UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT
DROIT D'AUTEUR

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

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document. Toute contrefaçon, plagiat ou reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD — CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

Modélisations micromécaniques et simulations atomistiques de la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains

Thèse présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : Mécanique des matériaux

présentée et soutenue publiquement le 28 Novembre 2025

par

Joé Petrazoller

Composition du jury

Présidente :	Brigitte Bacroix	Directrice de recherche émérite CNRS, LSPM Villetaneuse
Rapporteurs :	David Rodney	Professeur, Université Lyon 1, Institut Lumière Matière
	Emmanuel Clouet	Directeur de recherche, CEA Saclay
Examinateurs :	Laurent Pizzagalli	Directeur de recherche CNRS, Institut Pprime Poitiers
	Céline Varvenne	Chargée de recherche CNRS, MatéIS Lyon
Directeur :	Thiebaud Richeton	Directeur de recherche CNRS, LEM3 Metz
Co-Directeur :	Julien Guénolé	Chargé de recherche CNRS, LEM3 Metz
Co-Encadrant :	Stéphane Berbenni	Directeur de recherche CNRS, LEM3 Metz

Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux
LEM3 - UMR CNRS 7239 - 7 rue Félix Savart 57070 Metz
Université de Lorraine - CNRS - Arts et Métiers

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens sincèrement à remercier mes directeurs de thèse, Thiebaud, Julien et Stéphane, de m'avoir accompagné pendant ces trois années. Votre rigueur scientifique continuera de nourrir ma réflexion tout au long de ma carrière. Merci pour votre disponibilité et votre écoute, pour vos conseils, votre patience, votre exemplarité, ainsi que pour la confiance que vous m'avez accordée en me confiant ce sujet.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour la qualité et la richesse de nos échanges, qui ont ouvert de nouvelles perspectives à ce travail. Je remercie Brigitte Bacroix, présidente du jury, David Rodney et Emmanuel Clouet pour la lecture attentive et l'évaluation de mon manuscrit, et Laurent Pizzagalli et Céline Varvenne pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Merci à l'ensemble du personnel du LEM3 pour votre gentillesse tout au long de ces trois années, c'est grâce à votre bienveillance que je m'y suis senti réellement à ma place. Je remercie particulièrement Aurore et Laura pour leur aide et pour leur disponibilité. Merci également à Francis Praud de m'avoir fait confiance en me permettant d'assurer une mission d'enseignement. Merci à tous les membres de l'institut iMM à Aachen, ces trois années de collaboration ont été un réel plaisir. Merci également aux membres du pôle M4 pour votre confiance.

Ces trois années n'auraient pas été aussi joyeuses sans mes amis du laboratoire, merci pour ces pauses de midi, ces coups à boire, et toutes ces discussions endiablées : Paul, Aymeric, Alex, Martin, Julo, Flora, Mickaël, Nicolas, Mélaine, Daniel, Laïs, Caïo, Alexis, Marine, Khoa, Boris, Morgane, Rafaël, Nenad, Houssam, Renaud, Momo, Yann, Adrien, Adrien, Alizée, Layal, Arthur, et Soizic (et désolé si j'en oublie). Un grand merci à Chloé de m'avoir inclus dans ce groupe dès mon arrivée. Merci à mes co-bureaux Ablam, Abdallah et Moetez pour tous ces moments passés ensemble et pour ces discussions. Ces trois années à vos côtés ont été un réel plaisir, et comme toutes les bonnes choses ont une fin, c'est à contrecœur qu'il faut désormais refermer cette parenthèse). J'espère que nos chemins continueront de se croiser au détour d'un passage à Metz !

Je remercie également mes amis de longue date pour m'avoir soutenu depuis le début, pour avoir été patients avec moi, et pour avoir accepté les sacrifices que cette thèse a nécessités : merci à mes amis Strasbourgeois dispersés, à la team Discord, à mes amis Parisiens, à la team Accrobranche, et aux Montargois. Un grand merci à Maxime et à Mathieu pour avoir été présents depuis si longtemps.

Rien n'aurait été possible sans le soutien de ma famille, et en particulier de mes parents. Merci pour votre soutien indéfectible et pour m'avoir toujours encouragé à continuer dans cette voie. Merci aussi à Yvon pour ces nombreuses discussions et pour l'intérêt que tu as porté à ce tout nouvel univers. Merci également à toute la famille d'Élodie de m'avoir accepté comme l'un des vôtres.

Enfin, je remercie Élodie de m'avoir suivi dans cette aventure, de m'avoir soutenu durant ces trois années, et d'être à mes côtés depuis le double de ce temps. Rien ne m'a rendu plus heureux que de partager cette aventure à tes côtés.

Table des matières

Notations et conventions **9**

Introduction générale **15**

1 Revue bibliographique **21**
1.1 Fondements de l'élasticité linéaire . . . 21
1.2 Modèle de l'inclusion d'Eshelby . . . 24
1.3 Défauts linéaires . . . 28
1.3.1 Introduction aux dislocations et aux désinclinaisons . . . 28
1.3.2 Champs des dislocations droites en élasticité isotrope . . . 30
1.4 Joints de grains . . . 33
1.4.1 Définition . . . 33
1.4.2 Les degrés de libertés . . . 34
1.4.3 Le modèle CSL (*Coincidence Site Lattice)* . . . 35
1.4.4 Le modèle de Read et Shockley . . . 37
1.4.5 Champs élastiques d'un mur infini de dislocations coins en élasticité isotrope 38
1.4.6 Le modèle de Frank-Bilby . . . 39
1.5 Modèles de ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains . . . 40
1.5.1 Adsorption surfacique de Gibbs . . . 40
1.5.2 Modèle de McLean . . . 43
1.5.3 Spectre d'énergie de White, Stein et Coghlan . . . 46
1.5.4 Modèle de co-ségrégation de Guttmann-McLean . . . 48
1.6 Dipôle élastique et tenseur de polarisabilité . . . 50
1.6.1 Dipôle élastique . . . 50
1.6.2 Tenseur de polarisabilité . . . 52
1.6.3 Energie d'interaction . . . 53
1.7 Statique moléculaire . . . 55
1.7.1 Définition . . . 55
1.7.2 Algorithmes . . . 55
1.7.3 Potentiels interatomiques . . . 58
1.7.4 Evaluation des champs élastiques . . . 60
1.8 Les alliages de Magnésium . . . 63
1.8.1 Structure cristallographique . . . 63
1.8.2 Mécanismes de plasticité dans le magnésium . . . 63
1.8.3 Problématique de mise en forme à froid . . . 65
1.9 Études récentes de la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains. . . . 68
1.10 Synthèse de l'étude bibliographique . . . 70

2 Méthodes atomistiques **73**
2.1 Construction des bi-cristaux par atomistique . . . 73
2.1.1 Calcul de l'énergie des joints de grains . . . 73
2.1.2 Génération d'un bi-cristal non-relaxé . . . 74
2.1.3 Exploration des degrés de libertés microscopiques . . . 76
2.1.4 Minimisation de l'énergie des joints de grains . . . 78
2.2 Détermination des dipôles élastiques et tenseurs de polarisabilité par atomistique 79
2.2.1 Dipôle élastique . . . 79
2.2.2 Tenseur de polarisabilité . . . 82
2.3 Du discret au continu : Interpolation des champs discrets . . . 85
2.3.1 Méthode d'interpolation des champs discrets . . . 86
2.3.2 Prise en compte des conditions aux limites périodiques . . . 88
2.4 Détermination de l'énergie de ségrégation par atomistique . . . 89

3 Modélisation continue des joints de grains de faibles et de forts angles de désorientation **93**
3.1 Modélisation des joints de grains de faible angle de désorientation . . . 93
3.1.1 Champs élastiques en élasticité isotrope via une théorie non singulière . . 93
3.1.2 Champs élastiques en élasticité anisotrope par le formalisme de Stroh 2D 101
3.1.3 Détermination des orientations cristallographiques de part et d'autre du joint de grains par le calcul . . . 108
3.1.4 Prise en compte de la position des dislocations issues de l'atomistique dans le modèle continu . . . 109
3.2 Modélisation des joints de grains de fort angle de désorientation . . . 113
3.2.1 Modèle des unités structurales de désinclinaisons (*DSUM*) . . . 113
3.2.2 Formules analytiques en élasticité isotrope . . . 116
3.2.3 Résolution par *FDDM-FFT* en élasticité isotrope et anisotrope . . . 116

4 Ségrégation des atomes de soluté vers les LAGB dans les systèmes CFC **123**
4.1 Présentation et modélisation des joints de grains . . . 123
4.2 Comparaison des champs élastiques . . . 127
4.2.1 Champs de contraintes . . . 127
4.2.2 Champs de déformations . . . 133
4.3 Étude de la ségrégation . . . 136
4.3.1 Mesure des dipôles élastiques et des tenseurs de polarisabilité . . . 136
4.3.2 Modèle micromécanique et réécriture de l'effet de module pour les systèmes cubiques . . . 137
4.3.3 Comparaisons des énergies de ségrégation et d'interaction . . . 139
4.3.4 Impact de l'effet de module . . . 145
4.4 Concentration en soluté au joint de grains . . . 149
4.5 Limites de cette approche . . . 151
4.6 Conclusions . . . 152

5 Ségrégation des atomes de soluté aux JDG dans les systèmes HC 155
5.1 Présentation et modélisation des joints de grains . . . 155
5.2 Comparaison des champs élastiques . . . 159
5.2.1 Champs de contraintes . . . 159
5.2.2 Champs de déformations . . . 167
5.3 Étude de la ségrégation . . . 169
5.3.1 Mesure des dipôles élastiques et des tenseurs de polarisabilité . . . 169
5.3.2 Modèle micromécanique utilisé . . . 170
5.3.3 Comparaisons des énergies de ségrégation et d'interaction . . . 172
5.3.4 Impact de l'effet de changement de forme . . . 176
5.4 Extension aux joints de grains de fort angle de désorientation . . . 180
5.5 Effet de la distance sur l'effet de changement de forme . . . 185
5.6 Conclusions . . . 189

6 Ségrégation des atomes de soluté vers les HAGB dans les systèmes CFC 191
6.1 Présentation des *HAGB* et modélisation par le *DSUM* . . . 191
6.1.1 Caractéristiques des joints et construction atomistique . . . 191
6.1.2 Construction des joints en utilisant le DSUM . . . 194
6.1.3 Implémentation des dipôles de désinclinaisons sur la grille *FFT* . . . 196
6.1.4 Méthode de comparaisons des champs . . . 196
6.2 Comparaisons atomistique / *FDDM-FFT* des champs de contraintes . . . 197
6.3 Étude de la ségrégation . . . 201
6.3.1 Comparaisons des énergies de ségrégation et d'interaction . . . 201
6.3.2 Décomposition de l'énergie d'interaction en effets de taille et de module . 203
6.4 Discussions . . . 205
6.5 Conclusions . . . 207

Conclusions et perspectives 209

Annexes 215

A Démonstration du modèle de White & Coghlan : L'effet de taille 215

B Démonstration du modèle de White & Coghlan : L'effet de module 219

C Conversion des indices de direction dans un repère hexagonal vers un système de coordonnées orthonormales 221

Résumé 223

Abstract 224

Table des figures 225

Liste des tableaux 235

Bibliographie 237

Notations et conventions

Abréviations et acronymes

- CFC : Cubique à faces centrées.
- CNA : *Common Neighbour Analysis.*
- CRSS : Cission critique résolue (*Critical Resolved Shear Stress*).
- CSL : Sites de coïncidence (*Coincidence Site Lattice*).
- DFT : Théorie fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*).
- DSUM : Modèle des unités structurales de désinclinaisons (*Disclination Strucrual Unit Model*).
- EAM : Méthode de l'atome immergé (*Embedded Atom Method*).
- FDM : Mécanique des champs de dislocations (*Field Dislocations Mechanics).*
- FDDM : Mécanique des champs de dislocations et de désinclinaisons (*Field Dislocations and Disclinations Mechanics*).
- FFT : Transformée de fourier rapide (*Fast Fourier Transform*).
- FIRE : *Fast Inertial Relaxation Engine.*
- FS/RH : *Finish-Start / Right-Hand.*
- HC : Hexagonal compacte.
- HAGB : Joint de grains de fort angle de désorientation (*High Angle Grain Boundary).*
- JDG : Joint de grains.
- LAGB : Joint de grains de faible angle de désorientation (*Low Angle Grain Boundary).*
- MEAM : Méthode de l'atome immergé modifiée (*Modified Embedded Atom Method*).
- OkMC : *Object Kinetic Monte Carlo.*
- SILA : ANR-DFG "Ségrégation aux interfaces dans les alliages légers en vue d'obtenir des propriétés mécaniques sur mesure".
- SUM : Modèle des unités structurales (*Strucrual Unit Model*).

Conventions employés

- Tout au long de ce manuscrit, la convention d'Einstein sur la sommation des indices répétés est employée. Dans toutes les sections qui utilisent la théorie du formalisme de Stroh, seuls les indices répétés pour lesquels la convention de sommation d'Einstein s'applique seront soulignés.
- La ségrégation des atomes de soluté apparaît dans les régions où les énergies de ségrégation sont négatives. L'anti-ségrégation apparaît dans les régions où les énergies de ségrégation sont positives.
- La convention FS/RH sur le vecteur de Burgers est employée.

Notations

- Une lettre en gras minuscule, comme $\mathbf{u}$, est un vecteur.
- Une lettre en gras majuscule, comme $\mathbf{B}$, est un tenseur d'ordre 2 ou 4.
- Les chevrons $\langle\rangle$ symbolisent une moyenne, ou une famille de directions cristallographiques.
- Les crochets [] symbolisent une direction cristallographique.
- Les accolades {} symbolisent une famille de plans cristallographiques.
- Les parenthèses () symbolisent un plan cristallographique.
- Les barres || désignent la valeur absolue.
- Les systèmes étudiés dans cette thèse sont nommés de la manière suivante : "Cu/Ag" désigne l'étude d'un joint séparant deux grains de Cu, et pour lequel un atome d'Ag en substitution ségrège vers le joint. La portée de cette thèse se limitant aux alliages binaires ainsi qu'aux bi-cristaux, cette notation sera employée pour désigner tous les systèmes.

Opérations

- Le produit vectoriel d'un tenseur d'ordre 2, $\mathbf{A}$, et d'un vecteur $\mathbf{V}$ est : $(\mathbf{A} \times \mathbf{V})_{ij} = e_{jkl} A_{ik} V_l$.
- Le gradient d'un vecteur $\mathbf{V}$ est : $(\mathbf{gradV})_{ij} = V_{j,i}$
- La divergence d'un vecteur $\mathbf{V}$ est : $(\mathbf{divA})_i = A_{ji,j}$
- Le rotationnel d'un vecteur $\mathbf{V}$ est : $(\mathbf{curl}\,\mathbf{A})_{il} = e_{imk} A_{kl,m}$

Symboles

Alphabet latin

- a est le paramètre de maille.
- A est une surface.
- $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont les matrices de Stroh.
- $\mathbf{b}$ est le vecteur de Burgers, b est la magnitude du vecteur de Burgers.
- C_w est le rayon de cœur de la dislocation (C_w correspondant à "*Core width*").
- $\boldsymbol{C}$ est le tenseur des modules élastiques.
- $\mathcal{D}$ est le volume infini dans lequel $\mathcal{I}$ appartient.
- $\boldsymbol{e}$ est le tenseur d'ordre 3 de Levi-Civita.
- E^{Exces} est l'énergie d'excès, correspondant à l'énergie d'un défaut.
- E^{int} est l'énergie d'interaction entre un atome de soluté et un joint de grains.
- E_S^{int} et E_M^{int} sont l'effet de taille et l'effet de module de E^{int}, respectivement.
- E^{Seg} est l'énergie de ségrégation d'un atome de soluté au joint de grains, calculé par atomistique.
- $\boldsymbol{f}$ est le vecteur force.
- $\boldsymbol{f^t}$ est le vecteur force total agissant sur chaque atome.
- F est une force.
- $F(\rho)$ est l'énergie nécessaire pour immerger un atome i dans un nuage électronique avec une densité de charge ρ.
- F_i^γ est une distribution de forces.
- $\mathbf{G}$ est le tenseur de Green élastique.
- h et H sont des distance séparant des dislocations.
- $\mathcal{I}$ est la région de l'inclusion d'Eshelby.
- K est le module de compressibilité isostatique.
- l_{x_1}, l_{x_2} et l_{x_3} sont les dimensions d'une boîte de simulation.
- L est le bras du dipôle de désinclinaison.
- n_i est la quantité de matière du composant i.
- $\boldsymbol{P}$ est le tenseur dipôle élastique.
- S est l'entropie.
- $\boldsymbol{S}$ est le tenseur des complaisances élastiques.
- $\boldsymbol{S^E}$ est le tenseur d'Eshelby.

- $\mathbf{u}$ est le champ de déplacement.
- U est l'énergie interne.
- V est le volume d'un système.
- $\boldsymbol{x}$ et $\boldsymbol{x'}$ sont des positions.
- X est la concentration en soluté au joint de grains.
- X_0 est la concentration initiale en soluté dans le matériau.
- Z est le nombre de coordination.

Alphabet grec

- $\boldsymbol{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité.
- $\boldsymbol{\alpha^d}$ est le tenseur densité de dislocations.
- γ est l'énergie du joint de grains.
- Γ_x est l'enrichissement à l'interface en espèce x selon le modèle de Gibbs.
- $\mathbf{\Gamma}^0(\mathbf{x})$ est l'opérateur de Green dans le contexte de la résolution des champs par FFT.
- δ^* et δ sont la dilatation et la dilatation à l'équilibre du soluté.
- $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le tenseur des déformations.
- $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ est le tenseur des déformations libres.
- $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ est la partie élastique du tenseur des déformations.
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp}$ est la partie incompatible de $\boldsymbol{\varepsilon}^e$.
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}$ est la partie compatible de $\boldsymbol{\varepsilon}^e$.
- θ est l'angle de désorientation des joints de grains.
- $\boldsymbol{\theta}$ est le vecteur densité de désinclinaison.
- Θ^{AB} est le paramètre d'interaction du modèle de Guttmann.
- $\boldsymbol{\kappa}^e$ est le tenseur de courbure élastique.
- $\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp}$ est la partie incompatible de $\boldsymbol{\kappa}^e$.
- $\boldsymbol{\kappa}^{e,\parallel}$ est la partie compatible de $\boldsymbol{\kappa}^e$.
- λ est le coefficient de Lamé.
- μ est le module de cisaillement.
- μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i.
- ν est le coefficient de Poisson.
- $\boldsymbol{\xi}$ est le vecteur de Fourrier.
- Π est un écart-type.

- $\overline{\sigma}$ est un écart-type.
- $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur des contraintes de Cauchy.
- $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ et $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ sont les tenseurs des contraintes d'une dislocation ou d'un mur de dislocations dans une théorie non-singulière, issus d'un seul produit de convolution ou de deux produits de convolution, respectivement.
- $\boldsymbol{\sigma}^{\triangleright\triangleleft}$ est le champ de contrainte d'un dipôle de désinclinaison, ou d'un mur de dipôle de désinclinaison.
- Σ est l'indice de coïncidence du joint de grains.
- τ est la scission critique résolue.
- ϕ est l'énergie potentielle.
- ω^{ij} est l'énergie d'interaction de paire entre deux atomes i et j.
- $\boldsymbol{\omega}$ est le vecteur de Franck.
- Ω est le volume d'un atome.
- $\boldsymbol{\Omega}$ est le tenseur des rotations.
- $\widehat{\boldsymbol{\theta}}(\boldsymbol{\xi})$, $\widehat{\boldsymbol{\alpha}^d}(\boldsymbol{\xi})$, $\widehat{\boldsymbol{\kappa}}^{e,\perp}(\boldsymbol{\xi})$, $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e,\perp}(\boldsymbol{\xi})$, $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e,\parallel}(\boldsymbol{\xi})$ et $\widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\boldsymbol{\xi})$ sont les transformées de Fourrier continues des champs $\boldsymbol{\theta}(\mathbf{x})$, $\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{d}}(\mathbf{x})$, $\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp}(\mathbf{x})$, $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp}(\mathbf{x})$, $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}(\mathbf{x})$ et $\boldsymbol{\Gamma}^0(\mathbf{x})$.

Introduction générale

Contexte

Dans un alliage, la ségrégation désigne un phénomène d'enrichissement local en atomes de soluté, résultant d'une redistribution de ceux-ci entre le cristal et certains défauts cristallins, tels que les dislocations, les joints de grains, les joints de macles, ou encore les surfaces [Priester, 2006]. On distingue généralement deux types de ségrégation : la ségrégation d'équilibre, gouvernée uniquement par des paramètres du système, et la ségrégation hors équilibre influencée par l'histoire du matériau et par les procédés qu'il a subi. Seule la ségrégation d'équilibre est étudiée dans le cadre de cette thèse. La présence de solutés peut être volontaire et contrôlée (alliages) ou non désirée (impuretés), néanmoins, tous les métaux et alliages en contiennent. Lorsque cette redistribution d'atomes se produit aux interfaces (joints de grains, joints de phases, surfaces libres), on parle de ségrégation interfaciale. Plus spécifiquement, lorsqu'elle concerne l'interface séparant deux grains de même phase, on parle de ségrégation intergranulaire, qui constitue l'objet de ce manuscrit. Les interactions entre défauts ponctuels (solutés) et les défauts linéaires ou planaires (dislocations, joints de grains) tendent à minimiser l'énergie libre du système, favorisant ainsi l'enrichissement en solutés au niveau des défauts. En effet, les joints de grains possèdent une énergie libre supérieure à celle du réseau cristallin parfait, créant une force motrice propice à la ségrégation des atomes de soluté [Lejček & Hofmann, 2008]. Dans certains cas, une concentration locale élevée en solutés peut même conduire au dépassement de leur limite de solubilité [Hofmann & Leiĉek, 1996].

La ségrégation intergranulaire influence de manière significative les propriétés mécaniques et le comportement des métaux. Dans certaines conditions, elle peut dégrader leurs performances en favorisant, par exemple, la rupture intergranulaire [Kumar & Eyre, 1980, McMahon, 1980]. L'accumulation de solutés aux joints de grains diminue leur cohésion, les rendant plus vulnérables à la rupture sous contrainte : on parle alors de fragilisation intergranulaire. Dans ce cas, la fissuration tend à se propager préférentiellement le long de ces joints affaiblis. Par exemple, la présence de phosphore comme élément d'addition dans certains aciers peut modifier le mode de rupture, passant du clivage à une rupture intergranulaire [Kantidis, 1993]. Un autre exemple est la fragilisation par l'hydrogène, qui se traduit par une diminution de la ductilité due à l'absorption de ce dernier. L'hydrogène présent dans l'atmosphère peut, dans certaines conditions, diffuser dans le métal et se concentrer aux joints de grains. C'est notamment le

cas dans le nickel, dans lequel un mode de rupture intergranulaire est observé en présence d'hydrogène [Latanision & Opperhauser, 1974], alors qu'en son absence, le nickel reste ductile. De même, certains alliages de cuivre contenant de l'oxygène subissent une fragilisation : l'hydrogène diffusant dans le métal réagit avec l'oxygène présent, entraînant la formation de bulles d'eau sous pression aux joints de grains, affectant grandement la microstructure du métal [Nakahara & Okinaka, 1988, Chandra et al., 2019].

Dans un contexte industriel, les matériaux constitutifs des réacteurs de centrales nucléaires évoluent dans un environnement où l'irradiation favorise la redistribution des atomes. L'irradiation correspond à l'exposition des matériaux à des particules chargées de haute énergie, comme les protons, les neutrons ou les électrons. Elle éjecte certains atomes de leurs sites, créant notamment des lacunes et des auto-interstitiels [Jansson & Malerba, 2013, Dudarev & Ma, 2018]. Ces derniers sont bien plus mobiles que les lacunes [Thompson, 1960] et peuvent être thermiquement activés dès quelques Kelvin [Dausinger & Schultz, 1975]. Ces deux types de défauts induisent des expansions élastiques de signes opposés et de magnitudes très différentes, conduisant à des déformations hétérogènes et à la présence de fortes contraintes internes au sein des composants de réacteurs [Dudarev et al., 2018]. Une partie des défauts générés par irradiation se recombine, mais certains persistent et interagissent fortement avec les défauts préexistants tels que les dislocations ou les joints de grains, qui agissent comme des sites d'attraction privilégiés [Ardell & Bellon, 2016]. En particulier, les joints de grains peuvent parfois agir de manière bénéfique sur les dommages causés par les défauts d'irradiation en réduisant leur concentration. Ainsi, il est important d'étudier les mécanismes fondamentaux évoqués ci-dessus afin de comprendre comment la redistribution des atomes dans le métal, causée par l'irradiation, peut modifier les propriétés mécaniques.

Si la présence d'atomes de soluté ainsi que leur ségrégation aux joints de grains peuvent être néfastes pour les propriétés mécaniques, ils peuvent aussi être exploités pour améliorer certaines propriétés comme la résistance mécanique, la ténacité, la ductilité ou la résistance à la corrosion et contribuer ainsi à l'élaboration de nouveaux matériaux. C'est notamment le cas des matériaux nanocristallins, obtenus par électrodéposition ou déformation plastique sévère, dont la taille de grain est comprise entre 10 et 100 nm [Wang & Saxena, 2001]. La grande fraction volumique de joints de grains leur confère une résistance mécanique et une dureté accrues, ainsi qu'une meilleure tenue en fatigue par rapport à un matériau de composition identique à grains plus gros [Gleiter, 1989, Amodeo & Pizzagalli, 2021]. Cependant, ces matériaux sont souvent instables à haute température, voire à température ambiante [Koch et al., 2013] : la diffusion d'atomes provoque la croissance des grains pour réduire l'énergie totale du système [Jiao & Schuh, 2018, Nenninger & Sansoz, 2023], ce qui dégrade leurs propriétés mécaniques [Gianola et al., 2006, Nenninger & Sansoz, 2025]. La ségrégation d'atomes de soluté aux joints de grains peut en revanche permettre de stabiliser la microstructure de ces matériaux en réduisant l'énergie d'excès des joints [Chookajorn et al., 2012].

Enfin, la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains peut améliorer les propriétés de mise en forme de certains alliages. L'accumulation de solutés freine le mouvement des joints et retarde leur migration [Schoeck, 1956, Ma et al., 2003, Huang & Humphreys, 2012]. Cette force de traînée, qui agit même pour de faibles concentrations [Lücke & Detert, 1957, Cahn, 1962], peut être utilisée pour contrôler la taille des grains [Hirsch & Al-Samman, 2013] et améliorer les propriétés des métaux, comme dans le cas des alliages de magnésium. Ceux-ci présentent, en effet, une faible ductilité à froid, due en partie à un nombre restreint de systèmes de glissement faciles et à une forte texture cristallographique apparaissant lors de la déformation [Hadorn et al., 2012]. Réduire cette texture améliore la ductilité, et le contrôle de la croissance des grains en est un moyen efficace [Chang et al., 2008, Gong et al., 2009]. Par ailleurs, l'ajout de terres rares comme éléments d'alliage favorise l'activation de nouveaux systèmes de glissement, contribuant également à améliorer la ductilité du magnésium [Bohlen et al., 2007, Czerwinski, 2008, Sandlöbes et al., 2011].

Cette thèse, de nature fondamentale, est un contrat doctoral de l'Université de Lorraine. Elle est néanmoins associée au projet ANR-DFG "*SILA*" qui vise à mieux comprendre la ségrégation des atomes de solutés dans les joints de magnésium, pour en comprendre les effets sur la ductilité et sur l'évolution de la texture durant la déformation.

Problématique

Dans ce contexte, il est nécessaire d'approfondir la compréhension fondamentale des mécanismes de ségrégation. Cette dernière est gouvernée par plusieurs phénomènes, dont trois sont étudiés dans cette thèse :

- L'effet de taille, qui est lié au fait que le soluté engendre une dilatation positive ou négative du réseau. Il est souvent associé à une différence de taille entre le soluté et un atome de la matrice. Il ne dépend que de la trace du tenseur des contraintes ou des déformations générées par le joint de grains. Pour capter cet effet, le soluté peut être modélisé comme un pur centre dilatationnel à l'aide du modèle d'inclusion d'Eshelby [Eshelby, 1957, Eshelby, 1959].
- L'effet de module, qui correspond à la capacité d'un atome de soluté à modifier les constantes élastiques de son environnement. Cette capacité est mesurée via le tenseur de polarisabilité, dont dépend l'effet le module.
- L'effet de changement de forme, qui est lié aux déformations déviatoriques engendrées par le soluté. Cet effet est nul pour les solutés en substitution dans les systèmes CFC, mais peut être non nul dans d'autres structures cristallines comme dans les systèmes HC ou pour des solutés en insertion.

Le calcul de la concentration en solutés aux joints de grains repose classiquement sur le modèle de McLean [McLean, 1957], qui dépend de l'énergie de ségrégation d'un atome au joint de grains. La prédiction de cette énergie est généralement effectuée en utilisant le modèle de White

et Coghlan [White & Coghlan, 1977]. Ce dernier décrit l'énergie d'interaction élastique entre un atome de soluté et un mur infini de dislocations. Ce modèle est limité par plusieurs hypothèses. En effet, il n'est valable qu'en élasticité isotrope et fournit donc de bonnes prédictions pour les matériaux élastiquement isotropes, mais n'est plus valable pour les systèmes présentant une forte anisotropie élastique tels que pour les joints de Cu ou d'Ag. Également, bien qu'il tienne compte de l'effet de taille et de l'effet de module, le modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977] ne tient pas compte de l'effet de changement de forme. De plus, bien qu'une méthode pour calculer les coefficients de polarisabilité soit proposée, elle repose sur l'utilisation d'un paramètre de maille effectif, d'un coefficient de compressibilité effectif ainsi que d'un module de cisaillement effectif qui ne sont pas toujours clairement définis. Enfin, la modélisation des joints de grains comme des murs infinis de dislocations limite son champ d'application aux joints de grains de faible angle de désorientation.

Une extension du modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977] dans un cadre micromécanique complet est possible, en modélisant le soluté non plus comme un centre de dilatation, mais comme un tenseur dipôle élastique caractérisant les moments de forces imposées aux atomes entourant le soluté [Clouet et al., 2018]. Cette extension permet de considérer les effets de taille, de module et de changement de forme en élasticité anisotrope hétérogène. De cette manière, l'importance de considérer l'effet de module ainsi que l'effet de changement de forme dans certaines situations sera développée, ces deux effets étant très souvent négligés dans la littérature. L'énergie de ségrégation est alors calculée comme l'interaction élastique du soluté avec les champs d'une combinaison de murs infinis de dislocations. Ces champs peuvent être évalués soit par simulations atomistiques, soit par une méthode continue en élasticité anisotrope hétérogène à partir du formalisme de Stroh. Dans le cas où les champs des joints de grains proviennent des simulations atomistiques, la ségrégation d'un atome de soluté vers les joints de fort angle de désorientation peut être investiguée. Les deux tenseurs caractéristiques (dipôle élastique permanent et polarisabilité) peuvent être déterminés par statique moléculaire, et l'énergie d'interaction ainsi obtenue peut être comparée à une énergie de ségrégation calculée site par site par simulation atomistique. Les simulations atomistiques permettent ainsi à la fois d'enrichir et de valider la modélisation continue.

Objectifs

L'objectif de cette thèse est de proposer une formulation micromécanique décrivant l'énergie d'interaction entre un soluté et les champs élastiques d'un joint de grains dans un cadre anisotrope complet, beaucoup plus général que le modèle de White et Coghlan. Pour cela, le soluté est modélisé comme un tenseur dipôle élastique, composé d'un tenseur permanent et d'un tenseur de polarisabilité. L'anisotropie élastique du matériau et de l'effet de module est prise en compte dans les calculs, tandis que le dipôle élastique permanent permet de considérer un effet de changement de forme dépendant lui aussi de l'orientation cristallographique.
De manière pratique, les actions suivantes sont mises en œuvre :

- Calculer et comparer les champs élastiques $\boldsymbol{\sigma}^{\boldsymbol{GB}}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}^{\boldsymbol{GB}}$ de différents joints de grains dans le Cu, l'Ag, l'Al et le Mg, à la fois en élasticité anisotrope hétérogène et en élasticité isotrope, en utilisant la modélisation continue et les simulations atomistiques.
- Déterminer les tenseurs dipôles élastiques permanents $\boldsymbol{P^0}$ et polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$ des systèmes Cu/Ag, Ag/Ni, Mg/Y et Mg/Al en utilisant les simulations atomistiques.
- Calculer l'énergie d'interaction E^{int} entre un atome de soluté modélisé comme un tenseur dipôle élastique permanent et de polarisabilité, et les champs de déformation d'une combinaison de murs infinis de dislocations coins, dans les systèmes Cu/Ag, Ag/Ni, Mg/Y et Mg/Al.
- Calculer l'énergie de ségrégation E^{seg} par statique moléculaire d'un atome de soluté vers différents joints dans les systèmes de Cu/Ag, Ag/Ni, Mg/Y et Mg/Al.
- Comparer les énergies de ségrégations aux énergies d'interactions calculées.
- Étudier l'impact de l'effet de module sur la ségrégation aux joints de grains.
- Étudier l'impact de l'effet de changement forme dans les systèmes HC.

Organisation du manuscrit

Le premier chapitre présente une revue bibliographique de la modélisation continue de la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains, ainsi que les notions théoriques nécessaires associées concernant les dislocations, les désinclinaisons, les joints de grains, le modèle d'inclusion d'Eshelby, le concept de dipôle élastique pour la modélisation des défauts ponctuels et une introduction aux simulations de statique moléculaire. Également, une section est consacrée aux alliages de magnésium et à la problématique de leur mise en forme à froid.

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes atomistiques de génération de joints de grains, de détermination des tenseurs dipôles élastiques, de calcul des énergies de ségrégation et d'interpolation des champs discrets pour effectuer des comparaisons avec les calculs continus. Ces méthodes sont employées pour obtenir les résultats présentés dans les chapitres 4, 5 et 6.

Le troisième chapitre est dédié à la modélisation continue des joints de grains de faible ($LAGB$) et de fort angle ($HAGB$) de désorientation. La modélisation des $LAGB$ comme des murs infinis de dislocations en utilisant une théorie non singulière en élasticité isotrope, ainsi qu'en élasticité anisotrope hétérogène dans le cadre du formalisme de Stroh y est abordée. Une modélisation des $HAGB$ par le $DSUM$ (modèle des unités structurales de désinclinaisons) ainsi que la résolution des champs élastiques par $FDDM\text{-}FFT$ est présentée.

Le quatrième chapitre présente des comparaisons des champs élastiques de différents joints de grains dans des systèmes CFC obtenus par différentes approches : par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène et en élasticité isotrope. Puis, les énergies d'interaction obtenues par ces trois approches sont comparées aux énergies de ségrégation obtenues par atomistique. L'importance de considérer l'anisotropie élastique ainsi que l'effet de module est mise en avant au travers du calcul de la concentration en solutés aux joints de grains.

Le cinquième chapitre présente des comparaisons des champs élastiques de différents joints de grains dans des systèmes HC obtenus par différentes approches : par statique moléculaire et en élasticité isotrope. Puis, les énergies d'interaction obtenues par ces deux approches sont comparées aux énergies de ségrégation obtenues par atomistique. L'importance de considérer l'effet de changement de forme dans certains systèmes HC est mise en avant. De plus, l'effet de la distance sur l'effet de forme est discuté.

Le sixième chapitre présente des comparaisons des champs élastiques de différents joints de grains dans des systèmes CFC pour des joints de fort angle de désorientation, obtenues par simulation atomistique et par modélisation via le *DSUM* résolue par une approche *FDDM-FFT*. Puis, les énergies d'interaction obtenues par ces deux approches sont comparées aux énergies de ségrégation obtenues par atomistique. Le choix des paramètres d'interpolation pour effectuer des comparaisons pertinentes discret-continu est discuté.

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 Fondements de l'élasticité linéaire

Il convient de rappeler les principaux aspects de l'élasticité linéaire, qui constitueront la base de ce manuscrit. Considérons un solide déformable soumis à des forces extérieures. En réaction, le solide se déforme, entraînant une modification de sa forme et de son volume. La position de tout point du solide est décrite par un vecteur position $\boldsymbol{x}$ dont les trois composantes sont : x_1, x_2 et x_3. Chaque point du solide subit un déplacement sous l'effet des forces appliquées. Considérons le vecteur position $\boldsymbol{x}'$ (de composantes x_i') d'un point après déformation du solide. Le déplacement u_i de ce point s'écrit :

$$u_i = x_i' - x_i \tag{1.1}$$

Le tenseur des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ est défini à partir du champ de déplacement $\mathbf{u}$ [Malvern, 1969, Qu & Cherkaoui, 2006, Landau et al., 2009] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\frac{\partial u_k}{\partial x_j}\right) \tag{1.2}$$

Dans le cas où les déplacements et les déformations sont faibles, nous adoptons l'hypothèse des petites perturbations, permettant de négliger le terme quadratique de l'équation 1.2 :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{1.3}$$

Le tenseur des rotations $\boldsymbol{\Omega}$ est alors défini par :

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{1.4}$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ représente la partie symétrique du gradient de déplacement et $\boldsymbol{\Omega}$ représente la partie antisymétrique, ils vérifient donc les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \\ \Omega_{ij} = -\Omega_{ji} \end{cases} \tag{1.5}$$

L'hypothèse des petites perturbations sera adoptée tout au long de ce manuscrit. Dans ce cadre, aucune distinction n'est faite entre la description lagrangienne et eulérienne des déformations [Qu & Cherkaoui, 2006].

Lorsqu'un solide se déforme, il s'éloigne de son état d'équilibre ce qui génère des contraintes internes. En un point P du solide, ces contraintes internes sont décrites par le tenseur des contraintes de Cauchy σ_{ij}, qui caractérise la distribution des forces internes sur les trois plans orthogonaux passant par P, dans l'état déformé du solide. Pour une surface orientée de normale $\mathbf{n}$, le vecteur traction $\mathbf{t(n)}$ est défini par la loi de Cauchy :

$$t_i(\boldsymbol{n}) = \sigma_{ij} n_j \tag{1.6}$$

Il représente la force surfacique agissant sur la surface orientée par sa normale $\mathbf{n}$. Les composantes de $\boldsymbol{\sigma}$ suivant la normale à la surface sont appelées les "contraintes normales" tandis que celles situées dans le plan sont les "contraintes de cisaillement". Le tenseur des contraintes de Cauchy est symétrique $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, ce qui peut être démontré en supposant que le moment résultant des forces surfaciques sur un volume élémentaire est nul. Les forces totales agissant sur un volume infinitésimal δV se notent :

$$\delta f_i = \int_{\delta V} f_i^{vol} dV + \int_{\delta S} \sigma_{ij} dS_j \tag{1.7}$$

Où f_i^{vol} sont les forces volumiques internes, et δf_i les forces totales agissant sur un élément de volume δV. En supposant l'équilibre statique, on obtient l'équation d'équilibre :

$$\sigma_{ij,j} + f_i^{vol} = 0 \tag{1.8}$$

Sous l'hypothèse des petites perturbations, la relation entre le tenseur des contraintes de Cauchy σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} est linéaire et est donnée par la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{1.9}$$

Le tenseur C_{ijkl} est le tenseur des modules élastiques. Il comporte 81 coefficients. Cependant, les symétries du tenseur des contraintes et du tenseur des déformations permettent d'établir les relations suivantes [Malvern, 1969] :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jikl} \tag{1.10}$$

Ainsi, C_{ijkl} est invariant sous certaines permutations d'indices. Ces symétries réduisent le nombre de coefficients indépendants à 21. Le tenseur des déformations s'exprime en fonction du tenseur des contraintes par la relation inverse suivante :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{1.11}$$

Où S_{ijkl} est le tenseur des complaisances élastiques, relié au tenseur des modules élastiques par : $S_{ijkl} = C^{-1}_{ijkl}$. L'invariance de C_{ijkl} sous certaines permutations d'indices permet de ne pas distinguer i et j d'une part, et k et l d'autre part. C'est pourquoi il est courant d'utiliser la notation de Voigt [Voigt, 1928] qui repose sur une notation contractée où les paires d'indice (i, j) et (k, l) sont remplacées par un seul indice. Ainsi, la loi de Hooke (équation 1.9) peut être réécrite comme :

$$\sigma_I = C_{IJ}\varepsilon_J \tag{1.12}$$

Où les indices I et J vont de 1 à 6 avec les correspondances suivantes : En notation matricielle,

Indices ij ou kl	11	22	33	23 et 32	31 et 13	12 et 21
Indice contracté I ou J	1	2	3	4	5	6

TABLE 1.1 – Notation de Voigt, indices contractés

nous obtenons :

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56}\\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66}\end{bmatrix} \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_4\\ \gamma_5\\ \gamma_6\end{bmatrix} \tag{1.13}$$

Avec $\gamma_4 = 2\varepsilon_4$, $\gamma_5 = 2\varepsilon_5$, $\gamma_6 = 2\varepsilon_6$. En tenant compte des symétries propres aux structures cubiques et transverses isotropes (où l'axe c est parallèle à x_3), les tenseurs des modules élastiques prennent respectivement la forme :

$$\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}\end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{13} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}\end{bmatrix} \tag{1.14}$$

En élasticité isotrope, la loi de Hooke (équation 1.9) peut être reformulée en séparant les contributions sphériques et déviatoriques :

$$\sigma_{ij} = K\varepsilon_{kk}\delta_{ij} + 2\mu\varepsilon'_{ij} \tag{1.15}$$

Où K est le module de compressibilité isostatique (ou *bulk modulus*), μ est le module de cisaillement, ε'_{ij} est la partie déviatorique du tenseur des déformations :

$$\varepsilon'_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\varepsilon_{kk}\delta_{ij} \tag{1.16}$$

Et δ_{ij} le symbole de Kronecker, égal à 1 si $i = j$, et 0 sinon.

Les constantes élastiques d'un polycristal isotrope peuvent être estimées à partir des constantes monocristallines en faisant la moyenne arithmétique des constantes données par les modèles de Voigt (V) [Voigt, 1928] et de Reuss (R) [Reuss, 1929] basés, respectivement, sur des hypothèses de déformations et de contraintes uniformes. Cette approximation est connue comme la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [Hill, 1952, de Wit, 2008] :

$$\begin{cases} K_{VRH} = \frac{1}{2}(K_V + K_R) \\ \mu_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \end{cases} \tag{1.17}$$

Pour les structures de symétrie cubique :

$$\begin{cases} K_V = K_R = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \\ \mu_V = \frac{2}{5}\mu' + \frac{3}{5}\mu'' \\ \frac{5}{\mu_R} = \frac{2}{\mu'} + \frac{3}{\mu''} \end{cases} \tag{1.18}$$

Avec :

$$\begin{cases} \mu' = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \\ \mu'' = C_{44} \end{cases} \tag{1.19}$$

Pour les structures de symétrie transverse isotrope [Tromans, 2011] :

$$\begin{cases} K_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \\ \frac{1}{K_R} = 2S_{11} + S_{33} + 2S_{12} + 4S_{13} \\ \mu_V = \frac{1}{15}(3,5C_{11} + C_{33} - 2,5C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44}) \\ \frac{15}{\mu_R} = 14S_{11} + 4S_{33} - 10S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} \end{cases} \tag{1.20}$$

1.2 Modèle de l'inclusion d'Eshelby

Le modèle de l'inclusion d'Eshelby est utilisé pour pour décrire les champs élastiques à l'intérieur [Eshelby, 1957] et à l'extérieur [Eshelby, 1959] d'une inclusion dans un milieu élastique, sous l'effet d'une déformation homogène libre de contrainte ε^*_{ij}. L'inclusion est définie comme étant une région $\mathcal{I}$ dans un milieu $\mathcal{D}$ infini, homogène élastique, dont les constantes élastiques sont les mêmes que celles de l'inclusion [Qu & Cherkaoui, 2006, Huynh, 2007]. Lorsqu'on étudie un problème dans lequel les constantes élastiques de $\mathcal{I}$ diffèrent de

celles de $\mathcal{D}$, la région $\mathcal{I}$ est appelée une inhomogénéité [Mura, 1987]. Une déformation libre de contrainte, appelée également "*eigenstrain*" [Mura, 1987], désigne toute déformation irréversible qui provient d'une transformation inélastique comme une déformation plastique, une transformation de phase, ou une expansion thermique [Mura, 1987, Jun & Korsunsky, 2010]. C'est une déformation qui ne génère pas de contrainte. La décomposition additive de la déformation totale ε_{ij} en fonction de la déformation libre de contrainte ε^*_{ij} peut être exprimée comme :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon^e_{ij} + \varepsilon^*_{ij} \tag{1.21}$$

Où ε^e_{ij} désigne la déformation élastique. Les champs de déformations à l'intérieur et à l'extérieur de l'inclusion peuvent être déterminés en considérant le problème suivant, souvent appelé "problème de l'inclusion d'Eshelby". Considérons une inclusion $\mathcal{I}$ de volume Ω dans un milieu infini $\mathcal{D}$. Cette inclusion subit un changement de forme décrit par une *eigenstrain* ε^*_{ij}, qui correspond ici à la déformation qu'aurait l'inclusion si elle n'était pas contrainte par $\mathcal{D}$. Les étapes suivantes permettent de trouver la solution pour cette inclusion [Eshelby, 1957, Clouet et al., 2018, Drapier, 2023]. Elles sont illustrées par la figure 1.1 :

- A l'état initial, les contraintes et les déformations dans l'inclusion et dans la matrice sont nulles.
- Retirer l'inclusion de la matrice et laisser la déformation libre s'opérer. Dans l'inclusion, la déformation totale est égale à la déformation libre ε^*_{ij}. La contrainte dans l'inclusion est nulle.
- Contraindre l'inclusion de telle sorte qu'elle retrouve sa forme initiale et la remettre dans le vide laissé dans la matrice $\mathcal{D}$. A ce stade, puisque la déformation élastique compense exactement la déformation libre, la contrainte dans l'inclusion est donc $\sigma^{\mathcal{I}}_{ij} = -C_{ijkl}\varepsilon^*_{kl}$. Dans la matrice, les déformations et les contraintes sont toujours nulles.
- L'inclusion est rattachée à la matrice et les forces sont relaxées.

Une fois les forces relaxées, les contraintes et les déformations dans l'inclusion sont données par la loi de Hooke, équation 1.9 [Mura, 1987] :

$$\sigma^{\mathcal{I}}_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon^{\mathcal{I}}_{kl} - \varepsilon^*_{kl}) \tag{1.22}$$

Où C_{ijkl} est le tenseur des modules élastiques de l'inclusion. L'introduction du tenseur d'Eshelby S^E_{ijkl} permet alors de relier la déformation dans l'inclusion $\varepsilon^{\mathcal{I}}_{ij}$ à l'*eigenstrain* ε^*_{ij} :

$$\varepsilon^{\mathcal{I}}_{ij} = S^E_{ijkl}\varepsilon^*_{kl} \tag{1.23}$$

Le tenseur d'Eshelby est un tenseur du $4^{\text{ème}}$ ordre qui possède les symétries mineures, $S^E_{ijkl} = S^E_{jikl} = S^E_{ijlk}$, mais ne possède pas la symétrie majeure, $S^E_{ijkl} \neq S^E_{klij}$. Un résultat remarquable dû à Eshelby [Eshelby, 1957] est que pour une *eigenstrain* uniforme, le champ de déformation est lui aussi uniforme à l'intérieur d'une inclusion de forme ellipsoïdale. Il est à noter également que sous ces hypothèses, S^E_{ijkl} ne dépend pas de la taille de l'inclusion.

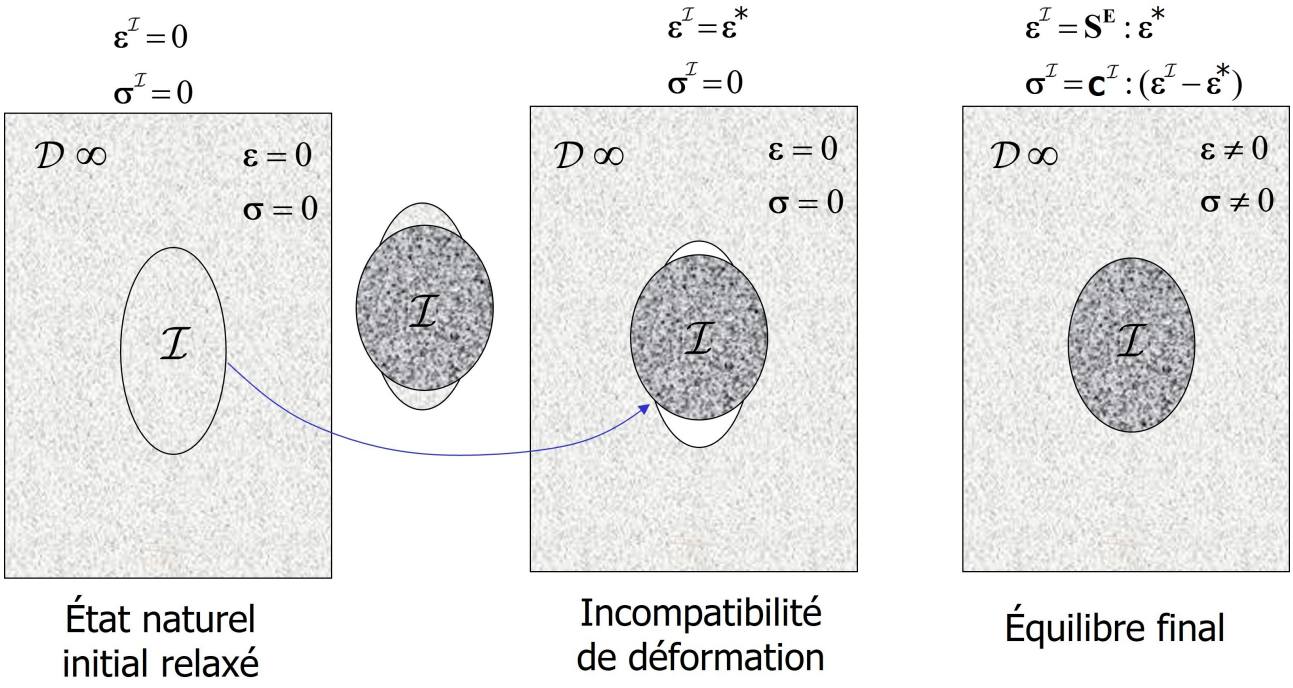


FIGURE 1.1 – Les différentes étapes de la résolution du problème de l'inclusion d'Eshelby, ainsi que les états de contraintes et de déformations associés. D'après : [Drapier, 2023]

.

Les composantes du tenseur d'Eshelby peuvent se déduire du tenseur de Green élastique $G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'})$ [Mura, 1987] qui représente le déplacement selon la direction i au point $\boldsymbol{x}$ induit par une force ponctuelle selon la direction j appliquée au point $\boldsymbol{x'}$. Pour une distribution d'*eigenstrain* dans $\mathcal{D}$, le tenseur de Green élastique satisfait en effet l'équation suivante [Mura, 1987] :

$$u_i(\boldsymbol{x}) = -\int_{\mathcal{D}} G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) C_{jlmn} \frac{\partial \varepsilon^*_{mn}(\boldsymbol{x'})}{\partial x'_l} \boldsymbol{dx'} \tag{1.24}$$

Où le terme $-C_{jlmn}(\boldsymbol{x'})\dfrac{\partial \varepsilon^*_{mn}(\boldsymbol{x'})}{\partial x'_l}$ représente une force fictive de volume selon la direction j (cf. équation 1.8). Par intégration par parties et en supposant que les termes à la frontière de $\mathcal{D}$ disparaissent, on obtient [Mura, 1987] :

$$u_i(\boldsymbol{x}) = -\int_{\mathcal{D}} C_{jlmn} \varepsilon^*_{mn}(\boldsymbol{x'}) G_{ij,l}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \boldsymbol{dx'} \tag{1.25}$$

Où $G_{ij,l}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) = \frac{\partial G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'})}{\partial x_l} = -\frac{\partial G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'})}{\partial x'_l}$ pour un milieu homogène [Mura, 1987]. A partir de l'équation 1.2 et de la symétrie de C_{ijkl} (équation 1.10), les champs de déformation peuvent alors s'écrire comme [Mura, 1987] :

$$\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{x}) = -\frac{1}{2}\int_{\mathcal{D}} C_{klmn} \varepsilon^*_{mn}(\boldsymbol{x'}) \left(G_{ik,lj}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) + G_{jk,li}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \right) \boldsymbol{dx'} \tag{1.26}$$

Et à partir de la loi de Hooke (équation 1.9), on obtient les champs de contrainte [Mura, 1987] :

$$\sigma_{pq}(\boldsymbol{x}) = -C_{pqim}\left(\int_{\mathcal{D}} C_{jkln} \varepsilon^*_{ln}(\boldsymbol{x'}) G_{ij,km}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \boldsymbol{dx'} + \varepsilon^*_{im}(\boldsymbol{x}) \right) \tag{1.27}$$

Dans le cas du problème d'Eshelby où l'*eigenstrain* est uniforme dans l'inclusion de volume $\mathcal{I}$, l'équation 1.26 devient :

$$\varepsilon_{im}(\boldsymbol{x}) = -\frac{1}{2} C_{jkln} \varepsilon^*_{ln} \int_{\mathcal{I}} \Big(G_{ik,lj}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) + G_{jk,li}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \Big) \boldsymbol{dx'} \tag{1.28}$$

L' équation 1.28 peut se réécrire en introduisant le tenseur d'Eshelby $S^E_{imln}(\boldsymbol{x})$, tel que :

$$\varepsilon_{im}(\boldsymbol{x}) = S^E_{imln}(\boldsymbol{x}) \varepsilon^*_{ln} \tag{1.29}$$

Avec :

$$S^E_{imln}(\boldsymbol{x}) = P^{\Omega}_{imjk}(\boldsymbol{x}) C_{jkln} \tag{1.30}$$

Où $P^{\Omega}_{imjk}(\boldsymbol{x})$ est le tenseur polarisation de Hill [Hill, 1965] donné par :

$$P^{\Omega}_{imjk}(\boldsymbol{x}) = -\frac{1}{4}\int_{\mathcal{I}} \Big(G_{ij,km}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) + G_{mj,ki}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) + G_{ik,jm}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) + G_{mk,ji}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \Big) \boldsymbol{dx'} \tag{1.31}$$

Dans le cas où $\boldsymbol{x}$ appartient à l'inclusion, le champ de déformation est uniforme dans l'inclusion [Eshelby, 1957], et donc $\varepsilon_{im}(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_{im}$, où ε_{im} est défini dans l'équation 1.23, avec S^E_{imln} désignant le tenseur d'Eshelby des points intérieurs à l'inclusion. En élasticité isotrope, les composantes du tenseur d'Eshelby sont bien connues dans le cas d'une inclusion de forme ellipsoïdale [Mura, 1987]. Pour le cas particulier d'une inclusion sphérique, les composantes non-nulles du tenseur d'Eshelby sont [Mura, 1987] :

$$\begin{cases} S^E_{1111} = S^E_{2222} = S^E_{3333} = \frac{7-5\nu}{15(1-\nu)} \\ S^E_{1122} = S^E_{2233} = S^E_{3311} = S^E_{1133} = S^E_{2211} = S^E_{3322} = \frac{5\nu-1}{15(1-\nu)} \\ S^E_{1212} = S^E_{2323} = S^E_{3131} = \frac{4-5\nu}{15(1-\nu)} \end{cases} \tag{1.32}$$

Dans le cas où $\boldsymbol{x}$ n'appartient pas à l'inclusion, $S^E_{imln}(\boldsymbol{x})$ n'est plus uniforme [Eshelby, 1959, Mura, 1987].

1.3 Défauts linéaires

1.3.1 Introduction aux dislocations et aux désinclinaisons

Définition

Les dislocations sont des défauts linéaires jouant notamment un rôle crucial dans les propriétés mécaniques et électroniques des matériaux cristallins. Elles sont notamment responsable du mécanisme de déformation plastique. Orowan [Orowan, 1940] fut l'un des premiers à établir un lien entre la plasticité cristalline et la propagation des défauts linéaires. Avant cela, Volterra [Volterra, 1907] proposa une approche basée sur la déformation d'un solide élastique de forme cylindrique (voir figure 1.2).

Une dislocation est définie par deux paramètres fondamentaux : son vecteur de Burgers $\mathbf{b}$ et sa ligne de dislocation $\boldsymbol{\xi}$ [Hirth & Lothe, 1982, Jaswon & El-Damanawi, 1991]. Dans la représentation de Volterra, le vecteur de Burgers $\mathbf{b}$ correspond au déplacement atomique après déformation du cylindre. La ligne de la dislocation $\boldsymbol{\xi}$ parcourt le cœur de la dislocation, là où la distorsion par rapport au cristal parfait est la plus importante. La figure 1.2 illustre les différents types de défauts linéaires existants, par rapport à un cylindre de référence en (a). Les dislocations se classent en deux catégories :

- Les dislocations coins qui sont obtenues par ajout d'un demi plan supplémentaire, visibles en (b) et en (c). Leur vecteur de Burgers $\mathbf{b}$ est perpendiculaire à la ligne de dislocation $\boldsymbol{\xi}$.
- Les dislocations vis, pour lesquels $\mathbf{b}$ est parallèle à $\boldsymbol{\xi}$.

La plupart des dislocations réelles sont cependant pourvues d'un caractère mixte, combinant les caractéristiques de ces deux types. Dans tous les cas, le défaut cristallin est obtenu par translation du réseau. Une dislocation est généralement représentée par le symbole "$\perp$". Dans le cas d'une dislocation coin, le sens dans lequel le symbole pointe désigne la direction dans laquelle le demi-plan atomique a été ajouté.

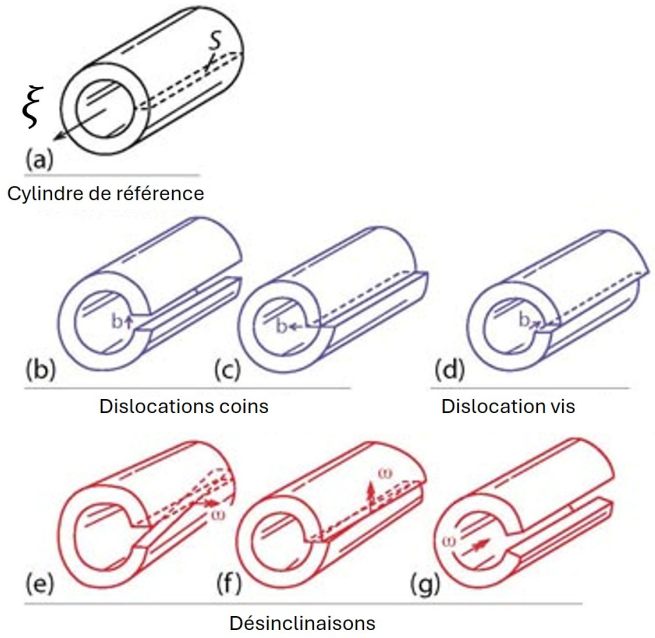


FIGURE 1.2 – Dislocations et désinclinaisons selon la représentation de Volterra. D'après : [de Wit, 1973a, Cordier et al., 2014]

Les images (e), (f) et (g) de la figure 1.2 représentent les désinclinaisons, un défaut linéaire obtenu par discontinuité de rotation. De manière analogue au vecteur de Burgers, elles sont caractérisées par un vecteur de Frank $\boldsymbol{\omega}$ définissant la discontinuité de rotation entre les deux surfaces coupées [de Wit, 1973b]. (e) et (f) représentent les désinclinaisons vis et (g) les désinclinaisons coins, respectivement. Dans ce manuscrit, seules les dislocations coins (b), (c) et les désinclinaisons coins (g) seront utilisées.

Sous l'effet de forces de cisaillements appliquées au matériau, les dislocations peuvent entrer en mouvement si ces forces sont suffisamment élevées. On parle alors de glissement de dislocations. Ce glissement s'effectue dans les plans compacts et selon les directions compactes de la maille cristalline. Le plan de glissement est un plan constitué du vecteur de Burgers et de la ligne de dislocation. Également, une dislocation peut se déplacer perpendiculairement à son plan de glissement grâce à la diffusion de lacunes ou d'atomes interstitiels. Ce phénomène, appelé montée des dislocations, ne concerne que les dislocations coins.

Détermination du vecteur de Burgers

Le vecteur de Burgers $\mathbf{b}$ est déterminé en traçant le circuit de Burgers, et dépend du sens de la ligne de dislocation. Ce choix est arbitraire. La convention FS/RH (Finish-Start / Right-Hand) est la plus largement utilisée. Suivant cette convention, le vecteur de Burgers

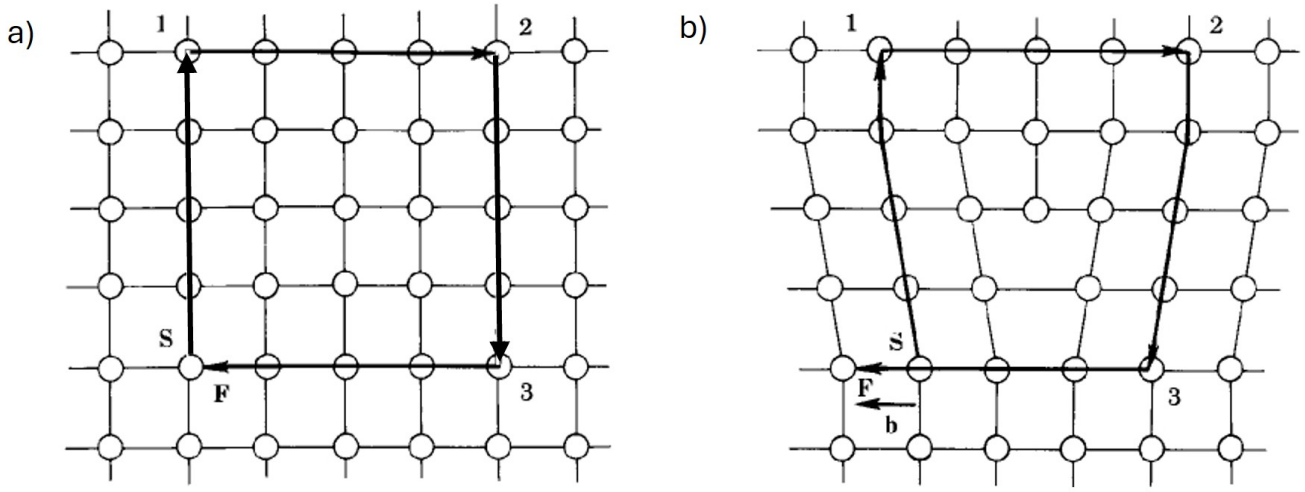


FIGURE 1.3 – Circuit de Burgers dans un cristal parfait (a) et dans un cristal réel autour d'une dislocation coin (b), selon la convention FS/RH. D'après : [Hirth & Lothe, 1982]

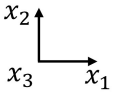
pointe vers la gauche dans un repère orthonormé direct dans lequel la ligne de dislocation coin est définie dans le sens positif lorsqu'elle pointe dans la feuille. Pour déterminer de manière simplifié le vecteur de Burgers "local" [Hirth & Lothe, 1982], on trace d'abord un circuit fermé *S123F* dans le sens des aiguilles d'une montre dans le cristal parfait comme sur la figure 1.3 (a). Puis, on trace un circuit analogue autour du défaut, comme en 1.3 (b). Le vecteur de Burgers correspond au vecteur de fermeture *SF* du cristal réel par rapport au cristal parfait. **b** peut également être déterminé en résolvant l'intégrale de contour du champ de distorsion autour de la ligne de dislocation :

$$b_i = \oint_C \frac{\partial u_i}{\partial l} dl \tag{1.33}$$

1.3.2 Champs des dislocations droites en élasticité isotrope

Dislocations coins

Les champs de contrainte d'une dislocation coin rectiligne (figure 1.2 (b) (c) et 1.3 (b)) dans un milieu infini sont bien connus en élasticité isotrope. Dans un repère orthonormé, dans lequel le vecteur de Burgers pointe dans la direction x_1 ou x_2 respectivement, les composantes du tenseur symétrique des contraintes généré par une dislocation rectiligne positionnée le long de x_3 en $x_1 = x_2 = 0$ sont [Hirth & Lothe, 1982] :



$$
\begin{array}{ll}
\mathbf{b} \,//\, x_1 & \mathbf{b} \,//\, x_2 \\
\sigma_{11} = -\dfrac{\mu b}{2\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_2\,(3x_1^2 + x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \sigma_{11} = -\dfrac{\mu b}{2\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_1\,(x_2^2 - x_1^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\
\sigma_{22} = \dfrac{\mu b}{2\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_2\,(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \sigma_{22} = \dfrac{\mu b}{2\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_1\,(3x_2^2 + x_1^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\
\sigma_{33} = \nu\,(\sigma_{11} + \sigma_{22}) = -\dfrac{\mu b \nu}{\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} & \sigma_{33} = \dfrac{\mu b \nu}{\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} \\
\sigma_{12} = \dfrac{\mu b}{2\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_1\,(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \sigma_{12} = -\dfrac{\mu b}{2\pi\,(1-\nu)} \dfrac{x_2\,(x_2^2 - x_1^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\
\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 & \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0
\end{array}
\tag{1.34}
$$

Où b est la magnitude du vecteur de Burgers, μ est le module de cisaillement et ν est le coefficient de Poisson du matériau. Si on fait l'hypothèse des déformations planes ($\varepsilon_{zz} = 0$), il existe donc trois composantes indépendantes non nulles : σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{xy}. Les équations 1.34 sont singulières à la position de la dislocation en $x_1 = x_2 = 0$ où les champs de contraintes tendent vers l'infini. Numériquement, l'effet de la singularité sera d'autant plus visible que les points de la grille spatiale sont rapprochés. Un exemple de champ de contrainte σ_{11} avec singularité pour une dislocation coin dans une maille d'Ag est présenté dans la figure 3.1 (a).

Dislocations vis

Considérons maintenant une dislocation vis (figure 1.2 (d)) le long d'un cylindre, correspondant à une dislocation de Volterra, et qui peut être obtenue à partir d'un cylindre parfait en appliquant un déplacement en cisaillement dans la direction x_3 selon le plan de glissement (x_1, x_3). Le vecteur de Burgers est donc parallèle à x_3, et les champs de contraintes en élasticité isotrope sont les suivants [Hirth & Lothe, 1982] :

$$
\begin{aligned}
\sigma_{13} &= -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} \\
\sigma_{23} &= \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} \\
\sigma_{11} &= \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma_{12} = 0
\end{aligned}
\tag{1.35}
$$

Dislocations réelles

Une dislocation réelle n'est pas forcément purement vis ou coin, mais peut posséder un caractère mixte. Le vecteur de Burgers $\mathbf{b}$ d'une dislocation mixte peut être décomposé en une contribution issue d'une dislocation purement vis, de vecteur de Burgers $\boldsymbol{b_s}$, et une contribution purement coin, $\boldsymbol{b_e}$. En utilisant le principe de superposition en élasticité linéaire, les contraintes d'une dislocation mixte sont la somme des contraintes d'une dislocation vis, avec une magnitude

de vecteur de Burgers $b_s = b\cos\beta$, et des contraintes d'une dislocation coin avec $b = b\sin\beta$, β étant l'angle d'inclinaison du vecteur de Burgers. La figure 1.4 montre un exemple d'une dislocation vis ayant un vecteur de Burgers incliné selon un angle β. Le plan de glissement d'une dislocation mixte est déterminé par le plan de glissement de sa composante coin, car une dislocation vis n'a pas de plan de glissement défini [Hirth & Lothe, 1982].

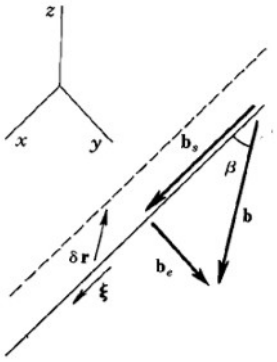


FIGURE 1.4 – Une dislocation mixte ayant un vecteur de Burgers incliné d'un angle β. D'après : [Hirth & Lothe, 1982]

Désinclinaisons coins

Les champs de contraintes d'un dipôle de désinclinaisons coins (*Wedge disclination*) (figure 1.2 (g)) sont bien connus en élasticité isotrope [de Wit, 1973a, de Wit, 1973b, Hurtado et al., 1995]. Les désinclinaisons ne peuvent exister que dans des configurations de dipôles ou de multipôles, dû à la divergence des contraintes à longue distance. Les champs de contraintes de dipôles de désinclinaisons peuvent être trouvés en appliquant le principe de superposition sur deux désinclinaisons $\sigma^{\triangleright}_{ij}(x_1, x_2)$. Les champs d'un dipôle de désinclinaison (ω,L) centré en $x_2 = 0$ composé d'une désinclinaison positive $+\omega$ en (0,L) et d'une désinclinaison négative -ω en (0,$-L$) sont donnés par :

$$\sigma^{\triangleright\triangleleft}_{ij}(x_1, x_2, \omega, L) = \sigma^{\triangleright}_{ij}(x_1, x_2 - L, \omega) - \sigma^{\triangleright}_{ij}(x_1, x_2 + L, \omega) \tag{1.36}$$

Les différentes composantes sont exprimées comme suit, en élasticité isotrope :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}\left(\sigma^{\triangleright\triangleleft}_{11} + \sigma^{\triangleright\triangleleft}_{22}\right) = \frac{\mu\omega}{2\pi(1-\nu)}\frac{1}{2}\ln\frac{x_1^2+(x_2-L)^2}{x_1^2+(x_2+L)^2} \\ \frac{1}{2}\left(\sigma^{\triangleright\triangleleft}_{11} - \sigma^{\triangleright\triangleleft}_{22}\right) = \frac{\mu\omega}{2\pi(1-\nu)}\left(\frac{x_1^2}{x_1^2+(x_2+L)^2} - \frac{x_1^2}{x_1^2+(x_2-L)^2}\right) \\ \sigma^{\triangleright\triangleleft}_{12} = \frac{\mu\omega}{2\pi(1-\nu)}\left(\frac{x_1(x_2+L)}{x_1^2+(x_2+L)^2} - \frac{x_1(x_2-L)}{x_1^2+(x_2-L)^2}\right) \end{cases} \tag{1.37}$$

Les champs de contraintes d'un dipôle de désinclinaisons coins sont équivalents à ceux d'une distribution linéaire de dislocations coins (voir figure 1.5) telle que :

$$D_{x_1}(x_2) = \frac{b}{2L}\left(H(x_2 + L) - H(x_2 - L)\right) \tag{1.38}$$

Où $\frac{b}{2L} = \omega$, et $H(x_2)$ est la fonction unité de Heaviside.

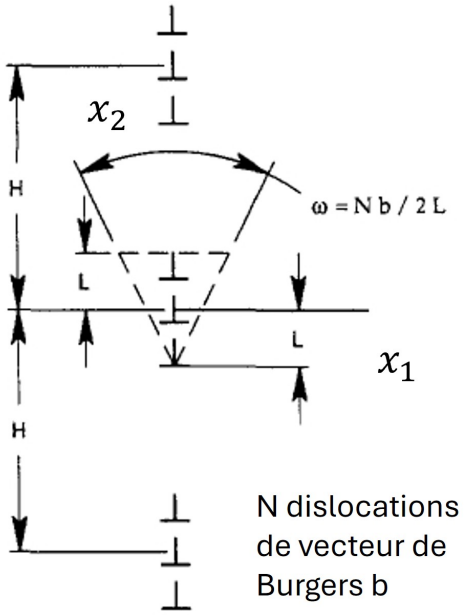


FIGURE 1.5 – Équivalences entre le modèle de dipôle de désinclinaisons et de dislocations. D'après : [Hurtado et al., 1995]

1.4 Joints de grains

1.4.1 Définition

Dans un matériau polycristallin, un joint de grains désigne l'interface entre deux cristaux ayant la même composition chimique et structure cristalline, mais d'orientations différentes. C'est un défaut cristallin bidimensionnel. Dans ce manuscrit, seuls les bi-cristaux seront considérés. Considérons deux grains 1 et 2, ainsi que l'angle θ quantifiant la rotation nécessaire à appliquer au grain 1 selon la direction $[uvw]$ pour qu'il ait la même orientation que le grain 2. Un joint de grains est dit "à faible angle de désorientation" lorsque θ est inférieur à 15° environ [Wagner & Chalmers, 1960], et à "fort angle de désorientation" lorsque θ est supérieur à 15°. De manière analogue aux différents types de dislocations (coin, vis, ou mixte) présentés dans la section 1.3.1, trois types de joints de grains existent :

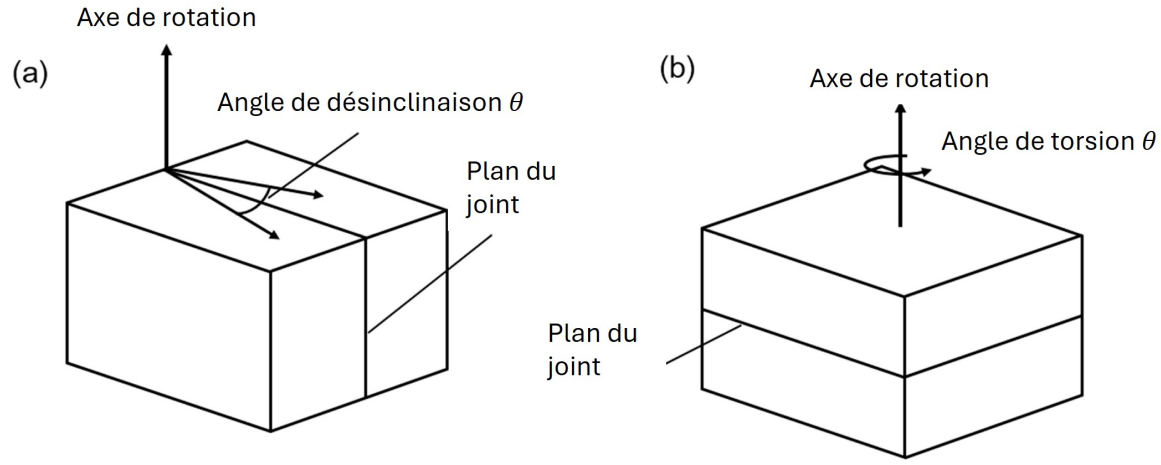


FIGURE 1.6 – Joint de flexion (a) et de torsion (b). D'après : [Tochigi et al., 2018]

- Les joints de flexion (*tilt grain boundary)* dans lesquels l'axe de rotation est inclus dans le plan $\{h\,k\,l\}$ du joint (voir figure 1.6 (a)).
- Les joints de torsion (*twist grain boundary)* dans lesquels l'axe de rotation est perpendiculaire au plan $\{h\,k\,l\}$ du joint (voir figure 1.6 (b)).
- Les joints mixtes dans lesquels l'axe de rotation est incliné.

Un joint de grains est qualifié de symétrique si le plan entre les grains 1 et 2 peut se définir par la relation $\{h\,k\,l\}_1 = \{h\,k\,l\}_2$ en tenant compte des invariances par rotation, sinon il est asymétrique [Priester, 2011].

