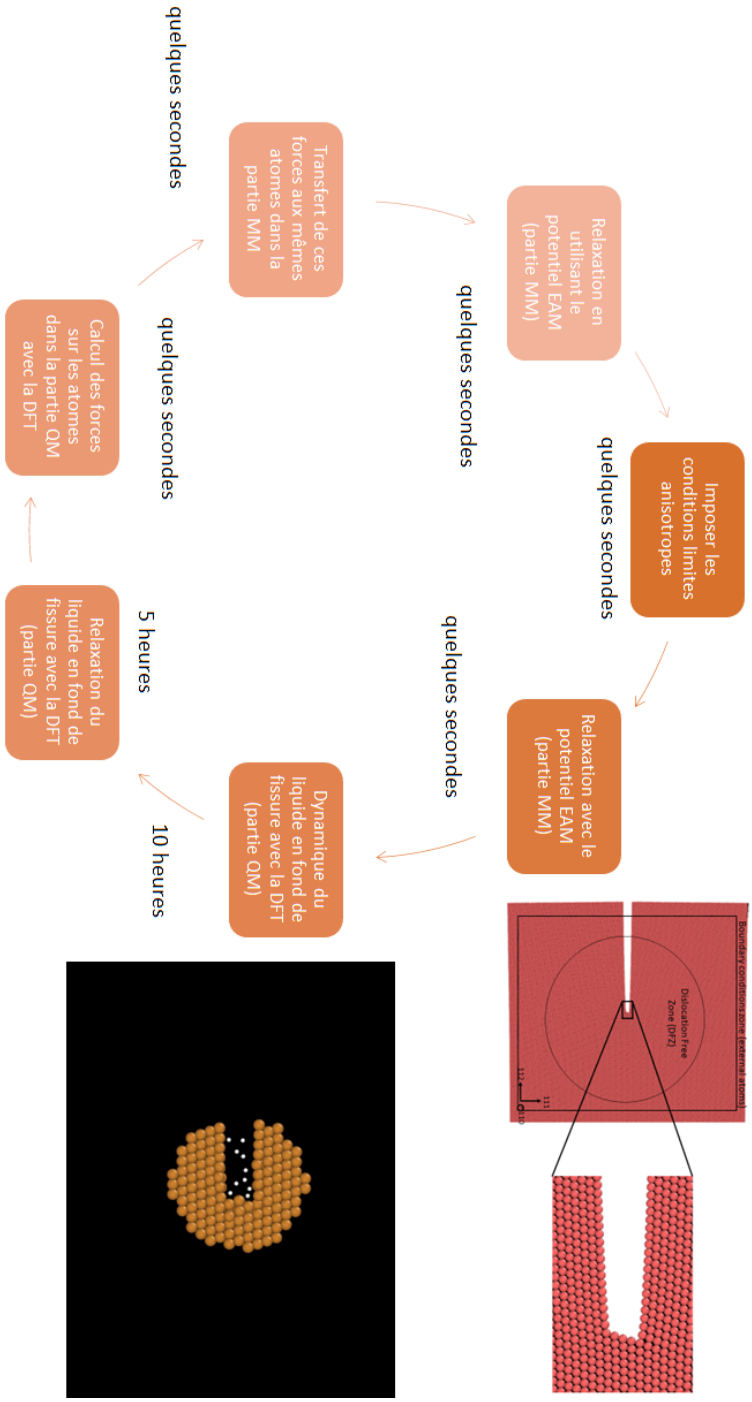

FIGURE 1.16 – Processus QM/MM adapté pour l'étude de l'effet du liquide en fond de fissure

Chapitre 2

Développement et validation d'un potentiel EAM (Embedded Atom Method) pour les laitons-α

Contenu

2.1 Les potentiels EAM 32
2.1.1 Origine et Définition 32
2.1.1.1 Les potentiels interatomiques 32
2.1.1.2 Les potentials EAM 34
2.1.2 Fonctionnelles EAM utilisées 37
2.2 Méthodologies de développement du potentiel EAM 40
2.2.1 Choix de la méthodologie de développement 40
2.2.2 Calculs ab-initio 43
2.2.2.1 Éléments purs 43
2.2.2.2 Alliage Cu_3Zn 45
2.2.3 Développement du potentiel 48
2.2.3.1 Les méthodologies de développement 48
2.2.3.2 Algorithme de minimisation 50
2.2.3.3 Développement par réseau de neurones 55
2.2.4 Conclusion 59
2.3 Validation du potentiel 62
2.3.1 Étude du potentiel pour le cuivre 62
2.3.1.1 Comparaison avec d'autres potentiels 62
2.3.1.2 Courbe de dispersion des phonons 63
2.3.2 Étude du potentiel pour les laitons-α 65
2.3.2.1 Cohésion de la solution solide 65
2.3.2.2 Les anisotropies de l'alliage 67

2.1 Les potentiels EAM

2.1.1 Origine et Définition

2.1.1.1 Les potentiels interatomiques

Les simulations atomistiques sont des outils puissants pour modéliser des problèmes aux petites échelles (nanométriques). Ces simulations sont permises grâce aux potentiels interatomiques qui décrivent les interactions entre les atomes modélisés dans la simulation. Ces potentiels permettent la définition des énergies et des forces présentes dans la modélisation. Pour modéliser les interactions entre atomes, le plus précis est d'utiliser les approches ab-initio. Cependant, ces approches sont limitées en nombre d'atomes (quelques milliers) ainsi que sur des temps courts. Cette limitation en temps et en espace peut être contournée en utilisant les potentiels interatomiques. En effet, la complexité des calculs ab-initio tient dans les interactions des couches électroniques capturées. Les potentiels interatomiques ne calculent pas explicitement ces interactions mais on peut essayer de les prendre en compte pour les affiner. En effet, les atomes sont traités comme des particules classiques plutôt que d'un point de vue quantique, qui est utilisé pour les approches ab-initio. Les potentiels interatomiques sont beaucoup moins coûteux et peuvent modéliser plus d'atomes que les calculs ab-initio. Les potentiels interatomiques sont très utilisés dans le domaines des matériaux et de la physique de la matière condensée. Ces potentiels permettent en effet de modéliser des interactions longues distances et peuvent reproduire des données expérimentales à l'échelle atomique. Cela permet de pouvoir obtenir des propriétés inaccessibles aux calculs ab-initio comme les fautes d'empilement dans certains cfc lorsque la distance de dissociation de la dislocation est trop élevée (comme pour le cuivre par exemple).

Dans un potentiel interatomique, l'énergie potentielle est définie dépendante aux coordonnées des atomes et la distance des uns par rapport aux autres. On peut la définir comme Tadmor and Miller [50] :

$$E_{pot} = E(\overrightarrow{r^1}, \overrightarrow{r^2}, ..., \overrightarrow{r^N}) \tag{2.1}$$

Cette énergie a des invariances de translations et de rotations. En effet, si tous les atomes sont décalés de la même quantité ou si une rotation est faite de tous les atomes en même temps, l'énergie ne change pas puisque les distances entre les atomes restent identiques. De même, l'énergie potentielle

est invariante par parité. On obtient donc une énergie dépendante uniquement de la distance entre les atomes :

$$E(\overrightarrow{r^1}, \overrightarrow{r^2}, ..., \overrightarrow{r^N}) = E(\overrightarrow{r_{i_1 j_1}}, \overrightarrow{r_{i_2 j_2}}, ..., \overrightarrow{r_{i_N j_N}}) \tag{2.2}$$

Un autre point inhérent aux potentiels interatomiques est le rayon de coupure. Au delà de la distance correspondant à ce rayon de coupure, les interactions sont considérées comme nulles afin d'avoir des calculs plus rapides.

L'énergie totale du système avec un potentiel interatomique est définie comme étant la somme de chaque atome individuellement, des interactions de paires ainsi que des interactions à plusieurs corps. Dans l'équation suivante, l'énergie est définie pour N atomes [50][51][52] :

$$E_{pot} = E_0 + \sum_{i=1}^{N} E_1 + \sum_{i,j;i<j}^{N} E_2(\overrightarrow{r_{ij}}) + \sum_{i,j,k;i<j<k}^{N} E_3(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{r_{ik}}, \overrightarrow{r_{jk}}) + ... \tag{2.3}$$

Dans l'équation 2.3, chaque terme correspond aux interactions à M corps avec M l'indice de la fonction énergie. Les potentiels interatomiques prennent en compte différentes façons de comptabiliser ces termes dans l'énergie. Ils se présentent sous de nombreuses formes. Le plus simple est le potentiel de Lennard-Jones [53], dans lequel les interactions sont uniquement des interactions de paires avec un terme d'attraction et un terme de répulsion. Ce potentiel n'incorpore donc pas les effets multi-corps et l'énergie s'exprime : $E_2(r) = \frac{\alpha}{r_{ij}^{12}} - \frac{\beta}{r_{ij}^{6}}$. Un autre potentiel de paires fréquemment utilisé est le potentiel de Morse [54]. Avec ce potentiel, l'énergie s'exprime comme suit : $E_2(r) = \alpha[(1 - e^{r_{ij}/\sigma})^2 - 1]$. Ce potentiel a été développé à l'origine pour tenir compte de l'anharmonicité venant de la mécanique quantique [54]. Ces potentiels de paires reproduisent bien les métaux ayant des électrons de valence dans les couches s et p [50]. Cependant, pour les métaux ayant des électrons de valence dans la bande d, ce n'est pas suffisant à condition que les bandes d ne soient pas remplies. En effet, les interactions de paires peuvent suffire pour des études limitées aux alentour proche de l'équilibre pour les métaux avec une bande d remplie (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) [50]. Pour modéliser correctement l'ensemble des métaux , il faut donc prendre en compte l'énergie dues aux interactions à plus de deux corps [50].

D'autres potentiels intègrent les effets à plus de deux corps comme les potentiels EAM [55][56], MEAM [57] ou Finnis-Sinclair [58]. Ces trois potentiels partent de la même base pour calculer l'énergie : une interaction de paires ainsi qu'un terme prenant en compte les interactions à plusieurs corps. Cette interaction multi-corps dépend de l'environnement ρ de l'atome i. Cela s'exprime :

$$E = \sum_i U_i(\rho_i) + \sum_{i,j;i<j} \phi_{ij}(r_{ij}) \tag{2.4}$$

avec U le terme énergétique dépendant de l'environnement et ϕ l'interaction de paires.

Les potentiels Finnis-Sinclair sont développés en partant de l'approximation du Tight Binding. Le Tight Binding est une approche entre les calculs DFT (ab-initio) et les potentiels interatomiques. C'est une approche qui considère encore les orbitales électroniques et des fonctions d'ondes [50]. L'approche Tight-Binding est en deux étapes. Tout d'abord la structure électronique est obtenue. Cela permet ensuite, en utilisant le théorème d'Hellmann-Feynman [59][60], d'obtenir les forces s'appliquant sur les atomes pour mettre à jour le système. On a donc ici une approche intermédiaire entre les calculs ab-initio et les potentiels interatomiques. Les potentiels EAM sont décrits plus en détail dans la partie 2.1.1.2, mais une description succinte est faite ici. L'énergie telle que décrite par un potentiel EAM est composée d'un terme d'interaction de paire ainsi que d'une partie d'énergie d'encastrement. Cette seconde partie vient de l'énergie gagnée en insérant un atome dans un nuage électronique d'une certaine densité. Cette densité est la superposition linéaire des densités dues aux atomes voisins. Les potentiels MEAM sont basés sur le même principe que les potentiels EAM. Un ajout est fait cependant. Au lieu de considérer la densité électronique en un point comme la superposition des densités dues aux atomes voisins, un terme perturbatif est ajouté. Cela permet de mieux rendre compte des effets angulaires avec un terme d'écrantage dans la fonction d'encastrement.

Contrairement aux autres potentiels présentés, le potentiel EAM est conçu afin de bien reproduire l'équation d'état UBER (Universal Binding Energy Relation) [61]. Cette équation permet de capturer les propriétés cohésives des métaux. Ainsi, c'est le plus efficace pour les systèmes éloignés de l'équilibre et il peut donner une description précise des propriétés de volume et des défauts. Il reproduit aussi bien les métaux de transition en cfc et cc et de façon plus limitée les hcp. Ainsi, le potentiel interatomique EAM a été choisi afin de simuler des laitons-α en cfc en dynamique moléculaire.

2.1.1.2 Les potentials EAM

Les potentiels EAM (Embedded Atom Method) trouvent leur origine dans les travaux de Nørskov et Lang [62]. Ils introduisirent le concept d'énergie "d'encastrement" qui serait dépendante de la densité électronique dans laquelle un atome serait inséré. Cela a ensuite été repris par Daw et Baskes [55][56]

pour développer leur premier potentiel EAM. Dans cette méthodologie, chaque atome induit un nuage électronique autour de lui. Ce nuage électronique dépend du type d'élément considéré et va changer d'un atome à l'autre. Cependant, il ne dépend pas de l'environnement de l'atome en question. Chaque atome est aussi vu comme une impureté à insérer dans ce nuage. L'énergie "d'encastrement" est l'énergie gagnée par le cristal en insérant cette impureté dans le nuage électronique formé par l'ensemble des atomes du cristal. Ce terme prend en compte des interactions multi-corps à l'intérieur d'un cristal par un terme de champ moyen. L'énergie d'encastrement est négative tout le long de son domaine de définition. L'énergie du cristal est également composée d'interactions de paires. Les interactions de paires permettent de tenir compte du cœur répulsif des atomes avec une partie positive à courte distance. Il y a également un minimum négatif qui permet de définir un comportement cohésif à une distance d'équilibre. Au delà de ce minimum, l'interaction de paires reste négative afin de modéliser une attraction à longue distance, avec cependant une convergence vers 0 à l'infini. L'énergie totale du cristal est donc la somme de l'énergie gagnée pour insérer chaque atome dans un nuage composé de tous les autres atomes ainsi que des interactions de paires. Cette énergie s'écrit donc :

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{(i,j),i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \tag{2.5}$$

avec $\phi_{ij}(r_{ij})$ la fonction d'interaction de paires décrivant l'énergie entre deux atomes i et j à une distance r_{ij}, $F_i(\rho_i)$ la fonction d'encastrement de l'atome i avec une densité électronique ρ au site atomique i due aux nuages électroniques générés par chaque atome dans le cristal. Cette fonction de densité électronique est la superposition des contributions de chaque atome dans son voisinage. Ce voisinage est compris à l'intérieur d'une sphère d'interaction maximale. Le rayon de cette sphère dépend des éléments modélisés ainsi que de la méthodologie de développement de ces derniers.

La fonction du nuage électronique est la superposition de fonctions de densité électronique qui s'exprime :

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}) \tag{2.6}$$

Ici $f_j(r_{ij})$ est la densité électronique induite par un atome j à une distance r_{ij} du site i. D'après Daw et Baskes [55][56], cette fonction f, va dépendre du type d'atome j contribuant au nuage électronique, mais pas du type de l'atome i qui ressent ce nuage. Pour un élément pur, il y aura donc trois fonctions

pour décrire l'énergie en EAM. Pour un alliage, il faudra ajouter des fonctions croisées d'interactions de paires pour chaque type d'interactions entre deux éléments différents. De plus, chaque élément aura sa propre fonction de densité électronique ainsi que sa fonction d'énergie d'encastrement.

Ces différentes fonctions ne sont pas uniques. En effet, suivant Johnson [63], l'énergie est constante par une transformation pour le potentiel EAM. Cette transformation est :

$$\begin{cases} G_i(\rho_i) = F_i(\rho_i) + c\rho \\ \psi_{ij}(r_{ij}) = \phi_{ij}(r_{ij}) - 2cf(r_{ij}) \end{cases} \tag{2.7}$$

Avec c une constante arbitraire. Du fait de cette invariance du potentiel EAM, différentes formes pour chaque fonction existent. En effet, les premiers à développer des potentiels EAM ont utilisé des interactions de paires sous la forme d'interactions de Coulomb (interactions entre deux particules chargées) [56][57][64][65] :

$$\phi_{ij} = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{r_{ij}} \tag{2.8}$$

.

Plus tardivement, les formes choisies sont des fonctions de Morse [63][66][67] ou des différences de fonctions de Morse [68][69] (forme en exponentielle décroissante) :

$$\phi_{ij} = \phi_e exp(-\gamma(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)) \tag{2.9}$$

.

Malgré ces différentes formes, les transformations présentées en 2.7 permettent de s'assurer de l'invariance de ces fonctions par ces transformations. Cette invariance induit également des conditions pour la fonction d'interaction croisée entre deux éléments différents pour le potentiel EAM d'un alliage. Les relations d'invariance 2.7 donne pour la fonction croisée [63] :

$$\phi_{a,b}(r) = \frac{1}{2}[\frac{f_b(r)}{f_a(r)}\phi_{a,a}(r) + \frac{f_a(r)}{f_b(r)}\phi_{b,b}(r)] \tag{2.10}$$

Cependant, cette contrainte est très forte et peut engendrer des erreurs dans la représentation des alliages. En effet, le fait d'avoir un terme croisé qui dépend uniquement des potentiels des éléments purs

ne permet pas de flexibilité sur les phases se formant dans l'alliage. Ainsi, d'autres formes de fonctions croisées ont été développées. Ces fonctions croisées utilisées sont des moyennes des interactions de paires. Ce sont des moyennes arithmétiques [70][71] ou géométriques [37][56][64][72].Une autre façon de procéder est d'utiliser la forme proposée par Gola et Pastewka [73] qui permet d'ajuster les paramètres précédant les fonctions d'interactions de paires :

$$\phi_{a,b}(r) = \alpha_a \phi_{a,a}(r) + \alpha_b \phi_{b,b}(r) \tag{2.11}$$

Les paramètres α_a et α_b permettent une plus grande flexibilité sur l'alliage et permettent de prendre en compte une phase précise de l'alliage dans le développement du potentiel. Par exemple, Gola et Pastewka [73] l'ont utilisé pour développer un terme croisé pour un potentiel mélangeant le cuivre et l'or en ajustant ces deux paramètres sur la phase L_{12} qui est l'état fondamental de l'alliage Cu_3Au. Dans notre cas la phase Cu_3Zn se formant à 25% est ordonnée en cfc (l'ordre exact est déterminé plus tard). Le reste des alliages de laitons-α est une solution solide aléatoire. Une phase ordonnée est plus simple à utiliser afin de bien reproduire les laitons-α et obtenir les paramètres de la fonction croisée.

Sur les premiers potentiels développés [55][56][65], les trois fonctions (d'encastrement, de densité électronique et d'interaction de paires) sont des fonctions basées sur des splines. Plus tard [66][69][74] les fonctions ont pris des formes fonctionnelles dans lesquelles un ensemble de paramètres permet de définir les trois fonctions. Ce jeu de paramètres est obtenu en ajustant les fonctions pour reproduire un ensemble de caractéristiques physiques de l'élément considéré.

2.1.2 Fonctionnelles EAM utilisées

La forme fonctionnelle utilisées dans le cadre de cette thèse est la forme développée par Wadley et Zhou [69]. Cette forme normalise les potentiels EAM afin de pouvoir étudier des alliages de façon homogène. En effet, en raison de l'utilisation des différents potentiels utilisés dans des simulations discrètes, il faut un rayon de coupure au delà duquel les interactions entre atomes sont mises à zéro. Ce rayon de coupure dépend du potentiel et de l'élément considéré. Cela ne pose aucun problème pour des éléments purs mais lorsque l'on considère un alliage, il peut y avoir une différence de rayon de coupure entre les différents éléments. Cela peut occasionner des cas dans lesquels une espèce ressent des interactions à des distances supérieures à d'autres espèces et engendrer des résultats de simulation

aberrants. Par exemple, pour un alliage binaire, si un atome de type A ressent l'énergie d'un atome de type B alors que l'inverse n'est pas vrai à cause du rayon de coupure différent, l'énergie du cristal peut ne pas être continue. Pour palier à ce problème, le rayon de coupure est intégré au processus de développement du potentiel à travers différents paramètres. Ce processus n'est pas un processus standard. En effet, usuellement, le rayon de coupure est fixé lors du développement du potentiel. Pour la forme fonctionnelle de Wadley et Zhou, le rayon de coupure dépend de paramètres (λ et κ) qui permettent d'uniformiser la normalisation à 0 de l'énergie des paires à l'infini. Cela permet ainsi d'éviter les problèmes de continuité soulevés précédemment.

Les trois fonctions ont les formes suivantes (avec t l'élément considéré) :

$$\phi_{t,t}(r) = \frac{A_t e^{-\alpha_t(\frac{r}{r_{t,e}} - 1)}}{1 + (\frac{r}{r_{t,e}} - \kappa_t)^{20}} - \frac{B_t e^{-\beta_t(\frac{r}{r_{t,e}} - 1)}}{1 + (\frac{r}{r_{t,e}} - \lambda_t)^{20}} \tag{2.12}$$

$$f_t(r) = \frac{f_{t,e} e^{-\beta_t(\frac{r}{r_{t,e}} - 1)}}{1 + (\frac{r}{r_{t,e}} - \lambda_t)^{20}} \tag{2.13}$$

$$F_t(\rho) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{3} F_{t,nl}(\frac{\rho}{\rho_n} - 1)^l \text{ pour } \rho < \rho_n \text{ avec } \rho_n = 0,85\rho_{t,e} \\ \sum_{l=0}^{3} F_{t,l}(\frac{\rho}{\rho_0} - 1)^l \text{ pour } \rho_n \leq \rho < \rho_0 \text{ avec } \rho_0 = 1,15\rho_{t,e} \\ F_{t,e}[1 - ln(\frac{\rho}{\rho_{t,e}})^{\eta_t}](\frac{\rho}{\rho_{t,e}})^{\eta_t} \text{ pour } \rho_0 \leq \rho \end{cases} \tag{2.14}$$

Dans les équations précédentes, les paramètres pilotant le rayon de coupure sont κ_t et λ_t. La fonction d'interaction de paires est ici un potentiel de Morse modifié [54]. Le potentiel de Morse permet de bien représenter les métaux en cfc [75]. De plus, il a plus de paramètres libres que le potentiel de Lennard-Jones, qui est une autre forme de potentiel couramment utilisée pour les interactions de paires dans le potentiel EAM. Le potentiel de Morse est modifié avec un terme d'attraction à longue portée et un terme de répulsion à courte portée afin de représenter au mieux les interactions des éléments considérés. La fonction de densité électronique est réutilisée à partir du terme de la fonction d'interaction de paire à longue portée. En effet, une fonction de Morse, avec son exponentielle décroissante, décrit bien une densité électronique. Dans ces fonctions, A_t, α_t, B_t, β_t, κ_t, λ_t, $F_{t,nl}$, $F_{t,l}$, $F_{t,e}$ et η_t sont des paramètres ajustables pour chacun des éléments du potentiel. La constante r_e^t est

la plus petite distance entre deux atomes à l'équilibre pour chaque élément (la distance à la première couche de voisins). C'est le minimum de la courbe d'énergie totale. $f_{t,e}$ est le ratio entre l'énergie cohésive et une distance caractéristique atomique ($f_{t,e} = \dfrac{E_{t,c}}{\Omega_t^{1/3}}$ avec $E_{t,c}$ l'énergie cohésive de l'élément t, Ω_t le volume atomique à l'équilibre de l'élément considéré) et $\rho_{t,e}$ est la densité électronique à l'équilibre.

La fonction d'encastrement est définie suivant la relation Universal Binding-Energy Relation (UBER) telle qu'introduite par Banerjea et Smith [61] pour l'énergie associée aux hautes densités électronique (pour une distance interatomique inférieure à la distance d'équilibre). Selon Wadley et Zhou [69], prendre uniquement cette relation pour l'ensemble des densités donne une dérivée du module d'élasticité isostatique par rapport à la pression loin de la réalité. En effet, la relation UBER approche une valeur de 0 avec une pente infinie à $\rho = 0$, ce qui est physiquement impossible. Pour éviter ce problème, la fonction d'encastrement est ajustée à l'aide d'un un polynôme d'ordre 3 pour les densités proches de l'équilibre (pour $0,85\rho_{t,e} \leq \rho < 1,15\rho_{t,e}$). Un autre polynôme du même ordre est pris pour des faibles densités (pour des interactions à longue distance avec $\rho < 0,85\rho_{t,e}$). Cette fonction est donc un agrégat de trois fonctions définies par morceaux et pour qu'elle ait un sens physique, la continuité doit être assurée aux points de jonction. Cette continuité doit également être présente pour les dérivées première ainsi que seconde de cette fonction afin d'obtenir la continuité des constantes élastiques (dérivée seconde de l'énergie).

2.2 Méthodologies de développement du potentiel EAM

À notre connaissance, aucun potentiel EAM pour le zinc n'est disponible dans la littérature. C'est également le cas pour un potentiel EAM pour le cuivre basé sur des calculs ab-initio en DFT, à l'exception de potentiels développés pour des application spécifiques sans rapport avec le sujet étudié ici comme l'adsorption de cuivre sur une surface d'argent [76]. Cependant de nombreux potentiels développés sur des valeurs expérimentales pour le cuivre (paramètre de maille, énergie cohésive, constantes élastiques, spectre de phonon, énergie de formation d'une lacune, énergie de surface ou énergie de fusion) existent [68][69][72][77][78][79]

2.2.1 Choix de la méthodologie de développement

En fonction des propriétés étudiées par la simulation en utilisant le potentiel EAM, le développement va se concentrer sur différentes caractéristiques à bien ajuster. Étant intéressé par les propriétés mécaniques, les propriétés étant intéressantes pour développer ce potentiel sont le paramètre de maille, l'énergie cohésive, les anisotropies élastiques (constantes élastiques et module d'élasticité isostatique), l'énergie de formation d'une lacune, ainsi que la différence d'énergie entre cubique à face centrées et hexagonal compact et le paramètre de maille de l'hexagonal compact pour le cuivre. Ces deux dernières propriétés ont été choisies afin de bien reproduire les différentes énergies de faute d'empilement qui vont dépendre aussi bien du cubique à faces centrées que de l'hexagonal compact. On peut calculer l'énergie de faute d'empilement en utilisant l'approximation de paires [80] :

$$\gamma_{ISF} = \sum_{N=1}^{\infty} (3N-1)\psi_{3N-1} + 3N\psi_{3N} = 2\psi_2 + 3\psi_3 + 5\psi_5 + ... \tag{2.15}$$

avec ψ_N l'interaction de distorsion de paires. Cette énergie de distorsion vaut :

$$\begin{cases} \psi_2 = \phi_3' - 3\phi_3 + 6\phi_3'' - 3\phi_4 - 6\phi_5 + 6\phi_4' + 6\phi_5' \\ \psi_3 = -\phi_6 + 3\phi_6' \\ \psi_N = 0 \text{ si N>3} \end{cases} \tag{2.16}$$

Ici, ϕ_N est l'interaction de paire entre deux atomes dans leur N-ème sphère de coordination respective. Les $'$ dénotent une translation selon le vecteur $\frac{1}{6} < 112 >$. Les $''$ dénotent deux fois cette translation. Ces translations sont celles qui permettent de passer d'une configuration cfc en une confi-

guration hc. Cependant, ces propriétés ne sont pas ajustées pour le zinc car il est modélisé en cubique à face centrées dans ce potentiel.

Une fois que ces propriétés sont choisies, deux principaux moyens de les obtenir existent :

— Obtenir ces valeurs expérimentalement

— Obtenir ces valeurs par le calcul (théorique ou en ab-initio)

Le zinc a un état fondamental stable en hexagonal compact avec un ratio $\frac{c}{a}$ très supérieur au ratio idéal (1,86 au lieu de $\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,63$). Un problème se pose ici : il est impossible de modéliser en EAM un élément dont le ratio $\frac{c}{a}$ est supérieur au ratio idéal [81]. Il faut donc choisir entre les deux. Le point de vue adopté ici est le même que celui de Dickel et al. [81] : le zinc est modélisé avec un état fondamental en cubique à faces centrées. L'objectif de la mise au point de ce potentiel est donc de bien reproduire le comportement des alliages de laitons-α qui sont des alliages en solution solide en cubique à faces centrées [82]. Ainsi, le fait d'avoir du zinc qui possède un état fondamental en cubique à faces centrées ne pose pas de problème si on limite l'utilisation du potentiel pour une solution solide cfc CuZn qui présente expérimentalement jusqu'à 37% de zinc sur le diagramme de phase comme on peut le voir sur la Figure 2.1.

Phases	Structures
α	cfc
β	cc
β'	cc ordonné (B_2)
γ	température ambiante : orth entre 280° C et 550° C : cubique deux autres structures indéterminées
δ	cc
ϵ	hc
η	hc

TABLE 2.1 – Structures des phases du diagramme Cu-Zn

Cependant, pour obtenir les propriétés physiques sur lesquelles ajuster le potentiel la méthode expérimentale n'est pas envisageable. Il n'existe aucune valeur expérimentale des propriétés que l'on veut utiliser pour développer le potentiel pour le zinc avec un état fondamental en cubique à faces centrées. Ainsi les quantités physiques nécessaires seront obtenues par calcul ab-initio. Dans l'objectif de traiter le cuivre et le zinc de la même façon, le potentiel du cuivre sera alors lui aussi basé sur des

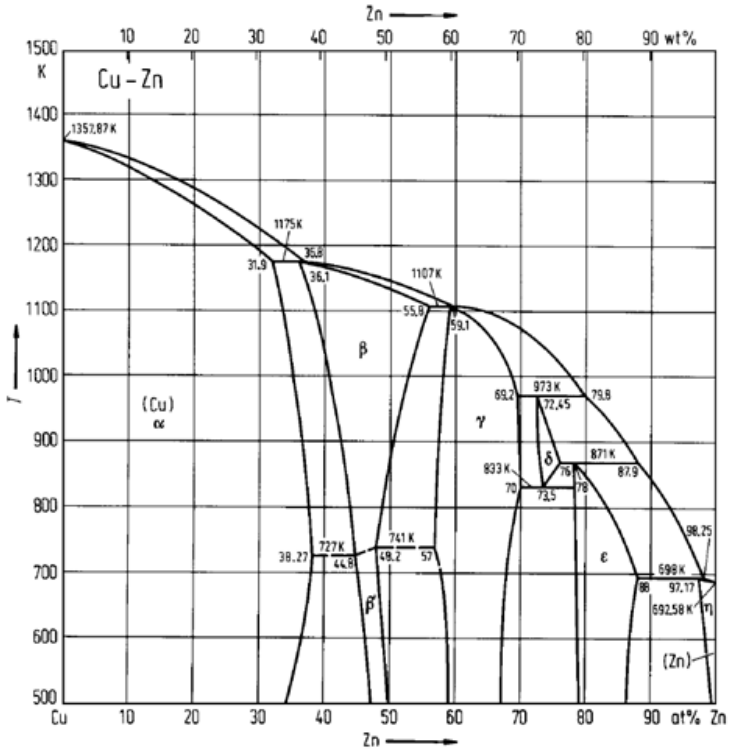

FIGURE 2.1 – Diagramme de phase des alliages de laitons CuZn [83]

calculs ab-initio. En effet, des potentiels EAM existent déjà pour le cuivre mais ils sont ajustés sur des données expérimentales. Il nous a donc paru nécessaire d'en développer un pour les laitons-α.

2.2.2 Calculs ab-initio

2.2.2.1 Éléments purs

Afin d'obtenir les grandeurs sur lesquelles développer le potentiel, des calculs DFT (Density-Functional Theory) ont été utilisés.

Les calculs ab-initio ont été effectué en utilisant le logiciel VASP (version 5.4) [84][85][86][87]. Pour le cuivre et le zinc (qui sont respectivement modélisé avec 11 et 12 électrons de valence), une approximation de type Perdew-Burke-Ernzerhof-Generalized-Gradient-Approximation (PBE-GGA) [88][89] pour les energies d'échange et de corrélation et un pseudo-potentiel Projector-Augmented-Wave (PAW) [90][91] ont été utilisés.

La première grandeur calculée est le paramètre de maille à l'équilibre du cuivre. Cette grandeur a été celle utilisée pour obtenir les paramètres convergés du calcul ab-initio. Tout d'abord la convergence de l'énergie de coupure a été effectuée. Le critère de convergence a été pris comme étant une variation inférieure à 10^{-4} eV sur trois itérations consécutives pour l'énergie de coupure et de 10^{-3} eV pour la convergence en K-points. Cette énergie de coupure a donc été fixée à 650 eV pour le cuivre. Pour le zinc, cette valeur est de 600 eV. Pour uniformiser les résultats, l'énergie de coupure a été prise comme 700 eV pour l'ensemble des calculs.

Le même processus a été répété pour les K-points dans l'espace réciproque. Une grille de Monkhorst-Pack [92] a été utilisée. Un échantillonnage de 15x15x15 K-points se révèle suffisant pour effectuer les calculs nécessaires au développement du potentiel.

Une fois les paramètres du schéma numérique des calculs DFT établis, l'ensemble des valeurs calculées, le paramètre de maille, l'énergie cohésive, les constantes élastiques anisotropes (C_{11}, C_{12}, C_{44}), le module d'élasticité isostatique, l'énergie de formation d'une lacune et de l'interstitiel, les énergies de surface (100), (110), (111), le paramètre de maille de l'hexagonal, ainsi que l'énergie cohésive sont calculés avec la DFT.

Les valeurs des constantes élastiques ont été calculées pour chaque élément. On peut remarquer qu'un C_{44} négatif est trouvé pour le zinc. Cela peut être expliqué par le fait que l'état fondamental du

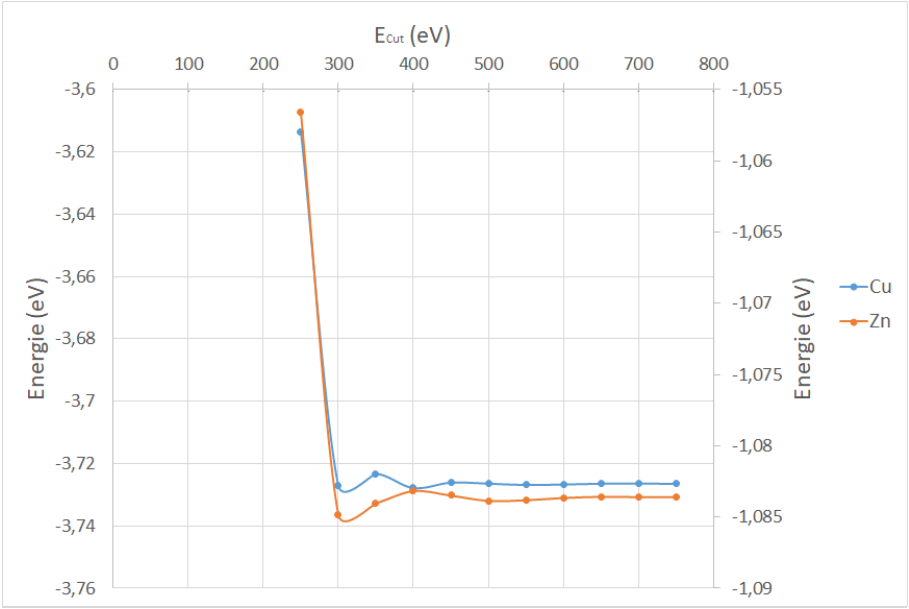

FIGURE 2.2 – Convergence en énergie de coupure pour les calculs DFT

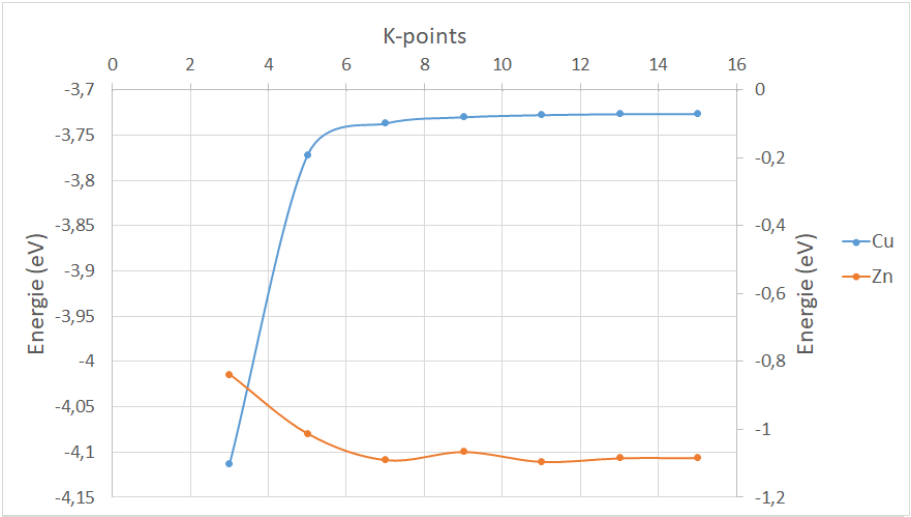

FIGURE 2.3 – Énergie cohésive du cuivre et du zinc en fonction du nombre de K-points

zinc est un réseau cristallin de structure hexagonale compacte tandis que les constantes élastiques sont calculées sur une maille en cubique à faces centrées (voir Table 2.2). Afin de développer un potentiel EAM pour le zinc basé sur une structure en cubique à faces centrées, cette valeur négative sera ignorée par l'algorithme d'ajustement utilisé pour le développement du potentiel. Les énergies de surface (100), (110), (111) ont été calculées en utilisant une cellule respectivement de 42, 24 et 24 atomes. Les trois couches les plus proches de la surface sont laissées libre de relaxer, tandis que celles internes au volume

Propriétés Physiques	Cuivre(DFT)	Cuivre (Exp) [68]	Zinc
Paramètre de maille (nm)	0,3635	0,3615	0,3935
Énergie cohésive (eV)	-3,729	-3,54	-1,087
C_{11} (GPa)	180,5	170,0	138
C_{12} (GPa)	119,7	122,5	82,9
C_{44} (GPa)	83,36	75,8	-3,36
Module d'élasticité isostatique (GPa)	140,0	138,3	101
Énergie de formation d'une lacune (eV)	1,216	1,27-1,28	0,602
Énergie de formation d'un interstitiel (eV)	3,67	2,8-4,2	1,50
Paramètre de maille hexagonal (nm)	0,2558	X	X
Différence d'énergie hcp-fcc (eV/atom)	0,010	X	X
Énergie de surface (100) ($J.m^{-2}$)	1,444	1,790	0,879
Énergie de surface (110) ($J.m^{-2}$)	1,536	1,790	0,730
Énergie de surface (111) ($J.m^{-2}$)	1,295	1,790	0,486

TABLE 2.2 – Ensemble des propriétés calculées par DFT-GGA pour le cuivre et le zinc

Cellule	Paramètre de maille (nm)	Cohesive Energy (eV)	Enthalpie de formation (meV/atom)
$D0_{23}$	0,3683	-3,1416	-73,5
$L1_2$	0,3684	-3,140	-71,5

TABLE 2.3 – Paramètre de maille, énergie cohésive et enthalpie de formation pour les laiton-α dans des cristaux en $D0_{23}$ et $L1_2$

sont fixées au paramètre de maille. Les K-points ont été modifiés en une grille de Monkhorst-Pack [92] de 15x15x1 avec la direction normale à la surface avec uniquement 1 point.

2.2.2.2 Alliage Cu_3Zn

La maille de laiton utilisée pour calculer ces différentes propriétés est une maille de laitons-α à 25% de zinc. Une étude de l'état fondamental de ce composé défini et son ordre à longue distance a été effectuée. En effet, dans la litérature, deux types d'ordre à grande distance sont présentées comme pouvant être l'état fondamental du laiton-α à 25% de zinc. Ces deux types d'ordre sont le $D0_{23}$ (Figure 2.5) et le $L1_2$ (Figure 2.4). Ces deux états fondamentaux ont été étudiés par Turchi et al. [93] dans une approximation de potentiel cohérent de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR-CPA) et par Müller et al. [94] dans une approximation de densité locale (LDA) en DFT. Les deux approches diffèrent sur l'état fondamental de l'alliage. Pour Müller et al., l'état fondamental est un ordre de type $D0_{23}$ tandis que dans l'étude de Turchi et al., on trouve l'état fondamental $L1_2$. La question de l'état fondamental a donc été revisitée ici dans l'approximation de DFT-GGA. Les paramètres de maille, l'énergie cohésive

et l'enthalpie de formation des cellules ordonnées en $D0_{23}$ et $L1_2$ ont été calculés. Pour le $L1_2$, une grille de 24x24x24 k-points a été utilisée tandis que pour le $D0_{23}$ c'est une grille de 24x24x6 qui a été utilisée afin d'avoir la même densité de k-points. Les résultats de ces calculs sont reportés en Table 2.3. La cellule utilisée pour la maille en $D0_{23}$ est une maille en $L1_2$ présentant une paroi d'antiphase toutes les deux mailles élémentaires comme on peut le voir sur la Figure 2.5. Le paramètre de maille et l'énergie cohésive respectif trouvés pour l'ordre de type $D0_{23}$ sont 0,3683 nm et -3,1416 eV/atom. Comme on peut le remarquer sur la Table 2.3, la maille en $D0_{23}$ présente une enthalpie de formation inférieure à celle de la maille en $L1_2$. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Müller et al. [94] dans l'approximation LDA. Avec ce niveau d'approximation, l'enthalpie de formation est trouvée à -88,1 meV/atom pour le $D0_{23}$ et à -87,4 meV/atom pour le $L1_2$. Il y a donc une différence de 0,7 meV/atom pour la LDA avec un état fondamental en $D0_{23}$ pour les laitons-α à 25% de zinc. Pour le GGA, la différence est de 1,6 meV/atom avec là aussi un état fondamental en $D0_{23}$. Ces résultats nous ont incité à prendre une cellule $D0_{23}$ en tant qu'objectif pour le développement du terme croisé pour le potentiel EAM afin d'obtenir les paramètres α_a et α_b dans l'équation 2.11.

Propriétés Physiques	$D0_{23}$	$L1_2$
Paramètre de maille (nm)	0,3683	0,3684
Énergie cohésive (eV/atom)	-3,1416	-3,1400
Enthalpie de formation (meV/atom)	-73,5	-71,5
C_{11} (GPa)	157 (157)	158
C_{12} (GPa)	116 (115)	120
C_{44} (GPa)	74,1 (74,8)	74,8
Module d'élasticité isostatique (GPa)	130	132

TABLE 2.4 – calculs DFT-GGA pour les laitons-α en phase ordonnée $D0_{23}$ et $L1_2$

La maille a été prise comme un $D0_{23}$ ordonné sur une cellule de base fcc avec 36 atomes (27 de cuivre et 9 de zinc) comme vu sur la Figure 2.5 avec une taille de 0,3683x0,3683x1,4732 nm^3. Les propriétés de la phase L_{12} ont été calculées en utilisant une cellule de taille 0,3684x0,3684x0,3684 nm^3. Puisque la cellule en $D0_{23}$ a une perte de symétrie dans la direction c, les constantes élastiques sont différentes dans cette direction. Les valeurs pour cette direction sont présentées entre parenthèses dans la Table 2.4.

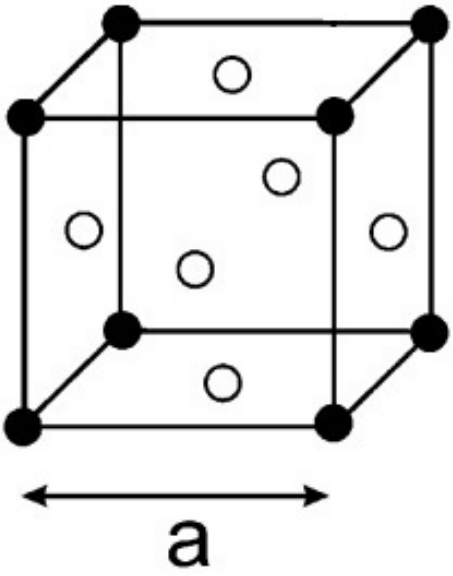

FIGURE 2.4 – Maille de $L1_2$

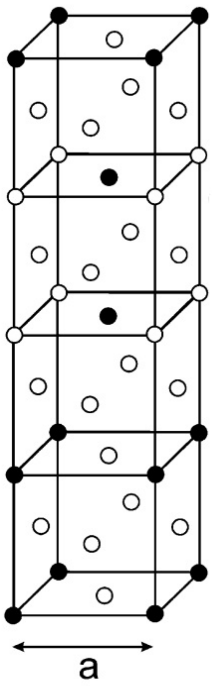

FIGURE 2.5 – Maille de $D0_{23}$

2.2.3 Développement du potentiel

2.2.3.1 Les méthodologies de développement

Il existe différentes procédures de développement de potentiel. Les plus utilisés sont la reproduction des forces [95][96], la reproduction des propriétés physiques [68][97] ou la reproduction des énergies [98][99].