1.4.2 Les degrés de libertés

Pour faire une description cristallographique complète des joints de grains, un certain nombre de paramètres sont nécessaires. Ils sont appelés "degrés de liberté (DDL)" [Randle, 1998, Priester, 2006]. Six d'entre eux permettent de définir l'opération d'interface qui relie les deux cristaux, et trois définissent le plan du joint de grains [Priester, 2011]. Généralement, ils sont divisés en deux catégories : les degrés de libertés macroscopiques et microscopiques.

Il existe 5 DDL macroscopiques, qui sont les suivants [Sutton et al., 2015] :

- L'angle θ qui décrit la désorientation entre les deux cristaux (1 DDL).
- L'axe de rotation $[uvw]$ associé à θ pour définir la désorientation, décrit par deux cosinus directeurs indépendants (2 DDL).
- L'orientation du plan du joint de grains, décrit par les deux cosinus directeurs de sa normale $\boldsymbol{n}$ (2 DDL).

Ainsi, parmi les cinq DDL macroscopiques, trois d'entre eux décrivent l'orientation des grains, et les deux autres décrivent le plan du joint de grains. Si seul ces cinq éléments étaient utilisés pour décrire la géométrie d'un joint de grains, plusieurs configurations différentes existeraient pour un même joint. Pour différencier chacune de ces configurations, plusieurs degrés de libertés microscopiques doivent être pris en compte. Certaines sources en mentionnent trois [Merkle, 1995, King, 1999, Tschopp et al., 2015], d'autres quatre [Priester, 2006, Lambert et al., 2018]. Voici comment ils sont classiquement présentés :

- La translation d'un cristal par rapport à un autre défini par les composantes de leur vecteur de translation rigide (3 DDL).
- La position de l'interface le long de la normale au plan du joint de grains (1 DDL).

Ce dernier DDL n'est pas toujours mentionné, et n'est pas indépendant des autres degrés de libertés si on considère que chaque site est associé à un seul atome [Pond & Vitek, 1977, Vitek et al., 1983]. Dans ce manuscrit, ce degré de liberté ne sera pas considéré.

1.4.3 Le modèle CSL (*Coincidence Site Lattice*)

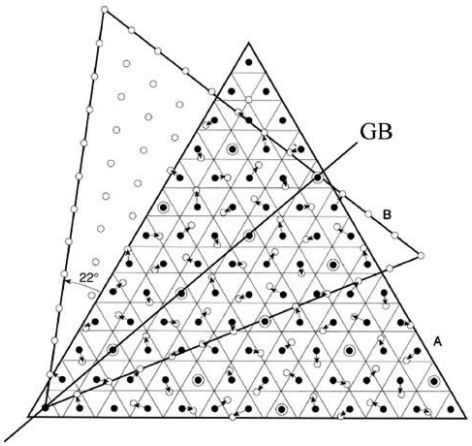


FIGURE 1.7 – Schéma d'un joint de grains Σ7 d'après le modèle des sites de coïncidence. 1 site sur 7 est coïncident entre les deux réseaux. D'après : [Randle, 1996, Tschopp et al., 2008]

Le modèle de réseau des sites de coïncidence, (*Coincidence Site Lattice*, CSL) est apparu dans les années 1970, notamment à travers les travaux de Bollmann et Grimmer [Ranganathan, 1966, Grimmer et al., 1974] pour caractériser les joints de grains. Considérons deux réseaux, correspondant au réseau de chaque grain avec leur propre orientation. Si ces deux réseaux sont superposés, certains atomes des deux réseaux le seront également. Le sous-réseau ainsi formé par les atomes superposés est appelé le réseau CSL, caractérisé par le

symbole Σ, et représente un nombre entier, lié au volume de la maille de coïncidence et de la maille initiale du cristal par [Priester, 2006] :

$$\Sigma = \frac{\text{Volume de la maille de coïncidence}}{\text{Volume de la maille primitive du cristal}} = \frac{1}{\rho} \tag{1.39}$$

Où ρ est la densité de nœuds communs aux deux réseaux formant le sous-réseau CSL. La figure 1.7 montre un exemple de modélisation d'un joint $\Sigma 7$ par le modèle CSL, où 1 site sur 7 est coïncident. Une valeur de Σ faible indique que de nombreux sites des deux réseaux ont des atomes en commun, donc que le désordre local au niveau du joint de grains sera faible. À l'inverse, une valeur de Σ élevée indiquera moins d'atomes en commun, et donc un désordre plus important. C'est donc un indicateur de la stabilité du joint de grains. Il a également été montré que de nombreux liens peuvent être établis entre la valeur de Σ et certaines propriétés du matériau, comme la croissance des grains [Hinz & Szpunar, 1995] ou la migration des joints [Rae & Smith, 1980]. L'énergie d'excès du joint de grains varie également selon le degré de coïncidence du réseau. Elle caractérise l'énergie du joint de grains par rapport à un système parfait (voir section 2.1 pour le détail du calcul de l'énergie d'un joint de grains dans un système atomistique). En l'occurrence les joints de macles cohérents [Ernst et al., 1996], dont le plan du joint est également un plan de symétrie miroir, sont très peu énergétiques et correspondent souvent aux $\Sigma 3$ dans les CFC. La figure 1.8 montre les énergies de joints de grains associés à différents angles de désorientation, laissant remarquer les très faibles énergies des $\Sigma 3$.

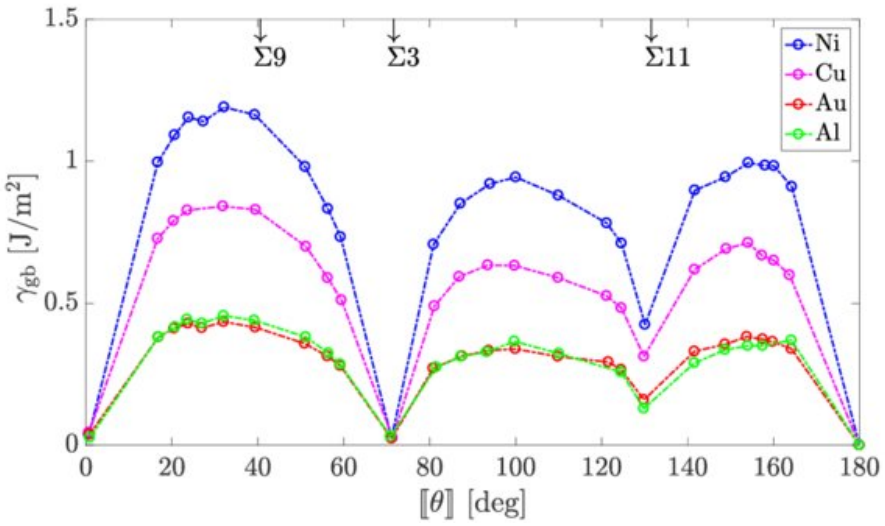


FIGURE 1.8 – Énergie de différents joints de grains en fonction de leurs angles de désorientation. D'après : [Kim et al., 2021]

Pour les systèmes cubiques, les indices de coïncidences Σ sont toujours impairs et sont reliés aux indices $(h\,k\,l)$ du plan du joint de grains par [Ranganathan, 1966, Priester, 2006] :

$$\Sigma = \alpha(h^2 + k^2 + l^2) \tag{1.40}$$

Avec α=1 ou α=$\frac{1}{2}$, tel que Σ soit impair. Également, les indices Σ peuvent être reliés à l'angle θ et à l'axe de rotation [uvw] :

$$\begin{aligned} \Sigma &= \left[n^2 + m^2\lambda^2\right]/\alpha \\ \theta &= 2\arctan\left(\frac{m}{n}\lambda\right) \end{aligned} \tag{1.41}$$

Où $\lambda = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$, α est un multiple de 2 tel que Σ soit impair, et m et n deux nombres premiers entiers.

1.4.4 Le modèle de Read et Shockley

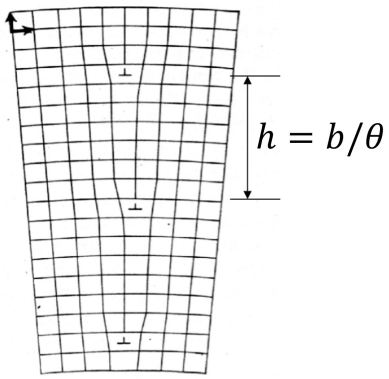


FIGURE 1.9 – Joint de grains de flexion de faible angle de désorientation, selon la modélisation de Read et Shockley. D'après : [Read, 1953]

Le modèle principalement utilisé pour décrire les joints de grains de faible angle de désorientation ($\theta < 15°$) est le modèle de Read et Shockley [Burgers, 1940, Read & Shockley, 1950]. Les joints de grains sont modélisés ici comme une distribution périodique de dislocations séparées par une distance h, permettant d'accommoder la désorientation entre deux grains [Priester, 2011] comme illustré dans la figure 1.9. Ces dislocations sont dites "intrinsèques". Un joint de grains de flexion sera modélisé comme un empilement de dislocations coins, tandis qu'un joint de torsion sera modélisé comme un empilement de dislocations vis. Dans l'hypothèse des petits angles de désorientation, la relation suivante est établie [Priester, 2013] :

$$h = \frac{b}{\theta} \tag{1.42}$$

Où b est la magnitude du vecteur de Burgers. L'équation 1.42 montre que plus l'angle θ de désorientation est élevé, plus la distance h entre deux dislocations est faible. La valeur limite des joints de faible angle de désorientation est arbitrairement donnée à 15° car pour des angles supérieurs, les cœurs de défauts seront généralement si proches qu'ils sont superposés si bien

que le modèle n'est plus capable de décrire correctement ces structures. Dans la limite des faibles désorientations, l'énergie du joint de grains est exprimée par :

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \tag{1.43}$$

Où $\gamma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$, $A = \ln \frac{b}{r_0}$, μ est le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson et r_0 le rayon de cœur des dislocations.

1.4.5 Champs élastiques d'un mur infini de dislocations coins en élasticité isotrope

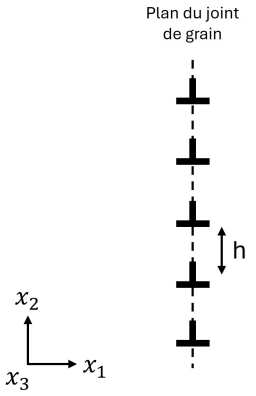


FIGURE 1.10 – Modélisation continue d'un mur infini de dislocations coins

Le modèle de Read et Shockley permet de modéliser un joint de grains comme un mur infini de dislocations. Les champs de contraintes en élasticité linéaire isotrope d'un mur infini de dislocations coins ou vis sont bien connus [Hirth & Lothe, 1982]. Grâce au principe de superposition en élasticité linéaire, leurs expressions analytiques peuvent être calculées en réalisant une somme infinie des contributions de chaque dislocation (équations 1.34) en utilisant la relation suivante, prouvée dans [Morse & Feshbach, 1953] :

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{n+a} = \pi cot\,(\pi a) \tag{1.44}$$

Les expressions analytiques des champs de contraintes en élasticité isotrope d'un mur de dislocations coins superposées le long de x_2 avec leur vecteur de Burgers selon x_1 (voir

figure 1.10) sont ainsi obtenues en utilisant les équations 1.34 et 1.44 (le détail mathématique est ici omis car une démonstration analogue sera explicitée en partie 3.1.1) :

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} &= -\frac{\mu b}{2h\,(1-\nu)}\left(\sin\frac{2\pi x_2}{h}\right)\frac{\cosh\frac{2\pi x_1}{h}-\cos\frac{2\pi x_2}{h}+\frac{2\pi x_1}{h}\sinh\frac{2\pi x_1}{h}}{\left(\cosh\frac{2\pi x_1}{h}-\cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}\\
\sigma_{22} &= -\frac{\mu b}{2h\,(1-\nu)}\left(\sin\frac{2\pi x_2}{h}\right)\frac{\cosh\frac{2\pi x_1}{h}-\cos\frac{2\pi x_2}{h}-\frac{2\pi x_1}{h}\sinh\frac{2\pi x_1}{h}}{\left(\cosh\frac{2\pi x_1}{h}-\cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}\\
\sigma_{33} &= -\frac{\mu b\nu}{h\,(1-\nu)}\frac{\sin\frac{2\pi x_2}{h}}{\left(\cosh\frac{2\pi x_1}{h}-\cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}\\
\sigma_{12} &= \frac{\mu b\pi x_1}{(1-\nu)\,h^2}\frac{\cosh\frac{2\pi x_1}{h}\cos\frac{2\pi x_2}{h}-1}{\left(\cosh\frac{2\pi x_1}{h}-\cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}\\
\sigma_{13} &= 0\\
\sigma_{23} &= 0
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Où h, b, μ et ν ont la même signification que dans la section précédente.

1.4.6 Le modèle de Frank-Bilby

Le modèle de Read et Shockley, explicité précédemment, peut être étendu aux joints de grand angle de désorientation en considérant une distribution continue de dislocations au travers du modèle de Frank-Bilby [Franck, 1950, Bilby, 1955, Priester, 2006, Priester, 2011]. A une interface plane délimitant deux grains I et II et présentant entre eux une discontinuité du tenseur distorsion de réseau $\boldsymbol{\beta^e}$, le tenseur densité de dislocations surfaciques $\boldsymbol{\alpha^S}$ s'exprime comme [Bilby, 1955, Priester, 2006, Richeton & Berbenni, 2013] :

$$\alpha_{ij}^S = -e_{jkl}(\beta_{ik}^{e,II} - \beta_{ik}^{e,I})n_l \tag{1.46}$$

Où les indices i et j représentent, respectivement, les composantes du vecteur de Burgers et du vecteur ligne de dislocation, $\boldsymbol{n}$ est la normale unitaire au plan du joint de grains orientée du grain I vers le grain II et e_{ijk} est le tenseur de Levi-Civita d'ordre 3. L'expression 1.46 est similaire à l'équation dite de Frank-Bilby qui donne le vecteur de Burgers résultant $\boldsymbol{B}$ des dislocations d'interface intersectées par un vecteur $\boldsymbol{x}$ du plan du joint de grains [Franck, 1950, Bilby, 1955, Christian & Crocker, 1980, Priester, 2006] :

$$\boldsymbol{B} = \left(\boldsymbol{S^{I^{-1}}} - \boldsymbol{S^{II^{-1}}}\right)\boldsymbol{x} \tag{1.47}$$

Où $\boldsymbol{S^I}$ et $\boldsymbol{S^{II}}$ sont les matrices de transformation affine qui génèrent les réseaux des grains I et II à partir d'une configuration de référence. Si la transformation $\boldsymbol{S^{II}S^{I^{-1}}}$ permettant de passer du réseau I au réseau II est une pure rotation comme les joints de grains des matériaux cubiques, on peut alors écrire [Priester, 2006] :

$$\boldsymbol{B} = (\boldsymbol{I} - \boldsymbol{R}^{-1})\boldsymbol{x} \tag{1.48}$$

Où le réseau du grain I est pris comme le réseau de référence, $\boldsymbol{I}$ est la matrice identité et $\boldsymbol{R}$ correspond alors à la rotation du joint pour passer du réseau I au réseau II. $\boldsymbol{B}$ peut être déterminé en utilisant le circuit de Frank, analogue au circuit de Burgers [Christian & Crocker, 1980, Priester, 2006]. Récemment, une combinaison de l'approche de Frank-Bilby avec le formalisme de Stroh (qui sera présenté en section 3.1.2) a été utilisée pour modéliser les réseaux de dislocations interfaciales, permettant une meilleure description des propriétés mécaniques des interfaces comme les joints de grains [Vattré, 2023].

1.5 Modèles de ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains

La ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains, ou ségrégation intergranulaire, peut être définie comme "un enrichissement local en solutés résultant d'une redistribution de celui-ci entre le cristal et certains sites fautés du cristal" [Priester, 2006]. Selon les forces motrices considérées, on distingue deux types de ségrégation :

- La ségrégation d'équilibre qui désigne un enrichissement en soluté du joint de grains, dirigée par les paramètres du cristal ou du réseau, et non par l'histoire du matériau. Cette ségrégation, dont la force motrice est l'énergie du système, est réversible.
- La ségrégation hors équilibre qui tient compte de l'histoire du matériau et des procédés qu'il a subi. Elle est due aux gradients de lacunes qui apparaissent lors de brusques changements de températures.

Dans ce manuscrit, la ségrégation est décrite comme étant une thermodynamique d'équilibre, excluant donc les phénomènes hors équilibre. Pour la décrire, certains modèles se basent sur la thermodynamique classique tandis que d'autres se basent sur la thermodynamique statistique.

1.5.1 Adsorption surfacique de Gibbs

Le formalisme d'adsorption surfacique de Gibbs est le premier modèle de ségrégation duquel découlent tous les autres présentés dans ce manuscrit. Il concernait en premier lieu les interfaces gaz-liquide [Alberty, 1995, Priester, 2011]. Il peut être décrit de deux manières [Sutton & Balluffi, 1996] : originellement comme Gibbs en 1957 [Gibbs, 1957], ou comme Cahn en 1979 [Guttmann & McLean, 1979, McFadden, 2001]. L'approche de Cahn diffère de celle de Gibbs car elle s'affranchit de l'introduction de la "surface de Gibbs" séparant les deux phases et considérée d'épaisseur nulle. Nous utilisons ici la description de Gibbs.

Expression de l'isotherme de Gibbs pour un système à deux composants

Considérons le système suivant présenté sur la figure 1.11 : un bi-cristal contenant deux phases α et β séparés par une interface plane considérée infiniment fine. Dans chaque phase,

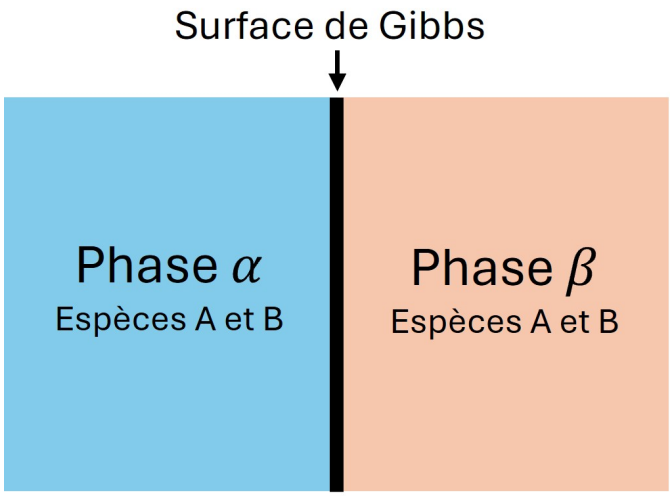


FIGURE 1.11 – Bi-cristal formé par les phases α et β et séparé par une surface de Gibbs.

deux espèces A et B coexistent. Cette représentation de l'interface est idéalisée et est considérée comme parfaite, négligeant volontairement à la fois son épaisseur, ainsi que la variation graduelle des concentrations chimiques en espèces A et B depuis le massif α vers le massif β.

Dans le modèle d'absorption surfacique de Gibbs, l'enrichissement en espèce B à l'interface est donné par le paramètre Γ_B. Cette section est dédiée à l'expression de Γ_B en fonction de la concentration initiale X_0 en espèce B. Premièrement, il est défini une quantité d'excès pour chaque grandeur extensive du système, dénotée par l'exposant ^{Exces}, et symbolisant ici la quantité liée à l'interface. Chaque quantité d'excès est définie comme étant la différence entre la quantité totale (noté par l'exposant ^{Total}) présente dans le système, et la quantité de chaque phase (noté par les exposants $^{\alpha}$ et $^{\beta}$) [Blakely, 1973, Vaugeois, 2018] :

$$\begin{cases} U^{Total} = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^{Exces} \rightarrow U^{Exces} = U^{Total} - U^{\alpha} - U^{\beta} \\ S^{Total} = S^{\alpha} + U^{\beta} + S^{Exces} \rightarrow S^{Exces} = S^{Total} - S^{\alpha} - S^{\beta} \\ V^{Total} = V^{\alpha} + U^{\beta} + V^{Exces} \rightarrow V^{Exces} = V^{Total} - V^{\alpha} - V^{\beta} = 0 \\ n_i^{Total} = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} + n_i^{Exces} \rightarrow n_i^{Exces} = n_i^{Total} - n_i^{\alpha} - n_i^{\beta} \end{cases} \tag{1.49}$$

U désignant l'énergie interne, S l'entropie, V le volume et n_i la quantité de matière du composant i. Il est important de noter que $V^{Exces} = 0$ car l'épaisseur de l'interface est supposée nulle. En combinant le premier et le second principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne du système est [Callen, 1985, Reif, 1965] :

$$dU^{Total} = TdS^{Total} - PdV^{Total} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i^{Total} + \gamma dA \tag{1.50}$$

Où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i, γ l'énergie d'interface, et A l'aire de l'interface. La variation de l'énergie interne de chaque composant du bi-cristal se note :

$$\begin{cases} dU^{\alpha} = TdS^{\alpha} - PdV^{\alpha} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i^{\alpha} \\ dU^{\beta} = TdS^{\beta} - PdV^{\beta} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i^{\beta} \end{cases} \tag{1.51}$$

En combinant les équations 1.49, 1.50 et 1.51, on obtient la relation suivante sur la variation d'énergie interne de l'interface :

$$dU^{Exces} = TdS^{Exces} - PdV^{Exces} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i^{Exces} + \gamma dA \tag{1.52}$$

Le terme $-PdV^{Exces}$ est nul car V^{Exces} est nul. L'énergie interne de l'interface peut être trouvée en appliquant le théorème d'Euler à l'expression 1.52. Le théorème d'Euler [Dobbs, 2018] indique que si $f(x, y)$ est une fonction linéaire et homogène des variables x et y, alors :

$$f = x\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + y\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \tag{1.53}$$

En appliquant ce théorème à dU^{Exces} dans l'expression 1.52, avec S^{Exces}, A et n_i^{Exces} comme variable, l'énergie interne de l'interface est [Weber & Meissner, 1957, Callen, 1985] :

$$U^{Exces} = TS^{Exces} + \sum_{i=1}^{N} \mu_i n_i^{Exces} + \gamma A \tag{1.54}$$

Une seconde expression de dU^{Exces} est obtenue en dérivant l'équation 1.54 :

$$dU^{Exces} = TdS^{Exces} + S^{Exces}dT + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i^{Exces} + \sum_{i=1}^{N} n_i^{Exces} d\mu_i + \gamma dA + Ad\gamma \tag{1.55}$$

Cette seconde expression nous permet, en posant l'égalité entre les équations 1.52 et 1.55 d'obtenir :

$$-S^{Exces}dT = \sum_{i=1}^{N} n_i^{Exces} d\mu_i + Ad\gamma \tag{1.56}$$

Et, en supposant une évolution isotherme correspondant à $dT = 0$ on peut écrire que :

$$-\frac{1}{A}\sum_{i=1}^{N} n_i^{Exces} d\mu_i = d\gamma \tag{1.57}$$

Puisqu'un système à deux composants est ici considéré, on peut développer l'équation 1.57 :

$$-\left(\frac{n_A^{Exces}}{A} d\mu_A + \frac{n_B^{Exces}}{A} d\mu_B\right) = d\gamma \tag{1.58}$$

Enfin, en posant que le facteur d'enrichissement de l'interface en l'espèce i est $\Gamma_i = \frac{n_i^{Exces}}{A}$, on obtient l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour un système à deux composants :

$$-\left(\Gamma_A d\mu_A + \Gamma_B d\mu_B\right) = d\gamma \tag{1.59}$$

Expression de Γ_B

L'équation 1.59 exprime l'énergie d'interface en fonction des enrichissements en espèce A et B. Pour isoler Γ_B dans l'équation 1.59, on utilise la définition du potentiel chimique de l'espèce i, μ_i, en fonction de son activité chimique a_i [Hiemenz & Rajagopalan, 1997] :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \tag{1.60}$$

μ_i^o étant le potentiel chimique du composant i dans la configuration de référence, et R la constante de Boltzmann. En dérivant, on trouve :

$$d\mu_i = RT d(\ln a_i) \tag{1.61}$$

En se plaçant dans l'hypothèse d'une solution diluée, l'activité chimique du solvant est égale à 1, et l'activité du soluté peut être reliée à sa concentration tel que $a_B = X_0$, où a_B est l'activité du soluté et X_0 la concentration en soluté. A partir de la première remarque, on peut réécrire 1.59 comme :

$$-\Gamma_B d\mu_B = d\gamma \tag{1.62}$$

En substituant $d\mu_B$ par l' équation 1.61, on obtient :

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d(\ln X_0)} \tag{1.63}$$

L'équation 1.63 nous permet de trouver l'enrichissement en espèce B à l'interface et montre qu'un soluté qui diminue la tension de surface ségrégera vers l'interface, et qu'un soluté qui augmente la tension de surface évitera l'interface [McLean, 1957]. On peut noter que l'on peut aboutir à la même expression de l'équation 1.63 en utilisant initialement l'énergie de Gibbs à la place de l'énergie interne. Ce modèle donne donc les prémices de la modélisation de la ségrégation d'une entité vers une interface, en donnant comme résultats la concentration de cette entité à l'interface. Ce modèle a été originellement employé pour décrire des interfaces liquide/gaz, ou liquide/liquide, pour lesquels l'énergie d'interface γ est bien définie. Bien que la formulation de Gibbs reste valable pour les interfaces solide/solide, la mise en œuvre expérimentale pour mesurer γ est difficile et ce modèle n'a pas été beaucoup utilisé à cette fin.

1.5.2 Modèle de McLean

Le modèle d'adsorption surfacique de Gibbs est un modèle issu de la thermodynamique classique pour déterminer la concentration d'une espèce vers une interface. Nous avons vu dans

la section 1.5.1 que l'isotherme d'adsorption de Gibbs a permis de poser le cadre théorique de la ségrégation d'une substance vers une interface. R.F. Mehl [Mehl, 1941, McLean, 1957] a montré que cette théorie peut être étendue aux joints de grains. Sur ces postulats, McLean a développé un autre modèle pour prédire la concentration d'un soluté vers une interface solide-solide [McLean, 1957]. Il a également proposé de considérer ce problème en terme d'énergie de distorsion du réseau autour du soluté : un atome de soluté plus large que le site qu'il occupe devrait s'insérer plus facilement, et donc générer moins de distorsion du réseau, si le site l'accueillant est déjà élargi. Voici comment le modèle de McLean a été bâti : Considérons un bi-cristal contenant des atomes A et B, séparé par une interface, par exemple un joint de grains séparant deux cristaux dans un alliage binaire $A-B$. Supposons que tous les sites soient occupé par un atome A ou B, ce qui limite le raisonnement aux soluté en substitution uniquement [Sutton & Balluffi, 1996]. L'objectif est de trouver la distribution ou l'enrichissement en atomes A et B à l'interface. Les potentiels chimiques des deux espèces μ_A et μ_B sont fixés.

Détermination de la probabilité d'occupation des sites c_k

Notons p_i la probabilité d'occupation d'un site i à un instant donné, prenant la valeur "1" si le site i est occupé par un atome B, et 0 si il est occupé par un atome A. La moyenne de p_i dans le temps est dénotée c_i. c_i est donc la probabilité d'occupation du site i, supposant qu'une quantité suffisante de temps se soit écoulée pour considérer cette valeur comme ayant convergée, bien que des petites fluctuations de concentration puissent toujours survenir proche de l'interface. Le grand potentiel Ω est :

$$\Omega = F\left(\{c_i\},\{r_i\}\right) - TS_c - \mu_A N_A^{atom} - \mu_B N_B^{atom} \tag{1.64}$$

Où est F est l'énergie libre de Helmohltz de l'ensemble (en excluant l'entropie de configuration S_c), et N_A et N_B le nombre d'atomes des espèces A et B, respectivement. Dans l'approximation de Bragg-Williams [Bragg & Williams, 1934], l'entropie de configuration S_c correspond à un mélange idéal (donc sans interaction entre espèces) des atomes A et B. Ceci est bien sûr une approximation, car dans un mélange réel, les interactions entre espèces altèrent l'entropie de configuration. Selon cette hypothèse, elle s'écrit :

$$S_c = -k_B \sum_i c_i \ln c_i + (1-c_i)\ln(1-c_i) \tag{1.65}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann. On peut également exprimer N_A et N_b en fonction de c_i

$$N_A = \sum_i (1-c_i); N_B = \sum_i c_i \tag{1.66}$$

Posons k le nombre de sites. A l'équilibre, la minimisation de Ω par rapport à la probabilité d'occupation de site c_k impose $\frac{\partial \Omega}{\partial c_k} = 0$. On obtient alors :

$$\frac{\partial S_c}{\partial c_k} = -k_B \left(\ln c_k + 1 - \ln(1-c_k) + (1-c_k)\frac{-1}{1-c_k} \right) = -k_B \ln \frac{c_k}{1-c_k} \tag{1.67}$$

Et :

$$\frac{\partial N_A}{\partial c_k} = -1; \frac{\partial N_B}{\partial c_k} = 1 \tag{1.68}$$

L'équation 1.64 peut alors être exprimée comme :

$$\frac{\partial F}{\partial c_k} - k_B T \ln \frac{c_k}{1-c_k} = \mu_B^k - \mu_A^k \tag{1.69}$$

L'équation 1.69 nous permet d'exprimer c_k :

$$\begin{aligned} \ln \frac{c_k}{1-c_k} &= \frac{1}{k_B T}(\mu_B - \mu_A - \frac{\partial F}{\partial c_k}) \\ \iff c_k &= \frac{exp\left(\frac{1}{k_B T}(\mu_B - \mu_A - \frac{\partial F}{\partial c_k})\right)}{1 + exp\left(\frac{1}{k_B T}(\mu_B - \mu_A - \frac{\partial F}{\partial c_k})\right)} \end{aligned} \tag{1.70}$$

Enfin, l'équation 1.70 se simplifie en :

$$c_k = \frac{1}{1 + exp\left(\frac{1}{k_B T}(\frac{\partial F}{\partial c_k} - (\mu_B - \mu_A))\right)} \tag{1.71}$$

Détermination de la concentration en soluté X aux joints de grains.

Comme indiqué par Sutton et Balluffi [Sutton & Balluffi, 1996], l'équation 1.71 suit une distribution de Fermi-Dirac [Arnaud et al., 1999], car un site ne peut être occupé que par un seul atome. Donc, si $\frac{\partial F}{\partial c_k} \gg \mu_B - \mu_A$, l'occupation moyenne du site k, c_k, tendra vers 0 et le site sera majoritairement occupé par un atome A. À l'inverse, si $\frac{\partial F}{\partial c_k} \ll \mu_B - \mu_A$, c_k tendra vers 1 et le site sera majoritairement occupé par un atome B. La condition d'équilibre $\frac{\partial \Omega}{\partial c_k} = 0$ impose que :

$$\frac{\partial F}{\partial c_k} - k_B T \ln \frac{c_k}{1-c_k} = \frac{\partial F}{\partial c_0} - k_B T \ln \frac{c_0}{1-c_0} \tag{1.72}$$

Où c_0 est l'occupation moyenne d'un site dans le massif loin de l'interface. En isolant $\frac{c_k}{1-c_k}$ de l'équation 1.72, on obtient :

$$\frac{c_k}{1-c_k} = \frac{c_0}{1-c_0} exp\left(-\frac{1}{k_B T}\left(\frac{\partial F}{\partial c_k} - \frac{\partial F}{\partial c_0}\right)\right) \tag{1.73}$$

On peut obtenir l'isotherme de McLean [McLean, 1957] à partir de l'équation 1.73 en faisant les deux hypothèses suivantes : tous les sites à l'interface sont équivalents, et $\frac{\partial F}{\partial c_k}$ ne varie pas en fonction de l'occupation du site. On obtient ainsi l'expression suivante :

$$\frac{X}{1-X} = \frac{X_0}{1-X_0} exp\left(-\frac{E^{seg}}{k_B T}\right) \tag{1.74}$$

Où X et X_0 sont respectivement les concentrations d'atome B à l'interface et dans le massif (loin de l'interface). Le terme E^{seg} désigne l'énergie libre de ségrégation, et est égal à $\frac{\partial F}{\partial c}$ évalué sur un site à l'interface, moins $\frac{\partial F}{\partial c}$ évalué dans le massif. Ce modèle est valable pour une solution diluée, c'est à dire pour laquelle on suppose que la concentration en espèce B (en soluté) est suffisamment faible pour négliger les interactions entre solutés. Ce modèle ne permet donc pas d'étudier la co-ségrégation. Notons que l'expression 1.74 est analogue à celle trouvée par Langmuir sur la ségrégation d'un élément de soluté sur une surface libre [Langmuir, 1918, Priester, 2006, Priester, 2011, Vaugeois, 2018], c'est pourquoi ce modèle est parfois appelé "Isotherme de Langmuir-McLean".

1.5.3 Spectre d'énergie de White, Stein et Coghlan

Le modèle développé par McLean (équation 1.74) considère une seule énergie de ségrégation pour décrire l'attraction d'un soluté vers un joint de grains. White & Stein [White & Stein, 1978] ont réévalué cette hypothèse et ont conclu qu'une seule valeur d'énergie n'était pas suffisante pour décrire l'interaction d'un soluté avec tous les sites possibles d'un joint de grains. En effet, la structure d'un joint de grains n'est pas homogène et certains sites sont plus favorables que d'autres au sein d'un même joint. Ils ont donc étendu la formulation de McLean afin de considérer différents sites i de fraction F_i au sein du joint de grains. La concentration de soluté X_i au site i est ainsi donnée par [White & Stein, 1978, White & Coghlan, 1977] :

$$\frac{X_i}{1-X_i} = \frac{X_0}{1-X_0} \exp\left(-\frac{E_i^{seg}}{k_B T}\right) \tag{1.75}$$

Où X_0 est la concentration en soluté de l'alliage et E_i^{seg} l'énergie de ségrégation vers le site i. En négligeant les interactions en solutés, la concentration globale en soluté au joint de grains peut alors s'exprimer comme la moyenne pondérée des concentrations sur tous les sites i [White & Coghlan, 1977] :

$$X = \frac{\sum_i F_i X_i}{\sum_i F_i} \tag{1.76}$$

Modèle de White & Coghlan

Le modèle de McLean (équation 1.74) et son extension, le modèle de White & Stein (équations 1.75) permettent de calculer la concentration en soluté au joint de grains, en fonction de la concentration initiale de soluté dans l'alliage ainsi que des énergies de ségrégation E_i^{seg}. Le modèle de White & Coghlan [White & Coghlan, 1977] permet d'évaluer ces énergies de ségrégation pour chaque site d'un joint de grains de faible angle de désorientation, modélisé comme un mur infini de dislocations coins. L'énergie de ségrégation du soluté vers le mur de dislocations est calculée comme l'énergie d'interaction entre les champs élastiques du joint de grains et du soluté en élasticité isotrope. Cette énergie d'interaction élastique peut se décomposer comme la somme de deux termes, un "effet de taille" et un "effet de module"

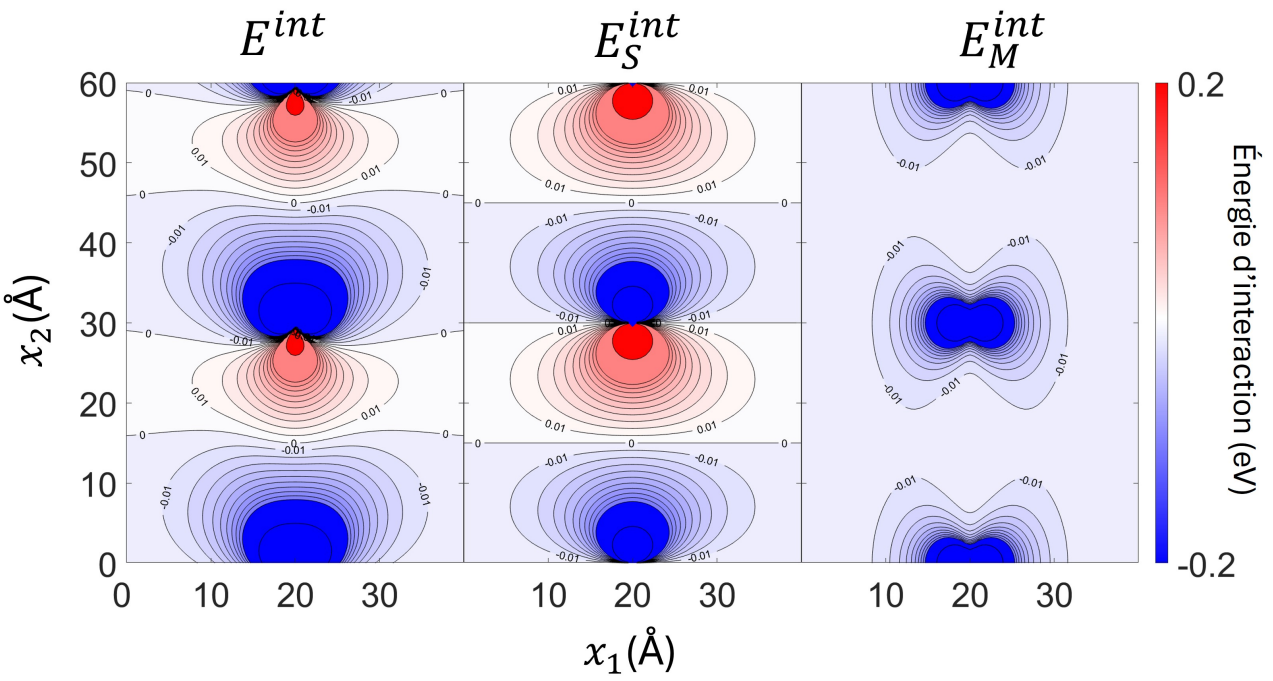


FIGURE 1.12 – Décomposition de l'énergie d'interaction d'un atome de Ni vers un joint de grains dans une matrice d'Ag selon le modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977]. Le joint de grains correspond à un mur de dislocations coins séparées d'une distance $h = 30\,\text{Å}$. Les paramètres ici utilisés sont : $\mu = 29{,}5\,\text{GPa}$, $\alpha_\mu = 12{,}5\,\text{eV}$, $K = 103{,}9\,\text{GPa}$, $\alpha_K = 24{,}7\,\text{eV}$, $\nu = 0{,}370$, $\Omega = 18{,}14\,\text{Å}^3$ et $\delta = -0{,}21$.

[White & Coghlan, 1977]. L'effet de taille est lié au fait que le soluté est supposé engendrer une dilatation, positive ou négative, du réseau et donc que l'énergie élastique du système peut être diminuée s'il migre vers des sites du joint de grains, en tension ou en compression, respectivement [Eshelby, 1955]. L'effet de module correspond à la capacité d'un atome de soluté à modifier les constantes élastiques de son environnement. Puisque l'énergie élastique d'une région déformée varie directement avec les constantes élastiques, les solutés qui tendent à réduire les magnitudes des modules élastiques seront attirés vers les régions très déformées du joint de grains. L'énergie d'interaction élastique du modèle de White & Coghlan s'écrit ainsi [White & Coghlan, 1977] :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -\Omega\frac{1-\nu}{1+\nu}\delta\sigma_{kk}^{GB}(\boldsymbol{x}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_K}{9K^2}\left(\sigma_{kk}^{GB}(\boldsymbol{x})\right)^2 + \frac{\alpha_\mu}{2\mu^2}\sigma_{ij}^{'GB}(\boldsymbol{x})\sigma_{ij}^{'GB}(\boldsymbol{x})\right) \tag{1.77}$$

Où σ_{ij}^{GB} désigne le champ de contraintes issu du joint de grains, Ω le volume de l'inclusion représentant le soluté, δ la dilatation de l'inclusion à l'équilibre, ν le coefficient de Poisson, K le module de compressibilité et μ le module de cisaillement. Le premier terme correspond à l'effet de taille (E_S^{int}) tandis que l'effet de module (E_M^{int}) est décrit par le second terme où α_K et α_μ sont des coefficients de polarisabilité correspondant aux formes isotropisées du tenseur de polarisabilité (avec une convention de signe inverse) présenté plus loin en section 1.6.2. On peut noter que dans l'article original de [White & Coghlan, 1977], les valeurs de δ, α_μ et α_K sont évaluées à partir de données expérimentales. A titre d'illustration, la figure 1.12 montre les contours d'énergie d'interaction d'un atome de Ni dans une matrice d'Ag vers un joint de flexion symétrique de désorientation $\theta = 5{,}62°$ calculés à partir de ce modèle. Notons aussi qu'originellement, White, Stein et Coghlan [White & Stein, 1978, White & Coghlan, 1977] ont considéré des énergies de liaison qui sont l'opposé des énergies d'interaction. La ségrégation est ainsi favorisée dans les zones où l'énergie de liaison est positive, c'est-à-dire quand l'énergie d'interaction est négative.

Les détails des calculs justifiant l'équation 1.77 ne sont pas donnés dans l'article original de [White & Coghlan, 1977]. Les expressions des effets de taille et de module ont ainsi été re-démontrées dans cette thèse. Ces démonstrations sont disponibles dans les annexes A et B.

1.5.4 Modèle de co-ségrégation de Guttmann-McLean

Jusqu'ici, et comme ce sera le cas dans tout ce manuscrit, seule la mono-ségrégation est étudiée. La mono-ségrégation désigne la ségrégation d'un seul atome de soluté vers le joint de grains. Cependant, en réalité, plusieurs espèces sont susceptibles de ségréger simultanément vers un joint, ce que les modèles décrits précédemment ne sont pas capables de rendre compte. Il a été observé que la ségrégation simultanée de plusieurs espèces, appelée co-ségrégation, peut accentuer ou au contraire entraver la ségrégation de certaines espèces vers les joints, notamment dans les alliages ternaires de magnésium [Nie et al., 2008, Pei et al., 2019, Pei et al., 2022, Jang et al., 2022]. Une bonne compréhension

de ces phénomènes est donc essentielle pour bien comprendre les effets de l'enrichissement en atomes de soluté d'un alliage. Il est également important de noter que, comme montré par [Eshelby, 1954, Eshelby, 1961] et discuté dans [Cai et al., 2014], les interactions élastiques entre deux inclusions purement dilatationnelles dans un milieu infini et isotrope sont nulles. Ce n'est plus le cas si une surface libre est considérée, si le milieu est anisotrope, ou si le soluté n'est pas modélisé comme étant un pur centre de dilatation. Dans cette sous-section, un nouveau modèle de ségrégation est présenté, qui propose d'étendre l'approche de McLean à la co-ségrégation.

L'approche de McLean ne considère aucune interaction entre solutés. Une extension de cette approche, le modèle de Guttmann-McLean [Guttmann, 1975, Guttmann & McLean, 1979, Guttmann, 1983] permet de tenir compte des interactions mutuelles entre les atomes dans un système à plusieurs composants. Dans un système à trois composants "MAB", ou M désigne la matrice et A et B deux solutés, l'approche de McLean (équation 1.74) est étendue par l'ajout d'un nouveau terme $E^{seg,pair}$:

$$E^{seg,pair} = -2\left(\Theta^{MA}X^{A} - \Theta_0^{MA}X_0^{A}\right) + \sum_{A\neq B}\left(\Theta'^{AB}X^{B} - \Theta_0'^{AB}X_0^{B}\right) \tag{1.78}$$

Dans l'équation 1.78, X^A et X^B sont les concentrations au joint de grains des espèces A et B, respectivement, et X_0^A et X_0^B sont les concentrations en volume dans l'alliage des espèces A et B, respectivement. Le paramètre d'interaction Θ^{AB}est défini comme :

$$\Theta^{AB} = -Z\left[E^{AB} - \frac{E^{AA}+E^{BB}}{2}\right] \tag{1.79}$$

Où Z est le nombre de coordination et E^{KL} représente l'énergie de paire entre les atomes K et L. Le paramètre d'interaction Θ'^{AB} représente l'interaction entre les solutés A et B par rapport à leurs interactions avec la matrice M. Il est défini comme :

$$\Theta'^{AB} = \Theta^{AB} - \Theta^{AM} - \Theta^{BM} \tag{1.80}$$

Le premier terme de l'équation 1.78 représente l'interaction de Fowler [Fowler & Guggenheim, 1939], qui considère uniquement les interactions entre solutés de même espèce. Ce terme a pour effet de favoriser la ségrégation (par rapport au modèle traditionnel de McLean) lorsque les interactions de solutés AA de même espèce sont attractives dans l'alliage binaire MA. À l'inverse, si ces interactions sont répulsives, la ségrégation est défavorisée. Le second terme de l'équation 1.78 considère les interactions entre solutés d'espèces différentes. En considérant le terme additionnel introduit par l'équation 1.78, l'énergie de ségrégation effective $E^{seg,eff}$ devient alors :

$$E^{seg,eff} = E^{seg} + E^{seg,pair} \tag{1.81}$$

Où E^{seg} peut être estimée à partir de l'énergie d'interaction 1.77 issue du modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977]. Cette contribution supplémentaire permet une étude plus réaliste de la ségrégation, notamment dans les systèmes pour lesquels l'hypothèse de la solution diluée n'est plus valable.

1.6 Dipôle élastique et tenseur de polarisabilité

1.6.1 Dipôle élastique

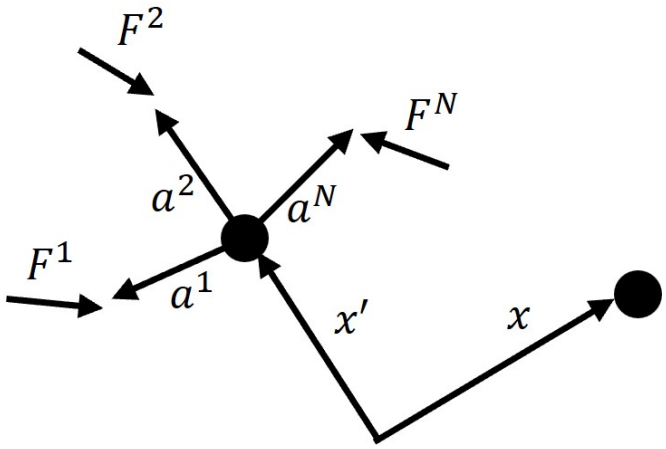


FIGURE 1.13 – Distribution de N forces ponctuelles aux points $\boldsymbol{x'} + \boldsymbol{a}^\gamma$ ($\gamma = 1...N$) provoquant un déplacement au point $\boldsymbol{x}$ pour modéliser un défaut ponctuel localisé en $\boldsymbol{x'}$. Dans ce manuscrit, sans perte de généralité, le défaut ponctuel sera considéré comme étant à l'origine du repère ($x' = 0$). D'après [Bacon et al., 1979].

Le concept de dipôle élastique est utilisé pour modéliser les défauts ponctuels, tels que les atomes de soluté ou les lacunes. Clouet et al. [Clouet et al., 2018] l'introduisent de la manière suivante : les défauts ponctuels peuvent être modélisés comme une distribution équilibrée de forces ponctuelles représentant les forces imposées aux atomes entourant le défaut. La définition des dipôles élastiques peut également être appréhendée à partir des références suivantes : [Love, 1959, Kröner, 1959, Siems, 1968, Leibfried & Breuer, 1978, Bacon et al., 1979, Balluffi, 2012, Vattré et al., 2016, Varvenne & Clouet, 2017, Gengor et al., 2024]. Cette distribution de forces se formalise mathématiquement de la façon suivante pour un défaut ponctuel localisé à l'origine :

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \sum_{\gamma=1}^{N} \boldsymbol{F}^\gamma \delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{a}^\gamma) \tag{1.82}$$

Où N forces $\boldsymbol{F}^\gamma$ agissent aux points $\boldsymbol{a}^\gamma$. Le champ de déplacement de la distribution de forces peut être retrouvé en utilisant les fonctions de Green élastiques $G_{ij}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{a}^\gamma)$ qui font le lien entre une force appliquée au point $\boldsymbol{a}^\gamma$ et le déplacement induit au point $\boldsymbol{x}$ (comme décrit dans la figure 1.13 avec $\boldsymbol{x'} = \boldsymbol{0}$, voir aussi section 1.2). Le champ de déplacement obtenu est [Varvenne & Clouet, 2017, Clouet et al., 2018] :

$$u_i(\boldsymbol{x}) = \sum_{\gamma=1}^{N} G_{ij}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{a}^\gamma) F_j^\gamma \tag{1.83}$$

Loin du défaut ponctuel, on a $||\boldsymbol{x}|| \gg ||\boldsymbol{a}^\gamma||$ et on peut alors effectuer un développement de Taylor des fonctions de Green à l'origine. Le champ de déplacement $u_i(\boldsymbol{x})$ devient [Varvenne & Clouet, 2017, Clouet et al., 2018] :

$$u_i(\boldsymbol{x}) = G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0}) \sum_{\gamma=1}^{N} F_j^\gamma + \sum_{\gamma=1}^{N} a_k^\gamma \frac{\partial G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0})}{\partial x'_k} F_j^\gamma + O\left(||\boldsymbol{a}^\gamma||^2\right) \tag{1.84}$$

En écrivant $G_{ij,k} = \frac{\partial G_{ij}}{\partial x_k} = -\frac{\partial G_{ij}}{\partial x'_k}$ pour un milieu homogène [Mura, 1987], on a :

$$u_i(\boldsymbol{x}) = G_{ij}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0}) \sum_{\gamma=1}^{N} F_j^\gamma - G_{ij,k}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0}) \sum_{\gamma=1}^{N} F_j^\gamma a_k^\gamma + O\left(||\boldsymbol{a}^\gamma||^2\right) \tag{1.85}$$

Le terme $\sum_{\gamma=1}^{N} F_j^\gamma$ est nul puisque la distribution de forces est équilibrée. Le tenseur dipôle élastique $\mathbf{P}$ est identifié comme :

$$P_{ij} = \sum_{\gamma=1}^{N} F_i^\gamma a_j^\gamma \tag{1.86}$$

À partir de l'équation 1.85, on obtient loin du défaut localisé à l'origine :

$$u_p(\boldsymbol{x}) = -G_{pi,j}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0}) P_{ij} \tag{1.87}$$

$$\sigma_{pq}(\boldsymbol{x}) = -C_{pqmn} G_{mi,jn}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0}) P_{ij} \tag{1.88}$$

Ces relations sont vraies au premier ordre, lorsqu'on se place loin du défaut, et que la distribution de forces utilisée pour modéliser le défaut est équilibrée. En l'absence de déformation extérieure, le tenseur dipôle élastique P_{ij} est appelé "dipôle élastique permanent" et noté P_{ij}^0. Il est appelé "dipôle élastique induit" s'il est lié à une déformation externe (voir section 1.6.2).

Une relation intéressante entre le dipôle élastique permanent et une *eigenstrain* peut être mise en évidence à partir des équations 1.25 et 1.27. En considérant une *eigenstrain* uniforme dans une inclusion de volume Ω centrée à l'origine d'un milieu homogène et une *eigenstrain* nulle à l'extérieur, les équations 1.25 et 1.27 deviennent en effet à l'extérieur de l'inclusion :

$$u_i(\boldsymbol{x}) = -C_{jlmn} \varepsilon^*_{mn} \int_\Omega G_{ij,l}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \boldsymbol{dx'} \tag{1.89}$$

$$\sigma_{pq}(\boldsymbol{x}) = -C_{pqim} C_{jkln} \varepsilon^*_{ln} \int_\Omega G_{ij,km}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}) \boldsymbol{dx'} \tag{1.90}$$

Loin de l'inclusion, on a $||\boldsymbol{x}|| \gg ||\boldsymbol{x'}||$ et on peut négliger les variations des dérivées de la fonction de Green au sein de l'inclusion. On peut ainsi réécrire les équations 1.89 et 1.90 en première approximation de la manière suivante [Clouet et al., 2018] :

$$u_p(\boldsymbol{x}) = -G_{pi,j}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{0}) C_{ijkl} \Omega \varepsilon^*_{kl} \tag{1.91}$$

$$\sigma_{pq}(\boldsymbol{x}) = -C_{pqmn} G_{mi,jn}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{0}) C_{ijkl} \Omega \varepsilon^*_{kl} \tag{1.92}$$

Par identification, en utilisant les équations 1.87 et 1.91, et 1.88 et 1.92, nous pouvons en déduire que :

$$P^0_{ij} = \Omega C_{ijkl} \varepsilon^*_{kl} \tag{1.93}$$

Pour un soluté en substitution ou pour une lacune dans une maille CFC, le tenseur dipôle élastique permanent est sphérique. Pour une maille HC orientée telle que l'axe c soit dans la direction x_3, $P^0_{11} = P^0_{22} \neq P^0_{33}$ (voir équation 1.94).

$$P^{0,CFC}_{ij} = \begin{pmatrix} P_{11} & 0 & 0 \\ 0 & P_{11} & 0 \\ 0 & 0 & P_{11} \end{pmatrix} \quad P^{0,HC}_{ij} = \begin{pmatrix} P_{11} & 0 & 0 \\ 0 & P_{11} & 0 \\ 0 & 0 & P_{33} \end{pmatrix} \tag{1.94}$$

Pour un soluté en insertion, des composantes hors diagonale apparaîtront, et la forme du tenseur dépendra du site d'insertion considéré [Dudarev & Ma, 2018, Demidov et al., 2021, Wróbel et al., 2021, Wagih & Schuh, 2023]. Si les valeurs diagonales du tenseur sont purement positives, le réseau est dilaté par le soluté, et si elles sont négatives, le réseau est contracté en présence de celui-ci. La dilatation du réseau due au soluté peut être retrouvée en connaissant le tenseur dipôle élastique permanent, en utilisant le lien entre P^0_{ij} et une *eigenstrain* ε^*_{ij} (équation 1.93), dans la limite d'une inclusion infinitésimale, uniforme, et si l'on se place loin de l'inclusion :

$$\varepsilon^*_{ij} = \frac{1}{\Omega} S_{ijkl} P^0_{kl} \tag{1.95}$$

Où S_{ijkl} est le tenseur des complaisances élastiques, $S_{ijkl} = C^{-1}_{ijkl}$. En effet, les atomes de soluté sont très souvent modélisés comme des inclusions avec une *eigenstrain* purement dilatationnelle [White & Coghlan, 1977, Cai et al., 2014, Dingreville & Berbenni, 2016]

1.6.2 Tenseur de polarisabilité

Sous l'effet d'une déformation externe $\boldsymbol{\varepsilon^{ext}}$, le tenseur dipôle élastique varie proportionnellement à la déformation, selon la relation [Schober, 1984, Clouet et al., 2018, Da Fonseca et al., 2023] :

$$P_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon^{ext}}) = P^0_{ij} + \alpha_{ijkl} \varepsilon^{ext}_{kl} \tag{1.96}$$

ε^{ext}_{ij} peut être par exemple la déformation issue d'un joint de grains. P^0_{ij} est le dipôle élastique permanent, en l'absence de déformation externe. L'équation 1.96 montre que le dipôle élastique varie linéairement en fonction de la déformation externe appliquée. Cette variation est caractérisée par le tenseur de polarisabilité α_{ijkl}, un tenseur d'ordre 4 de forme similaire au tenseur des modules élastiques. Respectivement, dans une maille cubique et hexagonale

compacte où l'axe c est parallèle à x_3, le tenseur $\boldsymbol{\alpha}$, en notation contractée de Voigt, est de la forme suivante :

$$\alpha^{CFC} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{12} & \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{12} & \alpha_{12} & \alpha_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{44} \end{bmatrix} \quad \alpha^{HC} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{12} & \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{13} & \alpha_{12} & \alpha_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{66} \end{bmatrix} \tag{1.97}$$

Ce tenseur caractérise la manière dont un atome de soluté influence les propriétés élastiques de son voisinage [White & Coghlan, 1977].

1.6.3 Energie d'interaction

Bacon et al. [Bacon et al., 1979] définissent l'énergie d'interaction E^{int} entre une source de déplacement externe u_i^{ext} et une distribution équilibrée de forces ponctuelles $\boldsymbol{F}^{\gamma}$ agissant aux points $\boldsymbol{x} + \boldsymbol{a}^{\gamma}$, représentant le défaut localisé en $\boldsymbol{x}$, comme :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -\sum_{\gamma=1}^{N} F_i^{\gamma} u_i^{ext}(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{a}^{\gamma}) \tag{1.98}$$

Si on fait l'hypothèse que le champ de déplacement externe varie lentement proche du défaut, des développements de Taylor à l'ordre 1 de $u_i^{ext}(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{a}^{\gamma})$ conduisent à [Clouet et al., 2018] :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -u_i(\boldsymbol{x}) \sum_{\gamma=1}^{N} F_i^{\gamma} - u_{i,j}(\boldsymbol{x}) \sum_{\gamma=1}^{N} F_i^{\gamma} a_j^{\gamma} \tag{1.99}$$

Comme dans l'équation 1.85, le terme $\sum_{\gamma=1}^{n} F_j^{\gamma}$ est nul, et puisque $P_{ij} = \sum_{\gamma=1}^{n} F_i^{\gamma} a_j^{\gamma}$, on obtient, en première approximation, pour un défaut localisé au point $\boldsymbol{x}$:

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -P_{ij} \varepsilon_{ij}^{ext}(\boldsymbol{x}) \tag{1.100}$$

Schober [Schober, 1984] a développé cette expression afin de tenir compte de manière explicite du tenseur de polarisabilité α_{ijkl}. L'énergie d'interaction s'écrit alors en première approximation :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -P_{ij}^{0} \varepsilon_{ij}^{ext}(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{2} \alpha_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{ext}(\boldsymbol{x}) \varepsilon_{kl}^{ext}(\boldsymbol{x}) \tag{1.101}$$

Pour un système CFC, le tenseur dipôle élastique est purement sphérique et le premier terme de l'équation 1.101 est ainsi égal $-\frac{1}{3} P_{kk}^{0} \varepsilon_{kk}^{GB}(\boldsymbol{x})$ et correspond à l'effet de taille du modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977] (voir le développement dans l'annexe A menant à l'équation A.13).

L'équation 1.101 permet de calculer l'énergie d'interaction entre un atome de soluté et un joint de grains. Cependant, l'hypothèse de la variation lente du champ de déformation proche du défaut est de moins en moins valable à mesure que le défaut se rapproche du cœur d'un joint de grains. Par rapport au modèle de White & Coghlan (équation 1.77), cette formulation permet de considérer l'élasticité anisotrope, tant qu'on est capable d'évaluer les champs de déformations ε_{ij}^{GB} dans ce contexte. Cette expression suit la même convention que celle utilisée pour présenter le modèle de White et Coghlan, où le soluté ségrège aux énergies négatives.

Considérons un volume V homogène avec en son sein un défaut ponctuel comme un atome de soluté en substitution ou en insertion. L'énergie élastique totale est, en présence d'une déformation externe :[Varvenne & Clouet, 2017, Clouet et al., 2018] :

$$E(\boldsymbol{\varepsilon^{ext}}) = E^{défaut} + V\frac{1}{2}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}^{ext}\varepsilon_{kl}^{ext} - P_{ij}^{0}\varepsilon_{ij}^{ext} - \frac{1}{2}\alpha_{ijkl}\varepsilon_{ij}^{ext}\varepsilon_{kl}^{ext} \tag{1.102}$$

Où $E^{défaut}$ est l'énergie élastique du défaut ponctuel. Les contraintes moyennes sur le volume sont données à partir de l'énergie totale :

$$\langle\sigma_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon^{ext}})\rangle = \frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial\varepsilon_{ij}^{ext}} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{ext} - \frac{1}{V}P_{ij}^{0} - \frac{1}{V}\alpha_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{ext} \tag{1.103}$$

Si aucune déformation externe n'est appliquée ($\boldsymbol{\varepsilon^{ext}} = \mathbf{0}$) le tenseur dipôle élastique permanent P_{ij}^{0} est directement lié au tenseur des contraintes $\langle\sigma_{ij}\rangle$ moyenné sur le volume V [Clouet et al., 2018] :

$$P_{ij}^{0} = -V\langle\sigma_{ij}\rangle \tag{1.104}$$

Notons qu'un atome de soluté dans un volume V traduit en réalité une concentration de soluté. En présence d'une déformation externe, l'équation 1.103 peut être réécrite comme :

$$\langle\sigma_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon^{ext}})\rangle = \left(C_{ijkl} - \frac{1}{V}\alpha_{ijkl}\right)\varepsilon_{kl}^{ext} - \frac{1}{V}P_{ij}^{0} \tag{1.105}$$

On peut alors définir C_{ijkl}^{eff} le tenseur des constantes élastiques effectives du système soluté-matrice de volume V :

$$C_{ijkl}^{eff} = C_{ijkl} - \frac{1}{V}\alpha_{ijkl} \tag{1.106}$$

Enfin, en isolant $\boldsymbol{\alpha}$ de l'équation 1.106, on obtient :

$$\alpha_{ijkl} = V\left(C_{ijkl} - C_{ijkl}^{eff}\right) \tag{1.107}$$

Ainsi, le tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$ est représentatif de la variation des constantes élastiques en fonction de la concentration de soluté (donnée par le volume V qui contient 1 atome de soluté).

1.7 Statique moléculaire

1.7.1 Définition

La statique moléculaire est une méthode de simulation atomistique permettant de trouver la configuration atomique d'un système ayant le minimum d'énergie. Contrairement à la dynamique moléculaire, elle néglige la vitesse des atomes, le système est donc considéré comme étant à 0K. À la différence des méthodes dites *ab-initio*, la statique moléculaire se base sur des potentiels interatomiques analytique ou semi-empiriques, faisant le lien entre l'énergie potentielle d'un système et la position des atomes (voir section 1.7.3 pour plus de détails) [Weinberger & Tucker, 2016, Guénolé, 2012]. Les forces $\boldsymbol{f}^i$ agissant sur chaque atome i sont obtenues en calculant le gradient de l'énergie potentielle ϕ du système :

$$\boldsymbol{f}^i = -\nabla_{\boldsymbol{x}^i}\phi \tag{1.108}$$

Où $\boldsymbol{x}^i$ signifie que l'opération gradient est effectuée par rapport à la position de l'atome i. Le vecteur force total $\boldsymbol{f^t}$ est défini comme l'opposé du gradient de l'énergie potentielle totale, par rapport à la position $\mathfrak{R} = \{\boldsymbol{x}^i\}$ de tous les atomes.

$$\boldsymbol{f}^t = -\nabla_{\mathfrak{R}}\phi \tag{1.109}$$

L'état d'équilibre du système est atteint lorsque les forces agissant sur chaque atome sont nulles, donc lorsque $\boldsymbol{f}^i = 0$. En pratique, un critère est défini en deçà duquel le système est considéré comme étant à l'équilibre. Le système trouve donc sa configuration de plus faible énergie par l'optimisation de la position des atomes, en cherchant le jeu de coordonnées d'atomes qui abaisse les forces sous le critère considéré. Cette recherche est faite numériquement en utilisant des algorithmes de minimisation. Au démarrage d'une simulation de statique moléculaire, le code calcul une surface d'énergie potentielle (voir figure 1.14) en se basant sur les données des potentiels interatomiques. Cette surface d'énergie potentielle décrit l'énergie du système en fonction de la position des atomes.

Dans cette thèse, deux algorithmes de minimisation sont utilisés : les gradients conjugués et le *fast inertial relaxation engine* (FIRE) qui seront explicités dans la section 1.7.2. Les simulations atomistiques sont réalisées avec le code de calcul LAMMPS [Thompson et al., 2022], et les résultats sont visualisés et analysés avec le logiciel Ovito [Stukowski, 2010].

1.7.2 Algorithmes

Deux principales classes d'algorithmes existent pour déterminer la configuration d'énergie minimale :

- Les algorithmes de recherche linéaire, auxquels la méthode du point de col et des gradients conjugués appartiennent. Cette dernière est plus rapide, pour une configuration d'énergie minimum identique [Harden & Lehoucq, 2008]. Ces méthodes déplacent les atomes de

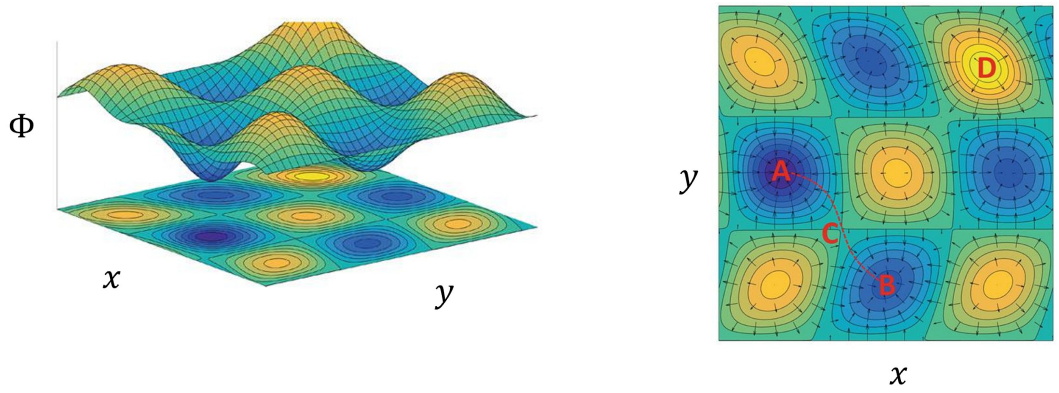


FIGURE 1.14 – Surface d'énergie potentielle ainsi que sa projection. Les points A et B correspondent à des minima globaux et locaux respectivement, C à un état transitoire et D à un maxima global. D'après : [Weinberger & Tucker, 2016].

manière itérative dans une direction, de telle manière que les positions des atomes dans le système $\mathfrak{R}_k$ à l'itération k sont :

$$\mathfrak{R}_{k+1} = \mathfrak{R}_k + \alpha_k \boldsymbol{d}_k \tag{1.110}$$

Où α_k est la taille du pas, et $\boldsymbol{d}_k$ la direction de recherche.

- Les algorithmes dits de "dynamiques amorties" ou "dynamiques interrompues", tels que *quickmin* [Sheppard et al., 2008], ou encore FIRE (*Fast Inertial Relaxation Engin*) décrit dans [Bitzek et al., 2006] et amélioré dans [Guénolé et al., 2020] .

Méthode du point de col (*Steepest descent)*

La méthode du point de col est l'algorithme le plus simple utilisé en statique moléculaire. La direction $\boldsymbol{d}_k$ est égale à l'opposé du gradient de la fonction objectif, qui est égale à la surface d'énergie potentielle $\phi(\mathfrak{R})$, donc à la direction de la force $\boldsymbol{f}^t$, pour un système à volume et nombre d'atomes constant. Chaque itération déplace les atomes selon la direction considérée, jusqu'à ce qu'un minimum de la fonction objectif soit atteint. Une nouvelle direction de recherche, orthogonale à la précédente, est considérée si le critère n'est pas atteint. Cette méthode est robuste, car elle ne dépend que du gradient de la fonction objectif, mais la convergence autour des minimaux peut être difficile.

Gradients conjugués

La méthode des gradients conjugués permet de gagner en rapidité de convergence en déterminant à chaque itération une direction de recherche optimale, basée sur les résultats de l'itération précédente. À chaque itération, la nouvelle direction de recherche est :

$$\boldsymbol{d}_{k+1} = \begin{cases} -\nabla_{\mathfrak{R}}\phi_0 & \text{à k=0 (1ère itération)} \\ -\nabla_{\mathfrak{R}}\phi_{k+1} + \beta_{k+1}\boldsymbol{d}_k & \text{à k>0} \end{cases} \tag{1.111}$$

Où β est un paramètre qui se base sur les connaissances de l'itération précédente. Si $\beta = 0$, l'algorithme se comporte de manière équivalente à la méthode du point de col. Ce paramètre β peut être formulé de différente manière. Dans LAMMPS, la formulation de Polak et Ribière est utilisée [Polak & Ribiere, 1969], considérée comme étant la plus efficace pour trouver la configuration d'énergie minimale de la plupart des problèmes de statique moléculaire.

Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE)

FIRE est un algorithme de dynamique interrompue, qui se base sur la dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire repose sur l'intégration des équations de Newton, où les forces sont issues de l'énergie potentielle (équation 1.108) [Weinberger & Tucker, 2016]. En dynamique moléculaire, les positions atomiques évoluent selon :

$$m^i \ddot{\boldsymbol{x}}^i = \boldsymbol{f}^i \tag{1.112}$$

Où m^i est la masse de l'atome i, et $\ddot{\boldsymbol{x}}_i$ est l'accélération, la dérivée seconde de la position en fonction du temps. Pour résoudre les équations de Newton, plusieurs intégrateurs temporels peuvent être utilisés, comme l'algorithme du Verlet [Ruth, 1983]. Par défaut, FIRE utilise la méthode d'Euler semi-implicite, mais fonctionne aussi de manière satisfaisante avec d'autres méthodes, comme celle du Verlet ou celle saute-mouton (*leapfrog*). Il s'agit de méthodes symplectiques, plus robuste envers les variations de pas de temps inhérents à FIRE. En tant qu'algorithme de dynamique interrompue FIRE force périodiquement les vitesses des atomes à retomber à zéro. Plus précisément, FIRE utilise la dynamique moléculaire pour calculer l'accélération de chaque atome, en s'assurant que l'énergie potentielle n'est que décroissante sur la surface d'énergie potentielle (mentionnée dans la section 1.7.1). Pour ce faire, l'algorithme calcule la puissance du système $P(t) = \boldsymbol{f}^{\boldsymbol{t}}(\boldsymbol{x}(t)) \cdot \boldsymbol{v}(t)$ et le fige lorsqu'elle est négative. Contrairement aux minimisation par gradient conjugués, la température du système durant la minimisation par FIRE n'est pas nulle, mais oscille entre zero et quelques kelvin. Cet algorithme est cependant toujours considéré comme appartenant à la famille des simulations de statique moléculaire, avec un système final à 0K. L'algorithme détaillé de FIRE et du schéma d'intégration peuvent être retrouvés dans [Guénolé et al., 2020].

Différences entres algorithmes

Comme montré dans [Guénolé et al., 2020], l'algorithme des gradients conjugués est généralement rapide, mais n'atteint pas toujours le critère de force demandé. En effet, il peut arriver que l'algorithme ne trouve plus de direction de minimisation, traduit par le message d'erreur suivant sur LAMMPS : "*linesearch alpha is zero*", faisant référence au terme $\alpha_k \boldsymbol{d}_k$ de l'équation 1.110. L'algorithme FIRE quant à lui, parviendra dans la plupart des cas à atteindre le critère en force demandé, bien que cela puisse demander un plus grand nombre d'itérations. Également, tel qu'implémenter dans LAMMPS, on ne peut pas coupler FIRE avec un changement de la taille de la boîte en cours de minimisation, afin par exemple de relaxer les contraintes résiduelles. Toutefois, cette limitation peut être facilement contournée en réalisant une boucle qui alterne l'utilisation de FIRE et des gradients conjugués.

1.7.3 Potentiels interatomiques

En statique et dynamique moléculaires, les potentiels interatomiques sont un élément primordial, car ils déterminent le comportement du matériau simulé [Weinberger & Tucker, 2016]. Il en existe de plusieurs types, présentant différentes formulations, pour diverses applications, et peuvent être construits via différents moyens : les potentiels interatomiques semi-empiriques se basent sur des données expérimentales ou *ab-initio*, d'autres sont issus des données via des méthodes de *machine-learning* [Deringer et al., 2019]. Les potentiels font le lien entre l'énergie potentielle du système et la position des atomes.

Potentiels de paires

Les potentiels de paires, incluant les potentiels de Lenard-Jones [Jones, 1924], de Morse [Morse, 1929] ou de Coulomb [MacKerell et al., 1998], décrivent de manière très simple l'interaction entre deux atomes. Selon cette formulation, l'énergie potentielle totale $\phi(\mathfrak{R})$ ne dépend que de la position des atomes et s'exprime comme :

$$\phi(\mathfrak{R}) = \sum_{i \neq j}^{N} \phi^{AB}(r^{ij}) \tag{1.113}$$

Où $r^{ij} = \mid \boldsymbol{x}^j - \boldsymbol{x}^i \mid$, $\phi^{AB}(r^{ij})$ symbolise l'énergie potentielle de paire entre les atomes i et j, et A et B désignent les types d'éléments des atomes i et j. Cette expression, comme celles qui suivront dans cette sous-section, peut être formalisée avec un terme $\frac{1}{2}$ devant la somme. Ce terme supplémentaire tient compte de la symétrie des interactions, c'est à dire que l'interaction entre l'atome i et j est la même que l'interaction entre l'atome j et i, et permet de ne pas tenir compte deux fois de la même interaction. Numériquement, ces potentiels sont très peu coûteux, permettant une intégration simple et une grande vitesse de calcul. Mais, cette simplicité s'accompagne de nombreuses limitations. Dans les cristaux cubiques,

ces potentiels ne peuvent pas représenter les trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12}, C_{44} [Ziegenhain et al., 2009], car ils ne peuvent pas correctement décrire les interactions entre plusieurs corps. Ces potentiels décrivent la pression de Cauchy [Eberhart & Jones, 2012] $C^p = C_{12} - C_{44} =$ comme étant nulle, et le coefficient de Poisson est exactement $\frac{1}{4}$. Les potentiels de paires sont donc insuffisants pour décrire des matériaux réels à l'état solide, mais peuvent être tout à fait adaptés pour étudier des liquides ou des gaz.

Embedded Atom Method (EAM)

Pour pallier les limitations des potentiels de paires, d'autres types de potentiels sont utilisés, appelés "Méthode de l'atome intégré" (*Embedded Atom Method*) et couramment abrégé "EAM" [Daw & Baskes, 1984]. Contrairement aux potentiels de paires, ils tiennent compte de l'ensemble des atomes voisins, et non plus simplement des liaisons entre deux d'entre eux. Ils sont formalisés de cette façon :

$$\phi(\mathfrak{R}) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \phi^{AB}(r^{ij}) + \sum_{i}^{N} F^i\left(\rho^B\right) \tag{1.114}$$

Où $\phi^{AB}(r^{ij})$ est un potentiel de pair fonction de la distance (r^{ij}) entre les atomes i et j, décrivant l'interaction entre deux atomes comme précédemment. ρ^B est la contribution à la densité de charge électronique de l'atome j de type B, à la position de l'atome i, et est notée :

$$\rho^B = \sum_{j\neq i}^{N} f(r^{ij}) \tag{1.115}$$

F^i est une fonction d'immersion, représentant l'énergie nécessaire pour immerger l'atome i de type A dans le nuage électronique. La contribution d'un atome à la densité de charge électronique ne dépend donc que d'un type de voisin. En d'autres termes, pour chaque atome de type B entourant un atome de type A, la même contribution à la densité de charge est utilisée.

Un potentiel EAM est capable de gérer les interactions entre plusieurs corps grâce à sa fonction d'immersion $F^i(\rho)$ [Weinberger & Tucker, 2016]. Ces potentiels restent toutefois relativement efficients numériquement, tout en éliminant les problématiques de fonctions de paires présentées précédemment. Des légères variations existent entre les potentiels EAM, en fonction du type de système décrit, notamment dans la formulation du potentiel. Pour un système mono-élément, uniquement les interactions entre atomes de même espèce sont décrites. Pour un alliage, donc un système multi-élément, les interactions entre atomes de même espèce et entre les différentes espèces seront décrites. Ces types de potentiels sont donc un peu plus complexes que pour un système mono-élément.