La méthodologie basée sur la reproduction des forces se déroule comme suit :

— Un certain nombre de configurations sont produites en calculs ab-initio

— Les forces de chaque atome de ces configurations sont calculées grâce au théorème de Hellmann-Feynman [59][60] (voir Annexe **??**)

— Une fonction objectif (différence entre les forces en EAM et en ab-initio) est minimisée afin d'obtenir les paramètres des fonctions de l'EAM

La méthodologie basée sur la reproduction des énergies se déroule de la même façon que pour la reproduction des forces. Cependant, à la place des forces, ce sont les énergies de chaque atome qui sont utilisées.

La méthodologie basée sur le reproduction des propriétés physiques se déroule comme suit :

— Les propriétés voulues sont obtenues par calculs ab-initio ou de façon expérimentale

— Une fonction objectif (différence entre les propriétés en EAM et en ab-initio ou entre l'EAM et l'expérience) est minimisée afin d'obtenir les paramètres des fonctions de l'EAM

Les méthodologies de reproduction des énergies et forces sont très gourmandes en temps de calculs. En effet, de nombreuses configurations de l'élément doivent être calculées en ab-initio. À l'inverse, la méthode basée sur la reproduction des propriétés physiques est plus rapide puisque les seuls calculs ab-initio à calculer sont uniquement ceux des propriétés nécessaires.

Comme présenté dans la partie 2.1.1.2, différentes formulations existent. Ces formulations sont les suivantes :

— analytique (paramétrée)

— courbe libre (polynômes ou splines)

— mixte avec une partie analytique et une partie libre

Les potentiels avec des méthodes de développement basées sur la reproduction des forces ou des énergies sont en général développés avec des splines. C'est le cas des potentiels développés en Machine-

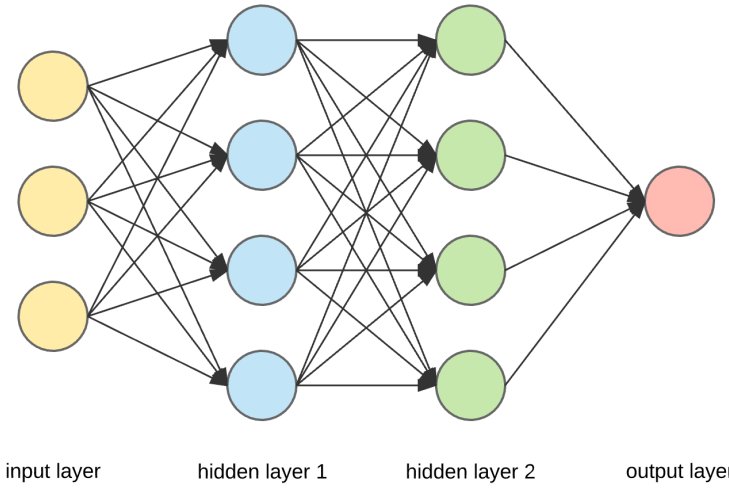

FIGURE 2.6 – Un réseau de neurones artificiel multicouche

Learning. Pour des approches avec une reproduction des propriétés physiques des éléments, des algorithmes de minimisation sont aussi utilisés. Afin d'obtenir les fonctions du potentiel, deux méthodes principales existent : l'utilisation d'un algorithme de minimisation comme celui de Nelder-Mead [100] ou de la méthode du gradient conjugué [101] pour obtenir les paramètres des fonctions (formulation analytique) ou un algorithme de réseau de neurones artificiels où les fonctions n'ont pas à être définies (formulation avec des courbes libres).

Le réseau de neurones artificiels est une méthode d'ajustement non-linéaire qui permet d'obtenir une fonction inconnue qui n'est pas définie [102]. Dans un réseau de neurones, chaque couche possède des nœuds ayant chacun un poids qui reçoivent des entrées de la couche précédente et renvoient des sorties à la couche suivante comme sur la Figure 2.6. La première couche est le set d'entrée et la dernière permet d'obtenir les paramètres de sortie.

Pour déterminer l'ensemble de paramètres au nombre de 34 dans la forme fonctionnelle choisie pour ce potentiel EAM, ces deux procédures ont été envisagées. La première est une procédure de recherche de minimum à l'aide d'un algorithme de minimisation avec une fonction cible afin d'obtenir les paramètres permettant de reproduire au mieux le comportement des éléments à reproduire. La seconde procédure est l'utilisation d'un algorithme de type réseau de neurones permettant d'obtenir ces mêmes paramètres.

2.2.3.2 Algorithme de minimisation

Pour la première procédure suivie, les étapes suivantes ont été effectuées :

— Tout d'abord, selon Wadley et al. [69], certains paramètres sont liés entre eux par des relations. Ces relations sont empiriques mais sont respectées par l'ensemble des potentiels qu'ils ont développé avec cette méthodologie. Ainsi, $\alpha = 1,875 * \beta$ et $\lambda = 2 * \kappa$ dans chacun de leurs potentiels développés. Ces relations ont été obtenues par Wadley et al. [69] après avoir testé de nombreuses relations impliquant les paramètres de l'interaction de paire (A, B, α, β, κ et λ). Ces relations étaient celles qui fonctionnaient le mieux pour l'ensemble des potentiels qu'ils ont développé. De même, F_1 est toujours nul dans leurs potentiels. Cette valeur peut venir du fait qu'un terme linéaire pourrait casser trop grandement la symétrie de la courbe proche de l'équilibre. Pour avoir les anisotropies grâce à la perte de la symétrie, un terme d'ordre 3 est préféré. Afin de faciliter le développement de notre propre potentiel, ces relations sont acceptées, même si comme on va le voir plus tard, ces relations ne sont pas nécessaires. Ces contraintes ont été implémentées dans l'algorithme.

— La fonction d'énergie d'encastrement est une fonction définie par morceaux. En imposant la continuité de cette fonction ainsi que la continuité de ses dérivées, on obtient des relations supplémentaires entre les paramètres :

$$\begin{cases} F_0 = F_e * (1 - \eta * ln(1,15)) * 1,15^{\eta} - F_2 * 0,0225 - F_3 * 0,003375 \\ 0,3 * F_2 = -F_e * \eta^2 * 1,15^{\eta-1} * ln(1,15) - 3 * F_3 * 1,15^2 \\ F_3 = \frac{F_e * \eta^2}{0,45} * 1,15^{\eta-2} * (ln(1,15) * (\frac{1,15}{0,15} - \eta + 1) - 1) \\ F_{n0} = F_0 + 0,0225 * F_2 - 0,003375 * F_3 \\ F_{n1} = 0,85 * (-0,3 * F_2 + 0,0675 * F_3) \\ F_{n2} = 0,7225 * (F_2 - 0,45 * F_3) \\ F_{n3} = F_{n0} + F_{n2} - F_{n1} \end{cases} \tag{2.17}$$

Ainsi, la fonction d'encastrement, dépend uniquement des paramètres F_e^t et η^t déterminés par la relation UBER. On passe donc de 34 paramètres (présentés dans les équation 2.12, 2.13 et 2.14) à seulement 14 (6 par élément ainsi que 2 pour la fonction d'interactions croisées). Cependant, l'ensemble de ces contraintes n'ont pas pu être remplies simultanément. Lors de la

procédure de minimisation, la convergence n'a pas pu être atteinte. Il a donc fallu relâcher une de ces contraintes. Celle qui a été choisie est celle permettant la continuité de la dérivée seconde de l'énergie à faible densité électronique $F_3 = \frac{F_e * \eta^2}{0,45} * 1,15^{\eta-2} * (ln(1,15) * (\frac{1,15}{0,15} - \eta + 1) - 1)$. En effet, les contraintes sur la continuité sont plus importantes que celles sur leur dérivées afin d'avoir la continuité des propriétés physiques. La contrainte la moins importante de ce point de vue est celle sur la dérivée seconde (qui est donc celle relâchée).

— Une fonction "objectif" d'erreur quadratique moyenne pondérée a été créée. Cette fonction consiste en la différence entre les valeurs calculées en ab-initio et celles calculées avec le potentiel EAM en cours de développement. Cette fonction est ensuite minimisée dans l'espace des 6 paramètres (A^t, B^t, α^t, κ^t, F_e^t, η^t) grâce à un algorithme de Nelder-Mead [100]. De plus, les poids dans la fonction "objectif" ont été manuellement ajustés afin que l'algorithme converge de façon plus rapide sur les partie moins bien représentées par le potentiel en cours de développement. Ce processus de convergence à deux échelles a été réitéré jusqu'à la convergence finale de la minimisation de la fonction "objectif". Un total d'une trentaine de pas a été nécessaire afin de converger et d'obtenir un potentiel raisonnable pour l'ensemble des valeurs attendues.

Après avoir tenté d'utiliser l'équation 2.10, le potentiel ne représentait pas correctement la phase $D0_{23}$ de l'alliage avec 25% de zinc. En effet, le paramètre de maille ainsi que l'énergie cohésive de la phase $D0_{23}$ n'étaient pas ceux trouvé par la DFT. Le terme d'interactions croisées cuivre-zinc a donc été pris de la même forme que celle présentée dans l'équation 2.11 avec des paramètres α_a et α_b à ajuster pour reproduire le comportement de l'alliage. De la même façon que précédemment (mais sans utiliser de poids dans la fonction objectif), ces deux paramètres ont été obtenus en utilisant un algorithme de Nelder-Mead [100] en ajustant sur l'énergie cohésive ainsi que le paramètre de maille de la phase $D0_{23}$ à 25% de zinc dans l'alliage. Le potentiel produit ainsi paramétré a été créé en tant que fichier dans lequel le potentiel est tabulé par des splines correspondant à chacune des fonctions du potentiel à un intervalle de distance r régulier en utilisant le code ASE [103]. Un rayon de coupure doit être défini, il a été choisi identique à celui utilisé dans le développement du potentiel qui englobe les cinq premières sphères de coordinations. Pour le définir, la contribution de chaque couche de voisins a été calculée et lorsqu'elle est devenue négligeable, le rayon de coupure a été imposé. Ce rayon correspond donc à la cinquième couche de voisins. Cela correspond à $\sqrt{3}$ fois le plus grand paramètre de maille (celui du zinc en cfc, ce qui donne un rayon de coupure d'environ 0,7 nm).

Paramètres	Cuivre	Zinc
α	9,891407	5,949160
β	5,275417	3,171034
A	0,256897	0,221878
B	0,418186	0,248483
κ	0,433274	0,406005
λ	0,866547	0,811215
η	0,439728	0,811336
F_e	-2,513	-0,485
F_0	-2,516853	-0,505153
F_1	0	0
F_2	0,388957	1,035112
F_3	0,013583	0,067316
F_{n0}	-2,508147	-0,482090
F_{n1}	-0,098405	-0,260091
F_{n2}	0,276606	0,725983
F_{n3}	-2,133136	0,503984

TABLE 2.5 – Paramètres du potentiel EAM pour le cuivre et le zinc obtenus à l'aide de l'algorithme de minimisation

Paramètres	Valeur
α_a	0,89502
α_b	0,39372

TABLE 2.6 – Paramètres du potentiel EAM pour la fonction croisée

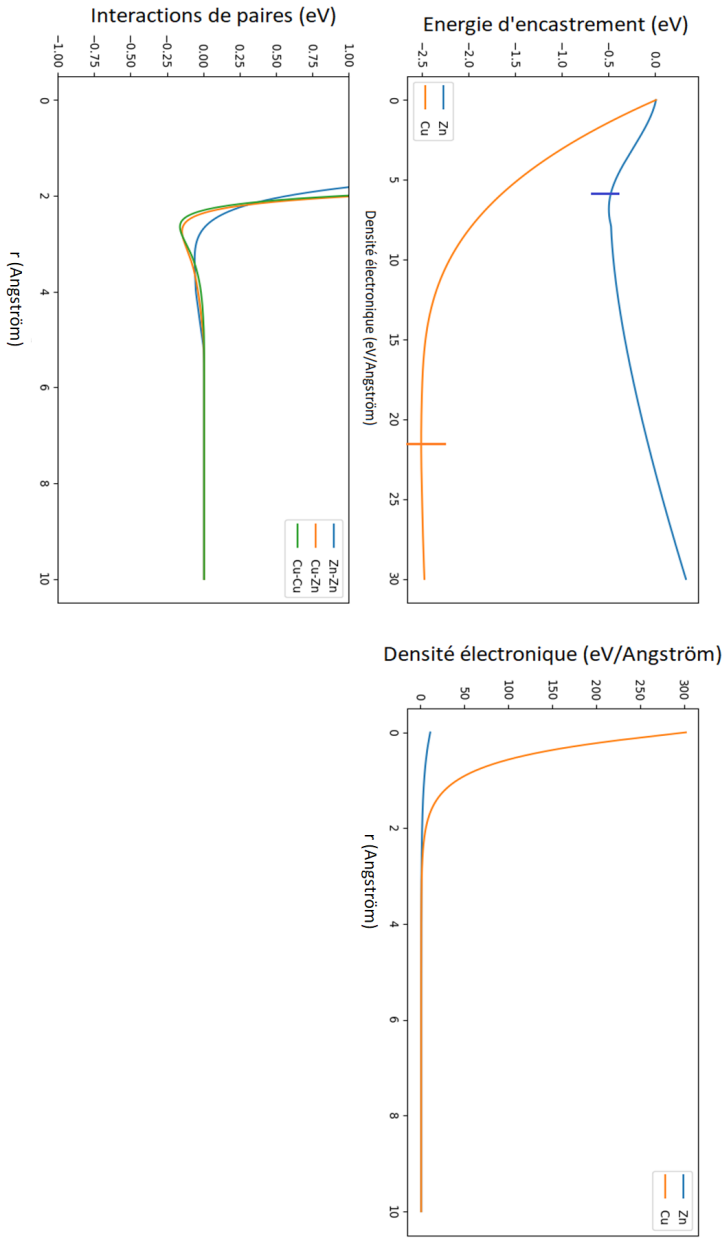

FIGURE 2.7 – Courbes des trois fonctions du potentiel développé. Les traits verticaux correspondent à la densité à l'équilibre

Propriétés Physiques	Cuivre		Zinc	
	DFT	EAM1	DFT	EAM1
Paramètre de maille cfc (nm)	0,3635	0,3634	0,3935	0,3935
Énergie cohésive (eV/atom)	-3,729	-3,719	-1,087	-1,087
$C_{11}(GPa)$	180,5	180,9	138	138
$C_{12}(GPa)$	119,7	120,0	82,9	82,9
$C_{44}(GPa)$	83,36	83,57	-3,36	35,9
Module d'élasticité isostatique (GPa)	140,0	140,3	101	101
Ènergie de formation d'une lacune (eV)	1,216	1,206	0,602	0,547
Paramètre de maille hexagonal dans le plan basal (nm)	0,2558	0,2570	0,2615	0,274
Différence d'énergie hcp - fcc (eV/atom)	0,010	0,005	-0,223	0,015
Énergie de surface (111) (mJ.m^{-2})	1295	1097	486	801
Énergie de surface (110) (mJ.m^{-2})	1536	1329	730	840
Énergie de surface (100) (mJ.m^{-2})	1444	1201	879	802
Énergie de formation d'un interstitiel (eV)	3,67	3,30	1,50	1,25

TABLE 2.7 – Résultats des calculs ab-initio (DFT-GGA) et EAM pour le cuivre et le zinc. Les résultats grisés ont été utilisés pour le développement du potentiel.

En utilisant les paramètres obtenus par ajustement (Tables 2.5 et 2.6), les caractéristiques basiques du cuivre et du zinc ont été calculées et sont comparées aux valeurs obtenues en DFT. Cette comparaison est présentée dans la table 2.7. Les valeurs grisées sont celles utilisées pour le développement du potentiel tandis que les autres sont à caractère prédictif. On peut noter qu'à part la différence hcp-cfc pour le cuivre et l'énergie de formation de lacune pour le zinc, les paramètres de maille, les énergies cohésives, les anisotropies élastiques, les modules d'élasticités isostatiques et les énergies de formation de lacune présentés en 2.7 sont relativement bien reproduites par rapport aux valeurs des calculs ab-initio (moins de 1% d'écart). Même s'il y a un décalage dans la différence d'énergie hcp-cfc, cette différence est suffisamment grande pour s'assurer que le cristal de cuivre en cfc ne se transforme pas spontanément en hcp lors d'une simulation. En effet, le cuivre ne macle pas sauf à très grande vitesse de déformation ou à basse température (4 K) [104]. La problématique du maclage n'a pas été étudiée pendant cette thèse mais selon la littérature [104][105], c'est un phénomène que l'on peut négliger pour le cuivre. Pour le cuivre, l'ordre des énergies de surface est correctement prédit par le potentiel comparé à la DFT ($\gamma_{(111)} < \gamma_{(110)} < \gamma_{(100)}$). Pour le zinc, l'énergie de surface $\gamma_{(111)}$ est trop élevée et l'ordre entre $\gamma_{(100)}$ et $\gamma_{(110)}$ n'est pas correct. Les potentiels EAM ne sont pas particulièrement adaptés pour reproduire les surfaces, un potentiel MEAM (Modified EAM) qui prend en compte des termes angulaires serait éventuellement plus adapté, comme celui utilisé par Dickel et al. [81].

Propriétés Physiques	Cu_3Zn				
	DFT-GGA ($D0_{23}$)	DFT-GGA ($L1_2$)	EAM1 ($D0_{23}$)	EAM1 ($L1_2$)	EAM1 (Alliage aléatoire)
a_0 (nm)	0,3683	0,3684	0,3684	0,3685	0,3683
E_c (eV/at)	-3,1416	-3,1400	-3,1257	-3,1244	-3,1235
ΔH_f (meV/at)	-73,5	-71,5	-64,7	-63,4	-62,5
$C_{11}(GPa)$	157 (157)	158	180,4 (181,7)	181,7	152,6
$C_{12}(GPa)$	116 (115)	120	126,7 (127,3)	125,6	103,7
$C_{44}(GPa)$	74,1 (74,8)	74,8	71,09 (70,71)	71,40	67,27
B (GPa)	130	132	144,9	144,3	120

TABLE 2.8 – Résultats en EAM pour un laiton-α avec 25% de zinc en $D0_{23}$ en comparaison avec les résultas en DFT, ainsi que pour un alliage aléatoire.

Le même travail a été effectué pour un laiton-α avec 25% de zinc avec des calculs DFT et EAM. La cellule utilisée pour les calculs DFT est une maille ordonnée en $D0_{23}$ contentant 36 atomes (27 de cuivre et 9 de zinc composée comme vu sur la figure 2.5). Une cellule ordonnée en $L1_2$ a aussi été utilisée. Pour pouvoir comparer avec le nouveau potentiel développé, les mêmes propriétés ont été calculées sur des cristaux ordonnés en $D0_{23}$ et $L1_2$ ainsi que sur 1000 configurations différentes dans une cellule de 4x4x4 nm^3 pour lesquelles les résultats ont été moyennés afin de simuler un alliage aléatoire. Ces résultats se situent dans la Table 2.8.

On peut remarquer que les valeurs obtenues avec le nouveau potentiel EAM en $D0_{23}$ sont très proches des valeurs obtenues en ab-initio, aussi bien pour les propriétés cohésive (paramètre de maille et énergie cohésive à moins de 1% sur lesquelles le potentiel est ajusté) que pour les anisotropies (C_{11} est le plus éloigné avec 15% d'erreur, C_{12}, C_{44} , B à moins de 5%). Pour l'alliage aléatoire, les valeurs sont plus éloignées mais restent dans une marge d'erreur acceptable (entre 1 et 10%). Les valeurs indiquées entre parenthèses dans la Table 2.8 sont celles correspondant à la direction normale aux parois d'antiphase du $D0_{23}$ dans laquelle la symétrie cubique est perdue. Les valeurs dans les deux autres directions sont égales entre elles et sont données en premier. Le $L1_2$ ne présente pas cette particularité puisque c'est une maille présentant une symétrie cubique. Le potentiel EAM présente bien un état fondamental avec un ordre de type $D0_{23}$.

2.2.3.3 Développement par réseau de neurones

La seconde procédure suivie est celle utilisant un réseau de neurone. Tout comme dans la première procédure, la continuité de la fonction F d'encastrement a été assurée ainsi que la continuité de ses

dérivées. Les relations entre les différents paramètres sont elles aussi conservées sauf pour le paramètre F_1 qui n'a pas été fixé à zéro pour cette méthodologie afin de laisser plus de degré de liberté à la minimisation. Ayant un nombre d'inconnues plus grand que le nombre d'équation pour assurer la continuité, le paramètre F_3 a été inséré dans l'algorithme en tant que degré de liberté.

Pour le réseau de neurone construit, les entrées sont les propriétés physiques ((C_{11}, C_{12}, B, a, E_c pour chaque élément et C_{44} pour le cuivre uniquement et le ratio $\frac{c}{a}$ de l'hexagonal pour le zinc) visées pour l'élément dont le potentiel souhaite être développé. Les sorties de ce réseau de neurones sont les paramètres utilisés dans les fonctions décrites (α_t, A_t, B_t, κ_t, $F_{t,3}$ and η_t).

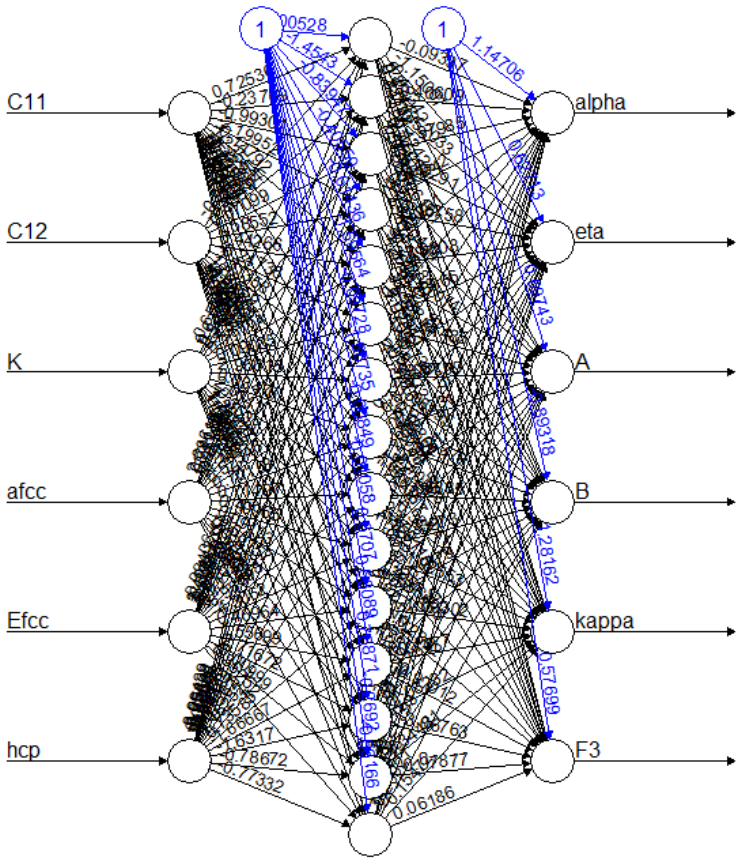

FIGURE 2.8 – Réseau de neurones utilisé pour le potentiel du zinc

Un premier ensemble de potentiels initiaux a été développé en utilisant des paramètres choisis aléatoirement. Une base de données a été créée en utilisant l'ensemble des paramètres et des propriétés correspondantes.

Puis l'algorithme de réseau de neurones a été utilisé afin d'obtenir des paramètres correspondants aux propriétés de l'élément injectées en entrée. Ces paramètres sont ensuite injecté dans un potentiel EAM pour vérification. Les propriétés obtenues n'étant pas suffisamment bonnes, l'ensemble {paramètres ; propriétés} a été ajouté a la base de données. L'algorithme est ainsi répété jusqu'à obtenir un ensemble {paramètres ; propriétés} pour lequel les propriétés ont atteint la précision désirée.

La même procédure a été utilisée pour le zinc, en utilisant la base de donnée déjà créée pour développer le potentiel EAM du cuivre.

Les paramètres obtenus avec cette méthodologie sont les suivants :

Potentiel	EAM1		EAM2	
Paramètres	Cuivre	Zinc	Cuivre	Zinc
α	9,891407	5,949160	9,342432	6,150632
β	5,275417	3,171034	4,982630	3,280337
A	0,256897	0,221878	0,2748038	0,2291127
B	0,418186	0,248483	0,4244313	0,2607511
κ	0,433274	0,406005	0,415758	0,4015304
λ	0,866547	0,811215	0,831516	0,8030608
η	0,439728	0,811336	0,638208	1,3691814
F_e	-2,513	-0,485	-2,513	-0,485
F_0	-2,516853	-0,505153	-2,512883	-0,481852
F_1	0,0	0,0	0,004563	-0,069371
F_2	0,388957	1,035112	0,431784	0,959719
F_3	0,013583	0,067316	0,028213	-1,255456
F_{n0}	-2,508147	-0,482090	-2,503948	-0,445616
F_{n1}	-0,098405	-0,260091	-0,104608	-0,375725
F_{n2}	0,276606	0,725983	0,302791	1,101577
F_{n3}	-2,133136	0,503984	-2,096549	1,031686

TABLE 2.9 – Paramètres pour les potentiels du cuivre et du zinc determinés par un réseau de neurones

Ces paramètres permettent de créer les potentiels pour lesquels les courbes sont affichés en Figure 2.9. On peut voir sur la partie de la fonction d'encastrement (en haut à gauche) que les courbes ne présentent aucune cassure, à l'inverse de ces mêmes courbes pour le potentiel développé grâce à l'algorithme de minimisation. Cette absence de cassure est due à la continuité de la dérivée seconde de cette fonction. On corrige donc cette anomalie mineure du premier potentiel. On peut ensuite comparer les valeurs des propriétés obtenues à l'aide du nouveau potentiel avec les résultats en ab-initio :

Le même algorithme de réseau de neurones a aussi été utilisé afin de développer le terme d'interac-

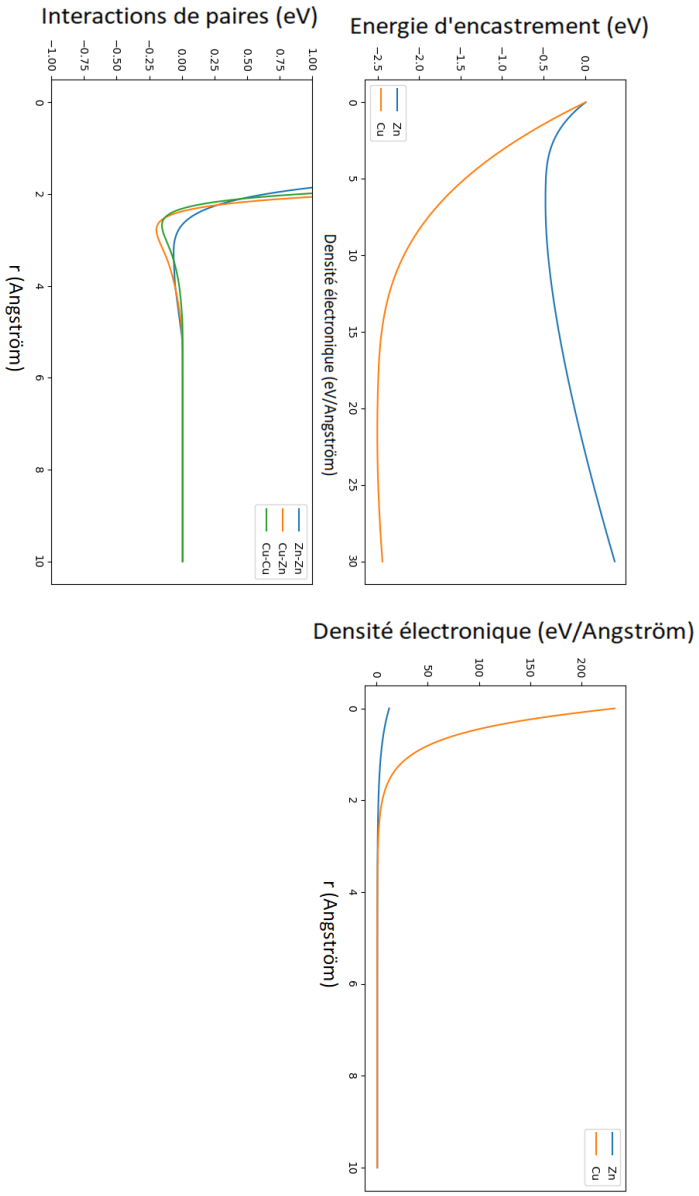

FIGURE 2.9 – Courbes des trois fonctions du potentiel développé avec le réseau de neurones. Les traits verticaux correspondent à la densité à l'équilibre

Propriétés Physiques	Cuivre			Zinc		
	DFT	EAM1	EAM2	DFT	EAM1	EAM2
Paramètre de maille (nm)	0,3635	0,3634	0,3646	0,3935	0,3935	0,3920
Ènergie cohésive (eV/atom)	-3,729	-3,719	-3,683	-1,087	-1,087	-1,082
$C_{11}(GPa)$	180,5	180,9	182	138	138	139
$C_{12}(GPa)$	119,7	120,0	118	82,9	82,9	82,0
$C_{44}(GPa)$	83,36	83,57	81,8	-3,36	35,9	38,4
Module d'élasticité isostatique (GPa)	140,0	140,3	140	101	101	101
Ènergie de formation d'une lacune (eV)	1,216	1,206	1,176	0,602	0,547	0,602
Paramètre de maille de l'hexagonal (nm)	0,2558	0,2570	0,259	0,2615	0,274	X
Différence d'énergie hcp - fcc (eV/atom)	0,010	0,005	0,119	-0,223	0,015	X
Ratio $\frac{c}{a}$ en hexagonal	1,666	X	1,72	1,81	X	1,73
Énergie de surface (111) (mJ.m^{-2})	1295	1097	1108	486	801	891
Énergie de surface (110) (mJ.m^{-2})	1536	1329	1334	730	840	955
Énergie de surface (100) (mJ.m^{-2})	1444	1201	1203	879	802	905
Énergie de formation d'un interstitiel (eV)	3,67	3,30	3,14	1,50	1,25	1,37

TABLE 2.10 – Comparaison des résultats obtenus en ab-initio et en EAM avec le potentiel développé avec un réseau de neurones (EAM2) et celui avec l'algorithme de Nelder-Mead (EAM1)

tions croisées cuivre-zinc. Ce terme a été défini comme dans l'équation 2.11. Cependant, malgré tout les efforts entrepris pour obtenir les coefficients de cette équation, aucun couple de paramètres n'a été obtenu permettant de reproduire le paramètre de maille de l'alliage de laiton-α à 25% de zinc ordonné en $D0_{23}$ avec la bonne énergie cohésive tout en ayant les bonnes propriétés pour la phase de $L1_2$. Il est possible que ce problème vienne du potentiel du zinc. En effet, autour de la densité du cuivre, l'énergie d'encastrement du zinc avec ce potentiel est positive. Il y a donc un coût énergétique à faire l'alliage de laiton-α. Il faudrait donc surement perfectionner le potentiel du zinc afin de ne pas avoir ce comportement.

2.2.4 Conclusion

On peut voir en comparant les deux procédures de développement, que les paramètres obtenus sont sensiblement égaux, à l'exception de η, F_3 et F_{n3} pour le zinc. Ces paramètres sont différents car la liberté sur la continuité de la dérivée seconde de la fonction d'encastrement a été laissée dans la procédure de minimisation. Cette liberté a été laissée puisqu'en restreignant la dérivée seconde de la fonction d'encastrement à être continue, aucun jeu de paramètres n'a pu être atteint par la procédure de minimisation. Au contraire, l'approche par réseau de neurones a permis d'obtenir un ensemble de

paramètres assurant la continuité seconde tout en ayant des propriétés physiques correspondantes aux calculs ab-initio. De même comme vu en Figure 2.10, les courbes de potentiels sont très proches les unes des autres. En effet, les trois courbes du cuivre sont quasiment superposées, ce qui permet de comprendre pourquoi la description est quasi-identique avec les deux potentiels. La description permise par l'approche en réseau de neurones est même avantageuse. En effet, pour une qualité de potentiel identique, le développement de ce potentiel a été beaucoup plus rapide. De même, le développement de la partie du potentiel pour le zinc est aussi plus rapide en donnant également des résultats comparables au premier potentiel. On obtient également la continuité des fonctions que l'on n'a pas pu obtenir avec l'approche par minimisation. Le potentiel développé en utilisant un réseau de neurones semble donc plus intéressant : un coût de développement inférieur pour obtenir des résultats égaux voir supérieurs.

Cependant, le potentiel développé en utilisant un réseau de neurones ne permet pas de bien modéliser l'alliage. Cette différence de modélisation est probablement due à la différence assez importante entre certains paramètres pour le zinc (η, F_3 et F_{n3}). On observe sur les courbes de potentiels assez clairement une différence dans l'énergie d'encastrement pour des densités électroniques autour de l'équilibre. Quand aux courbes de potentiels de paires, celles concernant le terme croisé sont très éloignées. Ainsi, les deux potentiels EAM développés rendent bien compte des propriétés des deux éléments purs. Cependant, un seul des deux permet d'obtenir des résultats comparables à la DFT pour l'alliage de laiton-α avec 25% de zinc. Le potentiel choisi sera donc celui pour lequel la procédure suivi est celle de minimisation classique. On peut noter que malgré le fait que le potentiel développé avec le réseau de neurones ne soit pas celui choisi, la rapidité de développement ainsi que sa précision sur les éléments purs en font une approche prometteuse mais à améliorer pour le terme croisé. La partie sur les éléments purs peut aussi être développée notamment la différence entre hcp et cfc puisque l'on voit bien dans la Table 2.10 qu'il y a un ordre de grandeur d'écart entre la DFT et le potentiel.

Le potentiel EAM1 développé avec est ainsi comparable aux résultats obtenus par calculs ab-initio. Nous allons ensuite le comparer à d'autres potentiels déjà existant pour le cuivre (aucun n'ayant été développé pour les laitons-α, ce travail ne sera possible que pour l'élément pur).

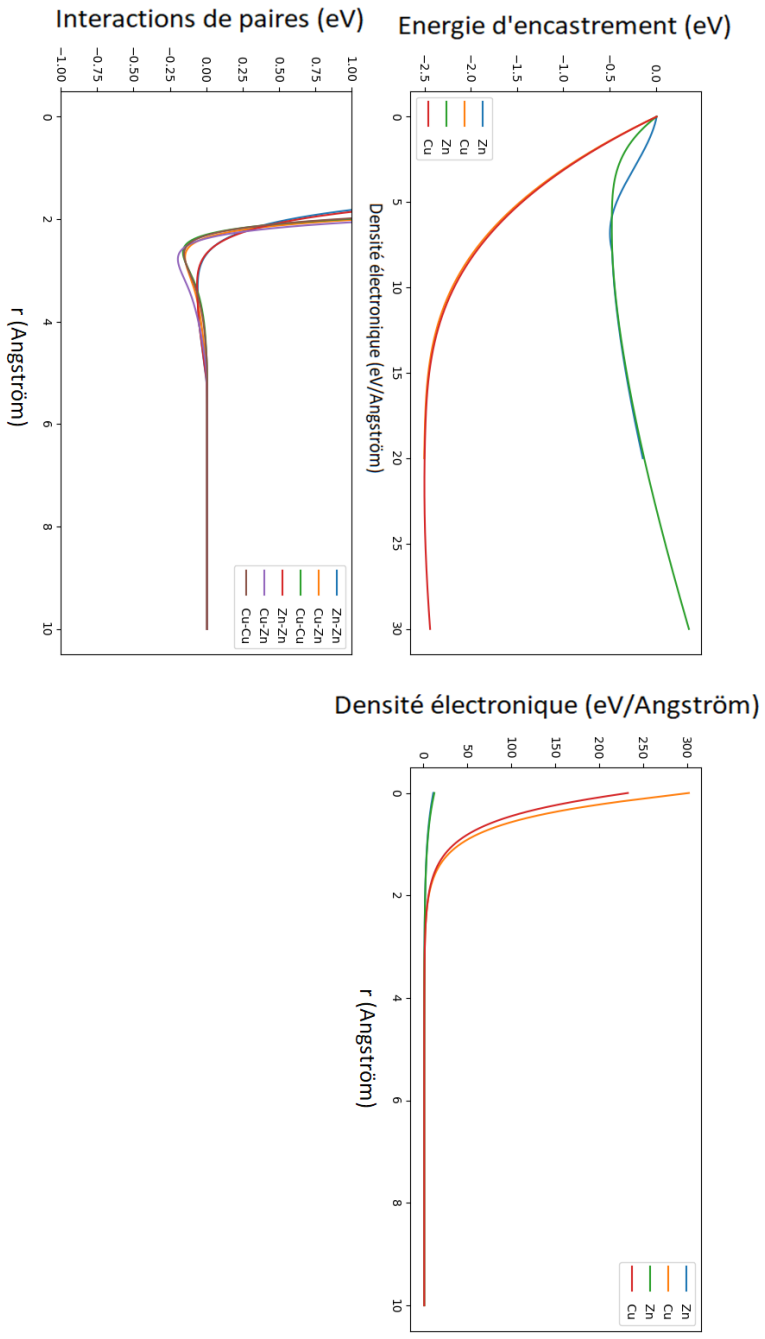

FIGURE 2.10 – Comparaison entre les courbes des trois fonctions des potentiels développés

2.3 Validation du potentiel

Le potentiel développé a ensuite été comparé à des résultats déjà existant pour des potentiels basés sur des grandeurs expérimentales à température ambiante.

2.3.1 Étude du potentiel pour le cuivre

2.3.1.1 Comparaison avec d'autres potentiels

Différents potentiels existent déjà pour le cuivre. La majorité de ces potentiels est développée en se basant sur des propriétés physiques obtenues expérimentalement. Nous allons comparer le potentiel nouvellement développé à ceux de Mishin et al. [68] et Foiles et al. [64]. De plus des valeurs expérimentales à 0K et 300K sont comparées avec les résultats. Les valeurs expérimentales sont trouvées dans la littérature [106][107]. Ces valeurs sont tirées du livre de Kittel [107] pour le paramètre de maille à 300K, énergie cohésive à 0K ainsi que les anisotropie du cuivre (module d'élasticité isostatique, C_{11}, C_{12}, C_{44}). Ces valeurs sont regroupées dans la table 2.11.

	EAM (0K)	DFT-GGA (PAW)	Expérimental (0K) [107]	Expérimental (300K) [107]	Mishin et al. [68]	Foiles et al. [6
a_0 (nm)	0,3635	0,3635	0,3602 [108]	0,361	0,3615	0,3615
E_C (eV/at)	-3,719	-3,729	-3,49		-3,54	-3,54
B (GPa)	140,3	140,0	142,0	137[106]	138,3	138,5
C_{11} (GPa)	180,9	180,5	176,2	168,4	169,9	167,3
C_{12} (GPa)	120,0	119,7	124,9	121,4	122,6	124,2
C_{44} (GPa)	83,57	83,36	81,8	75,4	76,2	76,45

TABLE 2.11 – Comparaison avec des résultats d'autres potentiels [68][64] ainsi qu'avec l'expérience[107]

On peut remarquer que les valeurs données par le nouveau potentiel développé sont très proche des valeurs expérimentales à 0 K pour le paramètre de maille ainsi que l'énergie cohésive. De même, on peut voir que les résultats des anisotropies (aussi bien le module d'élasticité isostatique que les C_{ij}) obtenus expérimentalement à 0 K [107] coïncident avec les simulations en EAM avec le potentiel développé pour cette thèse. De même, on peut observer que les résultats des potentiels de Mishin et al. [68] et de Foiles et al. [64] sont assez loin du paramètre de maille, de l'énergie cohésive et du C_{44} expérimentaux à 0 K. Ce n'est pas surprenant puisque ces potentiels ont été développés en se basant sur les mesures expérimentales à 300 K, qui elles sont plutôt bien reproduites. Les potentiels déjà existant auxquels sont comparés le nouveau potentiel sont des potentiels donnant des très bon résultats pour le

cuivre à température ambiante. Il est connu que l'approximation en DFT-GGA surévalue le paramètre de maille, ce qui est effectivement observé dans la Table 2.11.

2.3.1.2 Courbe de dispersion des phonons

Afin de compléter la vérification du nouveau potentiel pour le cuivre, la courbe de dispersion des phonon a été calculé. La courbe de dispersion des phonons est calculé sur la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est le volume basé sur l'ensemble des points équidistants entre un atome et ses plus proches voisins dans l'espace réciproque. Dans cette zone de Brillouin, certains points particuliers (Γ, K, W, X, U, L sur la Figure 2.11) sont des points critiques entre lesquels sont tracés les lignes de la courbe de dispersion des phonons (les lignes sont Λ, Σ et Δ sur la Figure 2.11). Ces points sont des points de hautes symétries. Pour calculer la courbe de dispersion des phonons, la matrice des forces constantes est définies. Cette matrice est :

$$F_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}} \tag{2.18}$$

avec E l'énergie totale du système dépendant des positions $R_{ni\alpha}$ ($\alpha = x, y$ ou z). La matrice dynamique est calculée à partir de la matrice des forces constantes, normalisée par la masse des atomes :

$$D_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} F_{ni\alpha,mj\beta} \tag{2.19}$$

avec M_i et M_j les masses des atomes i et j. Les valeurs propres ω de la matrice dynamique sont calculées en fonction du déplacement entre les points critiques définis précédemment (Γ, K, W, X, U, L).

Le spectre de phonons permet de caractériser les propriétés qui dépendent de la vibration des atomes (qui engendrent les phonons). Parmi ces caractéristiques, on retrouve la propagation du son ainsi que ce qui a un rapport à la température : conductivité thermique, dilatation thermique, etc. Ainsi, si ce spectre est bien reproduit par le potentiel EAM, ces propriétés le seront aussi. Des simulations avec des températures finies pourront être effectuées, sans avoir besoin de se restreindre à une température nulle et à de la statique moléculaire.

La figure 2.12 a été obtenue en superposant des résultats obtenus avec des calculs DFT [109] ainsi que des résultats obtenus expérimentalement à 80K [110] avec un spectre obtenu avec le module

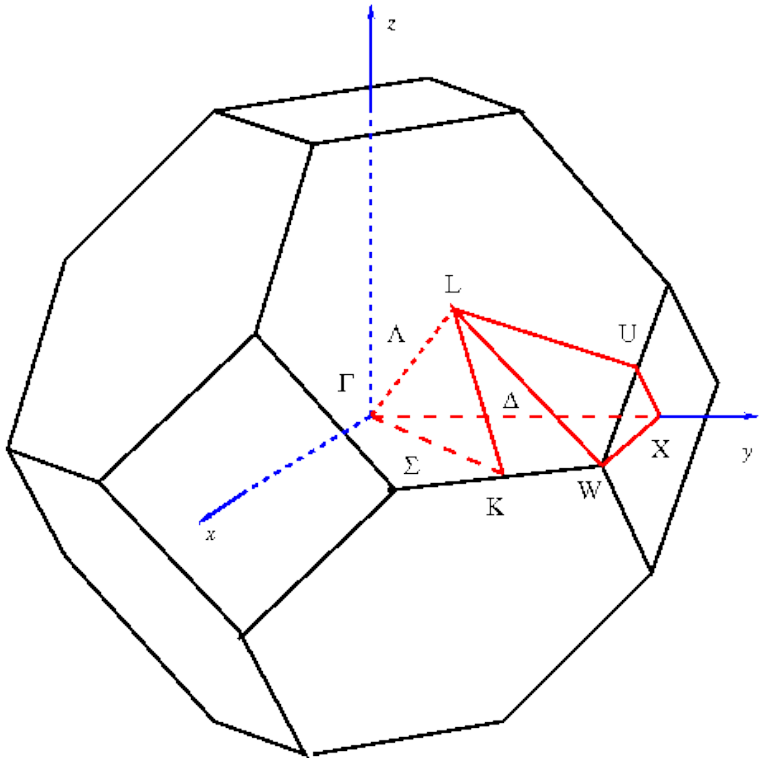

FIGURE 2.11 – Première zone de Brillouin pour un cfc avec les points critiques

Phonon d'ASE [103] en utilisant le potentiel EAM.

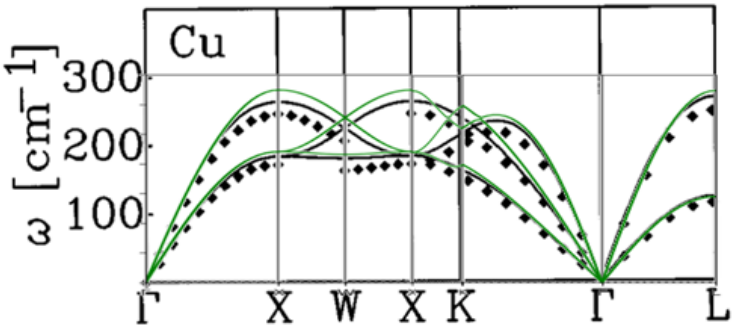

FIGURE 2.12 – Spectre de phonon calculé en EAM (en vert), comparé avec de la DFT (lignes noires) et des valeurs expérimentales (diamands noirs)

Pour tracer le spectre de phonon avec ASE, on utilise la méthodologie des petits déplacements implémentée par Alfé [111]. Avec cette méthodologie, seules les branches acoustiques sont calculées. Les branches acoustiques sont celles aux grandes longueurs d'onde. Comme on peut le voir sur la Figure 2.12, les trois spectres tracés se superposent très bien. Ainsi, on pourrait s'en servir pour traiter des

problèmes de capacité calorifique ou à des températures élevées.

2.3.2 Étude du potentiel pour les laitons-α

Quelques résultats expérimentaux existant déjà dans la littérature sur les laitons-α, le nouveau potentiel y a été comparé pour les propriétés basiques (cohésion et anisotropies).

2.3.2.1 Cohésion de la solution solide

Pour commencer l'étude des laitons-α jusqu'à une concentration de 35% de zinc en utilisant le potentiel nouvellement développé, les propriétés élémentaires de cohésion de l'alliage ont été modélisées. Tout d'abord, le paramètre de maille de l'alliage aléatoire a été calculé. Il a été comparé à des résultats expérimentaux. Le paramètre de maille a été calculé en créant un cristal de cuivre et en remplaçant un nombre d'atomes correspondant à la concentration souhaitée par du zinc. 1000 tirages différents par concentration avec des supercellules de 10x10x10 cellules cfc ont été réalisés afin de bien représenter un alliage aléatoire. Ensuite la cellule a été relaxé en utilisant LAMMPS [112] jusqu'à convergence. Pour chaque concentration, le paramètre de maille et l'énergie cohésive ont été moyennés.

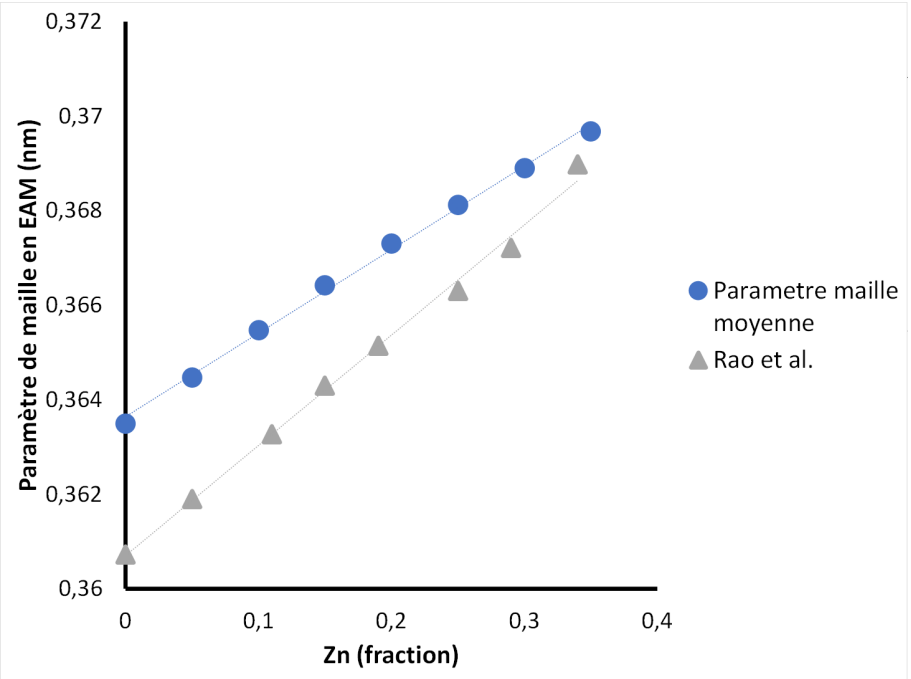

FIGURE 2.13 – Paramètre de maille de l'alliage de laitons-α en fonction de la concentration en zinc

Selon Rao et al. [113], les laitons-α ont un paramètre de maille qui suit une loi de Vegard avec une déviation légère déjà remarquée par Johnson et al. [114] par leurs calculs KKR-CPA. Le potentiel EAM donne lui aussi une loi de Vegard avec également une légère déviation. Cependant, il y a une légère différence entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation EAM. Cette légère différence est due au fait que la température à laquelle sont réalisés les calculs ou expériences sont différentes. Les résultats DFT-GGA et expérimentaux sont eux aussi différents. De plus, comme vu précédemment, la simulation EAM permet d'obtenir les mêmes résultats que les calculs en ab-initio.

Ensuite, l'énergie de mélange a été calculée pour chaque concentration de zinc dans les alliages de laiton-α jusqu'à 35% de zinc. Comme il peut être vu sur la figure 2.14, l'enthalpie de mélange est négative tout du long de la phase α.

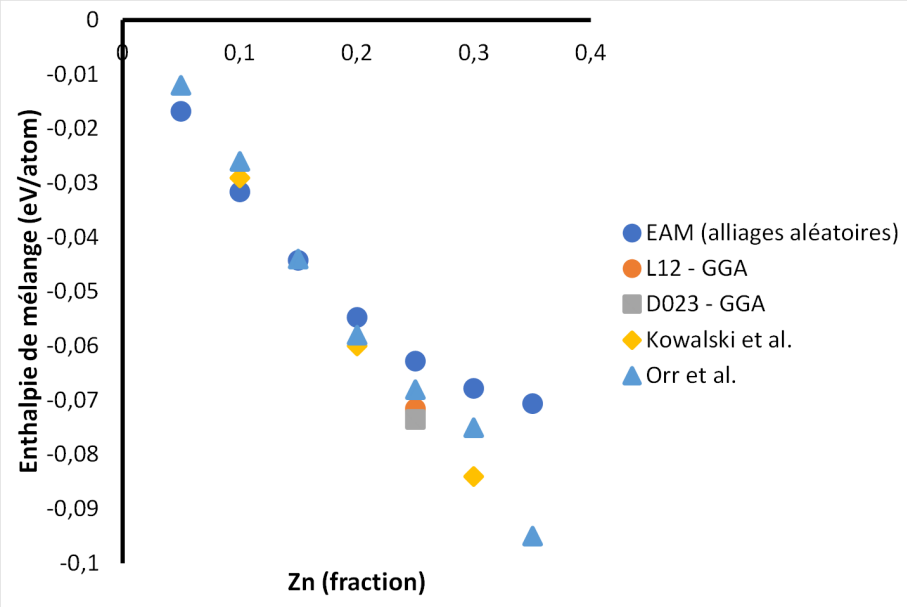

FIGURE 2.14 – Enthalpie de mélange de l'alliage de laitons-α en fonction de la concentration en zinc

Le nouveau potentiel EAM prédit donc une solution solide stable pour l'alliage, ce qui est attendu du diagramme de phase pour le cuivre-zinc. Ce résultat est également en adéquation avec des calculs DFT et des résultats expérimentaux par Müller et al. [94]. Comme vu sur la Figure 2.14, l'alliage en $D0_{23}$ est celui de plus basse énergie par rapport à un alliage aléatoire pour 25% de zinc avec les résultats aussi bien DFT que EAM. Un ordre à longue distance est donc privilégié à cette concentration dans cet alliage. De plus les résultats obtenus en simulation EAM correspondent bien aux résultats ab-initio obtenus précédemment [93][94], ainsi qu'aux résultats expérimentaux [115][116] tout au long

de la gamme de concentration étudiée.

2.3.2.2 Les anisotropies de l'alliage

Une fois les propriétés cohésives vérifiées, les anisotropies de l'alliage ont été comparées avec des valeurs expérimentales. Pour obtenir les constantes élastiques anisotropes avec le nouveau potentiel EAM, 1000 configurations différentes pour chaque concentration en zinc ont été créées. Chaque cristal ainsi conçu a ensuite été déformé afin d'obtenir les énergies correspondantes pour pouvoir calculer les constantes élastiques (C_{11}, C_{12} et C_{44}). Ces simulations ont été effectuées en utilisant LAMMPS [112]. Ces résultats ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Rayne à 4,2 K [117] sur la figure 2.15

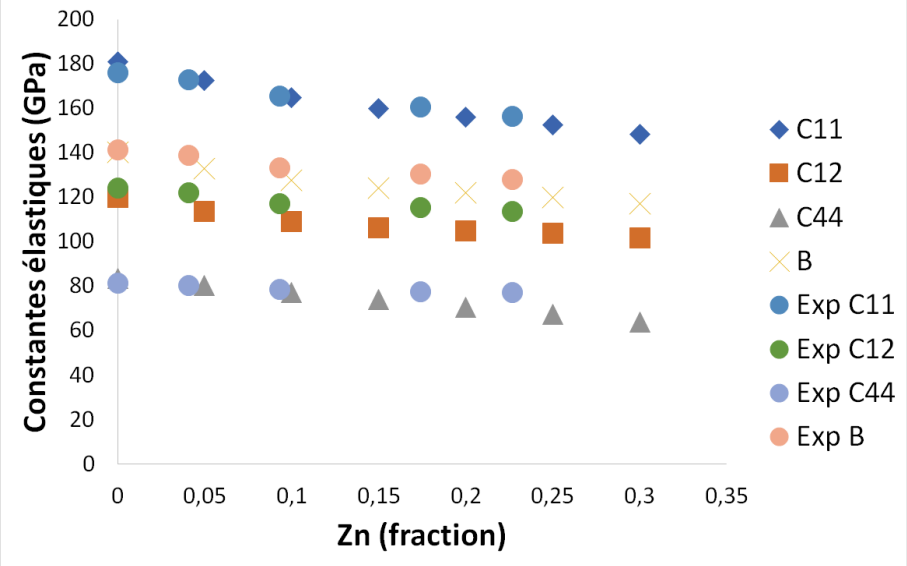

FIGURE 2.15 – Elastic Constants depending on the concentration of zinc in an alpha-brass alloy [117]
.

On peut observer sur cette figure que les résultats obtenus par la simulation en EAM et les résultats expérimentaux ont un tendance similaire à la baisse. Numériquement, les constantes élastiques sont également globalement reproduites. La plus grande différence étant pour le C_{12} à grande concentration en zinc. On peut ainsi voir une diminution des différentes constantes élastiques avec une augmentation de la concentration en zinc. Cette diminution est cohérente avec l'augmentation du paramètre de maille vu en figure 2.13.

Ainsi, selon Pettifor [118] tous les éléments de la bande 3d (dont le cuivre et le zinc font partie)

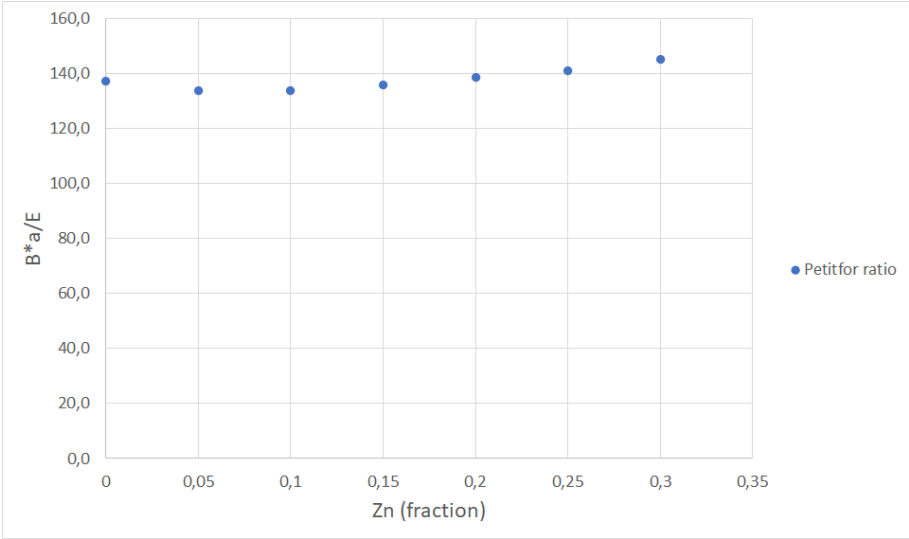

FIGURE 2.16 – Ratio $\frac{B(c) * a(c)}{E_c(c)}$ depending on the concentration of zinc in an alpha-brass alloy

ont un ratio $\frac{B(c) * a(c)}{E_c(c)}$ constant, avec B le module d'élasticité isostatique, a le paramètre de maille et E_c l'énergie cohésive. La figure 2.16 montre la variation de ce ratio en fonction de la concentration de zinc tracé avec le nouveau potentiel EAM. Comme on peut le voir sur cette figure, le potentiel capture bien ce comportement des atomes de la bande 3d avec une variation limitée à 8%.

En conclusion, un nouveau potentiel EAM a été développé pour le cuivre ainsi que pour les laitons-α. Ce potentiel a pour objectif d'être utilisé pour une concentration en zinc dans cet alliage allant jusqu'à 37%. Il donne une bonne description pour des propriétés basiques telles que la cohésion (paramètre de maille et énergie cohésive) ou l'élasticité (constantes élastiques). Le potentiel pour l'alliage a été ajusté sur l'état fondamental ordonné du Cu_3Zn en $D0_{23}$. Les propriétés basiques de l'alliage sont elles aussi bien reproduites (paramètres de maille et enthalpie de formation) pour une concentration de zinc dans l'alliage allant jusqu'à 30%.

Dans la partie suivante, une étude des dislocations coins dans le cuivre et les laitons-α sera menée. Cette étude est une partie centrale du sujet de cette thèse. Les différentes fautes d'empilement ainsi que la dissociation, le glissement et l'émission des dislocations en fonction de la concentration en zinc seront présentés. Des comparaisons aux comportements prévus par la théorie élastique ainsi qu'à des valeurs obtenues expérimentalement seront également faites.

Chapitre 3

Étude du fond de fissure et durcissement des laitons-α d'un monocristal

Contenu

3.1 Durcissement en solution solide 71
3.1.1 Dissociation des dislocations coins 71
3.1.1.1 Les énergies de faute d'empilement 71
3.1.1.2 La dissociation des dislocations coins 78
3.1.2 Les théories de durcissement en solution solide 81
3.1.2.1 Fleischer-Friedel 82
3.1.2.2 Mott-Nabarro-Labush 82
3.1.3 Les simulations du durcissement en solution solide 83
3.1.3.1 Méthodologie des simulations 83
3.1.3.2 Résultats et comparaison avec l'expérience 83
3.2 Étude théorique de la compétition entre émission de dislocation et rupture en fond de fissure 85
3.2.1 Contexte Anisotrope 85
3.2.1.1 Formalisme de Lekhnitskii 85
3.2.1.2 Formalisme de Stroh 88
3.2.2 Critère de Griffith pour la rupture 90
3.2.2.1 Critère de Griffith 90
3.2.2.2 Critère de Griffith étendu à l'anisotropie 92
3.2.3 Émission de dislocation en fond de fissure pour un monocristal 94
3.2.3.1 Critère de Rice 94
3.2.3.2 Critère de Sun et Beltz 95
3.2.3.3 Critère d'Andric 96
3.3 Étude en simulations de la compétition entre émission de dislocation et rupture en fond de fissure 97
3.3.1 Méthodologie de la simulation 97
3.3.2 Application des conditions limites 100
3.3.3 Résultats 101
3.3.4 Discussion 103

3.3.5 Conclusion 104

3.1 Durcissement en solution solide

Les dislocations ont été introduites pour expliquer la différence entre les valeurs théoriques des contraintes de glissement et celle mesurées expérimentalement. En effet, il y avait une différence de 3 à 5 ordres de grandeur d'écart. En introduisant les dislocations, Taylor [119] réduit cet écart. Les dislocations sont caractérisées par la direction de sa ligne ainsi que son vecteur de Burgers. Le vecteur de Burgers est le vecteur qui permettrait de clore un circuit fermé dans le cristal initial et ouvert dans le cristal avec la dislocation. On peut voir ce vecteur $\overrightarrow{b}$ dans la Figure 3.1.

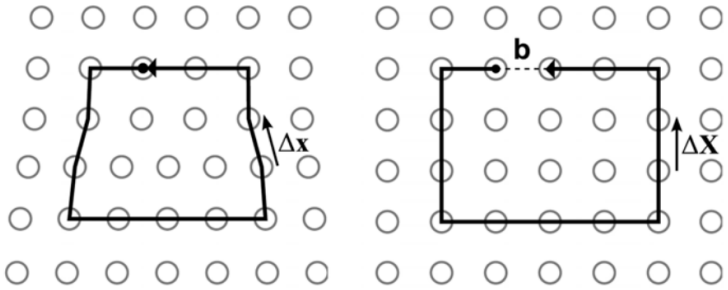

FIGURE 3.1 – Le circuit de Burgers dans un cristal (tiré de [120])

3.1.1 Dissociation des dislocations coins

En tant qu'application d'utilisation de ce nouveau potentiel EAM dans les alliages de laitons-α, une étude détaillée de la dislocation coin est présentée ici. Le premier point développé est une caractérisation des différentes énergies de faute d'empilement ainsi que la distance de dissociation à l'équilibre. Ensuite la contrainte de Peierls est évaluée pour l'alliage. Une comparaison des résultats obtenus par DFT et les mesures expérimentales correspondantes sera présentée pour la dislocation coin, lorsque ces résultats sont disponibles dans la littérature.

3.1.1.1 Les énergies de faute d'empilement

Dans un cristal cfc, une dislocation coin parfaite peut se dissocier en deux dislocations partielles de Schockley ($\frac{1}{2} < 110 > \rightarrow \frac{1}{6} < 11\bar{2} > + \frac{1}{6} < 112 >$). On peut voir le processus de dissociation sur la Figure 3.8. Ces deux dislocations se stabilisent à une distance w de dissociation qui est inversement proportionnelle à l'énergie de faute d'empilement intrinsèque [80] [121]. Ces deux dislocations partielles

se repoussent l'une l'autre par une force qui varie comme $\frac{1}{w}$, avec w la distance entre ces deux dislocations partielles. Entre ces deux dislocations partielles, une faute d'empilement dont la taille est contrôlée par l'énergie de faute d'empilement se forme. Lors d'un cisaillement selon le vecteur de burgers, dans la direction $< 112 >$ par exemple, la dislocation partielle de tête doit surmonter une barrière énergétique : c'est l'énergie de faute d'empilement instable de laquelle on peut extraire la contrainte de Peierls.

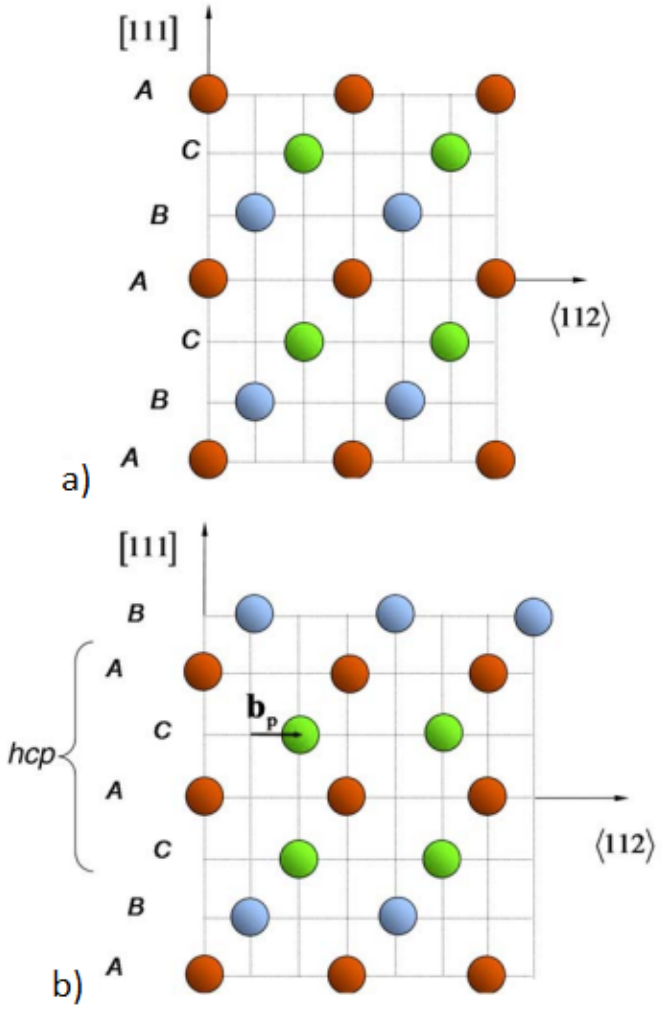

FIGURE 3.2 – Génération d'une faute d'empilement : a) Structure en cfc b) Structure avec une faute d'empilement (tiré de [104]

Une faute d'empilement est un défaut planaire qui résulte d'un défaut d'alternance des plans compacts. Ces plans sont les plans (111) pour les métaux cubiques à faces centrées, qui sont ceux qui

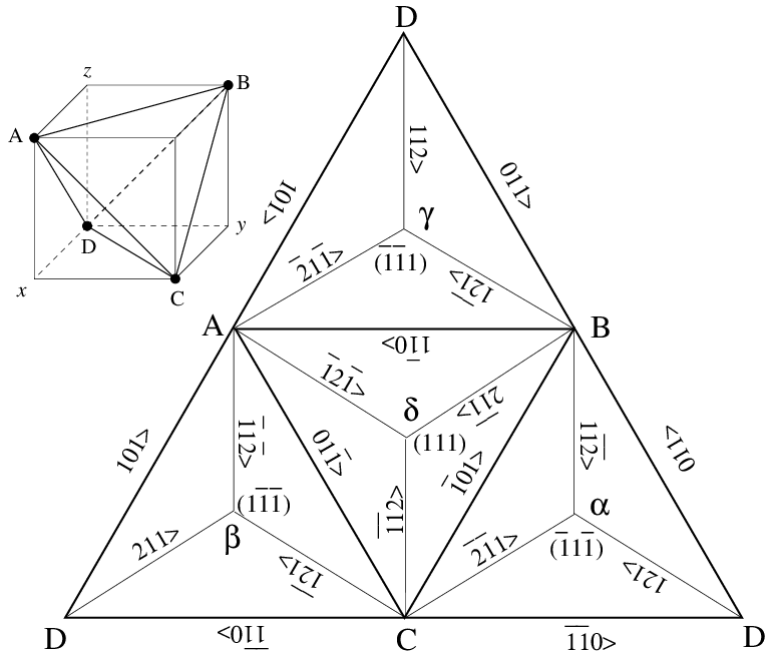

FIGURE 3.3 – Tétraèdre de Thompson permettant de représenter les orientations des dislocations coins (tiré de [80])

nous concernent. L'empilement classique pour ces métaux est une alternance ABCABCABC. Lors de la présence d'une faute d'empilement, cette alternance devient ABCABABC. Ici le plan B en rouge est supprimé, ce qui provoque ce défaut. Pour les métaux en configuration hexagonale, l'enchaînement est ABABAB. On a donc deux plans hexagonaux qui s'intercalent dans les plans compacts cubiques centrés. On peut voir le processus de création d'une faute d'empilement sur la Figure 3.2.

Les orientations importantes pour les dislocations dans le cfc peuvent être repérées sur un tétraèdre de Thompson présenté en Figure 3.3. Sur ce tétraèdre, une dislocation parfaite est définie par AC. Cette dislocation se dissocie en deux dislocations partielles. Cette dissociation se caractérise avec ce tétraèdre par $\overrightarrow{AC} = \overrightarrow{A\beta} + \overrightarrow{\beta C}$.

Si l'on considère un cristal rectangulaire avec des conditions périodiques, dont les directions principales sont (112), (110) et (111), on peut déplacer la moitié supérieure (de normale (111)) selon deux directions : (112) et (110) d'un vecteur de Burgers pour retrouver le même cristal. Lors d'un déplacement selon (110), le maximum d'énergie atteint lors du déplacement du demi-cristal supérieur (à environ $\frac{b}{2}$) est appelé énergie de faute d'empilement généralisée notée γ_{gsf}. Lors du déplacement selon (112), un minimum local existe pour l'énergie (autour de $\frac{b}{6}$). C'est l'énergie de faute d'empilement

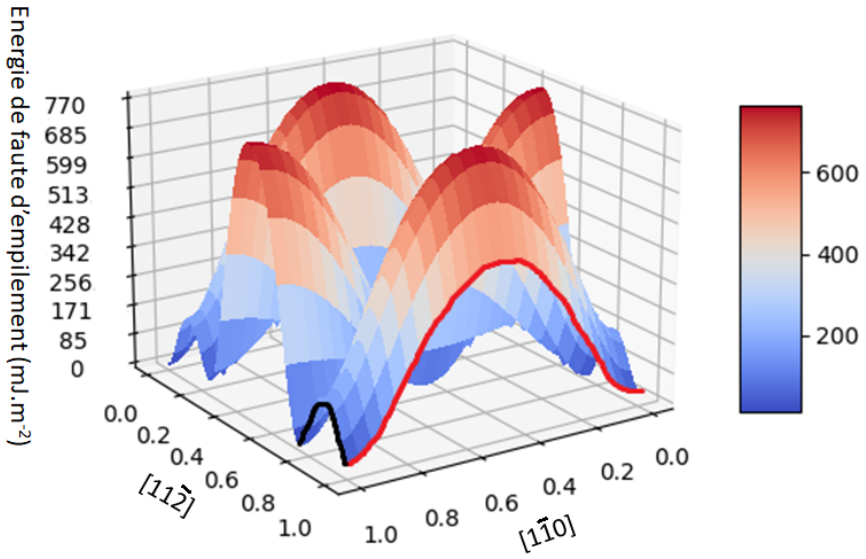

FIGURE 3.4 – Carte des énergies de faute d'empilement du cuivre. En noir : le chemin suivi pour obtenir γ_{isf} et γ_{usf}. En rouge : le chemin suivi pour obtenir γ_{gsf}

intrinsèque notée γ_{isf} qui correspond à la création de deux plans hexagonaux dans le cristal. Pendant le déplacement, avant le minimum local, il y a un maximum local (aux environs de $\frac{b}{12}$) qui permet d'accéder à la faute d'empilement intrinsèque. C'est la faute d'empilement instable notée γ_{usf}. Une carte des γ-surface généralisée du potentiel EAM est présentée dans la Figure 3.4. Les différentes barrières présentées précédemment sont visibles sur cette figure :

— En noir, on peut voir le chemin suivi pour obtenir les énergies de faute d'empilement instable et intrinsèque selon la direction (112). Le maximum de la courbe correspondant à la faute d'empilement instable et le minimum à l'énergie de faute d'empilement intrinsèque.

— Le chemin permettant d'obtenir l'énergie de faute d'empilement généralisée est représenté en rouge. Cette valeur est le maximum de la courbe selon (110).

La courbe de la Figure 3.5 correspond à la variation d'énergie d'un cristal entièrement relaxé dont la partie supérieure a été déplacée d'une fraction croissante du vecteur de Burgers. Le cristal de cuivre est modélisé par notre potentiel EAM puis relaxé jusqu'à 10^{-10} eV à chaque pas à l'aide de

l'algorithme du gradient conjugué de LAMMPS. Les résultats obtenus pour les fautes d'empilement instable et intrinsèque sont comparés aux résultats ab-initio obtenus par simulation NEB [122], d'autres potentiels [68][123] et expérimentaux [124][125] trouvés dans la littérature.

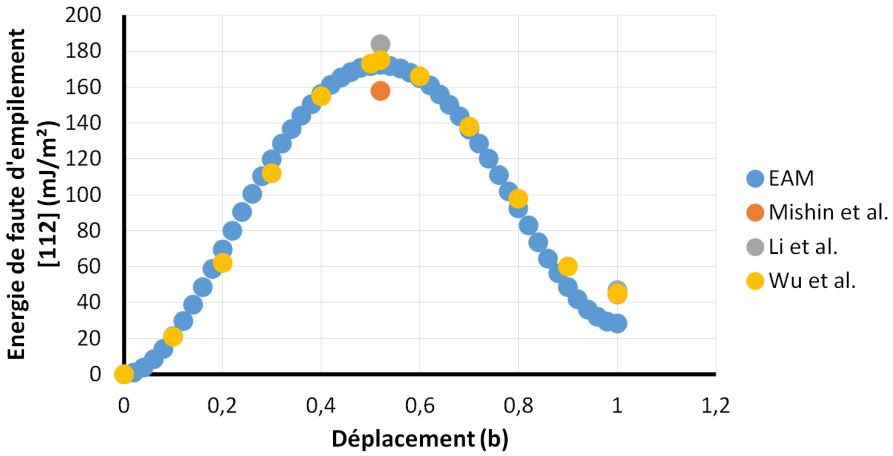

FIGURE 3.5 – Energie de faute d'empilement relaxée du cuivre avec un déplacement selon (112)

On peut voir sur la Figure 3.5 que les valeurs obtenues avec le potentiel EAM sont très proches de celles obtenues avec les calculs ab-initio par Wu et al. [122] à l'exception de la faute d'empilement intrinsèque, qui correspond à un déplacement total de b. Elle est de 28 mJ/m^2 pour le calcul avec le potentiel EAM contre 43 mJ/m^2 pour le calcul DFT. Les autres potentiels auxquels notre potentiel est comparé ont des valeurs pour γ_{isf} de 44 mJ/m^2 et 47 mJ/m^2 respectivement pour Mishin et al. [68] et Li et al. [123]. Ces valeurs sont plus proches des valeurs expérimentales (40 ± 10mJ/m^2 [124] et 48 ± 10 mJ/m^2[125]) ainsi que de la valeur obtenue par calculs ab-initio (43 mJ/m^2 [122]). Cependant, l'énergie de faute d'empilement généralisée est mieux reproduite par le nouveau potentiel EAM que par les autres potentiels (175 mJ/m^2 pour Wu et al. [122], 177 mJ/m^2 pour notre potentiel EAM, 158 mJ/m^2 pour Mishin et al. [68] et 184 mJ/m^2 pour Li et al. [123]). L'énergie de faute d'empilement intrinsèque est assez loin de la valeur calculée par DFT mais ce n'est pas surprenant puisque cette énergie dépend de la différence entre l'énergie cohésive du cubique à faces centrées et celle de l'hexagonal. Cette différence d'énergie n'est elle-même pas très précise par rapport à la DFT comme vu dans le tableau 2.7 (0,010 en DFT contre 0,005 avec le potentiel EAM).

Après avoir étudié le cuivre pur, interressons-nous aux laitons-α. Pour obtenir les énergies de faute d'empilement, la même procédure que celle utilisée pour le cuivre a été suivie. Cependant, en raison

de la dépendance des résultats à la configuration initiale pour une concentration fixée, cette procédure a été répétée pour 100 configurations. Les valeurs obtenues sont moyennées pour les comparer aux mesures macroscopiques obtenues expérimentalement par Howie et al. [124] et Gallagher [125]. La tendance expérimentale pour la faute d'empilement intrinsèque, fonction de la concentration en zinc, est marquée par une décroissance d'un facteur 4. Le potentiel EAM prédit aussi une décroissance importante de l'énergie de faute d'empilement intrinsèque avec l'augmentation de la concentration en zinc comme on peut le voir sur la Figure 3.6. On peut noter cependant que le potentiel EAM prédit une baisse de l'énergie de faute d'empilement sensiblement moins importante que celle obtenue expérimentalement. Notre potentiel EAM pour le zinc donne une différence d'énergie hcp-fcc positive de 0,015 eV/atom contre -0,223 eV/atom pour les calculs DFT (Table 2.7), ce qui pourrait ne pas autant favoriser une baisse de γ_{isf} à des concentrations en zinc élevées que celle requise pour reproduire correctement les mesures expérimentales. Pour mieux reproduire ces valeurs, il faudrait probablement favoriser dans le potentiel un état fondamental en hcp pour le zinc, ce qui est difficile pour un potentiel EAM.

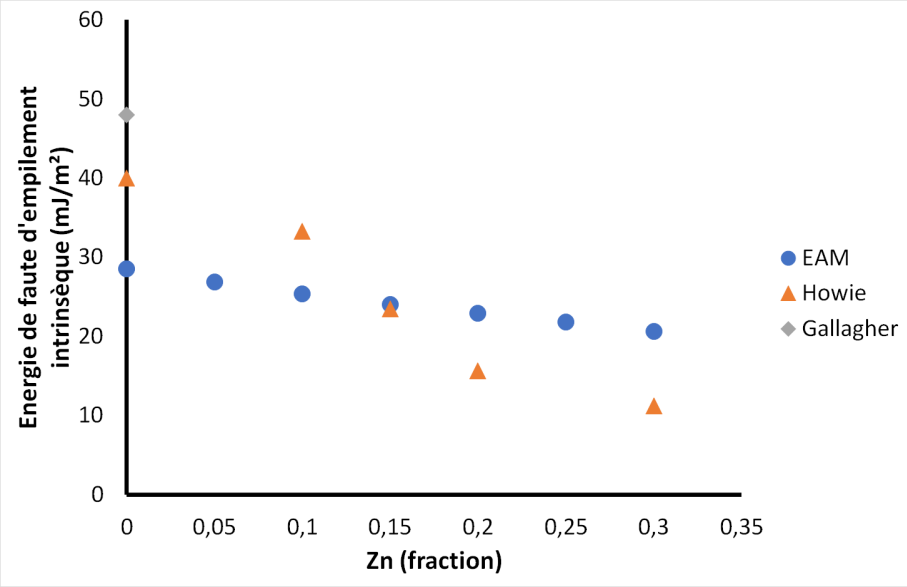

FIGURE 3.6 – Energie de faute d'empilement intrinsèque relaxée des laitons-α en fonction de la concentration en zinc

Les résultats pour la faute d'empilement instable ont aussi été comparés à de précédents résultats de la littérature obtenus avec VASP [123]. Ces résultats sont présentés dans la Figure 3.7. Comme déjà abordé, les résultats du potentiel EAM se comparent bien avec les résultats ab-initio pour l'énergie de

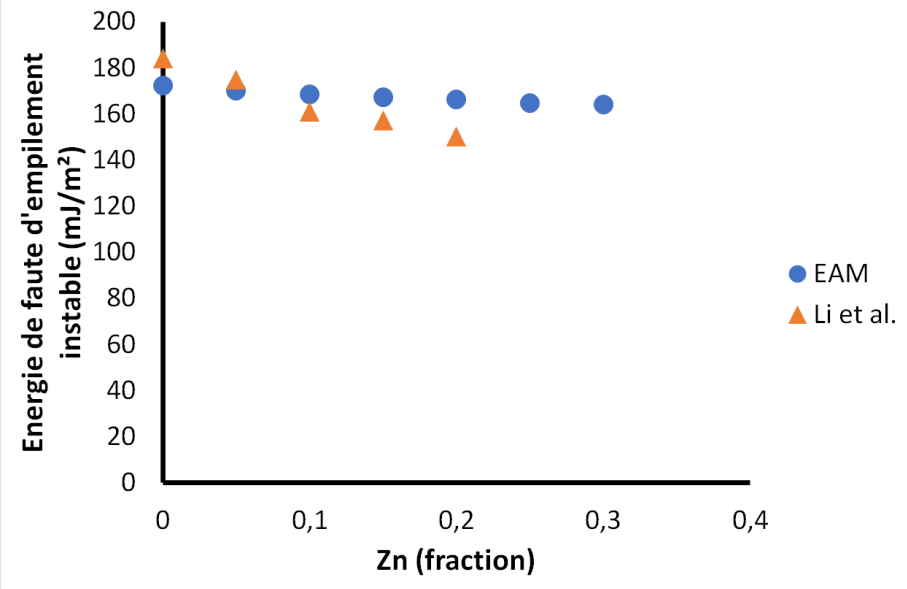

FIGURE 3.7 – Energie de faute d'empilement instable relaxée des laitons-α en fonction de la concentration en zinc

faute d'empilement du cuivre. Pour les laitons-α, les estimations des énergies de faute d'empilement instable ont, comme pour les énergies de faute d'empilement intrinsèque, été moyennées sur 100 configurations différentes afin de limiter les effets de configuration locale. Une tendance similaire à celle obtenue pour les énergies de faute d'empilement intrinsèque est aussi observée pour l'énergie de faute d'empilement instable. Elle est décroissante avec l'addition de zinc dans l'alliage comme on peut le voir sur la Figure 3.7. La procédure utilisée pour obtenir ces résultats sont les mêmes que celle pour la faute d'empilement intrinsèque. Ces résultats se comparent bien aux résultats DFT obtenus par Li et al. [123] par la méthode ab-initio EMTO (Exact Muffin-Tin Orbital). Malgré les valeurs très proches de l'EMTO obtenues, la même remarque qui a été faite à propos des énergies de faute d'empilement intrinsèque peut être faite ici. La diminution est plus faible avec les simulations avec notre potentiel EAM. Cette différence peut être due à la différence d'énergie entre hcp et fcc négative qui favorise plus la faute d'empilement avec un état fondamental du zinc en hcp, ce que notre potentiel ne reproduit pas. Cependant, le comportement en fonction de la concentration en zinc reste semblable entre les deux approches. Puisque l'énergie de faute d'empilement instable commande l'émission de dislocation en fond de fissure, on peut éventuellement s'attendre à ce que le potentiel développé permette d'obtenir une tendance proche du comportement que les calculs ab-initio EMTO pourraient prédire.

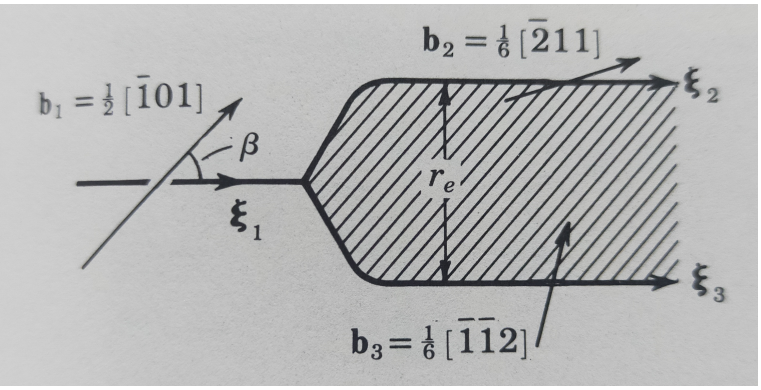

FIGURE 3.8 – Dissociation d'une dislocation parfaite en deux dislocations partielles de Schockley dans un plan de normale (111) (tiré de [80])

Après avoir étudié les fautes d'empilement dans le contexte de la dislocation coin, nous allons traiter de la dissociation des dislocations coins.

3.1.1.2 La dissociation des dislocations coins

La formulation donnée par Hirth et Lothe [80] a été utilisée afin de comparer les résultats obtenus en simulation à ceux obtenues par la théorie élastique isotrope.

Pour obtenir la distance d'équilibre entre les deux dislocations partielles, la force d'interaction entre deux dislocations partielles est différentiée et évaluée à la distance d'équilibre. Cela permet d'avoir l'énergie de faute d'empilement en fonction des vecteurs de Burgers :

$$\gamma_{isf} = \frac{\mu}{2\pi r_e}((b_1.\xi_1)(b_2.\xi_2) + \frac{(b_1 \mathbf{x} \xi_1).(b_2 \mathbf{x} \xi_2)}{1-\nu}) \tag{3.1}$$

avec b_i le vecteur de Burgers de la dislocation partielle i et ξ_i la ligne de cette dislocation. Sachant que chaque vecteur de Burgers d'une dislocation partielle de Schockley est inclinée d'un angle $\beta = \pm 30°$ avec sa ligne respective, on peut obtenir pour la distance de dissociation de deux dislocations :

$$w = \frac{\mu b_1^2}{8\pi\gamma_{isf}} \frac{2-\nu}{1-\nu}(1 - \frac{2\nu cos(2\beta)}{2-\nu}) \tag{3.2}$$

avec μ le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, b le vecteur de Bürgers et γ_{isf} l'énergie de faute d'empilement intrinsèque. Le potentiel EAM développé reproduisant qualitativement assez bien les énergies de faute d'empilement dans les alliages,nous allons examiner comment il se compare

avec les distances de dissociation des dislocations coins obtenues par la théorie élastique ainsi que des valeurs expérimentales [126].

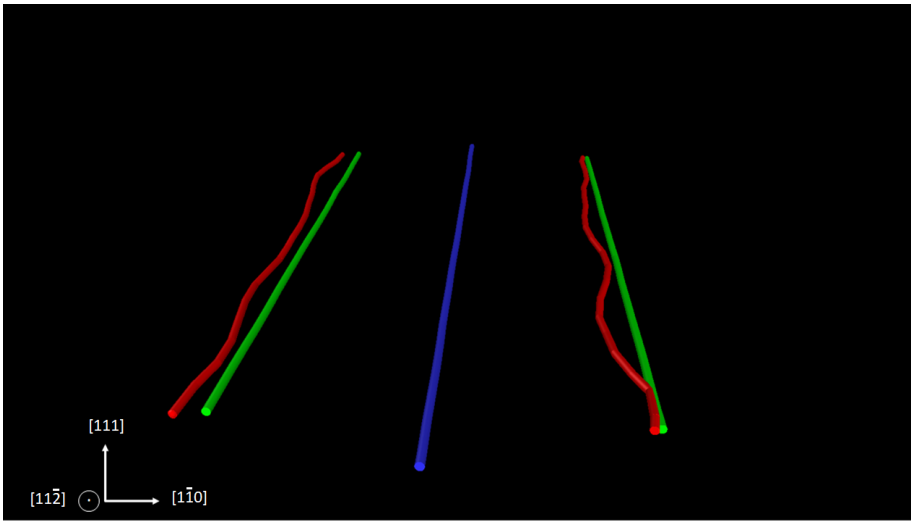

FIGURE 3.9 – Dislocation parfaite (bleu) qui se dissocie en deux dislocations partielles (vert pour le cuivre et rouge pour un laiton-α à 7% de zinc)

Pour pouvoir modéliser le phénomène de dissociation, une dislocation coin parfaite est introduite dans un cristal de laiton-α (de dimension 25x35x45 nm^3 selon les axes <111>, <1$\bar{1}$0>, <11$\bar{2}$>) avec une concentration de zinc donné. Ce cristal contenant la dislocation est ensuite relaxé à 0 K. Comme attendu pour un cristal de structure cfc dans un matériau à faible γ_{isf}, la dislocation coin parfaite <110> se dissocie en deux dislocations partielles selon <112> comme on peut le voir sur la figure 3.9. La distance de dissociation moyenne a été mesurée par projection sur le long de la ligne de dislocation. La distance a été moyennée puisque pour du cuivre, la ligne de dislocation est droite tandis que pour un alliage, la ligne est sinueuse, comme on peut le voir sur la Figure 3.11. Sur cette Figure, la dislocation bleue est une dislocation parfaite selon <110>. Les dislocations vertes sont les dislocations partielles dissociées selon <112> dans le cuivre et celles en rouge sont pour un laiton-α à 7%. La sinuosité de la ligne de dislocation vient de la minimisation de son énergie : pour un alliage, la ligne de dislocation passe par les clusters de zinc, où le passage de la ligne de dislocation coûte moins d'énergie. Ainsi, la ligne de dislocation n'est plus droite, comme pour l'élément pur. La distance transverse de dissociation dépend donc de la configuration locale. Cette fluctuation est moyennée sur l'ensemble de la ligne de dislocation que l'on peut voir par exemple sur la Figure 3.11.