La formulation des potentiels EAM établi par Finnis et Sinclair en 1984 [Finnis & Sinclair, 1984] modifie le terme de l'énergie d'immersion, où ρ^B devient ρ^{AB}, et est alors dépendant des espèces A et B. ρ est donc ici la densité de charge contribuée par l'atome j de l'élément B

au site de l'atome i de l'élément A. Cette formulation est très proche de celle de l'EAM, à la différence que ρ est une fonction des éléments des atomes i et j qui peuvent donc contribuer différemment à la densité de charge totale.

$$\phi(\mathfrak{R}) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\phi^{AB}(r^{ij}) + \sum_{i}^{N}F^{i}\left(\rho^{AB}\right) \tag{1.116}$$

Modified Embedded Atom Method (MEAM)

Tous les potentiels EAM fonctionnent très bien pour les métaux dont les liaisons interatomiques ne sont pas directionnelles, comme dans les CFC ou les HC, mais fonctionnent moins bien en présence de liaisons directionnelles. Or, les cristaux BCC possèdent de telles liaisons [Gröger & Vitek, 2009]. Une formulation étendue des potentiels EAM a donc été développée pour inclure ces liaisons covalentes, appelée MEAM pour *Modified EAM* [Baskes, 1992]. La formulation d'un potentiel MEAM diffère de celle d'un potentiel EAM par l'introduction d'une fonction d'écrantage à plusieurs corps (*multibody screening function*) S^{ij}. Cette fonction permet de prendre en compte les atomes présents entre la liaison de deux atomes, et donc l'effet des atomes voisins sur leur interaction. La formulation mathématique du potentiel MEAM est la suivante :

$$\phi(\mathfrak{R}) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}S^{ij}\phi^{AB}(r^{ij}) + \sum_{i}^{N}F^{i}\left(\rho^{B}\right) \tag{1.117}$$

Une simulation de statique moléculaire effectuée avec une fonction MEAM sera plus coûteuse en temps et ressources qu'une simulation équivalente réalisée avec un potentiel EAM, en raison de la fonction de d'écrantage ajoutée. Une simulation avec un potentiel MEAM nécessite cinq à dix fois plus de ressources qu'une simulation avec un potentiel EAM.

1.7.4 Evaluation des champs élastiques

Les validations des transferts entre les méthodes discrètes et continues impliquent la détermination des champs élastiques par atomistique. Les champs de contraintes sont évalués via LAMMPS, en utilisant le formalisme des contraintes de viriel, et les champs de déformations élastiques seront évalués via l'algorithme de calcul des déformations élastiques présent sur Ovito [Stukowski & Arsenlis, 2012].

Champs de contraintes : contraintes de viriel

Dans les modèles atomistiques, les champs de contraintes sont calculés en utilisant les contraintes de viriel, qui fournissent un tenseur des contraintes par atome [Heyes, 1994, Lee & Basaran, 2013]. Les contraintes de viriel se basent sur le théorème du viriel de Clausius

et Maxwell en 1870 [Clausius, 1870, Maxwell, 1870, Subramaniyan & Sun, 2008], qui décrit les relations s'appliquant à un système contenant plusieurs corps en interaction. Le théorème du viriel relie la moyenne temporelle de l'énergie cinétique totale d'un système stable à particules discrètes, avec la moyenne temporelle de l'énergie potentielle. Il se formalise de la manière suivante :

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2} m^k \langle \boldsymbol{v^k}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \langle \boldsymbol{r^k} \cdot \boldsymbol{f^k} \rangle \tag{1.118}$$

Les symboles $\langle\rangle$ représentent les moyennes temporelles des grandeurs considérées. Le terme de gauche de l'équation 1.118 est l'énergie cinétique totale des N particules, $\boldsymbol{f^k}$ représente la force exercée sur la particule k à la position $\boldsymbol{r^k}$ ayant une vitesse $\boldsymbol{v^k}$.

Dans le cadre des simulations atomistiques, le tenseur des contraintes pour un atome i peut être calculé en utilisant les contraintes de viriel. Les contraintes de viriel comprennent deux contributions : une contribution cinétique liée à la vélocité des atomes, et une contribution liée aux forces interatomiques. Le tenseur des contraintes de viriel est obtenu selon la relation suivante, basée sur le théorème du viriel, pour laquelle les indices a et b peuvent prendre les directions de l'espace x_1, x_2 ou x_3 :

$$\begin{aligned} \sigma_{ab} = -mv_a v_b - \Bigg[& \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} \left(r_a^1 f_b^1 + r_a^2 f_b^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} \left(r_a^1 f_b^1 + r_a^2 f_b^2 \right) + \\ & \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} \left(r_a^1 f_b^1 + r_a^2 f_b^2 + r_a^3 f_b^3 \right) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} \left(r_a^1 f_b^1 + r_a^2 f_b^2 + r_a^3 f_b^3 + r_a^4 f_b^4 \right) + \\ & \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} \left(r_a^1 f_b^1 + r_a^2 f_b^2 + r_a^3 f_b^3 + r_a^4 f_b^4 \right) + \sum_{n=1}^{N_f} r_a^i f_b^i \Bigg] \end{aligned} \tag{1.119}$$

L'équation 1.119 peut se décomposer comme la somme de deux termes :

- La contribution de l'énergie cinétique pour un atome i : $-mv_a v_b$, où m est la masse de l'atome, v_a et v_b sont les vélocités associées à l'agitation thermique.
- La contribution de l'énergie potentielle, due aux interactions intra et intermoléculaires. $\boldsymbol{r}$ est la position d'un atome et $\boldsymbol{f}$ les forces résultantes de l'interaction entre deux atomes. Les différentes composantes portées par les sommations sur N_p, N_b, N_a, N_d, N_i et N_f désignent :
  - N_p : Une somme sur les N_p atomes voisins de l'atome i considéré, $\boldsymbol{r^1}$ et $\boldsymbol{r^2}$ étant les positions des deux atomes de l'interaction par paire et $\boldsymbol{f^1}$ et $\boldsymbol{f^2}$ les forces exercées sur les deux atomes résultants de l'interaction.
  - N_b : Une somme sur les N_b liaisons que incluant l'atome i.
  - N_a : un terme incluant les effets d'angle, dans lequel chaque liaison implique la considération de 3 atomes.

- N_d et N_i sont des termes d'interaction entre deux plans, impliquant chacun 4 atomes.
- N_f est un terme pour certaines forces appliquées par le solveur qui imposent des contraintes internes aux atomes.

Le tenseur des contraintes de viriel n'est pas nécessairement un tenseur symétrique, mais sa forme symétrisée sera utilisée tout au long de cette thèse pour pouvoir être comparée avec le tenseur des contraintes de Cauchy.

Dans la littérature, la question de la pertinence de l'utilisation des contraintes de viriel pour décrire l'état de contrainte d'un système a fait débat. En 2002, a été remise en question la validité des contraintes de viriel quant à leur capacité de fournir une mesure valide des contraintes mécaniques [Zhou, 2002, Zhou, 2003]. Il a été affirmé que seul le terme relatif aux interactions entre les atomes, le second terme de l'équation 1.119, était valide pour décrire correctement les contraintes mécaniques, et que des différences dans l'état de contraintes peut apparaître lors de simulations hors équilibre. Ces affirmations seront par la suite contredites, par exemple par Van Dommelen dans un article non publié [van Dommelen, 2004], ou Subramaniyan [Subramaniyan & Sun, 2008], mais certains chercheurs (comme [Tschopp, 2007]) ont développé leur définition des contraintes de viriel, sans le premier terme. Dans tous les cas, lors d'une simulation sans température, les effets de vitesse des atomes ne sont pas pris en compte, la contribution de l'énergie cinétique est donc nulle et seule celle des interactions entre atomes est ici considérée. De plus, l'expression complète telle que décrite dans l'équation 1.119 a été implémentée par défaut dans LAMMPS [Thompson et al., 2009]. Étant donné que l'on se place uniquement dans le cadre de la statique moléculaire pour trouver l'équilibre de systèmes, nous nous situons en dehors de ce débat, et nous pouvons donc utiliser les contraintes de viriel pour évaluer les contraintes mécaniques des systèmes.

Champs de déformations

Les champs de déformations d'un système atomistique peuvent être évalués en utilisant l'algorithme "*elastic strain calculation*" présent dans OVITO [Stukowski & Arsenlis, 2012]. Cet algorithme permet d'obtenir le tenseur de déformation symétrique de Euler-Almansi. À l'aide des positions atomiques, il calcule la différence entre la position des atomes et leur position dans une maille type parfaite (CFC, CC, etc.). Il est important de noter que lorsque la configuration atomique est trop éloignée d'une configuration de référence, les champs de déformations ne peuvent pas être calculés et sont définis comme nuls. Il n'est donc pas possible, via cette méthode, d'obtenir les champs de déformation dans les cœurs de défauts. Il est cependant possible d'obtenir ces champs dans les cœurs en utilisant une configuration de référence *au plus proche* , comme lors de l'estimation du tenseur de Nye [Nye, 1953, Kröner, 1959] présentée dans [Kharouji et al., 2024].

1.8 Les alliages de Magnésium

Le magnésium est un matériau abondant et d'une grande pureté à l'état naturel. Également, c'est un métal très léger, avec une densité de 1,738 kg/L, ce qui correspond à 25% de celle d'un acier et 66% de celle d'un aluminium. Ces caractéristiques en font un matériau prometteur pour de nombreuses applications industrielles, notamment dans un contexte d'allègement des structures.

1.8.1 Structure cristallographique

La structure cristallographique du Magnésium est Hexagonale Compacte (HC). Ses angles α et β sont égaux à 90°, et l'angle γ est égal à 120° (voir figure 1.15) [Warrington, 1975, Tromans, 2011, Amouzou, 2015]. Contrairement aux systèmes Cubique à Face Centrées (CFC), les systèmes HC comme le Magnésium possèdent deux longueurs caractéristiques de leur structure, deux paramètres de mailles, a et c. Dans le Magnésium, à 27 °C, la longueur a est environ égale à 3,2 Å et c est environ égale à 5,2 Å. Le rapport c/a est d'environ 1,623, proche de la compacité idéale d'une structure HC égale à $\sqrt{8/3} = 1.633$. Les matériaux HC possèdent trois principales familles de plans atomiques :

- Basaux, appelés également plans $\langle a \rangle$, représentés en rouge sur la figure 1.15.
- Prismatiques, appelés également plans $\langle c \rangle$, représentés en vert sur la figure 1.15.
- Pyramidaux, appelés également plans $\langle c + a \rangle$, représentés en jaune sur la figure 1.15.

Contrairement aux systèmes CFC qui utilisent 3 indices pour décrire les directions et les plans ($[u\,v\,w]$ et $[h\,k\,l]$ respectivement), il est courant d'en utiliser 4 ($\langle u\,v\,t\,w \rangle$ et $\{h\,k\,i\,l\}$ respectivement avec $t = -(u + v)$ et $i = -(h + k)$) dans les systèmes hexagonaux, qui suivent les vecteurs unitaires constitutifs de la base $\{a_1, a_2, a_3, c\}$ (cf. figure 1.15). L'annexe C indique la manière de passer d'un système d'indice à l'autre. Le magnésium est un matériau transverse isotrope, ce qui signifie que ses propriétés élastiques sont isotropes dans le plan de base. En d'autres termes, ses propriétés élastiques présentent une symétrie par rotation autour de l'axe $\langle c \rangle$.

1.8.2 Mécanismes de plasticité dans le magnésium

Dans le magnésium, le plan d'empilement compact est $(0\,0\,0\,1)$ et les directions compactes sont selon $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [Nie et al., 2020]. La déformation plastique dans le magnésium résulte de deux mécanismes : le glissement des dislocations et le maclage, tous les deux selon des plans et des directions spécifiques. Les trois principales familles de systèmes de glissements des dislocations sont :

- Le glissement basal $\langle a \rangle$: $(0\,0\,0\,1)$ $\langle 1\,\bar{2}\,1\,0 \rangle$, qui est le mécanisme de déformation principal du magnésium, activé à très basses contraintes et à température ambiante.

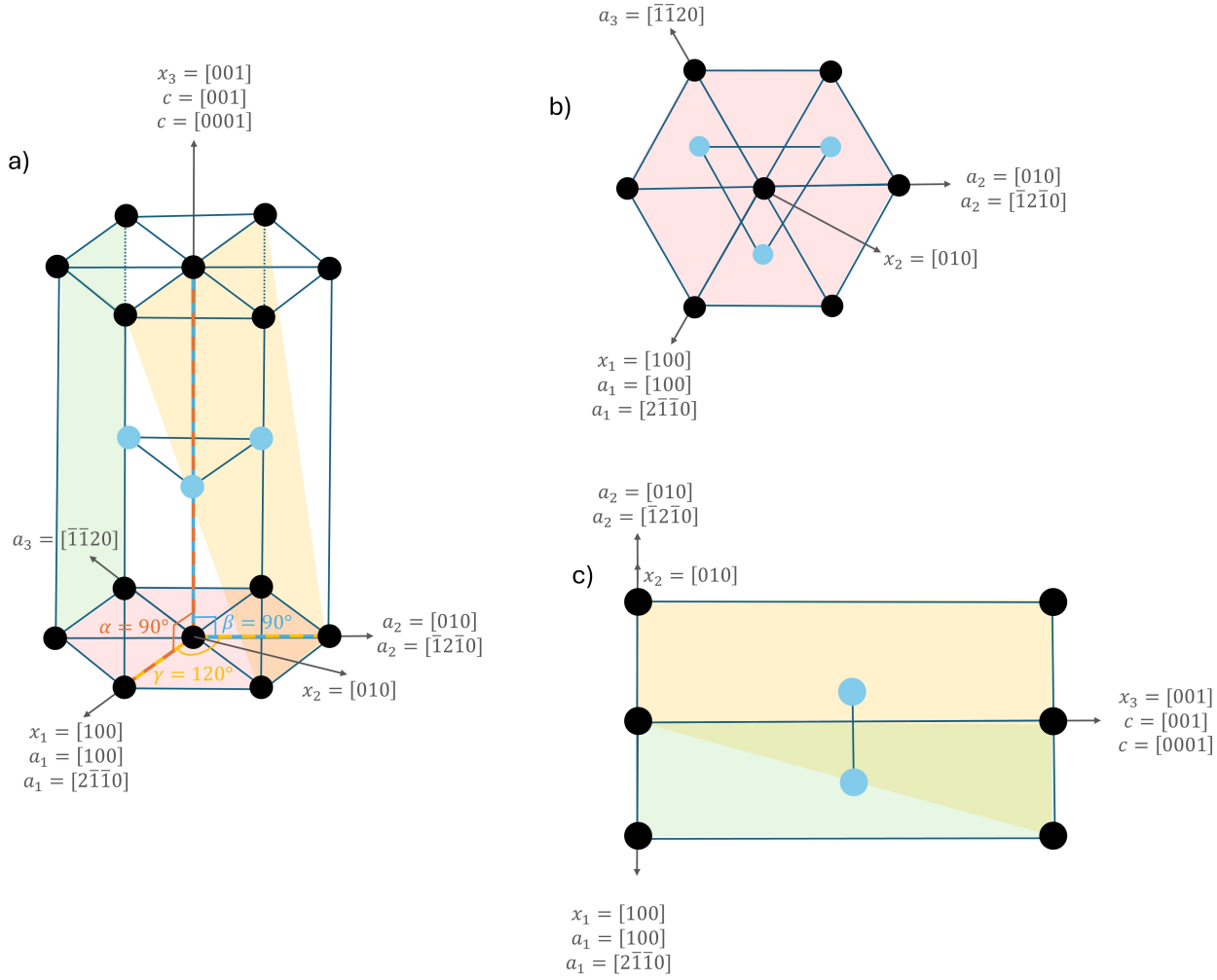


FIGURE 1.15 – Vue isométrique (a), projetée selon l'axe c (b), et projetée selon l'axe a_3 (c) d'une structure hexagonale compacte. Un plan basal est colorié en rouge, un plan prismatique est colorié en vert, et un plan pyramidal est colorié en jaune. D'après [Niewczas, 2010].

- Le glissement prismatique $\langle a \rangle$: $(1\,0\,\bar{1}\,0)$ $\langle \bar{1}\,2\,\bar{1}\,0 \rangle$.
- Le glissement pyramidal II $\langle c+a \rangle$: $(2\,\bar{1}\,\bar{1}\,2)$ $\langle 2\,\bar{1}\,\bar{1}\,3 \rangle$.

Les glissements pyramidal et prismatique peuvent être activés à température ambiante, mais pour des contraintes bien plus élevées que le glissement basal. Le glissement $\langle a \rangle$ seul ne permet toutefois pas d'accommoder une déformation plastique arbitraire. Ainsi, la déformation plastique finit par être accommodée par du glissement $\langle c+a \rangle$ et/ou par du maclage [Yoo & Lee, 1991]. Le maclage mécanique est un mécanisme de déformation qui consiste en un cisaillement donné de la maille cristalline. Ce cisaillement entraîne la formation d'une région appelée macle (région maclée). La valeur du cisaillement est telle que l'orientation cristallographique de la macle est en relation miroir avec celle du cristal parent par rapport à un plan appelé plan de macles [Christian & Mahajan, 1995, Amouzou, 2015, Mackain, 2017]. Le maclage peut provoquer une extension ou une contraction de la maille suivant l'axe c, appelées, respectivement, macles d'extension et macles de contraction. Les principales familles de systèmes de maclage dans le Mg sont :

- Les macles d'extension : $(1\,0\,\bar{1}\,2)$ $\langle \bar{1}\,0\,1\,1 \rangle$.
- Les macles de contraction : $(1\,0\,\bar{1}\,1)$ $\langle 1\,0\,\bar{1}\,2 \rangle$.

La cission résolue (*resolved shear stress (RSS)*) est la projection du tenseur des contraintes σ_{ij} sur un plan spécifique et une direction spécifique dans ce plan. Elle est dénotée τ et s'exprime comme :

$$\tau = \sigma_{ij} m_i n_j \tag{1.120}$$

Où $\boldsymbol{m}$ est le vecteur unitaire de glissement, et $\boldsymbol{n}$ la normale unitaire au plan de glissement. Dans le cas d'un chargement uniaxial, le "Facteur de Schmid" correspond au rapport entre τ et la contrainte appliquée. La cission nécessaire à l'activation d'un système de glissement est appelée la cission critique résolue *(critical resolved shear stress (CRSS))*. La figure 1.16 présente l'évolution de la cission critique résolue d'un monocristal de Mg pur en fonction de la température pour différents systèmes de glissement et de maclage. On observe bien que le glissement basal est celui dont la cission critique résolue est la plus faible à basse température, et n'évolue que très peu lorsque celle-ci augmente. Les glissements pyramidaux et prismatiques opèrent à *CRSS* bien plus élevée à basse température. Le magnésium est donc un matériau à forte anisotropie plastique.

1.8.3 Problématique de mise en forme à froid

Comme énoncé précédemment, le magnésium est très anisotrope plastiquement. A partir du seul glissement basal, composé d'au plus de deux systèmes indépendants et qui est de loin le système le plus facile à température ambiante, le critère de Taylor [Taylor, 1938], affirmant qu'il est nécessaire d'avoir au moins cinq systèmes indépendants pour qu'un grain dans un polycristal puisse accommoder une déformation arbitraire, ne peut pas être respecté. Les glissements suivant la direction $\langle a \rangle$ ne peuvent notamment pas accommoder

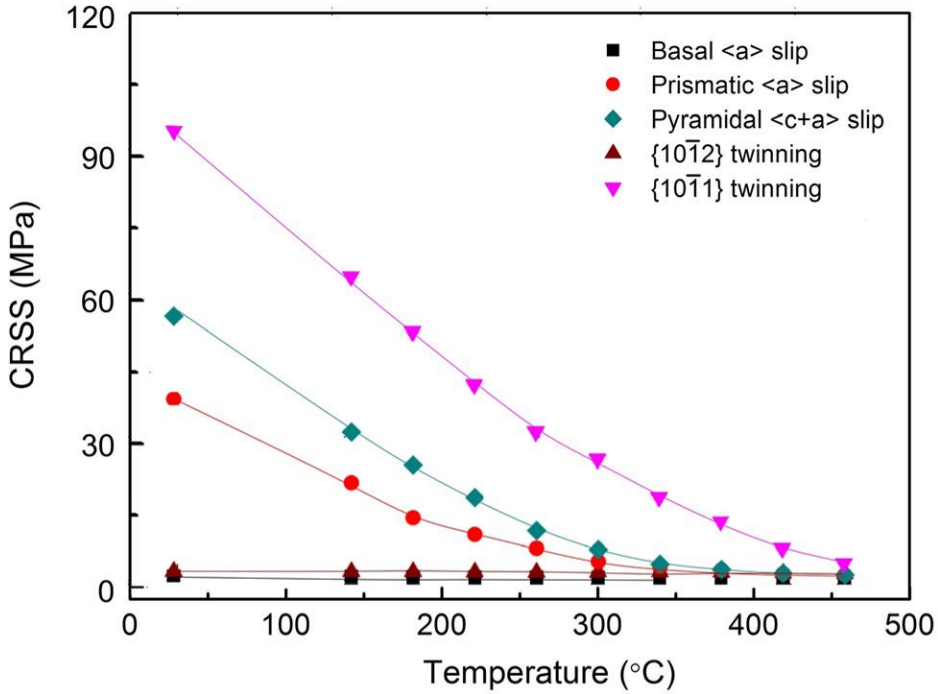


FIGURE 1.16 – Évolution de la cission critique résolue (*CRSS*) pour différents modes de plasticité et pour différentes températures d'un monocristal de Mg pur. D'après : [Nie et al., 2020]

.

de déformation selon la direction $\langle c \rangle$ [Agnew & Duygulu, 2005, Sandlöbes et al., 2017]. Lorsque le magnésium est chauffé, de nouveaux systèmes de glissements non-basaux s'activent [Reed-Hill & Robertson, 1957, Flynn et al., 1960, Quimby et al., 1962], rendant l'accommodation d'une déformation arbitraire bien plus simple [Nastran & Kuzman, 2001]. L'activation de ces systèmes supplémentaires n'a été observée qu'à haute température ($>$ 180 °C), conférant au magnésium une très bonne ductilité à ces températures. Cependant, le magnésium possède une grande affinité avec l'oxygène, et donc une grande tendance à l'oxydation qui est favorisée avec l'augmentation de la température. Également, les procédés tels que l'extrusion, le laminage ou le forgeage doivent être effectués à haute température, entre 300 °C et 500 °C, ce qui rend la production du magnésium plus difficile et coûteuse, et bien moins compétitive que la production d'aluminium pour des applications industrielles à grande échelle. Son formage à froid est donc souhaitable pour s'affranchir de toutes ces contraintes, mais le critère de Taylor n'étant pas respecté à basse température, une partie de la déformation est accommodée élastiquement. Cette accommodation élastique est à l'origine de contraintes internes élevées, rendant le magnésium cassant et entravant sa formabilité à froid [Yoo, 1981, Chino et al., 2008b, Chino et al., 2008a, Wu & Curtin, 2015]. Le maclage aide également à accommoder la déformation selon l'axe $\langle c \rangle$ et à se rapprocher du critère de Taylor à basse température. Cependant, comme le cisaillement induit par le maclage est fixe, la quantité de déformation que le maclage peut accommoder est directement proportionnelle à la fraction volumique de cristal maclé. Il y a donc seulement une quantité de déformation finie pouvant être accommodée par maclage.

Une solution pour améliorer la formabilité à froid du magnésium est de l'enrichir avec des éléments d'alliage. Couling [Couling et al., 1959] fut l'un des premiers à observer que les éléments d'alliage peuvent améliorer les propriétés du magnésium. Par exemple :

- L'ajout de zinc et d'un peu de zirconium permet un raffinement de la taille des grains [Bohlen et al., 2007, Czerwinski, 2008].
- L'ajout de lithium diminue le rapport c/a de la structure HC et améliore ainsi la formabilité du magnésium [Bohlen et al., 2007, Haferkamp et al., 2000].
- L'ajout de cérium, de manganèse, de zinc, ou de terres rares comme l'yttrium améliore significativement les propriétés de formabilité du magnésium en abaissant les cissions critiques des systèmes de glissement non-basaux [Chino et al., 2008a, Czerwinski, 2008, Hantzsche et al., 2010, Al-Samman & Li, 2011, Sandlöbes et al., 2011, Basu & Al-Samman, 2014].

Les éléments d'alliage peuvent ainsi améliorer la ductilité du magnésium, notamment en permettant l'activation de systèmes de glissement non-basaux à basse température [Sandlöbes et al., 2017]. Toutefois, une fois mélangés au magnésium, ces éléments d'addition migrent souvent vers les joints de grains. Cette migration modifie les propriétés mécaniques du système [Pérez-Prado & Ruano, 2002, Barnett et al., 2004, Raabe et al., 2014]. Il est donc fondamental de comprendre les mécanismes et les effets de la ségrégation de ces éléments d'addition vers les joints de grains.

1.9 Études récentes de la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains.

A la fois la modélisation continue [Cai et al., 2014, Dingreville & Berbenni, 2016, Santos-Güemes et al., 2024] et la modélisation discrète [Pei et al., 2023, Wagih & Schuh, 2023, Mouhib et al., 2024, Xie et al., 2025, Ganguly et al., 2025, Nenninger & Sansoz, 2025] à l'échelle atomique ont connu des développements récents qui ont permis d'améliorer la compréhension du phénomène de ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains. Dans cette sous-section, des exemples de tels développements, basés sur des méthodes continues et discrètes, sont explicités.

Du point de vue continu, beaucoup d'études continuent de modéliser les atomes de soluté comme des inclusions sphériques d'Eshelby (voir section 1.2) ayant des *eigenstrain* purement dilatationnelles et qui sont incluses dans un milieu élastique isotrope [Cai et al., 2014, Dingreville & Berbenni, 2016]. Sous ces hypothèses, Cai et al. [Cai et al., 2014] ont dérivé, pour un milieu fini avec surfaces libres, les équations d'une distribution équilibrée de solutés ayant une dilatation positive et qui ne se chevauchent pas. Ils ont mis en évidence la nécessité de considérer les contraintes images liées aux surfaces libres ainsi que celle de ne pas considérer les contraintes internes de compression à l'intérieur des inclusions. En effet, ces contraintes internes ne sont pas perçues par les autres solutés étant donné la condition de non-chevauchement. D'un autre côté, les contraintes images, qui correspondent à des contraintes hydrostatiques de traction, favorisent elles l'introduction de nouveaux solutés dans le matériau. La conclusion que les contraintes internes à l'intérieur des inclusions ne doivent pas être prises en compte, au contraire des contraintes images, dans le calcul d'une distribution équilibrée de solutés reste valable pour des *eigenstrain* avec des composantes déviatoriques et si le milieu est anisotrope [Cai et al., 2014].

Sur la base des travaux de Cai et al. [Cai et al., 2014], Dingreville et Berbenni [Dingreville & Berbenni, 2016] ont calculé les distributions équilibrées de solutés d'hydrogène à des joints de grains de flexion symétriques autour de l'axe [001] modélisés par le *DSUM* (*Disclination Structural Unit model*, voir le chapitre 3). Ainsi, dans cette étude, les atomes de soluté sont toujours modélisés comme des inclusions sphériques ayant une *eigenstrain* purement dilatationnelle et qui sont incluses dans un milieu élastique isotrope. En revanche, l'utilisation du *DSUM* permet de modéliser aussi bien les joints de faible ($< 15°$) que de fort angle de désorientation ($> 15°$), permettant ainsi de s'affranchir de la limitation aux faible angle d'une modélisation par des murs de dislocations comme celle utilisée dans le modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977] (voir sections 1.4.4 et 1.5.3 "Modèle de White & Coghlan)".

Toujours dans une approche continue, Santos-Güemes et al. [Santos-Güemes et al., 2024] ont proposé de calculer l'énergie d'interaction élastique *exacte* entre défauts à l'aide d'un algorithme *FFT*. Ces énergies d'interaction ont été obtenues, pour chaque défaut, par intégration volumique des déformations élastiques du défaut multipliées par les contraintes créées par tous les autres

défauts. Les champs élastiques des défauts ont été calculés en résolvant un problème mécanique avec *eigenstrain* ou à partir de la mécanique des champs de dislocations pour des défauts de type dislocation [Acharya, 2001, Djaka et al., 2017]. Ces calculs d'énergie d'interaction obtenus par *FFT* ont été couplés à une approche de Monte-Carlo cinétique pour simuler, dans le temps et dans l'espace, l'évolution d'atomes auto-interstitiels vers des boucles de dislocations dans le fer. La méthode de Monte-Carlo cinétique permet de simuler l'évolution des défauts de site en site sur la base de critères probabilistes liés aux énergies d'interaction. Par ailleurs, Santos-Güemes et al. [Santos-Güemes et al., 2024] ont comparé leurs énergies d'interaction *exactes* avec celles obtenues par l'approximation du dipôle élastique (voir section 1.6.1) et ont montré des différences notables quand les défauts étaient très proches les uns des autres.

Wagih et Schuh se sont intéressés à la ségrégation des solutés en insertion dans des polycristaux via des simulations de dynamique moléculaire [Wagih & Schuh, 2019, Wagih & Schuh, 2023]. En particulier, ils ont étudié la ségrégation d'atomes d'hydrogène en insertion vers les joints de grains d'un polycristal de palladium. Une difficulté majeure dans l'étude des interstitiels est l'identification des sites d'insertion. En effet, dans une maille CFC parfaite, les sites d'insertion sont bien connus, mais ils ne sont pas clairement définis partout dans les polycristaux, surtout dans les régions proches des joints de grains. La solution proposée par Wagih et Schuh [Wagih & Schuh, 2023] est d'utiliser la tessallation de Voronoï pour identifier les sites interstitiels dans leurs simulations atomistiques. Une fois les sites identifiés, l'énergie de ségrégation d'un atome d'hydrogène en insertion vers le joint de grains peut être calculée, en utilisant une relation similaire à l'équation 2.13 présentée en section 2.4. Ensuite, le spectre de concentration en solutés aux joints de grains a été calculé, en utilisant une expression modifiée de l'isotherme de McLean, qui est analogue à l'équation 1.74. Ce spectre de concentration a ensuite été comparé, pour validation, à une série de simulations Monte-Carlo dans lesquelles les atomes de soluté sont ajoutés dans le polycristal de manière aléatoire et sont ensuite autorisés à migrer vers les sites interstitiels de manière probabiliste et suivant les valeurs des énergies d'interaction. Par la suite, Wagih et al. [Wagih et al., 2024] ont également investigué la ségrégation de l'or dans l'aluminium au travers d'une méthode spectrale enrichie à l'aide de données obtenues par une approche *QM/MM (Quantum Mechanical / Molecular Mechanical)* [Bernstein et al., 2009, Swinburne & Kermode, 2017]. Ces données concernent les sites de ségrégation les plus statistiquement représentatifs dans un environnement polycristallin réel, permettant une modélisation plus réaliste de la distribution de sites dans un polycristal. Cette approche alternative au traitement de McLean permet d'étendre l'étude de la ségrégation aux polycristaux.

Nenninger et Sansoz [Nenninger & Sansoz, 2025] ont étudié, au travers d'une approche hybride Monte Carlo/dynamique moléculaire, la tendance des atomes de soluté à former des agrégats proches des joints de grains dans les matériaux nanocristallins. Dans cette étude, de manière analogue à la méthode employée dans cette thèse, l'énergie de la mono-ségrégation d'un atome de soluté est calculée en utilisant l'équation 2.13. Cette relation, employée pour les solutions diluées seulement, ne considère aucune interaction entre atomes de soluté. Cette

hypothèse est valable en solution diluée, mais ne l'est plus lorsque la concentration en soluté augmente et, pour être prédictif, les interactions soluté-soluté sont à considérer car elles ne sont plus négligeables. L'étude de Nenninger et Sansoz [Nenninger & Sansoz, 2025] vise à étendre une approche précédente [Nenninger & Sansoz, 2023] dans laquelle les interactions soluté-soluté ont été investiguées au voisinage d'un seul joint de grains de flexion symétrique. Dans [Nenninger & Sansoz, 2025], les interactions soluté-soluté à courte et longue portée sont distinguées, et leurs effets sont discutés. En particulier, il est montré que la formation d'agrégats de solutés aux joints de grains est principalement due à l'attraction à longue distance entre solutés, plutôt qu'aux interactions soluté-soluté à courte distance. Cet effet est particulièrement prononcé à proximité des jonctions triples ou d'ordre supérieur [Nenninger & Sansoz, 2025].

1.10 Synthèse de l'étude bibliographique

Les différentes sections de ce chapitre bibliographique sont utilisées dans la suite de cette thèse afin de construire et de valider un modèle micromécanique de ségrégation des solutés aux joints de grains sur la base de l'énergie d'interaction élastique entre un dipôle élastique et un champ de déformation externe (cf. équation 1.101), qui est décrite dans la section 1.6. Dans la continuité des différents travaux présentés dans la section 1.9, ce modèle vise à étendre celui de White et Coghlan, présenté en section 1.5, à un cadre anisotrope complet. Selon cette nouvelle formulation, le soluté est modélisé comme un tenseur dipôle élastique, composé d'un tenseur permanent et d'un tenseur de polarisabilité, tous deux décrits dans la section 1.6. Il est à noter que le tenseur dipôle élastique peut être relié au tenseur d'*eigenstrain* qui a été introduit dans la section 1.2 à l'aide de l'équation 1.93. L'approche du dipôle élastique permet de considérer également les effets de changement de forme induits par le soluté, qui sont plus difficilement mesurables que les effets de taille et de module mais qui peuvent être obtenus par calculs atomistiques (section 1.7).

Afin d'étendre le modèle micromécanique dans un cadre anisotrope complet et de permettre la prise en compte des effets de changement de forme, nous proposons ainsi de décomposer le premier terme de l'équation 1.101 en une partie sphérique et une partie déviatorique :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -\frac{1}{3}P^0_{kk}\varepsilon^{GB}_{kk}(\boldsymbol{x}) - P^{0'}_{ij}\varepsilon^{GB'}_{ij}(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{2}\alpha_{ijkl}\varepsilon^{GB}_{ij}(\boldsymbol{x})\varepsilon^{GB}_{kl}(\boldsymbol{x}) \tag{1.121}$$

Où $P^{0'}_{ij}$ représente la partie déviatorique du tenseur dipôle élastique permanent $\boldsymbol{P^0}$. Selon cette décomposition, le premier terme correspond à un effet de taille, analogue à l'effet de taille décrit par White et Coghlan [White & Coghlan, 1977], et ne dépend que de la partie sphérique du tenseur des déformations. Le deuxième terme correspond à un effet de changement de forme, et ne dépend que de la partie déviatorique du tenseur des déformations. Enfin, le troisième terme correspond à un effet de module. Cette décomposition permet de mettre en évidence les trois principaux effets à prendre en considération dans l'étude de la ségrégation. Comme montré dans le chapitre 4, la ségrégation des atomes de soluté en substitution dans les systèmes

cubiques n'implique pas d'effet de forme, puisque le tenseur dipôle élastique permanent $\boldsymbol{P^0}$ est purement sphérique. Cependant, cette affirmation n'est plus vraie si l'on considère des solutés en insertion. De même, l'effet de forme peut être important pour certains systèmes HC, même pour des solutés en substitution (voir chapitre 5). Cette formulation, montrant la contribution des trois différents effets, est utilisée tout au long de ce manuscrit.

Enfin, dans ce nouveau modèle micromécanique, les joints de grains de faible angle de désorientation (section 1.4) sont modélisés comme des murs infinis de dislocations en élasticité anisotrope hétérogène tandis que les joints de fort angle sont décrits comme des murs infinis de dipôles de désinclinaisons (section 1.3).

Dans cette approche, les simulations atomistiques (présentées dans la section 1.7) sont utilisées pour enrichir et valider le modèle continu. Le chapitre 2 présente les différentes méthodes atomistiques et numériques utilisées pour y parvenir. Une méthode de comparaisons des champs atomistiques discrets avec le modèle micromécanique continu y est présentée. Le chapitre 3 introduit diverses extensions originales de la modélisation des joints de grains, en utilisant tout d'abord une méthode de régularisation des cœurs de dislocations d'un mur représentant le joint de grains en élasticité isotrope, d'autre part, en considérant l'anisotropie et l'hétérogénéité élastique du matériau dans le calcul des champs d'un mur de dislocations, et enfin, en détaillant la manière dont les champs élastiques des joints de fort angle de désorientation peuvent être obtenus à partir de murs de dipôles de désinclinaisons.

Les chapitres 4, 5 et 6 utilisent les différentes notions introduites dans ce chapitre bibliographique pour mettre en évidence plusieurs effets négligés ou décrits uniquement dans un cadre isotrope, à savoir : l'effet de l'anisotropie élastique (développé dans les chapitres 4 et 6), l'effet de module (développé dans les chapitres 4 et 6), et l'effet de changement de forme (développé dans le chapitre 5 dans le cas du Mg de structure HC et qui s'appuie ainsi sur des éléments présentés dans la section 1.8).

Chapitre 2

Méthodes atomistiques

Dans le chapitre précédent, le cadre théorique utilisé pour étudier la ségrégation des atomes de solutés aux joints de grains a été présenté. Ce chapitre est consacré à expliciter les différentes méthodes atomistiques qui sont utilisées tout au long de cette thèse. Tout d'abord, sont présentés la méthode de création des joints de grains ainsi que la minimisation de leur énergie, la mesure de dipôles élastiques et la mesure de tenseurs de polarisabilité. Puis, l'interpolation des champs discrets obtenus par atomistique sur une grille régulière est explicitée. Elle permet les comparaisons entre les champs issus des méthodes discrètes et ceux issus des méthodes continues. Enfin, la détermination de l'énergie de ségrégation par atomistique d'un atome de soluté vers un joint de grains est détaillée.

2.1 Construction des bi-cristaux par atomistique

Dans cette section est explicitée la démarche utilisée pour créer les joints de grains thermodynamiquement stables étudiés dans cette thèse. Puisque les étapes de génération des structures impliquent la détermination de l'énergie des joints de grains, le détail du calcul de cette énergie est d'abord présenté.

2.1.1 Calcul de l'énergie des joints de grains

L'énergie d'un joint de grains construit par atomistique, ou énergie d'excès en $\mathrm{mJ/\AA^2}$, est définie comme [Gao et al., 2009] :

$$E^{Exces} = \frac{E^{Boite} - E^{cohesion} n^{atomes}}{n^{JDG} A} \tag{2.1}$$

E^{Boite} est l'énergie de la boîte de simulation contenant n^{atomes} atomes ainsi que n^{JDG} joints de grains de surface A. $E^{cohesion}$ est l'énergie de cohésion d'un atome, et peut être calculée par atomistique à partir d'une autre boîte de simulation contenant un cristal parfait :

$$E^{cohesion} = \frac{E^{boite}}{n^{atomes}} \tag{2.2}$$

où E^{boite} et n^{atomes} sont relatifs à cette nouvelle boîte de simulation considérée.

2.1.2 Génération d'un bi-cristal non-relaxé

Plusieurs logiciels ou codes permettent la création de joints de grains par atomistique [Morrison et al., 2019, Utt et al., 2020, Hua et al., 2023]. Un script exemple prévu à cet effet créé par Tschopp existe pour LAMMPS, et détaille toutes les étapes nécessaires à la création d'une telle structure [Tschopp et al., 2015]. Cependant, dans ce manuscrit, LAMMPS n'est utilisé que pour faire les simulations et non pour générer les structures. Les différents joints de grains étudiés sont générés à l'aide du logiciel Atomsk [Hirel, 2015] qui est un logiciel libre permettant de créer et de manipuler des structures cristallographiques, ou du code python GBcode [Hadian et al., 2018]. La démarche de la création d'un joint de grains de flexion symétrique est explicitée à travers un exemple, celui de la création du joint $\Sigma 101(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° de Cu, en utilisant le potentiel de Williams [Williams et al., 2006] et pour lequel son énergie est connue dans la littérature [Cahn et al., 2006]. Retrouver la même énergie de joint de grains que celle indiquée dans la littérature permet de valider la méthode de génération. Notons que les méthodes présentées ici permettent de générer un système contenant un joint de grains à l'échelle du bi-cristal, et non à l'échelle du polycristal, où des méthodes basées sur l'algorithme de Voronoi sont préférées [Frøseth et al., 2004, Zhang et al., 2016a].

Génération d'un bi-cristal en utilisant Atomsk

Atomsk permet de manipuler des structures cristallographiques. Voici les différentes étapes permettant l'obtention d'un bi-cristal :

1. En partant d'une boite périodique contenant initialement un monocristal de dimensions l_{x_1}, l_{x_2} et l_{x_3} (figure 2.1 (a)), deux structures sont créés en effectuant une rotation de $\theta/2$ et $-\theta/2$ autour de l'axe de rotation du joint de grains (θ étant l'angle de désorientation total), comme indiqué en figure 2.1 (b). La taille de la boîte telle que les conditions aux limites soient périodique est automatiquement calculée par Atomsk.
2. Les atomes situés en $x_1 > l_{x_1}/2$ sont supprimés de la première structure créée, et ceux en $x_1 < l_{x_1}/2$ sont supprimés de la deuxième structure (figure 2.1).
3. Les deux structures sont fusionnées en une boîte finale pourvue des mêmes dimensions que la boite d'origine.

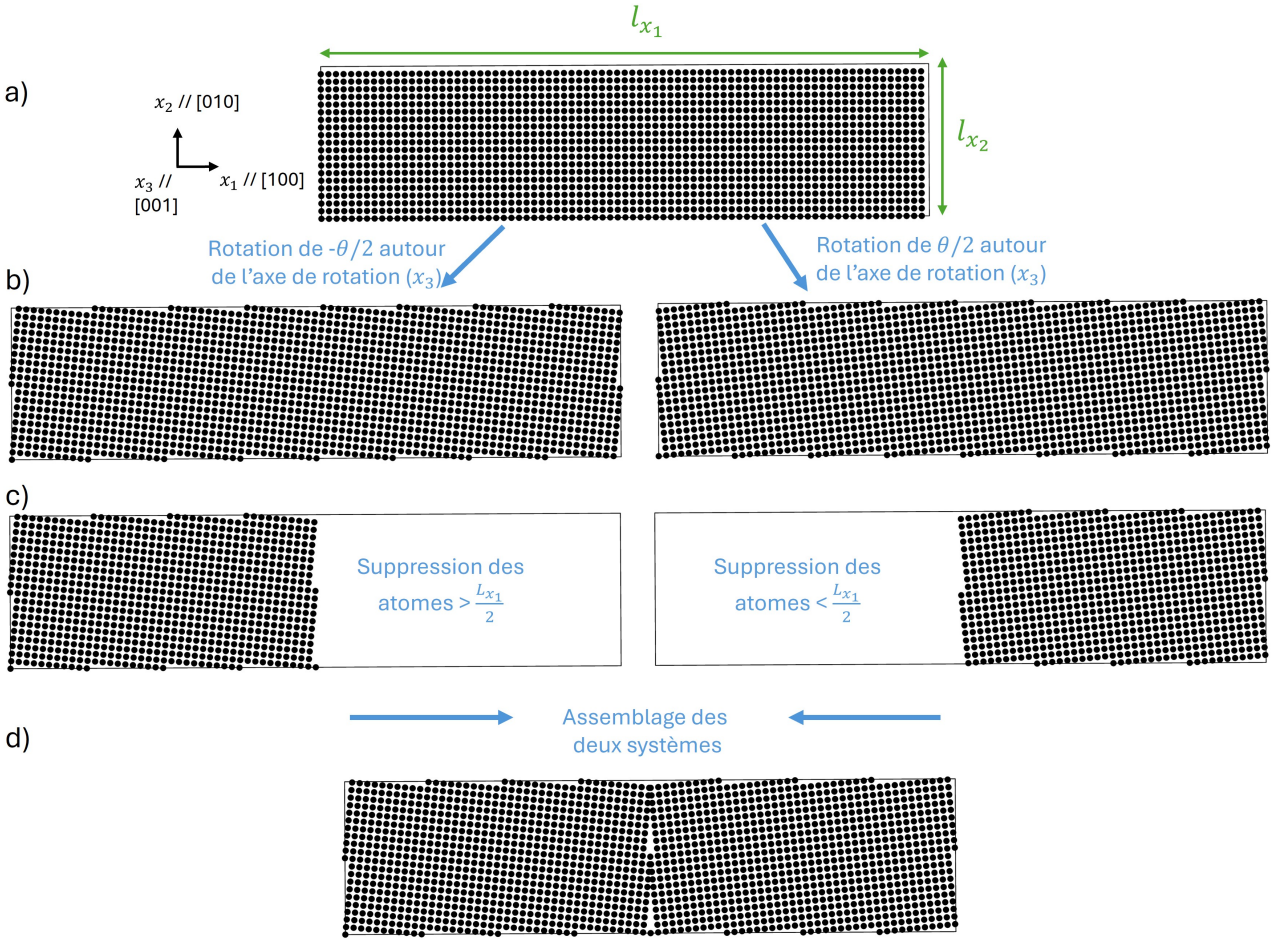


FIGURE 2.1 – Différentes étapes de génération du joint Cu $\Sigma 101$ $(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° en utilisant Atomsk. Vue projetée selon l'axe x_3.

En utilisant cette méthode, un joint de grains est créé dans le plan (x_2,x_3). Notons qu'à cause des conditions aux limites périodiques, un deuxième joint de grains est créé aux extrémités de la boîte, comme montré en gris sur la figure 2.2.

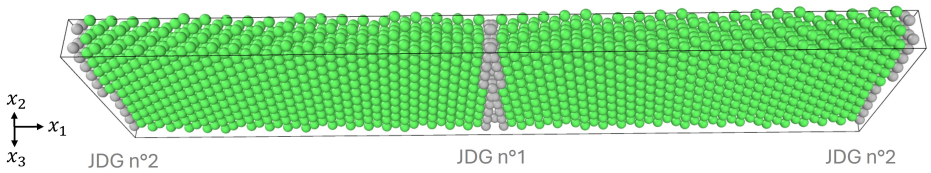


FIGURE 2.2 – Deux joints de grains (en gris) créés dans une boîte de simulations aux conditions aux limites périodiques, avant relaxation de la position des atomes. Les atomes en vert correspondent aux atomes arrangés selon la structure CFC, et ceux en gris ne correspondent à aucun arrangement cristallin parmi ceux détectables (CFC, CC et HC).

La figure 2.2 a été obtenue en utilisant le *Common Neighbour Analysis (CNA)* [Honeycutt & Andersen, 1987], un algorithme inclus sur Ovito permettant d'identifier à quel réseau cristallin (CFC, CC ou HC) appartiennent les atomes. Les atomes en blanc ou gris n'appartiennent à aucun. Cet algorithme permet ainsi de mettre en évidence les défauts cristallins tels que les dislocations et les joints de grains.

La structure obtenue à ce stade n'est pas thermodynamiquement stable, elle est simplement obtenue par manipulations géométriques de structures cristallographiques. Cette structure n'est pas physique, et il est nécessaire de l'optimiser en minimisant son énergie par statique moléculaire (voir section 1.7).

Génération d'un bi-cristal en utilisant GBcode

L'exacte même structure que celle présentée sur la figure 2.2 peut être obtenue en utilisant le code python GBcode, qui est un outil permettant de générer des joints de grains de flexion, de torsion ou mixte, à partir d'une liste prédéfinie de joints de grains associés à leur indice de coïncidence Σ. Les particularités d'une structure obtenue via GBcode par rapport à Atomsk sont :

- L'axe de rotation du joint est selon x_2, tandis qu'il est défini par l'utilisateur dans Atomsk.
- L'indice Σ doit être connu (fourni par GBcode).

Dans cette thèse, GBcode est utilisé pour générer un joint de grains d'indice Σ connu (chapitre 6), et Atomsk est utilisé pour créer des joints de grains dont l'indice Σ n'est pas connu (chapitre 4 et 5).

2.1.3 Exploration des degrés de libertés microscopiques

A ce stade, le bi-cristal a été créé en définissant les degrés de libertés macroscopiques. Il convient ensuite d'explorer les degrés de libertés microscopiques (voir section 1.4.2) : pour cela,

différentes variations de la structure sont créées, en effectuant des translations d'un des deux grains dans les deux directions du plan du joint, et en supprimant les atomes trop proches grâce à un critère de chevauchement. Ce dernier impactera la forme des cœurs de défauts et le nombre d'atome qui les compose, il est donc nécessaire d'en explorer plusieurs et de conserver le critère qui conduit à la structure de plus faible énergie. Ce critère dépend donc du joint créé et peut varier d'un joint à l'autre. Deux exemples de structures explorées sont présentés en figure 2.3. Pour chaque configuration, l'énergie du joint de grains est calculée, et celle ayant l'énergie la plus faible est retenue et considérée thermodynamiquement plus stable. Un total de 50 configurations sont explorées dans la hauteur du joint de grains (le long de l_{x_2}), et, pour chacune d'entre elles, 5 variations seront explorées le long de l_{x_3}, pour un total de 250 configurations explorées. Le nombre de configurations à explorer dépend de la taille des dimensions de la boîte et donc de l'indice *Sigma* du joint de grains.

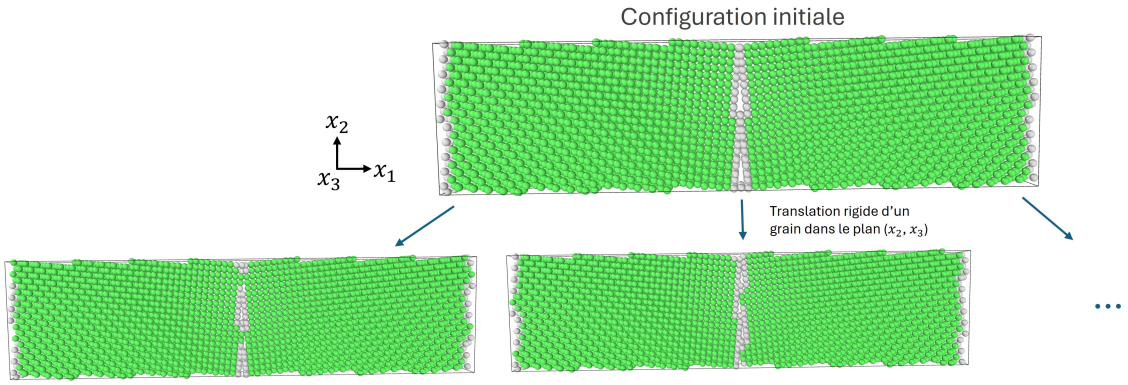


FIGURE 2.3 – Deux exemples de configurations explorées en faisant varier les degrés de liberté microscopiques du joint $\Sigma 101$ $(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° dans le Cu pendant la phase de recherche d'une structure macroscopiquement équivalente ayant la plus faible énergie. Dans cet exemple, le grain de droite a été translaté dans le plan (x_2, x_3).

L'énergie de chaque système est alors relaxée, en utilisant l'algorithme des gradients conjugués avec un critère en force de 10^{-9} eV/Å. Il est possible de tracer la carte de l'énergie d'excès des joints de grains en fonction des translations dans le plan du joint de grains. La figure 2.4 (a) présente cette carte en 3D, ainsi que sa projection, pour les 250 structures explorées. Selon la carte d'énergie tracée, la configuration de plus faible énergie est obtenue par la translation d'un grain d'environ 22 Å dans la direction x_2, et de 0 Å dans la direction x_3. Ces données ne sont valables que pour ce joint de grains et ce potentiel.

À ce stade, une restriction sur le déplacement des atomes est fixée : il est défini que les atomes ne peuvent pas se déplacer dans les plans parallèles au joint de grains (i.e. selon les directions l_{x_2} et l_{x_3}). Sans cette restriction, les atomes adopteraient des configurations identique pour différentes configurations étudiées, ne permettant pas de distinguer lesquels minimisent l'énergie du système et ne laissant apparaître que 2 ou 3 valeurs distinctes sur la carte d'énergie.

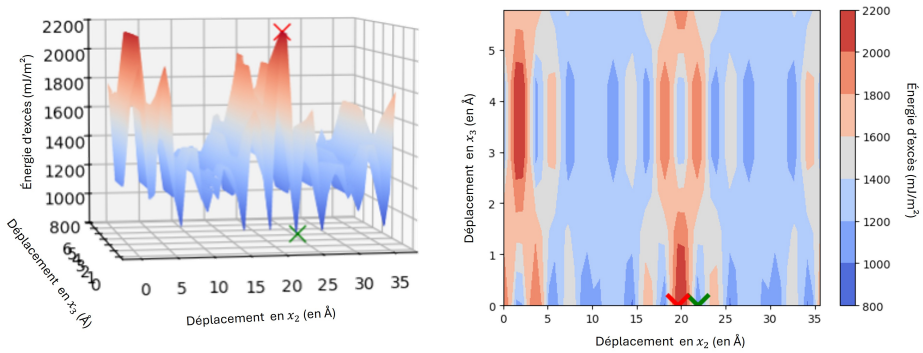


FIGURE 2.4 – Contour 3D de l'énergie du joint Σ101 $(10\bar{1}0)[001]$ 11,42° dans le Cu, ainsi que sa projection, en fonction des différentes translations explorées. Le minimum d'énergie est marqué d'une croix verte, et le maximum d'énergie est marqué à titre indicatif d'une croix rouge.

2.1.4 Minimisation de l'énergie des joints de grains

Une fois la structure de plus faible énergie identifiée, il convient de refaire une relaxation de l'énergie en retirant la restriction sur les déplacements des atomes, ajoutée lors de la phase de recherche. Également, il est nécessaire de permettre à la boîte de faire varier ses dimensions afin de relaxer au maximum les contraintes résiduelles. Par alternance, l'algorithme des gradients conjugués et FIRE sont utilisés : le premier permettant un changement de volume de la boîte, le second permettant une minimisation plus poussée du système. La figure 2.5 présente le joint de grains à l'état initial avant minimisation et translation (a), après avoir identifié la structure translatée de plus faible énergie (b) et après minimisation de cette structure (c).

En utilisant l'expression 2.1, l'énergie calculée du joint de grains Σ101 $(10\bar{1}0)[001]$ 11,42° est de 685,66 mJ/m^2 dans le Cu, ce qui correspond, à 1 mJ/m^2 près, aux données disponibles dans la littérature [Cahn et al., 2006] qui répertorie ce joint comme ayant une énergie à 0K de 684 mJ/m^2. Les différents joints de grains étudiés dans cette thèse sont générés selon le procédé décrit dans cette section.

En raison des conditions aux limites périodiques, des interactions peuvent exister entre les deux joints créés dans la boîte. Pour minimiser ces interactions, il est nécessaire que la distance entre les deux joints créés soit suffisamment grande. Les contraintes générés par ces interactions sont nulles à l'infini pour les joints étudiés dans cette thèse. En pratique, cela signifie qu'il faudrait une boîte infiniment grande pour qu'elles le soient. Tschopp [Tschopp et al., 2015] propose un critère selon lequel les interactions entre joints de grains peuvent être considérées comme négligeables s'ils sont séparés d'une distance de 120 Å pour un paramètre de maille de 3,615 Å (donc pour le Cu). Ce critère est toujours respecté pour les joints de grains étudiés dans cette thèse, en utilisant simplement une relation de proportionnalité dans le cas des autres paramètres de maille.

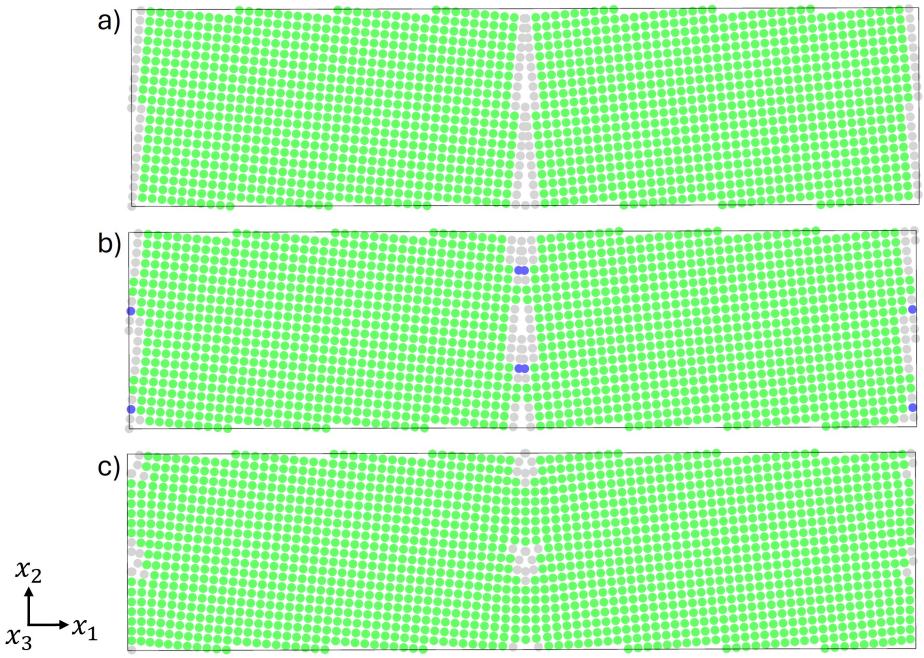


FIGURE 2.5 – Joint de grains Σ101 $(10\bar{1}0)[0\,0\,1]$ 11,42° dans le Cu généré par Atomsk (a), translaté pour identifié la structure de plus faible énergie (b) et minimisé (c).

2.2 Détermination des dipôles élastiques et tenseurs de polarisabilité par atomistique

L'équation 1.101 décrit l'énergie d'interaction élastique entre un joint de grains et un soluté modélisé comme un dipôle élastique permanent $\boldsymbol{P^0}$ et un tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$. Dans cette section, la détermination de ces deux grandeurs par atomistique est explicitée.

2.2.1 Dipôle élastique

Mesure des dipôles élastiques permanents

Le dipôle élastique permanent $\boldsymbol{P^0}$ explicité en section 1.6.1 peut être mesuré par atomistique [Varvenne & Clouet, 2017, Clouet et al., 2018]. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer les dipôles élastiques $\boldsymbol{P^0}$: à partir des contraintes résiduelles induites par le soluté [Gillan, 1981, Gillan, 1983], en mesurant les champs de déplacements [Chen et al., 2010], ou en utilisant les forces de Kanzaki [Kanzaki, 1957]. Dans cette thèse, la méthode retenue est celle des contraintes résiduelles décrite dans [Gillan, 1981, Gillan, 1983, Varvenne & Clouet, 2017, Clouet et al., 2018], qui est plus robuste et plus simple à mettre en place que les deux autres méthodes.

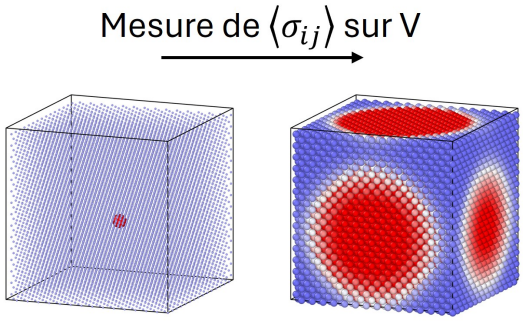


FIGURE 2.6 – Mesure des contraintes résiduelles $\langle \sigma_{ij} \rangle$ sur le volume V de la boite contenant un atome de soluté au centre.

Le dipôle élastique peut être mesuré dans un système via la moyenne des contraintes résiduelles $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ engendrée par la présence du soluté au centre d'une boîte de simulation rectangulaire (figure 2.6). En pratique, à cause de la géométrie des mailles élémentaires, cette boîte de simulation est généralement rectangulaire pour les systèmes HC et cubique pour les systèmes CFC, car une maille élémentaire HC dupliquée n fois dans chaque direction engendrera une boîte rectangulaire non cubique, et une maille CFC répliquée n fois dans chaque direction engendrera une boîte cubique. Cela n'a pas d'importance tant que chacune de ses dimensions sont suffisamment grandes pour ne pas qu'il y ait d'interaction entre le soluté et lui-même due aux conditions périodiques selon cette direction. Considérons donc une boîte remplie d'atomes et de volume V, dans laquelle un atome de soluté en substitution ou en insertion y est placé. L'énergie totale de la boîte est, en présence d'une déformation extérieure [Varvenne & Clouet, 2017, Clouet et al., 2018] :

$$E^{boite}(\boldsymbol{\varepsilon^{ext}}) = E^{massif} + E^{défaut} + V\frac{1}{2}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}^{ext}\varepsilon_{kl}^{ext} - P_{ij}\varepsilon_{ij}^{ext} \tag{2.3}$$

où E^{massif} désigne l'énergie de référence du système sans soluté et en l'absence de déformation externe et $E^{défaut}$ est l'énergie élastique du défaut ponctuel (cf. équation 1.102). Les contraintes moyennes sur le volume de la boîte (= les contraintes résiduelles) peuvent être estimées à partir de l'énergie totale de la boîte :

$$\langle \sigma_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon^{ext}}) \rangle = \frac{1}{V}\frac{\partial E^{boite}}{\partial \varepsilon_{ij}^{ext}} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{ext} - \frac{1}{V}P_{ij} \tag{2.4}$$

Si aucune déformation extérieure n'est appliquée ($\boldsymbol{\varepsilon^{ext}} = 0$) le tenseur dipôle élastique permanent P_{ij}^0 est directement lié au tenseur des contraintes $\langle \sigma_{ij} \rangle$ moyenné sur le volume V de la boîte [Clouet et al., 2018] :

$$P_{ij}^0 = -V\langle \sigma_{ij} \rangle \tag{2.5}$$

Notons qu'un atome de soluté dans un volume V traduit en réalité une concentration de soluté.

La démarche à mettre en œuvre pour mesurer le dipôle élastique par atomistique est la suivante : un atome de soluté est introduit dans la boîte de simulation rectangulaire de volume V aux conditions aux limites périodiques, sans aucune contraintes résiduelles initiales. Puisque la boîte est périodique, il n'est pas nécessaire que l'atome de soluté soit placé au centre. Il faut cependant veiller à ce que les dimensions de la boîte soient suffisamment grandes pour négliger les effets de l'interaction du soluté avec lui-même dû à la périodicité de la boîte. Une étude de convergence du dipôle élastique en fonction de la taille de la boîte est donc judicieuse à ce stade. Enfin, l'équation 2.5 nous permet de retrouver les différentes composantes du tenseur $\boldsymbol{P^0}$. La détermination du tenseur dipôle élastique peut être faite rapidement, le calcul ne demandant que peu de ressources. Toutes les mesures de dipôles élastiques effectuées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un script LAMMPS, disponible sur GitHub [1]. Les systèmes ont été minimisés grâce à l'algorithme des gradients conjugués, avec un critère en force à 10^{-9} eV/Å. Les différentes étapes réalisées dans le script, et permettant l'obtention des tenseurs dipôles élastiques sont :

1. Une boîte de simulation remplie d'atomes est créée.
2. L'énergie de cette boîte est relaxée en permettant à ses dimensions de varier.
3. Une fois la boîte exempte de contraintes résiduelles, un atome de la matrice est remplacé par un atome de soluté ou bien un atome de soluté est placé sur un site en insertion.
4. L'énergie de la boîte contenant l'atome de soluté est minimisée, sans permettre de changements de dimensions.
5. Les contraintes moyennes $\langle \sigma_{ij} \rangle$ sont mesurées, auxquelles sont soustraites les éventuelles contraintes résiduelles présentes à l'étape 2. Ces dernières sont, dans la plupart des cas, très proche de 0, mais les soustraire permet de s'assurer que l'on ne surestime pas les dipôles élastiques.

Pour un système binaire CFC Cu-Ag, en utilisant le potentiel de Williams [Williams et al., 2006], les dipôles élastiques permanents d'un atome d'Ag en substitution dans une matrice de Cu $\boldsymbol{P^{0,Cu/Ag}}$, ainsi que d'un atome de Cu en substitution dans une matrice d'Ag $\boldsymbol{P^{0,Ag/Cu}}$ sont en eV :

$$\boldsymbol{P^{0,Cu/Ag}} = \begin{pmatrix} 5{,}51 & 0 & 0 \\ 0 & 5{,}51 & 0 \\ 0 & 0 & 5{,}51 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P^{0,Ag/Cu}} = \begin{pmatrix} -3{,}26 & 0 & 0 \\ 0 & -3{,}26 & 0 \\ 0 & 0 & -3{,}26 \end{pmatrix}. \tag{2.6}$$

Puisque le rayon de van der Walls ainsi que le paramètre de maille d'un atome d'Ag sont plus grands que ceux du Cu, les signes des dipôles élastiques permanents sont opposés lorsqu'on inverse le soluté en substitution et le solvant. Si un soluté en insertion est considéré, le signe de $\boldsymbol{P^0}$ sera toujours positif, puisque la matrice sera forcément dilatée par le soluté. À l'inverse, si une lacune est considérée, le signe de $\boldsymbol{P^0}$ sera toujours négatif.

1. https://github.com/JoePetrazoller/Elastic-dipole

Validation par la mesure de dipôles élastiques générés par des lacunes.

Afin de valider les mesures de dipôles élastiques, des comparaisons avec la littérature ont été effectuées. Les potentiels interatomiques présents dans la banque de potentiels du NIST [2] [Becker et al., 2013, Hale et al., 2018] fournissent généralement les valeurs de dipôle élastique pour une lacune. En utilisant la même méthode que précédemment, mais en substituant un atome d'une maille Cu et Ag par une lacune, on obtient les dipôles élastiques permanents $\boldsymbol{P}^{\boldsymbol{0,Cu/lacune}}$ et $\boldsymbol{P}^{\boldsymbol{0,Ag/lacune}}$ en eV :

$$\boldsymbol{P}^{\boldsymbol{0,Cu/lacune}} = \begin{pmatrix} -3{,}05 & 0 & 0 \\ 0 & -3{,}05 & 0 \\ 0 & 0 & -3{,}05 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P}^{\boldsymbol{0,Ag/lacune}} = \begin{pmatrix} -3{,}51 & 0 & 0 \\ 0 & -3{,}51 & 0 \\ 0 & 0 & -3{,}51 \end{pmatrix}. \tag{2.7}$$

Les données retrouvées sont cohérentes avec celles fournies dans la documentation du potentiel [3], qui annonce $P_{11} = P_{22} = P_{33} = -3{,}049\,\text{eV}$ pour $\boldsymbol{P}^{\boldsymbol{0,Cu/lacune}}$ et $P_{11} = P_{22} = P_{33} = -3{,}506\,\text{eV}$ pour $\boldsymbol{P}^{\boldsymbol{0,Ag/lacune}}$. Puisque le volume des atomes d'Ag est supérieur à celui des atomes de Cu, il est attendu que les magnitudes de $\boldsymbol{P^0}$ soient plus élevées dans le cas d'une maille d'Ag.

2.2.2 Tenseur de polarisabilité

Mesure des tenseurs de polarisabilité

La procédure pour évaluer les tenseurs de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$ est similaire à celle utilisée pour évaluer les constantes élastiques par atomistique, mais avec un atome de soluté dans la matrice. La mesure des constantes élastiques sera utilisée pour valider cette méthode.

D'après l'équation 1.96, le tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$ quantifie l'évolution de $\boldsymbol{P}$ en fonction d'une déformation externe $\boldsymbol{\varepsilon^{ext}}$. $\boldsymbol{\alpha}$ peut être déterminé en évaluant les dipôles élastiques sous plusieurs intensités de déformations différentes. Considérons à nouveau la même boîte de simulations aux conditions aux limites périodiques, et contenant un atome de soluté. Six différentes déformations symétriques, ε_{11}^{ext}, ε_{22}^{ext}, ε_{33}^{ext}, ε_{31}^{ext}, ε_{23}^{ext} et ε_{12}^{ext}, avec à chaque fois une seule composante différente de zéro, sont appliquées. Par exemple, différentes valeurs de ε_{11}^{ext} sont appliquées à la boîte de simulation, allant de 0,01 % à 0,1 %. Pour chaque déformation appliquée, les contraintes moyennes $\langle\sigma_{ij}\rangle$ s'exerçant sur la boîte de simulation sont mesurées. Ces contraintes ne peuvent plus être qualifiées de contraintes résiduelles car elles incluent celles dues à la déformation imposée. La procédure est ensuite répétée pour les autres types de déformation. Une fois que les six déformations ont été appliquées, le tenseur $\boldsymbol{\alpha}$ peut être retrouvé à partir de la relation 1.105 :

$$P_{ij} = P_{ij}^0 + \alpha_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{ext} = V\left(C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{ext} - \langle\sigma_{ij}\rangle\right) \tag{2.8}$$

2. https://www.ctcms.nist.gov/potentials/

3. https://www.ctcms.nist.gov/potentials/entry/2006--Williams-P-L-Mishin-Y-Hamilton-J-C--Cu-Ag/2006--Williams-P-L--Cu-Ag--LAMMPS--ipr1.html

Où $\boldsymbol{\alpha}$ est reconstitué par régressions linéaires successives (voir différents exemples sur la figure 2.7). Par exemple, la composante α_{1122} est retrouvée via la variation de P_{11} en fonction de la déformation ε_{22}. Par ailleurs, il est nécessaire de s'assurer de rester dans le domaine linéaire, dans lequel la relation 1.96 est valide. Dans l'exemple de la figure 2.7, des déformations d'une magnitude comprise entre 0,01 % et 0,1 % ont été considérés, mais ces limites peuvent varier selon le système. Il est donc important de vérifier que les valeurs imposés ne sortent pas du domaine linéaire pour chaque nouveau système étudié.

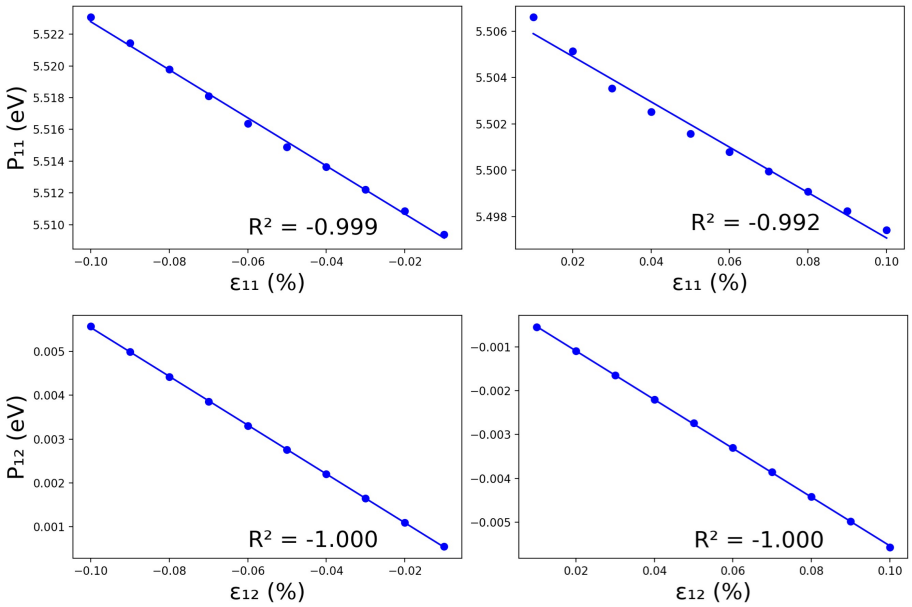


FIGURE 2.7 – Variation de P_{11} (en haut) et de P_{12} (en bas) en fonction de différentes déformations externes appliquées dans une matrice de Cu avec un soluté d'Ag en substitution.

Dans LAMMPS, il n'est pas évident d'appliquer un cisaillement pur via un calcul de statique moléculaire, il est bien plus aisé d'appliquer un cisaillement simple. C'est pourquoi, en s'inspirant d'un script LAMMPS permettant de retrouver les constantes élastiques d'un système donné [4], des allongements ou des cisaillements simples positifs et négatifs de même magnitude sont appliqués pour chaque composante de déformation recherchée. Les composantes du tenseur $\boldsymbol{\alpha}$ sont alors obtenues en calculant la moyenne des deux composantes intermédiaires, correspondant aux déformations positives et négatives. De cette manière, les rotations inhérentes au cisaillement simple sont annihilées.

Les tenseurs de polarisabilité ne sont pas isotropes, ils dépendent de l'orientation du système et doivent être tournés dans le bon référentiel pour être utilisés dans le modèle micromécanique.

Tous les calculs de tenseur de polarisabilité dans cette thèse ont été réalisés avec un script LAMMPS, et le tenseur est reconstitué à partir des sorties de ce script grâce à un code python.

4. https://github.com/lammps/lammps/blob/develop/examples/ELASTIC/in.elastic

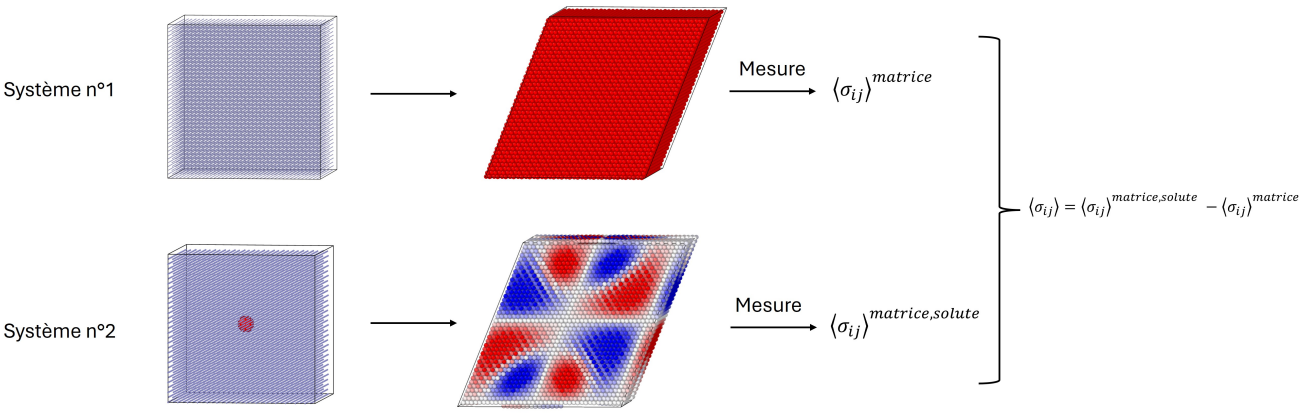


FIGURE 2.8 – Mesure de $\langle\sigma_{ij}\rangle$ pour la détermination du tenseur polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$. Les amplitudes de déformations ont été exagérées pour l'illustration.

Tous les deux sont disponibles sur Github [5]. Les systèmes ont été minimisés grâce à l'algorithme des gradients conjugués, avec un critère en force à 10^{-9} eV/Å. Les différentes étapes réalisées dans le script et permettant l'obtention des tenseurs de polarisabilité, sont (également décrites en figure 2.8) :

1. Une boîte de simulation remplie d'atomes est créée.
2. L'énergie de cette boîte est relaxée en permettant à ses dimensions de varier.
3. Une fois la boîte exempte de contraintes résiduelles, une déformation positive selon une composante est appliquée, sans permettre aux dimensions de la boîte de varier.
4. Les contraintes moyennes sur la boîte $\langle\sigma_{ij}\rangle^{matrice}$ sont mesurées et correspondent au terme $C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{ext}$ de l'équation 2.8.
5. Une nouvelle boîte de simulation remplie d'atomes est créée. L'énergie de cette boîte est à nouveau relaxée, en permettant à ses dimensions de varier.
6. Un atome de soluté est inséré dans cette nouvelle boîte.
7. Une déformation selon la même composante qu'au point 3 est appliquée, sans permettre aux dimensions de la boîte de varier.
8. Les contraintes moyennes sur la boîte $\langle\sigma_{ij}\rangle^{matrice,solute}$ sont mesurées.
9. Le tenseur dipôle élastique $\boldsymbol{P}$ est calculé à partir de l'équation 2.8 selon :

$$P_{ij} = -V(\langle\sigma_{ij}\rangle^{matrice,solute} - \langle\sigma_{ij}\rangle^{matrice}) \tag{2.9}$$

10. L'opération est répétée pour d'autres amplitudes de déformation. Si on considère dix amplitudes de déformations différentes, l'ensemble des étapes ci-dessus sont effectuées dix fois.

5. https://github.com/JoePetrazoller/Polarizability

11. Une régression linéaire de la variation de P_{ij} en fonction de la déformation ε_{kl} permet de trouver les composantes α_{ijkl}. Par exemple, les composantes α_{ij11} sont déduites de la variation de P_{ij} en fonction des déformations ε_{11} appliquée.
12. Une nouvelle composante est ensuite considérée et les étapes ci-dessus sont répétées pour former le tenseur $\boldsymbol{\alpha}^{+}$. L'ensemble des étapes ci-dessus sont effectuées six fois, une fois par composante de déformation.
13. L'ensemble des étapes ci-dessus sont répétées en considérant des déformations négatifs, et les composantes du tenseur $\boldsymbol{\alpha}^{-}$ ainsi obtenu sont moyennés avec celles d'$\boldsymbol{\alpha}^{+}$, afin d'annihiler les rotations inhérentes au cisaillement simple.

Cette méthode a été validée en premier lieu sur la détermination des constantes élastiques d'un système de Mg. En effet, la méthode de détermination des tenseurs $\boldsymbol{\alpha}$ étant inspirée de celle pour mesurer les constantes élastiques de la matrice, il est aisé d'utiliser le script développé pour les déterminer. Le système considéré est associé à un potentiel de Mg/Y [Kim et al., 2015]. Les constantes élastiques calculées (équation 2.10), ainsi que celles annoncées sur le site du NIST [6] (équation 2.11), sont :

$$\boldsymbol{C}^{\boldsymbol{Mg,calcul}} = \begin{pmatrix} 62{,}888 & 26{,}019 & 21{,}209 & 0 & 0 & 0 \\ 25{,}983 & 62{,}832 & 21{,}209 & 0 & 0 & 0 \\ 21{,}209 & 21{,}209 & 69{,}643 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 17{,}119 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 17{,}119 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 18{,}404 \end{pmatrix} \tag{2.10}$$

$$\boldsymbol{C}^{\boldsymbol{Mg,potentiel}} = \begin{pmatrix} 62{,}807 & 25{,}974 & 21{,}184 & 0 & 0 & 0 \\ 24{,}139 & 64{,}642 & 21{,}184 & 0 & 0 & 0 \\ 21{,}184 & 21{,}184 & 69{,}615 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 17{,}138 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 17{,}138 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 18{,}416 \end{pmatrix} \tag{2.11}$$

Les constantes élastiques calculés sont très proches de celles annoncés. Par la suite, cette vérification a été systématiquement effectuée sur chaque nouveau système avant d'en calculer les tenseurs de polarisabilité.

2.3 Du discret au continu : Interpolation des champs discrets

Dans cette thèse, les champs élastiques des joints de grains ainsi que les champs d'énergie de ségrégation provenant de méthodes continues et de méthodes discrètes (statique moléculaire)

6. https://www.ctcms.nist.gov/potentials/entry/2015--Kim-K-H-Jeon-J-B-Lee-B-J--Mg-Y/2015--Kim-K-H--Mg-Y--LAMMPS--ipr1.html

sont comparés. Ces champs sont représentés par des figures de contour. Les résultats issus des codes continus sont tracés sur une grille régulière en deux dimensions, avec un pas spatial qui peut être librement choisi. En revanche, les résultats issus des simulations atomistiques apparaissent en trois dimensions et sur une grille irrégulière dépendant de la position des atomes après minimisation. Ces atomes, bien que dépendant du système cristallographique considéré ainsi que du paramètre de maille, sont espacés de 3 Å environ. Cette grande divergence de configuration ne permet pas d'effectuer des comparaisons pertinentes directes en l'état, c'est pourquoi une interpolation des champs discrets sur une grille régulière est nécessaire. Afin de pouvoir bien capter les variations des champs, le pas spatial retenu tout au long de cette thèse est de 0,1 Å. Également, il est considéré que les champs sont invariants suivant la direction de l'axe de rotation du joint de grains (x_3), ce qui nous permet de projeter les champs discrets selon cet axe sur une grille à deux dimensions.

2.3.1 Méthode d'interpolation des champs discrets

Les champs discrets issus des simulations atomistiques, comme les champs de contrainte, de déformation, ou d'énergie de ségrégation, sont interpolés sur une grille régulière à deux dimensions en utilisant un noyau gaussien [Torres-Sánchez et al., 2015] :

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= \frac{\Sigma_i \left(S_i \times W_i \right)}{\Sigma_i \, W_i}, \\ W_i &= \frac{1}{2\pi\bar{\sigma}^2} exp\left(\frac{-d_i^2}{2\bar{\sigma}^2} \right), \\ d_i &= \sqrt{\left(x_{1i} - x_1 \right)^2 + \left(x_{2i} - x_2 \right)^2}. \end{aligned} \tag{2.12}$$

Où $\langle S \rangle$ est la quantité (qui peut être une contrainte, une déformation ou une énergie de ségrégation) interpolée au nœud de coordonnées x_1 et x_2 sur la grille régulière, S_i la quantité discrète au niveau de l'atome i de coordonnées x_{1_i} et x_{2_i}, W_i est le facteur de pondération et $\bar{\sigma}$ l'écart-type de la gaussienne. Un exemple d'interpolation de champ discret est donné en figure 2.9.

En chaque nœud de cette grille, les atomes voisins sont considérés jusqu'à une distance définie par un rayon de coupure. Pour une grandeur donnée, tous les atomes compris dans le rayon de coupure sont considéré, mais leur contribution au nœud dépendra de leur distance à celui-ci selon l'équation 2.12. Plus un atome est proche du nœud, plus sa contribution est importante. Ce taux de contribution en fonction de la distance peut être contrôlé par le paramètre $\bar{\sigma}$ de la distribution gaussienne. Notons également que, puisqu'on divise par la somme des contributions W_i pour calculer la grandeur $\langle S \rangle$ en un nœud, le terme avant l'exponentiel dans l'expression de W_i n'intervient pas (cf. équation 2.12).

Dans cette thèse, le rayon de coupure en dessous duquel les atomes sont considérés est fixé à $3\bar{\sigma}$. L'écart-type de la loi gaussienne $\bar{\sigma}$ choisi dépend du paramètre de maille. Pour l'interpolation

d'un système de Cu, $\bar{\sigma}$ est fixé à 1 Å. De cette façon, seules les données des atomes proches du point considéré de la grille sont utilisées, ce qui permet de conserver les variations brutales dans les champs ainsi que de préserver une fidélité maximale par rapport aux données originales. Néanmoins, une perte d'information peut survenir dans certaines zones telles que les cœurs de dislocations qui, par atomistique, varient de manière très brusque. En effet, dans ces régions, un atome peut avoir une contrainte de viriel fortement positive, tandis que son plus proche voisin possède une contrainte de viriel fortement négative. Les valeurs maximales de contraintes sont généralement sous-estimées après interpolation. Le code Python permettant l'interpolation de grandeurs discrètes depuis un fichier de résultat atomistique est disponible sur Gihub [7].

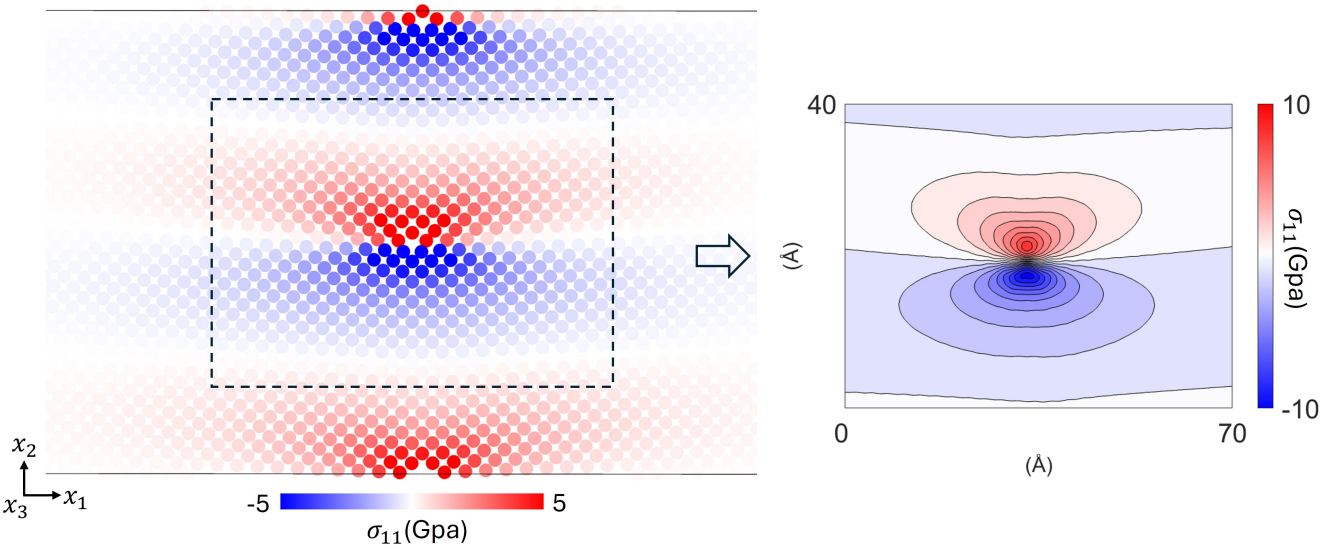


FIGURE 2.9 – Interpolation de σ_{11} autour d'une dislocation constituant un joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$). Le paramètre $\bar{\sigma}$ est fixé à 1,2 Å.

Le choix de $\bar{\sigma}$ a un impact significatif sur l'interpolation. Puisque le rayon de coupure dépend de ce paramètre, s'il est trop faible, certaines positions sur la grille ne considéreront pas suffisamment d'atomes pour être représentatives. Une valeur trop faible de $\bar{\sigma}$ engendrera alors des champs bruités. À l'inverse, un paramètre $\bar{\sigma}$ trop élevé lissera les champs de manière importante : certaines données pourraient alors être perdues, en particulier dans les cœurs de défauts où les variations des champs sont importantes. La figure 2.10 illustre la même grandeur interpolée selon différents paramètres $\bar{\sigma}$, révélant les défauts d'une valeur trop importante ou trop faible de ce paramètre. C'est pourquoi il est primordial de choisir judicieusement ce paramètre.

7. https://github.com/JoePetrazoller/Fields-Interpolation

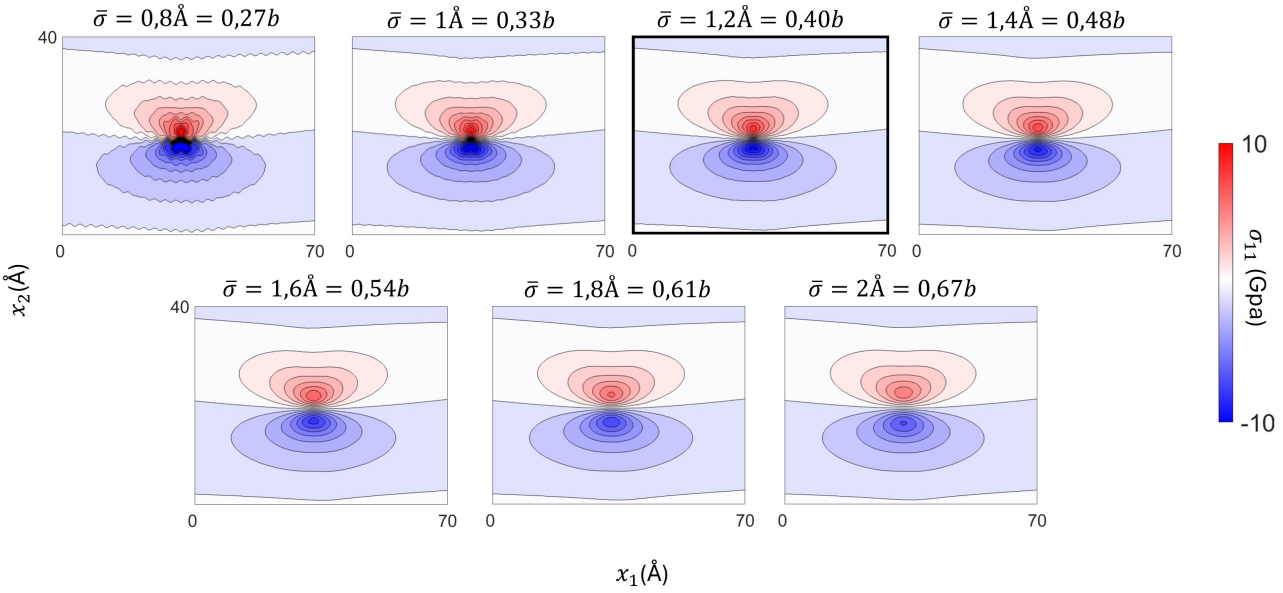


FIGURE 2.10 – Plusieurs interpolation de σ_{11} autour d'une dislocation constituant un joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$), en faisant varier le paramètre $\bar{\sigma}$ de 0,8 Å à 2 Å (cf. équation 2.12). Les différentes valeurs sont également indiquées en fraction de l'amplitude du vecteur de burgers b. Pour ce joint de grains, la valeur de $\bar{\sigma}$ retenue est 1,2 Å

2.3.2 Prise en compte des conditions aux limites périodiques

En utilisant simplement la méthode décrite précédemment, l'interpolation ne sera pas exacte aux bords de la boîte. En effet, lorsqu'on se place à une distance inférieure à un rayon de coupure ($3\bar{\sigma}$) d'un bord de la boîte, moins d'atomes seront considérés. Les valeurs interpolées tendront donc vers 0 en se rapprochant du bord. Pour tenir compte des conditions aux limites périodiques, il est nécessaire d'inclure les atomes présents en raison des conditions périodiques.

Pour cela, 8 nouvelles configurations de boîtes sont créées et viennent s'ajouter à celle initialement utilisée. En fonction des coordonnées considérées sur la grille (grandeurs x_1 et x_2 de l'équation 2.12), la configuration adéquate est sélectionnée, selon les règles suivantes :

- Si la grandeur à interpoler est située loin des bords (à plus de $3\bar{\sigma}$), la configuration initiale est utilisée (zone A sur la figure 2.11).
- Si la grandeur à interpoler est située proche d'un seul bord, les atomes du bord opposé sont déplacés pour être pris en compte dans l'interpolation. Ce cas correspondant aux zone B, D, F et H de la figure 2.11. Par exemple, si on se place proche du bord haut de la boîte (zone F), où $x_2 > (l_{x_2} - 3\bar{\sigma})$, les atomes situé en bas de la boîte (à $x_2 < 3\bar{\sigma}$) sont déplacés d'une distance de l_{x_2} dans la direction x_2.

- Selon la même logique, si la grandeur à interpoler est proche d'un coin (zones C, E, G et I), les atomes des deux bords opposés sont déplacés de l_{x_1} selon la direction x_1 et de l_{x_2} selon la direction x_2 pour être prit en compte dans l'interpolation.

Ainsi, lors de l'interpolation des champs sur une boîte de simulation entière, l'ensemble de ces 9 configurations sont utilisées.

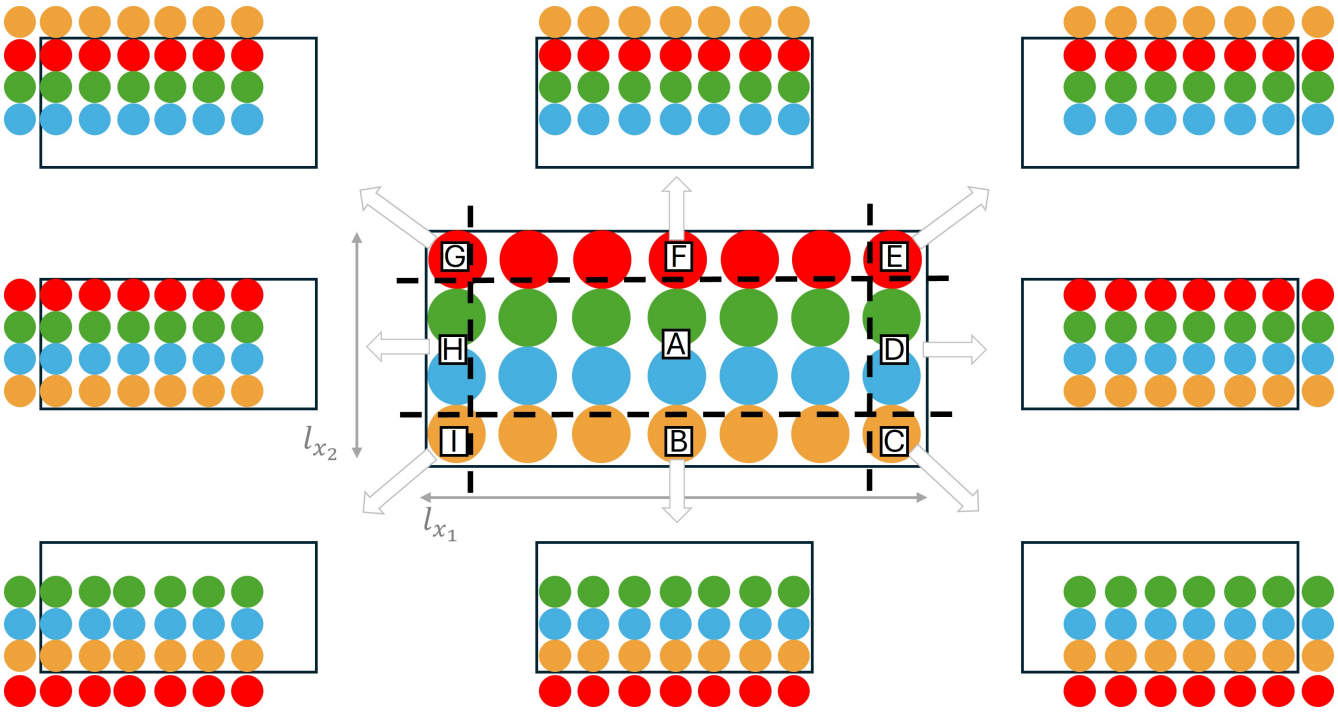


FIGURE 2.11 – Configurations utilisées pour tenir compte des conditions aux limites périodiques en fonction de la position dans la grille d'interpolation.

2.4 Détermination de l'énergie de ségrégation par atomistique

L'énergie de ségrégation d'un atome de soluté en substitution vers les joints de grains peut être évaluée par une série de simulations de statique moléculaire [Pei et al., 2023]. Dans cette thèse, cette énergie de ségrégation (E^{seg}) est comparée à l'énergie d'interaction (E^{int}) entre un atome de soluté et les champs élastiques d'un joint de grains. E^{int} est obtenue en utilisant les modèles micromécaniques d'interaction discutés au chapitre 1. Cette section est dédiée à la détermination par atomistique de E^{seg}. La relation utilisée pour évaluer l'énergie de ségrégation en chaque point $\boldsymbol{x}$ est la suivante :

$$E^{seg}(\boldsymbol{x}) = E^{X}(\boldsymbol{x}) - E^{X}(\boldsymbol{\infty}) \tag{2.13}$$

Où $E^X(\boldsymbol{x})$ est l'énergie d'un système contenant un joint de grains quand un atome X de soluté est substitué à la position $\boldsymbol{x}$, et $E^X(\boldsymbol{\infty})$ est l'énergie d'un système contenant un joint de grains quand un atome X de soluté est substitué loin du joint de grains. Cette dernière est une énergie de référence, prise le plus loin possible des deux joints. L'expression 2.13 permet ainsi de considérer une énergie de ségrégation nulle loin du joint de grains comme dans le cas continu. En reprenant l'exemple de la figure 2.9, l'énergie de ségrégation E^{seg} du joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$) est montrée sur la figure 2.12.

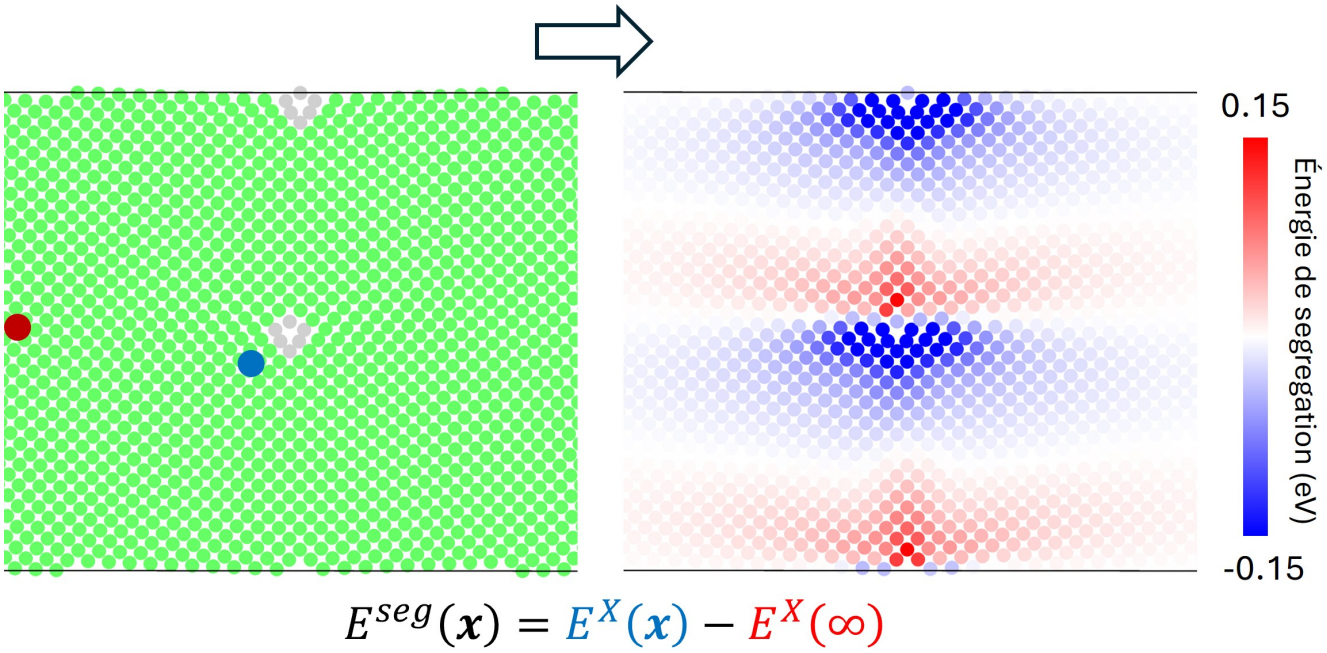


FIGURE 2.12 – Évaluation de l'énergie de ségrégation pour le joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$).

La minimisation de chaque configuration est effectuée avec l'algorithme FIRE, et un critère d'arrêt en force de 10^{-9} eV/Å est choisi. Une fois la carte d'énergie de ségrégation obtenue (comme en figure 2.12), cette énergie est interpolée selon la méthode présentée dans la section 2.3. Le champ d'énergie de ségrégation de l'exemple de la figure 2.12 est présenté sur la figure 2.13.

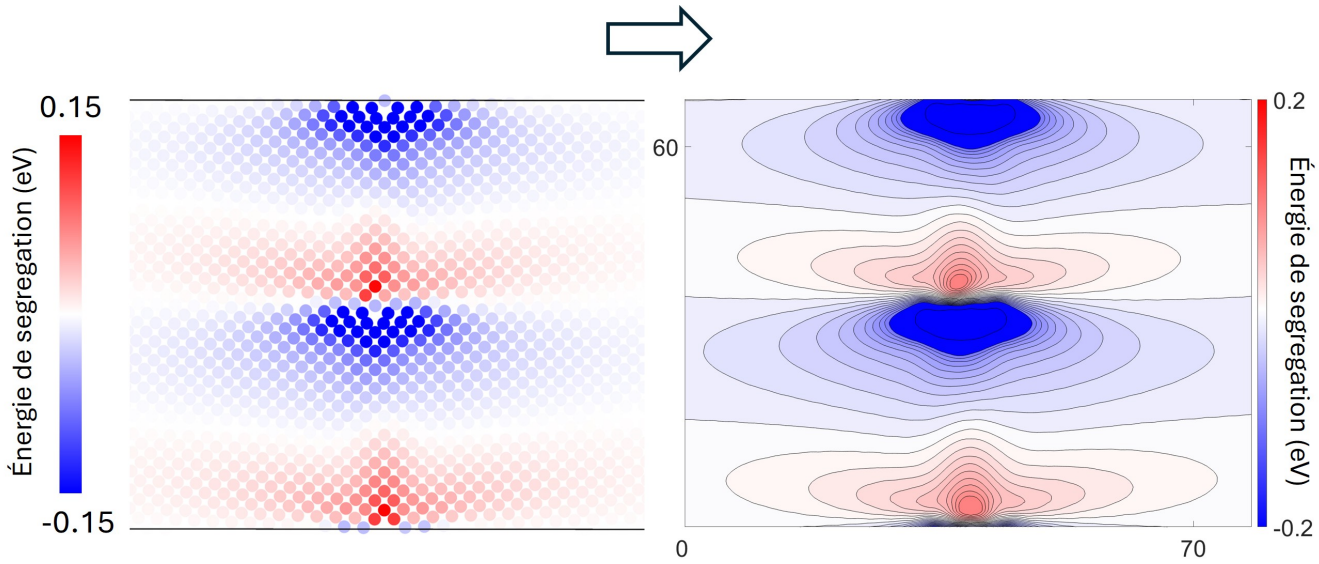


FIGURE 2.13 – Interpolation de l'énergie de ségrégation pour le joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$).

Chapitre 3

Modélisation continue des joints de grains de faibles et de forts angles de désorientation

Dans ce chapitre sont discutées les différentes modélisations continues des joints de grains, respectivement de faible angle de désorientation (<15°) et de fort angle de désorientation (>15°). Dans chaque cas, des modélisations considérant l'élasticité isotrope homogène et l'élasticité anisotrope hétérogène sont proposées. Les champs des joints de faible angle de désorientation sont obtenus par calculs analytiques de murs de dislocations, en utilisant soit la théorie non-singulière des dislocations dans le cas isotrope (section 3.1.1), soit le formalisme de Stroh dans le cas anisotrope (section 3.1.2). Les champs des joints de fort angle de désorientation sont obtenus par calculs analytiques de murs de dipôles de désinclinaisons dans le cas isotrope et par calculs numériques résolus par *FFT* dans le cas anisotrope.

3.1 Modélisation des joints de grains de faible angle de désorientation

3.1.1 Champs élastiques en élasticité isotrope via une théorie non singulière

Une dislocation coin droite dans un milieu isotrope

Cai et al. [Cai et al., 2006] ont développé un modèle non-singulier de dislocation à cœur étendu, en étalant le vecteur de Burgers $\mathbf{b}$ de manière isotrope sur une largeur C_w. C_w peut ainsi être interprété comme une sorte de rayon de cœur de la dislocation. Dans l'article original, ce nouveau paramètre est dénommé a, nous l'appelons C_w dans cette thèse pour éviter toute confusion avec le paramètre de maille a. Ce modèle analytique a été utilisé dans

ce nombreux travaux de recherche pour étendre le cœur des défauts et éviter les singularités numériques, notamment dans le cadre de simulations de *Dynamique des Dislocations Discrètes (DDD)* [Arsenlis et al., 2007, McDowell, 2008, Liu et al., 2011, Liu, 2012, Hu et al., 2020, Bertin et al., 2020, Huang & Dai, 2022, Ahmad & Cai, 2023, Santos-Güemes et al., 2024].

Les champs de contraintes régularisés d'une dislocation sont obtenus en étalant le vecteur de Burgers tel que :

$$\boldsymbol{b} = \int \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) d^3\boldsymbol{x} \tag{3.1}$$

Cette normalisation assure que la norme et la direction du vecteur de Burgers restent inchangées et permet de retrouver la solution singulière à une certaine distance du cœur. Afin que la fonction de densité $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x})$ fournisse des expressions analytiques simples des champs de contrainte qui ressemblent aux expressions singulières, la distribution isotrope suivante a été introduite :

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{b}\widetilde{w}(\boldsymbol{x}) \tag{3.2}$$

Dans leur publication, Cai et al. [Cai et al., 2006] convoluent $\widetilde{w}(\boldsymbol{x})$ avec lui-même pour une application en *DDD*, qui repose sur le calcul des forces de Peach-Koehler. En effet, dans l'expression de la force de Peach-Koehler exercée par une dislocation "a" sur une dislocation "b", le tenseur des contraintes de la dislocation "a" est appliqué au vecteur de Burgers de la dislocation "b", ce qui suppose une deuxième convolution de la distribution du vecteur de Burgers dans le cadre d'une théorie non singulière. Dans notre étude, nous considérons les interactions dislocations - solutés et nous n'avons donc pas besoin de cette double convolution. Dans ce qui suit, nous introduisons ainsi les exposants "$ns1$" pour : non singulier, issu d'un seul produit de convolution et "$ns2$" pour : non singulier, issu d'un double produit de convolution. Les champs de contraintes $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ donnés par Cai et al. [Cai et al., 2006] pour une dislocation coin le long de x_3 avec $\mathbf{b}$ parallèle à x_1 sont :

$$\begin{aligned}
\sigma_{11}^{ns2} &= -\frac{\mu b}{2\pi\left(1-\nu\right)} \frac{x_2\left(3x_1^2+x_2^2+3c_w^2\right)}{\left(x_1^2+x_2^2+c_w^2\right)^2} \\
\sigma_{22}^{ns2} &= \frac{\mu b}{2\pi\left(1-\nu\right)} \frac{x_2\left(x_1^2-x_2^2-c_w^2\right)}{\left(x_1^2+x_2^2+c_w^2\right)^2} \\
\sigma_{33}^{ns2} &= -\frac{\mu b\nu}{\pi\left(1-\nu\right)} \frac{x_2\left(x_1^2+x_2^2+2c_w^2\right)}{\left(x_1^2+x_2^2+c_w^2\right)^2} \\
\sigma_{12}^{ns2} &= \frac{\mu b}{2\pi\left(1-\nu\right)} \frac{x_1\left(x_1^2-x_2^2+c_w^2\right)}{\left(x_1^2+x_2^2+c_w^2\right)^2} \\
\sigma_{13}^{ns2} &= \sigma_{23}^{ns2} = 0
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Comme expliqué, ces expressions ne peuvent pas être utilisées directement dans le calcul des énergies d'interaction entre solutés et dislocations, puisqu'elles sont bâtis à partir d'une double convolution de la distribution du vecteur de Burgers. Cai et al. [Cai et al., 2006] indiquent

cependant la manière d'approximer les solutions de $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ à partir de $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ dans l'annexe de leur article. Les champs convolués une seule fois $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}(C_w)$ peuvent en effet être obtenus à partir de la combinaison linéaire suivante [Cai et al., 2006, Hu et al., 2020] :

$$\boldsymbol{\sigma^{ns1}}(\boldsymbol{C_w}) = (1-m)\boldsymbol{\sigma^{ns2}}(\boldsymbol{C_{w1}}) + m\boldsymbol{\sigma^{ns2}}(\boldsymbol{C_{w2}}) \tag{3.4}$$

Où $C_{w1} = 0{,}9038\,\mathrm{C_w}$, $C_{w2} = 0{,}5451\,\mathrm{C_w}$ et $m = 0{,}6575$ [Cai et al., 2006, Hu et al., 2020, Zhou et al., 2021]. Pour déterminer $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$, il suffit donc de calculer $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ deux fois, en utilisant d'abord $C_w = C_{w1}$ puis $C_w = C_{w2}$, puis de sommer les deux champs en les pondérant via le facteur de pondération m. Cette méthode fournit ainsi les champs $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ convolués une seule fois, à partir des expressions analytiques simples de $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ (équations 3.3), avec une erreur relative de moins de 2×10^{-3} [Cai et al., 2006], ce qui est largement acceptable pour des comparaisons avec l'atomistique.

Notons que si C_w tend vers 0 dans les expressions de $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ et $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ (équations 3.3 et 3.4), la solution d'une dislocation non régularisée (équation 1.34) est retrouvée. La figure 3.1 (b) présente la même dislocation qu'en 3.1 (a) avec $C_w = 1{,}5\,\mathrm{b}$.

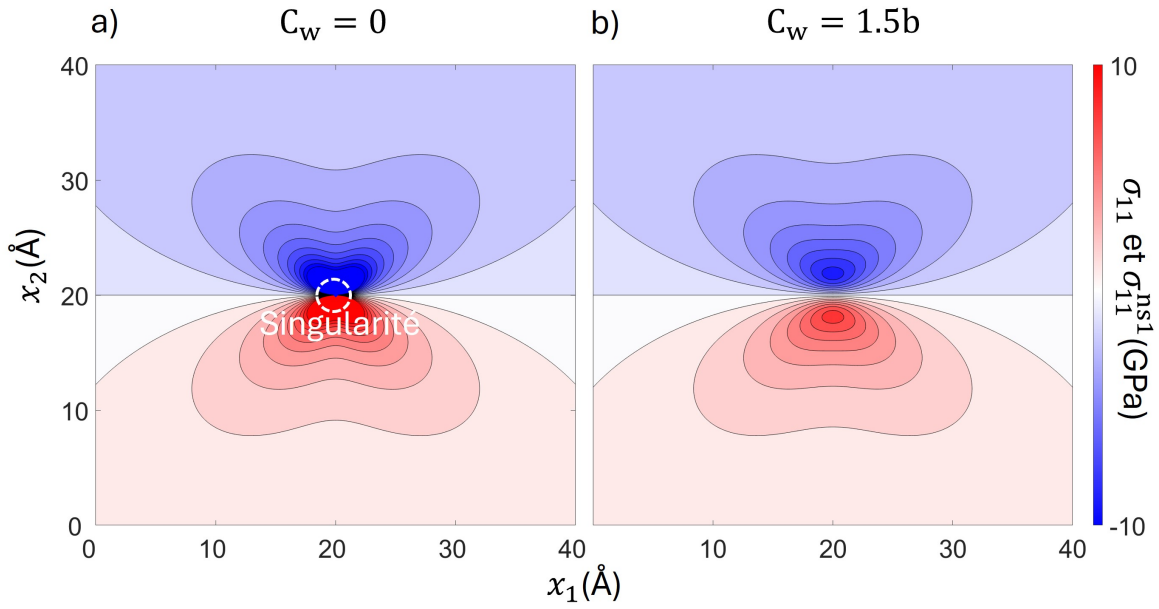


FIGURE 3.1 – Champ σ_{11} (a) et σ_{11}^{ns1} (b) d'une dislocation coin dans l'Ag en élasticité isotrope, avec le vecteur de Burgers selon x_1 et $b = 4{,}41$ Å avec singularité (a) et avec cœur étendu (b).

.

Un mur infini de dislocations coins droites dans un milieu isotrope

Puisqu'on se place en élasticité linéaire, la solution pour un mur infini de dislocations peut être trouvée en sommant les contributions de chaque dislocation par le principe de superposition.

En effectuant une somme à l'infini de ces composantes (équation 1.44), les champs de contraintes d'un joint de grains de flexion de faible angle de désorientation, modélisé comme un mur infini de dislocations coins, sont retrouvés (voir équations 1.45 [Hirth & Lothe, 1982]). Dans cette thèse, les champs de contraintes d'un tel joint de grains en élasticité isotrope sont calculés en effectuant la même somme à l'infini, mais en utilisant comme point de départ les expressions des champs d'une dislocation coin dans une théorie non-singulière (voir équations 3.3 [Cai et al., 2006]) dans laquelle le cœur de défaut est étalé d'une largeur C_w de manière isotrope. De cette manière, les champs non singuliers $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ d'un joint de grains modélisé comme un mur infini de dislocation coins sont obtenus. De manière analogue à la démarche présentée dans la section 1.3.2, l'équation 3.4 peut ensuite être utilisée à partir des champs $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ du joint pour en déduire les champs $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ directement utilisable dans les modèles continus. Le vecteur de Burgers dans le référentiel ici considéré est aligné selon la direction x_1, de manière analogue à la configuration de la figure 1.10. Les dislocations sont supposées parfaitement alignées les unes par rapport aux autres dans la direction x_2, et espacées de manière régulière d'une distance h, selon le modèle de Read et Shockley (section 1.4.4).

Un mur infini de dislocations coins droites dans un milieu isotrope : Obtention des expressions générales intermédiaires

La relation de sommation 1.44 ne peut être directement appliquée ni aux expressions singulières des champs de contraintes d'une dislocation coin rectiligne 1.34 ni aux expressions non-singulières 3.3. Pour y parvenir, des expressions intermédiaires générales sont utilisées, bâties en remplaçant le terme "a" par $p+iq$ et par $p-iq$ [Hirth & Lothe, 1982]. i est l'unité imaginaire, et p et q sont deux variables quelconques. Les deux expressions suivantes sont obtenues, en sommant et en soustrayant ces deux termes :

$$\begin{cases} \frac{1}{n+(p+iq)} + \frac{1}{n+(p-iq)} = \frac{2(n+p)}{(n+p)^2+q^2} & (a) \\ \frac{1}{n+(p+iq)} - \frac{1}{n+(p-iq)} = \frac{-2iq}{(n+p)^2+q^2} & (b) \end{cases} \tag{3.5}$$

En utilisant les relations 1.44, 3.5 (a) et 3.5 (b), ainsi que les propriétés trigonométriques suivantes :

$$\begin{cases} \cos a \sin b = \frac{1}{2}\left[\sin(a+b) - \sin(a-b)\right] \\ \sin a \sin b = \frac{1}{2}\left[\cos(a-b) - \cos(a+b)\right] \\ \cos 2\pi iq = \frac{e^{-2\pi q}+e^{2\pi q}}{2} = \cosh 2\pi q \end{cases} \tag{3.6}$$

les relations ci-dessous sont obtenues :

$$\begin{cases} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{n+p}{q^2+(n+p)^2} = \frac{\pi \sin 2\pi p}{\cosh 2\pi q - \cos 2\pi p} & (a) \\ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{q^2+(n+p)^2} = \frac{\pi}{q} \frac{2\sinh(2\pi q)}{\cosh \pi[2q] - \cos \pi[2p]} & (b) \end{cases} \tag{3.7}$$

Enfin, en dérivant les deux expressions 3.7 (a) et (b), on obtient :

$$\begin{cases} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{q^2-(n+p)^2}{[q^2+(n+p)^2]^2} = 2\pi^2 \frac{\cos 2\pi p \cosh 2\pi q - 1}{(\cosh 2\pi q - \cos 2\pi p)^2} & (a) \\ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{n+p}{[q^2+(n+p)^2]^2} = \frac{\pi^2}{q} \frac{\sinh 2\pi q \sin 2\pi p}{(\cosh 2\pi q - \cos 2\pi p)^2} & (b) \end{cases} \tag{3.8}$$

Les expressions 3.7 et 3.8 permettent la détermination des différentes expressions des champs de contraintes d'un mur de dislocations dans la théorie non-singulière.

Un mur infini de dislocations coins droites dans un milieu isotrope : composante σ_{11}^{ns2}

Afin d'utiliser les expressions précédentes, il est nécessaire d'adapter les équations non-singulières des champs de contraintes d'une dislocation coin rectiligne 3.3. La composante σ_{11}^{ns2} peut se transformer en :

$$\begin{aligned} \sigma_{11}^{ns2} &= -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(3x_1^2 + x_2^2 + 3C_w^2)}{\left(x_1^2 + x_2^2 + C_w^2\right)^2} \\ &= -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \left(\frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2 + C_w^2} + \left(2x_1^2 + 2C_w^2\right) \frac{x_2}{\left(x_1^2 + x_2^2 + C_w^2\right)^2} \right) \end{aligned} \tag{3.9}$$

En élasticité linéaire, les champs de contrainte d'un mur de dislocations sont simplement obtenus en réalisant la somme des champs de contrainte des dislocations composant le mur. Pour un mur infini de dislocations espacées chacune d'une distance h et alignées selon x_2, la composante σ_{11}^{ns2} devient ainsi :

$$\sigma_{11}^{ns2} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{x_2 - nh}{x_1^2 + (x_2 - nh)^2 + C_w^2} + 2\left(x_1^2 + C_w^2\right) \frac{x_2 - nh}{\left(x_1^2 + (x_2 - nh)^2 + C_w^2\right)^2} \right] \tag{3.10}$$

Les égalités 3.7 (a) et 3.8 (b) permettent de développer l'expression 3.10 en identifiant que $q = \frac{\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}$ et $p = \frac{x_2}{h}$:

$$\sigma_{11}^{ns2} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \left[\frac{1}{h} \frac{\pi \sin \frac{2\pi x_2}{h}}{\cosh \frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos \frac{2\pi x_2}{h}} + \frac{2(x_1^2 + C_w^2)}{h^3} \frac{\pi^2}{\frac{\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}} \frac{\sinh \frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} \sin \frac{2\pi x_2}{h}}{\left(\cosh \frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos \frac{2\pi x_2}{h}\right)^2} \right] \tag{3.11}$$

En simplifiant l'équation 3.11, on obtient finalement l'expression de la composante σ_{11}^{ns2} du mur infini de dislocations coins avec cœur de défaut étendu :

$$\boxed{\sigma_{11}^{ns2} = -\frac{\mu b}{2(1-\nu)h}\left(\sin\frac{2\pi x_2}{h}\right)\frac{\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h} + \frac{2\pi}{h}\sqrt{x_1^2+C_w^2}\sinh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}}{\left(\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}} \tag{3.12}$$

Un mur infini de dislocations coins droites dans un milieu isotrope : composante σ_{22}^{ns2}

La composante σ_{22}^{ns2} est obtenue selon la même méthode, en utilisant la décomposition suivante du champ d'une dislocation coin rectiligne :

$$\begin{aligned}\sigma_{22}^{ns2} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}\frac{x_2(x_1^2-x_2^2-C_w^2)}{\left(x_1^2+x_2^2+C_w^2\right)^2} \\ &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}\left(\frac{-x_2}{x_1^2+x_2^2+C_w^2} + \frac{2x_1^2x_2}{\left(x_1^2+x_2^2+C_w^2\right)^2}\right)\end{aligned} \tag{3.13}$$

À nouveau, la somme des champs de la contrainte σ_{22}^{ns} des dislocations composant le mur peut se calculer grâce aux égalités 3.7 (a) et 3.8 (b) en identifiant que $q = \frac{\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}$ et $p = \frac{x_2}{h}$. On obtient ainsi :

$$\boxed{\sigma_{22}^{ns} = -\frac{\mu b}{2(1-\nu)h}\left(\sin\frac{2\pi x_2}{h}\right)\frac{\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h} - \frac{2\pi x_1^2}{h\sqrt{x_1^2+C_w^2}}\sinh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}}{\left(\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}} \tag{3.14}$$

Un mur infini de dislocations coins droites dans un milieu isotrope : composante σ_{33}^{ns2}

La composante σ_{33}^{ns2} est obtenue via la décomposition suivante :

$$\begin{aligned}\sigma_{33}^{ns2} &= -\frac{\mu b\nu}{\pi(1-\nu)}\frac{x_2(x_1^2+x_2^2+2C_w^2)}{\left(x_1^2+x_2^2+C_w^2\right)^2} \\ &= -\frac{\mu b\nu}{\pi(1-\nu)}\left(\frac{x_2}{x_1^2+x_2^2+C_w^2} + \frac{x_2C_w^2}{\left(x_1^2+x_2^2+C_w^2\right)^2}\right)\end{aligned} \tag{3.15}$$

À nouveau, la somme des champs de la contrainte σ_{33}^{ns2} des dislocations composant le mur peut se calculer grâce aux égalités 3.7 (a) et 3.8 (b) en identifiant que $q = \frac{\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}$ et $p = \frac{x_2}{h}$. On obtient ainsi :

$$\boxed{\sigma_{33}^{ns} = -\frac{\mu b\nu}{(1-\nu)h}\left(\sin\frac{2\pi x_2}{h}\right)\frac{\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h} + \frac{\pi C_w^2}{h\sqrt{x_1^2+C_w^2}}\sinh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}}{\left(\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}} \tag{3.16}$$

Un mur infini de dislocations coins droites dans un milieu isotrope : composante σ_{12}^{ns2}

La composante σ_{12}^{ns} peut être obtenue sans décomposition particulière. En utilisant l'égalité 3.8 (a) pour effectuer la somme et en identifiant que $q = \frac{\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h}$ et $p = \frac{x_2}{h}$, on obtient :

$$\boxed{\sigma_{12}^{ns2} = \frac{\mu b\pi x_1}{(1-\nu)h^2}\frac{\cos\frac{2\pi x_2}{h}\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - 1}{\left(\cosh\frac{2\pi\sqrt{x_1^2+C_w^2}}{h} - \cos\frac{2\pi x_2}{h}\right)^2}} \tag{3.17}$$

Déduction de $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ du mur à partir de $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$

Comme explicité précédemment dans la section 3.1.1 pour une dislocation seule, du fait de l'élasticité linéaire, les composantes de $\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ du mur infini de dislocations peuvent se retrouver à partir de celles de $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ du mur infini (équations 3.12, 3.14, 3.16 et 3.17) à partir de la même somme pondérée de $\boldsymbol{\sigma^{ns2}(C_{w1})}$ et $\boldsymbol{\sigma^{ns2}(C_{w2})}$ [Cai et al., 2006, Hu et al., 2020, Zhou et al., 2021] :

$$\boldsymbol{\sigma^{ns1}(C_w)} = (1-m)\boldsymbol{\sigma^{ns2}(C_{w1})} + m\boldsymbol{\sigma^{ns2}(C_{w2})} \tag{3.18}$$

Où $C_{w1} = 0{,}9038\,\mathrm{C_w}$, $C_{w2} = 0{,}5451\,\mathrm{C_w}$ et $m = 0{,}6575$.

Exemple de comparaisons des champs d'un mur de dislocations avec et sans singularités

La figure 3.2 présente les trois composantes indépendantes σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} (singulier, $C_w = 0$) et σ_{11}^{ns1}, σ_{22}^{ns1}, σ_{12}^{ns1} (non-singulier, $C_w = 1{,}5\,\mathrm{b} = 4{,}41\,\text{Å}$), obtenus en l'utilisant l'équation 3.18 à partir des différentes expressions de $\boldsymbol{\sigma^{ns2}}$ déterminés dans la section 3.1.1, pour un joint de grains de flexion symétrique d'Ag où $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$ et $\theta = 6{,}7°$. Dans les expressions ci-dessus, les coefficients de cisaillement μ et de Poisson ν sont obtenus par isotropisation de la matrice des constantes élastiques via une moyenne de Voigt-Reuss-Hill, comme présentée dans la section 1.1.

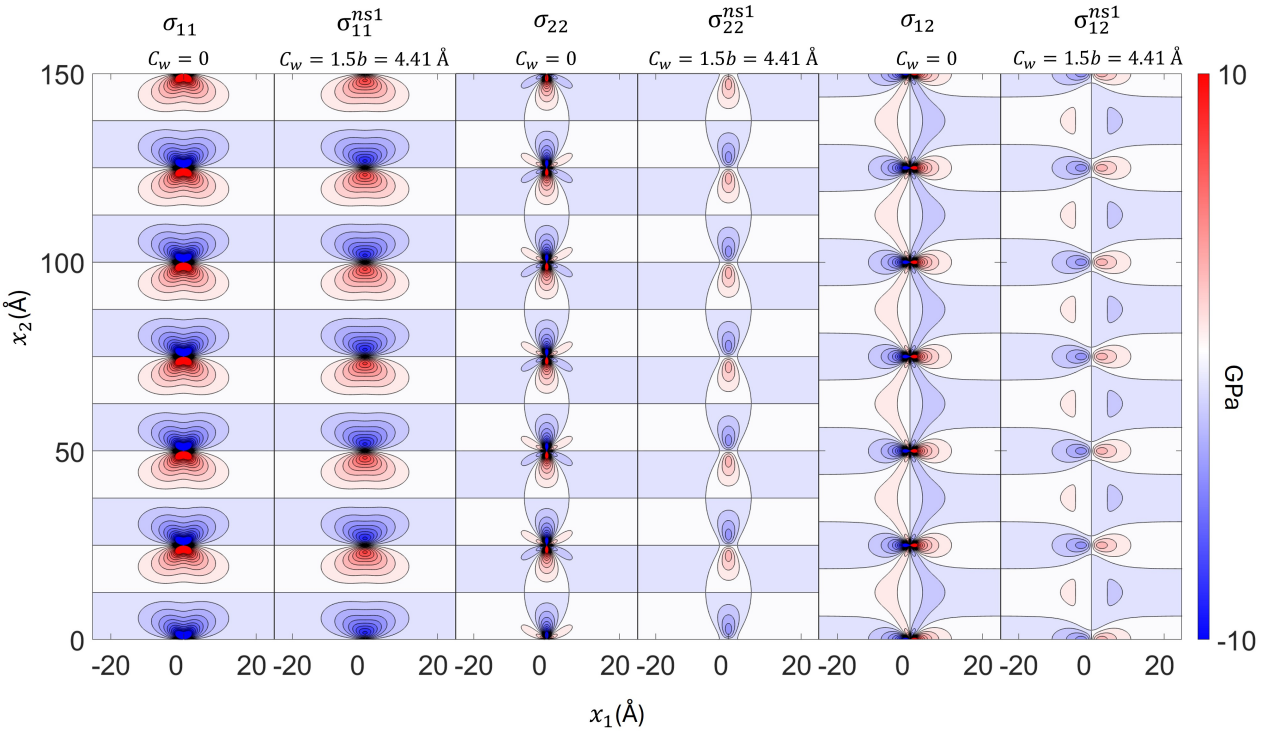


FIGURE 3.2 – σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{11}^{ns1}, σ_{22}^{ns1}, σ_{12}^{ns1} du joint Ag $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$ et $\theta = 6{,}7°$, dans une théorie avec singularité ($C_w = 0$) et sans singularité ($C_w = 1{,}5\,\mathrm{b} = 4{,}41$ Å). Les contours obtenus ici sont en accord avec ceux de la figure 3.1 ainsi que ceux présentés dans [Liu, 2012].

3.1.2 Champs élastiques en élasticité anisotrope par le formalisme de Stroh 2D

Dans la section 1.3.2, les champs de contraintes d'une dislocation droite en élasticité isotrope ont été abordés. Ces mêmes champs peuvent être déterminés en élasticité anisotrope homogène ou hétérogène, c'est à dire en considérant deux milieux ayant des modules élastiques différents. Pour cela, le formalisme de Stroh 2D est utilisé.

Dans cette sous-section, il est tout d'abord rappelé les solutions générales en déplacement et en contrainte d'un problème d'élasticité linéaire anisotrope en deux dimensions, ainsi que les solutions d'une dislocation droite dans un milieu homogène, et d'une dislocation droite dans un milieu hétérogène. Puis, les champs d'un mur infini de dislocations droites dans un milieu hétérogène sont développés. Comme présenté traditionnellement dans la littérature, le vecteur de Burgers des dislocations sera orienté selon x_2. Également, afin de faciliter la compréhension, la sommation d'Einstein sur les indices répétés n'est effective que sur les indices soulignés. Cette notation s'applique uniquement dans les sections détaillant le formalisme de Stroh.

Solution générale

Le formalisme de Stroh 2D permet d'évaluer les champs élastiques dans un solide élastique linéaire anisotrope et hétérogène [Wu, 1998, Choi & Earmme, 2002, Hwu, 2010, Chen et al., 2019, Chen, 2020], dans lequel les déplacements u_j ne dépendent que de x_1 et x_2. Du fait des symétries du tenseur des modules élastiques C_{ijkl} (cf. équation 1.10), la loi de Hooke peut s'écrire :

$$\sigma_{ij} = C_{ij\underline{k}\underline{l}} u_{\underline{k},\underline{l}} \tag{3.19}$$

Pour respecter l'équilibre statique en l'absence de forces de volume, $\sigma_{i\underline{j},\underline{j}} = 0$, les déplacements doivent satisfaire l'équation différentielle suivante :

$$C_{i\underline{j}\underline{k}\underline{l}} u_{\underline{k},\underline{l}\underline{j}} = 0 \tag{3.20}$$

Puisque les déplacements ne dépendent que de x_1 et x_2, l'équation 3.20 est équivalente à :

$$C_{i1\underline{k}1} u_{\underline{k},11} + (C_{i1\underline{k}2} + C_{i2\underline{k}1}) u_{\underline{k},12} + C_{i2\underline{k}2} u_{\underline{k},22} = 0 \tag{3.21}$$

La solution de l'équation 3.21 peut être exprimée comme [Eshelby et al., 1953, Stroh, 1958] :

$$u_k = a_k f(z) \tag{3.22}$$

Avec $z = x_1 + p x_2$ et où f est une fonction arbitraire de z tandis que a_k et p sont des constantes qui doivent être déterminées. En utilisant les équations 3.21 et 3.22, p doit satisfaire l'équation suivante :

$$(C_{i1\underline{k}1} + p(C_{i1\underline{k}2} + C_{i2\underline{k}1}) + p^2 C_{i2\underline{k}2}) a_{\underline{k}} = 0 \tag{3.23}$$

L'équation 3.23 peut également être écrite sous la forme suivante [Ting, 1992] :

$$\left(\boldsymbol{Q} + p\left(\boldsymbol{R} + \boldsymbol{R}^T\right) + p^2\boldsymbol{T}\right)\boldsymbol{a} = \boldsymbol{0} \tag{3.24}$$

en introduisant les matrices $Q_{ik} = C_{i1k1}$, $R_{ik} = C_{i1k2}$ et $T_{ik} = C_{i2k2}$. Une solution non triviale existe si le déterminant des équations 3.23 ou 3.24 est nul :

$$||(C_{i1\underline{k}1} + p(C_{i1\underline{k}2} + C_{i2\underline{k}1}) + p^2 C_{i2\underline{k}2})|| = 0 \tag{3.25}$$

L'équation 3.25 est une équation de degré 6 en p appelée "équation sextique". On peut prouver que les solutions de cette équation ne sont pas réelles en raison de la positivité de l'énergie de déformation. Comme les coefficients de l'équation 3.25 sont réels, les solutions 3.25 correspondent à trois paires de nombres complexes conjugués. Si on considère p_α ($\alpha = 1, 2, ..., 6$) comme étant les valeurs propres solutions de 3.25 et $\boldsymbol{a_\alpha}$ les vecteurs propres associés satisfaisant 3.23 ou 3.24, nous pouvons poser que :

$$Im(p_\alpha) > 0, p_{\alpha+3} = \overline{p_\alpha}, \boldsymbol{a}_{\alpha+3} = \overline{\boldsymbol{a}_\alpha} \text{ pour } \alpha = 1,2,3 \tag{3.26}$$

Im correspondant à la partie imaginaire et $\overline{p_k}$ et $\overline{a_k}$ étant les complexes conjugués de p_α et a_α. En supposant que les solutions p_α sont distinctes, la solution générale est obtenue en superposant les six solutions :

$$\boldsymbol{u} = \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\boldsymbol{a}_\alpha f_\alpha(z_\alpha) + \overline{\boldsymbol{a}_\alpha} f_{\alpha+3}(\overline{z_\alpha})\right) \tag{3.27}$$

où $z_\alpha = x_1 + p_\alpha x_2$. Pour que le déplacement soit réel, $f_{k+3} = \overline{f_k}$, et on obtient [Ting, 1992] :

$$u_i = 2Re\left(A_{i\underline{j}} f_{\underline{j}}(z_{\underline{j}})\right) \tag{3.28}$$

ou encore :

$$u_i = A_{i\underline{j}} f_{\underline{j}}(z_{\underline{j}}) + \overline{A_{i\underline{j}} f_{\underline{j}}(z_{\underline{j}})} \tag{3.29}$$

Où Re désigne la partie réelle, et $\mathbf{A}$ est une matrice 3×3 contenant les vecteurs propres $\boldsymbol{a_\alpha}$, ($\alpha = 1,2,3$) :

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} \tag{3.30}$$

Enfin, les contraintes peuvent être obtenues directement à partir d'une fonction vectorielle $\boldsymbol{\phi}$:

$$\phi_i = 2Re\left(B_{i\underline{j}} f_{\underline{j}}(z_{\underline{j}})\right) \tag{3.31}$$

Où $\mathbf{B}$ est une matrice 3×3 définie comme :

$$B_{ij} = \left(C_{i2\underline{k}1} + p_j C_{i2\underline{k}2}\right) A_{\underline{k}j} \tag{3.32}$$

Où A et B sont les matrices de Stroh. Les contraintes σ_{i1} et σ_{i2} sont alors données par les relations suivantes :

$$\sigma_{i1} = -\frac{\partial \phi_i}{\partial x_2}\ ,\ \sigma_{i2} = \frac{\partial \phi_i}{\partial x_1} \tag{3.33}$$

Si nécessaire, la composante σ_{33} peut être calculée à partir de la loi de Hooke (équation 3.19).

D'un point de vue pratique, les valeurs propres et les vecteurs propres sont calculés à partir d'un problème aux valeurs propres standard qui consiste en une réécriture de l'équation 3.24 comme suit [Ting, 1992] :

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{N_1} & \boldsymbol{N_2} \\ \boldsymbol{N_3} & \boldsymbol{N_1^T} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \end{bmatrix} = p \begin{bmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \end{bmatrix} \tag{3.34}$$

Où $\boldsymbol{B} = [\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3]$ est la matrice définie en 3.32, et $\boldsymbol{N_1} = -\boldsymbol{T}^{-1}\boldsymbol{R}^T$, $\boldsymbol{N_2} = -\boldsymbol{T}^{-1}$ et $\boldsymbol{N_3} = \boldsymbol{R}\boldsymbol{T}^{-1}\boldsymbol{R}^T - \boldsymbol{Q}$. De plus, les vecteurs propres sont normalisés selon la relation suivante [Ting, 1992] :

$$\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}^T\boldsymbol{B} = \boldsymbol{I} \tag{3.35}$$

Où $\boldsymbol{I}$ est la matrice identité 3×3.

Une dislocation droite dans un milieu homogène anisotrope

Dans cette sous-section, nous considérons une dislocation rectiligne de vecteur de Burgers $\boldsymbol{b}$ dans un milieu homogène anisotrope à la position (X_1, X_2). Les équations 3.28, 3.31 et 3.33 donnent les solutions générales en déplacement et en contrainte pour un problème à deux dimensions. Les équations 3.34 et 3.35 permettent d'obtenir les valeurs et vecteurs propres associés à l'équation sextique caractérisée uniquement par le tenseur des modules élastiques C_{ijkl} du milieu. La fonction vectorielle $\boldsymbol{f}$ est elle donnée par les conditions aux limites d'une dislocation droite en l'absence de force appliquée (cf. équation 1.33) [Eshelby et al., 1953, Stroh, 1958, Hwu, 2010] :

$$\oint_C \boldsymbol{du} = \boldsymbol{b} \tag{3.36}$$

où C désigne n'importe quelle courbe fermée ou circuit de Burgers entourant la dislocation à la position (X_1, X_2).

La fonction vectorielle $\boldsymbol{f}$ peut s'écrire en suivant l'expression générale donnée par Suo [Suo, 1990] :

$$f_j^0(z_i) = q_j^0 \ln(z_i - s_j) \tag{3.37}$$

Où $z_i = x_1 + p_i x_2$, $s_j = X_1 + p_j X_2$, $\boldsymbol{q^0}$ est un vecteur complexe et l'exposant 0 dénote le milieu homogène. Ce choix se justifie par le fait que la fonction logarithme $\ln(z_i - s_j)$ est holomorphe en dehors de la singularité et que sa valeur augmente de 2πi (i étant l'unité imaginaire) suite à une rotation de 2π autour de (X_1, X_2) [Hwu, 2010]. Ainsi, en combinant les équations 3.35, 3.36 et 3.37 et en gardant les notations introduites à la sous-section précédente, $\boldsymbol{q^0}$ est égal à :

$$\boldsymbol{q^0} = -\frac{1}{2\pi}\mathrm{i}\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{b} \tag{3.38}$$

Un exemple d'une dislocation droite dans un milieu homogène est montré en figure 3.4.

Une dislocation droite dans un bi-matériau anisotrope

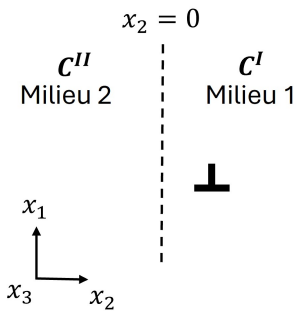


FIGURE 3.3 – Une dislocation coin dans le milieu I d'un bi-matériau caractérisé par des propriétés élastiques hétérogènes, C^I pour $x_2 > 0$ et C^{II} pour $x_2 < 0$.

Considérons maintenant une dislocation dans un bi-matériau anisotrope constitué d'un milieu 1 caractérisé par un tenseur des modules élastiques C^I et un milieu 2 caractérisé par C^{II} (figure 3.3). L'interface est considérée plane et parfaite, et sa normale est dirigée selon x_2. La dislocation est supposée être située dans le milieu 1 ($x_2 > 0$). La fonction vectorielle $\boldsymbol{f}$ associée à cette configuration peut s'écrire [Tucker, 1969, Tewary et al., 1989, Suo, 1990] :

$$f_j(z_j) = \begin{cases} f_j^0(z_j) + f_j^I(z_j) & \text{si } x_2 > 0 \\ f_j^{II}(z_j) & \text{si } x_2 < 0 \end{cases} \tag{3.39}$$

Où $f_j^0(z_j)$ est la fonction vectorielle solution du problème homogène définie précédemment (équation 3.37) associée au milieu 1 où se trouve la dislocation tandis que $f_j^I(z_j)$ et $f_j^{II}(z_j)$ sont des fonctions à déterminer supposées analytiques dans les milieux 1 et 2, respectivement. Afin d'exprimer les fonctions $f_j^I(z_j)$ et $f_j^{II}(z_j)$ en fonction de $f_j^0(z_j)$, la continuité du vecteur déplacement $\mathbf{u}$ et la continuité du vecteur traction à travers l'interface parfaite sont utilisés [Suo, 1990, Hwu, 2010, Chen, 2020] :

$$\begin{cases} u_i^I(x_2 = 0^+) = u_i^{II}(x_2 = 0^-) \\ \sigma_{i2}^I(x_2 = 0^+) = \sigma_{i2}^{II}(x_2 = 0^-) \end{cases} \tag{3.40}$$

En pratique, la continuité du vecteur traction est remplacée par la continuité de la force de traction résultante le long d'un arc de l'interface (cf. équation 3.33) [Suo, 1990, Hwu, 2010] :

$$\phi_i^I(x_2 = 0^+) = \phi_i^{II}(x_2 = 0^-) \tag{3.41}$$

En utilisant les équations 3.29, 3.31, 3.39, 3.40 et 3.41, les matrices de Stroh $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ satisfont ainsi les relations suivantes :

$$\begin{aligned} A_{i\underline{j}}^I \left(f_{\underline{j}}^0(x_1) + f_{\underline{j}}^I(x_1) \right) + \overline{A_{i\underline{j}}^I} \left(\overline{f_{\underline{j}}^0(x_1)} + \overline{f_{\underline{j}}^I(x_1)} \right) &= A_{i\underline{j}}^{II} f_{\underline{j}}^{II}(x_1) + \overline{A_{i\underline{j}}^{II}}\ \overline{f_{\underline{j}}^{II}(x_1)} \\ B_{i\underline{j}}^I \left(f_{\underline{j}}^0(x_1) + f_{\underline{j}}^I(x_1) \right) + \overline{B_{i\underline{j}}^I} \left(\overline{f_{\underline{j}}^0(x_1)} + \overline{f_{\underline{j}}^I(x_1)} \right) &= B_{i\underline{j}}^{II} f_{\underline{j}}^{II}(x_1) + \overline{B_{i\underline{j}}^{II}}\ \overline{f_{\underline{j}}^{II}(x_1)} \end{aligned} \tag{3.42}$$

À partir de la notation $\overline{f_j}(x_j) = \overline{f_j(\overline{x_j})}$ pour le conjugué d'une fonction complexe, on peut noter que $\overline{f_j(x_1)} = \overline{f_j}(x_1)$ puisque x_1 est réel. De plus, par construction, $f_j^0(z_j)$ est une fonction analytique en dehors de la position de la dislocation, donc en particulier dans le milieu II. Par conséquent, $\overline{f_j^0}(x_j)$ est elle analytique dans le milieu I puisqu'elle est singulière en $x_2 = -X_2$. De même, les fonctions $\overline{f_j^I}(x_j)$ et $f_j^{II}(x_j)$ sont analytiques dans le milieu II, tandis $\overline{f_j^{II}}(x_j)$ et $f_j^I(x_j)$ sont analytiques dans le milieu 1. On peut alors introduire les fonctions ϑ_i^u et ϑ_i^σ suivantes [Hwu, 2010] qui sont analytiques dans les milieux I et II :

$$\vartheta_i^u(z_i) = \begin{cases} -A_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^I(z_i) + \overline{A_{i\underline{j}}^{II}}\ \overline{f_{\underline{j}}^{II}}(z_i) - \overline{A_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^0}(z_i) & \text{si } x_2 > 0 \\ \overline{A_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^I}(z_i) - A_{i\underline{j}}^{II} f_{\underline{j}}^{II}(z_i) + A_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^0(z_i) & \text{si } x_2 < 0 \end{cases} \tag{3.43}$$

$$\vartheta_i^\sigma(z_i) = \begin{cases} -B_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^I(z_i) + \overline{B_{i\underline{j}}^{II}}\ \overline{f_{\underline{j}}^{II}}(z_i) - \overline{B_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^0}(z_i) & \text{si } x_2 > 0 \\ \overline{B_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^I}(z_i) - B_{i\underline{j}}^{II} f_{\underline{j}}^{II}(z_i) + B_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^0(z_i) & \text{si } x_2 > 0 \end{cases} \tag{3.44}$$

D'après 3.42, ces fonctions sont continues en $x_2 = 0$:

$$\begin{cases} \vartheta_i^u(x_2^+) = \vartheta_i^u(x_2^-) \\ \vartheta_i^\sigma(x_2^+) = \vartheta_i^\sigma(x_2^-) \end{cases} \tag{3.45}$$

Les fonctions ϑ_i^u et ϑ_i^σ sont donc analytiques dans tout l'espace, y compris à l'infini. Or, en l'absence de force appliquée, les contraintes associées à une dislocation rectiligne en équilibre doivent disparaître à l'infini. Ainsi, par prolongement analytique, la fonction ϑ_i^σ qui représente une somme algébrique de fonctions de contrainte associées aux solutions homogène et image d'une dislocation rectiligne (cf. équations 3.31 et 3.39) doit être nulle [Suo, 1990, Hwu, 2010]. De même, ϑ_i^u est nulle puisqu'elle représente alors le champ de déplacement associé à une fonction de contrainte nulle. On obtient donc :

$$\begin{cases} -A_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^I(z_i) + \overline{A_{i\underline{j}}^{II}}\ \overline{f_{\underline{j}}^{II}}(z_i) - \overline{A_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^0}(z_i) = 0 \\ -B_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^I(z_i) + \overline{B_{i\underline{j}}^{II}}\ \overline{f_{\underline{j}}^{II}}(z_i) - \overline{B_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^0}(z_i) = 0 \end{cases} \quad \text{si } x_2 > 0 \tag{3.46}$$

$$\begin{cases} \overline{A_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^I}(z_i) - A_{i\underline{j}}^{II} f_{\underline{j}}^{II}(z_i) + A_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^0(z_i) = 0 \\ \overline{B_{i\underline{j}}^I}\ \overline{f_{\underline{j}}^I}(z_i) - B_{i\underline{j}}^{II} f_{\underline{j}}^{II}(z_i) + B_{i\underline{j}}^I f_{\underline{j}}^0(z_i) = 0 \end{cases} \quad \text{si } x_2 < 0 \tag{3.47}$$

Les deux systèmes d'équations en 3.46 et 3.47 nous permettent d'exprimer $f_j^I(z_j)$ et $f_j^{II}(z_j)$ en fonction de $f_k^0(z_j)$:

$$\begin{cases} f_j^I(z_j) = \overline{V_{j\underline{k}}^{I,II}}\ \overline{f_{\underline{k}}^0}(z_j) & \text{si } x_2 > 0 \\ f_j^{II}(z_j) = W_{j\underline{k}}^{I,II} f_{\underline{k}}^0(z_j) & \text{si } x_2 < 0 \end{cases} \tag{3.48}$$

Avec :

$$\begin{cases} \boldsymbol{V^{I,II}} = \left(\boldsymbol{B^{II}A^{II^{-1}}}\overline{\boldsymbol{A^I}} - \overline{\boldsymbol{B^I}}\right)^{-1}\left(\boldsymbol{B^I} - \boldsymbol{B^{II}A^{II^{-1}}A^I}\right) \\ \boldsymbol{W^{I,II}} = \left(\overline{\boldsymbol{B^IA^{I^{-1}}}}\boldsymbol{A^{II}} - \boldsymbol{B^{II}}\right)^{-1}\left(\overline{\boldsymbol{B^IA^{I^{-1}}}}\boldsymbol{A^I} - \boldsymbol{B^I}\right) \end{cases} \tag{3.49}$$

Un exemple d'une dislocation droite dans un milieu I d'un bi-matériau est montré en figure 3.4 (b). Comme montré dans [Chen, 2020], ces solutions, formalisées selon l'approche de Suo [Suo, 1990], conduisent aux mêmes résultats que les expressions proposées par d'autres auteurs comme Ting [Ting, 1992] ou Tucker [Tucker, 1969]. Il est également important de souligner que ces solutions restent valables quand la dislocation est située sur l'interface en $x_2 = 0$ et correspondent alors aux solutions associées à une dislocation interfaciale traitée spécifiquement par d'autres auteurs comme dans [Chou et al., 1975].

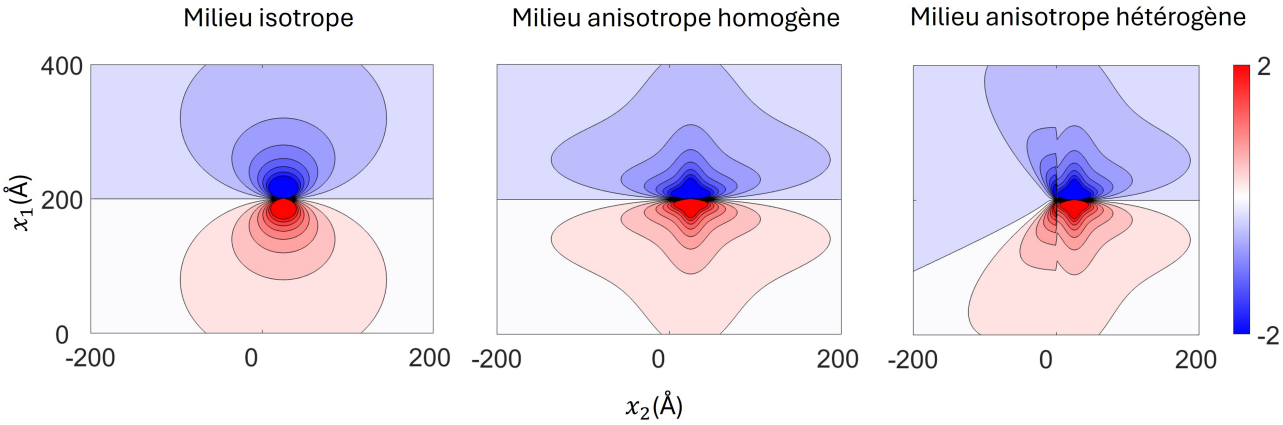


FIGURE 3.4 – La trace σ_{kk} d'une dislocation coin dans l'Ag en élasticité isotrope, en élasticité anisotrope homogène, et en élasticité anisotrope hétérogène avec une désorientation $\theta = 40°$ entre les deux milieux. L'interface est localisée en x_2=0 et la dislocation est située en $x_2 > 0$.

Un mur infini de dislocations droites dans un bi-matériau anisotrope

Puisqu'on se place en élasticité linéaire, la solution pour un mur infini de dislocations peut être trouvée en sommant les contributions de chaque dislocation par le principe de superposition. Comme précédemment, le référentiel considéré dans cette sous-section est celui dans lequel le vecteur de Burgers est parallèle à la direction x_2, comme illustré sur la figure 3.5. Les deux composantes du gradient de déplacement $u_{i,1}$ et $u_{i,2}$ peuvent s'exprimer comme :

$$\begin{aligned} u_{i,1} &= 2Re\left(A_{i\underline{j}}\sum_{-\infty}^{+\infty} g^n_{\underline{j}}(z_{\underline{j}})\right) \\ u_{i,2} &= 2Re\left(A_{i\underline{j}}p_{\underline{j}}\sum_{-\infty}^{+\infty} g^n_{\underline{j}}(z_{\underline{j}})\right) \end{aligned} \tag{3.50}$$

Où $g^n_j(z_j)$ est donné par :

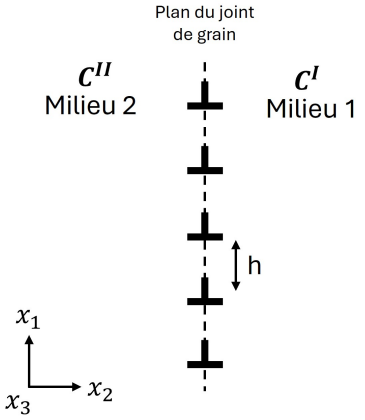


FIGURE 3.5 – Modélisation continue d'un mur infini de dislocations coins, en élasticité anisotrope hétérogène.

$$g_j^n(z_j) = \begin{cases} g_j^{0n}(z_j) + \overline{V_{ji}^{I,II}}\,\overline{g_i^{0n}}(z_j) & \text{si } x_2 > 0 \\ W_{ji}^{I,II} g_i^{0n}(z_j) & \text{si } x_2 < 0 \end{cases} \tag{3.51}$$

et :

$$g_i^{0n}(z_j) = \frac{q_i^0}{z_j - s_i^n} \tag{3.52}$$

On peut exprimer $\sum_{-\infty}^{+\infty} g_j^{0n}(z_j)$:

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} g_i^{0n}(z_j) = q_i^0 \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x_1 + p_j x_2 - nh - p_j X_2} \tag{3.53}$$

Cette somme peut être calculée en utilisant la relation de sommation 1.44 [Morse & Feshbach, 1953, Hirth & Lothe, 1982] en écrivant l'équation 3.53 comme :

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} g_i^{0n}(z_j) = \frac{q_i^0}{-h} \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{n + \frac{p_j X_2 - p_j x_2 - x_1}{h}} \tag{3.54}$$

En identifiant le terme "a" de l'équation 1.44 comme $\frac{p_j X_2 - p_j x_2 - x_1}{h}$ dans l'équation 3.54, on obtient en effet l'expression finale suivante :

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} g_i^{0n}(z_j) = -\frac{q_i^0}{h} \pi cot\left(\pi \frac{p_j X_2 - p_j x_2 - x_1}{h}\right) \tag{3.55}$$

Il est important de noter que l'équation 3.55 ne peut pas être factorisée par le terme "p_j", car "p_j" peut faire référence au milieu I ou au milieu II. Par exemple, si on veut calculer

les champs élastiques dans le milieu II d'un mur de dislocations localisées dans le milieu I, l'expression considérée sera $p_j^I X_2 - p_j^{II} x_2 - x_1$ où p_j^I contient les valeurs propres du milieu I, et p_j^{II} contient les valeurs propres du milieu II.