Comme on peut le voir sur la figure 3.10, les distances de dissociation pour des concentrations

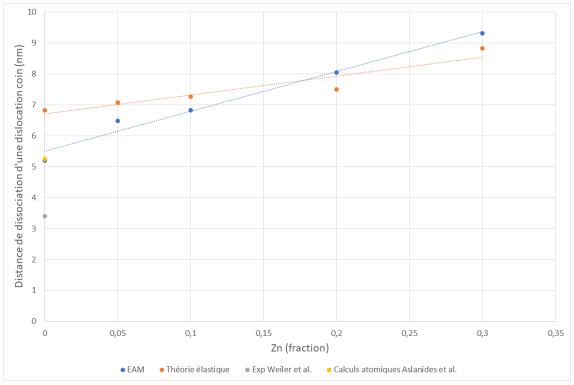

FIGURE 3.10 – Distance de dissociation des dislocations dans un laiton-α en fonction de la concentration en zinc

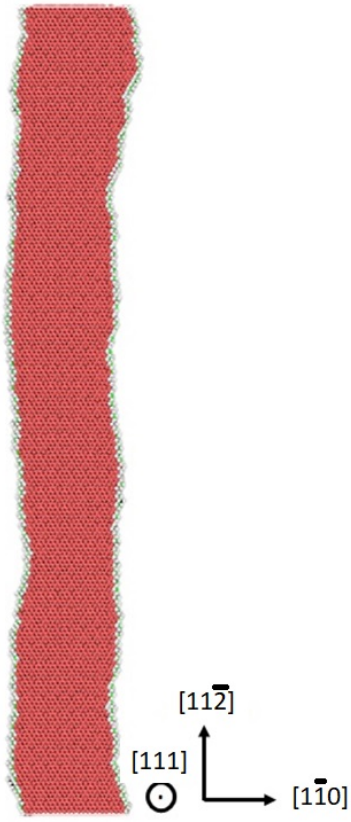

FIGURE 3.11 – Dislocation sinueuse relaxée dans une configuration avec 5% de zinc

en zinc de 5% à 30% correspondent bien aux valeurs obtenues par la théorie élastique. Il y a plus d'incertitude pour le cuivre car les valeurs obtenues expérimentalement sont assez dispersées. En effet, l'énergie de faute d'empilement intrinsèque pour le cuivre diffère entre les résultats ab-initio et les résultats obtenus en EAM par le nouveau potentiel. La valeur obtenues pour le distance de dissociation du cuivre avec le potentiel développé pendant la thèse est identique à celle trouvée par Aslanides et al.[121] (5,2 nm), mais inférieure à celle de la théorie élastique en utilisant les valeurs de constantes élastiques de ce même potentiel (w=6,8 nm). À l'inverse, la différence entre la distance de dissociation expérimentale et la simulation est assez importante (3,4 nm). Cela peut s'expliquer par le fait que dans le cuivre, l'énergie de faute d'empilement est assez faible et la distance de dissociation peut être difficile à mesurer, ce qui peut expliquer la différence importante par rapport à la simulation.

Malgré la différence entre les énergies de faute d'empilement intrinsèque pour les laitons$-\alpha$, les

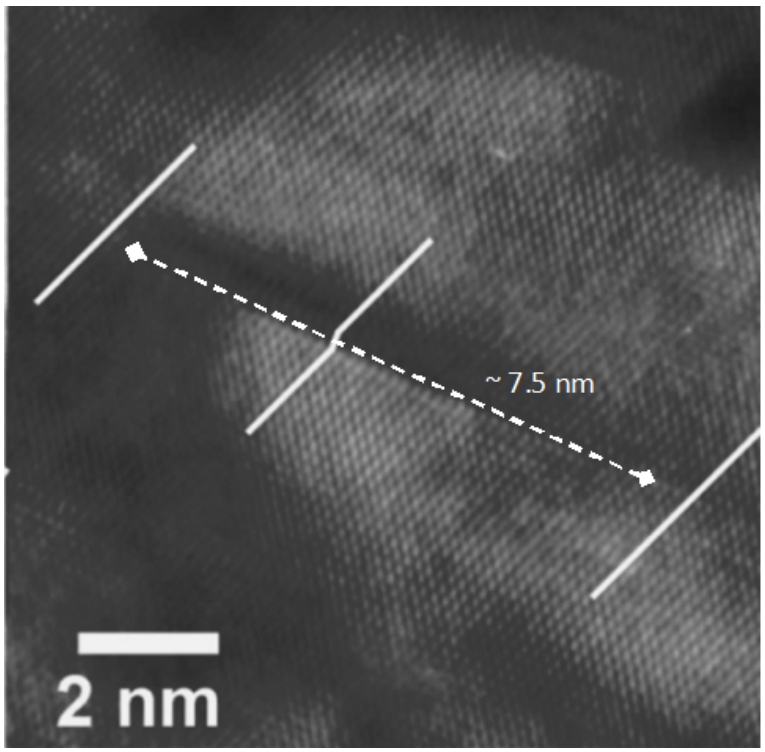

FIGURE 3.12 – View HRTEM d'une dislocation dissociée selon l'axe de zone [110] dans un laiton avec 10% de zinc (tiré de [126])

distances de dissociation sont bien reproduites par rapport aux valeurs expérimentales. En effet, nous pouvons comparer avec une mesure directe par HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) de la distance de dissociation (avec un axe de zone [110]) dans un laiton-α avec 10% de zinc. On peut le voir sur la Figure 3.12, la distance de dissociation mesurée expérimentalement est d'environ 7,5 nm. La valeur obtenue avec notre potentiel EAM est de 7,3 nm pour cette concentration.

Ainsi, malgré la reproduction non quantitative de l'énergie de faute d'empilement intrinsèque (avec une erreur de 35%), la description du cœur de la dislocation coin dissociée dans les alliages de laitons-α est raisonnable (avec une erreur de 3%).

3.1.2 Les théories de durcissement en solution solide

Il existe différentes théories de durcissement en solution solide. Les différentes lois de durcissement mises en évidence sont toutes de la forme :

$$\sigma_a = \sigma_e + Ac^b \tag{3.3}$$

avec σ_a la contrainte de Peierls de l'alliage, σ_e la contrainte de Peierls de l'élément pur, c la concentration, A et b des constantes. Ces différentes lois puissances ont des constantes A et r différentes selon les théories, qui sont présentées dans cette partie (Fleischer-Fridel et Mott-Nabarro-Labush).

3.1.2.1 Fleischer-Friedel

Le modèle de Fleischer-Friedel [127] considère une dislocation qui se courbe entre les obstacles, qui sont des atomes isolés de soluté. Dans notre cas, ces obstacles sont les atomes de zinc dans l'alliage. Ces obstacles sont des points d'accroche de la dislocation qui empêchent son glissement à faible contrainte. Cette théorie prédit une constante b qui vaut $\frac{1}{2}$. La loi donnée par Fleischer-Friedel dépend uniquement des obstacles présents dans le plan de glissement de la dislocation. Pour obtenir la constante b, l'aire balayée par la dislocation avant de s'arrêter est déterminée comme correspondante à l'aire contenant un obstacle. Cette dernière est proportionnelle à $\frac{1}{c}$ avec c la concentration. En égalisant la force retenant la dislocation due aux solutés à la tension de ligne, on obtient un contrainte de Peierls proportionnelle à $\sqrt{c}$.

3.1.2.2 Mott-Nabarro-Labush

Pour le modèle de Mott-Nabarro-Labush [128][129][130], les dislocations ont des interactions avec les obstacles à une distance inférieure à une constante. Cette interaction se fait dans toutes les directions, ce qui fait qu'en plus de prendre en compte les obstacles dans le plan de glissement comme Fleischer-Friedel, elle considère également ceux dans les plans adjacents. Une distance d'interaction maximale est définie. À l'intérieur du cylindre défini par la distance d'interaction, il y a un nombre d'obstacles proportionnel à la concentration c. En égalisant la force retenant la ligne de dislocation sur un soluté à la force de Peach-Kohler, on obtient une contrainte de Peierls proportionnelle à $c^{2/3}$.

3.1.3 Les simulations du durcissement en solution solide

3.1.3.1 Méthodologie des simulations

Pour étudier le durcissement en solution solide sensé arriver dans l'alliage de laiton-α, une dislocation coin parfaite a été introduite dans un cristal à une concentration de zinc donnée. Cette dislocation a été relaxée à 0 K afin de la laisser se dissocier comme sur la Figure 3.9. Les deux rangées atomiques supérieures et inférieures sont fixées et un déplacement incrémental est imposé à ces rangées. À chaque incrément de déplacement, les atomes à l'intérieur du cristal ressentent des forces dues au déplacement hors équilibre des atomes déplacés. Les forces ressenties sont intégrées afin d'obtenir les nouvelles positions des atomes ressentant ces forces selon les lois de Newton. Les contraintes présentes à l'intérieur du cristal sont suivies tout du long de la simulation, ainsi que le centre de gravité de la dislocation (calculé comme la position moyenne de tous les points constituant l'ensemble des deux dislocations partielles). La contrainte à l'intérieur du cristal lors du déplacement du centre de gravité de la dislocation d'un vecteur de Burgers selon <112> a été relevée pour les concentrations de zinc allant de 0% à 30%. Ce déplacement correspond au déplacement d'une vallée de Peierls à une autre. La contrainte appliquée pour effectuer cette transition est la contrainte de Peierls. C'est une valeur compliquée à mesurer expérimentalement puisque le déplacement de quelques Angströms n'est pas nécessairement identifiable. La valeur relevée est la contrainte critique d'écoulement qui est la contrainte nécessaire pour mettre en mouvement une dislocation sans qu'elle s'arrête ensuite. Cette contrainte est plus grande que la contrainte de Peierls et est celle souvent calculée avec des simulations atomistiques [131][132][133]. Les contraintes sont calculées dans les simulations en utilisant le théorème du viriel. Le théorème du viriel permet d'obtenir les forces approchées dans un système à plusieurs corps en interactions. Il a été généralisé pour l'utilisation de n'importe quel potentiel interatomique [134].

3.1.3.2 Résultats et comparaison avec l'expérience

Les résultats obtenus ont été moyennés sur plusieurs simulations afin de gommer les variations dues à des configurations locales différentes qui influencent les résultats.

On remarque dans la Figure 3.13 un durcissement important dans l'alliage de laitons-α. On passe d'une contrainte de Peierls de 0,3 MPa pour le cuivre pur à 40 MPa pour un alliage avec une concentration en zinc de 30%. Comme dit précédemment, les valeurs expérimentales et celles obtenues par

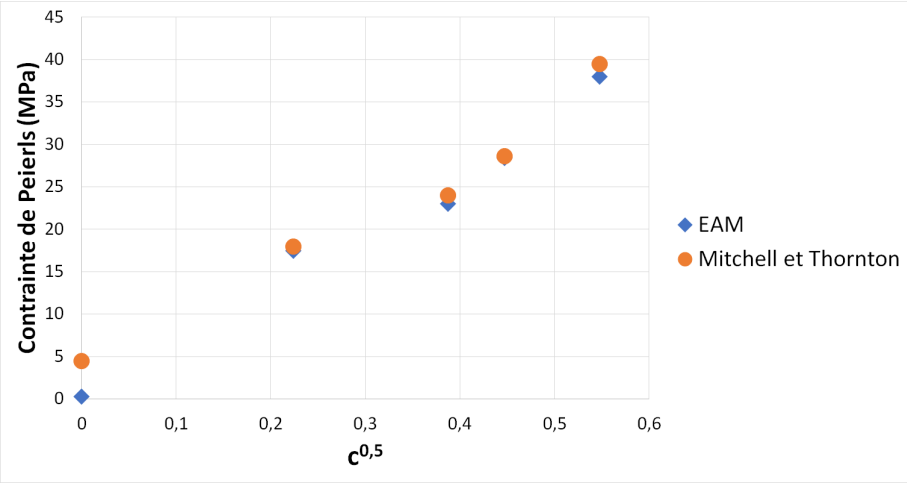

FIGURE 3.13 – Contrainte de Peierls en fonction de la racine carrée de la concentration en zinc

la simulation ne sont pas les mêmes grandeurs (contrainte critique d'écoulement et contrainte de Peierls). Cependant, on observe quand même le même comportement en puissance 1/2. On a donc pour le laiton-α un durcissement en solution solide qui suit une loi de Fleischer-Friedel. On observe bien lors des simulations un ancrage des dislocations sur les solutés présents dans le plan de glissement, comportement à la base de la théorie de Fleischer-Friedel prédisant cette dépendance en loi puissance 1/2. Une fois le glissement des dislocations coins étudié dans les laitons-α, leur émission en fond de fissure nous intéresse afin de comparer les deux comportements.

3.2 Étude théorique de la compétition entre émission de dislocation et rupture en fond de fissure

Pour savoir si le matériau étudié se comporte de manière ductile ou fragile, il faut regarder si une dislocation est émise en fond de fissure avant la création d'une surface pour prolonger la fissure. Pour comparer les deux la solution choisie est de comparer les facteurs d'intensité de contrainte pour l'émission de dislocation et celui de la rupture.

3.2.1 Contexte Anisotrope

L'ensemble de cette partie sur l'anisotropie est inspirée des livres de Hwu [135] et Ting [136] Pour étudier l'anisotropie dans un matériau, deux formalismes sont possibles : celui de Lekhnitskii [137] et celui de Stroh [138]. La différence principale entre les deux tient dans le fait que Lekhnitskii utilise des contraintes planes tandis que Stroh utilise des déformations planes. L'objectif de cette partie est d'obtenir les constantes de Stroh pour calculer les facteurs d'intensité de contrainte en anisotrope.

3.2.1.1 Formalisme de Lekhnitskii

Le formalisme de Lekhnitskii s'appuie sur des contraintes planes. Les équations de l'élasticité linéaire : $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i = 0$, $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i})$ et $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$ sont donc uniquement dépendantes de deux coordonnées pour les forces f_i. On passe en notation de Voigt pour les équations liant les contraintes à l'élongation et on obtient :

$$\epsilon_i = S_{ij}\sigma_j \tag{3.4}$$

avec S la matrice des souplesses

En intégrant les équations liant la déformation et le déplacement, on obtient :

$$\begin{cases} w = zD(x,y) + W_0(x,y) \\ v = -\frac{z^2\partial D}{2\partial y} + z(S_{14}\sigma_x + S_{24}\sigma_y + S_{34}\sigma_z + S_{44}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{xz} + S_{46}\tau_{xy} - \frac{\partial W_0}{\partial y}) + V_0(x,y) \\ u = \frac{z^2\partial D}{2\partial y} + z(S_{15}\sigma_x + S_{25}\sigma_y + S_{35}\sigma_z + S_{45}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{xz} + S_{55}\tau_{xy} - \frac{\partial W_0}{\partial y}) + U_0(x,y) \end{cases} \tag{3.5}$$

avec $D(x,y) = S_{13}\sigma_x + S_{23}\sigma_y + S_{33}\sigma_z + S_{34}\tau_{yz} + S_{35}\tau_{xz} + S_{36}\tau_{xy}$ et U_0, V_0 et W_0 les constantes d'intégration. En réinjectant cette équation dans les équations liant la déformation et le déplacement on obtient :

$$D = S_{33}(Ax + By + C) \tag{3.6}$$

et

$$\begin{cases} S_{15}\sigma_x + S_{25}\sigma_y + S_{35}\sigma_z + S_{45}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{xz} + S_{55}\tau_{xy} = -\alpha y + \omega_2 \\ S_{14}\sigma_x + S_{24}\sigma_y + S_{34}\sigma_z + S_{44}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{xz} + S_{46}\tau_{xy} = \alpha x - \omega_1 \end{cases} \tag{3.7}$$

avec α, ω_1 et ω_2 des constantes. Les déplacements peuvent maintenant être écrits :

$$\begin{cases} u = -\dfrac{AS_{33}}{2}z^2 - \alpha yz + U(x,y) + \omega_2 z - \omega_3 y + u_0 \\ v = -\dfrac{BS_{33}}{2}z^2 + \alpha xz + V(x,y) + \omega_3 x - \omega_1 z + v_0 \\ w = (Ax + By + C)S_{33}z + W(x,y) + \omega_1 y - \omega_2 x + w_0 \end{cases} \tag{3.8}$$

Des fonctions d'Airy ϕ et ψ sont introduites. Les contraintes σ_{ij} en fonction des fonctions d'Airy satisfont l'équilibre des forces défini au début de cette partie. Les deux autres relations (contrainte-élongation et élongation-déplacement) sont elles aussi définies par ces fonctions d'Airy. Cela permet d'obtenir un système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} L_4\phi + L_3\psi = -(S^p_{12} + S^p_{22})\dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2} + (S^p_{16} + S^p_{26})\dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} - (S^p_{11} + S^p_{12})\dfrac{\partial^2 F}{\partial y^2} \\ L_3\phi + L_2\psi = -2\alpha + AS_{34} - BS_{35} + (S^p_{14} + S^p_{24})\dfrac{\partial F}{\partial x} + (S^p_{15} + S^p_{25})\dfrac{\partial F}{\partial y} \end{cases} \tag{3.9}$$

L_2, L_3 et L_4 sont des opérateurs différentiels :

$$\begin{cases} L_2 = S^p_{44}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} - 2S^p_{45}\dfrac{\partial^2}{\partial x \partial y} + S^p_{55}\dfrac{\partial^2}{\partial y^2} \\ L_3 = -S^p_{24}\dfrac{\partial^3}{\partial x^3} + (S^p_{25} + S^p_{46})\dfrac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y} - (S^p_{14} + S^p_{56})\dfrac{\partial^3}{\partial x \partial y^2} + S^p_{15}\dfrac{\partial^3}{\partial y^3} \\ L_4 = S^p_{22}\dfrac{\partial^4}{\partial x^4} - 2S^p_{26}\dfrac{\partial^4}{\partial x^3 \partial y} + (2S^p_{12} + S^p_{66})\dfrac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2} - 2S^p_{16}\dfrac{\partial^4}{\partial x \partial y^3} + S^p_{11}\dfrac{\partial^4}{\partial y^4} \end{cases} \tag{3.10}$$

On obtient ensuite une équation du sixième ordre en μ :

$$l_4(\mu)l_2(\mu) - l_3^2(\mu) = 0 \tag{3.11}$$

avec

$$\begin{cases} l_2(\mu) = S^p_{55}\mu^2 - 2S^p_{45}\mu + S^p_{44} \\ l_3(\mu) = S^p_{15}\mu^3 - (S^p_{14} + S^p_{56})\mu^2 + (S^p_{25} + S^p_{46})\mu - S^p_{24} \\ l_4(\mu) = S^p_{11}\mu^4 - 2S^p_{16}\mu^3 + (2S^{12} + S^p_{66})\mu^2 - 2S^p_{26}\mu + S^p_{22} \end{cases} \tag{3.12}$$

Dans l'équation 3.12, S^p_{ij} correspond à l'élément (i,j) du tenseur des souplesses réduites. Cet élément s'exprime $S^p_{ij} = S_{ij} - \dfrac{S_{i3}S_{3j}}{S_{33}}$. Selon Lekhnitskii [137], les solutions μ ne peuvent être réelles si l'énergie élastique est positive. Les solutions sont donc complexes et conjuguées deux à deux. On va considérer (μ_1, μ_2, μ_3) les solutions ayant une partie imaginaire positive. De l'équation 3.12, on tire aussi des coefficients λ_i avec :

$$\begin{cases} \lambda_1 = \dfrac{-l_3(\mu_1)}{l_2(\mu_1)} \\ \lambda_2 = \dfrac{-l_3(\mu_2)}{l_2(\mu_2)} \\ \lambda_3 = \dfrac{-l_3(\mu_3)}{l_4(\mu_3)} \end{cases} \tag{3.13}$$

A partir de ces coefficients, d'autres peuvent être calculés, qui seront utilisés pour obtenir les conditions limites avec le formalisme de Stroh. Ces coefficients sont les suivants :

$$\begin{aligned} a_{1k} &= p_1(\mu_k) + \lambda_k q_1(\mu_k) \\ a_{2k} &= \frac{p_{2k}(\mu_k) + \lambda_k q_2(\mu_k)}{\mu_k} \qquad\qquad k = 1,2 \\ a_{3k} &= \frac{p_4(\mu_k) + \lambda_k q_4(\mu_k)}{\mu_k} \\ a_{13} &= \lambda_3 p_1(\mu_3) + q_1(\mu_3) \\ a_{23} &= \frac{\lambda_3 p_2(\mu_3) + q_2(\mu_3)}{\mu_3} \\ a_{33} &= \frac{\lambda_3 p_4(\mu_3) + q_4(\mu_3)}{\mu_3} \end{aligned} \tag{3.14}$$

avec $p_j(\mu_k) = \mu_k^2 S^p_{j1} + S^p_{j2} - \mu_k S^p_{j6}$ et $q_j(\mu_k) = \mu_k S^p_{j5} - S^p_{j4}$ avec $j = 1,2,4,5,6$.

3.2.1.2 Formalisme de Stroh

Le formalisme de Stroh s'appuie sur une équation qui peut se résoudre de différentes façons. En élasticité linéaire, on a

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\frac{\partial u_k}{\partial x_l} \tag{3.15}$$

$$C_{ijkl}\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} = 0 \tag{3.16}$$

On peut exprimer le déplacement ainsi :

$$\mathbf{u} = \mathbf{a}f(z) \tag{3.17}$$

avec

$$z = x_1 + px_2 \tag{3.18}$$

En différentiant (3.17) par rapport à x_j, et en utilisant (3.15) et (3.16), on peut obtenir l'équation matricielle suivante :

$$\{\mathbf{Q} + p(\mathbf{R} + \mathbf{R}^T) + p^2\mathbf{T}\}\mathbf{a} = 0 \tag{3.19}$$

avec $Q_{ij} = C_{i1j1}$, $R_{ij} = C_{i1j2}$ et $T_{ij} = C_{i2j2}$. Ici C est le tenseur d'élasticité du matériau. Cette équation est une équation sextique. Selon Eshelby [139], si l'énergie de déformation est définie positive, Q et T sont symétriques et définies positives. Une solution non-triviale existe si $a \neq 0$ et donne

$$||\mathbf{Q} + p(\mathbf{R} + \mathbf{R}^T) + p^2\mathbf{T}|| = 0 \tag{3.20}$$

On a donc six racines pour p. Avec une énergie de déformation définie positive, ces racines ne peuvent pas êtres réelles, mais uniquement complexes. Ces solutions sont complexes conjuguées deux par deux. On note ces solutions :

$$Im(p_i) > 0\,;\; p_{i+3} = \overline{p_i}\,;\; a_{i+3} = \overline{a_i} \tag{3.21}$$

En posant

$$\mathbf{b} = (\mathbf{R}^T + p\mathbf{T})\mathbf{a} = -\frac{1}{p}(\mathbf{Q} + p\mathbf{R})\mathbf{a} \tag{3.22}$$

, on peut exprimer les déplacements et contraintes tels que :

$$\mathbf{u} = \sum_{i=1}^{3}\{\mathbf{a}_i f_i(z_i) + \overline{\mathbf{a}_i} f_{i+3}(\overline{z_i})\} \tag{3.23}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{3}\{\mathbf{b}_i f_i(z_i) + \overline{\mathbf{b}_i} f_{i+3}(\overline{z_i})\} \tag{3.24}$$

Les équations (3.23) et (3.24) sont ce que l'on appelle le formalisme sextique de Stroh. Ces équations peuvent être réécrites en forme matricielle.

$$\mathbf{u} = 2Re(\mathbf{A} < f(z_i) > \mathbf{q}) \tag{3.25}$$

$$\sigma = 2Re(\mathbf{B} < f(z_i) > \mathbf{q}) \tag{3.26}$$

avec $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ des matrices complexes et $< f(z_i) >$ une matrice diagonale.

En réécrivant (3.22) en une équation matricielle, on obtient :

$$\begin{bmatrix} -\mathbf{Q} & 0 \\ -\mathbf{R}^T & \mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = p \begin{bmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{I} \\ \mathbf{T} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} \tag{3.27}$$

On peut réduire cette équation à une équation de valeurs propres :

$$\begin{bmatrix} N_1 & N_2 \\ N_3 & {N_1}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = p \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} \tag{3.28}$$

avec

$$N_1 = -T^{-1}R^T \; ; \; N_2 = T^{-1} \; ; \; N_3 = RT^{-1}R^T - Q \tag{3.29}$$

N est appelée la matrice fondamentale d'élasticité.

Une autre façon d'obtenir ces matrices **A** et **B**, est d'utiliser les coefficients obtenus par le formalisme de Lekhnitskii dans l'équation 3.14. On définit d'abord :

$$\begin{aligned} c_k^2 &= \frac{1}{2(a_{2k} - \mu_k a_{1k} - \lambda_k a_{3k})} \qquad\qquad k = 1{,}2 \\ c_k^3 &= \frac{1}{2(a_{23}\lambda_3 - \mu_3 a_{13}\lambda_3 - a_{33})} \end{aligned} \tag{3.30}$$

ce qui permet d'obtenir les matrices :

$$A = \begin{bmatrix} c_1 a_{11} & c_2 a_{12} & c_3 a_{13} \\ c_1 a_{21} & c_2 a_{22} & c_3 a_{23} \\ c_1 a_{31} & c_2 a_{32} & c_3 a_{33} \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} -c_1\mu_1 & -c_2\mu_2 & -c_1\mu_3\lambda_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \\ -c_1\lambda_1 & -c_2\lambda_2 & -c_3 \end{bmatrix} \tag{3.31}$$

Les matrices complexes **A** et **B** permettent d'obtenir des matrices réelles. Ces matrices s'expriment

$$\mathbf{H} = 2i\mathbf{A}\mathbf{A}^T, \qquad \mathbf{L} = -2i\mathbf{B}\mathbf{B}^T, \qquad \mathbf{S} = i(2\mathbf{A}\mathbf{B}^T - \mathbf{I}) \tag{3.32}$$

avec **H** et **L** sont symétriques. De plus, si l'énergie de déformation est positive, **H** et **L** sont définies positives. Les deux matrices **A** et **B** permettent d'obtenir le tenseur énergétique de Stroh. Ce tenseur permet d'obtenir les facteurs d'intensité de contrainte. Il vaut :

$$\mathbf{\Lambda} = \frac{1}{2} Re(i\mathbf{A}\mathbf{B}^{-1}) \tag{3.33}$$

3.2.2 Critère de Griffith pour la rupture

Pour le facteur d'intensité de contrainte de rupture, l'approche de Griffith [16] est étudié d'abord en milieu isotrope puis étendu en milieu anisotrope grâce au formalisme de Stroh.

3.2.2.1 Critère de Griffith

L'étude théorique de la rupture a commencé il y a environ un siècle avec Griffith [16]. Il définit un critère de rupture en contrainte au delà de laquelle un matériau fragile se rompt. Son critère est basé

sur le fait qu'une micro fissure est déjà existante dans le matériau, et que celle ci va s'agrandir jusqu'à la rupture. La contrainte critique dépend du taux de restitution d'énergie critique G_{1c}. Dans l'ensemble de cette thèse, nous allons nous placer en déplacements plans. En déformation plane isotrope, cette contrainte s'exprime :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{EG_{1c}}{\pi a}} \tag{3.34}$$

avec E le module d'Young, μ le module de cisaillement, γ l'énergie de surface et a la taile initiale de la fissure. Ce critère est souvent donné en densité d'énergie :

$$G_{1c} = \frac{\pi a \sigma_c^2}{E} \tag{3.35}$$

Ce critère est un taux d'énergie critique. Le taux de restitution d'énergie s'exprime en fonction d'un facteur d'intensité de contraintes qui s'exprime en mode mixte

$$G = \frac{K_I^2 + K_{II}^2}{E} \tag{3.36}$$

Les facteurs d'intensité de contraintes K_I et K_{II} correspondent respectivement aux modes I (ouverture de la fissure en traction) et II (ouverture de la fissure par cisaillement pur). On se place en mode I pur, ce qui donne en déplacements plans dans un milieu isotrope :

$$K^2 = 2G\frac{\mu}{1-\nu} \tag{3.37}$$

Il permet à son tour d'obtenir un facteur d'intensité de contraintes critique K_{1c}, une grandeur caractéristique du matériau avec $K_{Ic}^2 = 2G_{Ic}\frac{\mu}{1-\nu}$. Selon Griffith [16], ce taux de restitution d'énergie critique est la différence entre l'état final et l'état initial, ce qui correspond à la création de deux surfaces. On obtient ainsi : $G_{Ic} = 2\gamma_s$. Dans un milieu homogène isotrope, on a donc pour la rupture un facteur d'intensité de contraintes qui vaut :

$$K_{Ic} = 2\sqrt{\gamma_s \frac{\mu}{1-\nu}} \tag{3.38}$$

3.2.2.2 Critère de Griffith étendu à l'anisotropie

Grâce au tenseur énergétique de Stroh obtenu avec l'équation 3.33, on peut accéder au taux de restitution d'énergie élastique G qui vaut $G = \mathbf{K}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{K}$, avec $\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_{II} \\ K_I \\ K_{III} \end{bmatrix}$ Pour un monocristal en mode I pur, on obtient

$$K_{Ic} = \sqrt{2\gamma_s \Lambda_{22}^{-1}} \tag{3.39}$$

Le cas du bicristal est plus complexe. Il faut calculer les matrices $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ pour les deux cristaux (que l'on va noter $\mathbf{A_1}$, $\mathbf{A_2}$, $\mathbf{B_1}$ et $\mathbf{B_2}$). Les matrices $\mathbf{L_1}$, $\mathbf{L_2}$, $\mathbf{S_1}$ et $\mathbf{S_2}$ sont également calculées. Ces matrices permettent d'obtenir la matrice du bimatériau $\mathbf{M}$, avec $\mathbf{M} = \mathbf{D} - i\mathbf{W}$.

$\mathbf{D}$ et $\mathbf{W}$ sont exprimées en fonction de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ avec

$$\mathbf{D} = \mathbf{L}_1^{-1} + \mathbf{L}_2^{-1}, \qquad \mathbf{W} = \mathbf{S}_1\mathbf{L}_1^{-1} - \mathbf{S}_2\mathbf{L}_2^{-1} \tag{3.40}$$

Avec ces matrices, un coefficient ϵ est calculé. Ce coefficient vaut

$$\epsilon = \frac{1}{2\pi} ln \frac{1+\beta}{1-\beta} \quad \text{avec} \quad \beta = \sqrt{-\frac{1}{2} tr(\mathbf{W}\mathbf{D}^{-1})^2} \tag{3.41}$$

Ce coefficient ϵ est appelé index d'oscillation et caractérise le comportement oscillatoire proche du joint de grains. Dans un fond de fissure, pour lequel l'angle entre les deux bords est supérieur à π (pour une fissure infiniment pointue, l'angle est de 2π voir Figure 3.14), la contrainte est proportionnelle à r^δ, avec delta solution (dans le cas d'une fissure à l'interface) de l'équation $||\mathbf{W} - cot\delta\pi\mathbf{D}|| = 0$, pour laquelle Ting a trouvé que $\delta = \frac{1}{2}$ ou $\delta = \frac{1}{2} \pm i\epsilon$ [140].

Lorsque δ est complexe, les parois de la fissures s'interpénètrent à cause des oscilations engendrées par le joint de grains. Ce phénomène n'est pas physiquement acceptable et n'apparaît que lorsque $\epsilon \neq 0$. Pour éviter ce problème d'interpénétration, il faut que les matériaux soient identiques. Cela marche donc pour des bicristaux à conditions que les grains soient symétriques. Pour un bicristal qui respecte cette condition, on peut définir le taux de restitution d'énergie $G = \frac{1}{4}\mathbf{K}^T\mathbf{E}\mathbf{K}$ avec $\mathbf{E} = \mathbf{D} + \mathbf{W}\mathbf{D}^{-1}\mathbf{W}$. Pour le cas du joint de grains, le taux de restitution d'énergie critique dépend de l'énergie de surface ainsi que de l'énergie de joint de grains (différence entre état initial et état final).

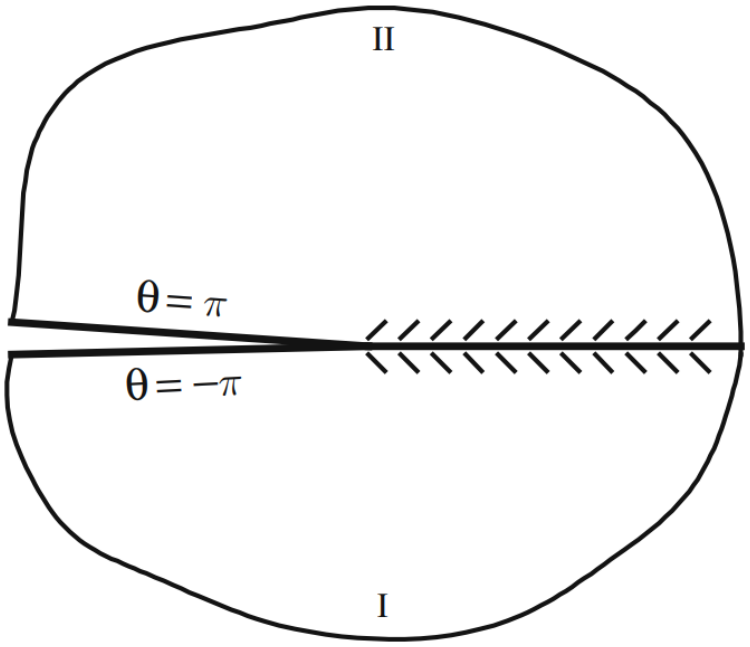

FIGURE 3.14 – Une fissure semi-infinie dans un bi-matériau anisotrope [135]

On a donc $G_{Ic} = 2\gamma_s - \gamma_{jdg}$. Cela donne un facteur d'intensité de contrainte critique qui vaut

$$K_{Ic} = \sqrt{(2\gamma_s - \gamma_{jdg})E_{22}^{-1}} \tag{3.42}$$

3.2.3 Émission de dislocation en fond de fissure pour un monocristal

Le facteur d'intensité de contrainte pour l'émission de dislocation est ensuite calculé à travers différent critère (Rice [27], Sun et Beltz [141] et Andric et al. [30]).

3.2.3.1 Critère de Rice

Le critère de Rice [27] pour l'émission de dislocation se base sur la création d'une faute d'empilement en fond de fissure. Son analyse est en mode II pur, mais la transition vers un mode I pur se fait avec un terme géométrique F_{12}. L'émission de dislocation arrive lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint une valeur critique qui est proportionnelle à γ_{usf}. Le facteur d'intensité de contrainte critique en mode II vaut :

$$K_{IIe} = \sqrt{\frac{2\mu\gamma_{usf}}{1-\nu}} \tag{3.43}$$

Ce facteur d'intensité de contrainte est pour une émission en mode II dans le plan de glissement coïncidant avec le plan de la fissure. Lorsque le plan de glissement est incliné d'un angle θ, et le vecteur de Burgers d'un angle ϕ avec la perpendiculaire au front de fissure (comme sur la figure 3.15), le facteur d'intensité de contrainte devient un facteur d'intensité de contrainte effectif. Le K_{II} devient donc $K_{II}^{eff} = K_I F_{12}(\theta) + K_{II}^{eff} F_{22}(\theta)$ avec F_{12} et F_{22} des facteurs géométriques. On obtient pour le mode I :

$$K_{Ie} = \sqrt{\frac{2\mu\gamma_{usf}}{1-\nu}} \frac{1}{F_{12}} \tag{3.44}$$

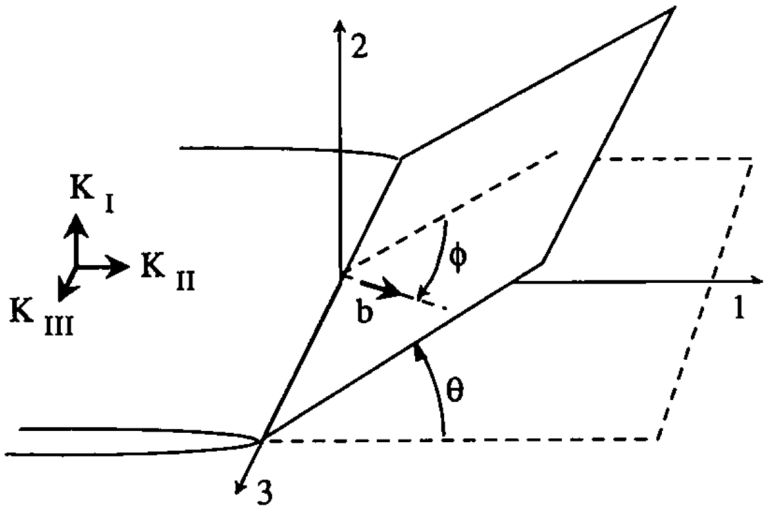

FIGURE 3.15 – Fond de fissure avec un plan de glissement incliné par rapport au plan de la fissure [27]

3.2.3.2 Critère de Sun et Beltz

Sun et Beltz [141] ont étendu ces résultats à un contexte anisotrope en utilisant le formalisme de Stroh. Le taux de restitution d'énergie dans ce contexte est $G = \mathbf{K}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{K}$ avec $\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_{II} \\ K_I \\ K_{III} \end{bmatrix}$ et $\mathbf{\Lambda}$ le tenseur de Stroh. On pose s le vecteur $\mathbf{s} = \begin{bmatrix} cos(\phi) \\ 0 \\ sin(\phi) \end{bmatrix}$ avec ϕ l'angle présenté sur la Figure 3.15. o est une fonction définie par Stroh comme dépendant des constantes élastiques du matériaux et définissant un module d'Young équivalent, permettant de le remplacer dans l'équation 3.36. Cette fonction dépend également des angles θ et ϕ et s'exprime :

$$o(\theta, \phi) = \mathbf{s}(\phi) \mathbf{\Lambda} \mathbf{s}(\phi)^T \tag{3.45}$$

On obtient avec leur formulation :

$$K_{Ie} = \frac{\sqrt{\gamma_{usf} o(\theta, \phi)}}{F_{12}(\theta)} \tag{3.46}$$

On peut remarquer que cette forme pour le facteur d'intensité de contrainte est très semblable à celle de Rice avec une différence uniquement sur le terme issu des anisotropies du matériau ($\frac{2\mu}{1-\nu}$

pour Rice avec un matériau isotrope et $o(\theta, \phi)$ pour Sun et Beltz avec l'ajout de l'anisotropie dans le matériau).

3.2.3.3 Critère d'Andric

Suivant les travaux de Sun et Beltz [141] et ceux de Schoeck [25], Andric et al. [30] introduit le concept de marche laissée en surface par la dislocation. En effet, après le départ d'une dislocation du fond de fissure, une surface est laissée à l'endroit de l'émission. Cette surface n'est pas prise en compte dans le calcul du facteur d'intensité de contrainte de Sun et Beltz. Il faut donc y ajouter un terme d'énergie de surface. Le taux de restitution de l'énergie s'exprime maintenant :

$$G_{Ie} = 0,145\gamma_s + 0,5\gamma_{usf} \tag{3.47}$$

En modifiant le facteur d'intensité de contrainte obtenu par Sun et Beltz, on obtient :

$$K_{Ie} = \frac{\sqrt{(0,145\gamma_s + 0,5\gamma_{usf})o(\theta, \phi)}}{F_{12}(\theta)} \tag{3.48}$$

On voit ici que le facteur d'intensité de contrainte dépend, tout comme celui exprimé par Rice puis Sun et Beltz de l'énergie de faute d'empilement instable. Cependant, un terme d'énergie de surface est ajouté. Cette relation est utilisée par Andric et al. et comparée à des résultats de simulations pour des éléments purs (Cu, Al, Au, Ag, Pa) ainsi que pour un alliage (FeNiCr). La formulation utilisée reproduit très bien les résultats obtenus par la simulation.

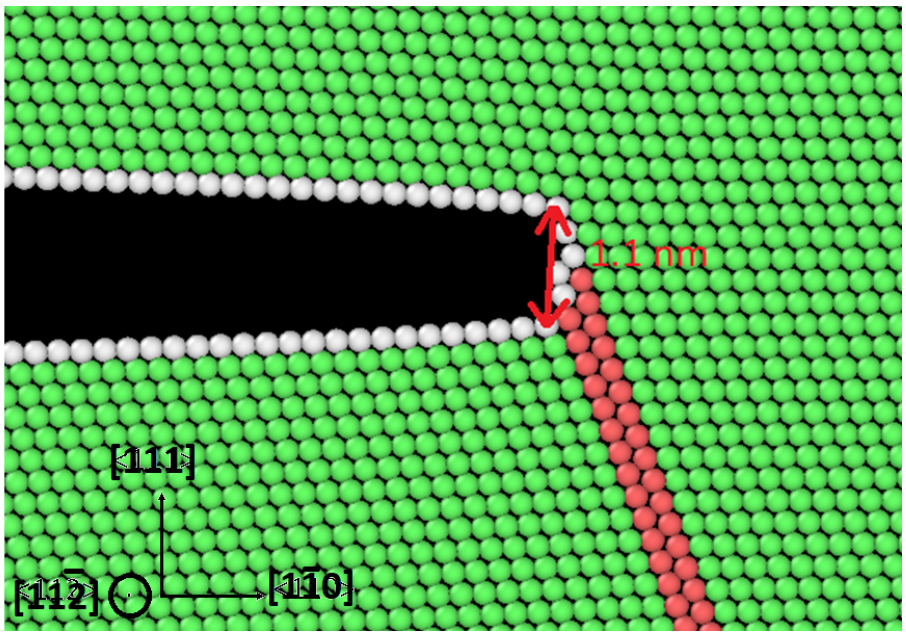

FIGURE 3.16 – Monocristal de cuivre après l'émission de dislocation

3.3 Étude en simulations de la compétition entre émission de dislocation et rupture en fond de fissure

3.3.1 Méthodologie de la simulation

Un cristal rectangulaire de laiton-α (Figure 3.16) avec une concentration donnée en zinc est créé selon les orientations $< 1\bar{1}0 >$, $< 111 >$, $< 11\bar{2} >$. Une fissure couvrant la moitié du cristal selon le plan de normale $< 111 >$ a été introduite en utilisant la méthode décrite par Andric et al. [142]. Deux méthodes en dynamique moléculaire sont proposées : la méthode de l'écrantage (”screening”) et celle de l'émoussement (”blunting”). Dans la première, la fissure est considérée infiniment fine initialement et les interactions entre les atomes de chaque côté de la fissure sont supprimées. Pour la seconde méthode, trois couches atomiques sont supprimées afin de simuler une fissure déjà ouverte dont les faces sont au-delà du rayon de coupure. Parmi les deux méthodes décrites, celle consistant en la suppression de trois couches atomiques a été retenue. En effet, cette méthode est idéale pour introduire le liquide en fond de fissure afin pour comparer ultérieurement le comportement du laiton avec la présence de métal liquide (ce sera fait dans le chapitre 4). La méthodologie, décrite comme plus représentative des résultats théoriques (méthode de l'écrantage) ne permet pas de mettre le métal liquide en fond de fissure. Les plans supprimés sont des plans de normale $< 111 >$, puisque ce sont des plans de plus

faible énergie. Ces plans sont en même temps les plans ayant la plus faible énergie de surface, ce qui peut faciliter la rupture fragile dans ce plan ; ainsi que les plans de glissement des dislocations. Cette direction est orientée perpendiculairement à l'axe de chargement.