Le code Matlab permettant de calculer les champs élastiques d'un mur infini de dislocations coins en élasticité anisotrope hétérogène est présent sur GitHub [8] [Chen et al., 2019, Richeton et al., 2020, Chen, 2020, Petrazoller et al., 2025].

3.1.3 Détermination des orientations cristallographiques de part et d'autre du joint de grains par le calcul

Pour le calcul des champs en élasticité anisotrope, les constantes élastiques utilisées dans cette thèse correspondent toujours à celles du potentiel interatomique utilisé pour les comparaisons (voir chapitres 4, 5 et 6). Les tenseurs des constantes élastiques $\boldsymbol{C^I}$ et $\boldsymbol{C^{II}}$, nécessaires aux calculs de Stroh dans un bi-matériau, sont obtenus par rotation en supposant des orientations cristallographiques uniformes de part et d'autre du joint de grains. Afin de déterminer ces orientations par le calcul, la procédure suivante est considérée :

- Un mur infini de dislocations coins est considéré dans un milieu homogène ayant une orientation en accord avec les directions cristallographiques des dislocations, c'est à dire tel que leur vecteur de Burgers, normal au plan du joint de grains, est selon x_2 et la ligne de dislocation, parallèle à l'axe de rotation du joint, est selon x_3 (voir figure 3.5).
- Les champs de rotations élastiques sont alors calculés pour cette orientation en élasticité anisotrope homogène (voir section 3.1.2 "Une dislocation droite dans un milieu homogène anisotrope") où $\boldsymbol{C^I} = \boldsymbol{C^{II}}$.
- Après vérification que les rotations dans chaque grain peuvent être approximées par une seule valeur loin du mur de dislocations (voir figure 3.6), les rotations à $x_1 = 5h^{max}$, où h^{max} désigne le plus grand écart entre dislocations, sont utilisées pour tourner les tenseurs $\boldsymbol{C^I}$ et $\boldsymbol{C^{II}}$.
- Les champs de rotations élastiques sont à nouveau calculés mais en considérant les nouveaux tenseurs $\boldsymbol{C^I}$ et $\boldsymbol{C^{II}}$ en élasticité anisotrope hétérogène. $\boldsymbol{C^I}$ et $\boldsymbol{C^{II}}$ sont ensuite mis à jour selon les nouvelles rotations à longue distance obtenues.
- Cette procédure est répétée jusqu'à convergence. Le critère de convergence ici choisi suppose que l'écart relatif entre les anciennes et les nouvelles valeurs de $\boldsymbol{C^I}$ et $\boldsymbol{C^{II}}$ soit inférieur à 10^{-5}.

Une fois les tenseurs $\boldsymbol{C^I}$ et $\boldsymbol{C^{II}}$ des deux milieux déterminés, les champs de contraintes et de déformations du mur sont calculés à partir de ces nouveaux tenseurs.

8. https://github.com/AniPlas/DislocationsWall

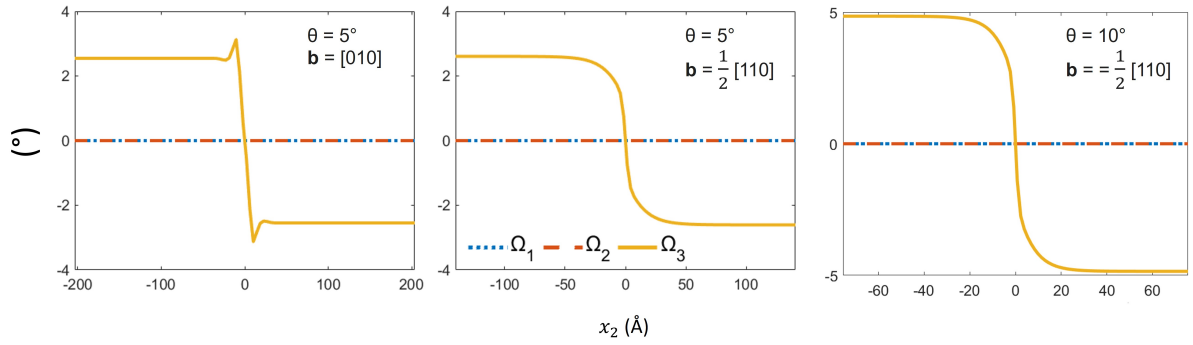


FIGURE 3.6 – Profil des rotations tracé le long de la normale au joint de grains, pour les trois joints de Cu étudiés dans le chapitre 4, en élasticité anisotrope hétérogène.

3.1.4 Prise en compte de la position des dislocations issues de l'atomistique dans le modèle continu

Dans les deux sous-sections précédentes, ont été présentés les détails des calculs des champs de contraintes, respectivement en élasticité isotrope homogène et anisotrope hétérogène. Dans ces deux cas, l'hypothèse de dislocations parfaitement alignées dans la direction x_2 (ou x_1 dans le cas anisotrope) est considérée. Également, il était admis que toutes les dislocations sont exactement espacées de h le long de cette même direction. Cependant, dans les systèmes atomistiques, ces deux hypothèses ne sont pas toujours exactes. A titre d'exemple, la figure 3.7 illustre les écarts entre les dislocations constitutives d'un joint de grains de Cu ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 10°$). Afin de valider les transferts entre l'atomistique et le continu, et de pouvoir comparer au mieux les champs issus de l'atomistique, il est donc nécessaire de tenir compte de la position exacte des dislocations.

Identification des centres des défauts

Il est tout d'abord nécessaire de pouvoir identifier correctement et objectivement les positions des centres des dislocations. Pour cela, les champs de contraintes interpolés sont utilisés. La composante σ_{12} du champ de contrainte est égale à 0 au centre du joint de grains, comme montré sur la figure 3.8 (a). C'est sur ce critère qu'est développé une méthode pour identifier le centre des dislocations. Les deux étapes permettant l'identification du centre d'une dislocation sont :

- Identification des deux coordonnées $\{x_1^{max}, x_2^{max}\}$ ainsi que $\{x_1^{min}, x_2^{min}\}$, respectivement la position du maximum et du minimum de σ_{12} (voir figure 3.8 (b)). Cette recherche est effectuée dans une zone d'environ 10 à 15 Å dans chaque direction autour de la dislocation.
- Calcul de la position (x_1, x_2) de la dislocation selon : $x_1 = \left(x_1^{min} + x_1^{max}\right)/2$, $x_2 = \left(x_2^{min} + x_2^{max}\right)/2$.

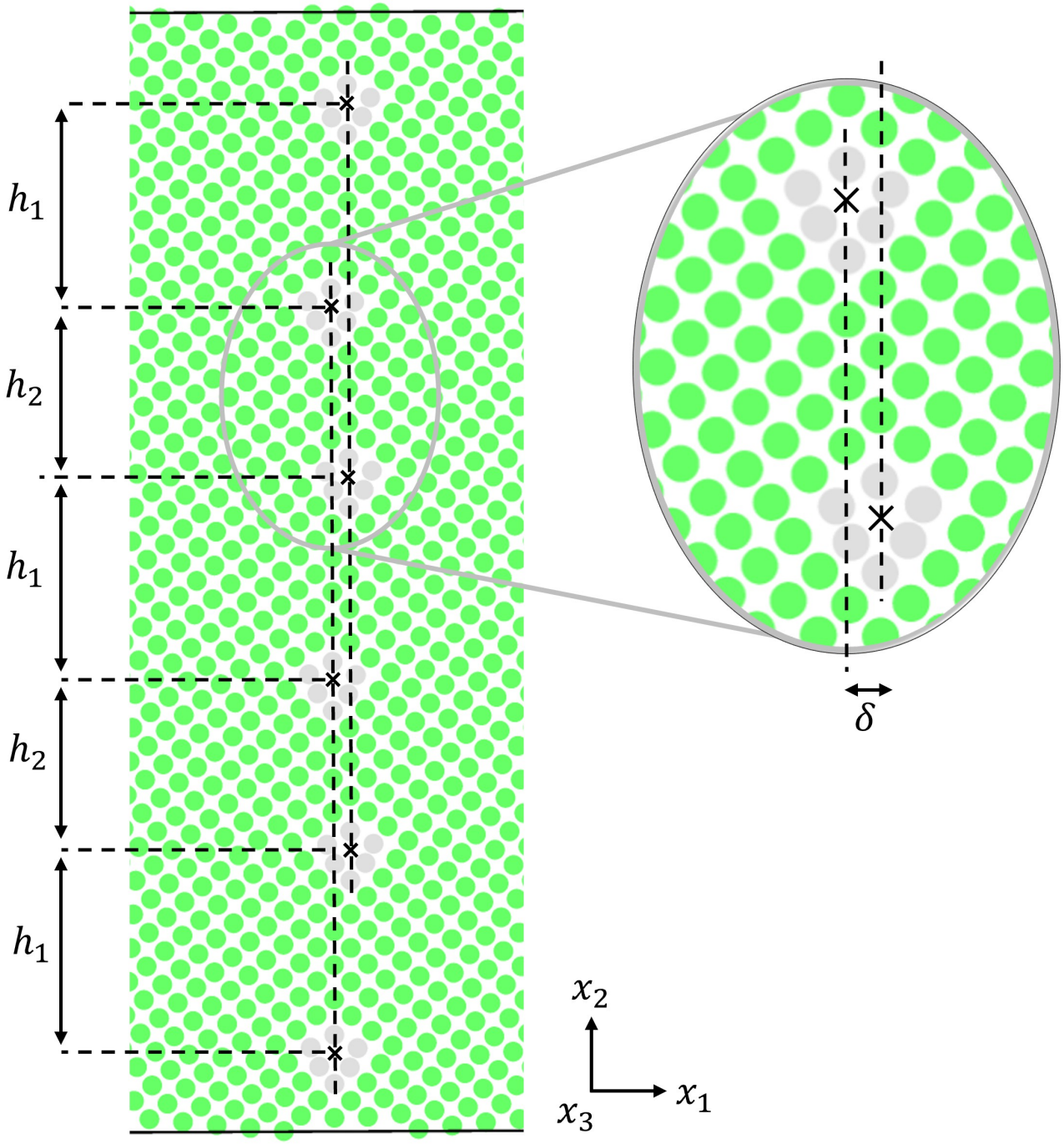


FIGURE 3.7 – Illustration d'un joint de grains de Cu ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 10°$), montrant les écarts selon x_1 et x_2 entre les dislocations constituant le joint de grains.

De cette façon, le processus d'identification des centres de défaut peut être automatisé.

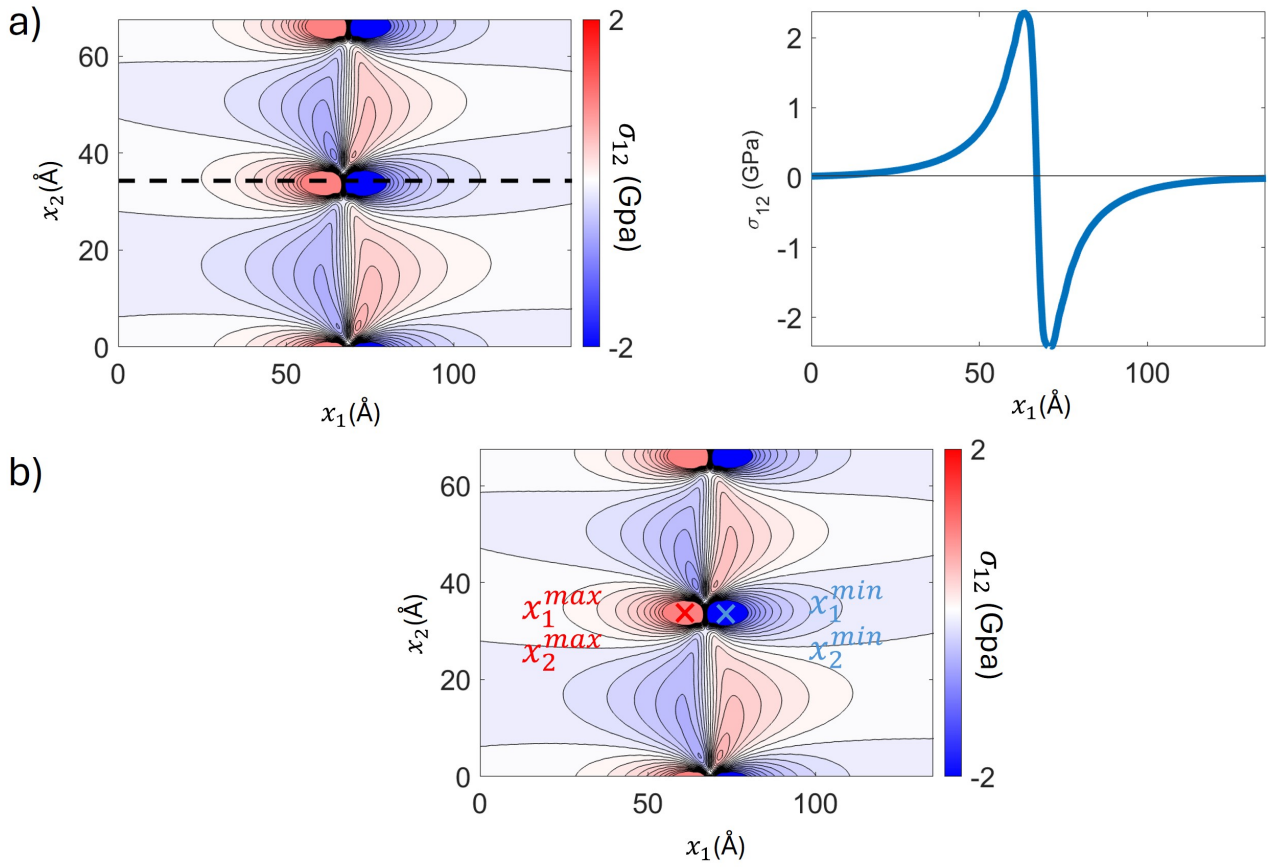


FIGURE 3.8 – Identification du centre d'une dislocation.

Modélisation des joints de grains en tenant compte des positions des dislocations mesurées

Dans l'exemple présenté sur la figure 3.7, les dislocations ne sont pas toutes espacées d'une même valeur h. Les dislocations sont espacées de h_1 ou de h_2. Pour rendre compte de ces positions dans le modèle continu :

- Les positions des deux dislocations contenues dans la boîte de périodicité minimale sont mesurées.
- Deux murs de dislocations sont créés. Dans chaque mur, les défauts sont espacés de $H = h_1 + h_2$, comme montré dans la figure 3.9. Leurs champs sont ensuite additionnés grâce au principe de superposition.

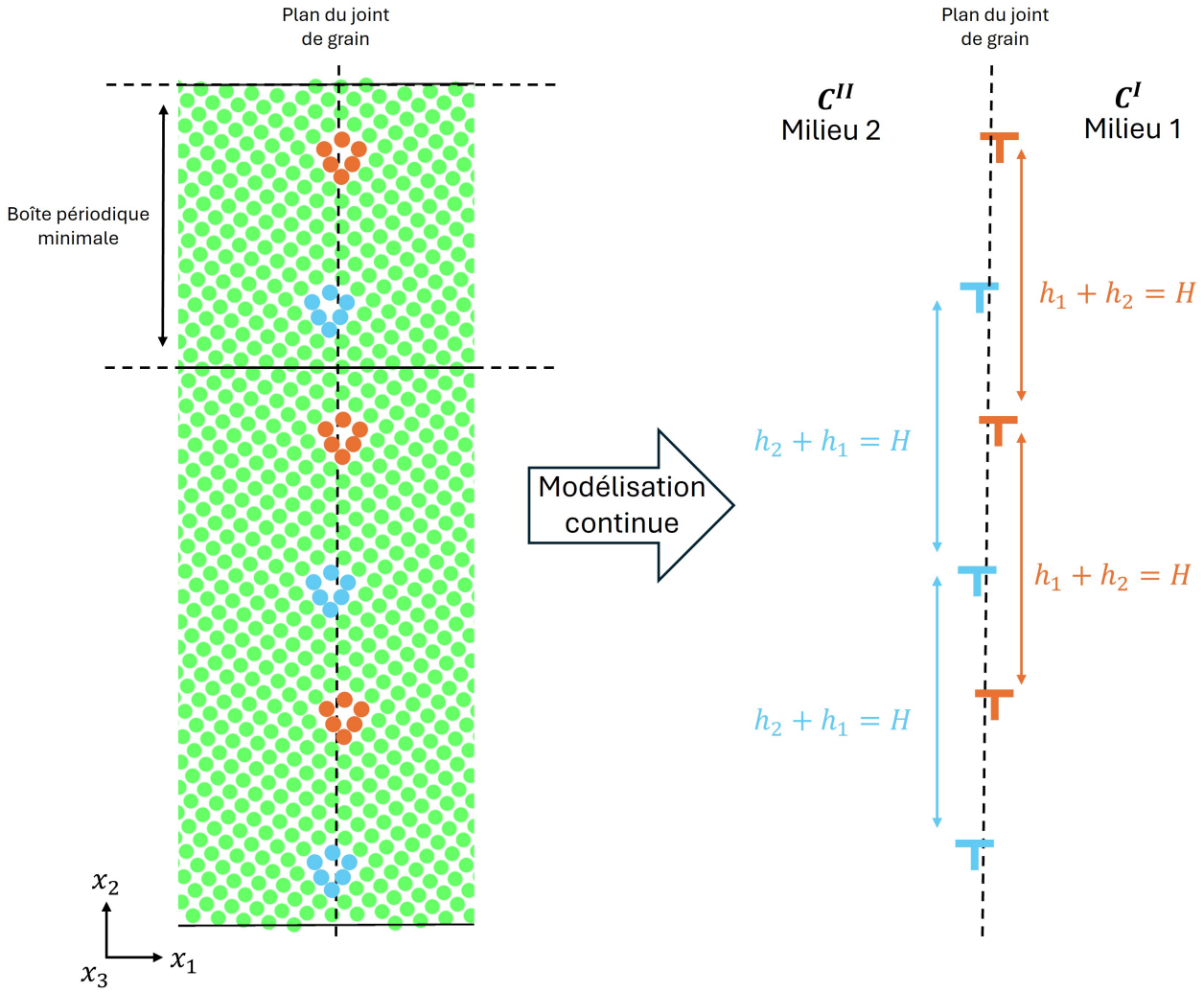


FIGURE 3.9 – Modélisation continue d'un joint de grains de Cu ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 10°$), en décomposant le mur de dislocations en deux murs séparés de h_1+h_2. Les atomes verts représentent la structure CFC tandis que les atomes bleus et oranges représentent les deux murs de dislocations. Leurs champs sont ensuite additionnés grâce au principe de superposition en élasticité linéaire.

Cette méthode peut être généralisée aux cas où les dislocations ne sont pas parfaitement alignées le long de x_2. Dans ces cas, le nombre n de défauts constituant le joint dans la plus petite boîte périodique est relevé, et autant de murs de dislocations sont créés que de défauts relevés. Les défauts de chaque mur sont espacés de nH, H étant la somme des écarts entre les défauts de la plus petite boîte périodique. Un exemple de modélisation d'un joint de grains constitué de 8 murs de dislocation est présenté dans le chapitre 5.

Il est important de souligner que dans le cas du calcul des champs d'une dislocation ou d'un joint de grains en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh (section 3.1.2), les formules des champs varient selon la position de la dislocation par rapport à l'interface. Dans ce manuscrit, seules les relations pour une dislocation dans le milieu I sont données. Cependant, ces relations peuvent être très facilement adaptées au cas où la dislocation se trouve dans le milieu II ($x_2 < 0$).

3.2 Modélisation des joints de grains de fort angle de désorientation

3.2.1 Modèle des unités structurales de désinclinaisons (*DSUM*)

Cadre théorique

Un autre modèle utilisé est le modèle des unités structurales (*Structural Unit Model (SUM)*) [Hornstra, 1960, Sutton, 1983, Bishop & Chalmers, 1968]. Dans ce modèle, le joint de grains est décrit comme une succession d'unités primaires ayant chacune une structure atomique bien définie. Elles sont appelées "unités structurales". Le modèle stipule que "tout joint de grains de longue période et de désorientation θ peut être décrit par un arrangement séquentiel d'unités structurales associées à deux joints de courtes périodes, de désorientation θ_i et θ_j situées de part et d'autre de θ, possédant le même axe de rotation et le même plan médian" [Priester, 2006].

Le modèle des unités structurales de désinclinaisons (*Disclination Structural Unit Model (DSUM)*) est une extension du SUM basé sur les rotations induites par les dipôles de désinclinaisons. Un joint de grains de fort angle de désorientation ($> 15°$) peut être modélisé comme une somme de murs de dipôles de désinclinaisons coins (voir section 1.3.2) [Li, 1972, Gertsman et al., 1989, Nazarov et al., 2000b]. Dans ce modèle, les joints de grains, de désorientation θ, sont construits en les décomposant comme des séquences de M unités structurales majeures (m) et N unités structurales mineures (n) [Dingreville & Berbenni, 2016]. On note θ_m et θ_n les angles de désorientation des unités structurales majeures et mineures, tels que $\theta_m < \theta < \theta_n$. Pour chaque dipôle de désinclinaisons, la magnitude du vecteur de Frank ω est définie par [Nazarov et al., 2000b] :

$$\begin{aligned} \omega &= \theta_n - \theta_m \text{ pour un pôle positif} \\ -\omega &= -(\theta_n - \theta_m) \text{ pour un pôle négatif} \end{aligned} \tag{3.56}$$

La période H du joint de grains est donnée par :

$$H = ML_m + NL_n \tag{3.57}$$

L_n représente la longueur caractéristique de l'unité structurale mineure. La longueur du bras du dipôle de désinclinaisons vaut ainsi 0,5 L_n. L_m est la longueur caractéristique de l'unité structurale majeure. La figure 3.10 présente la modélisation par le *DSUM* des deux joints de grains étudiés dans le chapitre 6. Sur cette figure, sont présentés les différents pôles de désinclinaisons, les longueurs caractéristiques L_m et L_n de leurs unités structurales, ainsi que la période H du joint de grains.

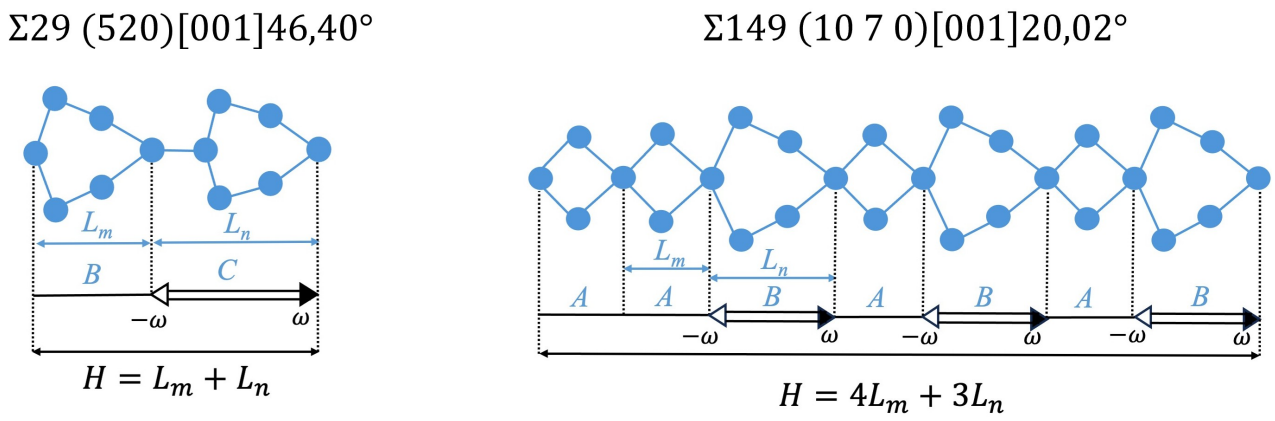


FIGURE 3.10 – Modélisation de deux joints de grains de fort angle de désorientation par le Modèle des Unités Structurales de Désinclinaison (*DSUM*). Ces deux joints de grains sont ceux étudiés dans le chapitre 6.

Les joints de grains de flexion symétrique dont l'axe de rotation est parallèle à la direction cristallographique [0 0 1] peuvent être décomposés en unités structurales primaires correspondant à celles des quatre joints favorisés dans les systèmes [0 0 1] [Priester, 2006]. Un joint de grains est favorisé lorsqu'il présente une énergie d'excès bien plus faible que les autres désorientations. Notons que les joints favorisés ne le sont pas forcément pour un autre axe de rotation, et aucun critère géométrique ne permet de les prédire, c'est pourquoi seuls les systèmes [0 0 1] sont traités dans ce manuscrit. Dans les systèmes CFC, seuls les joints correspondant à un indice de coïncidence Σ1 sont favorisés quel que soit l'axe de rotation. Par exemple, un Σ1 avec un axe de rotation autour de [1 1 0] peut être choisi comme référence pour décrire la structure de joints de flexion symétrique autour de l'axe [1 1 0].

Les unités structurales découlent de la disposition des atomes au cœur des joints favorisés. Pour les joints de flexion symétrique ayant un axe de rotation parallèle à [0 0 1], ils sont au nombre de 4 et on dénomme les unités structurales qui en découlent avec les lettres A, B, C et D [Nazarov et al., 2000a, Bean & McKenna, 2016, Han et al., 2017] :

1. La maille parfaite $\Sigma 1$ (1 1 0), $\theta = 0°$: A
2. Le joint $\Sigma 5$(2 1 0), $\theta = 36{,}87°$: B
3. Le joint $\Sigma 5$(3 1 0), $\theta = 53{,}13°$: C
4. La maille parfaite $\Sigma 1$ (1 0 0), $\theta = 90°$: D

La figure 3.11 montre les différentes unités structurales associées aux joints favorisés dans les systèmes CFC [0 0 1].

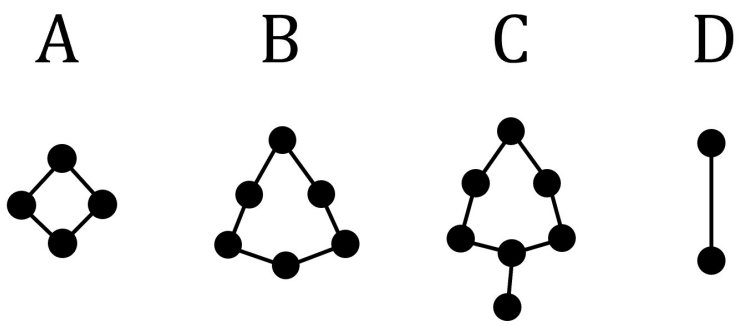


FIGURE 3.11 – Différentes unités structurales associés aux joints favorisés dans les sytèmes CFC [0 0 1].

Tous les joints de grains de flexion symétrique dont l'axe de rotation est parallèle à l'axe [0 0 1] et dont l'angle de désorientation est compris entre $0° \leq \theta < 36{,}87°$ sont composés uniquement d'unités structurales de type A et B. De même, ceux dont $36{,}87° \leq \theta < 53{,}13°$ sont composés uniquement d'unités de type B et C, et ceux dont $53{,}13° \leq \theta < 90°$ sont composés d'unités de type C et D. Les grandeurs L_m et L_n peuvent être évaluées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} L_m &= D_m \cos \frac{\theta - \theta_m}{2} \\ L_n &= D_n \cos \frac{\theta_n - \theta}{2} \end{aligned} \tag{3.58}$$

Où les longueurs D_m et D_n dépendent du type d'unité structurale (A,B, C ou D) et s'expriment en fonction du paramètre de maille a selon :

- $D_A = a\dfrac{\sqrt{2}}{2}$
- $D_B = a\dfrac{\sqrt{5}}{2}$
- $D_C = a\dfrac{\sqrt{10}}{2}$
- $D_D = \dfrac{a}{2}$

L'angle de désorientation moyen du joint de grains θ satisfait la relation :

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{2MD_m \sin \theta_m + 2ND_n \sin \theta_n}{H} \tag{3.59}$$

3.2.2 Formules analytiques en élasticité isotrope

De manière analogue aux formulations analytiques des champs élastiques des murs de dislocations (présentées en sections 1.4.5), les champs de contraintes d'un mur infini de dipôles de désinclinaisons coins sont connus en élasticité isotrope [Hurtado et al., 1995]. Pour un mur infini composé de dipôles de désinclinaisons coins alignés suivant x_2, ayant le même vecteur de Frank $\boldsymbol{\omega}$ selon x_3, la même longueur de bras $0{,}5\,\mathrm{L_n}$ et espacés d'une distance périodique H, les champs de contraintes peuvent se formuler ainsi :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right) &= \frac{1}{2}D_0\omega \ln\frac{\cosh\alpha-\cos\left(\beta-\lambda_n\right)}{\cosh\alpha-\cos\left(\beta+\lambda_n\right)} \\
\frac{1}{2}\left(\sigma_{11}-\sigma_{22}\right) &= \frac{1}{2}D_0\omega\alpha\left[\frac{\sinh\alpha}{\cosh\alpha-\cos\left(\beta+\lambda_n\right)}-\frac{\sinh\alpha}{\cosh\alpha-\cos\left(\beta-\lambda_n\right)}\right] \\
\sigma_{12} &= \frac{1}{2}D_0\omega\alpha\left[\frac{\sin\left(\beta+\lambda_n\right)}{\cosh\alpha-\cos\left(\beta+\lambda_n\right)}-\frac{\sin\left(\beta-\lambda_n\right)}{\cosh\alpha-\cos\left(\beta-\lambda_n\right)}\right]
\end{aligned} \tag{3.60}$$

Où $\alpha = 2\pi\frac{x_1}{H}$, $\beta = 2\pi\frac{x_2}{H}$, $\lambda_n = \pi\frac{L_n}{H}$ et $D_0 = \mu/2\pi(1-\nu)$.

3.2.3 Résolution par *FDDM-FFT* en élasticité isotrope et anisotrope

Calcul des champs élastiques par *FDDM*

Les champs élastiques en élasticité anisotrope hétérogène peuvent être trouvés en utilisant le cadre théorique de la *FDDM* (*Field Dislocations and Disclinations Mechanics*) [Fressengeas et al., 2011, Upadhyay et al., 2013, Fressengeas et al., 2014, Taupin et al., 2017]. La *FDDM* est une extension de la *FDM* (*Field Dislocations Mechanics*) [Kröner, 1959, de Wit, 1970, Acharya, 2001, Roy, 2005, Zhang et al., 2018] qui considère à la fois les dislocations et les désinclinaisons comme types de densités de défauts. La *FDDM* est une méthode continue qui permet notamment de calculer les champs élastiques associés à une distribution de densité de dislocations et de désinclinaisons dans un milieu anisotrope hétérogène.

En suivant la théorie continue des défauts initiée par Kröner [Kröner, 1958, Kröner, 1981] pour les dislocations et par de Wit [de Wit, 1970, de Wit, 1973a, de Wit, 1973b] pour les dislocations et les désinclinaisons, introduisons les tenseurs de courbure élastique $\boldsymbol{\kappa}^e$ et de déformation élastique $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ dans un corps V contenant à la fois des défauts de type dislocation et désinclinaison. Définissons C un circuit fermé délimitant une surface A, de normale $\boldsymbol{n}$, telle que les lignes de dislocations et de désinclinaisons traversent A. Dans le cas où les vecteurs résultants de Frank et de Burgers de toutes les désinclinaisons/dislocations sont non nuls, il existe une incompatibilité, dans le sens où les champs de rotation et de déplacement deviennent

à valeurs multiples en des mêmes points. Les vecteurs de Frank $\boldsymbol{\omega}$ et de Burgers $\mathbf{b}$ sont des mesures de cette incompatibilité. Ils sont définis comme :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega} &= \int_C \boldsymbol{\kappa}^e \cdot \mathbf{dl} \\ \mathbf{b} &= \int_C (\boldsymbol{\varepsilon}^e - \boldsymbol{\kappa}^e \times \mathbf{x}) \cdot \mathbf{dl} \end{aligned} \tag{3.61}$$

Ici, la convention FS/RH est utilisée. En utilisant le théorème de Stokes, l'équation 3.61 devient :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega} &= \int_A \boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{n} dA \\ \mathbf{b} &= \int_A \left(\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{d}} - \theta \times \mathbf{x}\right) \cdot \mathbf{n} dA \end{aligned} \tag{3.62}$$

Où $\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{d}}$ est le tenseur densité de dislocations et $\boldsymbol{\theta}$ est le vecteur densité de désinclinaisons. Leurs composantes α^d_{mi} et θ_{mi} représentent les vecteurs de Burgers et de Frank dans la direction x_i, par unité de surface A orientée avec un vecteur unitaire selon x_m. La théorie linéaire des désinclinaisons statiques de de Wit [de Wit, 1970] les définit comme :

$$\begin{aligned} \alpha^d_{mi} &= e_{mjk}\left(\varepsilon^e_{(ki),j} + e_{ipk}\kappa^e_{ip}\right) \\ \theta_{mi} &= e_{mjk}\kappa^e_{ki,j} \end{aligned} \tag{3.63}$$

Les équations 3.63 induisent les équations de conservation suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha^d_{ji,j} + e_{ikm}\theta_{km} &= 0 \\ \theta_{ji,j} &= 0 \end{aligned} \tag{3.64}$$

Physiquement, la première équation implique que les dislocations ne peuvent se terminer que sur des désinclinaisons et la seconde que les désinclinaisons ne peuvent pas se terminer à l'intérieur du corps V [de Wit, 1973a].

La théorie *FDDM* considère en plus la décomposition orthogonale de Stokes-Helmholtz du tenseur des déformations élastiques [Jiang, 1998, Acharya, 2001, Fressengeas, 2017, Berbenni & Taupin, 2018]. Cette décomposition permet d'exprimer un tenseur comme la somme d'une partie irrotationnelle (i.e., dont le rotationnel est nul) et d'une partie solénoidale (i.e., dont la divergence est nulle). La décomposition de Stokes-Helmholtz de $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ peut ainsi s'écrire :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^e = \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp} + \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} = (\mathbf{curl}\ \boldsymbol{\chi})^{sym} + (\mathbf{grad}\ \mathbf{w})^{sym} \tag{3.65}$$

Où les champs tensoriels $\boldsymbol{\chi}$ et $\boldsymbol{w}$ sont uniques. La condition d'orthogonalité est donnée par : $\int_V \mathbf{curl}\boldsymbol{\chi} : \mathbf{grad}\ \mathbf{w} dV = 0$ où $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp} = (\mathbf{curl}\ \boldsymbol{\chi})^{sym}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} = (\mathbf{grad}\ \mathbf{w})^{sym}$ représentent, respectivement, les parties incompatible et compatible de $\boldsymbol{\varepsilon}^e$. De manière analogue, la décomposition orthogonale de Stokes-Helmholtz du tenseur de courbature élastique $\boldsymbol{\kappa}^e$ est donnée par :

$$\boldsymbol{\kappa}^e = \boldsymbol{\kappa}^{e,\perp} + \boldsymbol{\kappa}^{e,\parallel} = \mathbf{curl}\ \boldsymbol{\psi} + \mathbf{grad}\ \mathbf{z}, \tag{3.66}$$

Où la condition d'orthogonalité est $\int_V \mathbf{curl}\ \boldsymbol{\psi} : \mathbf{grad}\,\mathbf{z} dV = 0$ où $\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp} = \mathbf{curl}\ \boldsymbol{\psi}$ et $\boldsymbol{\kappa}^{e,\parallel} = \mathbf{grad}\,\mathbf{z}$ représentant respectivement les parties incompatibles et compatibles de $\boldsymbol{\kappa}^e$. Puisque $\mathbf{div\ curl}\ \boldsymbol{\chi} = 0$ et $\mathbf{div\ curl}\ \boldsymbol{\psi} = 0$, on a :

$$\begin{aligned} \mathbf{div}\,\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp} &= 0 \\ \mathbf{div}\,\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp} &= 0 \end{aligned} \tag{3.67}$$

En utilisant les décompositions de Stokes-Helmholtz (équations 3.65 et 3.66), et le fait que $\mathbf{curl\,grad}\,\mathbf{z} = 0$ et $\mathbf{curl\,grad}\,\mathbf{w} = 0$, les équations 3.63 deviennent :

$$\begin{aligned} \alpha^d_{mi} &= e_{mjk}\left(\varepsilon^{e,\perp}_{(ki),j} + e_{ipk}\kappa^{e,\perp}_{ip}\right) \\ \theta_{mi} &= e_{mjk}\kappa^{e,\perp}_{ki,j} \end{aligned} \tag{3.68}$$

et :

$$\begin{aligned} e_{mjk}\left(\varepsilon^{e,\parallel}_{(ki),j} + e_{ipk}\kappa^{e,\parallel}_{ip}\right) &= 0 \\ e_{mjk}\kappa^{e,\parallel}_{ki,j} &= 0 \end{aligned} \tag{3.69}$$

Par ailleurs, les parties compatibles $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}$ et $\boldsymbol{\kappa}^{e,\parallel}$ peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{e,\parallel}_{(ij)} &= \frac{1}{2}\left(w_{i,j} + w_{j,i}\right) \\ \kappa^{e,\parallel}_{ij} &= z_{j,i} = \frac{1}{2}e_{jkl}w_{l,ki} \end{aligned} \tag{3.70}$$

La combinaison des équations 3.68 et 3.67 et des identités $\mathbf{curl\ curl} = \mathbf{grad\ div} - \boldsymbol{\Delta}$, où $\boldsymbol{\Delta}$ désigne l'opérateur Laplacien, et $e_{ljs}e_{ijk} = \delta_{sk}\delta_{li} - \delta_{si}\delta_{lk}$, montre que les courbures élastiques incompatibles et les déformations élastiques incompatibles satisfont les équations de Poisson suivantes :

$$\begin{aligned} \kappa^{e,\perp}_{ji,kk} &= -e_{jkl}\theta_{li,k} \\ \varepsilon^{e,\perp}_{(lr),kk} &= -e_{rqi}\left(\alpha^d_{il,q} - \delta_{il}\kappa^{e,\perp}_{pp,q} + \kappa^{t\,e,\perp}_{il,q}\right)_{(lr)} \end{aligned} \tag{3.71}$$

où $\kappa^{t\,e,\perp}_{il} = \kappa^{e,\perp}_{li}$, et $\kappa^{e,\perp}_{pp}$ est la trace de $\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp}$. En l'absence de forces de volume et d'effets inertiels, l'équilibre des contraintes s'écrit :

$$\mathbf{div}\,\boldsymbol{\sigma} = 0 \text{ in } V. \tag{3.72}$$

Puis, en utilisant l'équation 3.65 et la loi de Hooke généralisée 1.9, l'équilibre des contraintes peut être réécrit comme une équation de type Navier incorporant à la fois les champs compatibles et incompatibles :

$$\mathbf{div}\left(\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}\right) + \mathbf{f}^{\perp} = 0, \tag{3.73}$$

$\mathbf{f}^{\perp}$ est une force fictive de volume due aux incompatibilités élastiques liées à la présence de désinlinaisons et de dislocations. Elle s'écrit : $\mathbf{f}^{\perp} = \mathbf{div}\left(\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp}\right)$. Si on considère un milieu homogène de référence caractérisé par le tenseur des rigidités élastiques $\mathbf{C}^0$, tel que $\mathbf{C}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}^0 + \delta\mathbf{C}(\mathbf{x})$, l'équation 3.73 peut être réécrite sous forme indicielle de la manière suivante :

$$C^0_{ijkl} w_{l,kj} + \tau_{ij,j} = 0, \tag{3.74}$$

Où $\boldsymbol{\tau}$ est le tenseur de polarisation des contraintes qui satisfait la relation :

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}^0 : \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} + \boldsymbol{\tau} \tag{3.75}$$

avec :

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\sigma}^{\perp} + \delta\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} \tag{3.76}$$

Dans l'équation 3.76, le premier terme, $\boldsymbol{\sigma}^{\perp} = \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp}$, représente les contraintes résultant des déformations élastiques incompatibles qui sont déterminées en résolvant le problème d'incompatibilité seul donné par les équations de Poisson 3.71. Le deuxième terme de l'équation 3.76 dépend des déformations élastiques compatibles $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}$ qui sont inconnues. Celles-ci sont résolues en appliquant la méthode des fonctions de Green, ce qui aboutit à une équation de type Lippmann-Schwinger :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}(\mathbf{x}) = \langle \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} \rangle - \left(\boldsymbol{\Gamma}^0 \star \boldsymbol{\tau}\right)(\mathbf{x}) \tag{3.77}$$

Où le symbole $\star$ représente le produit de convolution spatial et $\boldsymbol{\Gamma}^0$ est l'opérateur de Green modifié [Kröner, 1990] associé au milieu élastique homogène de référence $\mathbf{C}^0$. Le terme $\langle \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} \rangle$ indique la moyenne spatiale de $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}$ sur le volume V qui est obtenu en moyennant l'équation 3.75 :

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} \rangle = \mathbf{C}^{0^{-1}} : (\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle - \langle \boldsymbol{\tau} \rangle) \tag{3.78}$$

Où $\langle \boldsymbol{\tau} \rangle$ est la moyenne du tenseur de polarisation sur V. Les équations de Poisson 3.71 ainsi que les équations 3.76, 3.77 et 3.78 sont résolues numériquement à partir d'une méthode de transformée de Fourier rapide (FFT) décrite ci-dessous.

Résolution par *FFT*

Les champs élastiques incompatibles, $\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp}$ et le champ compatible $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}$ sont déterminés dans l'espace de Fourier [Berbenni et al., 2014, Djaka et al., 2017, Wazne et al., 2025]. En effet, la détermination de $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}$ implique un produit de convolution dans l'espace réel (cf. équation 3.77), qui devient une simple multiplication dans l'espace de Fourier. Les champs élastiques sont reconstruits dans l'espace réel grâce à la transformée de Fourier inverse.

Considérons $\boldsymbol{\xi}$ le vecteur de Fourier dans l'espace de Fourier, de magnitude $\xi = \sqrt{\boldsymbol{\xi} \cdot \boldsymbol{\xi}}$, et de coordonnées cartésiennes ξ_i. Définissons $\widehat{\boldsymbol{\theta}}(\boldsymbol{\xi})$, $\widehat{\boldsymbol{\alpha}^d}(\boldsymbol{\xi})$, $\widehat{\boldsymbol{\kappa}}^{e,\perp}(\boldsymbol{\xi})$, et $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e,\perp}(\boldsymbol{\xi})$ les transformées de

Fourier des champs correspondants dans l'espace réel : $\boldsymbol{\theta}(\mathbf{x})$, $\boldsymbol{\alpha^d}(\mathbf{x})$, $\boldsymbol{\kappa}^{e,\perp}(\mathbf{x})$ et $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\perp}(\mathbf{x})$. Les équations de Poisson 3.71 sont résolues dans l'espace de Fourier :

$$\begin{aligned}
&\widehat{\kappa}^{e,\perp}_{ji}(\boldsymbol{\xi}) = \mathrm{i}\frac{\xi_k}{\xi^2} e_{jkl}\widehat{\theta}_{li}(\boldsymbol{\xi}) \ \forall \boldsymbol{\xi} \neq \mathbf{0},\\
&\widehat{\kappa}^{e,\perp}_{ji}(\mathbf{0}) = \mathbf{0},\\
&\widehat{\epsilon}^{e,\perp}_{(lr)}(\boldsymbol{\xi}) = \mathrm{i}\frac{\xi_q}{\xi^2} e_{rqi}\left(\widehat{\alpha^d}_{il}(\boldsymbol{\xi}) - \delta_{il}\widehat{\kappa}^{e,\perp}_{pp}(\boldsymbol{\xi}) + \widehat{\kappa}^{t\,e,\perp}_{il}(\boldsymbol{\xi})\right)_{(lr)} \ \forall \boldsymbol{\xi} \neq \mathbf{0},\\
&\widehat{\epsilon}^{e,\perp}_{(lr)}(\mathbf{0}) = \mathbf{0},
\end{aligned} \tag{3.79}$$

Posons $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e,\parallel}(\boldsymbol{\xi})$ et $\widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\boldsymbol{\xi})$ la transformée de Fourier continue de $\boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel}(\mathbf{x})$ et $\boldsymbol{\Gamma}^0(\mathbf{x})$. En appliquant la transformée de Fourier à l'équation 3.77 de type Lippmann-Schwinger, on obtient :

$$\begin{aligned}
&\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e,\parallel}(\boldsymbol{\xi}) = -\widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\boldsymbol{\xi}) : \widehat{\boldsymbol{\tau}}(\boldsymbol{\xi}) \ \forall \boldsymbol{\xi} \neq \mathbf{0},\\
&\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e,\parallel}(\mathbf{0}) = \langle \boldsymbol{\varepsilon}^{e,\parallel} \rangle.
\end{aligned} \tag{3.80}$$

La transformée de Fourier de l'opérateur de Green modifié $\boldsymbol{\Gamma}^0$ peut être déterminée pour un milieu anisotrope [Mura, 1987]. En élasticité isotrope, les composantes de $\widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\boldsymbol{\xi})$ peuvent s'écrire [Moulinec & Suquet, 1998] :

$$\widehat{\Gamma^0_{ijkl}}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{4\mu\xi^2}\left(\delta_{ik}\xi_j\xi_l + \delta_{il}\xi_j\xi_k + \delta_{jk}\xi_i\xi_l + \delta_{jl}\xi_i\xi_k\right) - \frac{(\lambda+\mu)}{\mu\,(\lambda+2\mu)}\frac{\xi_i\xi_j\xi_k\xi_l}{\xi^4}. \tag{3.81}$$

Où μ et λ sont les coefficients de cisaillement et de Lamé.

Comparaison des champs élastique en élasticité isotrope et anisotrope

La figure 3.12 compare les champs de deux joints de grains, en considérant respectivement l'élasticité isotrope via les formules analytiques présentées en section 3.2.2, et en considérant l'élasticité anisotrope en utilisant la *FDDM-FFT* (section 3.2.3 "Calcul des champs élastiques par *FDDM*"). Les deux joints de grains considérés sont ceux développés et étudiés dans le chapitre 6 : le joint $\Sigma29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ et le joint $\Sigma149(10\,7\,0)[0\,0\,1]20{,}02°$. Davantage de détails quant à la modélisation de ces joints par le *DSUM* sont donnés dans le chapitre 6. Le matériau ici considéré est l'Ag, qui est un matériau avec une forte anisotropie élastique (Coeff. de Zener de 3,21). La trace du tenseur des contraintes σ_{kk} y est représentée, ainsi que la composante σ_{12}. Les différences entre l'élasticité isotrope et l'élasticité anisotrope peuvent être remarquées : les champs en élasticité anisotropes sont plus étendus et orientés. Dans les contours de la trace du tenseur des contraintes, les formes allongées caractéristiques de l'anisotropie sont également retrouvées dans le chapitre 6. Davantage de détails concernant les comparaisons entre l'élasticité isotrope et l'approche par *FDDM-FFT* en élasticité anisotrope sont présents dans l'article [Wazne et al., 2025].

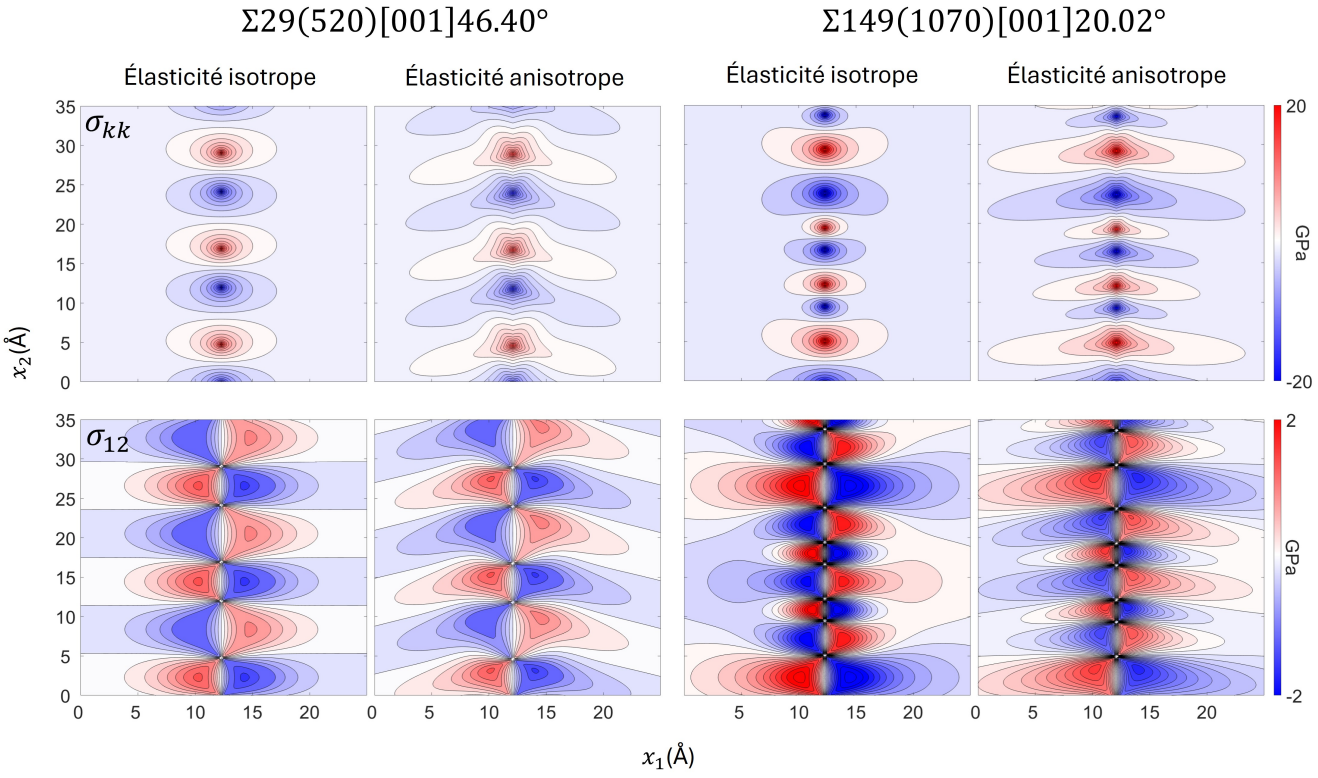


FIGURE 3.12 – Comparaison de la trace du tenseur des contraintes σ_{kk} et de la contrainte de cisaillement σ_{12} pour deux joints de grains de grand angle de désorientation modélisés en utilisant le DSUM, en élasticité isotrope et anisotrope. Ces contours ont été calculé sur une grille de 1024x1024 pixels.

Chapitre 4

Ségrégation des atomes de soluté vers les LAGB dans les systèmes CFC

Dans ce chapitre sont comparés les champs élastiques ainsi que les champs de ségrégation d'un atome de soluté vers trois joints de grains différents, en se basant sur les notions et méthodes présentées dans les trois chapitres précédents. Deux systèmes sont étudiés ici : la ségrégation d'atomes d'Ag vers des joints de grains de Cu, et la ségrégation d'atomes de Ni vers des joints de grains d'Ag. Le Cu et l'Ag sont fortement anisotropes élastiquement. Après une présentation de la modélisation continue des joints de grains étudiés, leurs champs de contraintes et de déformations sont comparés aux champs relevés par atomistique. Ensuite, les champs de ségrégation d'un atome de soluté vers ces joints, obtenus via différentes méthodes, sont comparés. L'effet de l'anisotropie élastique, ainsi que l'importance de considérer l'effet de module pour l'étude de la ségrégation, sont discutés. Durant tout ce chapitre, le référentiel utilisé est celui présenté dans la section 3.1.2, dans lequel le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe x_2. Pour les chapitres suivants, le référentiel plus classique dans lequel le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe x_1 sera utilisé. Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans la revue Computational Material Science [Petrazoller et al., 2025].

4.1 Présentation et modélisation des joints de grains

Dans ce chapitre est étudiée la ségrégation d'atomes de solutés vers trois joints de grains différents, tous de flexion symétrique et de faible angle de désorientation et pour lesquels l'axe de rotation du joint est parallèle à la direction cristallographique [0 0 1]. Ces joints peuvent tous être modélisés comme des murs infinis de dislocations coins, selon le modèle de Read et Shockley (section 1.4.4), et selon les méthodes décrites dans le chapitre 3.

Les deux systèmes choisis pour cette étude sont le Cuivre CFC et l'Argent CFC. Les potentiels interatomiques utilisés, associés à ces deux systèmes, sont celui de William et al. [Williams et al., 2006] et celui de Pan et al. [Pan et al., 2018], ce dernier ayant été spécialement

conçu pour modéliser la ségrégation du Ni vers les joints de grains d'Ag. Ce sont tous deux des potentiels de type "EAM". Les caractéristiques des deux potentiels utilisés sont indiquées dans le tableau 4.1. Également, les constantes élastiques isotropisées par une moyenne de Voigt-Reuss-Hill (cf. section 1.1) correspondantes sont présentées dans le tableau 4.2

Système	Potentiel	a (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Coeff. de Zener
Cu	[Williams et al., 2006]	3,62	169,9	122,6	76,2	3,22
Ag	[Pan et al., 2018]	4,16	123,4	94,2	47,1	3,21

TABLE 4.1 – Paramètre de maille a et constantes élastiques cubiques du potentiel pour le Cu CFC et l'Ag CFC.

Système	μ (GPa)	ν
Cu	47,75	0,35
Ag	29,54	0,37

TABLE 4.2 – Coefficient de cisaillement μ et coefficient de Poisson ν obtenus de la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (cf. section 1.1) des constantes élastiques associés aux potentiels interatomiques utilisés dans les simulations atomistiques de ce chapitre.

Considérons un joint de grains, d'axe de rotation [0 0 1], dont le plan, de normale x_2 par rapport à la boîte de simulation, est parallèle à (0 1 0) ou à (1 1 0). Un joint de grains de flexion symétrique peut être construit à partir de cette structure, en utilisant n'importe quel angle de rotation θ, tel que le plan du joint satisfait la relation $(h\,k\,l)_{grain1}=(h\,k\,l)_{grain2}$ après la rotation. Les angles de désorientation θ ici choisis peuvent donc être arbitraires. Des joints de grains d'angle de désorientation $\theta = 5°$ ainsi que $\theta = 10°$ sont ainsi construits.

En utilisant Atomsk et selon la méthode décrite en section 2.1, six joints de grains sont créés, et leurs caractéristiques et structures atomiques sont présentées dans le tableau 4.3 et la figure 4.1. Tous ces joints de grains, ainsi que le calcul de leurs énergies de ségrégation associés sont disponibles en accès ouvert [9].

Presque tous les joints de grains présentés dans le tableau 4.3 peuvent être modélisés comme 1 ou 2 murs de dislocations. Seul le dernier du tableau nécessite 4 murs de dislocations pour être correctement modélisé. La modélisation continue de chacun des six joints présentés dans le tableau 4.3 est détaillée dans la figure 4.2.

9. https://doi.org/10.57745/ACQWYZ

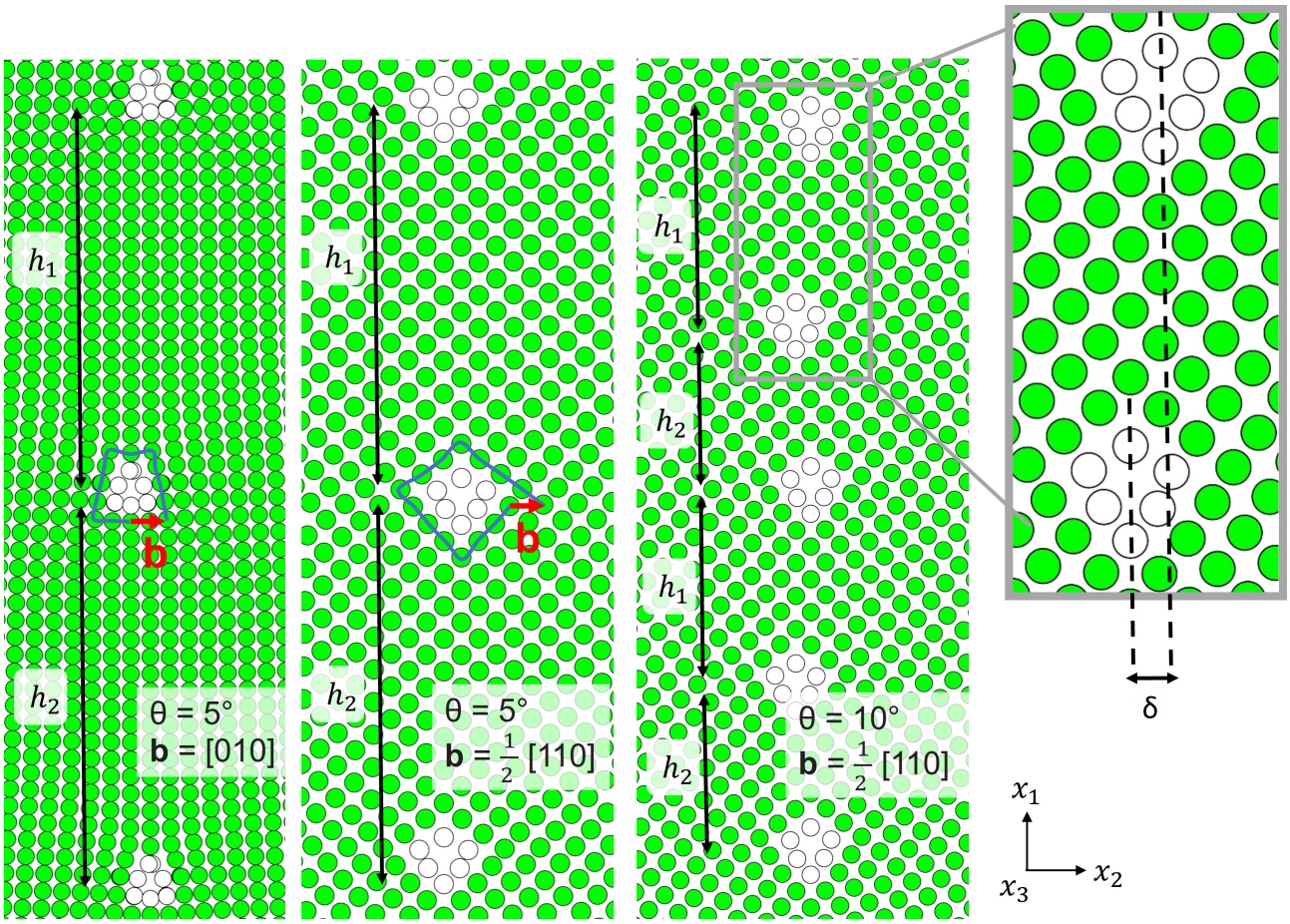


FIGURE 4.1 – Structures atomistiques stables des trois joints de grains de Cu étudiés dans ce chapitre (3 premières entrées du tableau 4.3). Les atomes en vert et en blanc représentent, respectivement, les structures CFC et celles non définies. Ces dernières représentent ici des dislocations coins. Les circuits de Burgers sont tracés autour des défauts pour une meilleure interprétation. Dans les trois cas présentés ci-dessus, les dislocations ne sont pas parfaitement alignés les unes par rapport aux autres. Il émerge donc un décalage selon x_2, dénoté δ, ainsi que deux valeurs d'espacement des dislocations selon x_1, h_1 et h_2, pour chaque joint de grains. La ligne de dislocation pointe dans le papier selon la direction x_3, en accord avec la convention *FS/RH*.

Système	θ	$\boldsymbol{b}$	h_1 (Å)	h_2 (Å)	h_3 (Å)	h_4 (Å)	Période	δ (Å)	E^{GB} (mJ/m^2)
Cu	5°	[0 1 0]	42,4	40,7	/	/	$h_1 + h_2$	1.8	431,19
Cu	5°	$\frac{1}{2}$[1 1 0]	30,6	28,1	/	/	$h_1 + h_2$	1.3	338,45
Cu	10°	$\frac{1}{2}$[1 1 0]	12,9	15,2	/	/	$h_1 + h_2$	0.6	537,03
Ag	5°	[0 1 0]	47,5	47,5	/	/	$h_1 + h_2$	0	317,56
Ag	5°	$\frac{1}{2}$[1 1 0]	35,2	32,3	/	/	$h_1 + h_2$	1.3	239,37
Ag	10°	$\frac{1}{2}$[1 1 0]	16,4	16,3	16,2	18,9	$h_1 + h_2 + h_3 + h_4$	0	366,98

TABLE 4.3 – Caractéristiques des différents joints de grains étudiés. θ est l'angle de désorientation avant minimisation, $\boldsymbol{b}$ est le vecteur de Burgers normal au plan du joint de grains identifié, h_1 jusqu'à h_4 représentent les écarts selon x_1 entre dislocations constituant le joint de grains. Les 5 premiers joints présentés sont composés de 2 murs de dislocations, le dernier est composé de 4 murs de dislocations. δ représente un décalage selon x_2 entre deux dislocations successives du joint. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1.

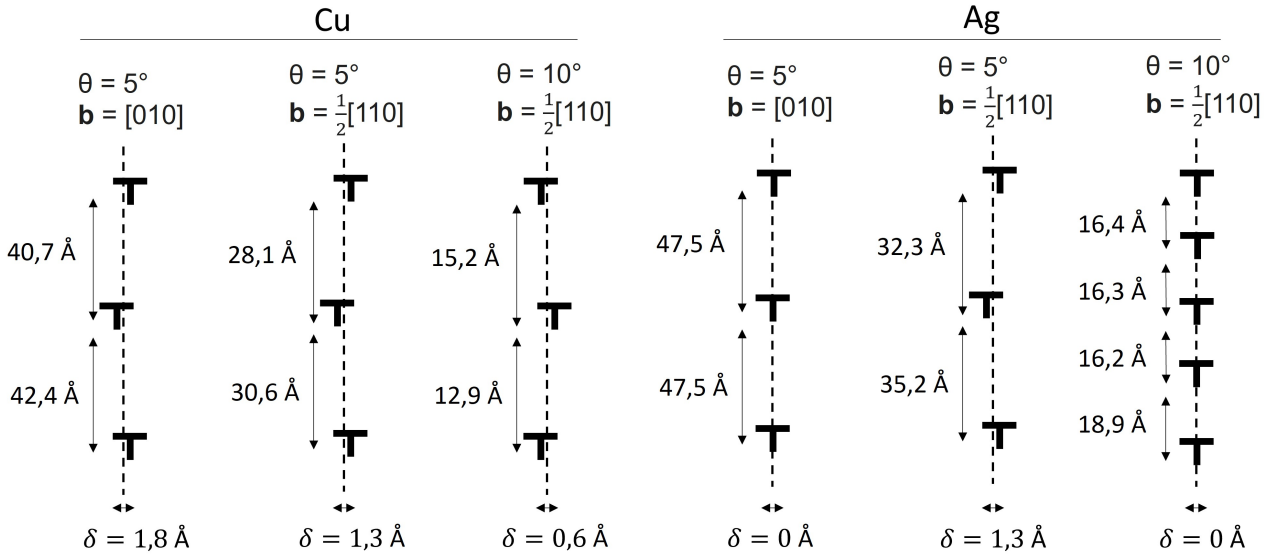


FIGURE 4.2 – Modélisation continue des six joints de grains étudiés dans ce chapitre et présentés dans le tableau 4.3.

4.2 Comparaison des champs élastiques

Les champs de contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ et de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ des murs infinis de dislocations sont évalués de trois manières différentes :

- Par atomistique, en utilisant respectivement les contraintes de viriel et l'algorithme de calcul des déformations élastiques.
- En élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh.
- En élasticité isotrope homogène.

Dans cette section sont comparés à la fois les champs de contraintes et de déformations engendrés par les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3. Une singularité à la position exacte de la dislocation est présente pour les champs issus des deux modèles continus (en élasticité anisotrope et isotrope). Dans cette section, les champs en élasticité isotrope sont donc calculés avec le modèle avec singularité (équations 1.45) pour des comparaisons plus pertinentes, car aucun modèle employant le formalisme de Stroh avec cœur étendu n'a été considéré dans cette thèse. Les champs issus de l'atomistique sont interpolés sur une grille continue avec un pas spatial de 0,1 Å

4.2.1 Champs de contraintes

Les figures 4.3 et 4.4 montrent les contours des composantes σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{kk} des trois joints de grains de Cu et d'Ag présentés dans le tableau 4.3. Pour chaque joint de grains, les champs comparés sont obtenus de différentes manières :

- En interpolant les champs de contraintes de viriel obtenus après minimisation de l'énergie d'un joint de grains par statique moléculaire.
- En considérant l'élasticité anisotrope hétérogène via le formalisme de Stroh.
- En considérant l'élasticité isotrope.

Dans les différents contours comparés, la taille de la fenêtre selon x_1 est la longueur $l_{x_1} = \Sigma_i h_i$ minimale nécessaire pour obtenir la périodicité du système dans cette direction. Il est donc important de noter que cette valeur diffère d'un joint à l'autre. Cette distance est donc la même que la hauteur de la boîte atomistique de laquelle le système est issu. Selon x_2, la taille de la fenêtre est la même pour chaque système, fixée à $4h^{moyen}$ du joint $\theta = 10°$, $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$:

- Pour les systèmes de Cu, $4h^{moyen} = 56{,}2$ Å.
- Pour les systèmes d'Ag, $4h^{moyen} = 67{,}8$ Å.

Les figures 4.3 et 4.4 montrent que, pour chaque composante, les champs de contraintes obtenus par le modèle continu en élasticité anisotrope sont très proches de ceux obtenus par atomistique. Des différences nettes entre deux joints de grains de même angle de désorientation ($\theta = 5°$) sont observées en élasticité anisotrope. En revanche, la trace du tenseur des contraintes σ_{kk} calculée en élasticité isotrope présente systématiquement des formes

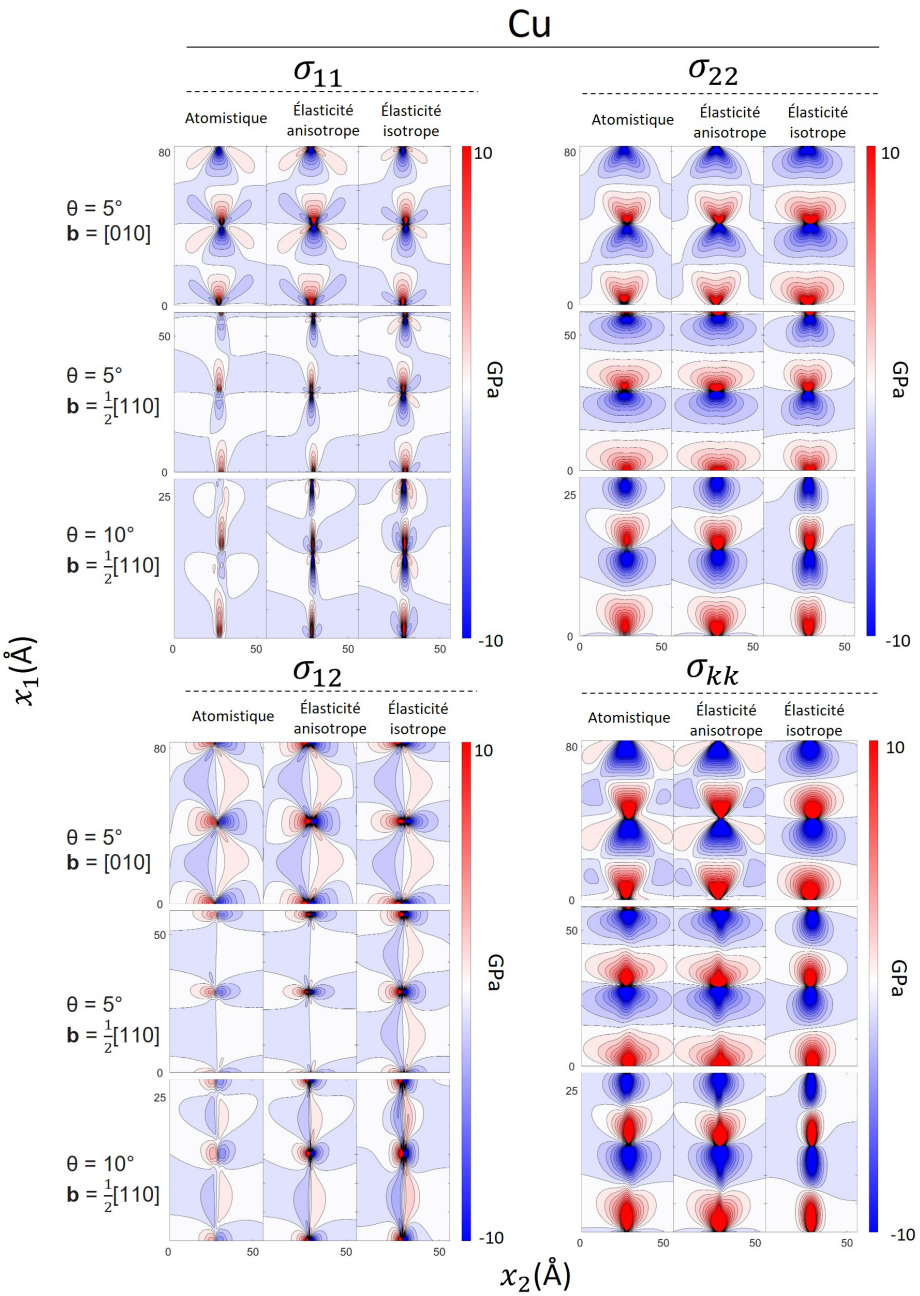


FIGURE 4.3 – Comparaison des composantes σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{kk} des trois joints de grains de Cu présentés dans le tableau 4.3. Trois manière d'obtenir ces composantes sont considérées : en interpolant les champs atomistiques après relaxation de la structure par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh, et en élasticité isotrope. Dans ces deux dernières méthodes employées, une singularité existe à la position des dislocations.

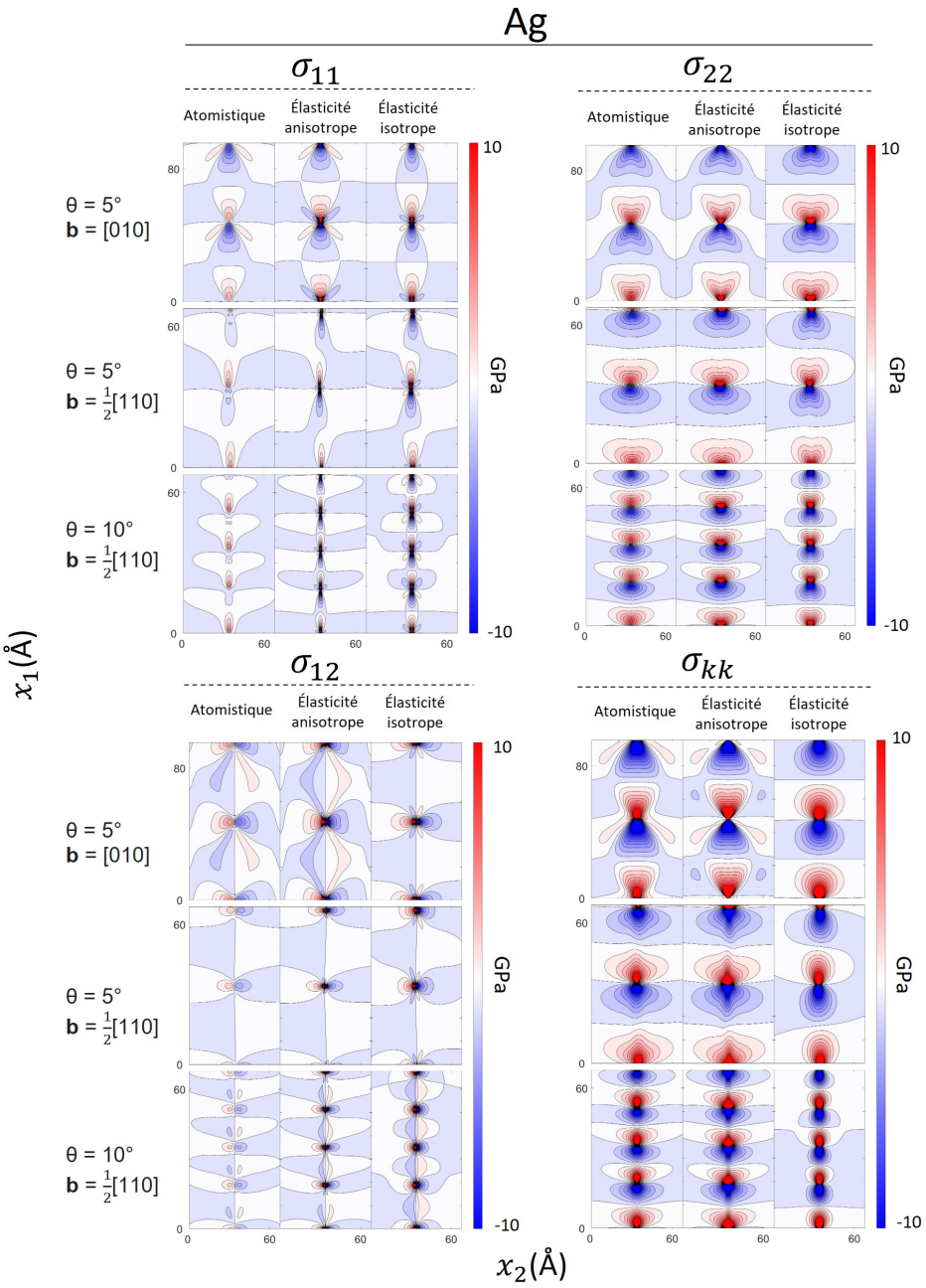


FIGURE 4.4 – Comparaison des composantes σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{kk} des trois joints de grains d'Ag présentés dans le tableau 4.3. Trois manière d'obtenir ces composantes sont considérées : en interpolant les champs atomistiques après relaxation de la structure par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh, et en élasticité isotrope. Dans ces deux dernières méthodes employées, une singularité existe à la position des dislocations.

sphériques et simplement homothétiques au vecteur de Burgers, peu importe sa direction cristallographique. En considérant l'élasticité anisotrope, ces formes sont bien différentes de celles obtenues en élasticité isotrope.

Également, des profils de σ_{kk} sont tracés, perpendiculairement au plan du joint de grains à 5 Å d'une dislocation, et le long du plan du joint de grains (figures 4.5 et 4.6). Ces profils montrent clairement que les contraintes calculées en élasticité anisotrope hétérogène sont plus proches des contraintes de viriel interpolées que les contraintes obtenues en élasticité isotrope. Également, les contraintes calculées en élasticité anisotrope affichent une transition similaire que les contraintes de viriel entre les valeurs nulles et maximales pour les joints de grains $\theta = 5°$, $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] et $\theta = 5°$, $\boldsymbol{b}$=$\frac{1}{2}$[1 1 0], reproduisant notamment les éventuels changements de signe, à la différence des contraintes obtenues en élasticité isotrope. Néanmoins, les profils parallèles au plan du joint montrent que l'élasticité isotrope est aussi performante que l'élasticité anisotrope dans cette zone médiane, et est donc suffisante pour capter les contraintes atomistiques le long du joint de grains, hors des cœurs de défauts. Les différences entre les contraintes calculées par atomistique et par les méthodes continues proviennent des effets non linéaires des cœurs de défauts, qui ne sont pas captés par les modèles élastiques linéaires.