Afin de déterminer la taille nécessaire du cristal pour éviter des interactions entre les bords libres et le fond de fissure émettant les dislocations, une zone sans dislocation (DFZ : Dislocation Free Zone) est définie. Cette DFZ est fixée comme la distance à partir de laquelle à un facteur d'intensité de contrainte fixé, la contrainte de cisaillement σ_{12}, telle que définie dans l'équation 3.49, devient inférieure à la contrainte de Peierls trouvée pour le cuivre dans le chapitre précédent.

En suivant le formalisme de Stroh de la partie 3.2.1.2, on obtient les contraintes suivantes dans le cristal en fonction de la distance au fond de fissure :

$$\begin{cases} \sigma_{11} = \dfrac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} Re\left(\dfrac{a_1 a_2}{a_1 - a_2}\left(\dfrac{a_2}{\sqrt{cos\theta + a_2 sin\theta}} - \dfrac{a_1}{\sqrt{cos\theta + a_1 sin\theta}}\right)\right) \\ \sigma_{22} = \dfrac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} Re\left(\dfrac{1}{a_1 - a_2}\left(\dfrac{a_1}{\sqrt{cos\theta + a_2 sin\theta}} - \dfrac{a_2}{\sqrt{cos\theta + a_1 sin\theta}}\right)\right) \\ \sigma_{12} = \dfrac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} Re\left(\dfrac{a_1 a_2}{a_1 - a_2}\left(\dfrac{1}{\sqrt{cos\theta + a_2 sin\theta}} - \dfrac{1}{\sqrt{cos\theta + a_1 sin\theta}}\right)\right) \end{cases} \tag{3.49}$$

Dans l'équation 3.49, p_1, p_2, q_1, q_2 sont donnés par :

$$\begin{cases} p_1 = S^p_{11} a_1^2 + S^p_{12} - S^p_{16} a_1 \\ p_2 = S^p_{11} a_2^2 + S^p_{12} - S^p_{16} a_2 \\ q_1 = S^p_{12} a_1 + \dfrac{S^p_{22}}{a_1} - S^p_{26} \\ q_2 = S^p_{12} a_2 + \dfrac{S^p_{22}}{a_2} - S^p_{26} \end{cases} \tag{3.50}$$

Avec a_1 et a_2 les racines avec une partie imaginaire positive de l'équation suivante :

$$S^p_{11} a^4 - 2S^p_{16} a^3 + (S^p_{12} + S^p_{66}) a^2 - 2S^p_{26} a + S^p_{22} = 0 \tag{3.51}$$

Dans cette équation, $S^p_{ij} = S_{ij} - \dfrac{S_{i3} S_{3j}}{S_{33}}$ avec S le tenseur des souplesses et S^p le tenseur des souplesses réduites.

À partir de ces contraintes, on peut en déduire la taille minimum du cristal nécessaire afin d'éviter les effets de bord d'une boite finie. En effet, on suppose qu'une dislocation coin glisse dans son plan

jusqu'à ce que la contrainte de cisaillement imposée par les conditions aux limites soit inférieure à la contrainte de Peierls. Cette contrainte de cisaillement ainsi que la contrainte de Peierls sont tracées sur la Figure 3.17.

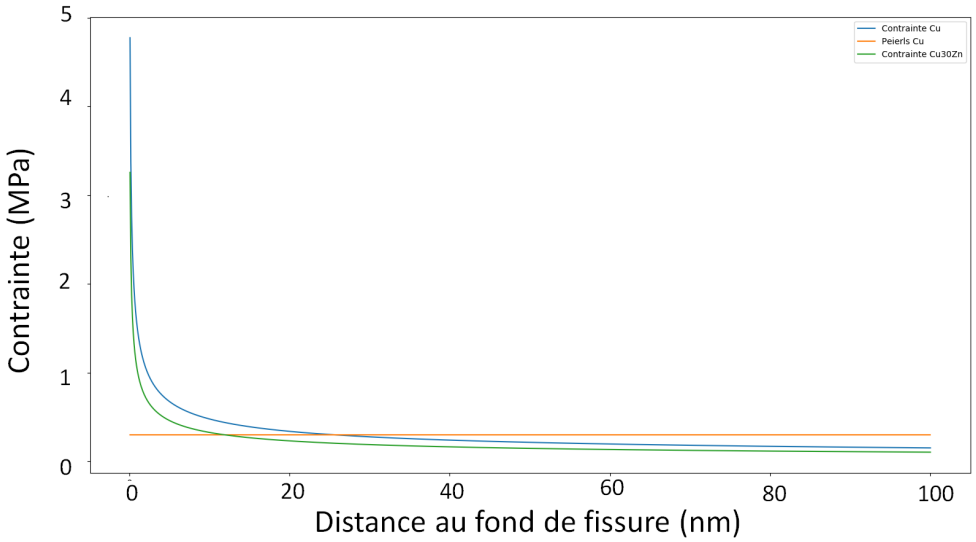

FIGURE 3.17 – Contrainte de cisaillement dans le cuivre en fonction de la distance à la pointe de fissure

On peut voir sur la Figure 3.17, l'intersection des deux courbes qui correspond à la distance à laquelle la dislocation s'arrête de glisser dans son plan. Comme on peut le remarquer, la contrainte de cisaillement pour l'alliage de laiton à 30% de zinc est inférieure à celle du cuivre pur pour une distance égale au fond de fissure. À l'inverse, la contrainte de Peierls est supérieure comme on l'a vu sur la Figure 3.13. Cette contrainte vaut 0,3 MPa pour le cuivre pur et 37 MPa pour l'alliage avec 30% de zinc. De plus, la présence de soluté dans l'alliage, contrairement à l'élément pur, va arrêter les dislocations plus tôt. On peut donc en déduire que la dislocation, pour l'élément pur ira plus loin dans le cristal et que les surfaces libres aux limites du cristal auront une influence plus tôt sur la dislocation. La contrainte de Peierls étant croissante avec la concentration en zinc, la DFZ (et donc la taille du cristal) nécessaire diminue avec la concentration. Pour englober tous les cas avec une simulation identique, on peut donc prendre tous les cristaux de taille égale au cristal de cuivre pur. On peut donc se restreindre à l'étude du cuivre pur pour obtenir la taille du cristal. On lit sur le graphique que la distance d'arrêt est de 25 nm pour le cuivre pur. La taille correspondante pour la DFZ est d'environ 25 nm. Il faut alors que la boite de simulation soit de taille supérieure à 25 nm. On prendra donc des boites de simulation sont

en quasi-2D avec une épaisseur de 2nm (ce qui correspond à 4 couches atomiques et une répétition de deux mailles cubiques selon cet axe) et des dimensions dans le plan de 70x70 nm^2.

3.3.2 Application des conditions limites

L'objectif de cette partie est d'étudier l'émission de dislocation ou la rupture fragile du point de vue du facteur d'intensité de contrainte (FIC). Pour cela, il faut un FIC bien défini. Afin d'obtenir ce FIC, il est important d'appliquer des conditions limites qui garantissent que la plasticité sera confinée en fond de fissure à l'aide des conditions aux limites. Ces conditions limites sont appliquées afin d'obtenir un chargement en mode I pur. Le cristal créé est donc déplacé en imposant le déplacement obtenu en utilisant le formalisme de Stroh. Le champ de déplacement appliqué sur les atomes extérieurs est le suivant :

$$\begin{cases} \Delta u_x = \Delta K_I \sqrt{\frac{2r}{\pi}} Re(\frac{1}{a_1 - a_2}(a_1 p_2 \sqrt{cos\theta + a_2 sin\theta} - a_2 p_1 \sqrt{cos\theta + a_1 sin\theta})) \\ \Delta u_y = \Delta K_I \sqrt{\frac{2r}{\pi}} Re(\frac{1}{a_1 - a_2}(a_1 q_2 \sqrt{cos\theta + a_2 sin\theta} - a_2 q_1 \sqrt{cos\theta + a_1 sin\theta})) \end{cases} \tag{3.52}$$

Le champ de déplacement défini dans l'équation 3.52 est utilisé. Ces conditions sont appliquées sur la zone définie dans la Figure 3.18. Chaque déplacement de la frontière extérieure du cristal correspond à une augmentation de ΔK_I de 0,01 $MPa\sqrt{m}$. Une fois les atomes extérieurs déplacés suivant l'élasticité anisotrope, les atomes présents à l'intérieur du cristal (atomes internes) sont relaxés en utilisant un algorithme de minimisation de l'énergie (Gradient Conjugué) présent dans LAMMPS [112]. La procédure suivie habituellement s'arrête ici. Cependant, dans ce cas, une unique dislocation peut être émise. En effet, le cristal casse à l'interface des atomes déplacés et ceux relaxés, sous la concentration de contrainte exercée par la dislocation émise. Pour éviter ce problème qui limite le nombre de dislocations qui peuvent être étudiées, tous les quelques pas, les atomes internes sont fixés et les atomes externes sont relaxés afin de laisser passer les dislocations bloquées à l'interface et leur permettre de créer une marche en surface en quittant le cristal contraint. Cela a permis aux simulations d'aller jusqu'à une très large ouverture de fissure. Entre chaque incrément du facteur d'intensité de contrainte, la position du fond de fissure est recalculée afin de prendre en compte la nouvelle position pour le calcul de déplacement anisotrope de l'itération suivante.

Le comportement en fond de fissure de l'émission de dislocation est dépendant de la configuration locale de l'alliage. Pour une même concentration de zinc mais une configuration différente, les résul-

tats varient avec une dépendance à la configuration locale. Afin d'obtenir des résultats satisfaisants, on pourrait se reposer sur une approche statistique en effectuant de nombreuses simulations sur un grand nombre de configurations différentes. Afin de réduire le nombre de simulations, la technique du potentiel moyenné proposé par Varvenne et al. [143] est utilisée. Cette méthode part du développement des potentiels existants pour chaque élément de l'alliage. Le potentiel moyenné est un mélange des potentiels avec un seul type d'atome pour l'alliage. Cet atome est composé des éléments purs avec la bonne proportion pour l'alliage souhaité. Les résultats pour le potentiel moyenné sont comparés avec ceux des autres simulations déjà effectuées dans l'annexe A.

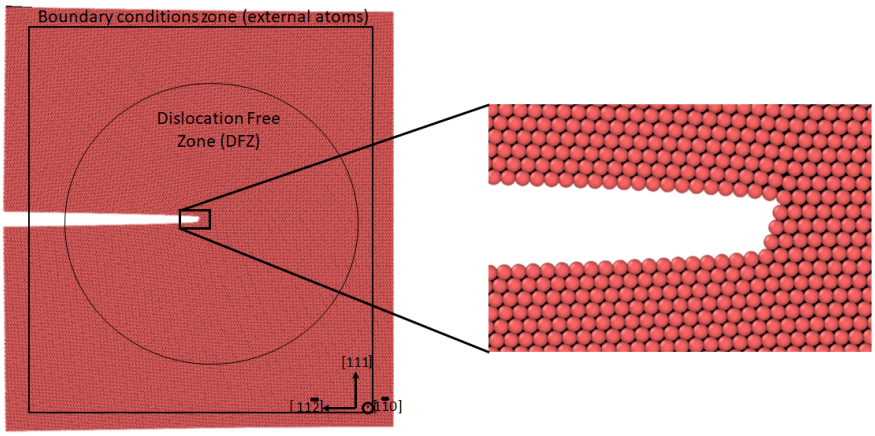

FIGURE 3.18 – Monocristal de cuivre utilisé pour étudier l'émission de dislocation en fond de fissure

3.3.3 Résultats

En utilisant ce potentiel moyenné, des simulations permettant d'obtenir les facteurs d'intensité de contrainte pour l'émission de dislocation ont été effectuées. Cette valeur est obtenue en utilisant une visualisation avec OVITO en utilisant l'algorithme DXA permettant de détecter les dislocations dans un cristal. Cette visualisation est présente sur la Figure 3.16 Ces valeurs sont reportées sur la Figure 3.19 avec les facteurs d'intensité de contrainte obtenus en utilisant l'approche de Peierls-Nabarro et adaptée pour les laitons$-\alpha$ à l'aide des approches de Rice (equation 3.46) [27] et Andric et al. (equation 3.48) [30]. De plus, les facteurs d'intensité de contrainte théorique pour la rupture comme définis par Griffith [16] sont présentés. La différence entre les approches de Rice et d'Andric et al. est présentée dans la Partie 3.2.3. La différence principale est le terme de création de surface prise en compte par

Andric et al. lors de l'émission d'une dislocation.

Le premier point qui peut être soulevé en observant la Figure 3.19 est que le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation est à chaque fois inférieur au facteur d'intensité de contrainte critique proposé par Griffith pour la rupture. Selon les simulations, dans cette orientation, les laitons$-\alpha$ sont donc des alliages ductiles, dans lesquels les conditions d'émission de dislocation sont atteintes avant la rupture fragile. Dans cette orientation, pour chaque concentration on est en présence d'un comportement classique observé expérimentalement pour les laitons$-\alpha$.

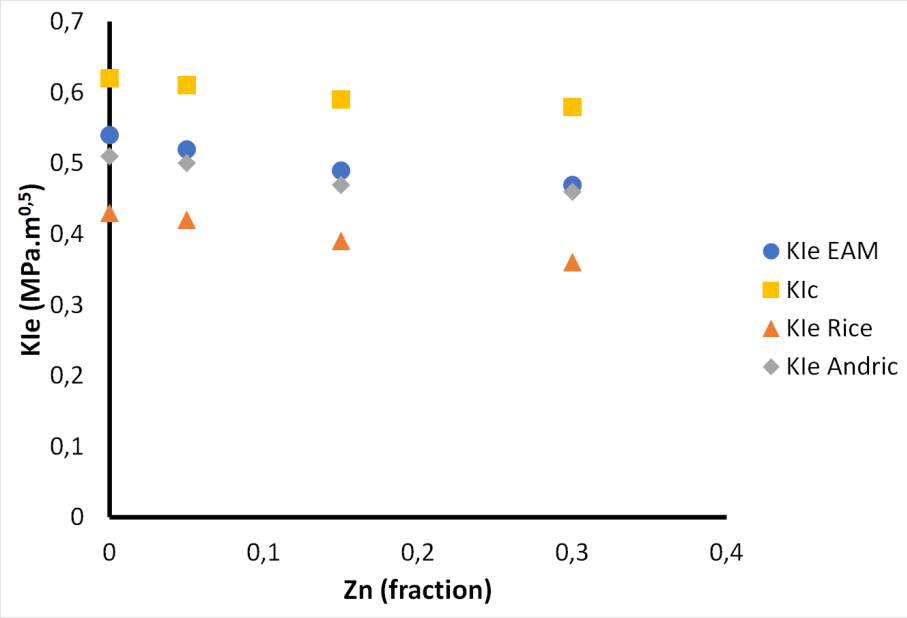

FIGURE 3.19 – KI_e des laitons$-\alpha$ en fonction de la concentration en zinc

Les valeurs des facteurs d'intensité de contrainte critiques d'émission de la première dislocation partielle en suivant la procédure de Rice dans un contexte anisotrope (améliorée par Sun et Beltz [141]) ainsi que celle par Andric et al. [30] ont été calculées. Ces valeurs sont reportées sur la Figure 3.19. Comme on peut le voir, les valeurs obtenues par la paramétrisation d'Andric et al. reproduisent bien le comportement obtenu par les simulations atomistiques. Cela indique que cette paramétrisation reproduit correctement l'effet de création d'une marche en surface avec l'émission d'une dislocation et qu'elle peut être utilisée pour un autre système que ceux sur laquelle elle avait été créée afin de prédire le facteur d'intensité de contrainte d'émission de dislocation. Cette paramétrisation fonctionne très bien pour reproduire les résultats obtenus par le nouveau potentiel EAM des laitons$-\alpha$.

3.3.4 Discussion

Les résultats présentés dans la Figure 3.19 montrent que l'émission de dislocations suit la relation trouvée par Andric et al. [30] pour les éléments purs en cfc (pour nous le cuivre). Cette relation suit une dépendance paramétrique avec l'énergie de faute d'empilement instable(γ_{usf}) et l'énergie de surface (γ_s). Il est intéressant de comparer pour le cuivre le potentiel EAM sur le problème de l'émission de dislocation avec la même simulation en utilisant le potentiel EAM développé par Mishin et al. [68]. Les γ_{usf} sont différentes et le facteur d'intensité de contrainte sont eux aussi différents. Néanmoins en utilisant la relation empirique proposée pour les K_{Ie} par Andric et al. capture aussi bien l'un que l'autre malgré la variation d'énergie de faute d'empilement et d'énergie de surface. Cette relation a aussi été appliquée par Andric et al. à un alliage (Fe-Ni-Cr). Dans l'alliage de FeNiCr, il y a un pic du misfit du paramètre de maille à 10% de Cr. Ce pic est répercuté sur l'évolution de l'énergie de faute d'empilement instable en fonction de la concentration [144]. La simulation atomique permettant d'obtenir le K_{Ie} reproduit ce changement autour de 10%, avec tout d'abord une augmentation du K_{Ie} avec la concentration suivie par une baisse au delà de cette concentration. Cette tendance sur le facteur d'intensité de contrainte est différente dans notre cas, puisque la variation dans le paramètre de maille due au soluté donne une faute d'empilement instable strictement décroissante (comme on peut le voir sur la Figure 3.7). Cette décroissance de γ_{usf} entraîne une décroissance stricte de K_{Ie}. Dans notre cas, pour l'alliage de laiton CuZn, la relation d'Andric et al. fonctionne très bien comme on peut le voir sur le Figure 3.19.

Concernant la diminution de K_{Ie} avec la concentration en zinc, on peut noter l'apparente contradiction entre le durcissement en solution solide et l'adoucissement de l'émission de dislocation. On pourrait s'attendre à un comportement inverse pour K_{Ie} puisque les laitons-α présentent un comportement de durcissement en solution solide [145]. Ça veut dire que la contrainte critique de scission résolue augmente avec la concentration en zinc (comme vu sur la Figure 3.13). Cependant, l'émission de dislocation est en corrélation directe avec la diminution de γ_{usf} avec la concentration en zinc. On montre ainsi que l'émission de dislocations peut être facilitée en ajoutant un élément d'alliage, montrant un effet contre intuitif pour l'émission de dislocation en fond de fissure en opposition au durcissement en solution solide. On peut se dire que le durcissement en solution solide ne suit pas les mêmes principes que l'émission de dislocation.

3.3.5 Conclusion

Le nouveau potentiel EAM développé pour le cuivre et les laitons-α a été utilisé pour la plasticité (faute d'empilement et émission de dislocations). Une étude basique de la dislocation coin a été menée en calculant les différentes fautes d'empilement (instable et intrinsèque) ainsi que la longueur de dissociation. Les simulations atomistiques reproduisent bien la théorie élastique pour les longueurs de dissociation des dislocations. De plus, l'émission de dislocation en fond de fissure a été étudié pour diverses concentrations en zinc. Les résultats présentés montrent un bon accord avec la théorie incorporant la création d'une marche en fond de fissure lors de l'émission d'une dislocation. Cette émission de dislocation semble facilitée avec l'addition d'un élément d'alliage. En effet, le facteur d'intensité de contrainte critique diminue avec une augmentation de la concentration en zinc. D'un côté, l'émission de dislocation est facilitée tandis que cette dislocation est accrochée par des solutés entraînant un durcissement en solution solide. La contrainte de Peierls obtenue par simulation est comparable aux résultats expérimentaux.

Par la suite, les résultats obtenus pour le monocristal de cuivre seront comparés avec des simulations QM/MM en ajoutant du mercure liquide en fond de fissure.

Chapitre 4

Premiers résultats QM/MM des simulations pour la FML

Contenu

4.1 Étude du fond de fissure en monocristal au contact du mercure 106
4.1.1 Méthodologie 106
4.1.2 Résultats 110
4.2 Étude préliminaire des joints de grains du cuivre 116
4.2.1 Méthodologie 116
4.2.2 Résultats 118
4.2.3 Choix des joints de grains 120
4.3 Étude du fond de fissure des laitons-α en bicristal 124
4.3.1 Étude du joint de grains $\Sigma 7(111)[111]$ 124
4.3.2 Étude du joint de grains $\Sigma 5(210)[001]$ 126
4.4 Synthèse des résultats : application à la FML 132

4.1 Étude du fond de fissure en monocristal au contact du mercure

Après avoir étudié le comportement d'un monocristal de cuivre, l'objectif de la suite de la thèse est de modéliser ce même cristal au contact de métal liquide. Expérimentalement, le cuivre est plus facilement fragilisé par le mercure, tandis que l'eutectique gallium-indium ne le fragilise pas. Cependant, ce dernier alliage liquide fragilise l'alliage de laitons-α. Le métal liquide choisi pour ces simulations est le mercure [35] en contact avec du cuivre pur. De plus différents joints de grains vont être modélisés en QM/MM avec et sans métal liquide.

4.1.1 Méthodologie

La méthodologie est schématisée sur la Figure 4.1 afin d'obtenir des facteurs d'intensité de contrainte (émission de dislocation ou clivage) avec du mercure liquide en fond de fissure. Les facteurs d'intensité de contrainte obtenus avec la présence de mercure liquide sont ensuite comparés à ceux obtenus sans métal liquide par simulation EAM.

Pour modéliser le comportement avec du mercure en fond de fissure, un cristal de même taille (70x70 nm^2) que celui créé précédemment (voir Figure 3.18) sera modélisé. Le nombre d'atomes de mercure nécessaire à insérer en fond de fissure est calculé à partir de la densité du mercure liquide. Le nombre correspondant au volume utile de la DFT (ie dans le rayon de coupure) est donc injecté en fond de fissure en le plaçant de façon aléatoire. En procédant de cette manière, certains atomes sont très proches, voir superposés. Le fond de fissure est donc relaxé afin de séparer les atomes qui peuvent être trop proches les uns des autres. Pendant cette relaxation, les atomes de cuivre du fond de fissure sont maintenus fixes. (Puisqu'aucun potentiel EAM permettant de modéliser les interactions cuivre-mercure n'est utilisé, les atomes du liquide sont séparés en utilisant le potentiel développé en considérant que ce sont des atomes de cuivre.) Le potentiel utilisé n'a en principe pas d'importance puisque cette étape ne sert qu'à séparer les atomes les uns des autres et à obtenir une configuration avec laquelle les forces ne seront pas trop élevées pour démarrer les calculs ab-initio. En effet, si les atomes sont trop proches, de façon irréaliste physiquement, les atomes sont envoyés au loin et sortent de la boite. La configuration obtenue est celle que l'on peut voir sur la Figure 4.2. Cette configuration sera relaxée lors des premières itérations de la méthode QM/MM.

La partie métal liquide est modélisée uniquement avec la DFT. Lors de la modélisation en EAM, les

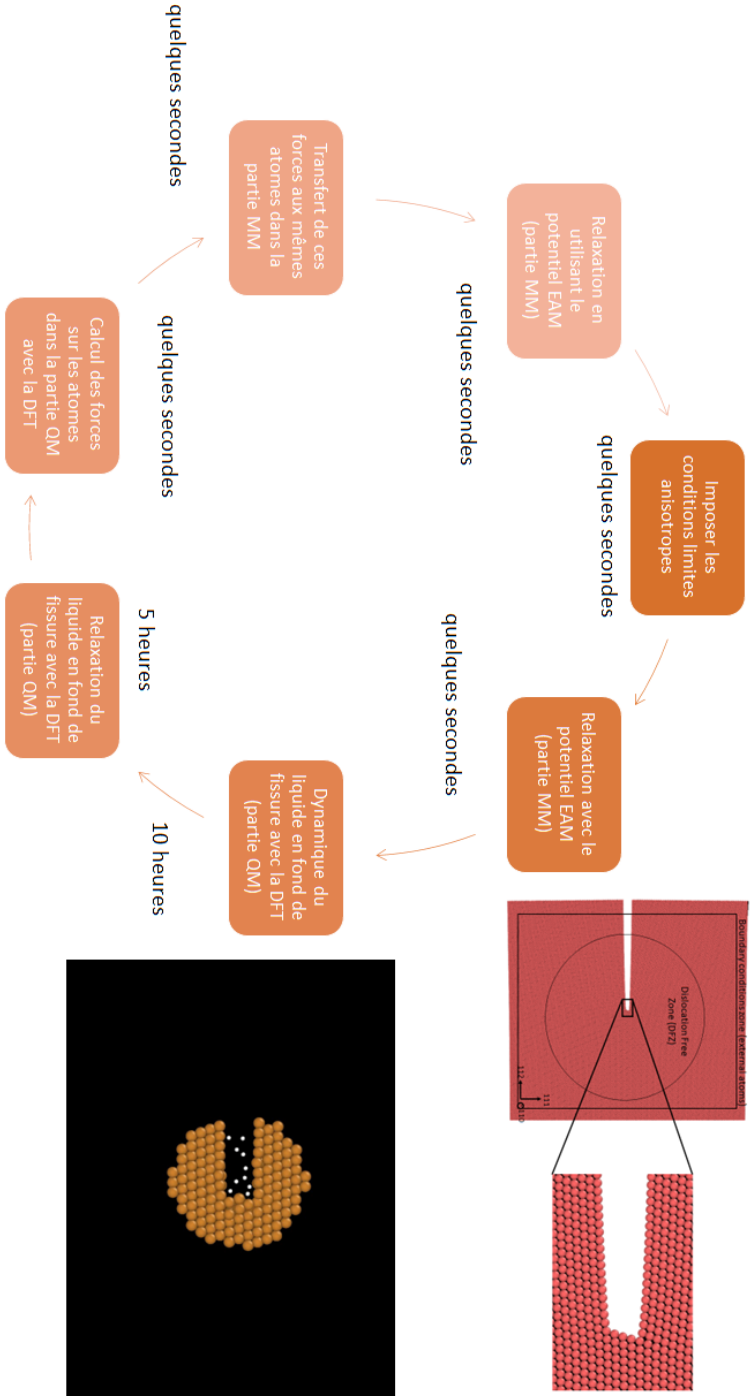

FIGURE 4.1 – Processus QM/MM adapté pour l'étude de l'effet du liquide en fond de fissure

interactions entre cuivre et mercure sont supprimées car nous n'avons utilisé aucun potentiel EAM qui modélise ces interactions. Avec le code de DFT, une dynamique des atomes de mercure est effectuée à 300 K pendant 50 fs (10 pas de 5 fs) afin de simuler une structure locale de liquide dans la configuration du fond de fissure. Une fois cette dynamique effectuée, le liquide est relaxé (jusqu'à une précision de 10^{-2} eV) avec la DFT en fixant la position des atomes du cuivre en fond de fissure. Cette relaxation est faite afin de permettre l'adsorption à l'équilibre des atomes de mercure sur le cristal de cuivre.

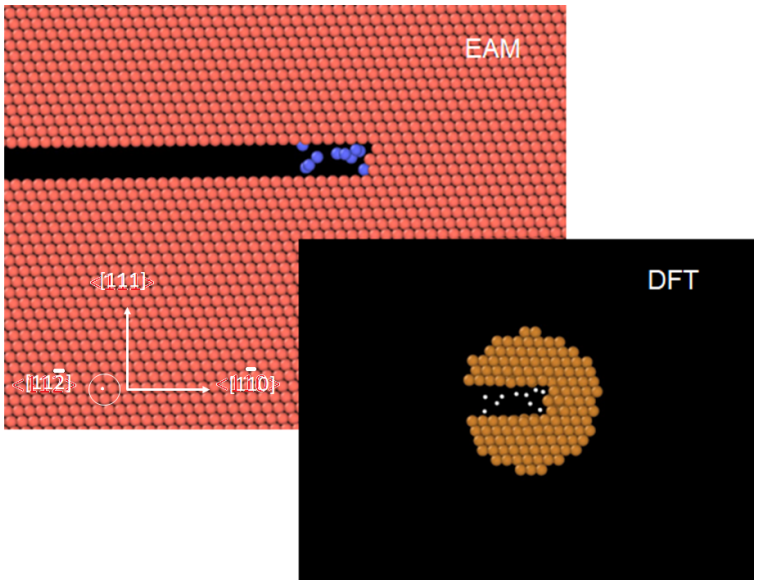

FIGURE 4.2 – QM/MM simulation d'un monocristal de cuivre avec du mercure liquide en fond de fissure

La taille de la boite de DFT est choisie afin d'avoir un minimum d'atomes tout en ayant le moins d'interférences dues aux effets de surfaces. La taille de cette boite a été définie en calculant les forces en EAM sur les atomes et en comparant avec les forces en DFT pour les mêmes atomes dans un volume périodique pour lequel aucune surface n'est présente. On peut observer ces différences sur chaque atome dans une boite typique des calculs DFT effectués sur la Figure 4.3. On peut se rendre compte sur cette figure que les différences de forces deviennent négligeables à partir de 2 couches d'atomes. On peut considérer que les 2 couches d'atomes externes doivent être supprimées dans le calcul afin de ne pas perturber le comportement du fond de fissure. En effet, dans les deux couches atomiques les plus proches de la surface, les forces induites par la présence de cette surface sont très importantes comparé à celles qui auraient été obtenues du seul de l'application d'un champ de déplacement. Afin d'éviter ce problème, seules les forces des autres atomes seront transmises au niveau de la dynamique

moléculaire.

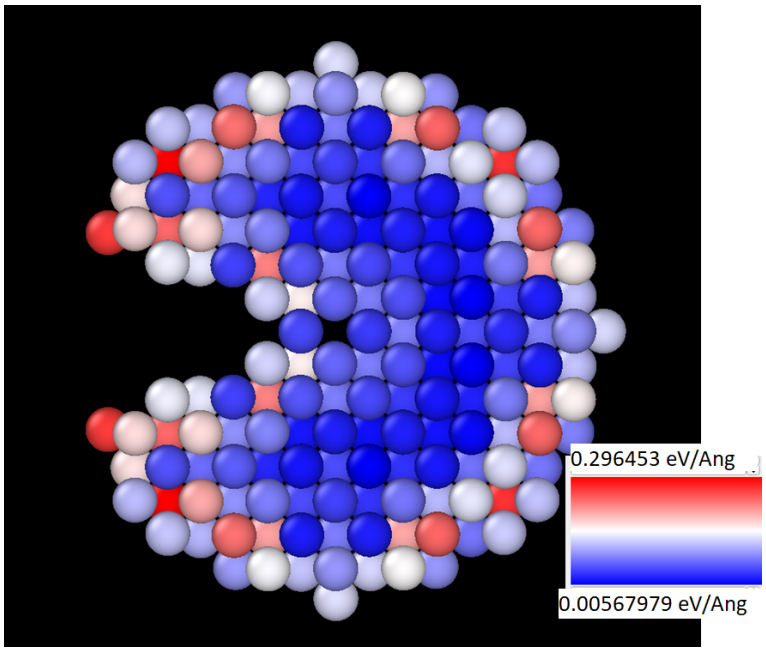

FIGURE 4.3 – Différences de forces (EAM-DFT) en norme dans un cristal de cuivre afin d'avoir la zone perturbée par la surface

Le rayon choisi pour la partie DFT est donc de 1,6 nm. La zone utile quant à elle sera de 1,2 nm (1,6-0,4 nm de zone tampon). Une taille de vide autour du cristal dans le plan transverse doit aussi être définie puisque la cellule DFT doit être en condition périodique. Les conditions aux limites sont toujours périodiques dans l'axe z. Si cette zone de vide est trop petite, les atomes à une extrémité ressentiront les effets des atomes présents à l'autre extrémité. La taille utilisée est ici égale à celle du cristal étudié (également 1,6 nm). Une zone de "buffer" est également utilisée. Cette zone de "buffer" est également de deux couches atomiques dans notre cas. C'est une zone dans laquelle les forces ne sont ni celles obtenues par la DFT ni par l'EAM mais on prend une interpolation linéaire des deux. Cela est utile afin de ne pas avoir de transition abrupte et une perte de continuité entre les deux zones différentes au changement d'échelle. Cette zone "buffer" est présente dans la Figure 4.4 b) par la zone grise foncée. L'interpolation entre les zones QM et MM l'est uniquement pour un traitement de l'interaction QM/MM en forces. Pour le traitement en énergie (que nous n'utilisons pas), la zone "buffer" n'est pas utilisée. L'énergie totale s'écrit $E_{tot} = E_{MM}^{MM} + E_{QM}^{QM} + E_{interaction}^{QM+MM}$, avec en indice la zone sur laquelle le calcul est fait et en exposant la méthode utilisée. En calculant cette énergie d'interaction avec la méthodologie MM, on obtient $E_{interaction}^{QM+MM} = E_{tot}^{MM} - E_{QM}^{MM} - E_{MM}^{MM}$. On obtient

ainsi une estimation de l'erreur sur l'énergie avec cette méthodologie. Nous n'avons pas fait usage de cette estimation dans la suite.

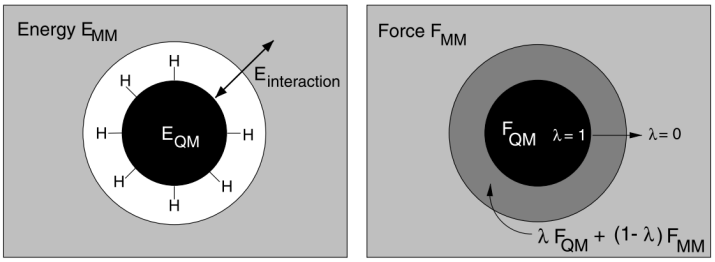

FIGURE 4.4 – Représentation schématique des méthodes de QM/MM par a) énergie et b)forces (tiré de [46])

4.1.2 Résultats

Le FIC pour les conditions limites de la simulation a été augmenté avec un pas de 0,05 $MPa.\sqrt{m}$ à chaque itération. Le cristal est visualisé avec OVITO en utilisant le module DXA permettant de voir les dislocations ainsi que la structure cristallographique locale en code couleur (sur la Figure 4.6, les atomes en vert sont en cfc et ceux en rouge en hcp). Le facteur d'intensité de contrainte d'émission de la première dislocation partielle est comparé avec celui obtenu au chapitre précédent pour le cuivre pur sans le métal liquide. La simulation indique que le monocristal de cuivre avec du métal liquide en contact émet une dislocation lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint 0,45 MPa.$\sqrt{m}$. Pour rappel, le cuivre pur sans métal liquide a un facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation qui vaut $K_{Ie} = 0,54$ MPa.$\sqrt{m}$. On peut voir le fond de fissure après l'émission de dislocation avec la présence de métal liquide en Figure 4.6.

Sur la Figure 4.5 nous avons représenté l'ouverture du fond de fissure du monocristal de cuivre en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué. On remarque pour le monocristal sans mercure liquide une augmentation à peu près constante pour les K_I jusqu'à 0,5 $MPa.\sqrt{m}$. Puis, il y a un saut de 0,1264 nm à 0,54 $MPa.\sqrt{m}$. En retranchant l'augmentation constante d'environ 0,009 nm et en projetant sur le plan de glissement des dislocations, on obtient une variation de 0,134. Cette brusque augmentation correspond à une fissure d'une taille augmentée d'environ un demi vecteur de Burgers. On a ici l'équivalent de l'émission de dislocation parfaite. Sur la visualisation, on pouvait repérer la première dislocation partielle émise par l'analyse DXA. Grâce à cette analyse, on sait que la deuxième

partielle a aussi été émise mais qu'elle est restée bloquée en fond de fissure.

La même courbe est représentée pour la simulation avec la présence de mercure liquide sur la Figure 4.5. On voit que sur la partie de la courbe précédant le premier saut, l'ouverture du fond de fissure avec ou sans métal liquide est identique. Ce qui confirme (comme abordé dans la partie 1.1) que le métal liquide n'affecte pas le comportement élastique du cuivre. On remarque avec cette courbe que le facteur d'intensité de contrainte critique appliqué est inférieur avec la présence du mercure pour l'émission de la première dislocation. Là encore le saut est d'un demi vecteur de Burgers. La relaxation se traduit en effet par l'émission de deux dislocations partielles séparées d'une faute d'empilement. Les deux dislocations sont émises mais seule la partielle de tête est visible dans le cristal. La deuxième est restée bloquée en fond de fissure comme dans la simulation sans la présence de métal liquide. On remarque un deuxième saut à 0,6 $MPa.\sqrt{m}$. C'est l'émission d'une deuxième dislocation. Celle-ci est visible dans la Figure 4.7. On remarque que la deuxième dislocation émise se trouve dans un plan adjacent à la première dislocation et non pas le même plan, ce qui montre une avancée du fond de fissure.

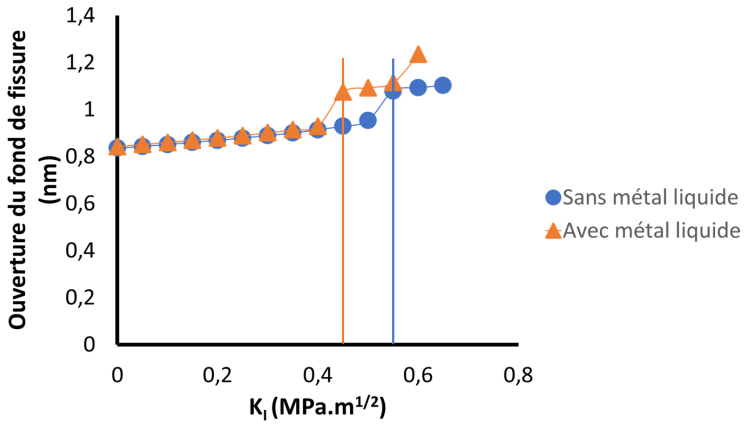

FIGURE 4.5 – Ouverture du fond de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué pour un monocristal de cuivre dans le cristal présenté en Figure 4.6

On peut aussi voir en comparant les deux ouvertures de fissure, que l'ouverture du fond de fissure au moment de l'émission de dislocation est différente dans les deux cas. Pour le cuivre sans métal liquide, l'ouverture est de 1,1 nm en fond de fissure (Figure 3.16). Lors de la présence de métal liquide, l'ouverture est plus faible. Elle est de 1 nm (Figure 4.6). Ce qui confirme, en plus du facteur d'intensité de contrainte inférieur que le mercure liquide favorise l'émission de dislocation pour le

cuivre en monocristal. En effet, grâce à l'équation 3.49, on peut se rendre compte que la contrainte proche du fond de fissure est proportionnelle au facteur d'intensité de contrainte en mode I. Or, avec les simulations, la présence de métal liquide permet d'avoir un K_{Ie} inférieur à la configuration sans métal liquide.

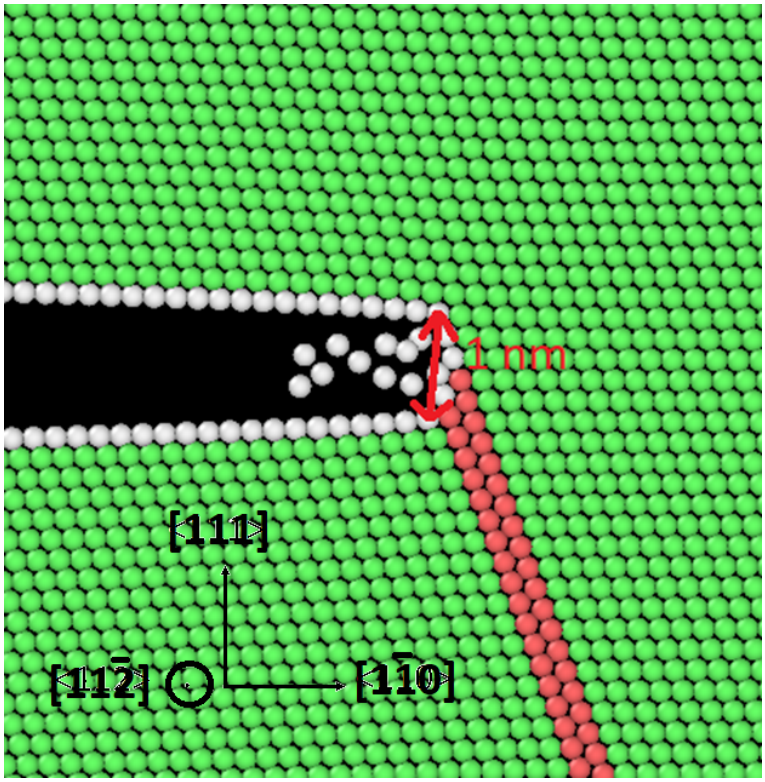

FIGURE 4.6 – Monocristal de cuivre avec du mercure liquide en fond de fissure après émission de dislocation à un K appliqué de 0,45 $MPa.\sqrt{m}$

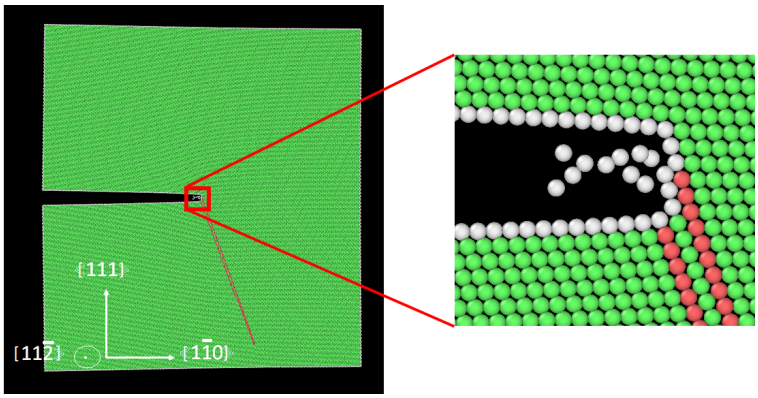

FIGURE 4.7 – Monocristal de cuivre avec du mercure liquide en fond de fissure après l'émission d'une deuxième dislocation à un K appliqué de 0,6 $MPa.\sqrt{m}$

L'obtention d'un facteur d'intensité de contrainte permet par inversion d'obtenir les énergies d'interaction de surface Cu(111)/Hg. Pour cela, on inverse la relation d'Andric et al. (equation 3.48). On obtient ainsi :

$$\gamma_s = \frac{1}{0,145}(\frac{F_{12}(\theta)^2 K_{Ie}^2}{o(\theta,\phi)} - 0,5\gamma_{usf}) \tag{4.1}$$

En appliquant la relation 4.1, on obtient une valeur de 0,730 $J.m^2$ pour l'énergie d'interface solide liquide Cu(111)/Hg. Des calculs d'énergie d'interface solide liquide pour l'interface Cu(111)/Hg ont été effectués [35] par calculs ab-initio. Pour obtenir les résultats, une surface (111) de cuivre est créée avec du vide dans la direction normale à la surface. Ce vide est rempli d'atomes de mercure pour lesquels une dynamique est effectuée. Les atomes de cuivre sont fixés et seuls ceux de mercure sont laissés libres de relaxer. Ensuite, 3 couches de cuivre sont laissées libres de relaxer avec les atomes de mercure. Ces calculs étaient en DFT avec une approche GGA, ce qui permet de les comparer avec la valeurs obtenue par la simulation en inversant la formulation d'Andric. Par la DFT, l'énergie d'interface Cu(111)/Hg est de 0,77 $J.m^{-2}$. Les deux énergies obtenues sont comparables. Cela indique que la méthodologie QM/MM utilisée, qui permet d'obtenir des valeurs cohérentes avec des calculs en DFT-GGA, et la formulation théorique utilisée sont semblables.

On obtient une évaluation de la réduction de l'énergie de surface de 33% à l'aide de l'adsorption du mercure liquide. On peut ensuite réinjecter cette énergie de surface dans la formulation du facteur d'intensité de contrainte critique de Griffith en élasticité anisotrope (équation 3.39). On obtient alors $K_{Ic} = 0,508\ MPa.\sqrt{m}$. Cela représente donc une réduction importante du facteur d'intensité de contrainte critique de rupture. Cette diminution est de 18,3% alors qu'elle est de 16,7% pour le facteur d'intensité de contrainte critique pour l'émission de dislocation. La diminution d'énergie de surface influence donc un peu plus la rupture fragile que la rupture ductile en utilisant ces équations empiriques. On a alors un $K_{Ie} = 0,45\ MPa.\sqrt{m}$ contre une rupture selon Griffith qui se produirait à $K_{Ic} = 0,508\ MPa.\sqrt{m}$. Logiquement, l'émission d'une dislocation (l'émoussement du fond de fissure) se produit avant la rupture.

Cette diminution du facteur d'intensité de contrainte a déjà été observée en dynamique moléculaire [146]. Cette diminution est intervenue pour le système Al(solide)/Ga(liquide) pour des valeurs passant de 0,5 MPa.$\sqrt{m}$ à 0,4 MPa.$\sqrt{m}$. On peut voir le système étudié en dynamique moléculaire avec des

interactions de paires uniquement dans la Figure 4.8. Le comportement retrouvé est qualitativement celui prédit par le modèle de Lynch avec une émission de dislocations facilitée par la présence de métal liquide ainsi que la germination de cavité en fond de fissure comme vu dans la Figure 4.9 pour des déplacements importants. Il semble y avoir une influence des défauts dans la germination de ces cavités ("à la Zener-Stroh [147]"), comme on le verra plus tard dans l'étude des joints de grains.

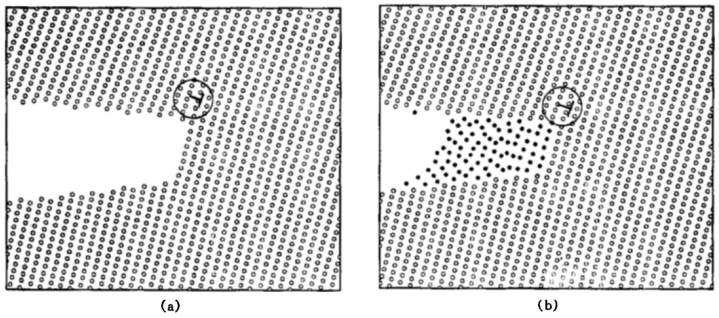

FIGURE 4.8 – Effet de l'adsorption du gallium sur le facteur d'intensité de contrainte critique pour l'émission de dislocation. a) Première dislocation émise à 0,5 $MPa.\sqrt{m}$ sans adsorption. b) Première dislocation émise à 0,4 $MPa.\sqrt{m}$ avec l'adsorption de gallium (tiré de [146])

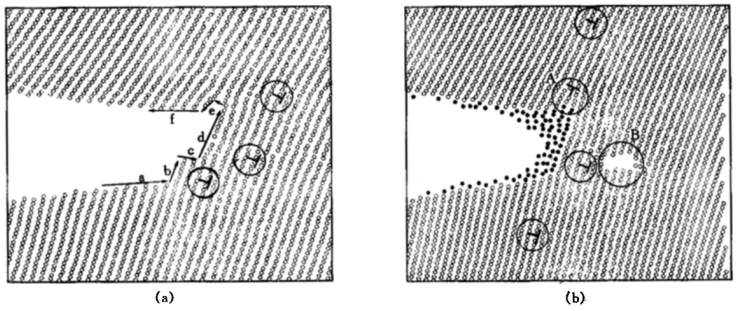

FIGURE 4.9 – Effet de l'adsorption du gallium sur lla configuration du fond de fissure. a) $K_I = 1,1$ $MPa.\sqrt{m}$ sans adsorption. b) $K_I = 1,1$ $MPa.\sqrt{m}$ avec l'adsorption de gallium (tiré de [146])

Comme présenté en partie 1.1, l'objectif de ce chapitre est de modéliser la fragilisation du cuivre par le métal liquide. Or, ce que l'on constate est que le monocristal de cuivre ne fragilise pas avec la présence de mercure liquide en fond de fissure lors des simulations. Expérimentalement, le mercure liquide ne fragilise pas non plus les monocristaux de cuivre (la rupture est intergranulaire). Néanmoins, il permet une émission de dislocation facilitée comme présentée dans le modèle de Lynch [13]. Comme vu sur la Figure 1.10 et expliqué en partie 1.1, la rupture fragile du cuivre en présence de métal liquide survient pour un mode intergranulaire. Le résultat sur le monocristal est cohérent avec ce que l'on sait

de la phénoménologie du système Cu/Hg.

4.2 Étude préliminaire des joints de grains du cuivre

Afin de pouvoir modéliser la fragilisation intergranulaire du cuivre par le mercure liquide, une étude par modélisation AM/MM des joints de grains est effectuée.

4.2.1 Méthodologie

Cette étude est menée en comparant des résultats avec le potentiel de Daw et Baskes [56] de la littérature (provenant de [148]) avec des calculs DFT effectués pendant cette thèse et les résultats obtenus avec le potentiel EAM développé pour ce travail. Les joints de grains pour la DFT et l'EAM ont été modélisés en utilisant un code open-source (GB code) permettant de les créer [149]. On peut voir par exemple un joint $\Sigma3(111) < \bar{1}10 >$ de flexion sur la Figure 4.10. Les notions importantes des joints de grains sont présentées dans l'Annexe B.

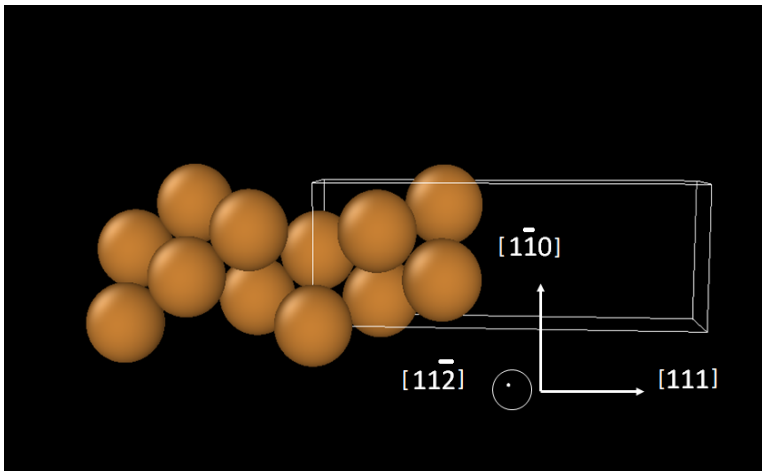

FIGURE 4.10 – Une cellule unitaire du joint de grain $\Sigma3(111) < 1\bar{1}0 >$

L'ensemble des joints de grains présentés en Tables 4.1 et 4.2 ont été choisis afin de pouvoir les comparer avec les résultats trouvés dans la littérature [148]. Les cellules utilisées sont périodiques selon tous les axes, ce qui créé deux joints de grains à prendre en compte dans le calcul final de l'énergie. Pour éviter des interactions non désirées lors de la relaxation entre deux joints de grains qui seraientt trop proches, les grains de chaque côté du joint ont été générés avec une taille suffisante pour éliminer ces interactions ((111) pour le $\Sigma3$ de la Figure 4.10 et (210) pour le $\Sigma5$ de la Figure 4.14 par exemple).

Cependant, les énergies de toutes ces cellules n'ont pas été calculées en DFT dans le cadre de cette

CSL	Surface terminale	Axe de rotation
3	(112)	$[1\bar{1}0]$
3	(111)	$[1\bar{1}0]$
5	(310)	[001]
5	(210)	[001]
7	(111)	[111]
9	(114)	$[1\bar{1}0]$
9	(221)	$[1\bar{1}0]$
11	(113)	$[1\bar{1}0]$
11	(332)	$[1\bar{1}0]$
13	(510)	[001]
13	(320)	[001]

TABLE 4.1 – Liste des joints de grains symétriques modélisés

CSL	Surface terminale joint 1	Surface terminale joint 2	Axe de rotation
3	$(11\bar{2})$	(111)	[110]
3	$(55\bar{2})$	(112)	[110]
3	(110)	(114)	[110]
3	(221)	(001)	[110]
3	(111)	$(11\bar{5})$	[110]
3	(223)	$(44\bar{1}1)$	[110]
3	(112)	$(11\bar{2})$	[110]
5	(310)	$(\bar{3}10)$	[100]
5	(210)	$(\bar{1}\bar{1}20)$	[100]
5	(740)	$(\bar{8}10)$	[100]
5	(430)	(100)	[100]
5	(110)	(710)	[100]
5	(670)	(920)	[100]
5	(9,13,0)	(310)	[100]
5	(120)	(310)	[100]

TABLE 4.2 – Liste des joints de grains asymétriques modélisés

thèse. En effet, la périodicité de certains joints de grains est très grande. Par exemple, pour un joint de grains $\Sigma 3(111)[1\bar{1}0]$ (Figure 4.10), il y a seulement 12 atomes au total dans la cellule unitaire. À l'inverse, pour le joint de grains $\Sigma 13(510)[001]$ (Figure 4.11), il y a 256 atomes dans la cellule unitaire.

Ensuite, les atomes sont relaxés jusqu'à 10^{-10} eV avec le potentiel EAM1 en utilisant un algorithme du gradient conjugué (CG) de LAMMPS. Pour les calculs par DFT, une approche GGA a été utilisée pour obtenir les énergies de joints de grains. Les mêmes paramètres que ceux obtenus avec l'étude en convergence pour l'énergie de coupure de la partie 2.2.2.1 ont été utilisés. Une précision de 10^{-5} eV a

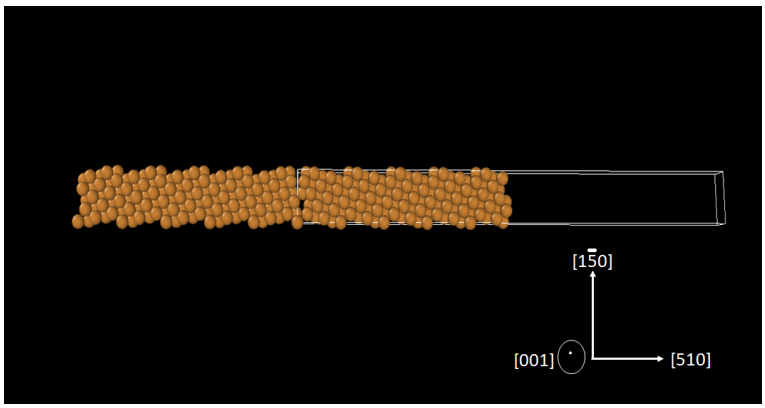

FIGURE 4.11 – Une cellule unitaire de joint de grain Σ13(510)[001]

été utilisée pour s'assurer de la précision des résultats des calculs DFT.

4.2.2 Résultats

Les énergies de différents joints de grain ont donc été calculées en utilisant le potentiel EAM. Elles sont comparées à ces mêmes énergies calculées en DFT, provenant soit de la littérature [148] soit obtenues dans le cadre de cette thèse. Les résultats sont reportés sur la Figure 4.12 pour les joints de grains symétriques et la Figure 4.13 pour les joints de grains asymétriques. On peut voir sur ces figures que les énergies de joints de grains sont très bien reproduites par rapport à la littérature (en utilisant le potentiel de Mishin et al. [68]) pour les simulations avec le potentiel EAM utilisé aussi bien pour les grains symétriques que les grains asymétriques. Les valeurs varient de 14 $mJ.m^{-2}$ à 998 $mJ.m^{-2}$ pour les grains symétriques et de 14 $mJ.m^{-2}$ à 1078 $mJ.m^{-2}$ pour les grains asymétriques. Pour les joints symétriques, l'erreur va de 1% à 30% avec peu de cas au-dessus de 10% d'erreur (4 joints sur 10). Pour les joints symétriques, l'erreur va elle aussi de 1% à 30% avec encore peu d'erreurs de plus de 10% (là encore 4 joints plus loin de 10% sur 15 étudiés).

Le fait que les valeurs soient très proches entre la DFT, notre potentiel EAM et la littérature permet de pouvoir modéliser les joints de grains en ayant confiance dans les résultats. Cette précision dans les résultats permet de faire un choix de joints de grains pour la suite de l'étude de l'émission de dislocation en fond de fissure à un joint de grains.

Afin de choisir les joints qui seront modélisés pour le fond de fissure, la faisabilité des simulations est évaluée. Pour celà, le coefficient ϵ tel que défini dans l'équation 3.41 est calculé pour les joints de

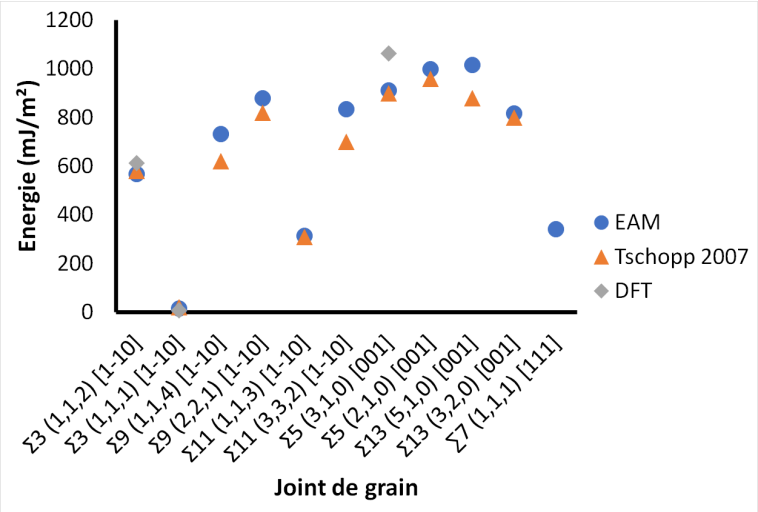

FIGURE 4.12 – Énergies de joints de grains de cuivre symmétriques en EAM (ce travail), DFT (ce travail) et comparées à la littérature [148]

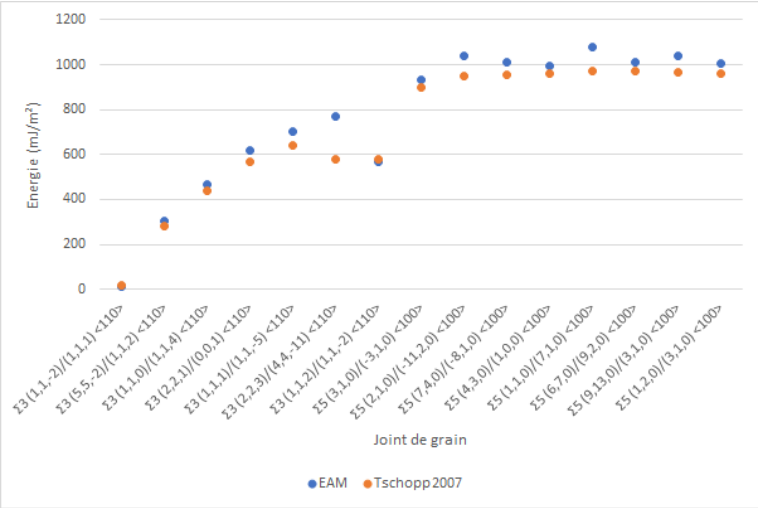

FIGURE 4.13 – Énergies de joints de grains asymmétriques de cuivre en EAM (ce travail), DFT (ce travail) et comparées à la littérature [148]

grains. Ce coefficient est l'indice d'oscillation au joint. Plus le coefficient des champs de déplacement est grand, plus les déplacements des grains ont une valeur complexe élevée (les déplacements sont sous la forme $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 + i\mathbf{u}_2$, avec $\mathbf{u}$, $\mathbf{u}_1$ et $\mathbf{u}_2$ des vecteurs). Si la partie complexe est grande, le champ de déplacement des atomes prescrit d'un grain dans l'approche de Stroh peut conduire à un recouvrement avec les atomes du grain voisin, une situation qui n'est pas physique et que l'on veut éviter. À cause de la non pénétrabilité de la matière continue, ce comportement des solutions dans le formalisme de Stroh

est pathologique et ne permet pas de définir un facteur d'intensité de contrainte réel. Pour pouvoir imposer un déplacement ayant une signification physique, il faut que ce coefficient ϵ soit proche de 0. On négligera alors la composante complexe pour ne conserver que la partie réelle. Ce coefficient a été calculé pour trois joints de grains symétriques et un asymétrique. Les valeurs sont reportées dans la Table 4.3.

Joint de grains	ϵ
$\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$	10^{-8}
$\Sigma5(210)[001]$	10^{-5}
$\Sigma7(111)[111]$	0,0
$\Sigma3(11\bar{2})/(111)[110]$	10^{-4}

TABLE 4.3 – Valeur du coefficient ϵ pour différents joints de grains

Pour les joints de grains symétriques, ce coefficient est presque nul, voire nul pour le $\Sigma7(111)[111]$. À l'inverse, pour des joints asymétriques, il est plus grand. Par exemple, pour le joint $\Sigma3(11\bar{2})/(111)[110]$, sa valeur est de 10^{-4}. Il est donc plus simple de modéliser les joints de grains symétriques présentés dans la Figure 4.12 que les joints de grains asymétriques de la Figure 4.13. Des joints symétriques vont donc être choisis afin de modéliser la compétition entre émission de dislocation et rupture à l'interface.

4.2.3 Choix des joints de grains

La rupture à l'interface du joint de grain est pilotée par la différence de deux énergies : l'énergie initiale du joint de grains et l'énergie de surface créée après la séparation. En effet le taux de restitution d'énergie nécessaire à la séparation du joint vaut :

$$G_{Ic} = 2\gamma_s - \gamma_{GB} \tag{4.2}$$

Avec γ_s l'énergie de la surface terminale après la rupture et γ_{GB} l'énergie du joint de grains. Pour sélectionner un joint de grains intéressant pour l'étude, il faut que cette différence soit minimale. Pour cela, on peut chercher à minimiser l'énergie de surface ou maximiser l'énergie de joint de grains.

Ces différences ont été calculées pour les joints de grains symétriques considérés. Les valeurs sont dans la Table 4.4. On remarque effectivement dans la Table 4.4, que pour obtenir une faible valeur de G_{Ic}, il faut soit une faible énergie de surface (comme une surface terminale (111) qui est celle de plus basse énergie) soit une énergie de joint de grains élevée (comme le $\Sigma13(510)[001]$ qui a l'énergie

la plus élevée).

Joint de grains	γ_{GB} $(J.m^2)$	γ_s $(J.m^2)$	G_{Ic} $(J.m^{-2})$
Monocristal (111)	X	1,097	2,194
$\Sigma3(112)[1\bar{1}0]$	0,567	1,278	1,989
$\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$	0,014	1,097	2,18
$\Sigma5(310)[001]$	0,912	1,364	1,816
$\Sigma5(210)[001]$	0,998	1,395	1,792
$\Sigma7(111)[111]$	0,34	1,097	1,854
$\Sigma9(114)[1\bar{1}0]$	0,733	1,312	1,891
$\Sigma9(221)[1\bar{1}0]$	0,878	1,258	1,638
$\Sigma11(113)[1\bar{1}0]$	0,315	1,320	2,325
$\Sigma11(332)[1\bar{1}0]$	0,836	1,209	1,582
$\Sigma13(510)[001]$	1,016	1,313	1,61
$\Sigma13(320)[001]$	0,816	1,382	1,948

TABLE 4.4 – Taux de restitution d'énergie pour différents joints de grains calculé avec le potentiel EAM développé

Tout d'abord, le problème de périodicité évoqué dans la partie précédente (partie 4.2.1) est à garder en tête. Il faut une faible périodicité de la cellule selon un axe pour pouvoir avoir des petits temps de calculs en ab-initio pour la partie modélisée en DFT pour le QM/MM. Pour cela, il faut que le nombre de couches atomiques dans un des axes du plan du joint soit très faible afin de rester en quasi-2D. De plus, le nombre total d'atomes de la cellule unitaire du joint doit lui aussi être très faible. L'ensemble des cellules unitaires des joints de grains considérés ont été produites afin d'obtenir leur nombre d'atomes ainsi que la période minimum nécessaire dans le plan. On peut remarquer que l'ensemble des périodes sont en dessous du nanomètre. Ce ne sera donc pas un critère limitant. À l'inverse, le nombre d'atomes présents dans la cellule unitaire varie de 10 à 108. Ceux ayant un nombre trop grand d'atomes (comme le $\Sigma9(114)[1\bar{1}0]$ ou le $\Sigma13(320)[001]$) pourront poser un problème à traiter en DFT à cause de la taille des calculs nécessaires.

Initialement, un joint de grains de chaque type a été choisi et cette méthodologie a été proposée plus tard. Elle est présentée ici car elle sera suivie ensuite afin de choisir des joints de grains ayant des chances de fragiliser avant la relaxation par émission de dislocation

Après ce tour des joints possibles à traiter en DFT pour notre cadre QM/MM, deux principes subsistent donc. Pour le premier critère utilisé, on cherche à maximiser l'énergie de joint de grains. Pour répondre à cette problématique, parmi les joints étudiés ayant une périodicité, on choisit le joint

Joint de grains	Période minimale dans le plan (nm)	Nombre d'atomes pour une unité périodique
$\Sigma3(112)[1\bar{1}0]$	0,257	12
$\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$	0,257	12
$\Sigma5(310)[001]$	0,3635	20
$\Sigma5(210)[001]$	0,3635	40
$\Sigma7(111)[111]$	0,680	84
$\Sigma9(114)[1\bar{1}0]$	0,771	108
$\Sigma9(221)[1\bar{1}0]$	0,257	36
$\Sigma11(113)[1\bar{1}0]$	0,257	44
$\Sigma11(332)[1\bar{1}0]$	0,257	44
$\Sigma13(510)[001]$	0,3635	52
$\Sigma13(320)[001]$	0,3635	104

TABLE 4.5 – Longueur selon l'axe périodique et nombre d'atomes par cellule unitaire pour différents joints de grains

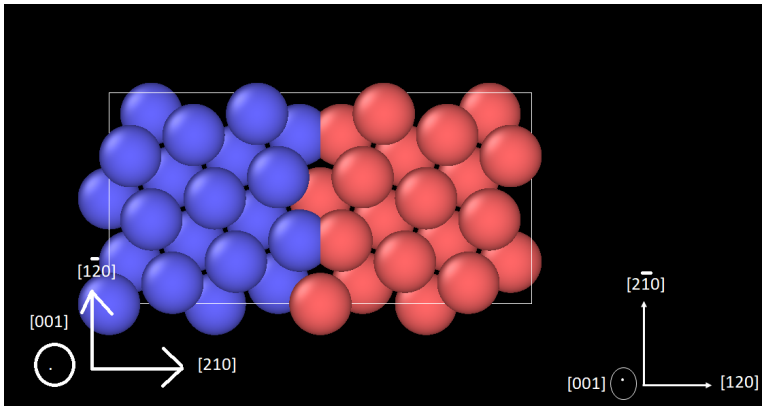

FIGURE 4.14 – Joint de Grain de flexion $\Sigma5(210)[001]$ (cuivre)

$\Sigma5(210)[001]$ présenté en Figure 4.14. En effet, c'est un bicristal dont l'énergie de joint de grains est de 0,998 $J.m^{-2}$ avec le potentiel EAM pour le cuivre. Son énergie de surface quant à elle est de 1,395 $J.m^{-2}$ par la même méthode.

Le deuxième critère est de prendre une énergie de surface terminale faible. L'énergie de surface minimale pour le cuivre est la surface (111). En cherchant les joints de grains présentant une surface terminale (111), deux ont été retenus : le joint de grain $\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$ (dont on sait expérimentalement qu'il n'est pas fragilisé) et le $\Sigma7(111)[111]$. Le joint de grains $\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$ est beaucoup moins favorable pour ce type d'étude puisque malgré sa faible énergie de surface terminale, son énergie de joint de grains est très faible elle aussi. Le taux de restitution d'énergie est de seulement 2,18 $J.m^{-2}$, ce qui est très proche des 2,194 $J.m^{-2}$ du monocristal. Pour comparaison, il était de 1,792 $J.m^{-2}$ pour le

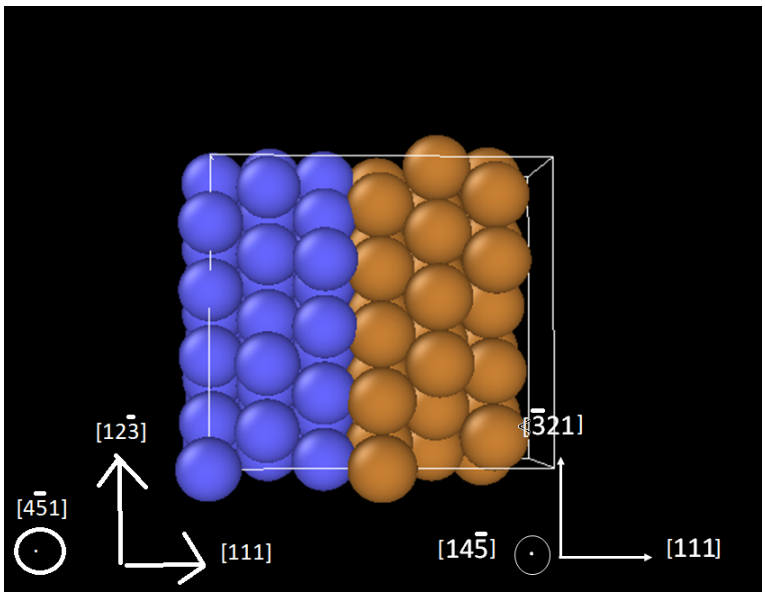

FIGURE 4.15 – Joint de Grain de torsion Σ7(111)[111] (cuivre)

bicristal Σ5(210)[001]. Quant au bicristal de cuivre Σ7(111)[111], on trouve 1,854 $J.m^{-2}$. En principe, le taux de restitution d'énergie du Σ7(111)[111] est très inférieur à celui du Σ3(111)[1$\bar{1}$0]. Il est donc plus facile de fragiliser le Σ7(111)[111] que le Σ3(111)[1$\bar{1}$0] (Figure 4.10). Le bicristal de Σ7(111)[111] est donc créé comme vu en Figure 4.15. L'ensemble des énergies de joints de grains et des énergies de surfaces est présenté dans la Table 4.4.

Ainsi, les deux bicristaux choisis pour mener l'étude de la compétition entre l'émission de dislocation et la rupture en fond de fissure avec et sans mercure liquide sont le Σ5(210)[001] et le Σ7(111)[111]. Les résultats de l'étude avec et sans mercure liquide sont proposés dans la partie suivante.

4.3 Étude du fond de fissure des laitons-α en bicristal

4.3.1 Étude du joint de grains $\Sigma 7(111)[111]$

Avec le bicristal $\Sigma 5(210)[001]$, nous allons nous placer dans le cas d'un joint de grains de forte énergie représentatif d'un joint général. Cependant, l'énergie de la surface créée après la rupture est elle aussi importante. Ainsi, l'énergie minimale nécessaire à la rupture (la différence entre deux fois l'énergie de surface terminale et l'énergie de joint de grains) est peut être trop élevée. L'autre idée proposée dans la partie précédente (partie 4.2.1) est de choisir un joint de grains dont l'énergie de surface est plus faible. Les deux joints retenus sont ceux ayant une surface terminale en (111) puisque c'est la surface d'énergie minimale pour le cuivre. Cependant, le joint de grains en $\Sigma 3(111)[1\bar{1}0]$ a une énergie de joint de grains presque nulle. De plus, il a été montré que le joint de grains $\Sigma 3(111)[1\bar{1}0]$ n'est pas fragilisé par le mercure liquide [150]. Le joint de grains de torsion $\Sigma 7(111)[111]$ est donc choisi. Une étude EAM, pour comparer les joints de grains avec le monocristal et pour ensuite les comparer avec la présence ou non de métal liquide est faite. Le bicristal $\Sigma 7(111)[111]$ simulé est montré sur la Figure 4.16. On peut clairement voir la séparation des grains grâce aux atomes dans une configuration locale qui n'est ni de structure cfc, ni de structure hcp. La dislocation n'est pas visible par la faute d'empilement qu'elle laisse derrière elle. Cependant, on remarque très bien sa présence en haut à gauche du cristal (Figure 4.16). En effet, la dislocation émise glisse dans un plan de type 111 qui n'est pas visible sur la figure, ce qui explique que la faute d'empilement qu'elle laisse derrière elle n'est pas visualisée.

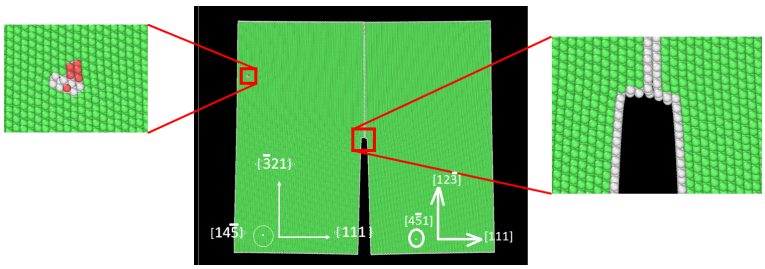

FIGURE 4.16 – Joint de grains de cuivre en $\Sigma 7(111)[111]$ après émission de dislocation ($K_I = 0,75$ $MPa.\sqrt{m}$)

Afin d'obtenir les facteurs d'intensité de contrainte critiques (émission de dislocation et/ou rupture), la même méthodologie est suivie que pour les cristaux précédents. Le champ de déplacement de chaque cristal est calculé en suivant le formalisme de Stroh grâce à l'équation 3.23 puis imposé aux

atomes dans la zone à laquelle sont appliquées les conditions limites. Ce déplacement se fait en variant le FIC appliqué par pas de $0,05\ MPa.\sqrt{m}$. Les atomes sont relaxés dans LAMMPS entre chaque incrément de déplacement avec un algorithme du gradient conjugué (CG). Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le cristal émette une dislocation ou que la fissure avance et qu'on atteigne éventuellement un début de rupture fragile. Le comportement prédit est une émission de dislocation. Le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation pour ce bicristal vaut $K_{Ie} = 0,75$ MPa.$\sqrt{m}$. On a ici une augmentation de ce facteur d'intensité de contrainte par rapport au monocristal.

Nous allons comparer avec une simulation QM/MM en présence de métal liquide en fond de fissure (Figure 4.18). Pour cette configuration, la même procédure d'application d'un déplacement des conditions aux limites est effectuée. Pour le joint de grains $\Sigma 7(111)[111]$, on a un comportement ductile avec une émission de dislocation comme premier mécanisme activé. Pour l'émission de cette dislocation, le facteur d'intensité de contrainte critique est de $KIe = 0,7$ MPa.$\sqrt{m}$. On peut remarquer que ce facteur d'intensité de contrainte critique est abaissé par rapport à celui relevé pour le même cristal sans métal liquide.

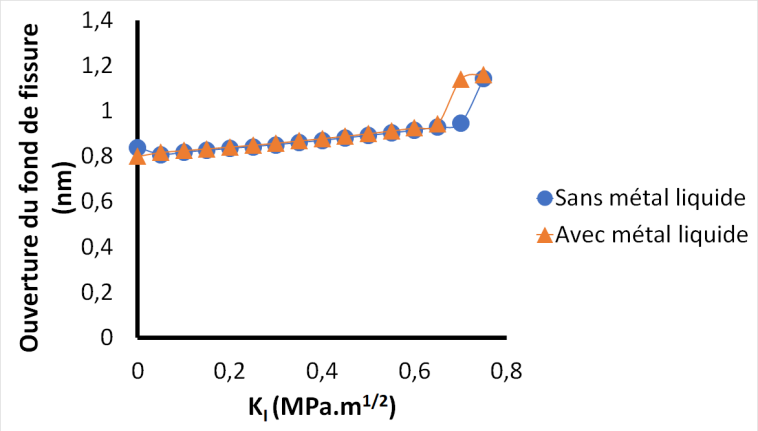

FIGURE 4.17 – Ouverture du fond de fissure du joint de grains $\Sigma 7(111)[111]$ en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué

La courbe de l'ouverture du fond de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte est tracée en Figure 4.17. On peut remarquer, comme sur les courbes pour le monocristal que les courbes d'ouverture avec et sans métal liquide en fonction de fissure sont identiques jusqu'à l'émission d'une dislocation. Là encore, le saut de l'ouverture du fond de fissure correspond à une longueur d'un demi-vecteur de Burgers. En utilisant l'algorithme DXA d'OVITO, on se rend compte de nouveau que la

dislocation émise est une dislocation coin dissociée en deux dislocations partielles, ainsi une dislocation de vecteur de Burgers $b = \frac{1}{2}[110]$.

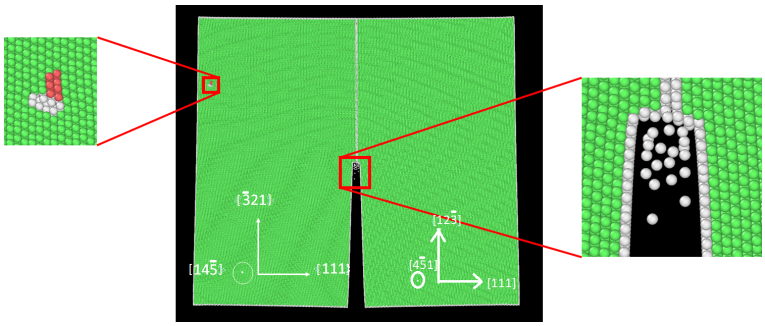

FIGURE 4.18 – Bicristal de cuivre en $\Sigma 7(111)[111]$ avec du mercure liquide en fond de fissure après émission de dislocation ($K_I = 0,7\ MPa.\sqrt{m}$)

De nouveau, on constate que l'ajout de métal liquide permet de faciliter l'émission de dislocation. Cependant, la simulation ne permet pas d'obtenir une fragilisation du cristal de cuivre par le mercure liquide au sens d'une ouverture en mode I du bicristal localisé par une déchirure au niveau du joint. L'émission d'une dislocation arrive en premier. Il faudrait continuer avec des facteurs d'intensité de contrainte plus élevés pour observer le comportement du bicristal soumis à des contraintes élevées.

4.3.2 Étude du joint de grains $\Sigma 5(210)[001]$

Un bicristal en $\Sigma 5(210)[001]$ de taille 60x50x0,3635 nm^3 est défini afin de faire cette modélisation. Cette simulation est faite afin de pouvoir comparer d'un côté le monocristal de cuivre et de l'autre une simulation QM/MM avec une goutte de métal liquide en fond de fissure. On peut voir un de ces bicristaux (après émission de dislocation) sur la Figure 4.19. Cette visualisation avec le logiciel OVITO se fait en utilisant l'algorithme DXA. Ici les atomes en vert sont dans une configuration cfc, ceux en rouge dans une configuration hcp et ceux en blanc dans une configuration non identifiée. On peut clairement voir sur cette figure, le joint de grains se détacher en blanc au centre. La dislocation émise a laissé dans son sillage deux plans de cristallographie hcp créant une faute d'empilement.

Afin d'obtenir ces résultats, la même procédure de déplacement des atomes aux conditions limites que pour les monocristaux est appliquée. Le champ de déplacement de chaque cristal du bicristal est calculé à l'aide de l'équation 3.52 du formalisme de Stroh ce qui permet d'appliquer un chargement en mode I pur avec un facteur d'intensité de contrainte K_I bien défini. Ce facteur d'intensité de contrainte

est incrémenté de $0,01\ MPa.\sqrt{m}$ par itération pour l'étude en EAM et de $0,05\ MPa.\sqrt{m}$ pour celle en QM/MM. Vu la symétrie du bicristal, le champ est ensuite appliqué indépendamment sur chaque cristal. En effet, on considère que les champs de déplacement respectifs des grains ne s'influencent pas l'un l'autre. Ensuite l'ensemble des atomes est relaxé à 0 K avec un algorithme du gradient conjugué (CG) de LAMMPS. Cette procédure est appliquée jusqu'à l'émission d'une dislocation par le fond de fissure ou la rupture au joint. Pour le bicristal de type $\Sigma5(210)[001]$, la simulation prédit une émission de dislocation comme premier évènement de dissipation. Ce FIC critique vaut $K_{Ie} = 0,61$ MPa.$\sqrt{m}$. La présence d'un joint de grains $\Sigma5(210)[001]$ provoque une augmentation de ce facteur d'intensité de contrainte critique. On passe en effet de 0,54 MPa.$\sqrt{m}$ pour le monocristal à 0,61 MPa.$\sqrt{m}$ pour le bicristal $\Sigma5(210)[001]$.

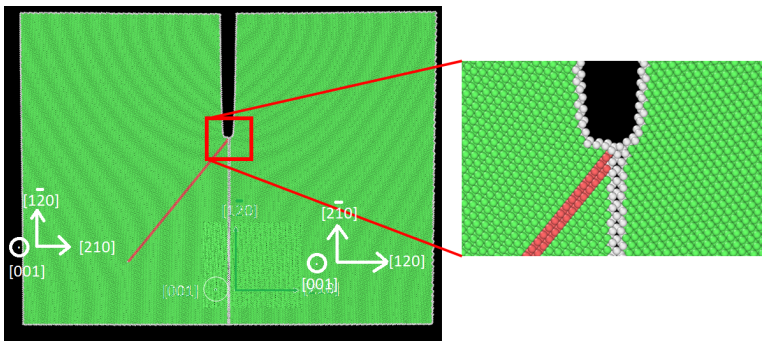

FIGURE 4.19 – Joint de grains de cuivre en $\Sigma5(210)[001]$ après l'émission d'une dislocation($K_I = 0,61\ MPa.\sqrt{m}$)

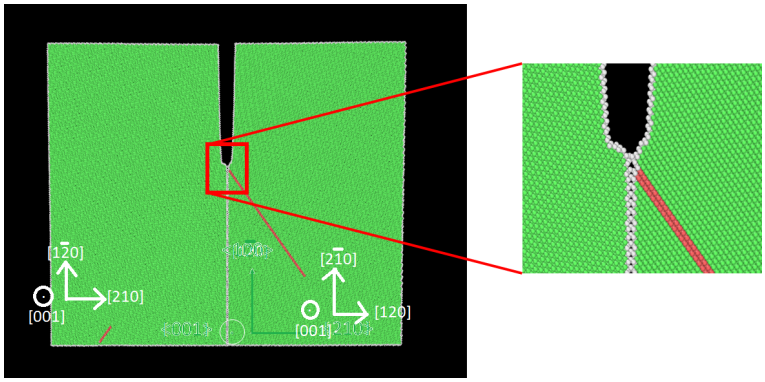

FIGURE 4.20 – Joint de grains de cuivre en $\Sigma5(210)[001]$ après l'émission de la deuxième dislocation ($K_I = 0,85\ MPa.\sqrt{m}$)

L'ouverture du fond de fissure est représentée en fonction du facteur d'intensité de contrainte pour le joint de grains $\Sigma5(210)[001]$ (Figure 4.21). On remarque une augmentation à peu près constante

de l'ouverture (d'environ 0,01 nm pour chaque incrément de 0,05 $MPa.\sqrt{m}$) jusqu'à 0,65 $MPa.\sqrt{m}$. En effet, à ce facteur d'intensité de contrainte, on a un saut de l'ouverture de 0,149 nm, ce qui correspond à une augmentation de la taille de la fissure d'un demi vecteur de Burgers. On a donc, comme pour le monocristal, une émission de deux dislocations partielles, dont l'une reste à la surface du fond de fissure, puisqu'elle ne quitte pas le voisinage de la fissure. Un deuxième saut est présent vers 0,85 $MPa.\sqrt{m}$. En regardant ce qui se passe sur le cristal, on observe l'émission d'une deuxième dislocation dans le deuxième cristal. Cette émission peut se voir sur la Figure 4.20. On aperçoit aussi la première dislocation dont la partielle de queue s'est détachée du fond de fissure et a résorbé la faute d'empilement générée par le passage de la première dislocation partielle. On peut aussi voir sur la Figure 4.20 le début de la formation d'une lacune en fond de fissure qui montre la présence de la plasticité dans le cristal ainsi que le début de rupture ductile.

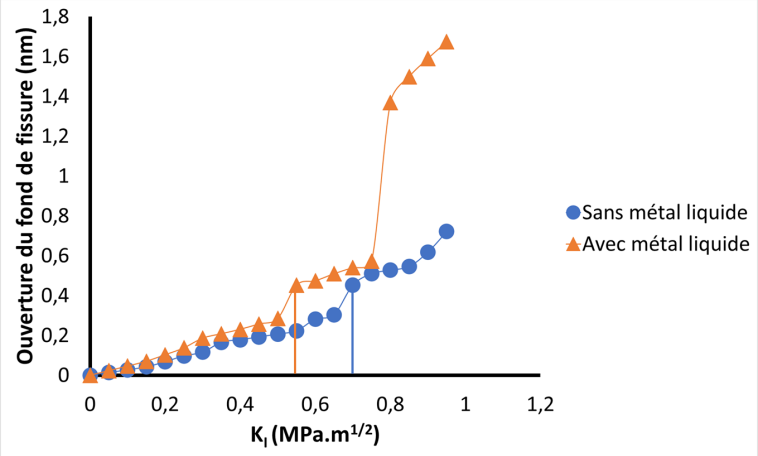

FIGURE 4.21 – Ouverture du fond de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué pour un joint de grains de cuivre $\Sigma5(210)[001]$

L'influence d'une goutte de métal liquide a été modélisée sur le $\Sigma5(210)[001]$ par la configuration présentée dans la Figure 4.22. Comme lors de l'ajout de métal liquide en fond de fissure pour le monocristal de cuivre (présentée en Figure 4.3, la méthodologie utilisée est celle de QM/MM avec une interface DFT/EAM pour modéliser le fond de fissure. La même taille de boite que celle du monocristal est utilisée pour les calculs ab-initio (1,6 nm dont 0,4 nm pour la zone de "buffer"). De facto, les champs de déplacement appliqués aux atomes soumis aux conditions limites pour ce cristal sont les mêmes que pour le bicristal $\Sigma5(210)[001]$ sans mercure. En effet, le métal liquide n'influence pas le champ de déplacement au loin des atomes en bord de cristal. Le bicristal $\Sigma5(210)[001]$ de cuivre

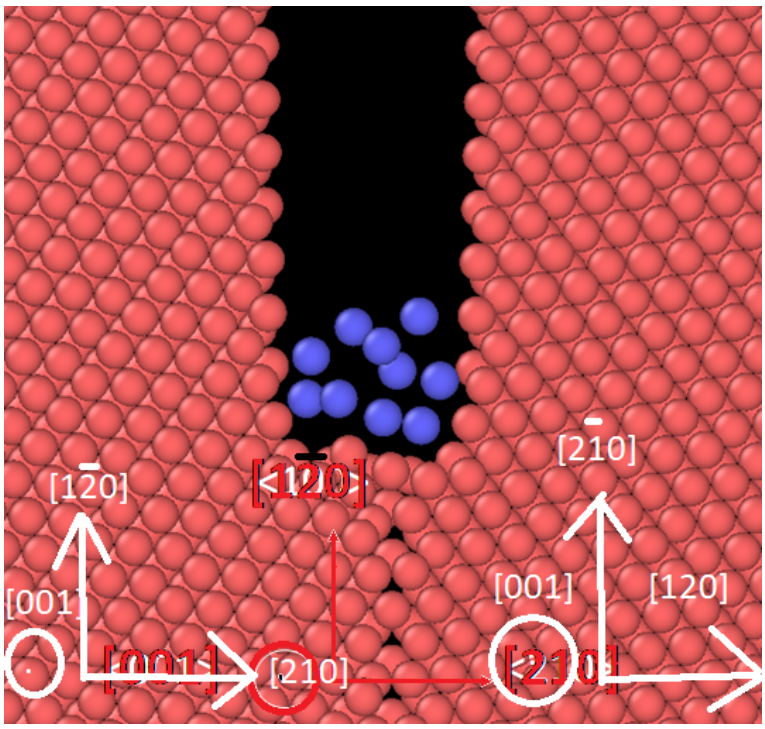

FIGURE 4.22 – Joint de grains de cuivre en $\Sigma5(210)[001]$ avec du mercure liquide en fond de fissure ($K_I = 0,2\ MPa.\sqrt{m}$)

au contact de métal liquide émet une dislocation lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint 0,5 MPa.$\sqrt{m}$. Le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation pour le bicristal au contact du métal liquide, est donc inférieur à celui pour le bicristal en $\Sigma5$ sans métal liquide qui était de 0,61 MPa.$\sqrt{m}$. Comme lors de la simulation avec métal liquide pour le monocristal, l'émission de dislocation par le fond de fissure est facilitée. Elle intervient à un facteur d'intensité de contrainte plus faible en fond de fissure.