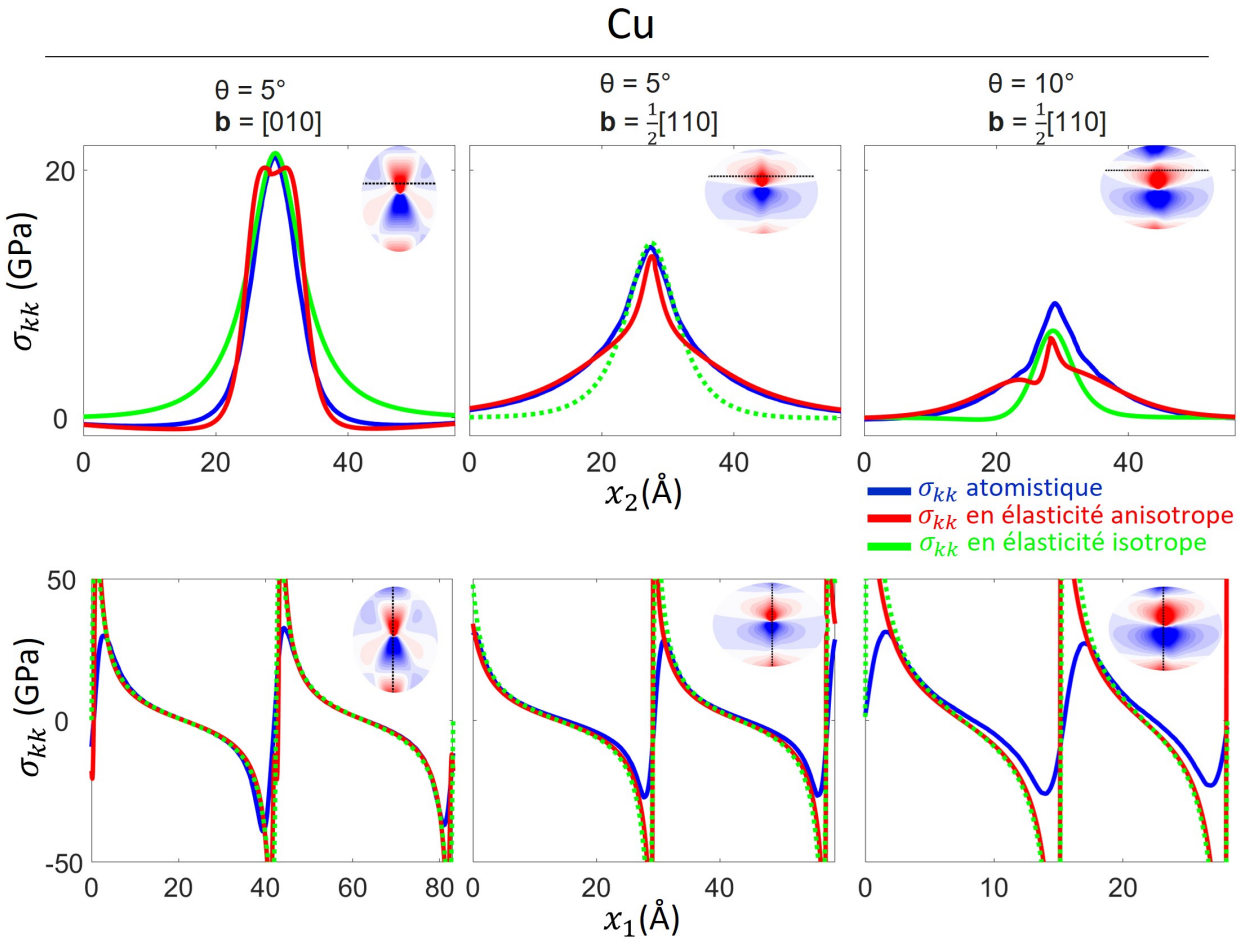


FIGURE 4.5 – Trace σ_{kk} du tenseur des contraintes du joint de grains de Cu, tracée perpendiculairement au plan du joint et à 5 Å d'une dislocation, et dans le plan du joint de grains.

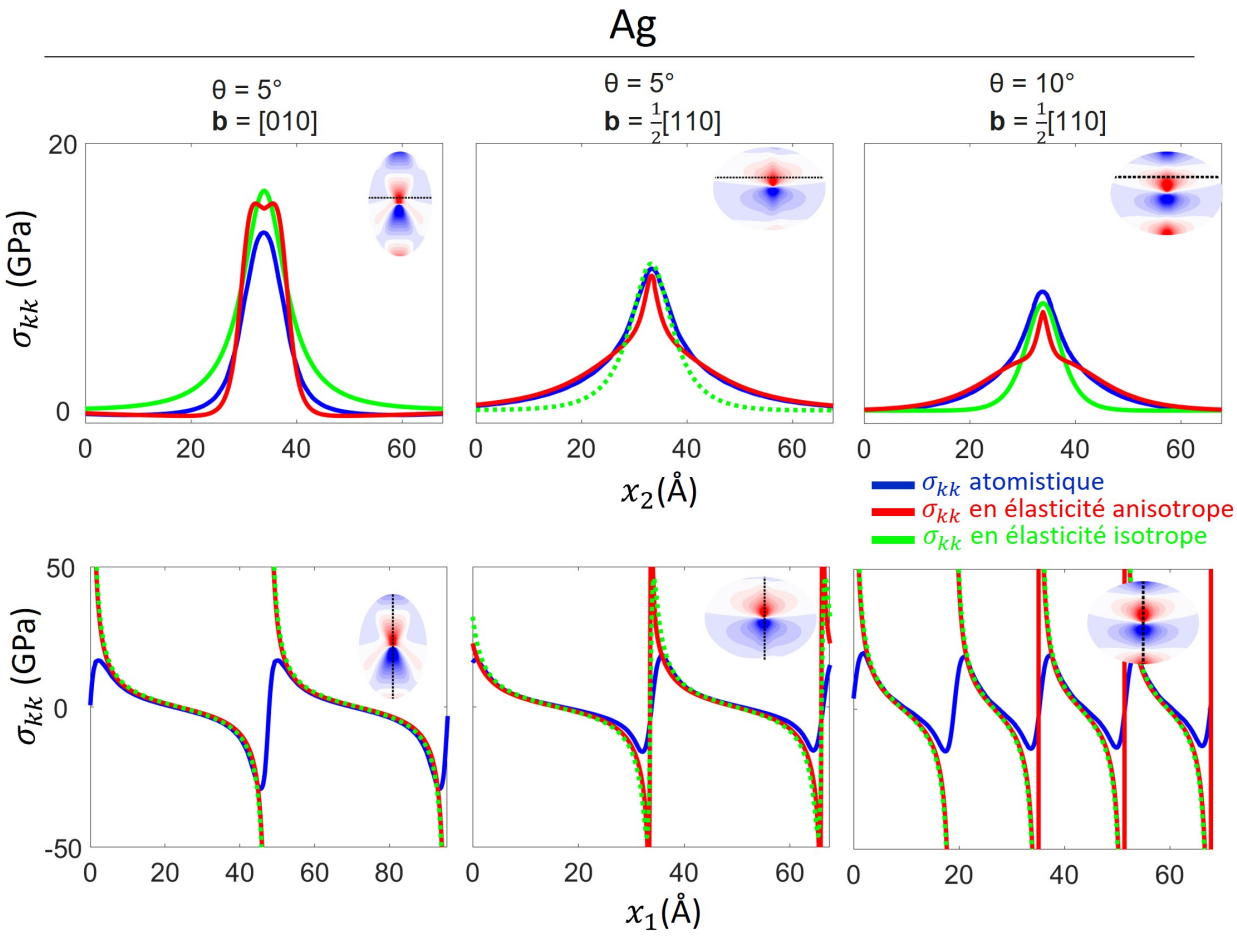


FIGURE 4.6 – Trace σ_{kk} du tenseur des contraintes du joint de grains d'Ag, tracée perpendiculairement au plan du joint et à 5 Å d'une dislocation, et dans le plan du joint de grains.

4.2.2 Champs de déformations

Dans le modèle micromécanique d'énergie d'interaction utilisé (cf. équation 4.5), c'est le tenseur des déformations issues du joint de grains qui est directement considéré et non le tenseur des contraintes. Dans les modèles continus utilisant le formalisme de Stroh ou les équations analytiques des champs de contraintes en élasticité isotrope, ces deux tenseurs sont reliés l'un à l'autre au travers de la loi de Hooke (équation 1.9). Bien qu'il soit également possible d'obtenir les déformations à partir des contraintes de viriel, il est préférable de mesurer directement les déformations d'un système atomistique car les constantes élastiques sont mal définies près du joint de grains. Pour cela, comme expliqué dans la section 1.7.4, l'algorithme "*elastic strain calculation*" d'Ovito est utilisé pour obtenir le tenseur des déformations issues des joints de grains.

La figure 4.7 présente les contours de la déformation volumétrique ε_{kk} des trois joints de grains de Cu et d'Ag présentés dans le tableau 4.3. Les contours en élasticité anisotrope et isotrope sont toujours pourvus d'une singularité à la position de la dislocation, et les déformations seront surévaluées en ces positions. Les contours issus de l'atomistique présentent quant à eux des valeurs nulles à la position des dislocations. Ceci est dû à l'algorithme de calcul des déformations élastiques qui, lorsque la structure considérée est trop éloignée de la structure de référence utilisée, affiche des valeurs de déformations nulles. Ce phénomène est visible sur la figure 4.8 qui présente la trace du tenseur des contraintes et des déformations du joint d'Ag $\theta = 5°$ $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] par atomistique. Sur cette figure est clairement visible le manque de données au cœur de la dislocation lorsque les déformations sont considérées. La figure 4.9 présente les contours interpolés de la figure 4.8, sur laquelle est présenté l'impact des déformations nulles au cœur de la dislocation sur les champs interpolés.

Les comparaisons des champs de déformations mènent aux mêmes conclusions que les comparaisons des champs de contraintes. Les champs en élasticité anisotrope hétérogènes sont bien plus proches des champs issus de l'atomistique que ceux issus de l'élasticité isotrope. Le modèle anisotrope continu est capable de capter les différences entre les champs de joints de grains de même angle de désorientation mais de directions de vecteur de Burgers différentes.

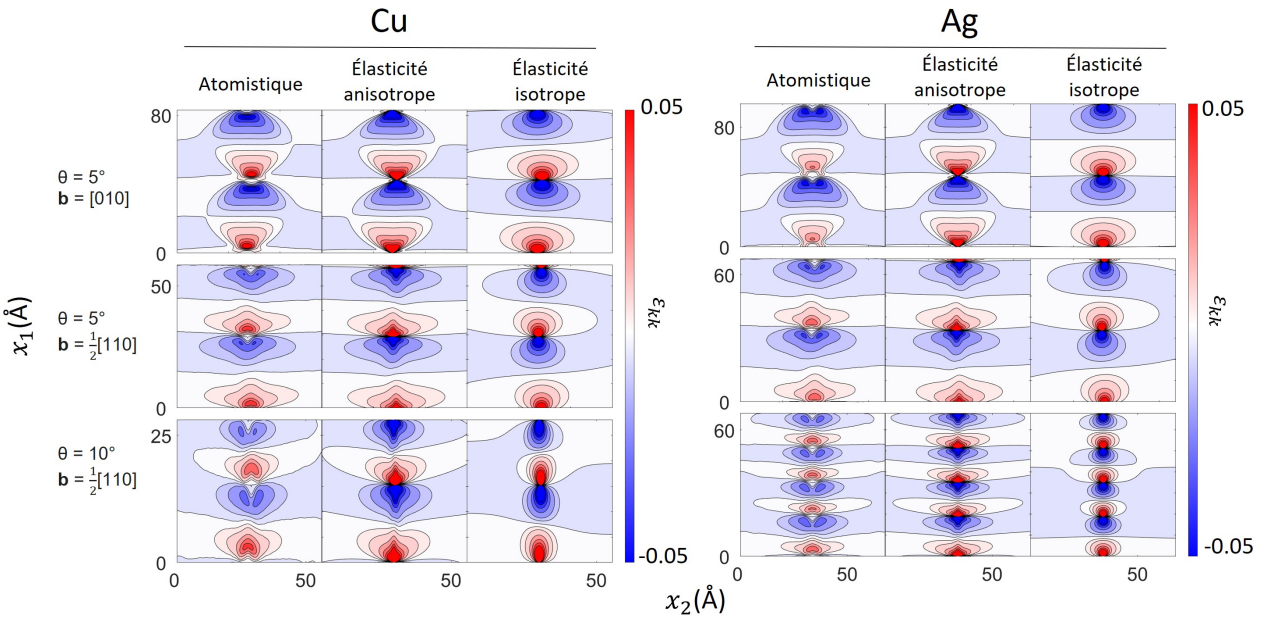


FIGURE 4.7 – Comparaison de la déformation volumétrique ε_{kk} des trois joints de grains de Cu et d'Ag présentés dans le tableau 4.3. Trois manières d'obtenir ces composantes sont considérées : en interpolant les champs atomistiques après relaxation de la structure par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh, et en élasticité isotrope. Dans ces deux dernières méthodes employées, une singularité existe à la position des dislocations. Les valeurs de déformation au centre des dislocations pour les contours issus des simulations atomistiques sont nulles.

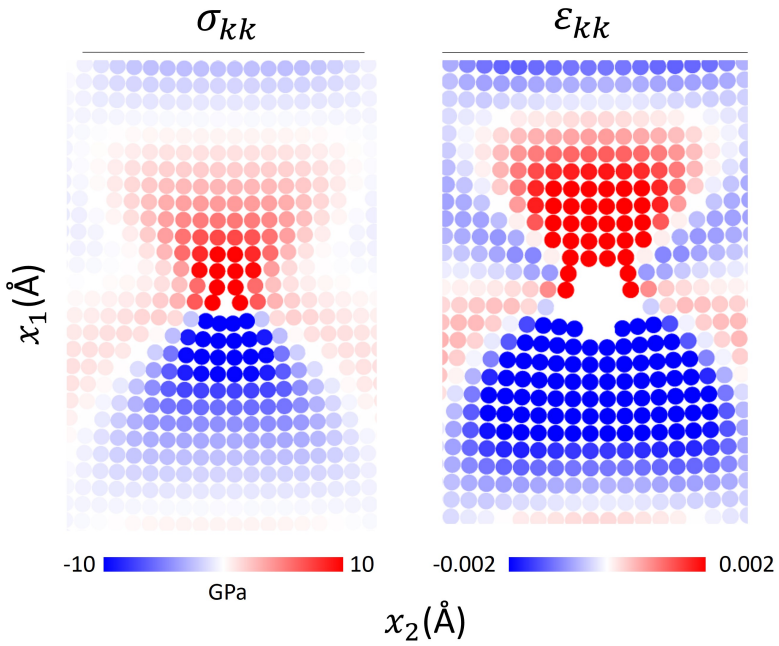


FIGURE 4.8 – Trace du tenseur des contraintes σ_{kk} et déformation volumétrique ε_{kk} du joint de grains Ag $\theta = 5°$ $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] obtenus par atomistique. La déformation volumétrique au cœur de la dislocation est nulle.

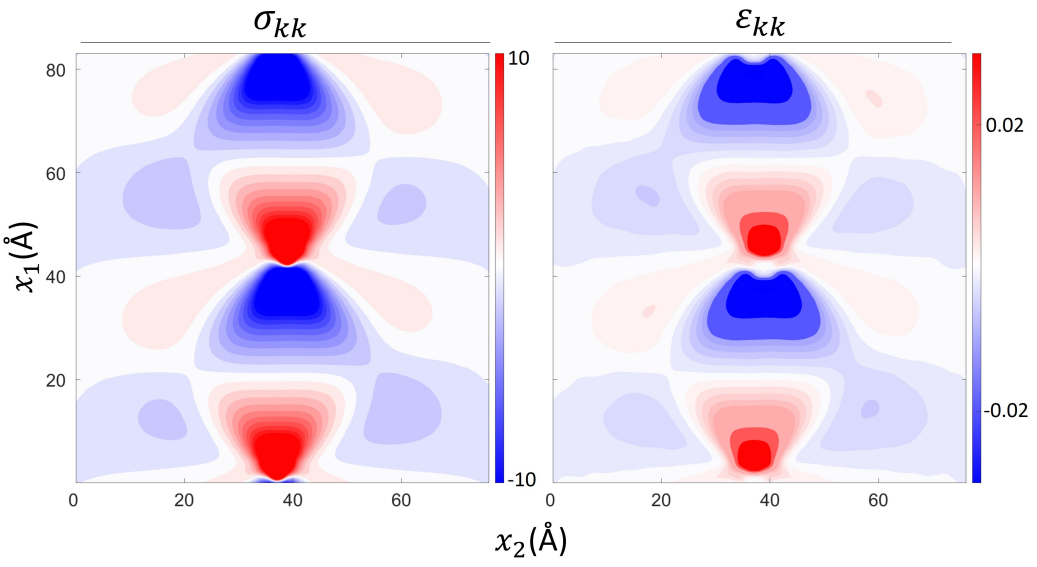


FIGURE 4.9 – Interpolation de la trace du tenseur des contraintes σ_{kk} et déformation volumétrique ε_{kk} du joint de grains Ag $\theta = 5°$ $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] obtenus par atomistique et présentés dans la figure 4.8.

4.3 Étude de la ségrégation

Cette section est dédiée à l'étude de la ségrégation d'atomes de soluté vers les joints de grains présentés dans le tableau 4.3. Tout d'abord, les valeurs des tenseurs dipôles élastiques permanents et des tenseurs de polarisabilité des systèmes Cu/Ag et Ag/Ni sont présentées ainsi que le modèle micromécanique utilisé. Enfin, les champs de ségrégation et d'interaction provenant de diverses sources sont comparés.

4.3.1 Mesure des dipôles élastiques et des tenseurs de polarisabilité

Dipôle élastique permanent

Les tenseurs dipôles élastiques permanents sont calculés comme présentés dans la section 2.2.1. Les dipôles élastiques permanents d'un atome d'Ag en substitution dans une matrice de Cu ($\boldsymbol{P^{0,Cu/Ag}}$) et d'un atome de Ni en substitution dans une matrice d'Ag ($\boldsymbol{P^{0,Ag/Ni}}$) sont (en eV) :

$$\boldsymbol{P^{0,Cu/Ag}} = \begin{pmatrix} 5{,}51 & 0 & 0 \\ 0 & 5{,}51 & 0 \\ 0 & 0 & 5{,}51 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P^{0,Ag/Ni}} = \begin{pmatrix} -5{,}14 & 0 & 0 \\ 0 & -5{,}14 & 0 \\ 0 & 0 & -5{,}14 \end{pmatrix}. \tag{4.1}$$

Les tenseurs d'*eigenstrain* $\boldsymbol{\varepsilon^{*Cu/Ag}}$ et $\boldsymbol{\varepsilon^{*Ag/Ni}}$ associés peuvent être calculés à partir de l'équation 1.93 en considérant le volume de l'inclusion $\Omega^{Ag} = 21{,}31\,\text{Å}^3$ et $\Omega^{Ni} = 18{,}14\,\text{Å}^3$:

$$\boldsymbol{\varepsilon^{*Cu/Ag}} = \begin{pmatrix} 0{,}10 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}10 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}10 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{\varepsilon^{*Ag/Ni}} = \begin{pmatrix} -0{,}15 & 0 & 0 \\ 0 & -0{,}15 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}15 \end{pmatrix}. \tag{4.2}$$

Ces valeurs montrent, d'après les potentiels interatomiques utilisés, que l'effet d'un atome d'Ag en substitution dans une matrice de Cu peut être modélisé à l'aide d'une inclusion ayant une dilatation positive de 0,3, tandis qu'un atome de Ni en substitution dans une matrice d'Ag est relié à une dilatation négative de $-0{,}45$. Comme attendu, les dipôles élastiques et les tenseurs d'*eigenstrain* sont isotropes dans les systèmes CFC [Balluffi, 2012] : des valeurs sont uniquement présentes sur la diagonale et tous les termes sont égaux. Pour ces systèmes, le soluté en substitution n'engendre ainsi que des effets de taille (liés à la partie sphérique du tenseur $\boldsymbol{P^0}$) qui sont insensibles à l'orientation du réseau, et pas de changement de forme (liés à la partie déviatorique du tenseur). Ce comportement peut cependant être différent pour d'autres systèmes cristallographiques (ex : les structures HC, voir chapitre 5), ainsi que le type de soluté considéré (différents sites d'insertion).

Tenseur de polarisabilité

Les tenseurs de polarisabilités sont calculés selon la méthode présentée en section 2.2.2. Les tenseurs de polarisabilité d'un atome d'Ag en substitution dans une matrice de Cu et d'un atome de Ni en substitution dans une matrice d'Ag sont (en eV) dans le repère du cristal :

$$\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{Cu/Ag}} = \begin{pmatrix} -12{,}1 & -14{,}0 & -14{,}0 & 0 & 0 & 0 \\ -14{,}0 & -12{,}1 & -14{,}0 & 0 & 0 & 0 \\ -14{,}0 & -14{,}0 & -12{,}1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5{,}6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -5{,}6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5{,}6 \end{pmatrix} \text{ et} \tag{4.3}$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{Ag/Ni}} = \begin{pmatrix} 36{,}0 & 19{,}2 & 19{,}2 & 0 & 0 & 0 \\ 19{,}2 & 36{,}0 & 19{,}2 & 0 & 0 & 0 \\ 19{,}2 & 19{,}2 & 36{,}0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 15{,}2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 15{,}2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15{,}2 \end{pmatrix}. \tag{4.4}$$

Ces tenseurs ne sont pas isotropes et dépendent de l'orientation cristallographique du réseau. Ils doivent donc être tournés selon l'orientation cristallographique des grains de part et d'autre du joint afin de les utiliser dans le calcul de l'énergie d'interaction.

4.3.2 Modèle micromécanique et réécriture de l'effet de module pour les systèmes cubiques

Dans les systèmes cubiques, le dernier terme de l'expression 1.121 peut être exprimé à l'aide de la décomposition de Walpole [Walpole, 1981, de Wit, 2008] en considérant la symétrie cubique du tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$:

$$\begin{aligned} E^{int}(\boldsymbol{x}) = &-\frac{1}{3}P^{0}_{kk}\varepsilon_{kk}(\boldsymbol{x}) - P^{0'}_{ij}\varepsilon'_{ij}(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{2}\alpha_K \varepsilon^{2}_{kk}(\boldsymbol{x}) \\ &- \alpha_{\mu'}\left(\varepsilon'^{\,2}_{11}(\boldsymbol{x}) + \varepsilon'^{\,2}_{22}(\boldsymbol{x}) + \varepsilon'^{\,2}_{33}(\boldsymbol{x})\right) - 2\alpha_{\mu''}\left(\varepsilon'^{\,2}_{12}(\boldsymbol{x}) + \varepsilon'^{\,2}_{31}(\boldsymbol{x}) + \varepsilon'^{\,2}_{23}(\boldsymbol{x})\right) \end{aligned} \tag{4.5}$$

Où les composantes de $\boldsymbol{\alpha}$ et de $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont exprimées dans le repère du cristal. $\boldsymbol{\varepsilon}$ sous-entend $\boldsymbol{\varepsilon}^{\boldsymbol{GB}}$, l'exposant ayant été retiré de l'équation 4.5 pour plus de clarté. Les scalaires α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ sont définis similairement à leurs équivalents du tenseur des constantes élastiques $\boldsymbol{C}$ (équations 1.18 et 1.19) :

$$\begin{cases} \alpha_K = \frac{\alpha_{11}+2\alpha_{12}}{3} \\ \alpha_{\mu'} = \frac{\alpha_{11}-\alpha_{12}}{2} \\ \alpha_{\mu''} = \alpha_{44} \end{cases} \tag{4.6}$$

Ces grandeurs correspondent aux modules de polarisabilité pour un système cubique. L'expression 4.5 montre que, contrairement aux effets de taille et de forme, l'effet de module favorisera en général uniquement la ségrégation ou l'antiségrégation. C'est effectivement le cas lorsque α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ sont tous de même signe puisque ces coefficients sont multipliés par des composantes de déformation au carré pour obtenir l'effet de module (cf. équation 4.5).

Dans l'hypothèse d'un tenseur de polarisabilité isotrope, $\alpha_{\mu'} = \alpha_{\mu''} = \alpha_\mu$ et l'expression suivante est alors obtenue :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -\frac{1}{3}P_{kk}\varepsilon_{kk}(\boldsymbol{x}) - P^{0'}_{ij}\varepsilon^{'}_{ij}(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{2}\left(\alpha_K\varepsilon^2_{kk}(\boldsymbol{x}) + 2\alpha_\mu\varepsilon^{'}_{ij}(\boldsymbol{x})\varepsilon^{'}_{ij}(\boldsymbol{x})\right) \tag{4.7}$$

Où α_μ peut être calculée en effectuant une moyenne de Voigt (de manière similaire à l'expression de μ_V dans l'équation 1.18) [Da Fonseca et al., 2023] :

$$\alpha_\mu = \frac{2}{5}\alpha_{\mu'} + \frac{3}{5}\alpha_{\mu''} \tag{4.8}$$

Enfin, si on suppose une élasticité également isotrope, l'expression de l'énergie d'interaction de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977] est retrouvée (cf. équation B.4).

Dans ce chapitre, l'équation 4.5 est donc utilisée pour calculer l'énergie d'interaction entre un soluté modélisé comme un dipôle élastique et les champs élastiques d'un joint de grains. Puisque $\boldsymbol{P^0}$ est purement isotrope dans les systèmes CFC, le terme incluant les déformations déviatoriques du joint peut être retiré de l'équation 4.5, et la formulation de l'énergie d'interaction se simplifie en :

$$\begin{aligned} E^{int}(\boldsymbol{x}) = &-\frac{1}{3}P^0_{kk}\varepsilon_{kk}(\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{2}\alpha_K\varepsilon^{2}_{kk}(\boldsymbol{x}) \\ &- \alpha_{\mu'}\left({\varepsilon^{'}_{11}}^2(\boldsymbol{x}) + {\varepsilon^{'}_{22}}^2(\boldsymbol{x}) + {\varepsilon^{'}_{33}}^2(\boldsymbol{x})\right) - 2\alpha_{\mu''}\left({\varepsilon^{'}_{12}}^2(\boldsymbol{x}) + {\varepsilon^{'}_{31}}^2(\boldsymbol{x}) + {\varepsilon^{'}_{23}}^2(\boldsymbol{x})\right) \end{aligned} \tag{4.9}$$

Où les composantes de $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont exprimées dans le repère du cristal et les coefficients α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ sont donnés par les équations 4.6. Lorsqu'on se place dans le cadre de l'élasticité isotrope, l'équation 4.7 est considérée avec un tenseur de polarisabilité isotrope caractérisé par α_K et α_μ (donné par l'équation 4.8). Les valeurs de α_K, $\alpha_{\mu'}$, $\alpha_{\mu''}$ et α_μ associées à chaque système sont :

Système	α_K (eV)	$\alpha_{\mu'}$ (eV)	$\alpha_{\mu''}$ (eV)	α_μ (eV)
Cu/Ag	−13,34	0,96	−5,62	−2,99
Ag/Ni	24,79	8,37	15,17	12,45

TABLE 4.4 – Valeur des coefficients α_K, $\alpha_{\mu'}$, $\alpha_{\mu''}$ et α_μ associés aux systèmes étudiés dans ce chapitre.

4.3.3 Comparaisons des énergies de ségrégation et d'interaction

Contour et profils 2D de ségrégation

En utilisant la méthode décrite dans la section 2.4, les champs d'énergie de ségrégation $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ sont calculés par atomistique pour les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3. La figure 4.10 présente les champs d'énergie de ségrégation de ces joints de grains. La ségrégation est favorisée lorsque l'énergie est négative, correspondant aux zones bleues sur la figure. Les zones rouges sont les régions d'anti-ségrégation. Ces champs sont interpolés sur une grille régulière de pas 0,1 Å en suivant la méthode présentée dans la section 2.3. L'interpolation des champs permet des comparaisons avec les approches basées sur l'élasticité linéaire, c'est-à-dire sur le calcul de l'énergie d'interaction $E^{int}(\boldsymbol{x})$(équation 4.9).

Les comparaisons de $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ et de $E^{int}(\boldsymbol{x})$ sont présentées en figure 4.11. Comme dans la section 4.2.1, la déformation volumétrique ε_{kk} utilisée dans le calcul de l'énergie d'interaction $E^{int}(\boldsymbol{x})$ est obtenue de trois manières différentes :

- En interpolant les champs de déformations obtenus après minimisation de l'énergie d'un joint de grains par statique moléculaire.
- En considérant l'élasticité anisotrope hétérogène via le formalisme de Stroh.
- En considérant l'élasticité isotrope.

Les tenseurs dipôles élastiques permanents et de polarisabilité utilisés dans le calcul de l'énergie d'interaction sont toujours ceux issus de l'atomistique (équations 4.1, 4.3, 4.4 et tableau 4.4 pour le cas isotrope).

Sur la figure 4.11, les régions de ségrégation et d'anti-ségrégation associées à E^{int} (respectivement, les zones bleues et rouges) sont bien reproduites pour tous les joints de grains et pour tous les systèmes en utilisant les champs d'énergie d'interaction E^{int} pour lesquels les déformations proviennent de l'atomistique ou de l'élasticité anisotrope. Comme attendu, ces comparaisons ne sont plus valables proche des cœurs de dislocations (à moins de 5 Å du défaut). En outre, ces zones de ségrégation et d'anti-ségrégation sont bien moins bien captées par le modèle continu en élasticité isotrope. Les zones d'énergies négatives et positives sont inversées entre les deux systèmes, et cette tendance est reproduite dans tous les modèles continus. En effet, ce changement est relié au signe de P^0_{kk} qui est opposé entre les deux systèmes (cf. équations 4.1)

Les profils perpendiculaires au plan du joint présentés sur la figure 4.11 confirment ces observations. Si on considère le cas du joint de grains $\theta = 5°$ et $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] dans le système Ag/Ni, les profils de E^{seg} présentent des zones de forte ségrégation (d'énergie négative) entourées de zones d'anti-ségrégation (d'énergie positive). Ce comportement est très bien capté par les champs d'E^{int} où les déformations proviennent de l'atomistique ou de l'élasticité anisotrope. Cependant, l'approche continue en élasticité isotrope ne parvient pas à capter ce comportement et montre un profil négatif tout le long du profil. Pour les joints de grains $\theta = 5°$ et $\boldsymbol{b}$=[1 1 0], les profils d'E^{seg} montrent une transition douce entre les valeurs d'énergies minimales et les valeurs d'énergies nulles. Ces transitions sont à nouveau bien reproduites par les modèles continus où

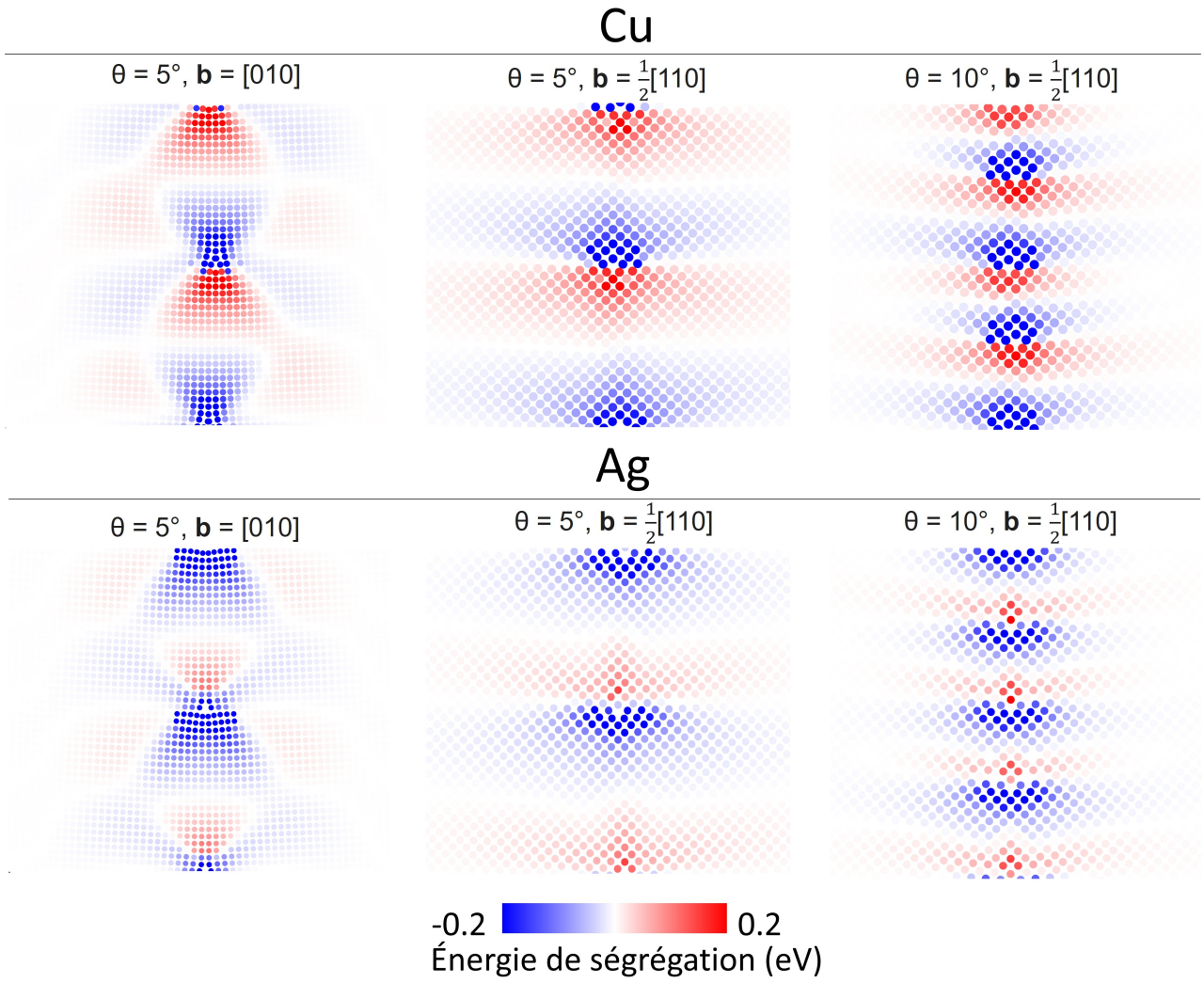


FIGURE 4.10 – Champ d'énergie de ségrégation $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ (équation 2.13) pour les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3.

les déformations viennent de l'atomistique ou de l'élasticité anisotrope. L'approche basée sur l'élasticité isotrope montre une transition bien plus raide.

Il est important de remarquer que les similitudes entre E^{seg} et E^{int} à plus de 5 Å des cœurs de dislocations ne sont que très légèrement meilleures dans les cas où les déformations viennent de l'atomistique par rapport aux cas où les déformations sont issues de l'approche en élasticité anisotrope.

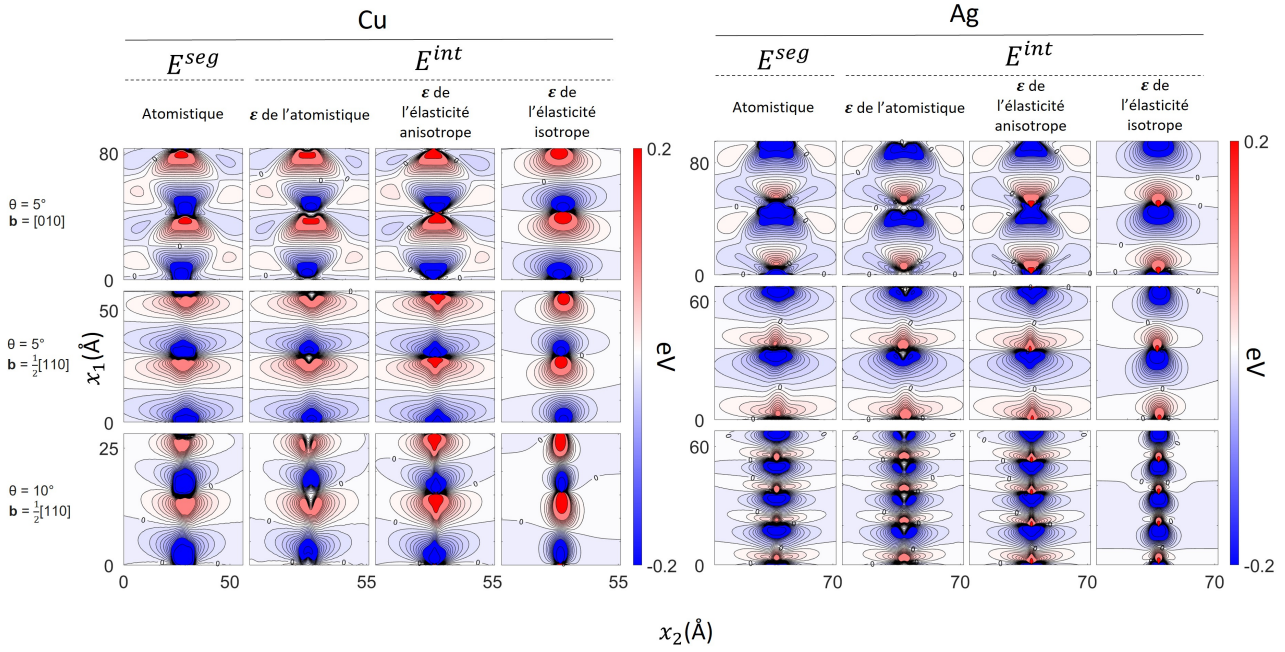


FIGURE 4.11 – Comparaison des champs d'énergie de ségrégation $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ (équation 2.13) après interpolation avec les champs d'énergie d'interaction $E^{int}(\boldsymbol{x})$ (équation 4.9) pour des systèmes de Cu/Ag et d'Ag/Ni. Les champs de déformations utilisés dans le calcul d'$E^{int}(\boldsymbol{x})$ sont évalués en considérants trois méthodes : depuis les champs de déformations interpolés obtenu par Ovito après relaxation par statique moléculaire de la structure, et par deux approches continues basées sur un mur infini de dislocations coins, en considérant respectivement le cas de l'élasticité anisotrope hétérogène et le cas de l'élasticité isotrope. Les tenseurs dipôles élastiques permanents et de polarisabilité utilisés sont toujours ceux obtenus par simulations atomistiques, sauf pour le coefficient α_μ utilisé dans le modèle en élasticité isotrope pour lequel une moyenne de Voigt a été réalisée (cf. équation 4.8).

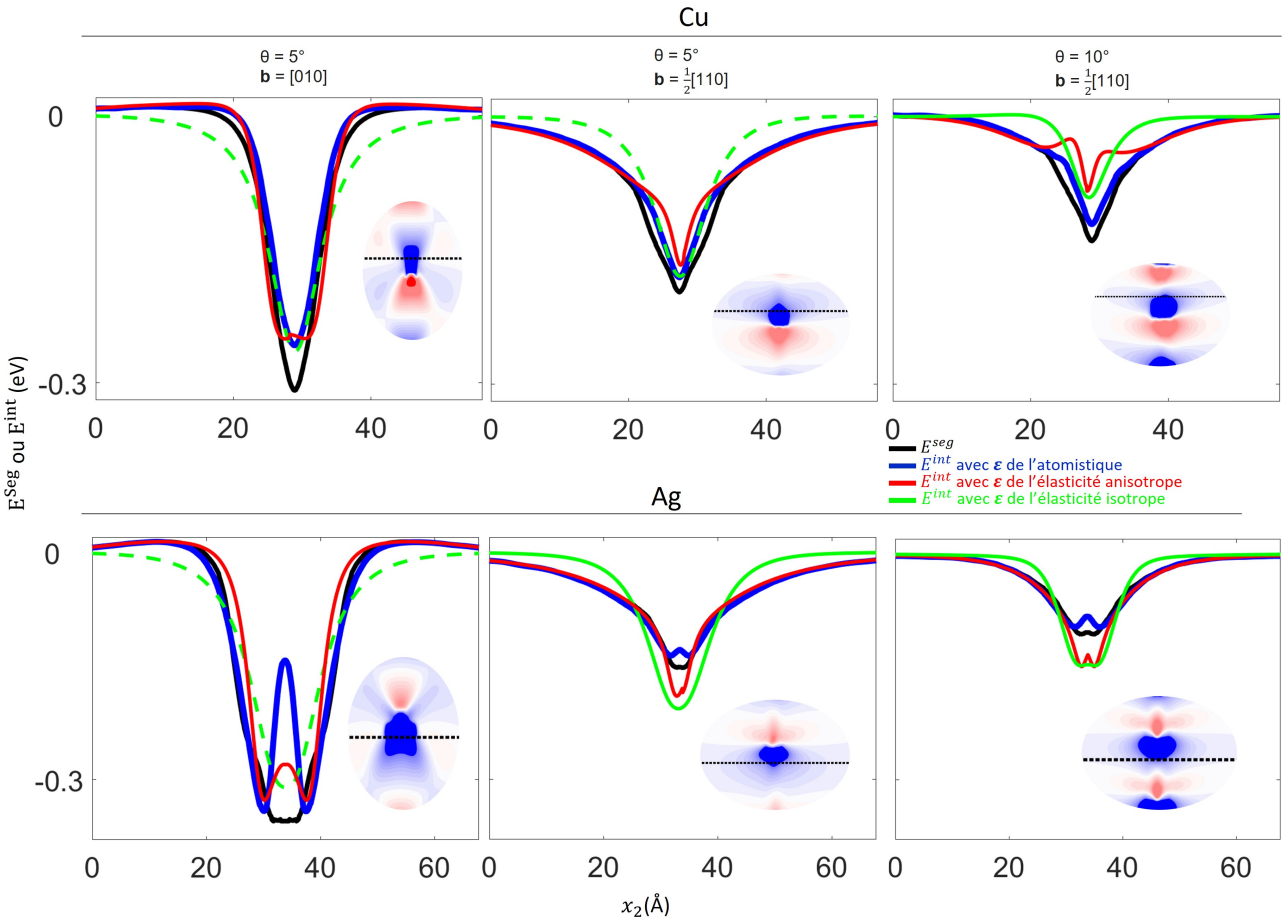


FIGURE 4.12 – Profils d'énergie de ségrégation et d'énergie d'interaction perpendiculaires au joint de grains à une distance de 5 Å d'une dislocation (voir sur l'image) pour les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3.

Spectres d'énergies de ségrégation

La figure 4.13 présente les spectres de E^{seg} et de E^{int} pour les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3. Les histogrammes représentent la fraction des positions atomiques ayant une énergie de ségrégation dans une bande spécifique. Ces spectres d'énergies sont directement évalués à partir de contours d'énergies de ségrégation similaires à ceux de la figure 4.11, à la différence que la dimension selon x_2 de la boîte considérée est identique pour les deux systèmes étudiés et est fixée à $2h^{max}$, h^{max} étant la plus grande des distances h_i entre dislocations présentées dans le tableau 4.3. La valeur de h^{max} retenue est donc 47,5 Å, correspondant à la distance h_1 ou h_2 du joint de grains $\theta = 5°$ et $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] dans l'Ag. Selon x_1, la hauteur de la boîte est égale à une période (voir tableau 4.3), et varie donc selon les différents joints. Tous les histogrammes ont une taille d'intervalle de 0,02 eV. Pour plus de clarté, les valeurs proches de zéro (de −0,06 eV à 0,06 eV) ont été omises des histogrammes, car seules les valeurs les plus faibles et les plus élevées affectent la ségrégation et l'anti-ségrégation, respectivement.

Toutes les approches de calcul d'E^{int} reproduisent bien l'asymétrie des trois joints de grains d'Ag, qui présentent bien plus de zones de ségrégation que d'anti-ségrégation. Les approches continues basées sur l'élasticité isotrope ou anisotrope surestiment la fraction de nœuds ayant des valeurs élevées d'énergie de ségrégation, en raison des singularités présentes aux positions des dislocations. En revanche, les approches basées sur l'énergie d'interaction avec les déformations issues de l'atomistique sous-estiment la fraction de nœuds ayant des valeurs élevées d'énergie de ségrégation car aucune donnée sur les déformations n'est disponible dans le cœur des défauts.

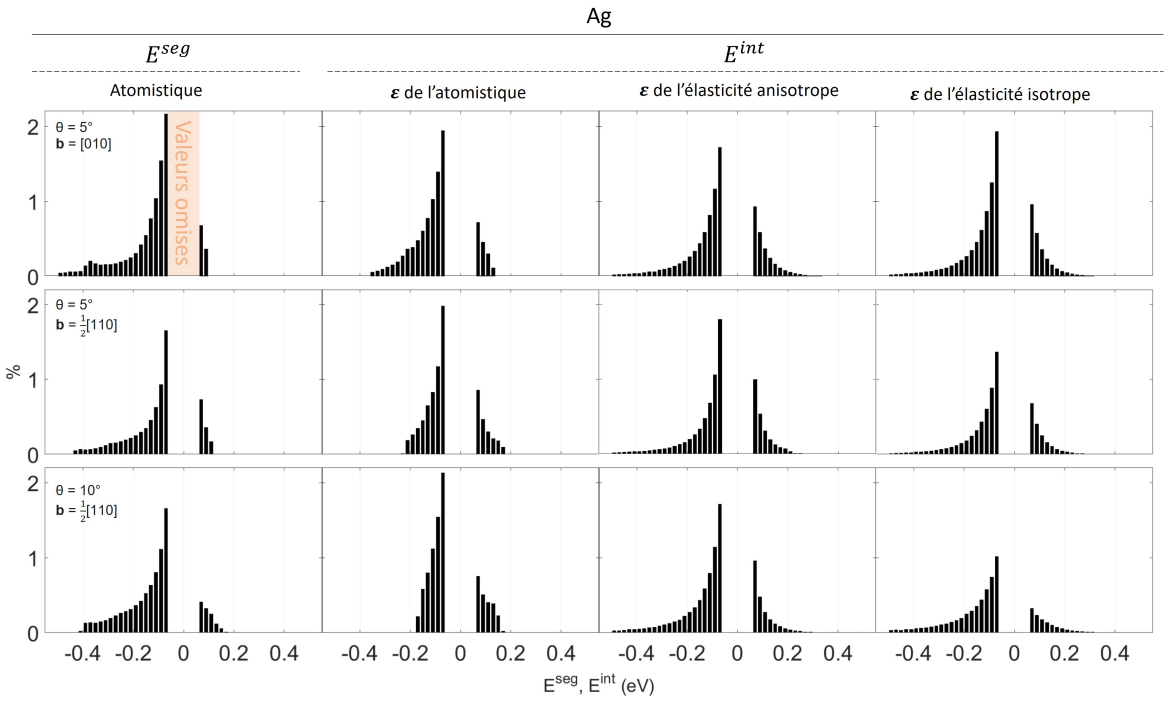


FIGURE 4.13 – Histogrammes de l'énergie de ségrégation et de l'énergie d'interaction pour les trois joints de grains du système Ag/Ni présentés dans le tableau 4.3. La largeur de la boîte utilisée pour évaluer la fraction des positions atomiques ou nœuds est fixée à 95 Å, et la hauteur est fixée à une période (voir tableau 4.3). Cette boîte est centrée sur le joint de grains.

4.3.4 Impact de l'effet de module

Jusqu'à présent, à la fois les effets de taille et de module ont été considérés pour évaluer l'énergie d'interaction E^{int} à partir de l'équation 4.9. Ces deux effets peuvent facilement être analysés séparément de par l'additivité de leurs contributions. La figure 4.14 montre les contours des contributions à E^{int} des effets de taille et de module pour un même joint de grains en considérant les champs de déformation issus des calculs de statique moléculaire. L'effet de taille, $-\frac{1}{3}P^0_{kk}\varepsilon_{kk}(\boldsymbol{x})$, favorise à la fois la ségrégation et l'anti-ségrégation, car il est proportionnel à la déformation volumétrique ε_{kk} engendrée par les dislocations. À l'inverse, l'expression 4.5 d'E^{int} pour les structures cubiques montre que l'effet de module favorisera généralement soit la ségrégation, soit l'anti-ségrégation. C'est effectivement le cas lorsque α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ possèdent tous le même signe (comme pour le système Ag/Ni, tableau 4.4), car ces derniers coefficients sont multipliés par les composantes de déformation au carré. Ainsi, pour le système Ag/Ni où les coefficients α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ sont tous positifs, l'effet de module favorise uniquement la ségrégation. Dans certains cas, comme pour le système Cu/Ag, les signes des trois coefficients de polarisabilité sont différents, et plusieurs situations peuvent émerger. Dans le cas étudié ici, pour le système Cu/Ag, $\alpha_{\mu'}$ est positif mais est bien plus faible (en magnitude) que α_K et $\alpha_{\mu''}$ qui sont négatifs. En conséquence, pour ce système, l'effet de module favorise majoritairement l'anti-ségrégation comme cela est observé sur la figure 4.14 bien qu'il existe des zones restreintes où l'effet de module favorise faiblement la ségrégation. Par ailleurs, les valeurs de α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ sont bien plus importantes en terme de magnitude pour le système Ag/Ni que pour le système Cu/Ag, ce qui est en accord avec les contours de la figure 4.14 qui montrent un effet de module négligeable pour le système Cu/Ag, et un effet de module plus important pour le système Ag/Ni. Également, on peut remarquer que la plupart des coefficients de polarisabilité ici calculés sont bien plus faibles que les valeurs à 20 eV considérées par White & Coghlan dans leur article original [White & Coghlan, 1977]. Dans notre étude, l'effet de taille apparaît donc comme étant l'effet prédominant contrôlant la ségrégation dans les deux systèmes. Enfin, la figure 4.14 indique que la contribution de l'effet de module semble augmenter lorsque l'angle de désorientation du joint de grains augmente.

De plus, la figure 4.15 montre les profils d'$E^{int}(\boldsymbol{x})$ perpendiculaires au joint de grains, avec et sans prise en compte de l'effet de module. Cette figure montre que considérer l'effet de module dans l'énergie d'interaction conduit à une meilleure reproduction des champs $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ proches des défauts.

L'asymétrie entre les régions de ségrégation et d'anti-ségrégation observée dans les spectres d'énergies de la figure 4.13 peut être en partie expliquée par l'effet de module. En effet, la figure 4.16 compare les spectres d'énergies de ségrégation avec et sans l'effet de module pour les trois méthodes de calcul d'énergie d'interaction. En considérant uniquement l'élasticité isotrope sans effet de module, il n'existe pas d'asymétrie. Une asymétrie faible émerge lorsque l'effet de taille seul est considéré en élasticité anisotrope. Cependant, considérer l'effet de module crée ou renforce cette asymétrie et rapproche les spectres de $E^{int}(\boldsymbol{x})$ de ceux d'$E^{seg}(\boldsymbol{x})$.

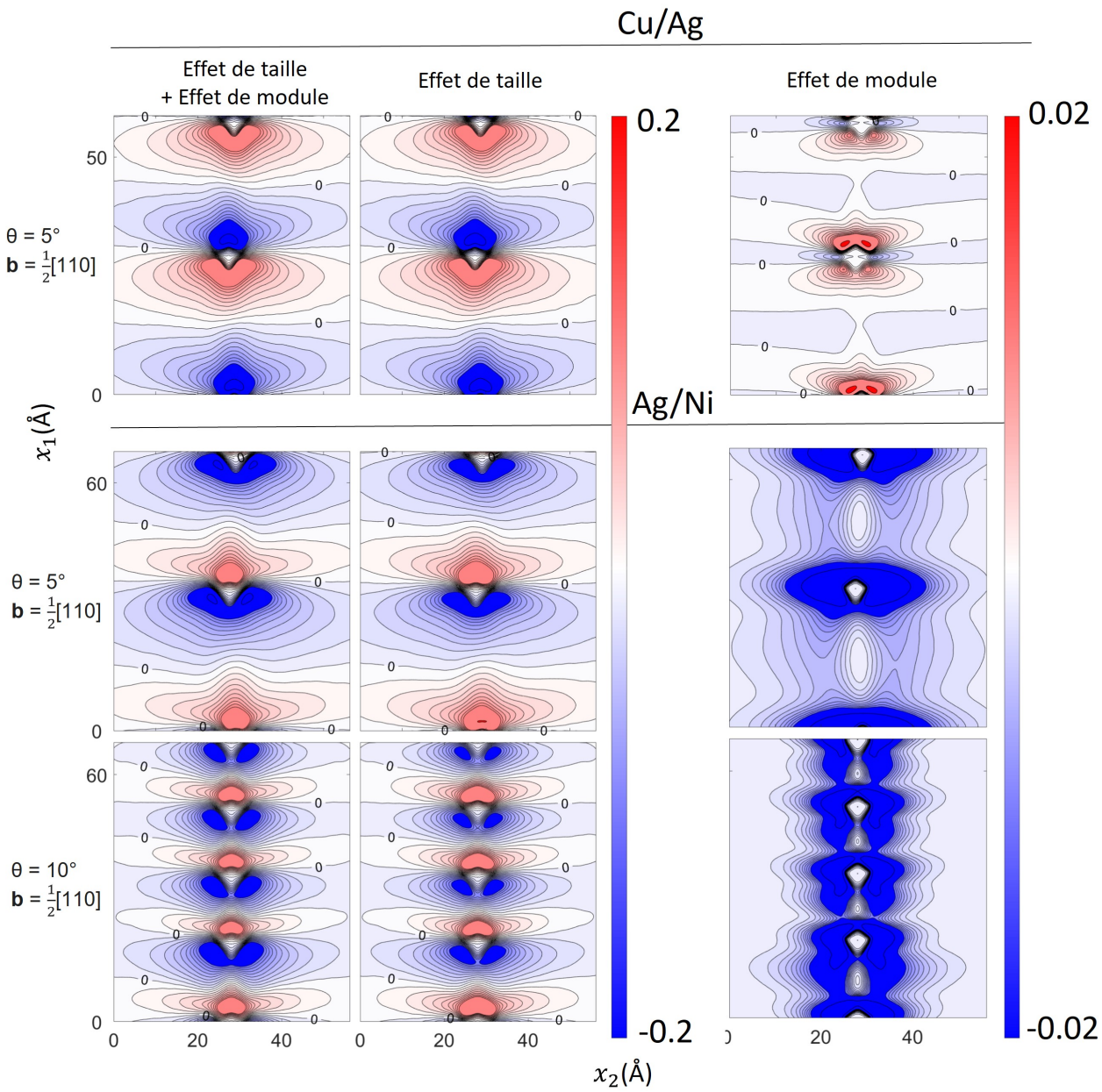


FIGURE 4.14 – Contours de la contribution des effets de taille et de module aux champs d'énergie d'interaction où les déformations proviennent des simulations atomistiques. Les systèmes Cu/Ag et Ag/Ni sont considérés.

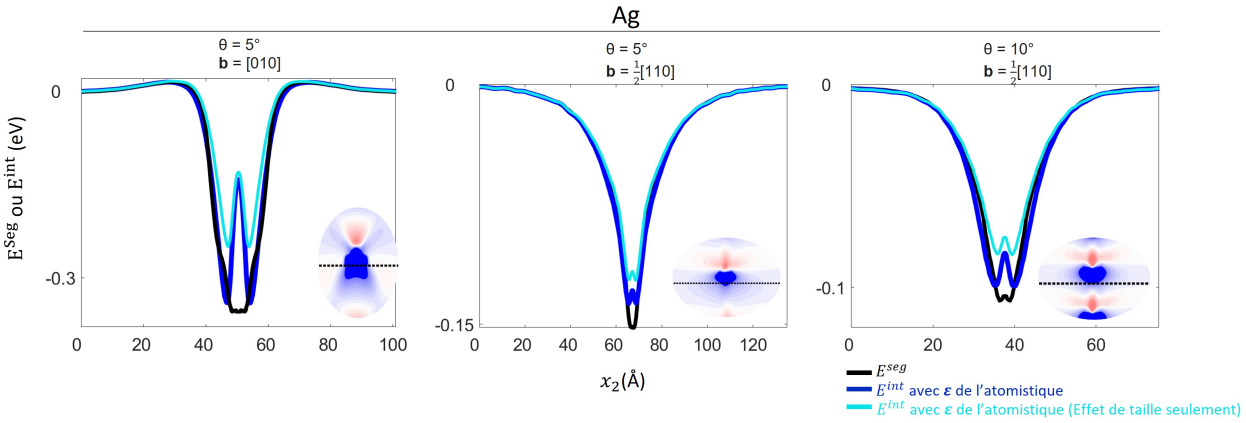


FIGURE 4.15 – Profils de l'énergie de ségrégation et de l'énergie d'interaction le long de x_2 à une distance de 5 Å d'une dislocation pour deux différents joints de grains dans le système Ag/Ni, avec et sans la considération de l'effet de module.

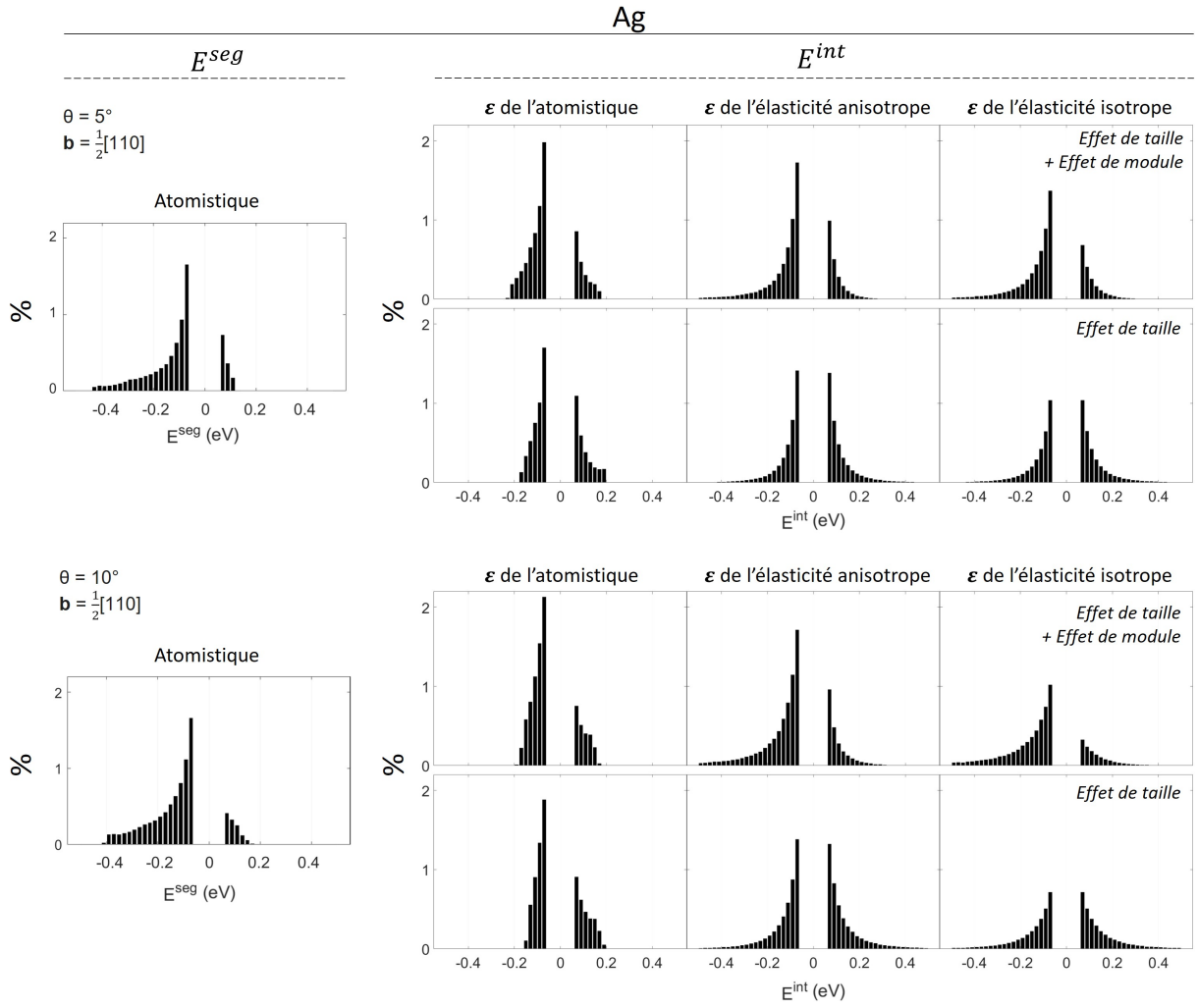


FIGURE 4.16 – Histogramme de la fraction de nœuds ayant une certaine énergie avec et sans la considération de l'effet de module pour deux joints de grains : $\theta = 5°$, $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}$=[1 1 0] et $\theta = 10°$, $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}$=[1 1 0] pour les systèmes Ag/Ni.

4.4 Concentration en soluté au joint de grains

En utilisant l'extension du traitement de McLean par White et Coghlan (équation 1.75), la concentration en soluté à une position $\boldsymbol{x}$ peut être estimée à partir de l'énergie d'interaction, $E^{int}(\boldsymbol{x})$, correspondante :

$$X(\boldsymbol{x}) = \frac{X^0 \exp\left(-\dfrac{E^{int}(\boldsymbol{x})}{k_B T}\right)}{1 - X^0 + X^0 \exp\left(-\dfrac{E^{int}(\boldsymbol{x})}{k_B T}\right)} \tag{4.10}$$

Si l'on néglige les interactions entre les solutés, les concentrations globales en solutés aux joints de grains présentés dans le tableau 4.3, X^{GB}, peuvent alors être estimées à partir des moyennes de $X(\boldsymbol{x})$ sur les zones d'influence des différents joints de grains [White & Coghlan, 1977, White & Stein, 1978]

$$X^{GB} = \langle X(\boldsymbol{x}) \rangle_{GB} \tag{4.11}$$

La zone d'influence d'un joint de grains est ici définie comme étant toutes les positions pour lesquelles $E^{int}(\boldsymbol{x})$ est inférieure à $-0{,}01$ eV ou supérieure à $0{,}01$ eV. Cela signifie que les positions comprises entre ces deux limites ne sont pas considérées comme faisant partie de la zone d'influence du joint de grains. En effet, elles ne sont probablement pas des sites de ségrégation ou d'anti-ségrégation du fait de la très faible magnitude de l'énergie d'interaction.

L'intérêt principal d'un modèle continu de ségrégation est d'avoir la possibilité d'étudier l'effet de différents paramètres sur la ségrégation, notamment l'effet de la température comme montré dans [White & Coghlan, 1977] ou bien, dans cette thèse, celui de l'angle de désorientation θ. Afin de considérer des joints avec des désorientations différentes de celles étudiées par simulations atomistiques, des murs simples de dislocations coins sont utilisés comme modèles, c'est-à-dire sans décalage δ selon x_2 et avec une même période h entre dislocations selon x_1. En effet, il est alors possible d'augmenter continûment θ en diminuant la valeur de h.

La figure 4.17 montre les variations de X^{GB} en fonction de θ, pour deux types de joints de grains de faible angle de désorientation caractérisés par des vecteurs de Burgers différents. Le système Ag/Ni est considéré dans une approche purement continue pour évaluer X^{GB}, à la fois en élasticité anisotrope hétérogène et en élasticité isotrope, ainsi qu'avec et sans l'effet de module. Comme pour les spectres d'énergies de la section 4.3.3, la taille de la fenêtre selon la direction x_2 est fixée à $2 \times 47{,}5$ Å.

Sur la figure 4.17, on peut observer que l'approche continue en élasticité isotrope prédit quasi-exactement la même concentration de solutés pour les deux joints de grains, contrairement à l'approche en élasticité anisotrope hétérogène qui prédit un comportement bien différent pour chaque joint. L'écart de concentration en solutés entre les deux joints de grains devient de plus en plus prononcé à mesure que l'angle de désorientation augmente. De même, les écarts entre les prédictions du modèle anisotrope et celles du modèle isotrope augmentent avec θ. À $\theta = 15°$,

la valeur de X^{GB} prédite en élasticité isotrope est plus de deux fois plus élevée que celle prédite en élasticité anisotrope pour le joint 2 (voir figure 4.17).

Enfin, la figure 4.17 montre que l'impact de l'effet de module n'est pas du tout négligeable sur l'estimation de la concentration au joint de grains. Cela est vraisemblablement lié au fait que l'effet de module doit être plus important dans la zone d'influence du joint de grains étant donné qu'il varie avec le carré des déformations (voir équation 4.9). De manière analogue à l'impact de l'anisotropie élastique, la contribution de l'effet de module sur la concentration au joint de grains augmente avec la désorientation θ. D'après ces prédictions, à 15° de désorientation, l'effet de module devient particulièrement significatif.

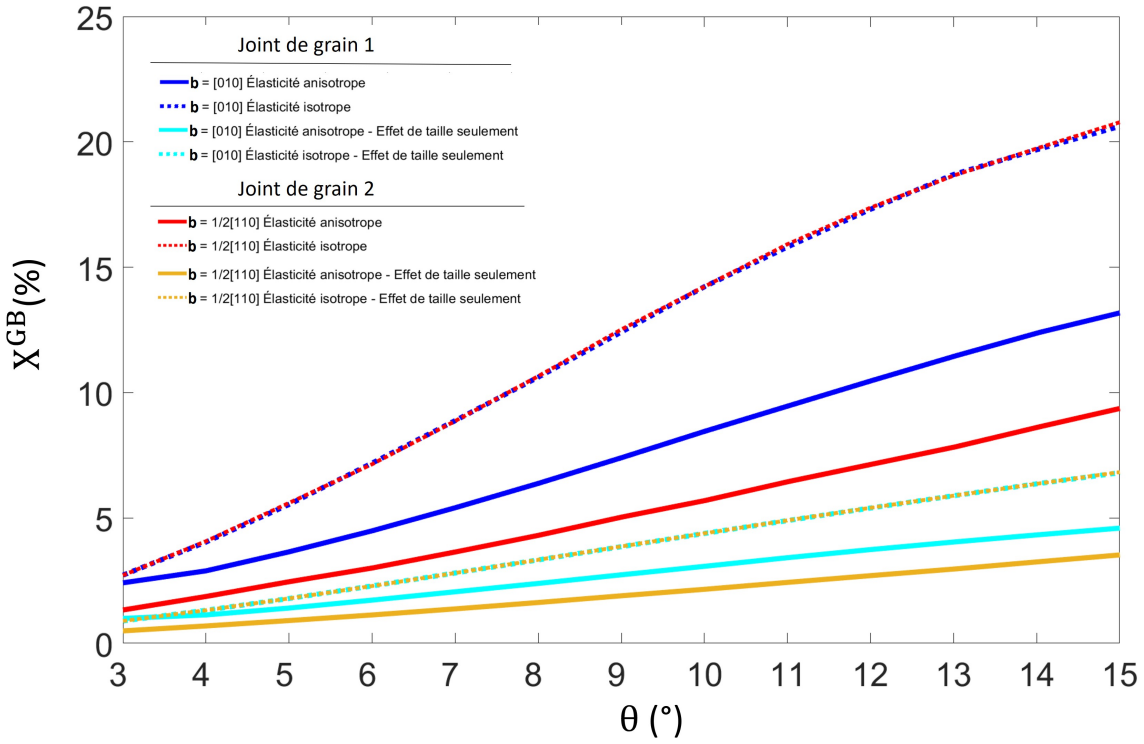


FIGURE 4.17 – Variation de la concentration en soluté au joint de grains X^{GB} en fonction de l'angle de désorientation θ, pour deux différents types de joints de grains de faible angle de désorientation identifiés par les vecteurs de Burgers des dislocations constitutifs du joint. Le système considéré est Ag/Ni. X^{GB} est calculé à partir des équations 1.74 et 4.11 avec $X^0 = 0{,}01\,\%$ et $T = 300\,\mathrm{K}$ et en considérant une approche complètement continue pour évaluer $E^{int}(\boldsymbol{x})$, soit en élasticité anisotrope ou en élasticité isotrope. La zone d'influence du joint de grains est définie comme étant toutes les positions pour lesquels E^{int} est inférieur à $-0{,}01\,\mathrm{eV}$ ou supérieur à $0{,}01\,\mathrm{eV}$.

4.5 Limites de cette approche

Cette approche en élasticité linéaire ne tient évidemment pas compte des effets non-linéaires qui ont lieu au cœur des défauts. Dans cette étude, les dislocations sont singulières à leurs positions. De même, si l'on calculait les champs élastiques associés aux solutés, modélisés comme des dipôles élastiques, à partir des équations 1.91 et 1.92, ceux-ci seraient singuliers à cause de l'utilisation de fonctions de Green élastiques conventionnelles qui sont singulières aux points d'application. De plus, l'expression de l'énergie d'interaction utilisée (équation 4.5) est obtenue via un développement limité au premier ordre du champ de déplacement [Clouet et al., 2018, Santos-Güemes et al., 2024], c'est-à-dire, dans notre cas d'étude, en supposant que le champ de déplacement du joint de grains varie linéairement autour de la position du soluté. Cette hypothèse devient évidemment de moins en moins valide à mesure que l'on se rapproche des dislocations constituant le joint de grains, même en considérant le champ de déformation ou de contraintes du joint obtenu par statique moléculaire. L'utilisation de théories de champs de dislocations régularisés [Cai et al., 2006] et/ou l'utilisation de méthodes employant des fonctions de Green régularisées pourrait permettre de dépasser ces limitations et de modéliser plus finement les interactions entre solutés et les cœurs de défauts [Gengor et al., 2024].

Malgré ces limitations, les résultats présentés dans ce chapitre montrent que l'énergie d'interaction avec les déformations du joint de grains issues de l'atomistique ou de l'élasticité anisotrope est très proche de l'énergie de ségrégation au-delà de 5 Å d'un cœur de dislocation. Cela montre que le dipôle élastique, malgré son approximation au premier ordre, peut être utilisé pour modéliser l'énergie d'interaction entre défauts en dehors de leurs régions de cœur.

Par ailleurs, il est important de noter qu'un terme est négligé en élasticité linéaire hétérogène dans l'expression utilisée de l'énergie d'interaction entre un soluté et un joint de grains. En effet, même sans considérer les déformations engendrées par un joint de grains, les solutés interagissent avec le joint de grains en raison des différents tenseurs de rigidité de part et d'autre. Ces derniers induisent des termes images qui s'additionnent aux champs élastiques d'un soluté dans un milieu infini afin de satisfaire les conditions aux limites à l'interface [Richeton et al., 2020, Richeton, 2024]. Bien que l'énergie de déformation élastique ne dépende pas de l'orientation cristallographique pour un soluté modélisé comme un pur centre dilatationnel dans une maille cubique, l'énergie d'interaction avec une interface séparant deux grains orientés différemment d'un même matériau cubique n'est cependant pas nulle en raison des effets images additionnels [Richeton, 2024]. En revanche, il a été montré que cet effet était négligeable dans le cas des joints de grains de flexion symétriques de faible angle de désorientation [Richeton, 2024], comme ceux considérés dans cette étude.

Enfin, il est à noter que plusieurs études ont rapporté que les valeurs associées aux tenseurs dipôle élastique permanent et tenseurs de polarisabilité obtenus par atomistique via l'utilisation d'un potentiel interatomique peuvent être significativement différents de celles obtenues par des méthodes *ab initio*. Cependant, cette étude ne vise pas à réaliser une étude prédictive et quantitative mais à montrer dans quelle mesure une approche basée sur l'élasticité linéaire peut

être pertinente pour modéliser la ségrégation des solutés aux joints de grains. Dans la perspective de réaliser une étude prédictive, les grandeurs comme les tenseurs dipôle élastique permanent et les tenseurs de polarisabilité seraient préférentiellement évaluées par des méthodes *ab initio*, comme par la Théorie Fonctionnelle de la Densité *DFT*), ou si possible déduites directement de l'expérience.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre ont été étudiés trois joints de grains de flexion symétriques de faible angle de désorientation, dans deux systèmes (Cu et Ag), et pour lesquels des atomes de soluté en substitution (Ag et Ni respectivement) ont été considérés. Une modélisation continue de la ségrégation des solutés aux joints de grains a été réalisée. Les champs de déformations utilisés dans le modèle continu ont été évalués soit par statique moléculaire, soit en considérant des combinaisons de murs infinis de dislocations coins, en élasticité anisotrope hétérogène, en utilisant le formalisme de Stroh, ou en élasticité isotrope. Les énergies d'interaction ont été comparées aux énergies de ségrégation calculées site par site en utilisant la statique moléculaire. Ces comparaisons conduisent aux conclusions suivantes :

- Il est important de considérer l'élasticité anisotrope hétérogène pour modéliser la ségrégation des solutés dans des matériaux très anisotropes comme le Cu ou l'Ag. Le modèle d'énergie d'interaction basé sur l'élasticité isotrope ne parvient pas à décrire correctement les zones de ségrégation et d'anti-ségrégations autour des joints de grains, et ce pour les deux systèmes étudiés. Au contraire, le même modèle considérant l'élasticité anisotrope hétérogène mène à de bien meilleures comparaisons par rapport à l'énergie de ségrégation évaluée par statique moléculaire. De plus, les variations de comportement de ségrégation entre joints de grains ayant le même angle de désorientation ne peuvent être captées qu'en utilisant l'élasticité anisotrope.
- Malgré les limitations du modèle continu pour capter les effets aux cœurs des défauts, l'approximation du dipôle élastique se révèle être une méthode efficace pour approximer l'énergie de ségrégation dans le cas des joints de grains de flexion symétriques de faible angle de désorientation. Les énergies d'interaction pour lesquelles les déformations du joint de grains proviennent de l'atomistique ou de l'élasticité anisotrope hétérogène se comparent très bien à l'énergie de ségrégation pour des distances supérieures à 5 Å du cœur des dislocations.
- Les tenseurs dipôles élastiques permanents et les tenseurs de polarisabilité peuvent être évalués rapidement par statique moléculaire. Ces grandeurs peuvent être utilisées pour comparer différents potentiels interatomiques, et pourraient éventuellement être comparées à des mesures expérimentales. Elles pourraient ainsi être utilisées pour aider à évaluer la capacité d'un potentiel à décrire la ségrégation, sans effectuer des calculs complets de ségrégation très gourmands en temps de calcul.

- Les tenseurs de polarisabilité sont associés à un effet de module, et ont un impact significatif sur l'évaluation de la concentration en atomes de soluté au joint de grains. L'expression de l'énergie d'interaction pour des systèmes cubiques donné par l'équation 4.5 révèle que l'effet de module promeut généralement la ségrégation ou l'anti-ségrégation, car les coefficients α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$ sont multipliés par des composantes de déformation au carré. Cette observation explique en partie l'asymétrie observée sur les spectres d'énergies (figures 4.13 et 4.16).

Chapitre 5

Ségrégation des atomes de soluté aux JDG dans les systèmes HC

En suivant une démarche similaire à celle du chapitre 4, la mono-ségrégation d'atomes de soluté vers différents joints de grains de Mg, de structure HC, est étudiée. Dans le chapitre précédent, les tenseurs dipôles élastiques permanents étaient purement sphériques et n'engendraient aucune interaction avec la partie déviatorique du tenseur des déformations du joint de grains. Dans ce chapitre, la partie déviatorique des tenseurs dipôles élastiques permanents n'est pas nulle, et les interactions avec la partie déviatorique du tenseur des déformations des joints de grains ne sont pas toujours négligeables. Tout au long de ce chapitre, ces interactions sont quantifiées et discutées. Également, le modèle d'un mur de dislocations coins non singulières (section 3.1.1) est utilisé dans ce chapitre pour modéliser les joints de grains en élasticité isotrope, contrairement au chapitre 4 où ce modèle n'a pas été utilisé.

5.1 Présentation et modélisation des joints de grains

Deux joints de grains de flexion de faible angle de désorientation sont étudiés. Ils peuvent tous les deux être modélisés comme des combinaisons de murs infinis de dislocations coins selon le modèle de Read et Shockley (section 1.4.4). Les deux joints de grains ici étudiés sont tous les deux considérés dans un système de Mg HC, en utilisant deux potentiels différents. Le premier potentiel considéré est celui décrivant un système Mg/Y, et le second un système Mg/Al. Les potentiels interatomiques associés à ces deux systèmes sont respectivement celui de Kim et al. [Kim et al., 2015], qui est un potentiel de type "MEAM", et de Liu et al. [Liu & Adams, 1998], qui est un potentiel de type "EAM". Les caractéristiques des deux potentiels utilisés sont indiquées dans le tableau 5.1. Les solutés associés sont toujours précisés, même pour désigner uniquement la matrice hôte Mg, afin de différencier les deux systèmes de Mg issus des deux

potentiels différents. Les constantes élastiques isotropes correspondantes, calculées par une moyenne de Voigt-Reuss-Hill (cf. équation 1.20), sont présentées dans le tableau 5.2.

Système	Soluté associé	Potentiel	Type	a (Å)	c (Å)	c/a
Mg	Y	[Kim et al., 2015]	MEAM	3,21	5,20	1,62
Mg	Al	[Liu & Adams, 1998]	EAM	3,20	5,19	1,62

Système	Soluté associé	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
Mg	Y	62,8	26,0	21,2	69,6	17,1
Mg	Al	63,1	25,6	22,1	67,8	18,3

TABLE 5.1 – Paramètres du réseau a, c et le rapport c/a des deux potentiels de Mg HC utilisés. Les constantes élastiques transverse isotropes des deux potentiels sont également indiquées. Ces caractéristiques ne concernent que le Mg, mais le soluté associé est indiqué à titre indicatif pour différencier les propriétés des deux joints issus de potentiels différents.

Système	Soluté associé	μ (GPa)	ν
Mg	Y	18,86	0,28
Mg	Al	19,27	0,28

TABLE 5.2 – Coefficient de cisaillement μ et coefficient de Poisson ν obtenus par la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (cf. équation 1.20) des constantes élastiques associées aux potentiels interatomiques utilisés dans les simulations atomistiques de ce chapitre.

La principale différence entre les deux joints de grains considérés est leur axe de rotation. Le premier joint est le $\Sigma 37$ 9,43°, son axe de rotation est selon l'axe $\langle c \rangle$ de la structure cristalline HC. Le deuxième joint considéré est pourvu d'un angle de désorientation θ de 14,24°, et d'un axe de rotation parallèle à l'axe $\langle a \rangle$. Son indice de coïncidence Σ n'est pas précisé. Le joint de grains $\Sigma 37$ 9,43° peut être modélisé en utilisant uniquement une seule distance h_1 entre dislocations selon x_2 (cf. figure 5.1). En revanche, le joint $\theta = 14{,}24°$ nécessite 8 murs de dislocations pour être complètement modélisé (cf. figure 5.1). De plus, contrairement aux joints du chapitre 4, plusieurs décalages δ selon x_1 sont à prendre en compte. Les caractéristiques des joints de grains sont présentées dans le tableau 5.3.

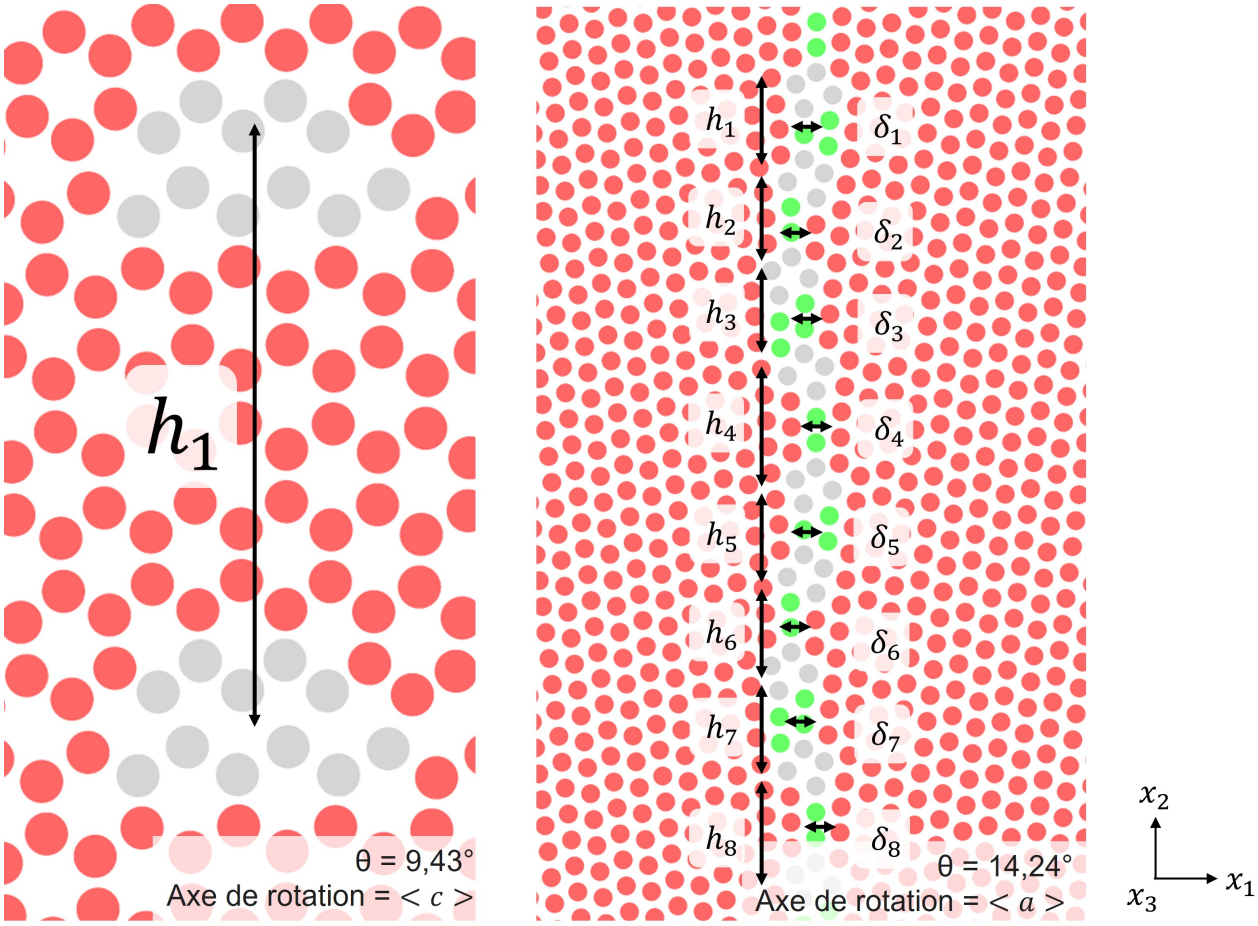


FIGURE 5.1 – Structures atomistiques stables des deux joints de grains de Mg étudiés dans ce chapitre. Ici sont montrés les deux joints de Mg associé au potentiel Mg/Al (la deuxième et dernière entrée du tableau 5.3). Les atomes en rouge, vert et en blanc représentent respectivement les structures HC, CFC et celles non définies. Ces dernières représentent ici les dislocations coins. Dans le cas du joint $\theta = 14{,}24°$, les dislocations ne sont pas parfaitement alignés les unes par rapport aux autres. Il émerge donc un décalage selon x_1, dénoté δ, ainsi qu'un décalage selon x_2, dénoté h. La ligne de dislocation pointe dans la feuille selon la direction x_3, en accord avec la convention *FS/RH*.

Système	θ	Axe	$\boldsymbol{b}$	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	E^{GB} (mJ/m^2)
Mg/Y	9,43°	$\langle c \rangle$	$\langle a \rangle$	19,5	/	/	/	/	/	/	/	225,62
Mg/Al	9,43°	$\langle c \rangle$	$\langle a \rangle$	19,4	/	/	/	/	/	/	/	175,44
Mg/Y	14,24°	$\langle a \rangle$	$\frac{1}{2}[0\,0\,0\,1]$	9,7	10	10,1	12,2	9,7	10	10,1	12	286,65
Mg/Al	14,24°	$\langle a \rangle$	$\frac{1}{2}[0\,0\,0\,1]$	9,2	10,4	10,2	12,1	9,2	10,3	10,2	12	271,65

Système	θ	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	δ_8
Mg/Y	9,43°	/	/	/	/	/	/	/	/
Mg/Al	9,43°	/	/	/	/	/	/	/	/
Mg/Y	14,24°	0,4	−3,1	2,5	0,2	0,4	−3,1	2,5	0,2
Mg/Al	14,24°	-0.2	−2,2	2.2	0.2	−0,3	−2,1	2,2	0,2

TABLE 5.3 – Caractéristiques des différents joints de flexion symétriques étudiés. θ est l'angle de flexion avant minimisation, $\boldsymbol{b}$ est le vecteur de Burgers normal au plan du joint de grains identifié, h_1 jusqu'à h_8 représentent les écarts selon x_2 entre dislocations constituant le joint de grains (en Å), et δ_1 jusqu'à δ_8 représentent les écarts selon x_1 (en Å). Les 2 premiers joints présentés sont composés d'un mur de dislocations, les deux derniers sont composés de 8 murs de dislocations. La période de ces derniers est donc égale à la somme de h_1 à h_8. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1.

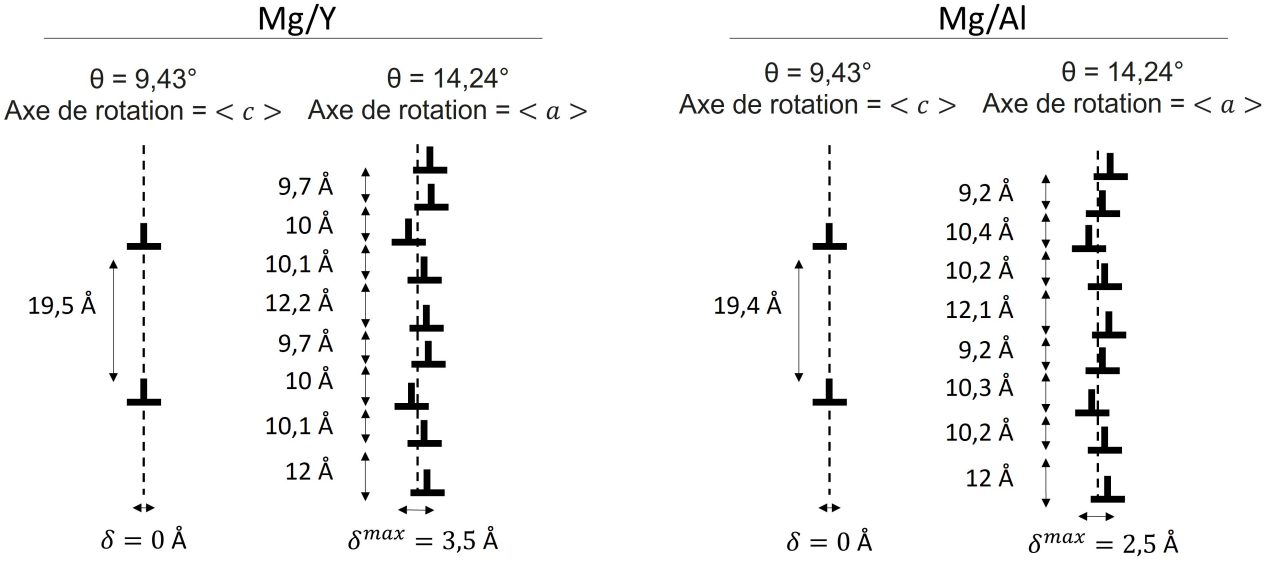


FIGURE 5.2 – Modélisation continue des quatre joints de grains étudiés dans ce chapitre et présentés dans le tableau 5.3.

5.2 Comparaison des champs élastiques

Les champs de contraintes et de déformations des murs infinis de dislocations sont évalués de deux manières différentes :

- Par atomistique, en utilisant respectivement les contraintes de viriel et l'algorithme de calcul des déformations élastiques d'Ovito (voir section 1.7.4).
- En élasticité isotrope homogène, en utilisant les expressions régularisées des champs de contraintes des dislocations [Cai et al., 2006] (voir section 3.1.1). Dans ce chapitre, $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont employés indifféremment pour désigner à la fois les champs élastiques singuliers et non singuliers ($\boldsymbol{\sigma^{ns1}}$ et $\boldsymbol{\varepsilon^{ns2}}$) car tous les résultats incluant le calcul de champs élastiques en élasticité isotrope sont obtenus en utilisant la théorie non singulière.

Dans ce chapitre, tous les systèmes considèrent ici le Mg comme solvant. Le Mg, bien que fortement anisotrope plastiquement, est très peu anisotrope élastiquement. De plus, deux des quatre joints étudiés ont pour axe de désorientation l'axe $\langle c \rangle$, qui est aligné avec l'axe x_3 de la boîte de simulation. Or les structures HC sont isotropes dans le plan de base en raison de la symétrie transverse isotrope du tenseur des rigidités. C'est pourquoi l'utilisation du formalisme de Stroh pour étudier la ségrégation n'est ici pas vraiment nécessaire. Une formulation des contraintes en élasticité isotrope est suffisante étant donné la faible anisotropie élastique des systèmes étudiés. Néanmoins, dans cette section consacrée aux comparaisons des champs de contraintes, une comparaison incluant le formalisme de Stroh est incluse afin de montrer que les différences entre résultats en élasticité isotrope et anisotrope sont négligeables.

Dans cette section, les champs de contraintes et de déformations engendrés par les quatre joints de grains présentés dans le tableau 5.3 sont comparés. Le modèle de Cai et al. en élasticité isotrope [Cai et al., 2006] est utilisé pour les calculs des champs régularisés des joints de grains (voir section 3.1.1). Comme dans le chapitre précédent, les champs issus de l'atomistique sont interpolés sur une grille continue avec un pas spatial de 0,1 Å.

5.2.1 Champs de contraintes

Champs en élasticité anisotrope

Les figures 5.3 et 5.4 montrent des contours et des profils des champs de contraintes par atomistique, en élasticité anisotrope hétérogène et en élasticité isotrope dans une théorie singulière. Ces deux figures montrent une très grande proximité entre la modélisation continue en élasticité anisotrope et en élasticité isotrope. L'élasticité isotrope est donc suffisante pour décrire correctement les champs élastiques, et le formalisme de Stroh n'est pas utilisé dans le reste de ce chapitre. En effet, le magnésium est très isotrope, et, de surcroît, est parfaitement isotrope dans le plan de base. Ces deux points permettent d'affirmer que l'utilisation de l'élasticité isotrope est pertinente pour modéliser les joints dont l'axe de rotation est parallèle à l'axe $\langle c \rangle$, ce qui est vérifié sur les courbes de la figure 5.4. Également, les joints de grains dont l'axe de rotation est parallèle à $\langle a \rangle$ peuvent être modélisés de cette façon, comme le montre la

même figure. De plus, la figure 5.4 montre de très bonnes comparaisons sur la trace du tenseur des contraintes σ_{kk}, qui additionne les erreurs potentielles des trois composantes principales.

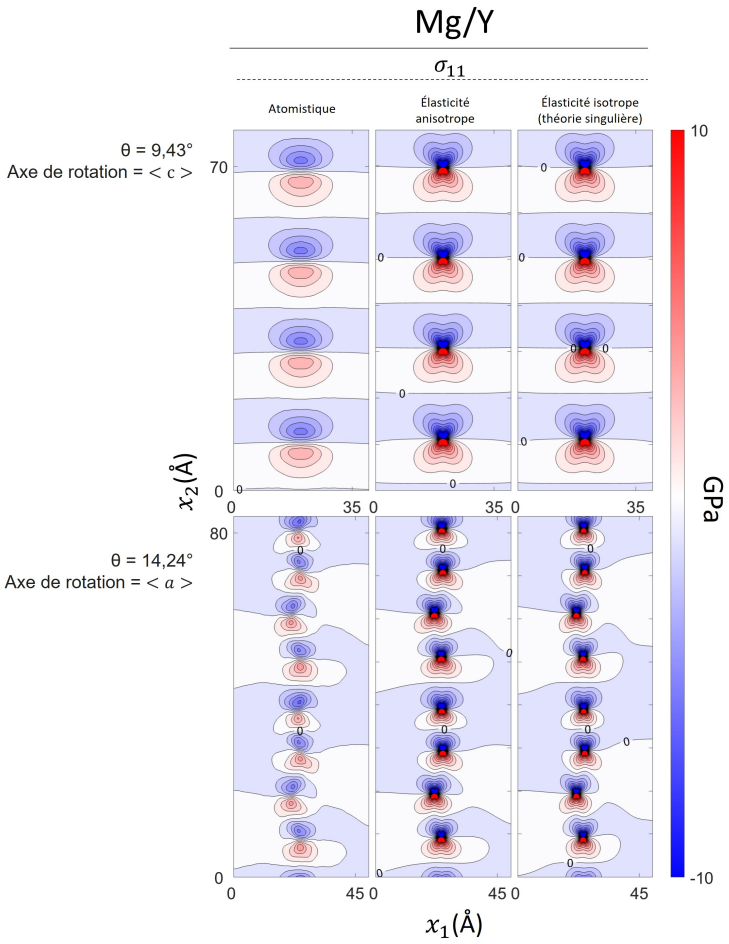


FIGURE 5.3 – Comparaison de σ_{11} évalué par atomistique et calculé en élasticité anisotrope hétérogène via le formalisme de Stroh et en élasticité isotrope dans une théorie singulière, pour un système Mg/Y et pour les deux joints de grains $\theta = 9{,}43°$ (axe $\langle c \rangle$) et $\theta = 14{,}24°$ (axe $\langle a \rangle$).

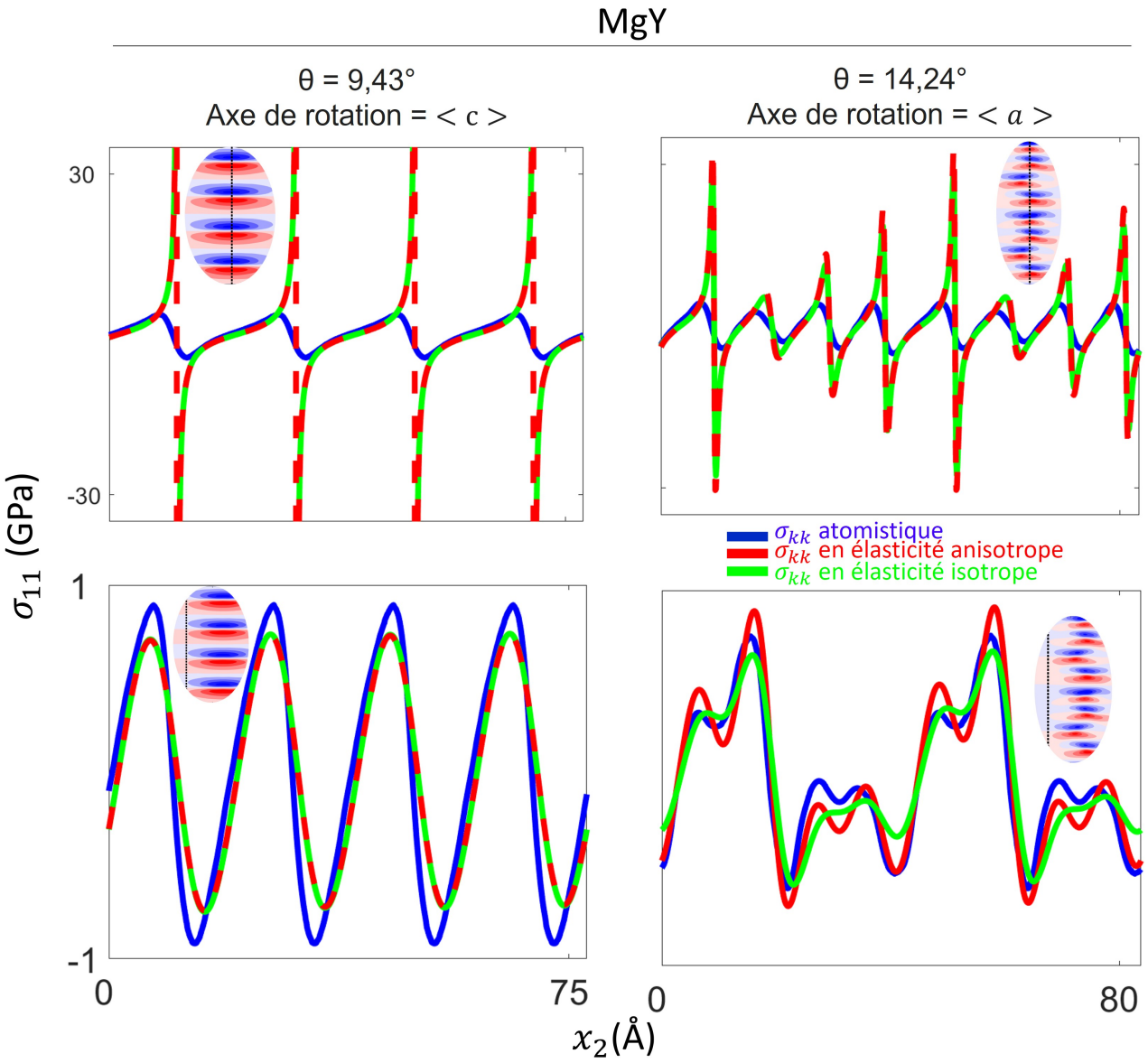


FIGURE 5.4 – Comparaison des profils de σ_{kk} le long du joint, dans le plan et à 10 Å du plan du joint, évalués par atomistique et calculés en élasticité anisotrope hétérogène via le formalisme de Stroh et en élasticité isotrope dans une théorie singulière, pour un système Mg/Y et pour les deux joints de grains $\theta = 9{,}43°$ (axe $\langle c \rangle$) et $\theta = 14{,}24°$ (axe $\langle a \rangle$).

Régularisation

Afin de s'abroger des singularités numériques, la théorie non singulière de Cai et al. [Cai et al., 2006] est utilisée (voir section 3.1.1). Les relations 3.12, 3.14 et 3.17 sont fonction du paramètre de régularisation C_w pouvant être interprété comme un rayon de cœur. Pour chaque joint, ce paramètre est calibré sur les trois composantes 11, 22 et 12 des champs de contraintes atomistiques, pour en reproduire le comportement le plus fidèlement possible. La figure 5.5 montre les champs de contraintes atomistiques et en élasticité isotrope après avoir calibré le paramètre C_w sur les données atomistiques, pour un joint de grains de Mg où l'axe de rotation est parallèle à l'axe $\langle a \rangle$. Les différentes valeurs de ce paramètre permettant de calibrer les courbes de champs de contraintes dans le plan du joint de grains et à 5 Å du plan du joint de grains sont présentées dans le tableau 5.4. Ces données sont également mises en perspective avec la magnitude du vecteur de Burgers. La valeur de C_w est comprise entre 1.5 et 1.8 fois la magnitude du vecteur de Burgers des dislocations constituant le joint le grains, ce qui justifie *a posteriori* son interprétation étant que rayon de cœur. Enfin, la figure 5.6 présente les différences, à 10 Å du plan du joint de grains, de la composante σ_{11} entre la modélisation singulière et non singulière des dislocations. La figure 5.6 montre que la régularisation n'a plus beaucoup d'influence à cette distance.

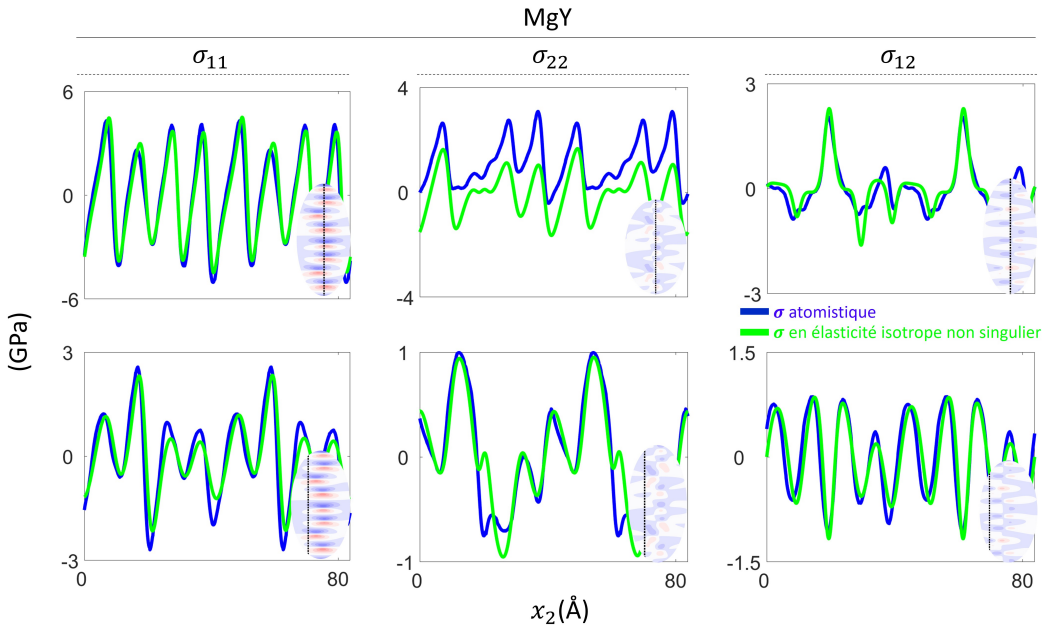


FIGURE 5.5 – Profils de σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière calibrée avec $C_w = 3{,}9$ Å, le long du joint de grains Mg/Y $\theta = 14{,}24°$ (axe $\langle a \rangle$) dans le plan moyen et à 5 Å du plan.

Système	θ	C_w (Å)	b (Å)
Mg/Y	9,43°	5,9	3,21
Mg/Al	9,43°	5,9	3,19
Mg/Y	14,24°	3,9	2,60
Mg/Al	14,24°	3,9	2,59

TABLE 5.4 – Paramètre C_w permettant l'obtention de champs de contraintes similaires en magnitude à ceux issus de l'atomistique, pour les quatre joints de grains de faible angle de désorientation étudiés dans ce chapitre. À titre de comparaison, la magnitude du vecteur de Burgers des dislocations constituant le joint est également indiquée.

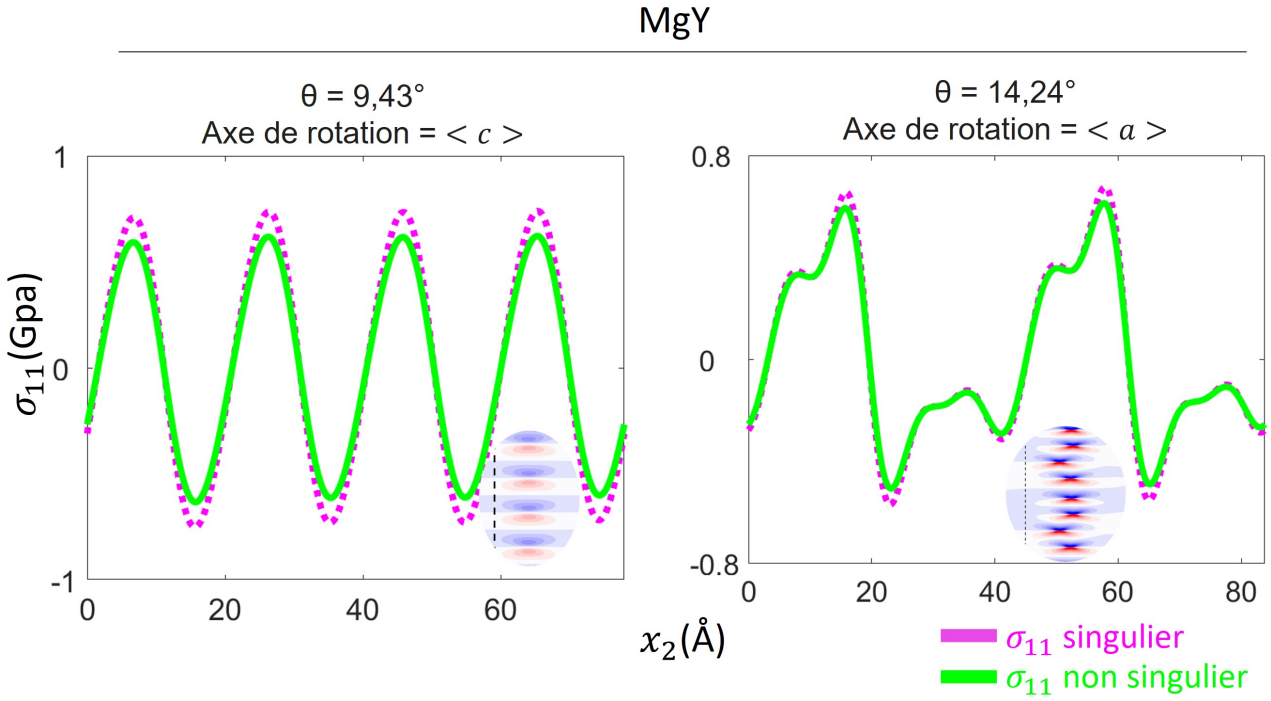


FIGURE 5.6 – σ_{11} à 10 Å du plan moyen de deux joints grains modélisés en élasticité isotrope à l'aide d'une théorie singulière des dislocations et à l'aide d'une théorie non singulière.

Comparaison des champs de contraintes

La figure 5.7 montre les champs de contraintes des joints $\theta = 9{,}43°$ et $\theta = 14{,}24°$, où les axes de rotation sont respectivement $\langle c \rangle$ et $\langle a \rangle$. Pour chaque joint, les champs sont obtenus par atomistique, et en élasticité isotrope via une théorie non singulière des dislocations. Les valeurs du paramètre C_w sont données dans le tableau 5.4. Les champs obtenus par la modélisation continue sont proches de ceux obtenus par atomistique, comme le confirment les profils tracés dans le plan médian du joint et à 10 Å du joint de grains sur la figure 5.8. Ces observations valident les remarques de la section 5.2.1 "Champs en élasticité anisotrope" quant à la pertinence de n'utiliser que l'élasticité isotrope pour modéliser les champs des joints de Mg. Bien que non montrés ici, les champs de contraintes des mêmes joints de grains dans le système Mg/Al sont très proches, et simplement homothétiques au vecteur de Burgers considéré.

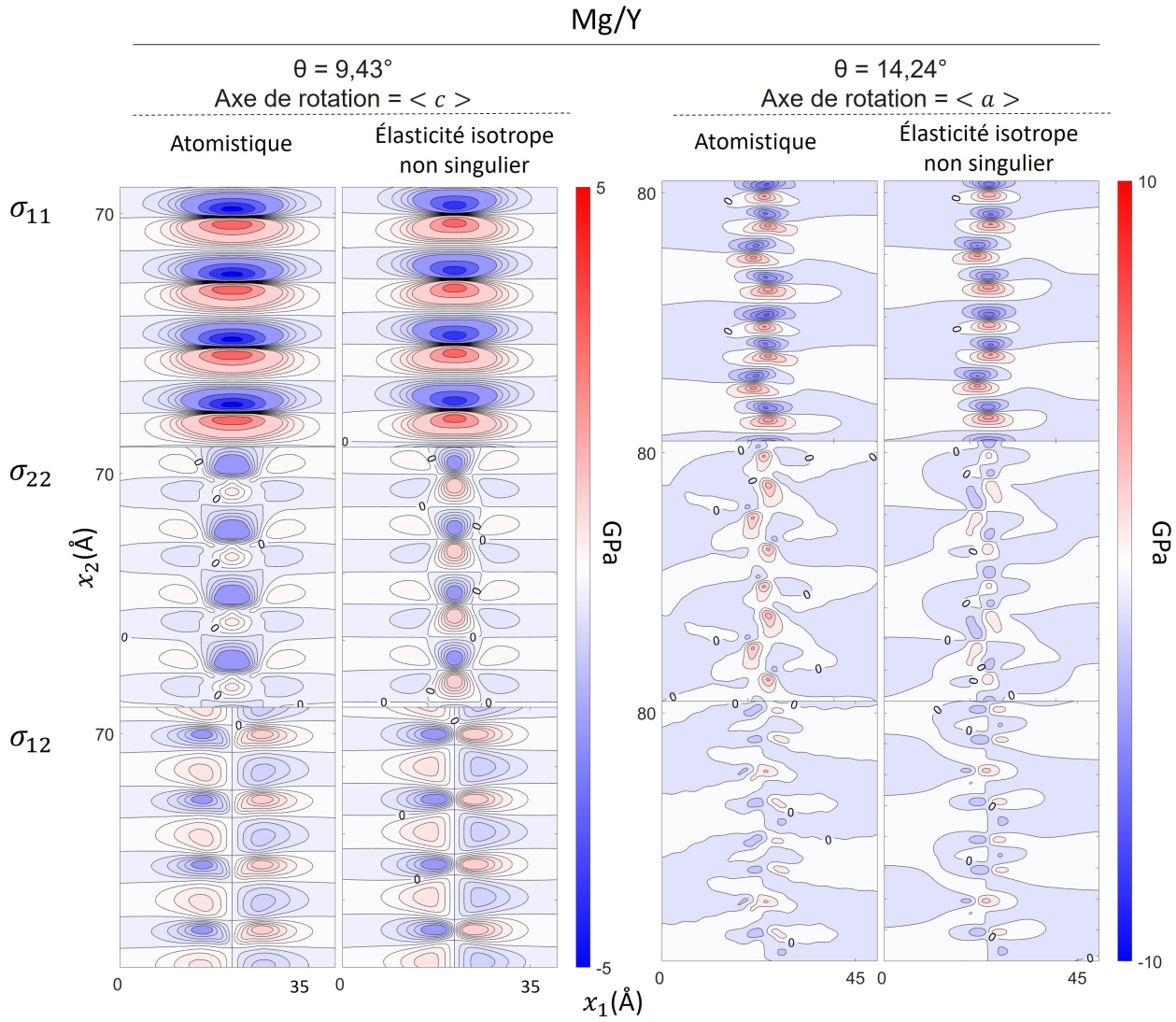


FIGURE 5.7 – Contours de σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations pour les deux joints de grains étudiés dans cette section et pour un système Mg/Y.

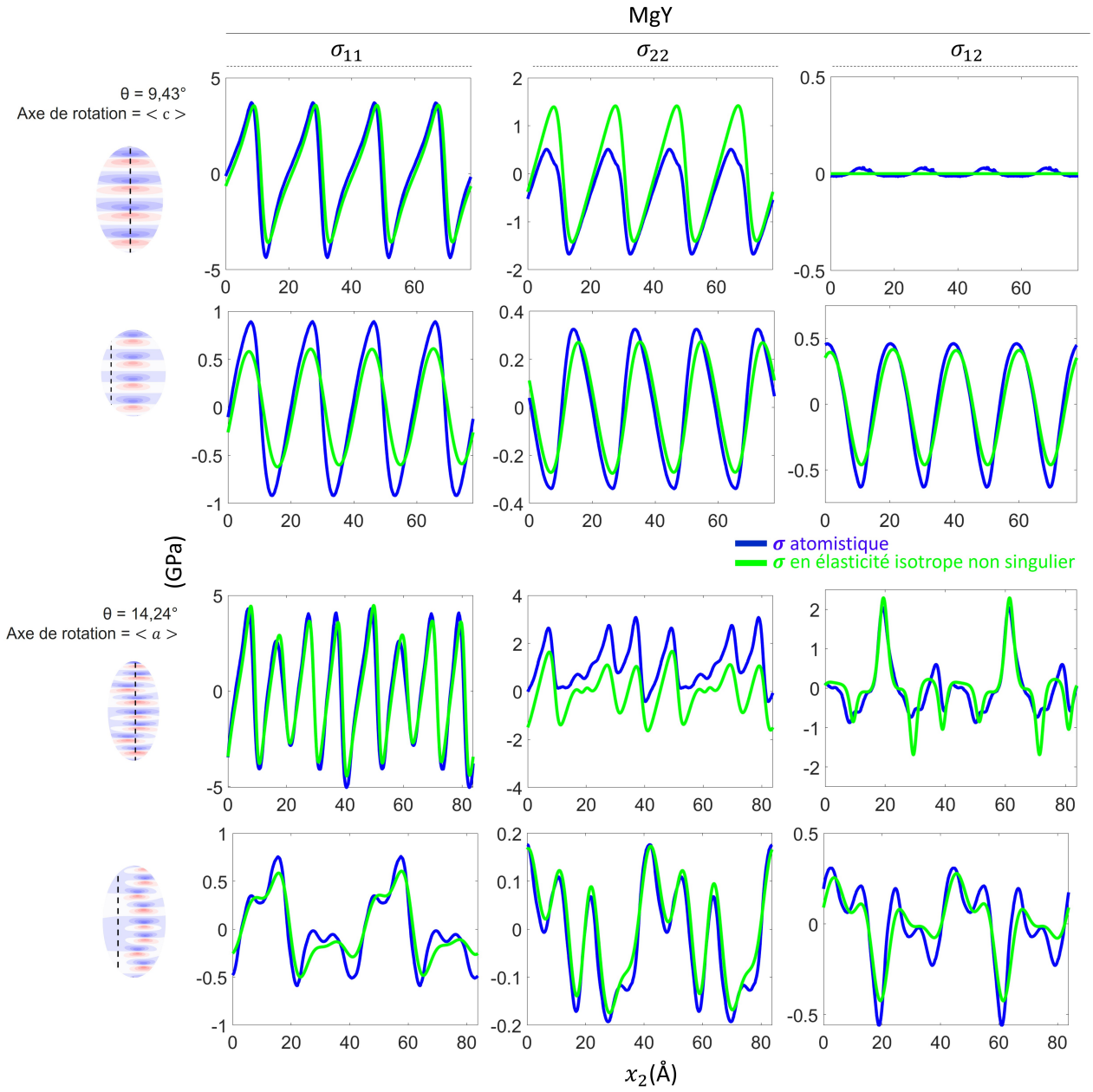


FIGURE 5.8 – Profils de σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations, dans le plan médian et à 10 Å du joint, pour les deux joints de grains étudiés dans cette section et pour un système Mg/Y.

5.2.2 Champs de déformations

La figure 5.9 présente les champs de déformations interpolés des joints de grains présentés dans la section 5.2.1 "Comparaison des champs de contraintes". Ces champs sont analogues à ceux présentés dans la figure 5.7, mais aucune information, avant interpolation, au centre des dislocations n'est disponible, comme en section 4.2.2. Cette figure, mise en perspective avec la figure 5.7, met en évidence les zones dans lesquelles il manque les informations de déformation. Le joint de grains $\theta = 14{,}24°$ est très affecté par ce manque d'information car ses dislocations sont proches les unes des autres. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, les comparaisons sont toujours effectuées au-delà de 10 Å de distance du plan médian du joint, afin de s'affranchir de ces multiples zones sans informations.

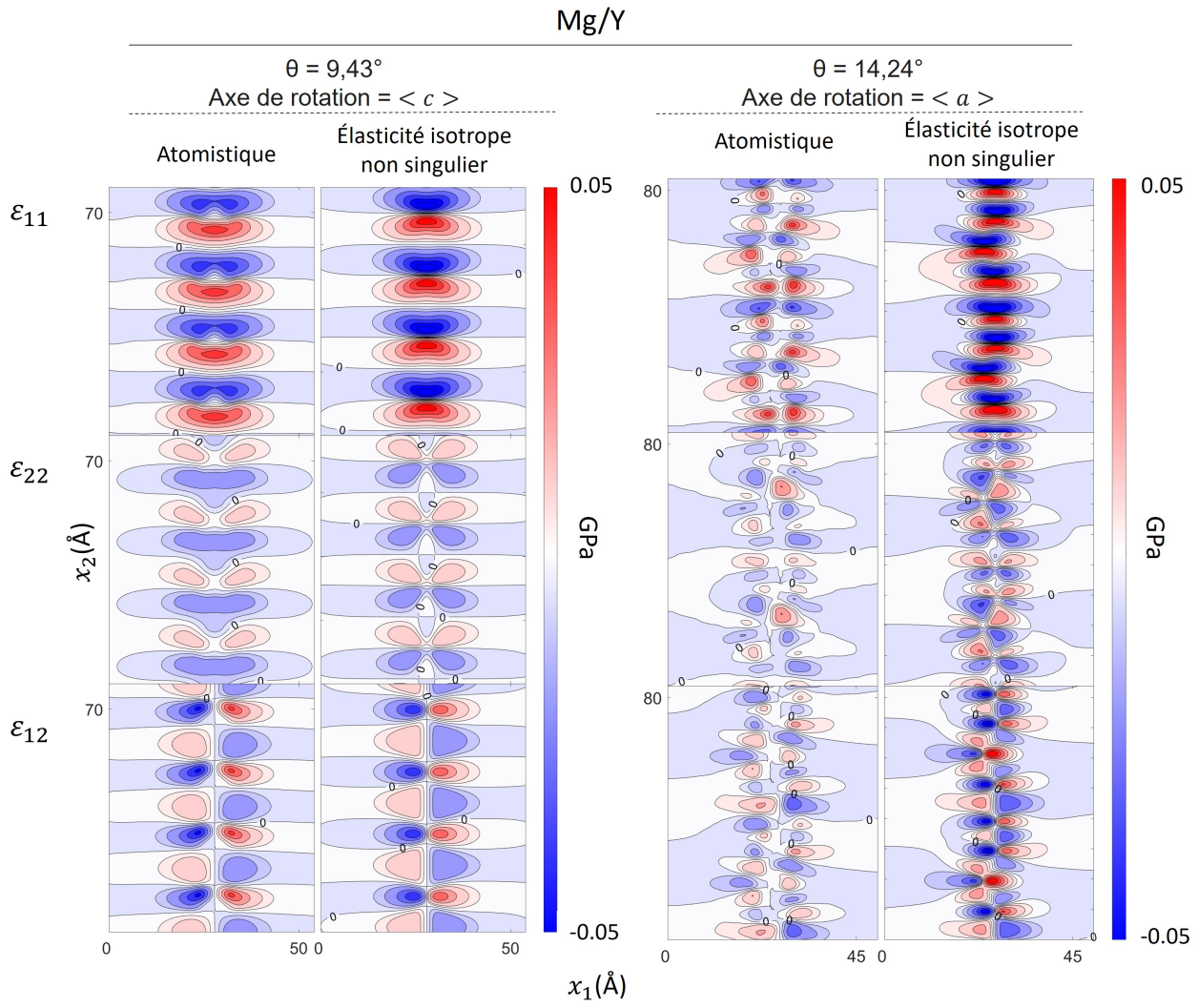


FIGURE 5.9 – Contours de ε_{11}, ε_{22} et ε_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations, pour les deux joints de grains étudiés dans cette section et pour un système Mg/Y.

5.3 Étude de la ségrégation

Cette section est dédiée à l'étude de la ségrégation d'atomes de soluté vers les joints de grains présentés dans le tableau 5.3. Tout d'abord, les valeurs des tenseurs dipôles élastiques permanents et des tenseurs de polarisabilité des systèmes Mg/Y et Mg/Al sont présentées, de même que le modèle micromécanique utilisé. Enfin, les champs de ségrégation et d'interaction provenant de diverses sources sont comparés.

5.3.1 Mesure des dipôles élastiques et des tenseurs de polarisabilité

Les tenseurs dipôles élastiques permanents sont calculés selon la méthode présentée dans la section 2.2.1. Les dipôles élastiques permanents d'un atome de soluté d'Y en substitution dans une matrice de Mg ($\boldsymbol{P^{0,Mg/Y}}$) et d'un atome d'Al en substitution dans une matrice de Mg ($\boldsymbol{P^{0,Mg/Al}}$) sont donnés ci-dessous en eV dans le repère du cristal, où l'axe $\langle c \rangle$ est parallèle à la direction x_3 :

$$\boldsymbol{P^{0,Mg/Y}} = \begin{pmatrix} 1{,}30 & 0 & 0 \\ 0 & 1{,}30 & 0 \\ 0 & 0 & 1{,}24 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P^{0,Mg/Al}} = \begin{pmatrix} -2{,}78 & 0 & 0 \\ 0 & -2{,}78 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}45 \end{pmatrix} \tag{5.1}$$

Ces tenseurs sont invariants par rotation autour de l'axe $\langle c \rangle$. Dans le repère de l'étude lié au joint de grains de normale selon x_1 et d'axe de flexion selon x_3, ils sont ainsi identiques dans chaque grain de part et d'autre des joints de grains d'axe de rotation selon $\langle c \rangle$. En revanche, ce n'est pas le cas pour les joints de grains dont l'axe de rotation est parallèle à l'axe $\langle a \rangle$, comme pour les joints $\theta = 14{,}24°$. Pour ces joints, les tenseurs dipôles élastiques permanents, exprimés dans le repère de l'étude, sont différents dans chaque grain. Dans le repère de l'étude, ils s'écrivent en eV :

$$\boldsymbol{P^{0,Mg/Y}} = \begin{pmatrix} 1{,}24 & \pm 0{,}0075 & 0 \\ \pm 0{,}0075 & 1{,}30 & 0 \\ 0 & 0 & 1{,}30 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P^{0,Mg/Al}} = \begin{pmatrix} -0{,}48 & \pm 0{,}29 & 0 \\ \pm 0{,}29 & -2{,}75 & 0 \\ 0 & 0 & -2{,}78 \end{pmatrix} \tag{5.2}$$

Où le symbole $\pm$ est utilisé pour montrer que dans un grain, cette valeur est positive, et est négative dans l'autre grain.

De même, les tenseurs de polarisabilité sont calculés selon la méthode présentée en section 2.2.2. Dans le repère du cristal, ces tenseurs ont les valeurs suivantes en eV :

$$\boldsymbol{\alpha^{Mg/Y}} = \begin{pmatrix} -7{,}0 & -7{,}2 & -4{,}4 & 0 & 0 & 0 \\ -7{,}2 & -7{,}0 & -4{,}4 & 0 & 0 & 0 \\ -4{,}4 & -4{,}4 & -9{,}5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0{,}8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0{,}8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0{,}1 \end{pmatrix} \text{ et} \tag{5.3}$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{Mg/Al}} = \begin{pmatrix} -6{,}1 & -0{,}6 & -1{,}9 & 0 & 0 & 0 \\ -0{,}6 & -6{,}1 & -1{,}9 & 0 & 0 & 0 \\ -1{,}9 & -1{,}9 & -1{,}8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1{,}1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1{,}1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2{,}2 \end{pmatrix}. \tag{5.4}$$

Ces tenseurs étant relativement isotropes, une rotation autour de l'axe $\langle c \rangle$, comme dans le cas des joints $\theta = 9{,}43°$, n'engendrera pas beaucoup de différences par rapport au tenseur d'origine. Dans le cas des joints dont l'axe de flexion est parallèle à l'axe $\langle a \rangle$ comme pour les joints $\theta = 14{,}24°$, ces tenseurs deviennent dans le repère de l'étude lié au joint de grains :

$$\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{Mg/Y}} = \begin{pmatrix} -9{,}3 & -4{,}5 & -4{,}4 & 0 & 0 & \pm 0{,}8 \\ -4{,}5 & -6{,}9 & -7{,}2 & 0 & 0 & \pm 0{,}5 \\ -4{,}4 & -7{,}2 & -7{,}0 & 0 & 0 & \pm 0{,}4 \\ 0 & 0 & 0 & 0{,}1 & \pm 0{,}08 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pm 0{,}08 & 0{,}8 & 0 \\ \pm 0{,}8 & \pm 0{,}5 & \pm 0{,}4 & 0 & 0 & 0{,}6 \end{pmatrix} \text{ et} \tag{5.5}$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{Mg/Al}} = \begin{pmatrix} -1{,}9 & -1{,}9 & -1{,}9 & 0 & 0 & \pm 0{,}3 \\ -1{,}9 & -6{,}0 & -0{,}6 & 0 & 0 & \pm 0{,}2 \\ -1{,}9 & -0{,}6 & -6{,}1 & 0 & 0 & \pm 0{,}2 \\ 0 & 0 & 0 & -2{,}2 & \pm 0{,}1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pm 0{,}1 & -1{,}1 & 0 \\ \pm 0{,}3 & \pm 0{,}2 & \pm 0{,}2 & 0 & 0 & -1{,}1 \end{pmatrix}. \tag{5.6}$$

Il sera montré dans la section 5.3.2 que ces valeurs engendrent un effet de module négligeable.

5.3.2 Modèle micromécanique utilisé

Les champs d'énergie d'interaction où les déformations viennent de l'atomistique sont calculés à partir de l'équation 1.121 pour les quatre joints de grains présentés dans le tableau 5.3. Pour les quatre joints, la figure 5.10 présente l'énergie d'interaction totale, l'énergie d'interaction en considérant seulement l'effet de taille et de changement de forme, et uniquement l'effet de module. Cette figure met en évidence le très faible effet de module pour les quatre joints étudiés ici. Il est évident que l'effet de module dans les joints de Mg où le soluté est un atome d'Al en substitution est quasi nul. La figure 5.11 apporte plus de précisions quant à l'importance de l'effet de module dans les systèmes Mg/Y. Elle présente l'énergie d'interaction totale des deux joints de ce système à 10 Å du plan médian du joint avec l'effet de module isolé. Cette figure montre clairement que l'effet de module est négligeable à cette distance.

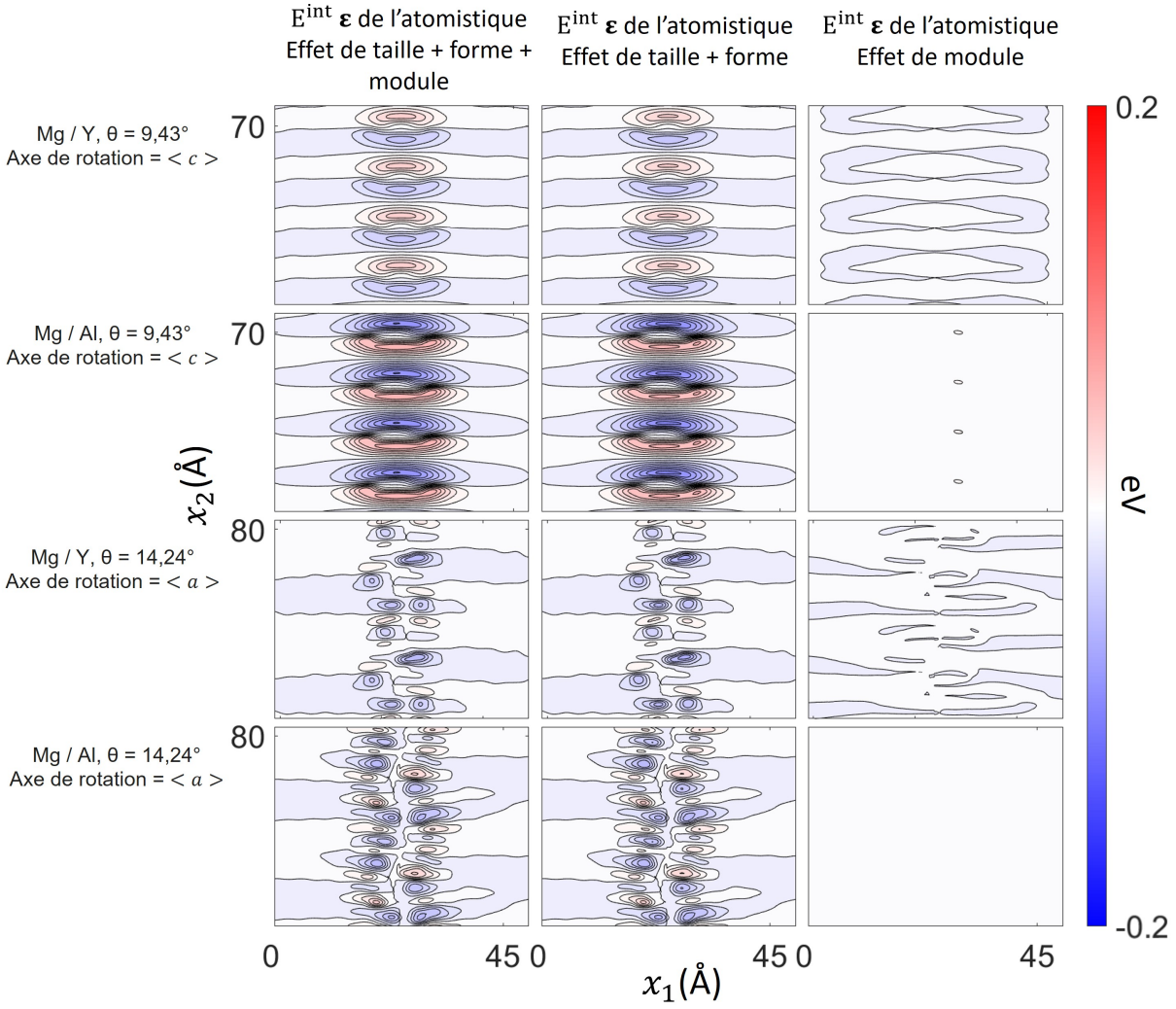


FIGURE 5.10 – Énergie d'interaction totale où les déformations proviennent de l'atomistique, énergie d'interaction en considérant seulement l'effet de taille et de changement de forme et effet de module isolé, pour les quatre joints présentés dans le figure 5.10.

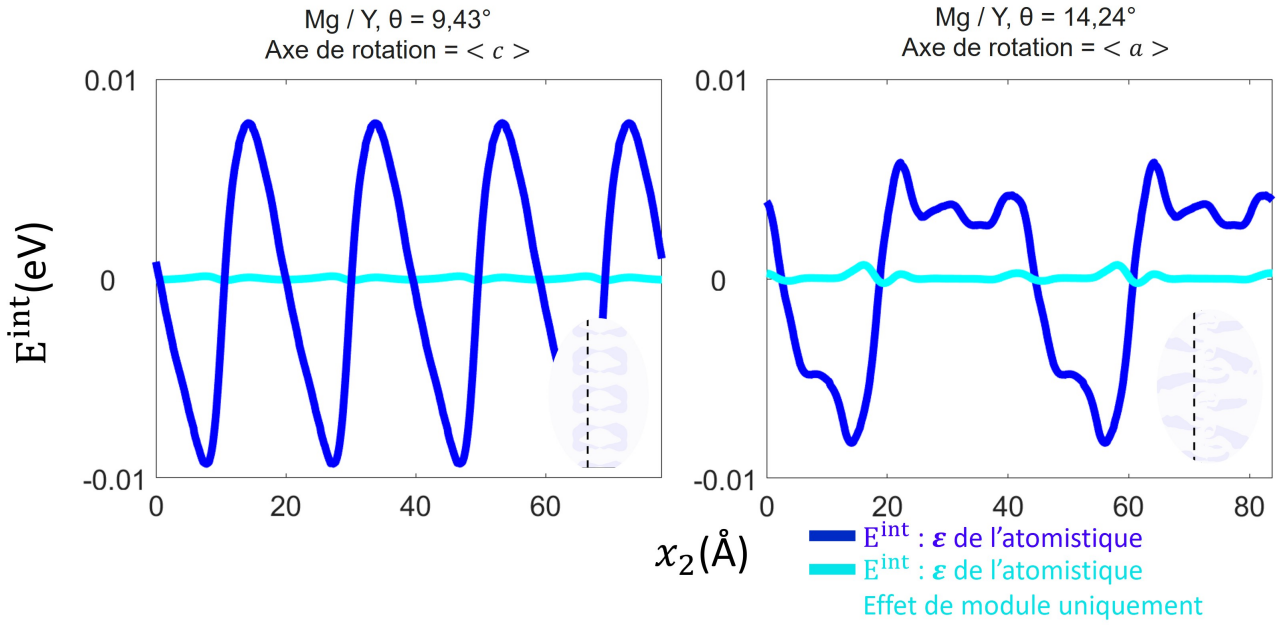


FIGURE 5.11 – Profils d'énergie d'interaction totale où les déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ proviennent de l'atomistique, ainsi que de l'effet de module isolé, à 10 Å du plan médian des deux joints Mg/Y présentés dans cette section.

Dans ce chapitre, l'effet de module n'est ainsi pas considéré afin de se concentrer uniquement sur l'impact de l'effet de changement de forme par rapport à celui de l'effet de taille. La relation utilisée dans ce chapitre pour le calcul de l'énergie d'interaction est donc la suivante :

$$E^{int}(\boldsymbol{x}) = -\frac{1}{3}P^{0}_{kk}\varepsilon^{GB}_{kk}(\boldsymbol{x}) - P^{0'}_{ij}\varepsilon^{GB'}_{ij}(\boldsymbol{x}) \tag{5.7}$$

5.3.3 Comparaisons des énergies de ségrégation et d'interaction

La figure 5.12 montre les contours d'E^{seg} et de E^{int}, où les déformations sont obtenues soit par atomistique, soit en élasticité isotrope avec une théorie non singulière des dislocations, pour les quatre joints de grains présentés dans le tableau 5.3. Le modèle en élasticité isotrope est ici capable de reproduire les champs de chaque joint dans chaque système, à partir d'une certaine distance du plan médian du joint. Une asymétrie entre les zones de ségrégation (en bleu) et d'anti-ségrégation (en rouge) peut être observée sur les joints de grains $\theta = 9{,}43°$, surtout dans le système Mg/Y. Cette asymétrie n'est pas captée par le modèle isotrope. Il est également important de rappeler que, dans le cas où les déformations proviennent de l'atomistique, aucune information dans les cœurs de défauts n'est disponible, ce qui explique les fortes disparités observées dans ces zones. Il semble donc judicieux d'effectuer le reste des comparaisons à une certaine distance du plan médian du joint de grains afin de s'affranchir

de l'absence d'information concernant les déformations atomistiques dans les cœurs ou de la prise en compte imparfaite des effets non linéaires au niveau des cœurs. Concernant les joints $\theta = 14{,}24°$, il est à noter que les champs d'E^{seg} sont très bien reproduits par E^{int} à longue distance, malgré la plus grande complexité de ce joint et malgré sa forte désorientation proche des 15°, à la limite de pouvoir être considéré comme un joint de faible angle de désorientation. Également, on peut observer que les zones de ségrégation et d'anti-ségrégation d'E^{seg} sont inversées entre les systèmes Mg/Y et Mg/Al. Ceci est cohérent avec les signes opposés des composantes des tenseurs dipôles élastiques permanents $\boldsymbol{P^0}$ de ces systèmes (cf. équation 5.1). Ce comportement est ainsi bien reproduit par la modélisation continue d'E^{int}.

La figure 5.13 confirme ces observations, où les profils d'E^{seg} et d'E^{int} sont tracés parallèlement au plan des joints à 10 Å des joints de grains. La périodicité des champs est bien reproduite pour tous les joints. Le modèle en élasticité isotrope est parfaitement capable, à cette distance, de capter les champs ainsi que leurs variations pour le joint $\theta = 14{,}24°$. Concernant le joint $\theta = 9{,}43°$, un plus grand écart entre les profils d'E^{seg} et d'E^{int} est observé. Les profils d'E^{int} sont centrés autour de 0 alors que dans le cas des profils d'E^{seg}, les valeurs négatives sont plus importantes. On peut alors conjecturer que les effets non linéaires sont probablement plus importants pour ces joints décrits par des dislocations avec des vecteurs de Burgers suivant $\langle a \rangle$ que pour les joints $\theta = 14{,}24°$ qui sont décrits par des dislocations avec des vecteurs de Burgers suivant $\langle c \rangle$.

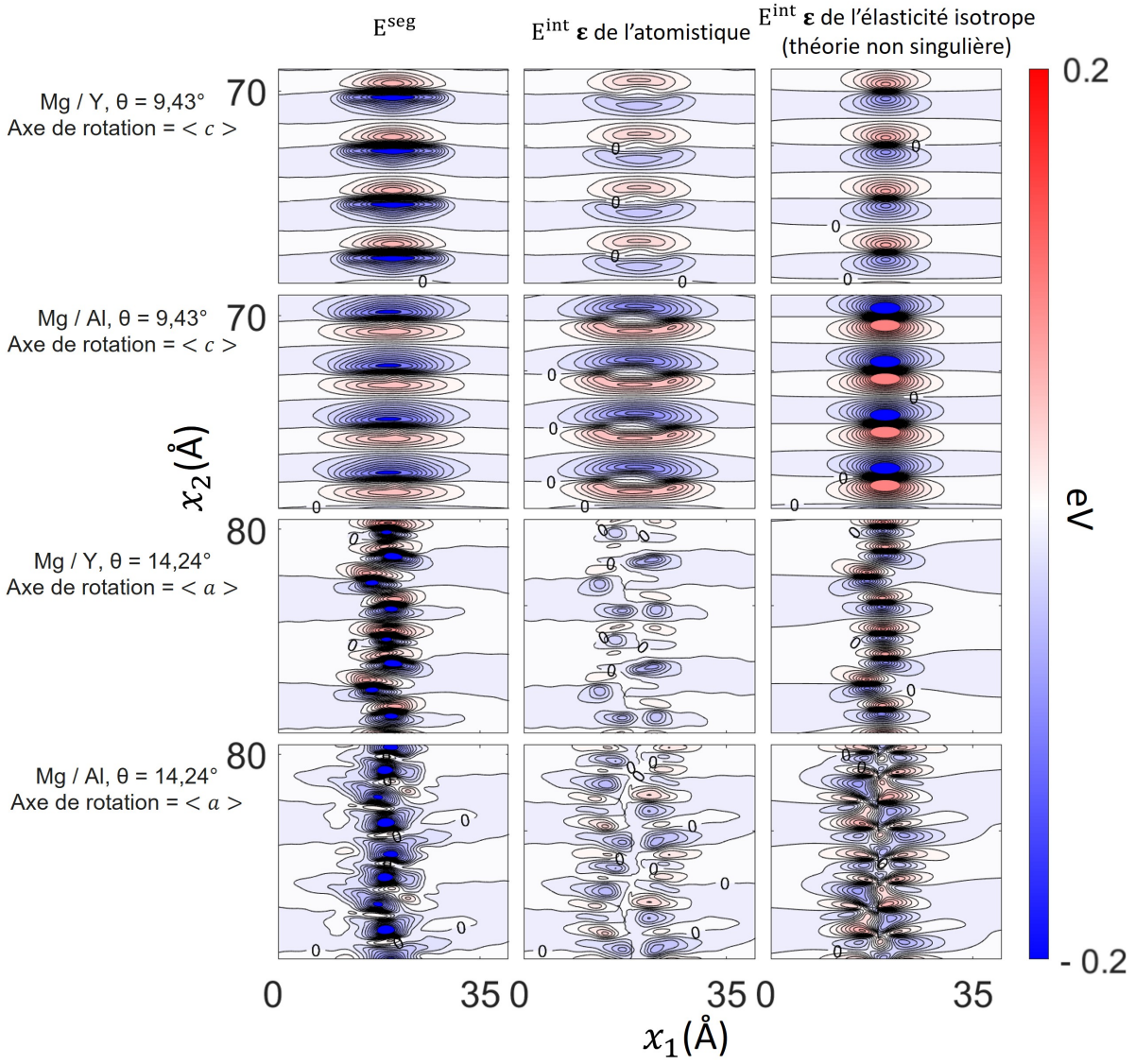


FIGURE 5.12 – E^{seg} et E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient soit de l'atomistique soit de l'élasticité isotrope avec une théorie non singulière des dislocations, pour les quatre joints présentés dans le tableau 5.3.

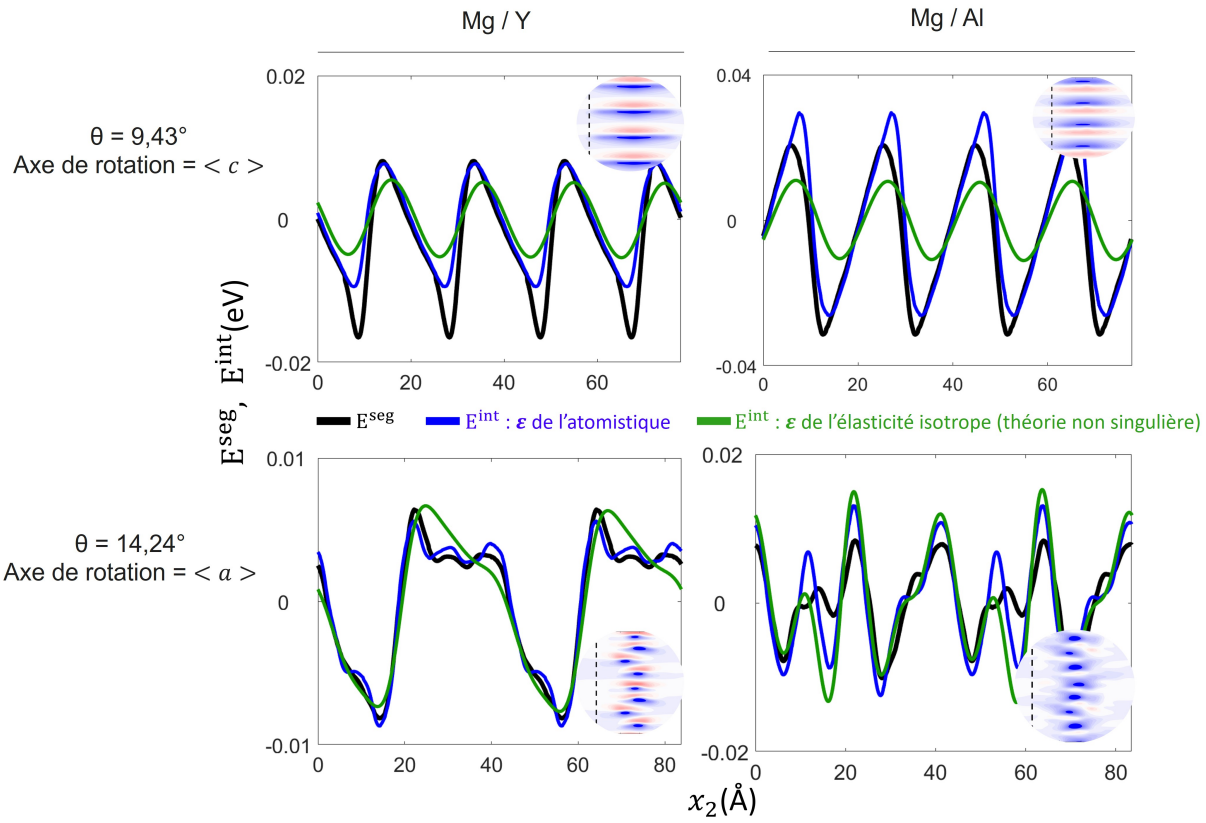


FIGURE 5.13 – Profils de E^{seg} et E^{int} parallèles au plan du joint où ε provient de soit de l'atomistique soit de l'élasticité isotrope avec une théorie non singulière des dislocations, à 10 Å de distance des quatre joints présentés dans le tableau 5.3.

5.3.4 Impact de l'effet de changement de forme

La partie sphérique de $\boldsymbol{P^{0,Mg/Y}}$ correspond à $\frac{1}{3}P_{kk}^{0,Mg/Y}$ et vaut 1,28 eV. Dans le repère du cristal , la partie déviatorique est en eV :

$$\boldsymbol{P^{0',Mg/Y}} = \begin{pmatrix} 0{,}02 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}02 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}04 \end{pmatrix} \tag{5.8}$$

Dans le repère de l'étude lié au joint de grains de normale selon x_1 et d'axe de flexion selon x_3, ce tenseur est identique dans chaque grain de part et d'autre des joints de grains d'axe de flexion selon $\langle c \rangle$. En revanche, ce tenseur, exprimé dans le repère de l'étude, est différent dans chaque grain de part et d'autre d'un joint de grains dont l'axe de flexion est selon $\langle a \rangle$. Pour un angle de flexion $\theta = 14{,}24°$, $\boldsymbol{P^{0',Mg/Y}}$ s'écrit pour chaque grain, en eV dans le repère de l'étude :

$$\boldsymbol{P^{0',Mg/Y}} = \begin{pmatrix} -0{,}04 & \pm 0{,}0075 & 0 \\ \pm 0{,}0075 & 0{,}02 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}02 \end{pmatrix} \tag{5.9}$$

De même, la partie sphérique de $\boldsymbol{P^{0,Mg/Al}}$ correspond à $\frac{1}{3}P_{kk}^{0,Mg/Al}$ et vaut $-2{,}00$ eV. Dans le repère du cristal , la partie déviatorique est en eV :

$$\boldsymbol{P^{0',Mg/Al}} = \begin{pmatrix} -0{,}78 & 0 & 0 \\ 0 & -0{,}78 & 0 \\ 0 & 0 & 1{,}55 \end{pmatrix} \tag{5.10}$$

Pour le joint d'axe de flexion selon $\langle a \rangle$ et d'angle $\theta = 14{,}24°$, $\boldsymbol{P^{0',Mg/Y}}$, exprimé dans le repère de l'étude, est différent dans chaque grain et s'écrit en eV :

$$\boldsymbol{P^{0',Mg/Al}} = \begin{pmatrix} 1{,}52 & \pm 0{,}29 & 0 \\ \pm 0{,}29 & -0{,}75 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}78 \end{pmatrix} \tag{5.11}$$

Les équations 5.9 et 5.11 montrent que des termes hors diagonale P_{12} apparaissent sur la partie déviatorique de $\boldsymbol{P^0}$ après rotation du tenseur dans le repère de l'étude, pour un axe de rotation suivant $\langle a \rangle$. D'après l'équation 5.7, ces termes vont interagir avec les déformations ε_{12} issues du joint de grains dans le calcul de l'énergie d'interaction. Ils sont d'autant plus importants que la différence entre les composantes, P_{11} et P_{33}, exprimées dans le repère du cristal, est élevée. Dans le système Mg/Y, la différence entre ces deux termes n'est que de 0,06 eV, ce qui engendre, après une rotation de $\pm$ 7,12° autour de l'axe $\langle a \rangle$, des termes extra-diagonaux très faibles (0,0075 eV). Dans le cas du système Mg/Al, la différence entre P_{11} et P_{33} est de 2,3 eV, ce qui est bien plus significatif. Une telle différence engendre des termes extra-diagonaux de 0,29 eV (équation 5.11). L'importance des interactions entre parties déviatoriques dépend de deux principaux facteurs :

1. La différence entre les composantes P_{11} et P_{33}, exprimées dans le repère du cristal, du tenseur $\boldsymbol{P^0}$.
2. L'axe de désorientation du joint de grains.

La figure 5.14 présente les contours d'E^{seg} et de E^{int} où les déformations sont obtenues par atomistique, ainsi que la décomposition d'E^{int} en effet de taille seul et en effet de changement de forme seul. Sur cette figure, l'effet de changement de forme engendré par le joint de grains $\theta = 9{,}43°$ est bien plus important pour le système Mg/Al que pour le système Mg/Y. La même observation peut être faite concernant le joint $\theta = 14{,}24°$, confirmant le point 1) mentionné précédemment.

Pour le système Mg/Al, l'effet de forme est également bien plus important pour le joint $\theta = 14{,}24°$ d'axe de rotation suivant $\langle a \rangle$ que pour le joint $\theta = 9{,}43°$ d'axe de rotation suivant $\langle c \rangle$. Ces observations confirment le point 2) évoqué précédemment.

Toutes ces observations sont également confirmées par les profils de la figure 5.15, sur laquelle les différences engendrées par un changement de système et un changement d'axe de rotation sont clairement exposées. Sur cette figure, pour le joint $\theta = 14{,}24°$ d'axe de rotation suivant $\langle a \rangle$ dans le système Mg/Al, considérer uniquement l'effet de taille mènerait à des conclusions et interprétations qualitativement inexactes quant à la ségrégation au joint de grains. En effet, en comparant la courbe de l'effet de taille seul et celle de E^{seg}, il apparaît que le signe de l'effet de taille d'E^{int} est très souvent erroné. Dans ce cas précis, l'effet de changement de forme est prédominant, et sans la considération de ce dernier, le comportement ne peut pas être justement reproduit, même qualitativement.

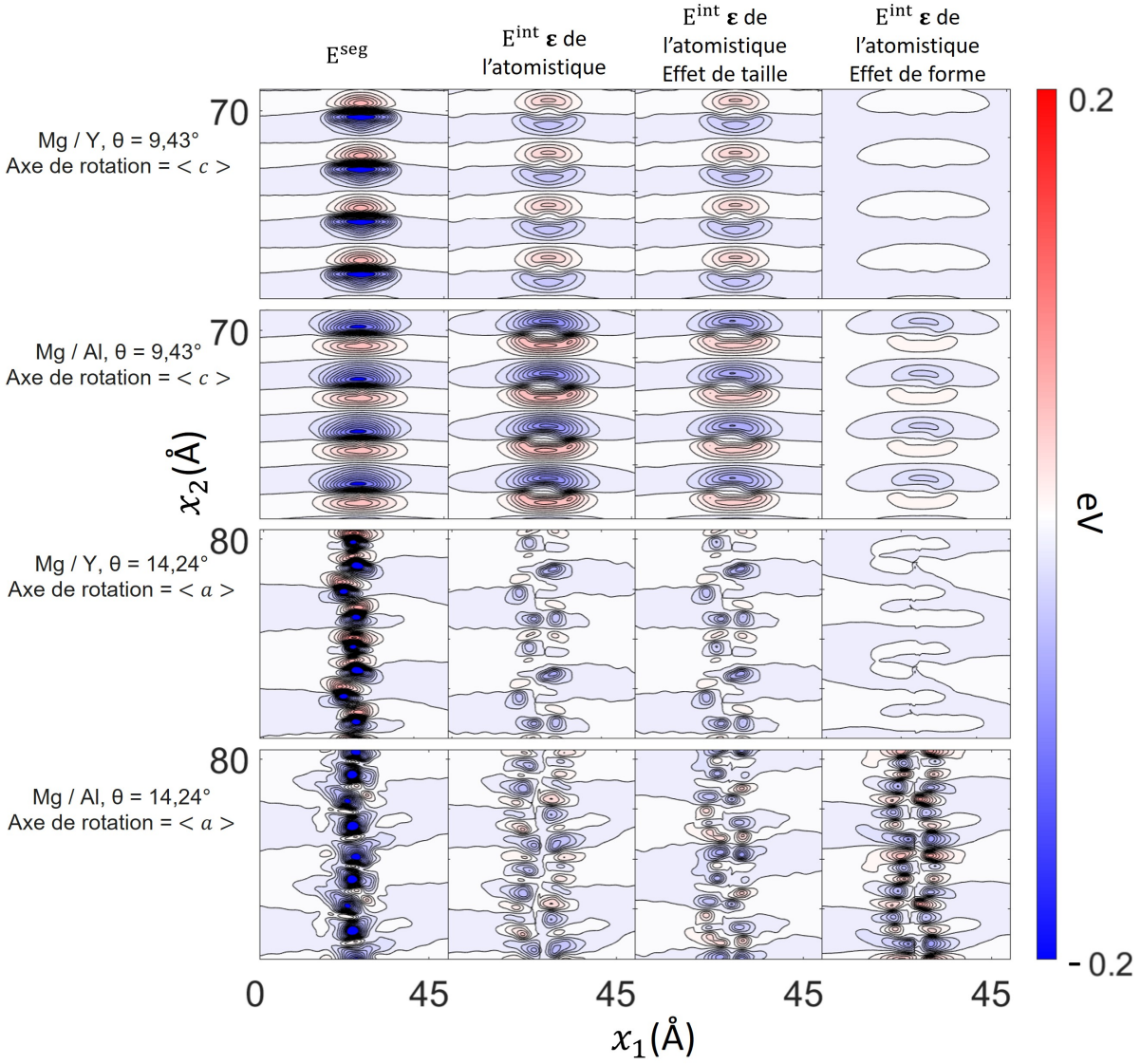


FIGURE 5.14 – E^{seg} et E^{int} où ε provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement de forme de E^{int}, pour les quatre joints de faible angle de désorientation présentés dans le tableau 5.3.