La courbe d'ouverture en fond de fissure a aussi été tracée en fonction du facteur d'intensité de contrainte. Comme pour le monocristal, les courbes avec et sans mercure liquide sont quasiment identiques jusqu'à l'émission de la première dislocation. Cette émission en présence de mercure a lieu pour un facteur d'intensité de contrainte critique de 0,5 $MPa.\sqrt{m}$. On remarque sur la courbe que le facteur d'intensité de contrainte critique pour l'émission d'une dislocation en présence de métal liquide est inférieur à celui obtenu sans métal liquide. On voit sur la Figure 4.23 la configuration au moment de l'émission de cette dislocation. En comparant les Figures 4.19 et 4.23, on peut remarquer la présence d'une lacune en fond de fissure qui a été amorcée dans la simulation contenant du métal liquide. Dans

la simulation sans métal liquide, cet amorçage est plus tardif et ne se produit qu'après qu'une deuxième dislocation ne soit émise. On a donc également une facilitation de l'émission de dislocation en fond de fissure. On confirme ici que la prise en compte des effets de surface conduit à une réduction du FIC pour l'émission de dislocations (c'est l'ingrédient essentiel du modèle de Lynch pour la FML). En effet, ce modèle prédit une facilitation de l'émission de dislocation et un effet coopératif avec les amas de lacunes en fond de fissure permettant une rupture plus facile.

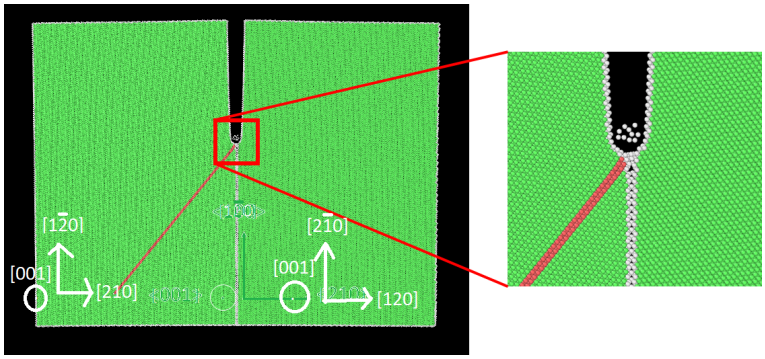

FIGURE 4.23 – Joint de grains de cuivre en $\Sigma5(210)[001]$ avec du mercure liquide en fond de fissure après émission de dislocation ($K_I = 0,55\ MPa.\sqrt{m}$)

En augmentant encore le facteur d'intensité de contrainte appliqué pour la simulation avec du mercure, la réponse du joint de grains passe de l'émission de dislocation à une fissuration du joint concentré en pointe de fissure. On peut observer ce comportement en observant la courbe d'ouverture. En effet, à un facteur d'intensité de contrainte de 0,8 $MPa.\sqrt{m}$, le fond de fissure s'ouvre de 0,8 nm. Cette propagation peut être remarquée sur la Figure 4.24 qui présente la configuration du joint de grains après la propagation de la fissure à un facteur d'intensité de contrainte appliqué de 0,8 $MPa.\sqrt{m}$.

La présence d'une cavité dans le joint de grains créée par l'émission de la première dislocation a concentré les contraintes. Cette concentration de contraintes a permis d'agrandir la cavité et ainsi de propager la fissure.

On arrive donc bien avec la méthodologie QM/MM dans le cadre anisotrope à modéliser la FML du cuivre par le mercure. Pour obtenir cette FML, il n'a pas été nécessaire d'ajouter une étape de diffusion du liquide au joint comme le présuppose les études DFT actuelles. Cette fragilisation n'a pas été remarquée sur des joints comme le $\Sigma7(111)[111]$ (jusqu'à 0,8 $MPa.\sqrt{m}$) ni le monocristal, ce qui semble en accord avec les résultats expérimentaux (le monocristal et le joint de grains $\Sigma3$ ne sont pas

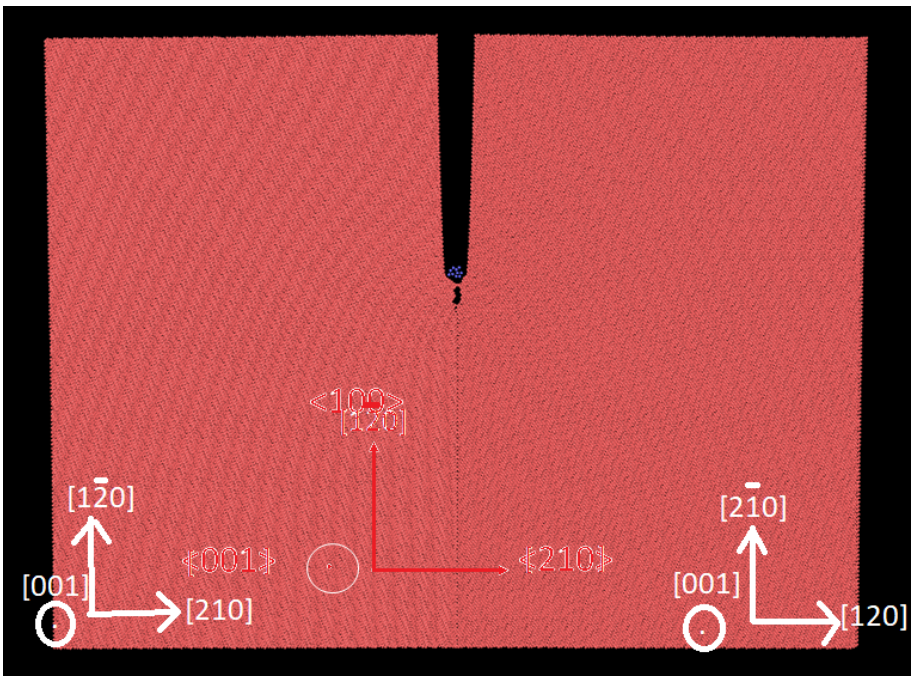

FIGURE 4.24 – Propagation de la fissure dans le joint de grains de cuivre $\Sigma5(210)[001]$ en présence de mercure liquide ($K_I = 0,8\ MPa.\sqrt{m}$)

fragilisés). Cependant, un joint de grains général comme le $\Sigma5(210)[001]$ montre un comportement très différent avec deux phénomènes :

— une émission précoce de dislocation qui laisse un défaut lacunaire au joint

— une ouverture du joint dans un mode qui s'apparente à une rupture intergranulaire fragile

La méthodologie QM/MM utilisée étant en forces, ces dernières sont étudiées en fond de fissure pour le cas du joint de grains $\Sigma5(210)[001]$. On voit ces forces en présence de mercure dans la Figure 4.27 ainsi qu'en l'absence de celui-ci sur la Figure 4.26. Les forces affichées sont les normes des forces s'exerçant sur chaque atome en fond de fissure. L'échelle utilisée est la même. La force maximale s'exerçant sur les atomes en absence de mercure est de 0,54 ev/Ang contre 0,65 eV/Ang lors de la présence de mercure en fond de fissure. On obtient bien ainsi une augmentation des forces lors de l'ajout de métal liquide, ce qui peut provoquer une émission de dislocation ou une rupture plus précoce.

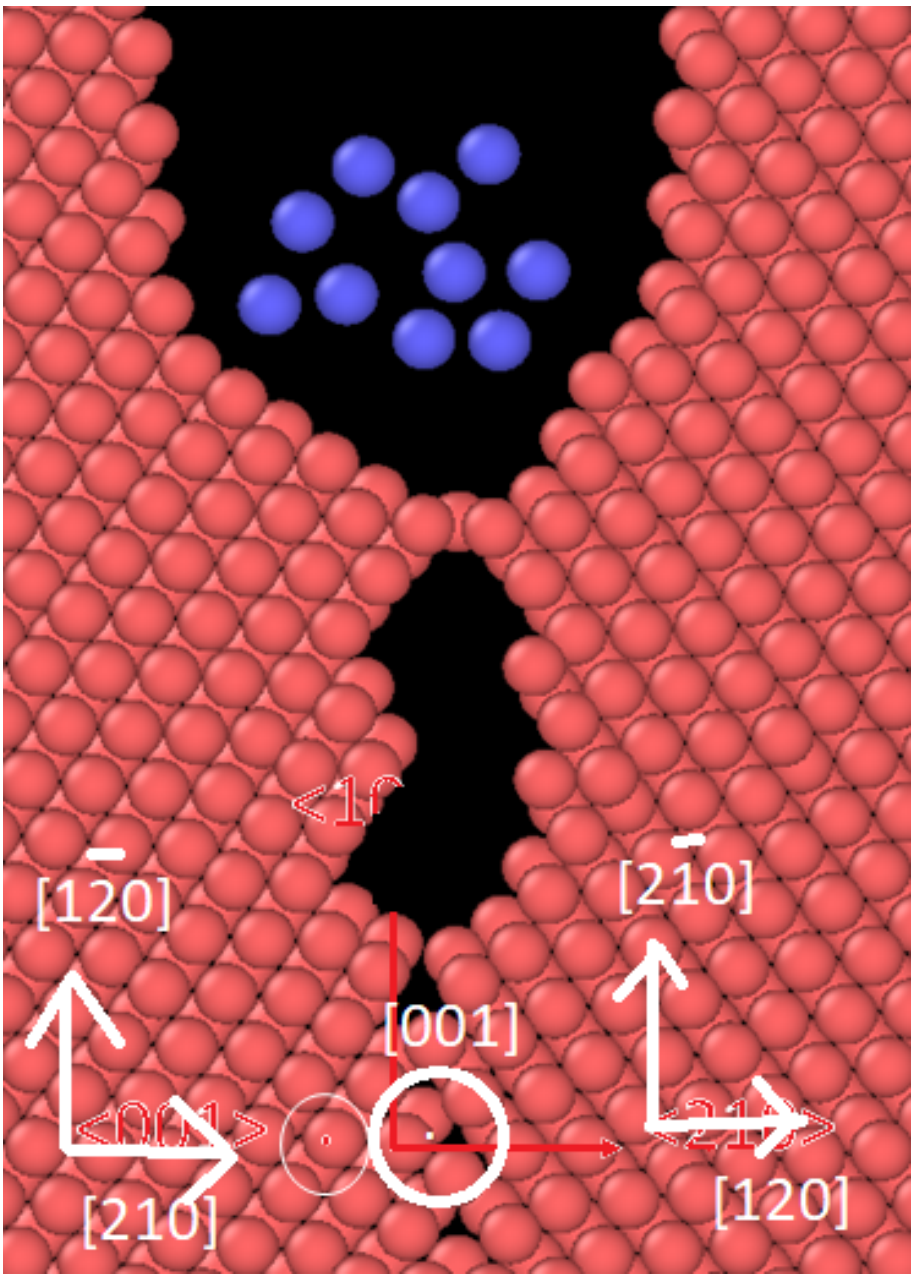

FIGURE 4.25 – Zoom sur la propagation de la fissure dans le joint de grains de cuivre Σ5(210)[001] en présence de mercure liquide ($K_I = 0,8\ MPa.\sqrt{m}$)

4.4 Synthèse des résultats : application à la FML

Les facteurs d'intensité de contrainte critiques de différents cristaux de cuivre ont été calculés à l'aide de simulation en EAM pour le cas sans métal liquide et en QM/MM pour simuler la présence

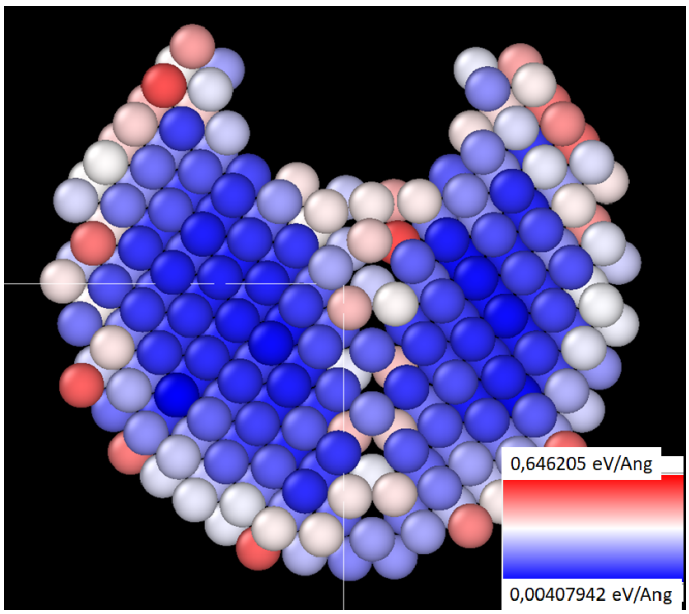

FIGURE 4.26 – Forces en fond de fissure sans métal liquide pour le Σ5(210)[001] du cuivre ($K_I = 0,3\ MPa.\sqrt{m}$)

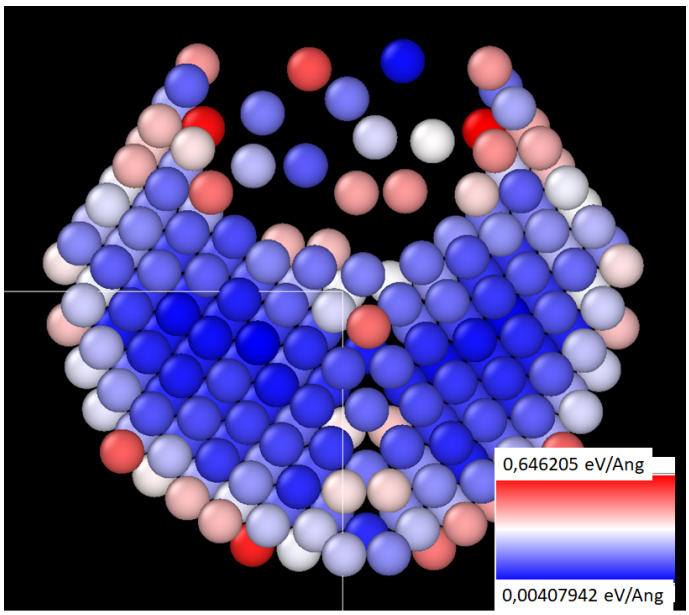

FIGURE 4.27 – Forces en fond de fissure pour le Σ5(210)[001] du cuivre en présence de mercure ($K_I = 0,3\ MPa.\sqrt{m}$)

de mercure liquide en fond de fissure. Parmi les deux processus possibles, le processus d'émission de dislocation a toujours été observé en premier avec cette méthodologie. En effet, que ce soit pour le monocristal de cuivre et de laitons-α ou pour les deux bicristaux étudiés (Σ5(210)[001] et Σ7(111)[111]),

un comportement ductile au sens couramment admis de la transition fragile/ductile est observé. Ce comportement était attendu puisque le cuivre et les laitons-α en mono ou bicristaux sont expérimentalement ductiles.

Ces simulations ont permis d'obtenir les facteurs d'intensité de contrainte critiques d'émission de dislocation (puis de rupture an continuant à augmenter le FIC appliqué pour le $\Sigma 5$). Ces facteurs sont reportés dans la Table 4.6 ainsi que le comportement observé.

	K_{Ie} $(MPa.\sqrt{m})$		Diminution	Comportement	
	Sans métal liquide	Avec métal liquide		Sans métal liquide	Avec métal liquide
Monocristal	0,54	0,45	17%	Ductile	Ductile
$\Sigma 5(210)[001]$	0,61	0,5	18%	Ductile	Fragile
$\Sigma 7(111)[111]$	0,75	0,7	6,7%	Ductile	Ductile

TABLE 4.6 – Facteurs d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation obtenus par simulation QM/MM pour les cristaux étudiés

On remarque dans la Table 4.6 que le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation diminue à chaque fois avec le métal liquide. Cette diminution n'est pas équivalente pour chaque cristal. En effet, la diminution est plus importante pour le $\Sigma 5(210)[001]$ (18%) que pour le $\Sigma 7(111)[111]$ (6,7%). De plus, pour ce joint de grains, on observe une propagation de la fissure en augmentant le FIC appliqué. Cette propagation intervient alors à un facteur d'intensité de contrainte valant $K_{Ic} = 0,8\ MPa.\sqrt{m}$. Cette fragilisation intervient uniquement pour ce joint de grains dans nos simulations.

En utilisant la formulation de Stroh [138] ainsi que le facteur d'intensité critique de Griffith [16] adapté pour tenir compte de l'anisotropie, on calcule les facteurs d'intensité de contrainte critiques pour la rupture au sens de Griffith pour chaque cas dont les simulations ont été effectuées. On peut retrouver ces valeurs dans la Table 4.7.

Pour calculer ces valeurs, l'équation 3.42 est utilisée. Pour les facteurs d'intensité de contrainte critiques en présence de métal liquide, l'énergie de surface est remplacée par l'énergie interfaciale solide/liquide. Nous utilisons les énergies qui sont tirées de [35]. Pour la surface (111), cette énergie (calculée en DFT-GGA) vaut : $\gamma_{SL} = 0,77\ J.m^{-2}$. Cependant, la valeur obtenue avec le potentiel en inversant la relation d'Andric et al. (equation 4.1) est plutôt utilisée pour le calcul ($\gamma_{SL} = 0,73\ J.m^{-2}$). L'énergie de la surface EAM (210) a aussi été calculée en DFT-GGA par Colombeau et al. [35]. Cette énergie vaut $\gamma_{SL} = 0,72\ J.m^{-2}$ dans cette approximation. En comparant cette valeur à l'énergie

	K_{Ic} $(MPa.\sqrt{m})$		Diminution (%)
	Sans mercure liquide	Avec mercure liquide	
Monocristal	0,62	0,51	18%
$\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$	0,62	0,50	19%
$\Sigma5(210)[001]$	0,55	0,27	51%
$\Sigma7(111)[111]$	0,57	0,44	13%

TABLE 4.7 – Valeur théorique du facteur d'intensité de contrainte critique pour les différents joints de grains étudiés

de surface (210) sans métal liquide (1,395 $J.m^{-2}$), on se rend compte que la diminution du facteur d'intensité de contrainte présentée dans la Table 4.7 est cohérente. À l'inverse, bien que l'énergie de surface (111) soit plus faible initialement, elle diminue moins au contact du métal liquide. Ce facteur peut expliquer que le grain $\Sigma3(111)[1\bar{1}0]$ ne fragilise pas au contact du mercure liquide (qu'il y ait ou non des défauts). Ces diminutions sont cohérentes avec les simulations. En effet, avec le joint de grains $\Sigma5(210)[001]$, on remarque le début de formation de lacune en sub-surface (de la même façon que les fissures de Zener-Stroh [147] (dans un mécanisme inversé avec une dislocation étant émise au joint de grains et non arrivant à cet endroit) induit par l'émission de dislocation en fond de fissure qui pourrait jouer un rôle d'accélération de la fissuration. Cette cavité d'où part la fissuration de notre joint pourrait engendrer un début d'endommagement dans le joint et être le moteur du début de la fragilisation.

L'étude complète des diminutions de K_{Ic} avec la présence de métal liquide pourrait permettre de trouver les joints de grains les plus susceptibles de présenter une fragilisation importante (Table 4.7). Ce joint de grains ($\Sigma5(210)[001]$) est ensuite modélisé à l'aide de la méthodologie QM/MM afin d'observer si la simulation peut permettre de prédire de la fragilisation par mercure du cuivre attendue.

La technique QM/MM appliquée à la FML sous la forme d'une goutte adsorbée en fond de fissure nous permet d'avoir une technique efficace qui donne accès à un seuil défini de façon mécanique. La simulation ne montre aucune fragilisation pour le monocristal dans les conditions aux limites utilisées tandis qu'un joint général $\Sigma5$ présente ce comportement à partir d'un FIC de 0,8 $MPa.\sqrt{m}$. Cependant, les facteurs d'intensité de contrainte obtenus ne sont pas au même niveau pour les bicristaux si l'on compare aux valeurs théoriques. En effet, malgré la fragilisation observée pour le $\Sigma5(210)[001]$, la valeur théorique est 3 fois inférieure (0,27 $MPa.\sqrt{m}$ pour la valeur théorique contre 0,8 $MPa.\sqrt{m}$ pour le résultat de la simulation). Cette différence s'explique par le fait que ce calcul théorique présuppose

que la rupture fragile se produit sans aucun autre phénomène de dissipation. En effet, nous avons remarqué une émission de dislocation à un FIC de 0,5 $MPa.\sqrt{m}$. En reprenant l'équation d'Irwin (équation 1.9), le taux de restitution d'énergie comporte un terme pour tenir compte de la dissipation plastique. Dans notre cas, ce terme correspond à l'émission de la première dislocation. En utilisant la relation :

$$G_p = K_{Ic}^2 E_{22} - 2\gamma_s + \gamma_{jdg} \tag{4.3}$$

on obtient $G_p = 3,0\ J.m^{-2}$ pour le $\Sigma 5$. On peut comparer cette valeur à la valeur de G_c calculée en Table 4.4 pour le même joint (1,792 $J.m^{-2}$). Ainsi on remarque que l'émission d'une dislocation augmente fortement le facteur d'intensité de contrainte.

L'approche QM/MM a été utilisée afin d'obtenir des résultats plus précis et incorporer la chimie en fond de fissure. On peut remarquer que le résultat obtenu est qualitativement correct. On prédit la fragilisation sans obtenir les FIC critiques prédits par Griffith, puisqu'il faut prendre en compte d'autre phénomène de dissipation : l'émission de dislocation.

La méthodologie QM/MM pour l'étude d'une fissure dans un cadre anisotrope permet d'obtenir une description mécanique qui inclut les effets d'adsorption dans une description quasi-2D en terme de FIC. La reproduction de cette étude est possible en expérimental.

Pour les cas de FML sans transport de matière, on obtient une diminution du FIC qui s'accompagne de défauts créés par l'émission de dislocation et qui sert d'amorce pour l'endommagement au joint :

— La plasticité joue un rôle dans la FML en tant que créateur de défauts (émission de dislocation) intergranulaires qui vont favoriser la rupture. Cela pourrait expliquer pourquoi la plasticité est indispensable dans certains systèmes. On serait ici en présence d'un nouveau mécanisme.

— L'adsorption seule pourrait suffire à créer ces changements sans nécessairement présenter de la diffusion ou de la ségrégation au joint de grains.

Les cas avec transport de matière sont maintenant envisageables puisqu'on a désormais la possibilité d'un mécanisme qui crée des défauts aux joints de grains. Dans ce cas, le FIC critique à la rupture avec le transport de matière serait inférieur que celui sans. Seule l'expérience peut trancher sur les mécanismes présents entre les deux, mais on peut désormais effectuer les calculs.

Conclusion

Ce travail de thèse visait l'étude multi-échelle en QM/MM de la fragilisation par métal liquide. Le couple choisi pour cette étude est le couple laitons-α/mercure. Pendant cette thèse, un potentiel interatomique de type EAM a été développé pour les laitons-α. Ce potentiel est ajusté sur des calculs DFT-GGA et donne une bonne description des propriétés physiques comme la cohésion, l'élasticité ou la plasticité autour d'une dislocation (dissociation, durcissement en solution solide).

Avec ce potentiel, une étude de la dislocation coin a été menée en calculant les énergies de faute d'empilement (instable et intrinsèque) ainsi que la distance de dissociation. Ces valeurs sont bien reproduites par les simulations utilisant le potentiel EAM que nous avons mis au point. De plus, une étude du comportement de l'émission de dislocation en fonction de la concentration en zinc a été faite. Le facteur d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation en fond de fissure dans un cadre anisotrope a été obtenu pour chaque concentration (à 0 K). Pour une concentration croissante d'un élément d'alliage, ce facteur d'intensité de contrainte diminue. Ainsi une dislocation sera plus facilement émise pour une concentration élevée de zinc dans l'alliage de laiton-α. À l'inverse, cette dislocation sera plus facilement stoppée dans son plan de glissement par les solutés présents dans celui-ci. Un ensemble de résultats à prendre en compte dans une prise en considération ultérieure des effets d'alliage en FML.

Ce potentiel EAM a ensuite été utilisé dans une approche QM/MM liant une approche ab-initio (DFT-GGA) pour modéliser l'effet du métal liquide en fond de fissure, combinée avec une approche avec un potentiel atomique (le potentiel EAM développé) pour modéliser le reste du cristal. Cette approche a permis de se rendre compte que la présence de métal liquide en fond de fissure facilitait l'émission de dislocation, que ce soit pour un monocristal (baisse de 0,6 $MPa.\sqrt{m}$ à 0,54 $MPa.\sqrt{m}$ en présence de métal liquide) ou pour un bicristal (baisse de 0,75 $MPa.\sqrt{m}$ à 0,7 $MPa.\sqrt{m}$ pour un joint de grains $\Sigma 7$ et de 0,65 $MPa.\sqrt{m}$ à 0,5 $MPa.\sqrt{m}$ pour un joint de grains $\Sigma 5$). Si on s'en tient

à la vision classique de la transition fragile/ductile (au sens du premier évènement qui arrive), on ne peut pas conclure à de la fragilisation. Néanmoins, lorsqu'un facteur d'intensité de contrainte de 0,8 $MPa.\sqrt{m}$ est atteint pour le joint de grains $\Sigma 5$, on observe une propagation de la fissure.

Le facteur d'intensité de contrainte critique de rupture théorique a été calculé pour chacun des cas étudiés. On peut remarquer que le FIC critique théorique est très en dessous de celui obtenu par simulation. On peut en déduire que la dislocation émise modifie le taux de restitution d'énergie et qu'il faut prendre en compte une dissipation plastique (modification à la Irwin [20]). Les simulations sur le $\Sigma 5$ de cuivre suggèrent un nouveau mécanisme pour l'endommagement intergranulaire. Ce mécanisme est la création d'une "cavité" en sub-surface que l'on pourrait qualifier de "Zener-Stroh [147] inversé". Cette "cavité" est créée par une dislocation émise (et non arrivant sur le joint) et déclenche une rupture fragile au niveau du joint de grains du cuivre.

La méthodologie QM/MM utilisée permet d'avoir accès à une grandeur mécanique seuil (le facteur d'intensité de contrainte critique). De plus, ce type de simulations donne accès à une modélisation mettant en avant un phénomène permettant potentiellement d'expliquer certains facteurs de la fragilisation du cuivre par le mercure. En effet, une dislocation est émise en fond de fissure et laisse un défaut au joint de grains (une cavité), qui est un germe pour générer la rupture du bicristal au niveau du joint. Avec cette étude, nous avons réussi à reproduire pour un joint de grains général $\Sigma 5$ un phénomène de fragilisation par métal liquide avec une rupture intergranulaire. La baisse constatée du FIC pour propager la fissure intergranulaire ne fait appel qu'à l'adsorption en fond de fissure sans nécessité d'insérer des impuretés dans le joint de grains comme beaucoup de travaux le présupposent. La question reste ouverte sur la nécessité d'inclure un transport de matière (ou une dynamique particulière), ce qui requiert probablement une comparaison expérimentale pour validation.

Cette méthodologie QM/MM ouvre de nouvelles perspectives. Elle pourrait être utilisée afin d'essayer de prédire l'influence d'éléments d'alliage sur la fragilisation et en particulier sur les FIC critiques d'émission de dislocation et de rupture. En effet, on a pu remarquer que les effets d'alliage permettent déjà de diminuer le FIC d'émission de dislocation sans la présence de métal liquide. Le potentiel développé pour les laitons-α pourrait être utilisé pour étudier la fragilisation des laitons par le mercure, un couple qui a été montré comme plus fragilisant expérimentalement. D'autres métaux liquides pourraient être utilisé pour étudier les effets de variation de la composition. Par exemple, on pourrait utiliser du gallium liquide, qui ne fragilise pas le cuivre contrairement à ses effets sur les laitons-α

à partir d'une certaine concentration. Ce système permettrait une comparaison quantitative entre la simulation et les résultats expérimentaux. Une fois cette concentration obtenue, elle pourrait être comparée à des résultats expérimentaux ayant le même objectif. D'autres joints de grains pourrait être étudiés pour savoir si ce comportement est spécifique aux unités structurales du $\Sigma 5$ ou s'il se retrouve dans d'autre cas.

Annexe A

Potentiel moyenné

Afin de modéliser l'émission de dislocations en fond de fissure, un potentiel moyenné a été préféré à la méthode directe à l'échelle atomique au grand nombre de simulations nécessaires afin d'avoir un échantillon statistique suffisant. Pour éviter l'influence de la configuration en fond de fissure, un nombre minimum d'une centaine de ces simulations est nécessaire. Ce potentiel moyenné a été créé en suivant la méthodologie de Varvenne et al. [143]. On considère un alliage binaire avec une concentration c pour l'élément b et 1-c pour l'élément a. Les fonctions utilisées sont dépendantes des fonctions utilisées par le potentiel pour l'alliage binaire. Ce sont les fonctions suivantes :

$$\phi(r) = (1-c)^2 * \phi_{a,a}(r) + 2c(1-c)\phi_{a,b}(r) + c^2\phi_{b,b} \tag{A.1}$$

$$f(r) = (1-c) * f_a(r) + c * f_b(r) \tag{A.2}$$

Pour la fonction d'encastrement F, on considère que la densité électronique à l'équilibre de l'élément b est inférieure à celle de l'élément a avec un ratio $\frac{\rho_{e,b}}{\rho_{e,a}} < 0,85$ (ce qui est le cas pour le potentiel développé pour les laitons-α). Dans l'équation 2.14, pour la suite, on va appeler F^{inf} la partie avec $\rho < \rho_n$, F^{eq} celle avec $\rho_n \leq \rho < \rho_0$ et F^{sup} celle avec $\rho_0 < \rho$.

$$F(\rho) = \begin{cases} (1-c)F_a^{inf} + cF_b^{inf} \text{ pour } \rho < \rho_{n,b} \\ (1-c)F_a^{inf} + cF_b^{eq} \text{ pour } \rho_{n,b} \leq \rho < \rho_{0,b} \\ (1-c)F_a^{inf} + cF_b^{sup} \text{ pour } \rho_{0,b} \leq \rho < \rho_{n,a} \\ (1-c)F_a^{eq} + cF_b^{sup} \text{ pour } \rho_{n,a} \leq \rho < \rho_{0,a} \\ (1-c)F_a^{sup} + cF_b^{sup} \text{ pour } \rho_{0,a} \leq \rho \end{cases} \tag{A.3}$$

Les potentiels moyennés obtenus (un par concentration) ont été comparés au potentiel Cu-Zn pour les constantes élastiques ainsi que les énergies de faute d'empilement afin de valider son utilisation. Comme on peut le voir sur le Figure A.1, les constantes élastiques obtenues avec la méthode du potentiel moyenné se comparent bien (jusqu'à une concentration de 20%) avec les résultats obtenus avec le potentiel de Cu-Zn utilisé pour un grand nombre de configurations différentes (de la manière déjà présentée dans la partie 2.3.2.2. Un écart apparaît pour une concentration de 25% mais elle reste faible, à moins de 10% pour l'ensemble des constantes élastiques.

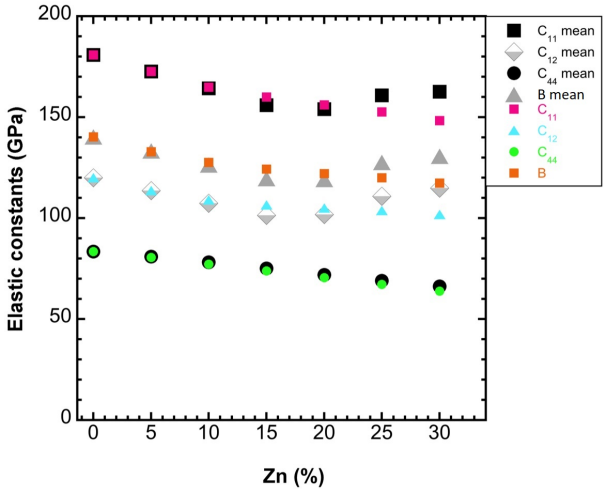

FIGURE A.1 – Comparaison des constantes élastiques des laitons-α avec le potentiel EAM et le potentiel moyenné

Ce potentiel moyenné a ensuite été utilisé afin de calculer les énergies de faute d'empilement (aussi bien instable qu'intrinsèque). Comme on peut le voir sur la Figure A.2, les énergies de faute d'empilement calculées avec le potentiel moyenné restent dans une marge d'erreur acceptable par rapport à la moyenne de configuration en utilisant la même méthode que celle précisé dans la Partie 3.1.1.1.

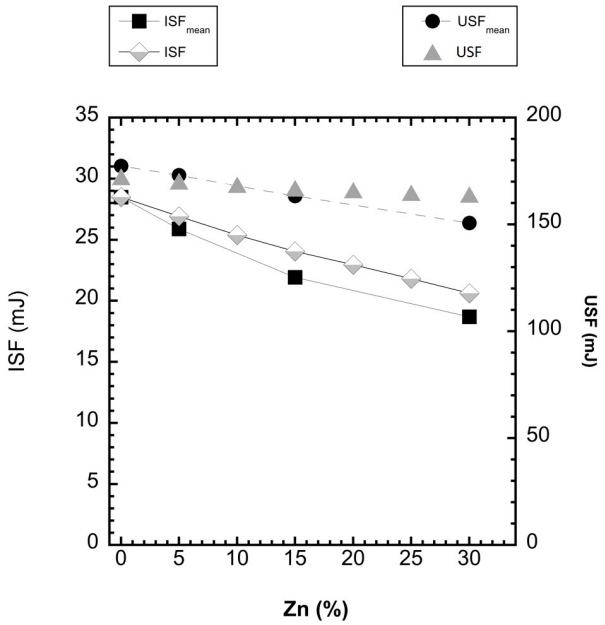

FIGURE A.2 – Comparaison des énergies de faute d'empilement instables et intrinsèques des laitons-α avec le potentiel EAM et le potentiel moyenné

Comme on peut le voir sur les deux figures, le potentiel moyenné reproduit très bien les deux grandeurs importantes pour les études de la dislocation : les anisotropies et γ_{isf}. Cependant, ce potentiel moyenné ne peut pas être utilisé pour l'ensemble des simulations que l'on veut effectuer. Par exemple, il ne peut pas être utilisé pour la modélisation du glissement des dislocations pour un alliage de laiton$-\alpha$ en prenant en compte les effets d'accrochage par les solutés et la tension de ligne associée. En effet, le CRSS d'un alliage de laiton$-\alpha$ est sensé augmenter avec la concentration en zinc dans l'alliage. Cette augmentation est due à un accrochage des dislocations aux solutés présents dans l'alliage. 'A l'inverse, l'énergie de faute d'empilement instable est décroissante avec la concentration. En utilisant le potentiel EAM "classique", les deux phénomènes sont présents et influencent le CRSS dans les simulations. Pour le potentiel moyenné, un seul type d'atome est présent dans le cristal, ce qui entraîne l'absence de soluté. Ainsi, la ligne de dislocation, au lieu d'être sinueuse, sera une dislocation droite, et il n'y aura pas d'accrochage et le CRSS ne variera plus avec la concentration locale de zinc le long de la ligne de dislocation. Le seul phénomène gouvernant le glissement des dislocations sera donc l'énergie de faute d'empilement instable. Le CRSS sera donc décroissant avec la concentration de zinc ce qui est faux expérimentalement. On ne peut donc pas utiliser ce potentiel moyenné puisque le cœur de dislocation sera dans une vallée de Peierls et que le durcissement ne vient pas d'une augmentation

de la barrière γ.

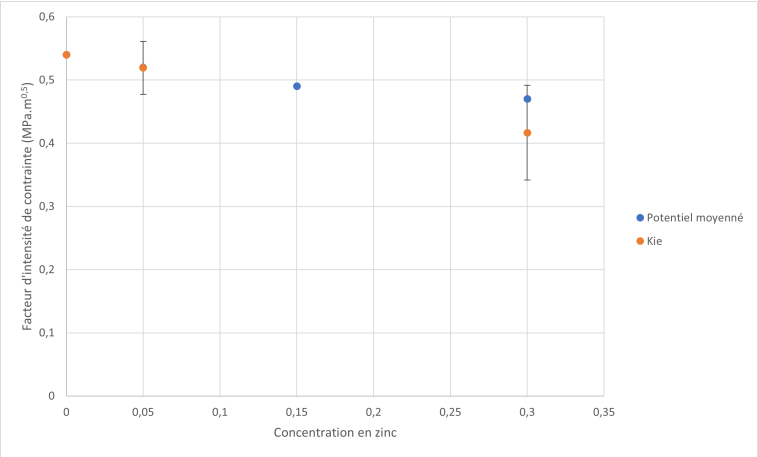

FIGURE A.3 – Comparaison entre les résultats du potentiel moyenné et avec le potentiel EAM initial

Cependant, l'étude des dislocations peut quand même être faite par un potentiel moyenné. Cette étude se fait pour l'émission des dislocations en fond de fissure. Une comparaison entre le potentiel moyenné et une moyenne des résultats par le potentiel développé précédemment est faite. Pour le potentiel EAM initial, 60 configurations différentes ont été créées et la méthodologie présentée en partie 3.3.1 est utilisée. Dès l'émission de la première dislocation partielle, le facteur d'intensité de contrainte correspondant au déplacement imposé dans l'équation 3.23. Avec une faible concentration de zinc, les valeurs de facteurs d'intensité de contrainte obtenues en moyennant les simulations des configurations différents sont identiques à celle obtenue par le potentiel moyenné. Avec une concentration en zinc plus importante (30% par exemple), les valeurs sont plus éloignées. Cependant, elles restent dans la barre d'erreur obtenue pour les simulations avec le potentiel initial et les différentes configurations. On constante une baisse de K_{Ie} avec l'effet d'alliage dans ces résultats préliminaires.

Annexe B

Dénomination des joints de grains

Un joint de grains est un défaut à deux dimensions à l'interface entre deux grains. On peut obtenir un joint de grains en appliquant une rotation θ autour d'un axe $\overrightarrow{r}$. Si cette rotation est inférieure à environ 15°, on ne considère pas cette rotation comme suffisante pour constituer un joint. Le joint est défini par cet axe de rotation ainsi que les normales $\overrightarrow{n}$ au joint dans chaque grain.

Si l'axe de rotation $\overrightarrow{r}$ est dans le plan du joint, on classe le joint en joint de flexion. S'il est orthogonal à ce plan, on l'appelle joint de torsion. Si l'axe est quelconque, c'est un joint mixte.

Pour certaines valeurs de θ, certains nœuds des réseau des deux grains occupent une position identique. On appelle cela un CSL (Coincident Site Lattice). C'est un réseau noté $\Sigma n(opq) < hkl >$ pour les joints de grains symétriques et $\Sigma n(opq)/(o'p'q') < hkl >$ pour les joints asymétriques. Pour les réseaux cubiques, ce nombre n est impair. Il est défini par :

$$n = \alpha(a^2 + b^2\lambda^2) \tag{B.1}$$

avec $\alpha = 2^m$, avec m tel que n soit impair $\lambda = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$ (h,k,l) étant l'axe de rotation $\overrightarrow{r}$ et a et b deux nombres premiers tels que :

$$tan(\frac{\theta}{2}) = \frac{b\lambda}{a} \tag{B.2}$$

L'axe de rotation $\overrightarrow{r}$ donne les termes <hkl> et la normale dans chaque joint donne $(opq)/(o'p'q')$. Lorsque le joint est symétrique, $(opq) = (o'p'q')$. On simplifie donc en ne donnant qu'une seule normale.

Par exemple, parmi les joints étudiés pendant cette thèse, on a un joint de grains $\Sigma 5(210) < 100 >$

et un joint de grains $\Sigma 7(111) < 111 >$.

Avec une rotation de $\theta = 36,87°$ autour de l'axe de rotation $< 100 >$ donne $a = 3b$. En prenant $b = 1$, on obtient $n = 5$.

Pour un joint de grains $\Sigma 7(111) < 111 >$, on a une rotation de $\theta = 38,21°$ autour de l'axe de rotation <111>. On obtient donc $\lambda = \sqrt{3}$et $a = 5b$. En prenant $a = 5$ et $b = 1$, on obtient $n = 28$. En symétrie cubique, n doit être impair. On obtient donc $n = 7$.

Dans le plan du joint, un arrangement local atomique apparaît. Cette arrangement permet de mettre à jour des unités structurales périodiques tout au long du joint. Ces unités structurales sont visibles sur la Figure B.1 pour le joint de grains $\Sigma 5(210) < 100 >$ étudié dans cette thèse.

Pour le joint de grains $\Sigma 7(111) < 111 >$ (Figure B.2), le joint de grains est en noir.

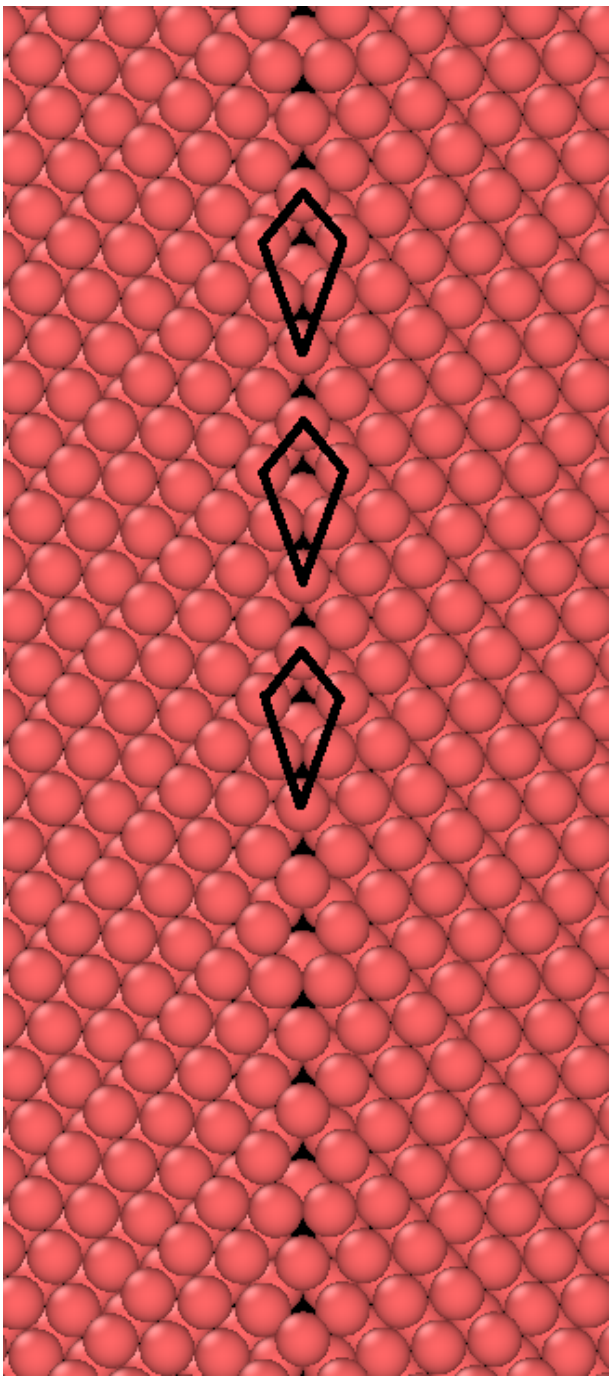

FIGURE B.1 – $\Sigma 5(210) < 100 >$ avec l'unité structurale en noir

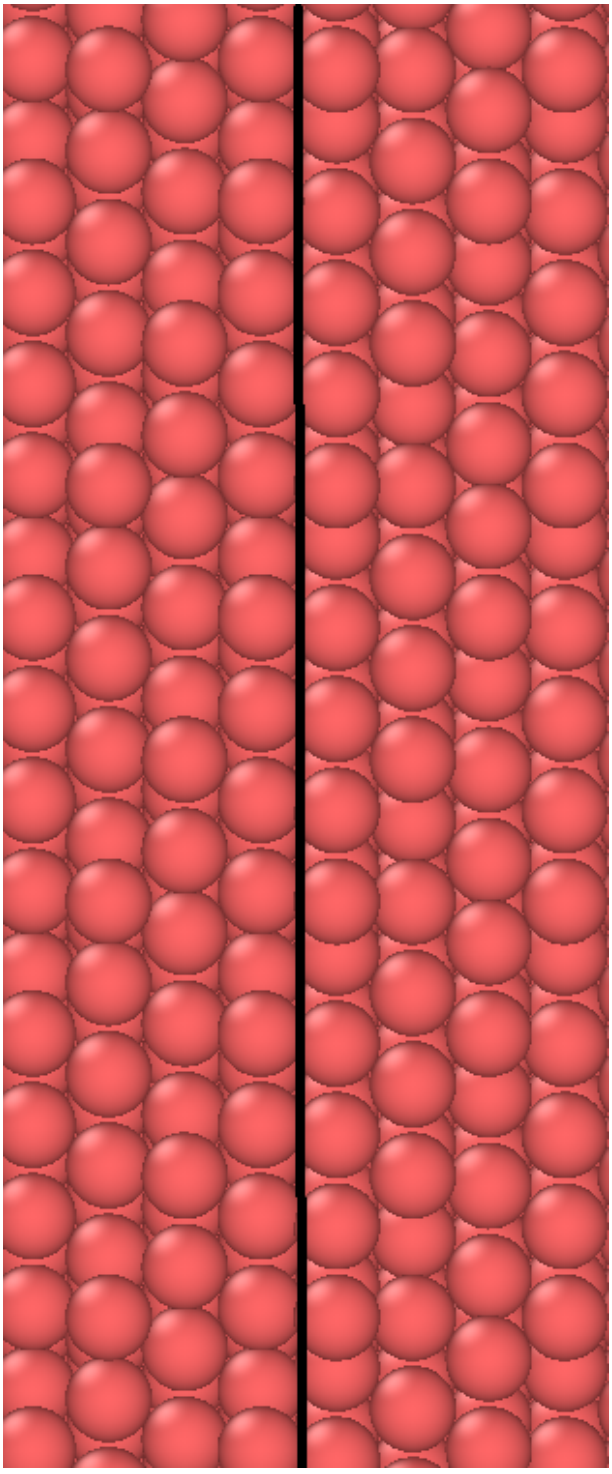

FIGURE B.2 – Joint de torsion $\Sigma 7(111) < 111 >$. Le plan du joint est en noir

Annexe C

Facteurs géométriques anisotropes

Le facteur géométrique $F_{12}(\theta)$ présents dans les équations 1.21, 3.46, 3.48 et 4.1 dépend uniquement de l'angle θ du plan de glissement de la dislocation émise et du tenseur de souplesses du matériau considéré. Les $F_{ij}(\theta)$ sont calculés en utilisant les champs de contraintes introduit par le déplacement anisotrope imposé.

La matrice F est la distribution angulaire de la contrainte en fond de fissure [30] est exprimée telle que :

$$F = \Omega(\theta)\sigma\Omega^T(\theta) \tag{C.1}$$

avec $\Omega(\theta)$ la matrice de rotation d'un angle θ :

$$\Omega(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \tag{C.2}$$

et σ la matrice de contraintes donnée par :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} \end{bmatrix} \tag{C.3}$$

où σ_{11} , σ_{12} et σ_{22} sont donné par l'équation 3.49.

Les F_{ij} ont été calculés en fonction de l'angle θ pour le cuivre avec le potentiel EAM développé et sont tracés sur la Figure C.1. Les indices i et j correspondent à des coefficients effectifs pour les mode I, II ou mixte. Pour une émission de dislocation en mode I pur, le coefficient qui nous intéresse est le $F_{12}(\theta)$.

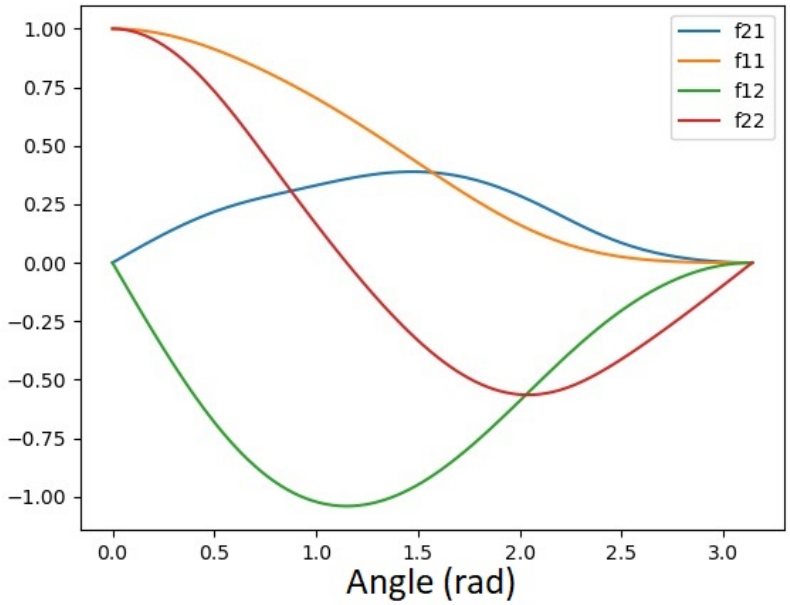

FIGURE C.1 – $F_{ij}(\theta)$ pour le cuivre avec le potentiel EAM développé

Bibliographie

[1] A. Huntington, *Journal of the Institute of Metals*, vol. 11, p. 108–109, 1914.

[2] J. Hilditch, J. Hurley, P. Skeldon et D. Rice, "The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium," *Corrosion Science*, vol. 37, n°. 3, p. 445–454, 1995.

[3] T. Auger et Z. Hamouche, communication privée.

[4] A. Westwood, C. Preece et M. Kamdar, *Adsorption-induced brittle fracture in liquid environments*, H. Leibowitz, édit. Academ. Press, 1971.

[5] M. Kamdar, *Treatise on Materials Science and TEchnology.* Academ. Press, 1983.

[6] C. Desch, "Solidification of metals from liquid state," *Journal of the Institute of Metals*, vol. 22, p. 241–263, 1919.

[7] M. Kamdar et A. Westwood, "Effects of alloying on the brittle fracture of zinc in liquid metal," *Acta Metallurgica*, vol. 16, n°. 11, p. 1335–1342, 1968.

[8] W. Rostoker, J. McCaughey et H. Markus, *Embrittlement by liquid metals.* Reinhold Publishing Corporation, 1960.

[9] N. Stoloff, *Liquid metal embrittlement.* Syracuse Press, 1968.

[10] R. McDonald, "Steel embrittlement problems associated with hot-dip galvanizing—causes, mechanisms, controls, and selected references," *Materials Performance*, vol. 14, n°. 1, p. 31–36, 1975.

[11] N. Stoloff et T. Johnston, "Crack propagation in a liquid metal environment," *Acta Metallurgica*, vol. 11, p. 251–256, 1963.

[12] M. Kamdar, "Embrittlement by liquid metals," *Progress in Materials science*, vol. 15, n°. 4, p. 289–374, 1973.

[13] S. Lynch, "Environmentally assisted cracking : Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process," *Acta Metallurgica*, vol. 36, n°. 10, p. 2639–2661, 1988.

[14] W. Robertson, "Propagation of a crack filled with liquid metal," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 236, p. 1478–1482, 1966.

[15] E. Glickman, "On the role of stress, strain and diffusion in dissolution-condensation mechanism of liquid metal embrittlement," *Defect and Diffusion Forum*, vol. 264, p. 141–149, 2007.

[16] A. Griffith, "VI. The phenomena of rupture and flow in solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 221, n°. 582-593, p. 163–198, 1921.

[17] B. Straumal et W. Gust, "Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the al-sn system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 15, n°. 4, p. 386–391, 1994.

[18] R. Hugo et R. Hoagland, "The kinetics of gallium penetration into aluminium grain boundaries - in situ tem observations and atomistic models," *Acta Mater.*, vol. 48, p. 1949–1957, 2000.

[19] A. Stroh, "A theory of the fracture of metals," *Advances in Physics*, vol. 6, n°. 24, p. 418–465, 1957.

[20] G. Irwin, "Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 24, p. 361–364, 1957.

[21] J. Rice, "A path independant integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 31, p. 379–386, 1968.

[22] J. Rice et R. Thomson, "Ductile versus brittle behaviour of crystals," *Philosophical Magazine 29 :1*, vol. 29, n°. 1, p. 73–97, 1974.

[23] P. Anderson et J. Rice, "Dislocation emission from cracks in crystals or along crystal interfaces," *Scripta Metallurgica*, vol. 20, 1986.

[24] G. Schoeck, "Dislocation emission from crack tips," *Philocophical Magazine A*, vol. 63, n°. 1, p. 111–120, 1991.

[25] ——, "The emission of dislocations from crack tips. a critical assessment," *Materials Science and Engineering A*, vol. 356, p. 93–101, 2003.

[26] G. Beltz et J. Rice, "dislocation nucleation at metal-ceramic interfaced," *Acta Mettall. Mater.*, vol. 40, p. 321–331, 1992.

[27] J. R. Rice, "Dislocation nucleation from a crack tip : An analysis based on the Peierls concept," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 40, n°. 2, p. 239–271, 1992.

[28] J. Rice et G. Beltz, "The activation energy for dislocation nucleation at a crack," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 42, n°. 2, p. 333–360, 1994.

[29] J. Rice et J. Wang, "Embrittlement of interfaces by solute segregation," *Materials Science and Engineering*, p. 23–40, 1989.

[30] P. Andric et W. Curtin, "New theory for Mode I crack-tip dislocation emission," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 106, p. 315–337, 2017.

[31] K. Bauer, M. Todorova, K. Hingerl et J. Neugebauer, "A first principles investigation of zinc induced embrittlement at grain boundaries in bcc iron," *Acta Materialia*, vol. 90, p. 69–76, 2015.

[32] D. Scheiber, K. Prabitz, L. Romaner et W. Ecker, "The influence of alloying on zn liquid metal embrittlement in steels," *Acta Materialia*, vol. 195, p. 750–760, 2020.

[33] G. Duscher, M. Chisholm, U. Alber et M. Rühle, "Bismuth-induced embrittlement of copper grain boundaries," *Nature Materials*, vol. 3, n°. 9, p. 621–626, 2004.

[34] J. Kang, G. Glatzmaier et S. Wei, "Origin of the bismuth-induced decohesion of nickel and copper grain boundaries," *Physical Review Letters*, vol. 111, n°. 5, p. 1–5, 2013.

[35] J. Colombeau, T. Auger, D. Johnson et L. Wang, "Cu grain boundary embrittlement by liquid hg : A comparison between experiment and ab-initio modeling," *MRS Proceedings*, vol. 1515, 2013.

[36] L. Verlet, "Computer "experiments" on classical fluids : I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules," *Physical Review*, vol. 159, n°. 1, 1967.

[37] H. Nam et D. Srolovitz, "Molecular dynamics simulation of ga penetration along $\sigma 5$ symmetric tilt grain boundaries in an al bicrystal," *Physical Review B*, vol. 76, p. 1–14, 2007.

[38] ——, "Molecular dynamics simulation of ga penetration along grain boundaries in al : A dislocation climb mechanism," *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 1–4, 2007.

[39] S. Namilae, B. Radhakrishnan et J. Morris, "Atomistic simulation of the effect of ga on crack tip opening in al bicrystals," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 16, p. 1–11, 2008.

[40] Y. Zhang, G. Lu, M. Kohyama et T. Wang, "Investigating the effects of a ga layer on an al grain boundary by a first-principles computational tensile test," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17, p. 1–9, 2009.

[41] K. Yun et H. Nam, "Molecular dynamics simulation of ga penetration along al grain boundaries under a constant strain rate condition," *Materials Transactions*, vol. 55, n°. 5, p. 838–841, 2014.

[42] H. Nam et D. Srolovitz, "Effect of material properties on liquid metal embrittlement in the al-ga system," *Acta Materialia*, vol. 57, p. 1546–1553, 2009.

[43] A. Warshel et M. Levitt, "Theoritical studies of enzymic reactions : dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme," *Journal of Molecular Biology*, vol. 103, n°. 2, p. 227–249, 1976.

[44] C. Tzeliou, M. Mermigki et D. Tzeli, "Review in the qm/mm methodologies and their application to metalloproteins," *Molecules*, vol. 27, n°. 9, p. 2660, 2022.

[45] S. Ahmadi, L. Barrios Herrera, M. Chehelamirani, J. Hostaš, S. Jalife et D. Salahub, "Multiscale modeling of enzymes : Qm-cluster, qm/mm, and qm/mm/md : a tutorial review," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 118, p. 25558, 2018.

[46] N. Bernstein, J. R. Kermode et G. Csányi, "Hybrid atomistic simulation methods for materials systems," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, n°. 2, p. 026501, 2009.

[47] M. Karplus, M. Levitt et A. Warshel, "Development of multiscale models for complex chemical systems," 2013.

[48] J. Spence, Y. Huang et O. Sankey, "Lattice trapping and surface reconstruction for silicon cleavage on (111). ab-initio quantum molecular dynamics calculations," *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, n°. 10, p. 2815–2824, 1993.

[49] T. Auger, publication en cours.

[50] E. Tadmor et R. Miller, *Modeling materials : continuum, atomistic and multiscale techniques*. Cambridge University Press, 2011.

[51] M. Fisher, "The free energy of a macroscopic system," *Arch. Ration. Mech. Anal.*, vol. 17, p. 377–410, 1964.

[52] J. Martin, "Many-body forces in metals and the brugger elastic constants," *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 8, p. 2837–2857, 1975.

[53] J. Lennard-Jones, "On the forces between atoms and ions," *Proc. Roy. Soc.*, vol. 109, p. 584–597, 1924.

[54] P. Morse, "Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels," *Physical Review*, vol. 34, n°. 1, p. 57–64, 1929.

[55] M. Daw et M. Baskes, "Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals," *Physical Review Letters*, vol. 50, n°. 17, p. 1285–1288, 1983.

[56] M. S. Daw et M. I. Baskes, "Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals," *Physical Review B*, vol. 29, n°. 12, p. 6443–6453, 1984.

[57] B. Lee, M. Baskes, H. Kim et Y. Cho, "Second nearest-neighbour modified embedded atom method potenials for bcc transition metals," *Physical Review B*, vol. 64, p. 184 102/1–1, 2001.

[58] M. Finnis et J. Sinclair, "A simple empirical n-body potential for transition metals," *Philos. Mag. A*, vol. 50, p. 45–55, 1984.

[59] H. Von Hellmann, "Einführung in die quantenchemie," *Angewandte Chemie*, vol. 54, p. 156, 1941.

[60] R. Feynman, "Forces in molecules," *Physical Review*, vol. 56, n°. 4, p. 340, 1939.

[61] A. Banerjea et J. R. Smith, "Origins of the universal binding-energy relation," *Physical Review B*, vol. 37, n°. 12, p. 6632–6645, 1988.

[62] J. K. Nørskov et N. D. Lang, "Effective-medium theory of chemical binding : Application to chemisorption," *Physical Review B*, vol. 21, n°. 6, p. 2131–2136, 1980.

[63] R. A. Johnson, "Alloy models with the embedded-atom method," *Physical Review B*, vol. 39, n°. 17, p. 12 554–12 559, 1989.

[64] S. M. Foiles, M. I. Baskes et M. S. Daw, "Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys," *Physical Review B*, vol. 33, n°. 12, p. 7983–7991, 1986.

[65] S. M. Foiles, "Application of the embedded-atom method to liquid transition metals," *Physical Review B*, vol. 32, n°. 6, p. 3409–3415, 1985.

[66] D. J. Oh et R. A. Johnson, "Simple embedded atom method model for fee and hep metals," *J. Mater. Res.*, vol. 3, n°. 3, p. 8, 1988.

[67] J. Cai et Y. Ye, "Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys," *Physical Review B*, vol. 54, n°. 12, p. 8398–8410, 1996.

[68] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter et J. D. Kress, "Structural stability and lattice defects in copper : *Ab initio* , tight-binding, and embedded-atom calculations," *Physical Review B*, vol. 63, n°. 22, p. 224106, 2001.

[69] H. Wadley, X. Zhou, R. Johnson et M. Neurock, "Mechanisms, models and methods of vapor deposition," *Progress in Materials Science*, vol. 46, n°. 3-4, p. 329–377, 2001.

[70] Y. Wu, W. Hu et S. Han, "Theoretical calculation of thermodynamic data for gold-rare earth alloys with the embedded-atom method," *Journal of Alloys and Coumpounds*, vol. 420, p. 83–93, 2006.

[71] R. Zhang, L. Kong, H. Gong et B. Liu, "Comparative study of metastable phase formation in the immiscible cu-w system by ab-initio calculation and n-body potential," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, p. 5251–5258, 2004.

[72] J. Gui, Y. Cui, S. Xu, Q. Wang, Y. Ye, M. Xiang et R. Wang, "Embedded-atom method study of the effect of the order degree on the lattice parameters of cy-based shape memory alloys," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, p. 4601–4614, 1994.

[73] A. Gola et L. Pastewka, "Embedded atom method potential for studying mechanical properties of binary Cu–Au alloys," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 26, n°. 5, p. 055006, 2018.

[74] A. F. Voter et S. P. Chen, "Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al And Ni3Al," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 82, p. 175–180, 1986.

[75] L. Girifalco et V. Weizer, "Application of the morse potential function to cubic metal," *Physical Review*, vol. 114, n°. 3, p. 687–690, 1959.

[76] H. Wu et D. Trinkle, "Cu/ag eam potential optimized for heteroepitaxial diffusion from ab-initio data," *Computational Materials Science*, vol. 47, n°. 2, p. 577–583, 2009.

[77] G. Barrera, R. de Tendler et E. Isoardi, "Structure and energetics of cu-al alloys," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 8, p. 389–401, 2000.

[78] M. Mendelev, M. Kramer, R. Ott, D. Sordelet, D. Yagodin et P. Popel, "Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous cu-zr alloys," *Philosophical Magazine*, vol. 89, n°. 11, p. 967–987, 2009.

[79] P. Williams, Y. Mishin et J. Hamilton, "An embedded-atom potential for the cu-ag system," *Modelling and Simulation in Science and Engineering*, vol. 14, p. 817–833, 2006.

[80] J. P. Hirth et J. Lothe, *Theory of dislocations*, 2e éd. New York : Wiley, 1982.

[81] D. E. Dickel, M. I. Baskes, I. Aslam et C. D. Barrett, "New interatomic potential for Mg–Al–Zn alloys with specific application to dilute Mg-based alloys," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 26, no. 4, p. 045010, 2018.

[82] "ASM Handbook Vol 3 : Alloy Phase Diagrams.pdf," 1992.

[83] O. Madelung, édit., *Cr-Cs – Cu-Zr*, ser. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 1994, vol. 5d.

[84] G. Kresse et J. Hafner, "*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals," *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, p. 558–561, 1993.

[85] ——, "*Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium," *Physical Review B*, vol. 49, no. 20, p. 14 251–14 269, 1994.

[86] G. Kresse et J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, p. 15–50, 1996.

[87] ——, "Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Physical Review B*, vol. 54, no. 16, p. 11 169–11 186, 1996.

[88] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865–3868, 1996.

[89] ——, "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, p. 1396–1396, 1997.

[90] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, p. 17 953–17 979, 1994.

[91] G. Kresse et D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1758–1775, 1999.

[92] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188–5192, 1976.

[93] P. E. A. Turchi, M. Sluiter, F. J. Pinski, D. D. Johnson, D. M. Nicholson, G. M. Stocks et J. B. Staunton, "First-principles study of phase stability in Cu-Zn substitutional alloys," *Physical Review Letters*, vol. 67, n°. 13, p. 1779–1782, 1991.

[94] S. Müller et A. Zunger, "Structure of ordered and disordered alpha-brass," *Physical Review B*, vol. 63, n°. 9, p. 094204, 2001.

[95] F. Ercolessi et J. Adams, "Interatomic potentials from first-principles calculations : the force-matching method," *Europhysics Letters*, vol. 26, n°. 8, p. 583, 1994.

[96] G. Grochola, S. Russo et I. Snook, "On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, n°. 20, p. 204719, 2005.

[97] L. Ward, A. Agrawal, K. Flores et W. Windl, "Rapid production of accurate embedded-atom method potentials for metal alloys," *arXiv : Materials Science*, 2012.

[98] L. Zhou et H. Huang, "Response embedded atom method of interatomic potentials," *Physical Review B*, vol. 87, p. 045431, 2013.

[99] D. Gonzàlez et S. Davis, "Fitting of interatomic potentials without forces : a parallel particle swarm optimization algorithm," *Computer Physics Communications*, vol. 185, p. 3090–3093, 2014.

[100] R. Nelder J.A, Mead, "A simplex method for function minimization," *Computer Journal*, vol. 7, p. 308–313, 1965.

[101] E. Polak et G. Ribière, "Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées," *Revue Française d'Automatique, Informatique, Recherche Opérationnelle*, vol. 3, n°. 1, p. 35–43, 1969.

[102] S. Mallat, "Introduction aux réseaux de neurones convolutifs," n°. 1.

[103] A. Hjorth Larsen, J. Jørgen Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. Bjerre Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. Leonhard Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. Bergmann Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng et K. W. Jacobsen, "The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 29, n°. 27, p. 273002, 2017.

[104] S. Kibey, L. Wang, J. Liu, H. Johnson, H. Sehitoglu et D. Johnson, "Quantitative prediction of twinning stress in fcc alloys : Application to cu-al," *Physical Review B*, vol. 79, p. 214202, 2009.

[105] T. Blewitt, R. Coltman et J. Redman, "Low-temperature deformation of copper single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 28, p. 651, 1957.

[106] P. Bridgman, "Linear compressions to 30,000 kg/cm^{-3}, including relatively incompressible substances," *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, vol. 77, n°. 6, p. 189–234, 1949.

[107] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8^{e} éd. Hoboken, NJ : Wiley, 2005.

[108] A. K. Giri et G. Mitra, "Extrapolated values of lattice constants of some cubic metals at absolute zero," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 18, n°. 7, p. L75–L78, 1985.

[109] A. Dal Corso, A. Pasquarello et A. Baldereschi, "Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 56, n°. 18, p. R11 369–R11 372, 1997.

[110] G. Nilsson et S. Rolandson, "Lattice Dynamics of Copper at 80 K," *Physical Review B*, vol. 7, n°. 6, p. 2393–2400, 1973.

[111] D. Alfè, "PHON : A program to calculate phonons using the small displacement method," *Computer Physics Communications*, vol. 180, n°. 12, p. 2622–2633, 2009.

[112] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, n°. 1, p. 1–19, 1995.

[113] S. Rao et T. Anantharaman, "Accurate evaluation of lattice parameters of alpha-brasses," *Curent Science*, vol. 32, n°. 6, p. 262–263, 1963.

[114] D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Györffy et G. M. Stocks, "Total-energy and pressure calculations for random substitutional alloys," *Physical Review B*, vol. 41, n°. 14, p. 9701–9716, mai 1990.

[115] R. Orr et B. Argent, "Heats of formation of alpha-brass," *Transaction of the Faraday Society*, vol. 61, p. 2126–2131, 1965.

[116] M. Kowalski et P. Spencer, "Thermodynamic reevaluation of the cu-zn system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 14, n°. 4, p. 432–438, 1993.

[117] J. A. Rayne, "Elastic Constants of a-Brasses : Room-Temperature Variation with Solute Concentration," *Physical Review*, vol. 115, n°. 1, p. 63–66, 1959.

[118] D. G. Pettifor, *Bonding and structure of molecules and solids.* Oxford : New York : Clarendon Press ; Oxford University Press, 1995.

[119] G. Taylor, "The mechanism of plastic deformation of crystals. part i. theoretical," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.*, vol. 145, p. 362–387, 1934.

[120] A. Stukowski, V. Bulatov et A. Arsenlis, "Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 20, p. 085007, 2012.

[121] A. Aslanides et V. Pontikis, "Atomistic study of dislocation cores in aluminium and copper," *Computational Materials Science*, vol. 10, n°. 1-4, p. 401–405, 1998.

[122] X.-Z. Wu, R. Wang, S.-F. Wang et Q.-Y. Wei, "Ab initio calculations of generalized-stacking-fault energy surfaces and surface energies for FCC metals," *Applied Surface Science*, vol. 256, n°. 21, p. 6345–6349, 2010.

[123] W. Li, S. Lu, Q.-M. Hu, S. K. Kwon, B. Johansson et L. Vitos, "Generalized stacking fault energies of alloys," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 26, n°. 26, p. 265005, 2014.

[124] A. Howie et P. R. Swann, "Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes," *Philosophical Magazine*, vol. 6, n°. 70, p. 1215–1226, 1961.

[125] P. C. J. Gallagher, "The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 1, n°. 9, p. 2429–2461, 1970.

[126] Y. Zhao, Y. Zhu, X. Liao, Z. Horita et T. Langdon, "Tailoring stacking fault energy for high ductility and high strength in ultrafine grained cu and its alloy," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 121906, 2006.

[127] J. Friedel, *Dislocations.* Headington Hill Hall, Oxford : Pergamon Press, 1964.

[128] N. Mott et F. Nabarro, "Report on the strength of solids," *Physical Society, London*, p. 1–19, 1948.

[129] R. Labusch, "A statistical theory of solid solution hardening," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 41, n°. 2, p. 659–669, 1970.

[130] F. Nabarro, "The theory of solution hardening," *Philosophical Magazine*, vol. 35, n°. 3, p. 613–622, 1977.

[131] S. Patinet et L. Proville, "Depinning transition for a screw dislocation in a model solid solution," *Physical Review B*, vol. 78, p. 104109, 2008.

[132] L. Proville et S. Patinet, "Atomic-scale models for hardening in fcc solid solutions," *Physical Review B*, vol. 82, p. 054115, 2010.

[133] S. Patinet et L. Proville, "Dislocation pinning by substitutional impurities in an atomic-scale model for al(mg) solid solutions," *Philosophical Magazine*, vol. 91, n°. 11, p. 1581–1606, 2011.

[134] A. Thompson, S. Plimpton et W. Mattson, "General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, p. 154107, 2009.

[135] C. Hwu, *Anisotropic Elastic Plates*. Boston, MA : Springer US, 2010.

[136] T. C. T. Ting, *Anisotropic elasticity : theory and applications*, ser. Oxford science publications. New York : Oxford University Press, 1996, n°. 45.

[137] S. G. Lekhnitskii, *Theory of elasticity of an anisotropic body*. Holden-Day, San-Francisco, 1963.

[138] A. N. Stroh, "Dislocations and cracks in anisotropic elasticity," *Philosophical Magazine*, vol. 3, n°. 30, p. 625–646, 1958.

[139] J. Eshelby, W. Read et W. Shockley, "Anisotropic elasticity with applications to dislocation theory," *Acta Metallurgica*, vol. 1, n°. 3, p. 251–259, 1953.

[140] T. Ting, "Explicit solution and invariance of the singularities at an interface crack in anisotropic composites," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 22, n°. 9, p. 965–983, 1986.

[141] Y. Sun et G. E. Beltz, "Dislocation nucleation from a crack tip : A formulation based on anisotropic elasticity," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 42, n°. 12, p. 1905–1932, 1994.

[142] P. Andric et W. Curtin, "Atomistic modeling of fracture," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 27, p. 1–39, 2019.

[143] C. Varvenne, A. Luque, W. G. Nöhring et W. A. Curtin, "Average-atom interatomic potential for random alloys," *Physical Review B*, vol. 93, n°. 10, p. 104201, 2016.

[144] P. Andric, "The mechanics of crack-tip dislocation emission and twinning," Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2019.

[145] P. Feltham, "Solid solution hardening of metal crystals," *BRIT. J. APPL. PHYS.*, p. 7, 1968.

[146] G. Zhou, X. Liu, L. Qiao, W. Chu et W. Zhang, "Liquid metal embrittlement mechanism," *Science in China (Series E)*, vol. 42, n°. 2, p. 200–206, 1999.

[147] A. Stroh, "The formation of cracks as a result of plastic flow," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 223, p. 404–414, 1954.

[148] M. Tschopp et D. Mcdowell, "Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminium," *Philosophical Magazine*, vol. 87, n°. 25, p. 3871–3892, 2007.

[149] R. Hadian, B. Grabowski et J. Neugebauer, "Gb code : A grain boundary generation code," *The Journal of Open Source Software*, vol. 3, n°. 29, p. 900, 2018.

[150] J. Colombeau, "Fragilisation du cuivre par le mercure liquide : étude expérimentale et numérique," Ph.D. thesis, École Centrale Paris, 2014.

[151] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Phys. Rev.*, vol. 28, n°. 6, p. 1049–1070, 1926.

[152] "Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, p. 126–148, 1930.

[153] P. Hohenberg et W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, n°. 3B, p. B864–B871, 1964.

[154] L. Priester, *Les joints de grains.* EDP Sciences, 2006.

Liste des tableaux

2.1 Structures des phases du diagramme Cu-Zn 41

2.2 Ensemble des propriétés calculées par DFT-GGA pour le cuivre et le zinc 45

2.3 Paramètre de maille, énergie cohésive et enthalpie de formation pour les laiton-α dans des cristaux en $D0_{23}$ et $L1_2$ 45

2.4 calculs DFT-GGA pour les laitons-α en phase ordonnée $D0_{23}$ et $L1_2$ 46

2.5 Paramètres du potentiel EAM pour le cuivre et le zinc obtenus à l'aide de l'algorithme de minimisation 52

2.6 Paramètres du potentiel EAM pour la fonction croisée 52

2.7 Résultats des calculs ab-initio (DFT-GGA) et EAM pour le cuivre et le zinc. Les résultats grisés ont été utilisés pour le développement du potentiel. 54

2.8 Résultats en EAM pour un laiton-α avec 25% de zinc en $D0_{23}$ en comparaison avec les résultas en DFT, ainsi que pour un alliage aléatoire. 55

2.9 Paramètres pour les potentiels du cuivre et du zinc determinés par un réseau de neurones 57

2.10 Comparaison des résultats obtenus en ab-initio et en EAM avec le potentiel développé avec un réseau de neurones (EAM2) et celui avec l'algorithme de Nelder-Mead (EAM1) 59

2.11 Comparaison avec des résultats d'autres potentiels [68][64] ainsi qu'avec l'expérience[107] 62

4.1 Liste des joints de grains symétriques modélisés 117

4.2 Liste des joints de grains asymétriques modélisés 117

4.3 Valeur du coefficient ϵ pour différents joints de grains 120

4.4 Taux de restitution d'énergie pour différents joints de grains calculé avec le potentiel EAM développé 121

4.5 Longueur selon l'axe périodique et nombre d'atomes par cellule unitaire pour différents joints de grains 122

4.6 Facteurs d'intensité de contrainte critique d'émission de dislocation obtenus par simulation QM/MM pour les cristaux étudiés 134

4.7 Valeur théorique du facteur d'intensité de contrainte critique pour les différents joints de grains étudiés 135

Table des figures

1.1 Courbe force-déplacement de flexion 3 points d'un Cu30Zn avec et sans GaIn [3] . . . 7

1.2 Comparaison du comportement de l'aluminium dans différents environnements (air ou alliages de mercure) (tiré de [4]) 7

1.3 Modèle SJWK avec abaissement de la contrainte nécessaire à la rupture lors de l'adsorption [11] 10

1.4 'Emission "classique" de dislocation en fond de fissure entraînant une rupture ductile [13] 11

1.5 Adsorption facilitant l'émission de dislocation [13] 12

1.6 Dépendance en température des énergies de joint de grains et de l'énergie d'interface solide/liquide [17] 13

1.7 Chemin Γ sur lequel est calculé l'intégrale J autour d'une fissure (tiré de [21]) 16

1.8 Configuration pour le calcul du travail du à la contrainte exercée par la dislocation émise (tiré de [22]) 17

1.9 Compétition entre a) une décohésion interfaciale et b) l'émission de dislocation en fond de fissure. Le système est intrinsèquement fragile si $G_a < G_b$ (tiré de [29]) 18

1.10 Image d'un alliage de laiton-α (30% de zinc) fragilisé par du gallium liquide. L'image est obtenue par microscopie électronique à balayage 20

1.11 Vue schématique d'un joint de grains de fer $\Sigma 5$ avec une monocouche adsorbée de zinc (tiré de [31]) 21

1.12 a) Comparaison de la dynamique moléculaire (à droite) avec les champs de contrainte tiré de l'élasticité linéaire (à gauche). b) Zoom sur la pénétration du gallium dans le joint de grain $\Sigma5(310) < 100 >$ d'un bicristal d'aluminium (Al en bleu et Ga en rouge). c) Vue agrandie du joint de grain (tiré de [37]) 24

1.13 Schéma de l'approche QM/MM en forces 26

1.14 Schéma de l'approche QM/MM en énergie 27

1.15 Différence de densité de charge d'une interface Cu(111)-Hg [49] 28

1.16 Processus QM/MM adapté pour l'étude de l'effet du liquide en fond de fissure 29

2.1 Diagramme de phase des alliages de laitons CuZn [83] 42

2.2 Convergence en énergie de coupure pour les calculs DFT 44

2.3 Énergie cohésive du cuivre et du zinc en fonction du nombre de K-points 44

2.4 Maille de $L1_2$ 47

2.5 Maille de $D0_{23}$ 47

2.6 Un réseau de neurones artificiel multicouche 49

2.7 Courbes des trois fonctions du potentiel développé. Les traits verticaux correspondent à la densité à l'équilibre 53

2.8 Réseau de neurones utilisé pour le potentiel du zinc 56

2.9 Courbes des trois fonctions du potentiel développé avec le réseau de neurones. Les traits verticaux correspondent à la densité à l'équilibre 58

2.10 Comparaison entre les courbes des trois fonctions des potentiels développés 61

2.11 Première zone de Brillouin pour un cfc avec les points critiques 64

2.12 Spectre de phonon calculé en EAM (en vert), comparé avec de la DFT (lignes noires) et des valeurs expérimentales (diamands noirs) 64

2.13 Paramètre de maille de l'alliage de laitons-α en fonction de la concentration en zinc . 65

2.14 Enthalpie de mélange de l'alliage de laitons-α en fonction de la concentration en zinc . 66

2.15 Elastic Constants depending on the concentration of zinc in an alpha-brass alloy [117] 67

2.16 Ratio $\frac{B(c) * a(c)}{E_c(c)}$ depending on the concentration of zinc in an alpha-brass alloy . . . 68

3.1 Le circuit de Burgers dans un cristal (tiré de [120]) 71

3.2 Génération d'une faute d'empilement : a) Structure en cfc b) Structure avec une faute d'empilement (tiré de [104] 72

3.3 Tétraèdre de Thompson permettant de représenter les orientations des dislocations coins (tiré de [80]) 73

3.4 Carte des énergies de faute d'empilement du cuivre. En noir : le chemin suivi pour obtenir γ_{isf} et γ_{usf}. En rouge : le chemin suivi pour obtenir γ_{gsf} 74

3.5 Energie de faute d'empilement relaxée du cuivre avec un déplacement selon (112) . . . 75

3.6 Energie de faute d'empilement intrinsèque relaxée des laitons-α en fonction de la concentration en zinc 76

3.7 Energie de faute d'empilement instable relaxée des laitons-α en fonction de la concentration en zinc 77

3.8 Dissociation d'une dislocation parfaite en deux dislocations partielles de Schockley dans un plan de normale (111) (tiré de [80]) 78

3.9 Dislocation parfaite (bleu) qui se dissocie en deux dislocations partielles (vert pour le cuivre et rouge pour un laiton-α à 7% de zinc) 79

3.10 Distance de dissociation des dislocations dans un laiton-α en fonction de la concentration en zinc 80

3.11 Dislocation sinueuse relaxée dans une configuration avec 5% de zinc 80

3.12 View HRTEM d'une dislocation dissociée selon l'axe de zone [110] dans un laiton avec 10% de zinc (tiré de [126]) 81

3.13 Contrainte de Peierls en fonction de la racine carrée de la concentration en zinc 84

3.14 Une fissure semi-infinie dans un bi-matériau anisotrope [135] 93

3.15 Fond de fissure avec un plan de glissement incliné par rapport au plan de la fissure [27] 95

3.16 Monocristal de cuivre après l'émission de dislocation 97

3.17 Contrainte de cisaillement dans le cuivre en fonction de la distance à la pointe de fissure 99

3.18 Monocristal de cuivre utilisé pour étudier l'émission de dislocation en fond de fissure . 101

3.19 KI_e des laitons$-\alpha$ en fonction de la concentration en zinc 102

4.1 Processus QM/MM adapté pour l'étude de l'effet du liquide en fond de fissure 107

4.2 QM/MM simulation d'un monocristal de cuivre avec du mercure liquide en fond de fissure108

4.3 Différences de forces (EAM-DFT) en norme dans un cristal de cuivre afin d'avoir la zone perturbée par la surface 109

4.4 Représentation schématique des méthodes de QM/MM par a) énergie et b)forces (tiré de [46]) 110

4.5 Ouverture du fond de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué pour un monocristal de cuivre dans le cristal présenté en Figure 4.6 111

4.6 Monocristal de cuivre avec du mercure liquide en fond de fissure après émission de dislocation à un K appliqué de 0,45 $MPa.\sqrt{m}$ 112

4.7 Monocristal de cuivre avec du mercure liquide en fond de fissure après l'émission d'une deuxième dislocation à un K appliqué de 0,6 $MPa.\sqrt{m}$ 112

4.8 Effet de l'adsorption du gallium sur le facteur d'intensité de contrainte critique pour l'émission de dislocation. a) Première dislocation émise à 0,5 $MPa.\sqrt{m}$ sans adsorption. b) Première dislocation émise à 0,4 $MPa.\sqrt{m}$ avec l'adsorption de gallium (tiré de [146])114

4.9 Effet de l'adsorption du gallium sur lla configuration du fond de fissure. a) $K_I = 1,1$ $MPa.\sqrt{m}$ sans adsorption. b) $K_I = 1,1$ $MPa.\sqrt{m}$ avec l'adsorption de gallium (tiré de [146]) 114

4.10 Une cellule unitaire du joint de grain $\Sigma 3(111) < 1\bar{1}0 >$ 116

4.11 Une cellule unitaire de joint de grain $\Sigma 13(510)[001]$ 118

4.12 Énergies de joints de grains de cuivre symmétriques en EAM (ce travail), DFT (ce travail) et comparées à la littérature [148] 119

4.13 Énergies de joints de grains asymmétriques de cuivre en EAM (ce travail), DFT (ce travail) et comparées à la littérature [148] 119

4.14 Joint de Grain de flexion Σ5(210)[001] (cuivre) 122

4.15 Joint de Grain de torsion Σ7(111)[111] (cuivre) 123

4.16 Joint de grains de cuivre en Σ7(111)[111] après émission de dislocation ($K_I = 0,75$ $MPa.\sqrt{m}$) 124

4.17 Ouverture du fond de fissure du joint de grains Σ7(111)[111] en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué 125

4.18 Bicristal de cuivre en Σ7(111)[111] avec du mercure liquide en fond de fissure après émission de dislocation ($K_I = 0,7$ $MPa.\sqrt{m}$) 126

4.19 Joint de grains de cuivre en Σ5(210)[001] après l'émission d'une dislocation($K_I = 0,61$ $MPa.\sqrt{m}$) 127

4.20 Joint de grains de cuivre en Σ5(210)[001] après l'émission de la deuxième dislocation ($K_I = 0,85$ $MPa.\sqrt{m}$) 127

4.21 Ouverture du fond de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué pour un joint de grains de cuivre Σ5(210)[001] 128

4.22 Joint de grains de cuivre en Σ5(210)[001] avec du mercure liquide en fond de fissure ($K_I = 0,2$ $MPa.\sqrt{m}$) 129

4.23 Joint de grains de cuivre en Σ5(210)[001] avec du mercure liquide en fond de fissure après émission de dislocation ($K_I = 0,55$ $MPa.\sqrt{m}$) 130

4.24 Propagation de la fissure dans le joint de grains de cuivre Σ5(210)[001] en présence de mercure liquide ($K_I = 0,8$ $MPa.\sqrt{m}$) 131

4.25 Zoom sur la propagation de la fissure dans le joint de grains de cuivre Σ5(210)[001] en présence de mercure liquide ($K_I = 0,8$ $MPa.\sqrt{m}$) 132

4.26 Forces en fond de fissure sans métal liquide pour le Σ5(210)[001] du cuivre ($K_I = 0,3$ $MPa.\sqrt{m}$) . . 133

4.27 Forces en fond de fissure pour le Σ5(210)[001] du cuivre en présence de mercure ($K_I = 0,3$ $MPa.\sqrt{m}$) 133

A.1 Comparaison des constantes élastiques des laitons-α avec le potentiel EAM et le potentiel moyenné 142

A.2 Comparaison des énergies de faute d'empilement instables et intrinsèques des laitons-α avec le potentiel EAM et le potentiel moyenné 143

A.3 Comparaison entre les résultats du potentiel moyenné et avec le potentiel EAM initial 144

B.1 $\Sigma5(210) < 100 >$ avec l'unité structurale en noir 147

B.2 Joint de torsion $\Sigma7(111) < 111 >$. Le plan du joint est en noir 148

C.1 $F_{ij}(\theta)$ pour le cuivre avec le potentiel EAM développé 150

Antoine CLEMENT

Plasticité et fragilisation par métal liquide des alliages de laitons-α Cu-Zn

Résumé : Cette thèse traite de la plasticité et de la fragilisation par mercure liquide des laitons-α. Différentes propriétés comme la contrainte de Peierls ou les facteurs d'intensité de contrainte de critique d'émission de dislocation en fond de fissure ont été étudiées en fonction de la concentration en zinc des alliages. Cette étude a été effectuée en développant un potentiel EAM qui a ensuite été utilisé dans une approche QM/MM afin de combiner les avantages des calculs ab-initio et des potentiels interatomiques. Différents joints de grains ont été modélisés et leur comportement au contact de métal liquide a été observé. Un nouveau mécanisme de fragilisation par métal liquide a été mis à jour avec la création de cavité en sub-surface.

Mots clés : simulation multi-échelle, rupture, plasticité, fragilisation par métal liquide

Abstract : This PHd-thesis deals with the plasticity and liquid mercury embrittlement of α-brass. Different properties such as Peierls stress or critical stress intensity factors for dislocation emission at the crack tip were studied as a function of the zinc concentration of the alloys. This study was performed by developing an EAM potential which was then used in a QM/MM approach to combine the advantages of ab-initio calculations and interatomic potentials. Different grain boundaries were modeled and their behavior in contact with liquid metal was observed. A new mechanism of embrittlement by liquid metal has been revealed with the creation of subsurface cavities.

Keywords : multi-scale simulation, fracture, plasticity, liquid metal embrittlement