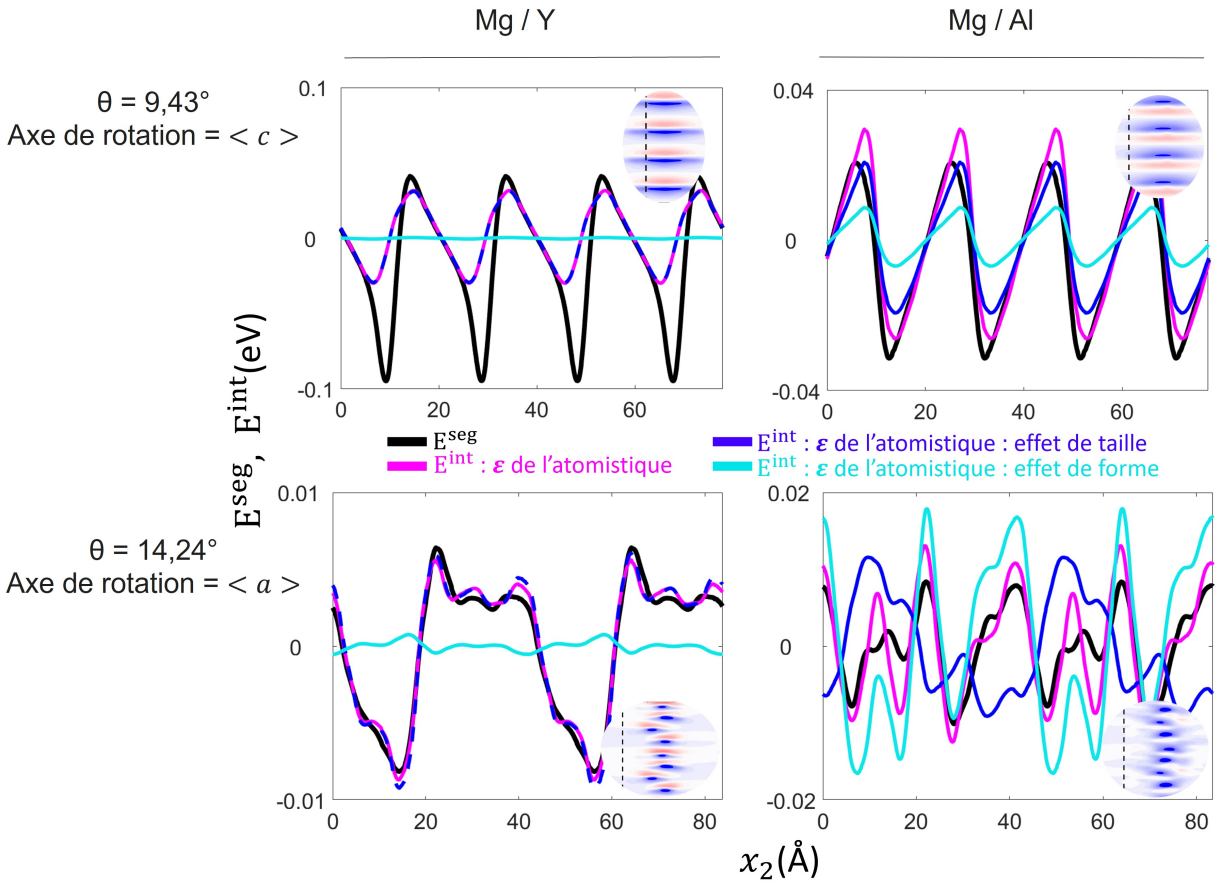


FIGURE 5.15 – Profils de E^{seg} et de E^{int} parallèles au plan du joint à 10 Å du joint de grains où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement forme de E^{int}, pour les quatre joints de faible angle de désorientation présentés dans le tableau 5.3.

5.4 Extension aux joints de grains de fort angle de désorientation

L'approche présentée dans les sections 5.3.3 et 5.3.4 peut être étendue aux joints de grains de fort angle de désorientation (*High Angle Grain Boundaries, HAGB)* caractérisé par un angle de désorientation supérieur à $> 15°$. Ces joints ne peuvent pas être modélisés comme des murs de dislocations car celles-ci seraient trop proches les unes des autres. Ils sont donc étudiés ici en considérant uniquement le modèle d'E^{int} où les déformations proviennent de l'atomistique.

Présentation des *HAGB* étudiés

Deux nouveaux joints de grains de flexion symétriques de fort angle de désorientation sont étudiés, dans les systèmes Mg/Y et Mg/Al comme dans la section 5.1. Les potentiels utilisés sont les mêmes que dans les sections précédentes, et leurs caractéristiques sont compilées dans le tableau 5.1. Les deux joints considérés sont :

- Le joint $\Sigma 67$ $\theta = 35{,}57°$, pour lequel l'axe de flexion est aligné selon la direction $\langle c \rangle$
- Le joint $\theta = 102{,}64°$, pour lequel l'axe de flexion est aligné selon la direction $\langle a \rangle$.

Les caractéristiques de ces joints sont présentées dans le tableau 5.5 tandis que leurs structures atomistiques sont décrites sur la figure 5.16.

Système	θ	Axe	E^{GB} (mJ/m^2)
Mg/Y	35,57°	$\langle c \rangle$	406,12
Mg/Al	35,57°	$\langle c \rangle$	309,40
Mg/Y	102,64°	$\langle a \rangle$	303,39
Mg/Al	102,64°	$\langle a \rangle$	251,92

TABLE 5.5 – Caractéristiques des différents joints de flexion symétriques étudiés. θ est l'angle de flexion avant minimisation. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1.

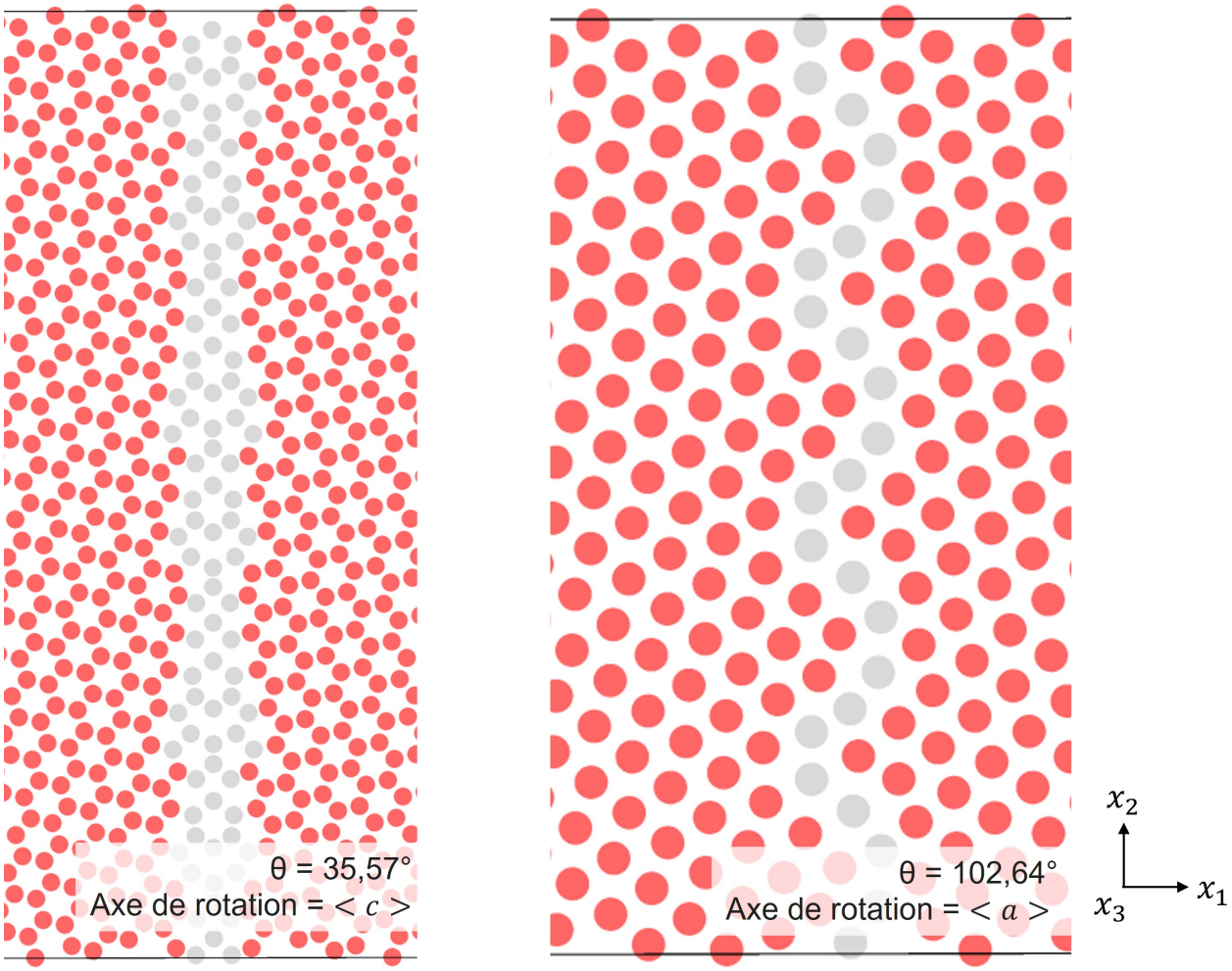


FIGURE 5.16 – Structures atomistiques stables des deux joints de grains de Mg de fort angle de désorientation étudiés dans ce chapitre. Ici sont montrés les deux joints associés au potentiel Mg/Al (la deuxième et dernière entrée du tableau 5.5). Les atomes en rouge et en blanc représentent, respectivement, les structures HC et les cœurs de défaut.

Dipôle élastique et tenseur polarisabilité

Les tenseurs dipôles élastiques permanents sont calculés selon la méthode présentée dans la section 2.2.1. Pour les joints $\theta = 35{,}57°$ d'axe de rotation parallèle à $\langle c \rangle$, les tenseurs dipôles élastiques sont invariants par rotation autour de l'axe x_3, et les valeurs correspondantes sont celles données en 5.1, 5.9 et 5.11. Pour les joints $\theta = 102{,}64°$ d'axe de rotation parallèle à $\langle a \rangle$, les tenseurs $\boldsymbol{P^0}$ et $\boldsymbol{P^{0'}}$ s'écrivent en eV dans le repère de l'étude :

$$\boldsymbol{P^{0,Mg/Y}} = \begin{pmatrix} 1{,}28 & \pm 0{,}0298 & 0 \\ \pm 0{,}0298 & 1{,}26 & 0 \\ 0 & 0 & 1{,}30 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P^{0',Mg/Y}} = \begin{pmatrix} 0 & \pm 0{,}0298 & 0 \\ \pm 0{,}0298 & -0{,}02 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}02 \end{pmatrix} \tag{5.12}$$

$$\boldsymbol{P^{0,Mg/Al}} = \begin{pmatrix} -1{,}87 & \pm 1{,}14 & 0 \\ \pm 1{,}14 & -1{,}35 & 0 \\ 0 & 0 & -2{,}79 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{P^{0',Mg/Al}} = \begin{pmatrix} 0{,}13 & \pm 1{,}14 & 0 \\ \pm 1{,}14 & 0{,}65 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}79 \end{pmatrix} \tag{5.13}$$

Comparaison de l'énergie de ségrégation et de l'énergie d'interaction

Les figures 5.17 et 5.18 montrent les énergies de ségrégation et d'interaction des quatre joints de grains de fort angle de désorientation présentés dans le tableau 5.5. Sur les contours, on observe à nouveau un effet de changement de forme très important pour le joint Mg/Al $\theta = 102{,}64°$ où l'axe de rotation est parallèle à $\langle a \rangle$, de manière analogue au joint $\theta = 14{,}24°$ d'axe $\langle a \rangle$ du même système. En observant les profils à 10 Å du plan moyen de ce joint sur la figure 5.18, il est évident que l'effet de changement de forme est ici l'effet principal agissant sur la ségrégation. L'effet de taille est comparativement faible, et ceci s'explique par les valeurs élevées de P^0_{12} apparues après rotation de $\boldsymbol{P^0}$ autour de la direction $\langle a \rangle$. Également, la figure 5.18 montre qu'à cette distance, l'effet de changement de forme n'est plus négligeable pour le joint $\theta = 102{,}64°$ Mg/Y où l'axe de rotation est parallèle à $\langle a \rangle$, contrairement au joint $\theta = 14{,}24°$, également d'axe $\langle a \rangle$ dans Mg/Y, pour lequel l'effet de changement de forme était encore négligeable à cette distance du joint.

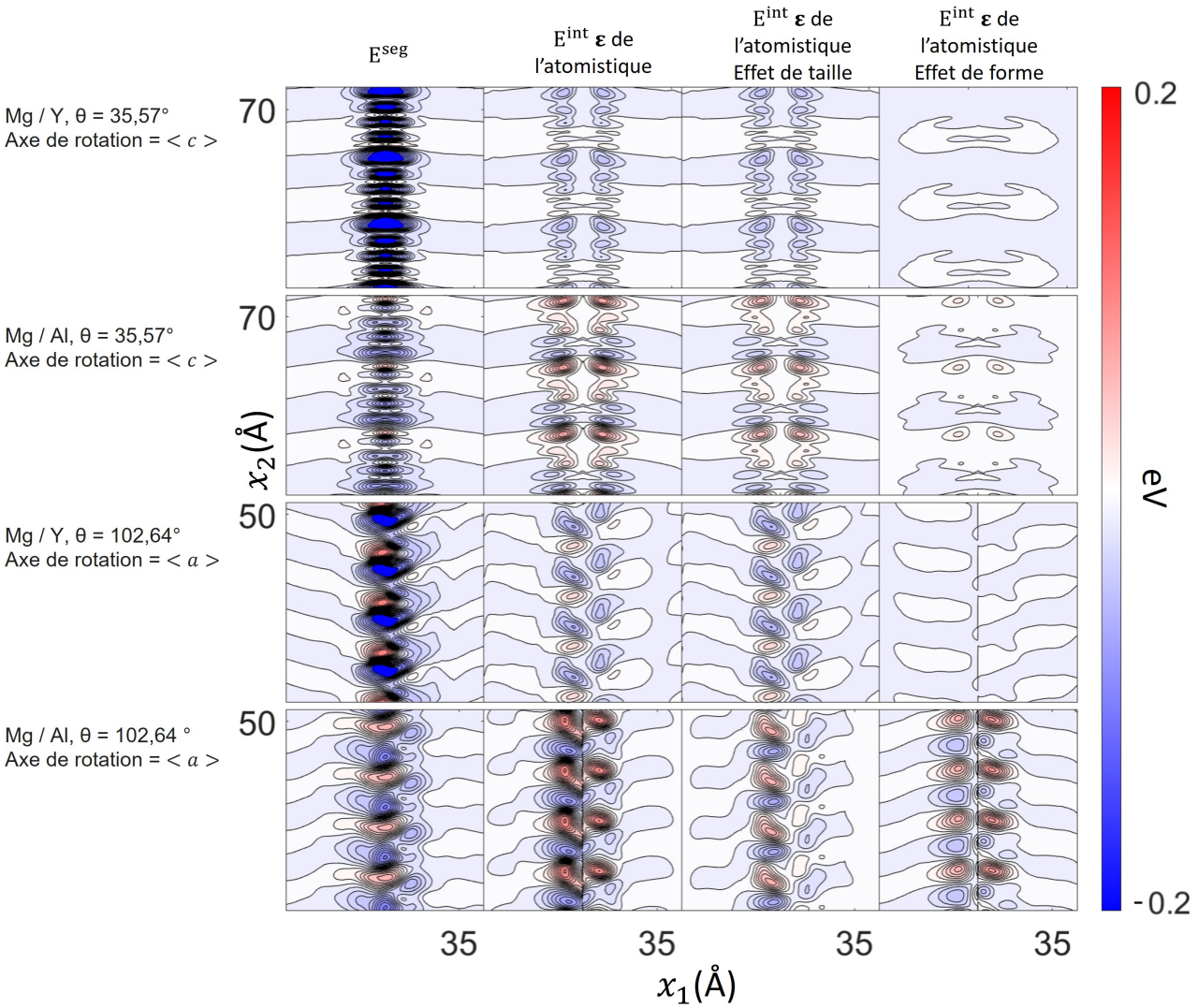


FIGURE 5.17 – E^{seg} et E^{int} où ε provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement de forme de E^{int}, pour les quatre joints de fort angle de désorientation présentés dans le tableau 5.5.

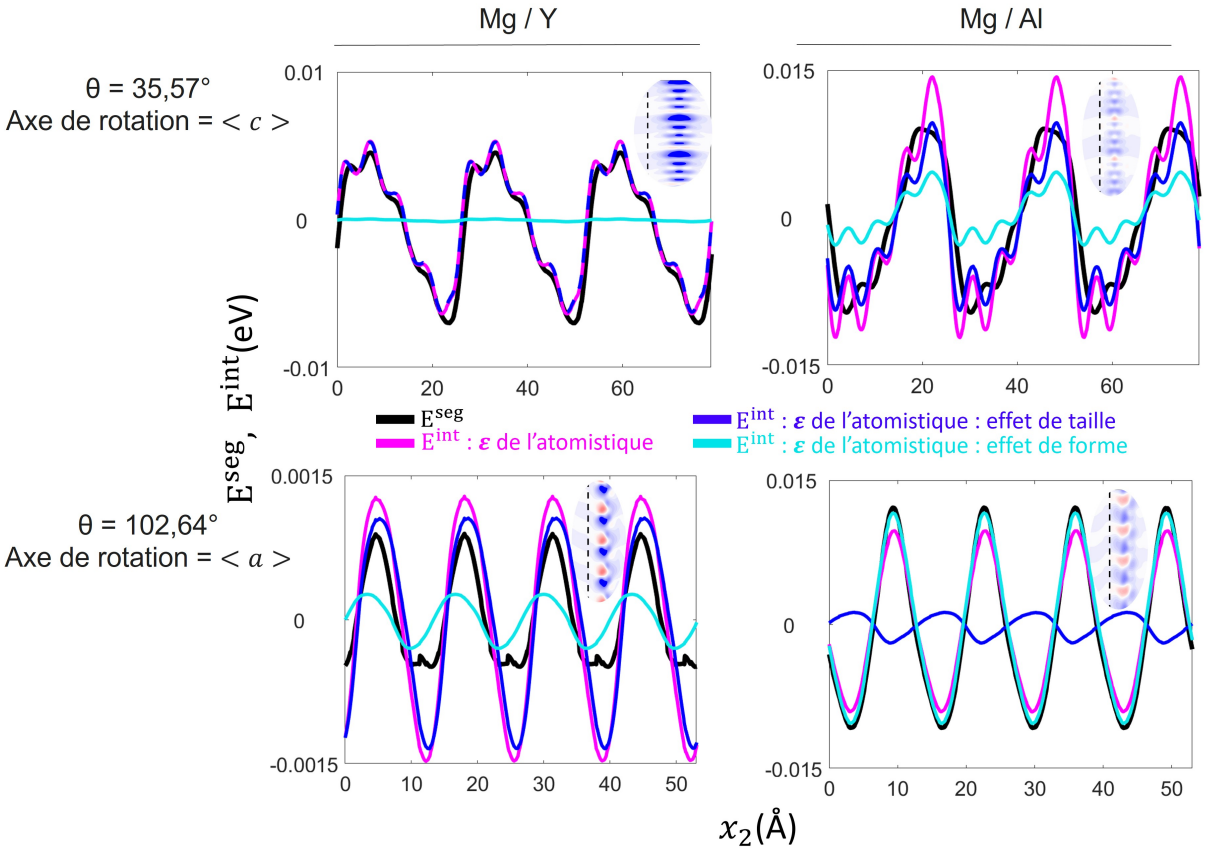


FIGURE 5.18 – Profils de E^{seg} et de E^{int} parallèles au plan du joint à 10 Å du joint de grains où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement forme de E^{int}, pour les quatre joints de fort angle de désorientation présentés dans le tableau 5.5.

5.5 Effet de la distance sur l'effet de changement de forme

Les sous-sections précédentes ont mis en évidence l'importance de l'effet de changement de forme d'E^{int} dans certains systèmes, notamment lorsqu'une grande différence existe entre P_{11} et P_{33} dans le repère du cristal, et lorsque l'axe de rotation du joint est parallèle à l'axe $\langle a \rangle$. Pour cela, des profils ont été tracés le long du joint, à 10 Å du joint de grains.

La figure 5.19 montre maintenant, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.3, des profils d'E^{int}, de l'effet de taille seul et de l'effet de changement de forme seul, toujours le long du joint mais à deux distances différentes du plan moyen. Tous ces profils sont obtenus en utilisant les déformations issues de l'atomistique. Sur cette figure, l'évolution de la part relative de l'effet de changement de forme en fonction de la distance au joint est mise en évidence. Pour les deux joints dont l'axe de rotation est parallèle à l'axe $\langle c \rangle$, l'importance de l'effet de changement de forme par rapport à l'énergie totale E^{int} reste inchangée. En revanche, concernant les deux joints dont l'axe de rotation est parallèle à l'axe $\langle a \rangle$, l'effet de changement de forme devient plus important lorsque la distance augmente. Cette observation est mieux visible sur le joint Mg/Al $\theta = 14{,}24°$ car l'effet de changement de forme est plus important.

Une autre manière de présenter ces résultats est de tracer, pour chaque *LAGB* présenté dans le tableau 5.3, l'évolution du rapport des différences entre les valeurs maximales et minimales de l'effet de changement de forme, à une distance donné du joint, sur celles de l'effet de taille :

$$\frac{(E^{int}(x_1))^{forme,max} - (E^{int}(x_1))^{forme,min}}{(E^{int}(x_1))^{taille,max} - (E^{int}(x_1))^{taille,min}} \tag{5.14}$$

La figure 5.20 présente ce rapport pour les quatre *LAGB*. Pour chaque valeur de x_1 le long du joint de grains, les valeurs maximale et minimale de l'effet de taille et de l'effet de changement de forme sont relevées sur la ligne parallèle au joint (selon x_2), et le rapport est ainsi calculé. Les valeurs sur une bande de 5 Å de part et d'autre du plan médian du joint sont omises car aucune information sur les déformations dans les cœurs de défauts ne sont accessibles (voir section 1.7.4). Pour les deux joints d'axe $\langle c \rangle$, la figure 5.20 montre un rapport quasi-constant, indiquant que la proportion de l'effet de changement de forme par rapport à l'effet de taille reste inchangée lorsque l'on s'éloigne du joint de grains. Pour les deux joints d'axe $\langle a \rangle$, cette même figure montre un rapport globalement croissant, traduisant une part relative de plus en plus importante de l'effet de changement de forme au fur et à mesure que l'on s'éloigne du joint de grains.

Ces tendances peuvent être interprétées et comprises à partir des équations de champs d'un mur simple de dislocations coins (cf. équations 1.45). En effet, pour les joints d'axe $\langle c \rangle$, l'effet de changement de forme s'écrit dans le repère du joint de grains (cf. équations 5.7, 5.8 et 5.10) :

$$E^{int,forme}(\boldsymbol{x}) = -P_{11}^{0'}\left(\varepsilon_{11}^{GB'}(\boldsymbol{x}) + \varepsilon_{22}^{GB'}(\boldsymbol{x})\right) - P_{33}^{0'}\varepsilon_{33}^{GB'}(\boldsymbol{x}), \tag{5.15}$$

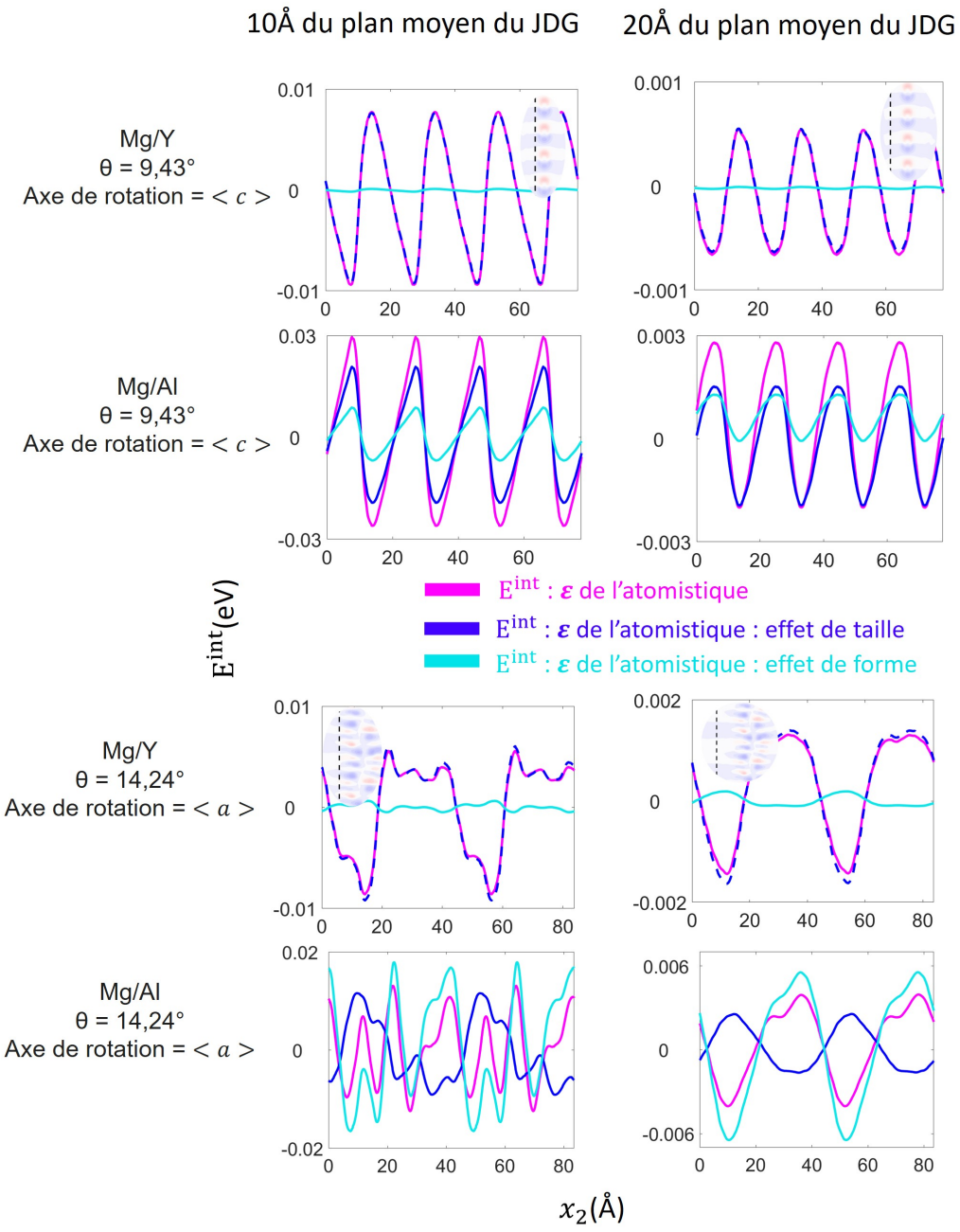


FIGURE 5.19 – Profils de E^{int} où ε provient de l'atomistique, à 10 Å et 20 Å du plan du joint, et décomposition en effet de taille seul et effet de changement de forme seul, pour les quatre $LAGB$ présentés dans le tableau 5.1.

tandis que pour les joints d'axe $\langle a \rangle$, l'effet de changement de forme s'écrit dans le repère du joint de grains (cf. équations 5.7, 5.9 et 5.11) :

$$E^{int,forme}(\boldsymbol{x}) = -P_{11}^{0'}\varepsilon_{11}^{GB'}(\boldsymbol{x}) - P_{22}^{0'}\varepsilon_{22}^{GB'}(\boldsymbol{x}) - P_{33}^{0'}\varepsilon_{33}^{GB'}(\boldsymbol{x}) - 2P_{12}^{0'}\varepsilon_{12}^{GB'}(\boldsymbol{x}) \tag{5.16}$$

Or, à longue distance, les rapports des déformations déviatoriques d'un mur simple de dislocations coins sur la déformation volumétrique, $\varepsilon_{kk}^{GB}(\boldsymbol{x})$, relative à l'effet de taille varient comme :

$$\left|\frac{\varepsilon_{11}^{GB'}}{\varepsilon_{kk}^{GB}}\right| \sim \begin{cases} \left|\dfrac{3K}{E}\left(\dfrac{1-\nu-\nu^2}{2(1+\nu)} + \dfrac{\pi x_1}{h}\right) - \dfrac{1}{3}\right| & \text{si } x_1 > 0 \\ \left|\dfrac{3K}{E}\left(\dfrac{1-\nu-\nu^2}{2(1+\nu)} - \dfrac{\pi x_1}{h}\right) - \dfrac{1}{3}\right| & \text{si } x_1 < 0 \end{cases} \tag{5.17}$$

$$\left|\frac{\varepsilon_{22}^{GB'}}{\varepsilon_{kk}^{GB}}\right| \sim \begin{cases} \left|\dfrac{3K}{E}\left(\dfrac{1-\nu-\nu^2}{2(1+\nu)} - \dfrac{\pi x_1}{h}\right) - \dfrac{1}{3}\right| & \text{si } x_1 > 0 \\ \left|\dfrac{3K}{E}\left(\dfrac{1-\nu-\nu^2}{2(1+\nu)} + \dfrac{\pi x_1}{h}\right) - \dfrac{1}{3}\right| & \text{si } x_1 < 0 \end{cases} \tag{5.18}$$

$$\left|\frac{\varepsilon_{12}^{GB}}{\varepsilon_{kk}^{GB}}\right| \sim \left|\frac{3K}{E}\cot\left(\frac{2\pi x_2}{h}\right)\frac{\pi x_1}{h}\right| \tag{5.19}$$

A partir de ces équations, il est clair que le rapport entre $\left|\varepsilon_{11}^{GB'}(\boldsymbol{x}) + \varepsilon_{22}^{GB'}(\boldsymbol{x})\right|$ et $\varepsilon_{kk}^{GB}(\boldsymbol{x})$ devient constant loin du joint de grains, les termes dépendant de x_1 s'annulant mutuellement. De même, le rapport entre $\varepsilon_{33}^{GB'}(\boldsymbol{x})$ et $\varepsilon_{kk}^{GB}(\boldsymbol{x})$ devient lui aussi constant étant donné que $\varepsilon_{33}^{GB} = 0$. Ainsi, d'après l'équation 5.15, le rapport de l'effet de changement de forme sur l'effet de taille reste constant à mesure qu'on s'éloigne d'un mur simple de dislocations coins d'axe $\langle c \rangle$. En revanche, pour un mur de dislocations coins d'axe $\langle a \rangle$, les équations 5.16, 5.17, 5.18 et 5.19 montrent que la proportion de l'effet de changement de forme par rapport à l'effet de taille augmente avec la distance au joint de grains.

Ces analyses sont confirmées en regardant les champs d'énergie d'interaction des *LAGB* étudiés à partir de leur modélisation continue en élasticité isotrope. Pour cela, la figure 5.21 présente les profils selon x_1 de la valeur absolue des rapports de l'effet de changement de forme sur l'effet de taille, tracés à $x_2 = 0{,}25\,\mathrm{h}$, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.3. Sur cette figure, l'effet de la distance sur l'importance de l'effet de changement de forme est mis en évidence, comme discuté dans le paragraphe précédent. Pour les joints $\theta = 9{,}43°$ d'axe $\langle c \rangle$ dans les deux systèmes, les rapports restent bien constants, signifiant que peu importe la distance au joint, la proportion de l'effet de changement de forme par rapport à l'énergie totale E^{int} est toujours la même, bien que la valeur absolue de l'énergie diminue évidemment avec la distance au joint. Pour les joints $\theta = 14{,}24°$ d'axe $\langle a \rangle$ dans les deux systèmes, les rapports de l'effet de changement de forme sur l'effet de taille augmentent avec la distance au joint. Sur la figure 5.21, cet effet est visible sur les deux courbes violettes. Puisque les valeurs des composantes de $\boldsymbol{P^{0'}}$ sont plus élevées dans le système Mg/Al, la pente de la droite générée

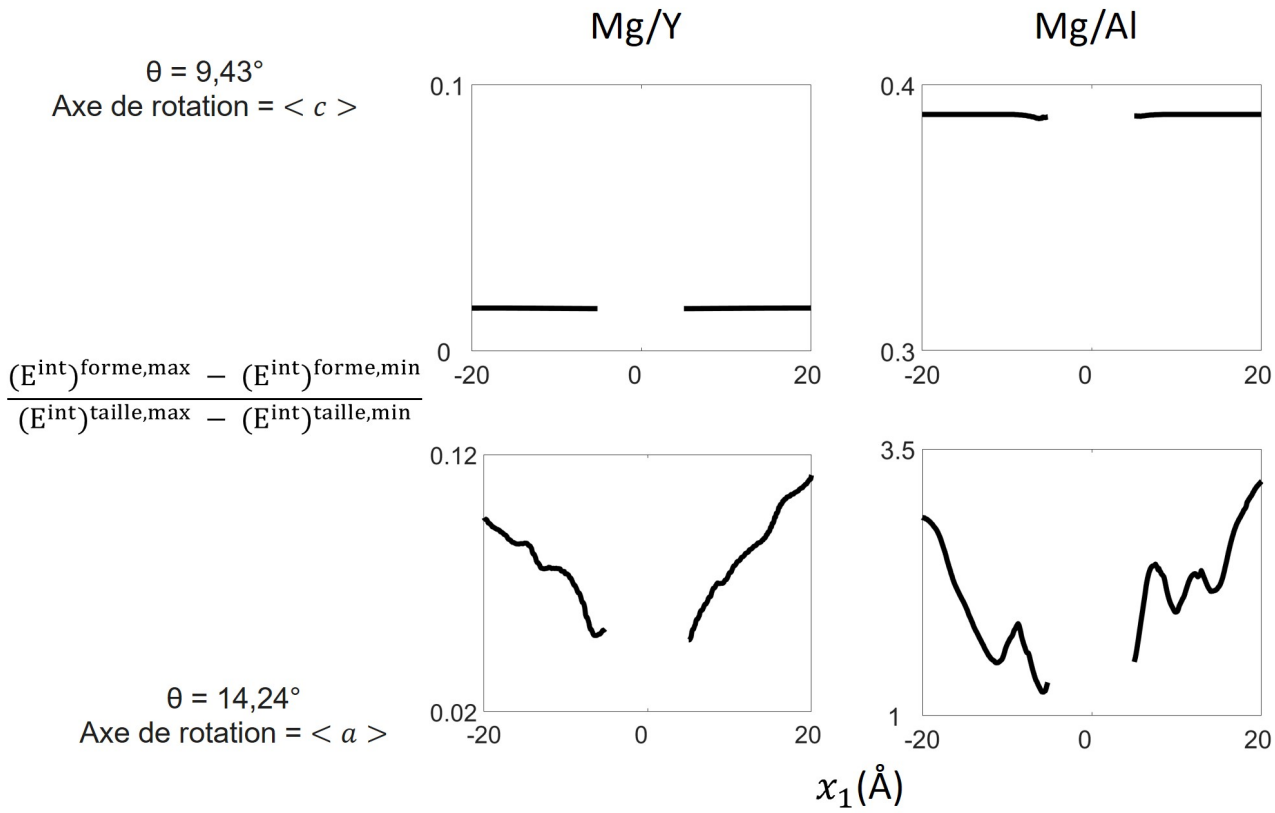


FIGURE 5.20 – Rapport des différences sur plusieurs lignes parallèles au joint de grains (selon x_2) entre la valeur maximale et minimale de l'effet de changement de forme sur celles de l'effet de taille, où ε provient de l'atomistique, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.1. Les valeurs à 5 Å de part et d'autre du joint ne sont pas pris en compte. Le rapport reste constant dans le cas des LAGB dont l'axe de rotation est suivant la direction $\langle c \rangle$. Pour ceux dont l'axe de rotation est suivant la direction $\langle a \rangle$, le rapport augmente de 233 % et de 212 % respectivement pour le Mg/Y et le Mg/Al, sur une distance de 5 Å à 20 Å du joint.

par la variation du rapport entre l'effet de changement de forme et l'effet de taille est plus importante dans ce système. Toutefois, il est à noter que pour le système Mg/Y, bien que l'effet de changement de forme puisse être considéré comme très faible, la figure 5.21 indique que celui-ci finit par devenir comparable à l'effet de taille avec un rapport proche de 1 à 25 Å du joint de grains.

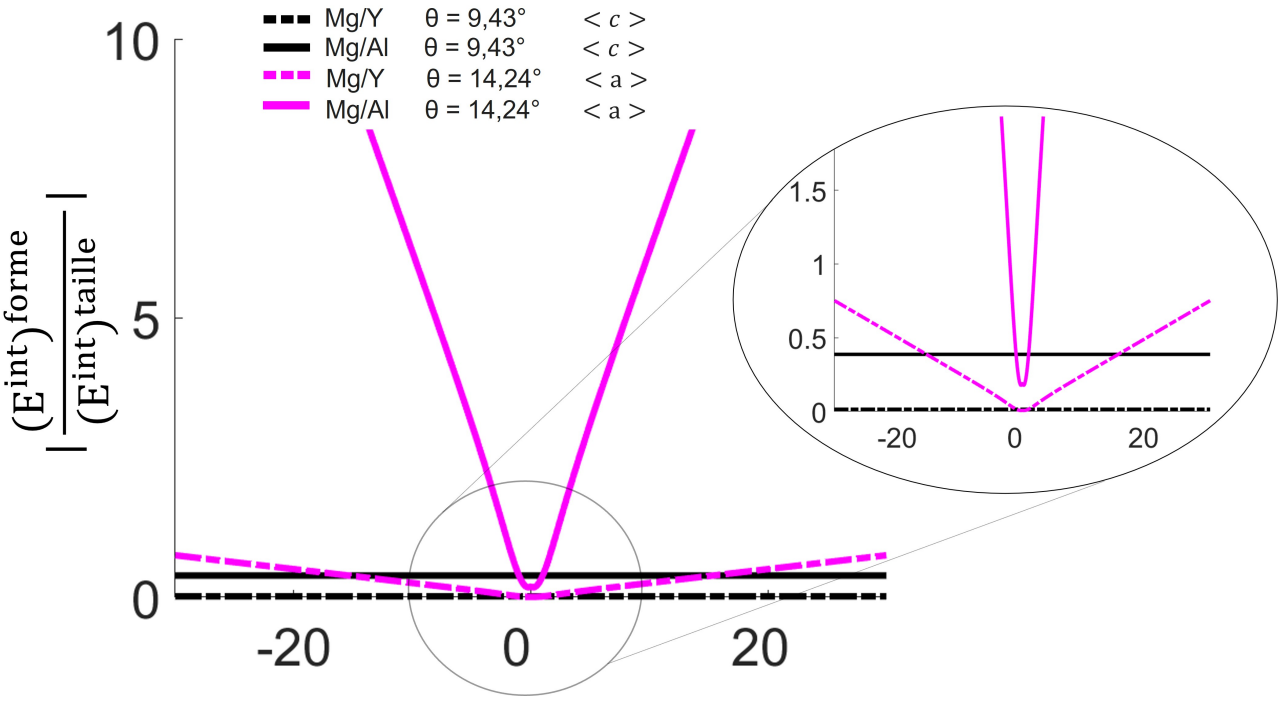


FIGURE 5.21 – Rapports de la valeur absolue de l'effet de changement de forme sur l'effet de taille tracés à $x_2 = 0{,}25\,\mathrm{h}$ le long de x_1, où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.3.

Toutes les conclusions émises dans cette sous-section ne s'appliquent *a priori* qu'aux *LAGB* pouvant être décrits comme des murs de dislocations coins. Des observations ont également été réalisées sur les *HAGB* étudiés et celles-ci se révèlent plus complexes. Si la proportion de l'effet de changement de forme reste globalement constante pour tous les joints d'axe $\langle c \rangle$, cette proportion varie avec la distance pour les joints d'axe $\langle a \rangle$ mais pas forcément de manière monotone. Ainsi, les conclusions émises concernant les *LAGB* ne peuvent pas être directement étendues aux *HAGB*.

5.6 Conclusions

Dans ce chapitre, l'étude de la ségrégation d'atomes d'Y et d'Al vers des joints de grains de flexion symétriques de Mg a mené aux conclusions suivantes :

- La modélisation continue en élasticité isotrope de l'énergie d'interaction d'un atome de soluté avec un joint de grainss permet de reproduire fidèlement les champs de ségrégation à partir d'une certaine distance du joint de grains. L'utilisation d'une théorie non singulière des dislocations permet d'améliorer grandement les comparaisons à l'intérieur des joints de grains en supprimant la divergence des champs élastiques.
- Un effet de changement de forme, correspondant à l'interaction entre parties déviatoriques du dipôle élastique permanent et du tenseur des déformation du joint, est présent dans les matériaux de structure HC comme le Mg.
- L'effet de changement de forme est d'autant plus accentué que l'axe de rotation du joint de grains n'est pas parallèle à l'axe $\langle c \rangle$ car l'énergie d'interaction dépend alors des déformations de cisaillement issues du joint de grains. Dans ce cas, la simple considération de l'effet de taille peut conduire à des conclusions inexactes quant aux zones de ségrégation.
- La prévalence de l'effet de changement de forme est également d'autant plus importante qu'un grand écart existe entre les termes P_{11} et P_{33} du tenseur dipôle élastique permanent dans le repère du cristal.
- La proportion de l'effet de changement de forme par rapport à l'énergie d'interaction totale augmente avec la distance au joint de grains pour tous les joints pouvant être décrits comme des murs de dislocations coins et dont l'axe de rotation n'est pas parallèle à l'axe $\langle c \rangle$. Pour ceux dont l'axe de rotation est parallèle à $\langle c \rangle$, ce rapport reste constant avec la distance.
- Une modélisation continue basée sur des murs de dislocations a permis de modéliser correctement la ségrégation d'un atome de soluté vers un joint de grains dont l'angle de désorientation est de 14,24°, très proche de la limite de 15° habituellement fixée pour ce type de modélisation.

Chapitre 6

Ségrégation des atomes de soluté vers les HAGB dans les systèmes CFC

Dans ce chapitre, la ségrégation des atomes de soluté en substitution vers les joints de fort angle de désorientation (*HAGB*) est étudiée. Les champs de contraintes et les champs de ségrégation issus de l'atomistique sont comparés à ceux issus de la modélisation continue en utilisant le modèle des unités structurales de désinclinaisons (*DSUM*, voir section 3.2.1).

Il est important de noter que les résultats présentés dans ce chapitre sont issus d'un travail de collaboration dans le cadre de l'ANR-DFG *SILA*. Ces résultats sont utilisés ici afin de les comparer aux calculs atomistiques effectués. De plus, les résultats atomistiques ont également été utilisés afin de calibrer le *DSUM*. Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans la revue Mechanics Research Communications [Wazne et al., 2025].

6.1 Présentation des *HAGB* et modélisation par le *DSUM*

6.1.1 Caractéristiques des joints et construction atomistique

Deux joints de flexion symétriques de fort angle de désorientation sont créés. Leurs axes de rotation sont parallèles à la direction [0 0 1]. Les deux joints étudiés sont le $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ et le $\Sigma 149(10\,7\,0)[0\,0\,1]20{,}02°$ (voir figure 6.1), tous deux ayant des angles de désorientation supérieurs à 15°. En observant la figure 6.1, un faible écart entre les défauts (les structures formées par les atomes en gris) reste toutefois visible pour le joint $\Sigma 149$ de 20,02° de désorientation. Cet écart sera pris en compte dans la modélisation par le *DSUM*.

Dans la section 6.2, ces deux joints sont considérés dans des systèmes d'Al et d'Ag afin de mettre en évidence l'effet de l'anisotropie élastique sur leurs champs élastiques. Dans la section 6.3, ces deux joints sont considérés dans les systèmes Cu/Ag et Ag/Ni, de manière

analogue aux systèmes étudiés dans le chapitre 4, pour lesquels le coefficient de Zener de la matrice est élevé. L'effet de module est également discuté. Les caractéristiques des différents joints dans chaque système sont données dans le tableau 6.1. Les caractéristiques des potentiels utilisés sont données dans le tableau 6.2.

Les joints sont créés par atomistique en utilisant le script python *GB code* [Hadian et al., 2018], en suivant la procédure décrite en section 2.1.

Σ	Système	θ	Plan	Axe de rotation	E^{GB} (mJ/m^2)
29	Al	46,40°	(5 2 0)	[0 0 1]	521,12
29	Ag	46,40°	(5 2 0)	[0 0 1]	691,58
29	Cu	46,40°	(5 2 0)	[0 0 1]	993,28
149	Al	20,02°	(10 7 0)	[0 0 1]	460,28
149	Ag	20,02°	(10 7 0)	[0 0 1]	533,76

TABLE 6.1 – Caractéristiques des différents joints de grains étudiés dans ce chapitre. θ est l'angle de rotation avant minimisation. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1.

Système	Potentiel	a (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Coeff. de Zener
Al	[Liu et al., 2004]	4,032	118,9	62,9	33,0	1,22
Ag	[Pan et al., 2018]	4,161	123,4	94,2	47,1	3,21
Cu	[Williams et al., 2006]	3,615	169,9	122,6	76,2	3,22

TABLE 6.2 – Paramètre de maille a et constantes élastiques cubiques des différents potentiels utilisés dans ce chapitre.

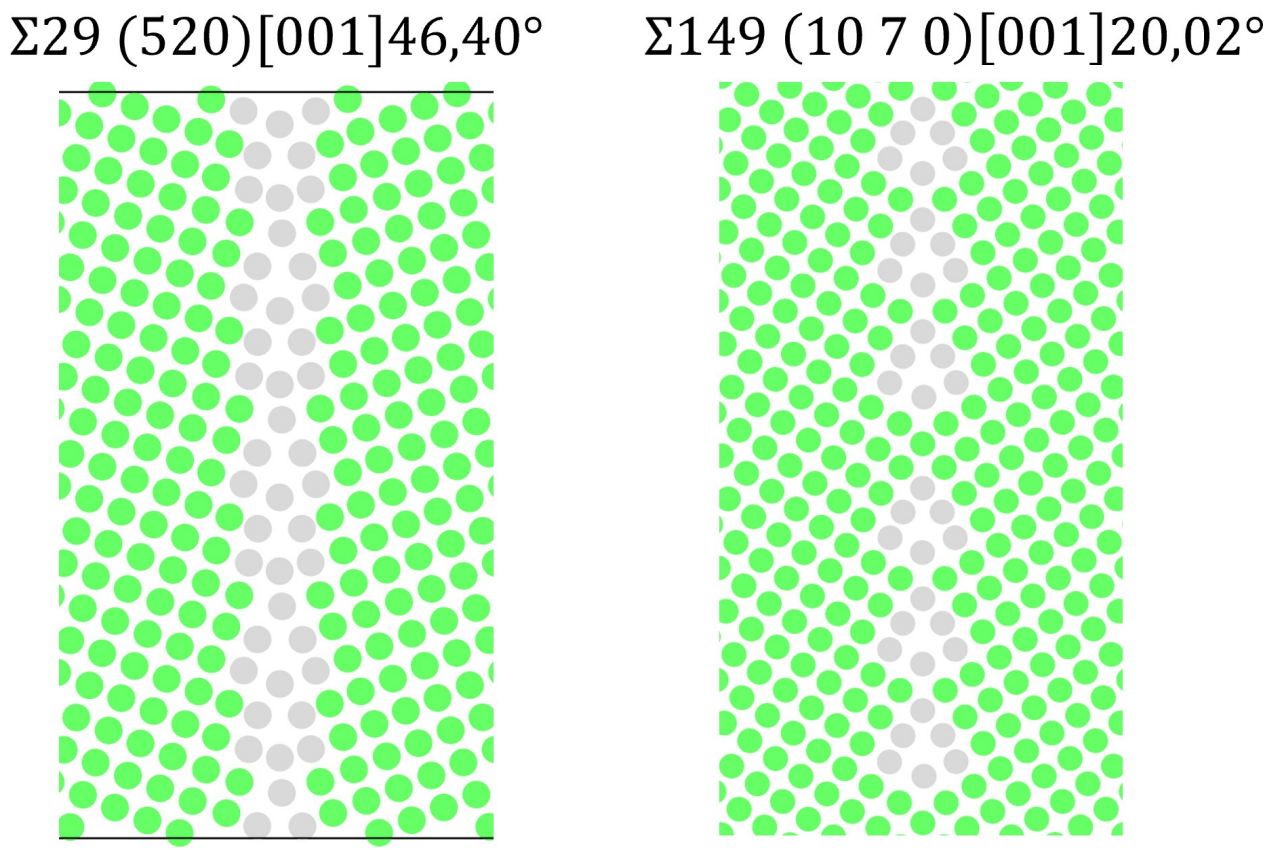


FIGURE 6.1 – Structures atomistiques stables obtenus par *CNA* (*Common Neighbour Analysis*) des deux joints de grains présentés dans ce chapitre (cf. tableau 6.1). Sur cette figure, les joints présentés sont en Al. Les atomes en vert représentent les structures CFC, ceux en gris représentent les structures non définies.

6.1.2 Construction des joints en utilisant le DSUM

Puisque ces deux joints ne sont pas des joints de faible angle de désorientation, il n'est pas possible de les modéliser comme des murs de dislocations. Le *DSUM* est ici utilisé pour réaliser la modélisation continue.

À partir de la figure 6.1, les unités structurales présentées dans la section 3.2.1 peuvent être identifiées pour les deux joints. La figure 6.2 présente l'identification de ces unités structurales à partir des structures atomistiques, et la figure 6.3 représente les *DSUM* associés aux deux joints.

- Le joint $\Sigma29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ est modélisé par les deux unités structurales associées aux joints de grains favorisés $\Sigma5(2\,1\,0)[0\,0\,1]36{,}87°$ et $\Sigma5\ (3\,1\,0)[0\,0\,1]53{,}13°$, correspondant aux unités structurales B et C de la figure 3.11. Le plus petit joint périodique est composé de deux fois l'arrangement d'unités "BC" et peut donc être dénommé "BC.BC", et l'unité B est l'unité majoritaire. La périodicité est $H = L_m + L_n$ (voir section 3.2.3 "Modèle des unités structurales de désinclinaisons (*DSUM*)").
- Le joint $\Sigma149(10\,7\,0)[0\,0\,1]20{,}02°$ est modélisé par les deux unités structurales associés aux joints de grains favorisés associé à la maille parfaite $\Sigma1(1\,1\,0)[0\,0\,1]0°$ et au joint $\Sigma5\ (3\,1\,0)[0\,0\,1]36{,}87°$, correspondant aux unités structurales A et B de la figure 3.11. Le plus petit joint périodique est composé de deux fois l'arrangement d'unités "AABABAB", soit deux séries de 4 unités A et de 3 unités B. Il peut être dénommé "AABABAB.AABABAB". L'unité A est majoritaire, et la périodicité est $H = 4L_m + 3L_n$ (voir section 3.2.1).

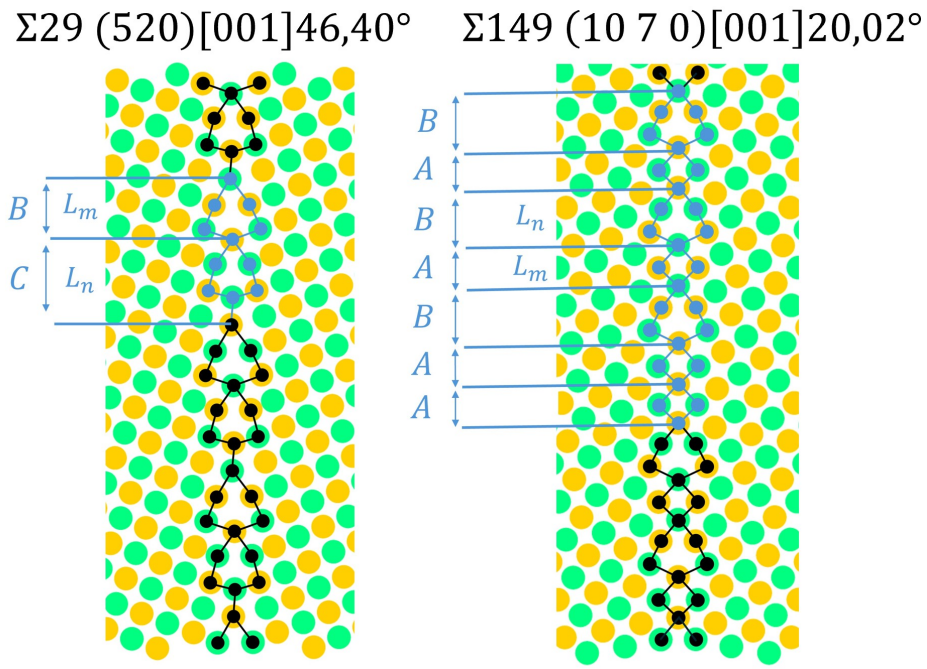


FIGURE 6.2 – Structures atomistiques stables des joints Σ29(5 2 0)[0 0 1]46,40° et Σ149(10 7 0)[0 0 1]20,02° avec l'identification des unités structurales majoritaires et minoritaires. Les atomes sur un même plan sont représentés dans la même couleur.

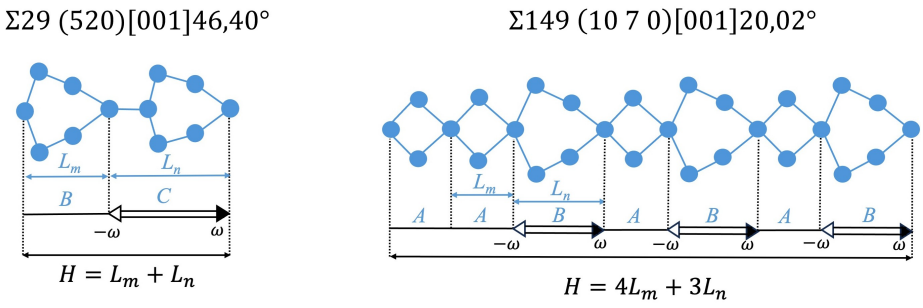


FIGURE 6.3 – Modèle des unité structurales de désinclinaisons des deux joints présentés dans le tableau 6.1.

6.1.3 Implémentation des dipôles de désinclinaisons sur la grille *FFT*

Lors des calculs *FDDM-FFT* (voir équation 3.2.3.0), le tenseur densité de désinclinaisons $\boldsymbol{\theta}$ est la seule source de défauts. Pour une désinclinaison coin rectiligne, le vecteur de Franck $\boldsymbol{\omega}$ et le vecteur ligne sont tous deux parallèles à la direction x_3. De ce fait, seule la composante θ_{33} du tenseur densité de désinclinaisons est non nulle. Cette composante est reliée au vecteur de Franck, pour une désinclinaison positive, par la relation suivante obtenue grâce à l'équation 3.62 :

$$\omega = \omega_3 = \int_A \theta_{33} dA \tag{6.1}$$

Pour son implémentation numérique, θ_{33} est donnée par une distribution radiale 2D selon une loi normale (avec les signes $\pm$ pour les dipôles de désinclinaisons) :

$$\begin{cases} \theta_{33} = \pm \dfrac{\omega}{2\pi\Pi^2} exp\left(\dfrac{-r^2}{2\Pi^2}\right) & \text{si } r < d^{FFT} \\ \theta_{33} = 0 & \text{si } r \geq d^{FFT} \end{cases} \tag{6.2}$$

Où d^{FFT} est la taille du pas spatial de la grille *FFT*, $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$ et Π est l'écart-type de la loi normale. Pour tous les résultats présentés dans les sous-sections suivantes, le paramètre Π de l'équation 6.2 a été calibré de telle sorte que les champs obtenus par *FDDM-FFT* en élasticité isotrope (section 3.2.3 "Calcul des champs élastiques par *FDDM*") soient aussi proches que possible de ceux obtenus par les relations analytiques (équations 3.60). Davantage de détails concernant le calibrage de Π peuvent être trouvés dans [Wazne et al., 2025]. Les valeurs retenues de Π sont :

- $\Pi = 0{,}1\,\mathrm{d}^{FFT}$ pour le joint $\Sigma 29$
- $\Pi = 0{,}6\,\mathrm{d}^{FFT}$ pour le joint $\Sigma 149$

Ces valeurs restent inchangées pour tous les prochains résultats présentés.

6.1.4 Méthode de comparaisons des champs

Les champs obtenus par *FDDM-FFT* reposent sur une grille régulière d'espacement d^{FFT} d'environ 0,2 Å, tandis que les champs obtenus par atomistique reposent sur une grille irrégulière où les nœuds sont espacés d'environ 3 Å. De manière analogue à la démarche proposée en section 2.3, les données atomistiques et issues de la *FDDM-FFT* sont toutes les deux interpolées sur une grille régulière dont le pas spatial est de 0,1 Å, afin de permettre des comparaisons pertinentes. Cependant, puisque l'espace moyen entre chaque nœud n'est pas le même entre ces deux sources de données, l'écart-type $\bar{\sigma}$ de la fonction d'interpolation (équation 2.12) doit être adapté en fonction de la source considérée :

- Dans le cas de l'interpolation des champs issues de l'atomistique dans les systèmes d'Ag, $\bar{\sigma}$ est fixé à 1,2 Å. Cette valeur est la même que celle utilisée pour l'interpolation des champs d'Ag dans le chapitre 4.
- Dans le cas de l'interpolation des champs issues de la *FDDM-FFT*, la distance entre deux nœuds de la grille est bien plus faible que dans le cas atomistique. $\bar{\sigma}$ est ainsi fixé à 0,15 Å. De cette manière, les maximaux sont conservées et le lissage des données due à l'interpolation est minimisé.

Dans tous les cas, le rayon de coupure de l'interpolation est fixé à $3\bar{\sigma}$. La figure 6.4 illustre et récapitule les différents paramètres d'interpolation utilisés pour les comparaisons des champs issus des deux méthodes.

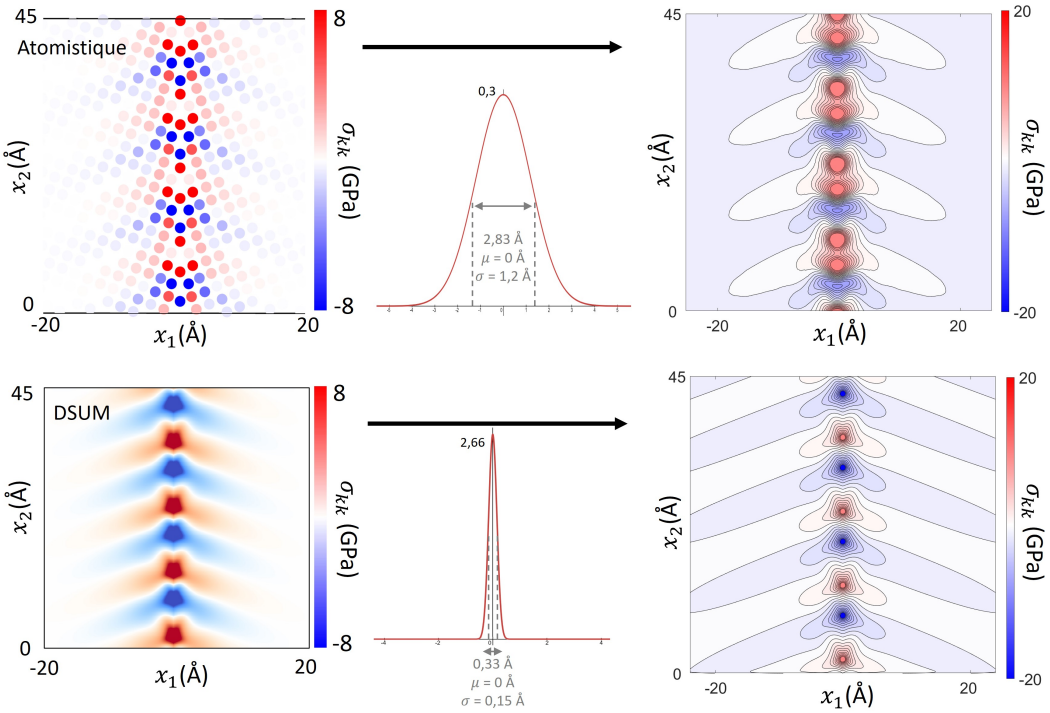


FIGURE 6.4 – Interpolation de σ_{kk} obtenu par atomistique et par *FDDM-FFT* pour le joint Ag Σ29(5 2 0)[0 0 1]46,40°.

6.2 Comparaisons atomistique / *FDDM-FFT* des champs de contraintes

Les champs élastiques des deux joints présentés dans le tableau 6.1 obtenus, soit par atomistique, soit par *FDDM-FFT*, sont comparés. La figure 6.5 présente la trace σ_{kk} du tenseur

des contraintes et la composante σ_{12} pour les deux joints d'Al et Ag. Les champs sont tous interpolés selon la méthode expliquée en section 6.1.4, sur une grille régulière avec un pas spatial de 0,1 Å. Les champs σ_{12} calculés via les deux approches sont proches pour les deux joints, bien que certaines différences émergent en raison de la modélisation du joint par le *DSUM*. Ces différences sont encore plus visibles sur la trace σ_{kk}, et en particulier pour le joint $\Sigma29$, où les champs interpolés par atomistique montrent une forme particulière des cœurs de défaut non captée par le *DSUM*. Pour ce joint, les zones rouges de σ_{kk} semblent présenter une forme allongée avec deux zones rouges de forte valeur de σ_{kk}, provenant de deux atomes voisins présents dans la structure atomistique (voir figure 6.7). La fidélité moindre des comparaisons pour la trace σ_{kk} par rapport à la composante σ_{12} provient également du fait que les erreurs se cumulent lors de l'addition des champs dans le calcul de la trace. La trace σ_{kk} se compare mieux entre les approches atomistique et *FDDM-FFT* pour le joint $\Sigma149$. Ce joint possède un angle de désorientation plus faible que le $\Sigma29$, sa complexité est moindre et le *DSUM* parvient mieux à le modéliser. Une meilleure description des cœurs de défaut semble néanmoins nécessaire pour une modélisation plus fidèle des joints via le *DSUM*.

La figure 6.6 montre des profils parallèles aux joints de grains, tracés à 3 Å des plans. Malgré les différences visibles sur les contours de la figure 6.5, les profils à cette distance montrent une périodicité similaire des champs pour les deux approches. En particulier, les profils du joint $\Sigma149$ calculés par *FDDM-FFT* captent de manière très fidèle les variations d'amplitude des champs obtenus par atomistique. Cependant, bien que la périodicité soit bien reproduite, des différences subsistent sur la magnitude des champs. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que le paramètre Π (cf. équation 6.2), contrôlant la manière dont les densités de désinclinaisons se distribuent sur la grille *FFT*, a été calibré uniquement à partir des solutions analytiques en élasticité isotrope (cf. équations 3.60). En effet, il n'existe pas encore de solutions analytiques connues des murs de dipôles de désinclinaisons en élasticité anisotrope hétérogène. Cependant, étant donné que l'amplitude des champs est directement liée à Π, une calibration de ce paramètre sur les pics atomistiques pourrait produire de meilleures comparaisons.

La figure 6.5 illustre bien les effets de l'anisotropie élastique en montrant les différences entre un joint dans un système ayant un fort coefficient de Zener ($A = 3,21$ pour l'Ag) et un système ayant un coefficient de Zener proche de 1 ($A = 1,22$ pour l'Al). Comparé aux champs de contraintes de l'Al, ceux de l'Ag sont plus étendus et ont des formes moins arrondies autour des cœurs de défauts. Ce comportement est à chaque fois bien reproduit par le *DSUM*. L'anisotropie élastique conduit à une rupture de la symétrie selon l'axe x_2, ce qui correspond aux observations faites par atomistique. Les profils de la figure 6.6 montrent bien que le *DSUM* est capable de capter cette rupture de symétrie.

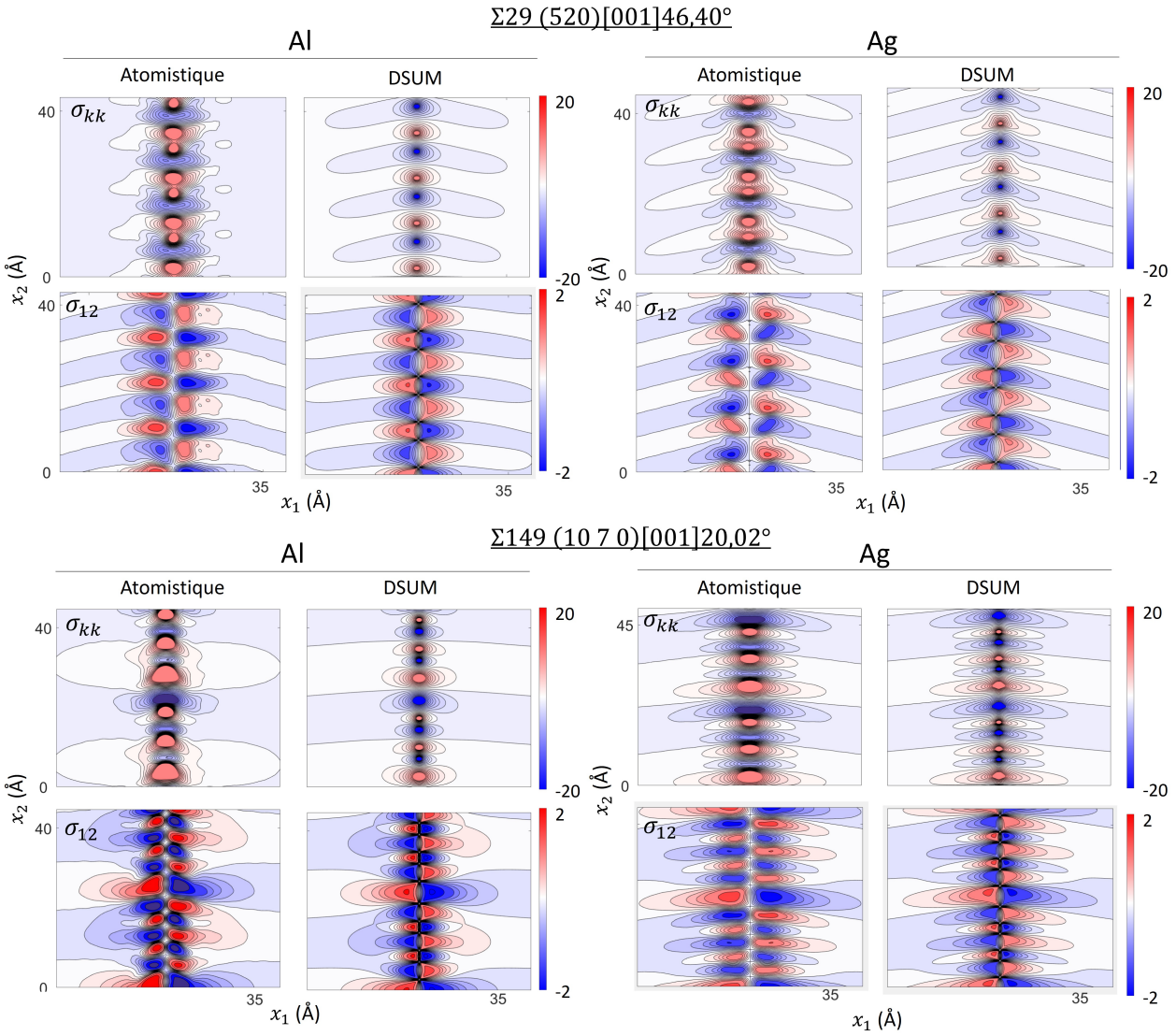


FIGURE 6.5 – Contours des champs interpolés de la trace σ_{kk} et de la composante σ_{12} des deux joints d'Al et d'Ag présentés dans le tableau 6.1, obtenus par atomistique et par un calcul de *FDDM-FFT* en utilisant le modèle *DSUM*.

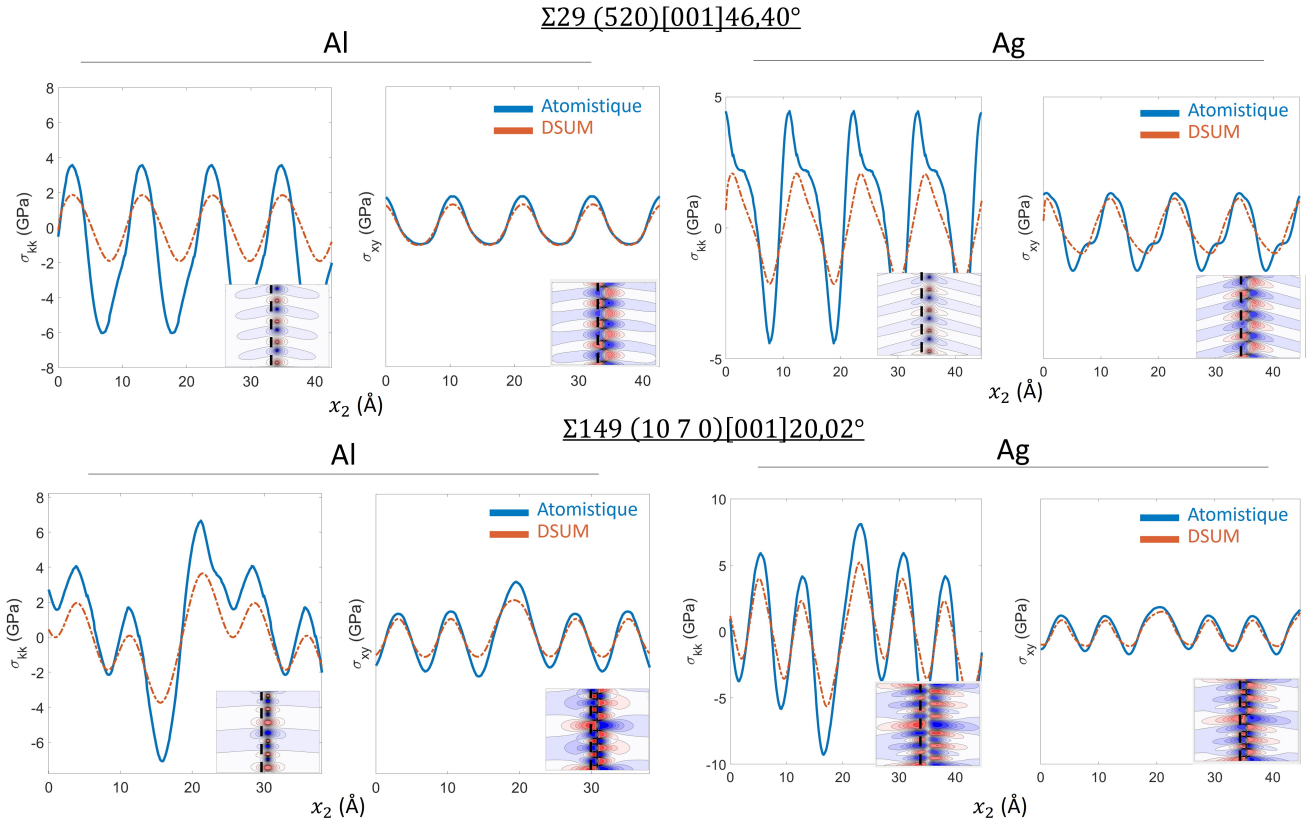


FIGURE 6.6 – Profils parallèles aux joints de grains, à 3 Å des plans, des champs interpolés de la trace σ_{kk} et de la composante σ_{12} des deux joints d'Al et d'Ag présentés dans le tableau 6.1, obtenus par atomistique et par un calcul de *FDDM-FFT* en utilisant le modèle *DSUM*.

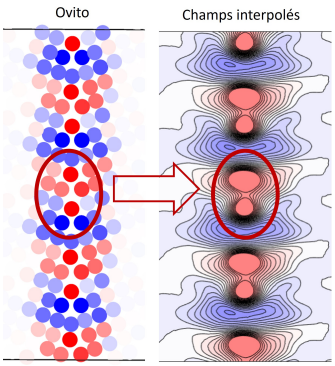


FIGURE 6.7 – Origine des deux zones rouges de forte valeur de σ_{kk} visibles dans les cœurs de défauts des champs interpolés.

6.3 Étude de la ségrégation

De manière analogue aux comparaisons entre champs élastiques issus de l'atomistique et issus de la modélisation continue, les champs de E^{seg} (équation 2.13) sont comparés aux champs d'énergie d'interaction E^{int} calculés en utilisant les déformations provenant, soit de l'atomistique, soit obtenues par *FDDM-FFT*. Dans ce chapitre, l'équation 1.101 est utilisée pour le calcul de l'énergie d'interaction, et E^{seg} est calculée comme explicitée dans la section 2.4

Dans cette section, on se limitera à l'étude du joint $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$, présenté dans le tableau 6.1, dans les mêmes systèmes que ceux présentés dans le chapitre 4 : Cu/Ag et Ag/Ni. Tous les paramètres utilisés dans les modèles continus, ainsi que les dipôles élastiques permanents et tenseurs de polarisabilité, sont exactement les mêmes que ceux présentés dans le tableau 4.1 et dans les équations 4.1, 4.3 et 4.4.

6.3.1 Comparaisons des énergies de ségrégation et d'interaction

L'énergie de ségrégation E^{seg} est comparée à E^{int}, où le tenseur des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient soit de l'atomistique, soit d'un calcul *FDDM-FFT*. La figure 6.8 présente ces comparaisons. Comme dans les chapitres précédents, aucune information concernant les déformations atomistiques n'est disponible dans les cœurs de défauts, ce qui explique les zones sans contour. Contrairement aux champs de ségrégation des joints de faible angle de désorientation présentés dans le chapitre 4, les champs interpolés d'E^{seg} présentent ici principalement des zones de ségrégation (en bleu), avec très peu de zones d'anti-ségrégation (en rouge). Le joint d'Ag présente cependant des zones d'anti-ségrégation légèrement plus marquées en plein cœur du joint. D'après les contours de cette figure, les champs de ségrégation du système Ag/Ni sont bien reproduits par les champs d'E^{int} provenant du *DSUM*. Cependant, les champs du système Cu/Ag le sont bien moins, avec des zones d'anti-ségrégation qui sont bien plus prononcées d'après le *DSUM* que ce qu'elles ne le sont par calcul atomistique d'E^{seg}. Afin de mieux comprendre les origines de ces différences, il peut être utile de faire la décomposition entre effet de taille et effet de module de ces champs d'énergie d'interaction, ce qui est l'objet de la section suivante (section 6.3.2).

La figure 6.9 montre les profils le long du joint Ag/Ni $\Sigma 29$, tracés à une distance de 8 Å du joint pour s'affranchir des effets de l'interpolation. Les champs d'énergie de ségrégation E^{seg} sont très bien reproduits par les champs d'E^{int} où les déformations viennent de l'atomistique. Le *DSUM* parvient à reproduire la périodicité des champs, mais ne parvient pas à reproduire l'amplitude aussi bien que quand les déformations sont directement issues de l'atomistique. Une meilleure description des cœurs de défauts et une nouvelle calibration de la loi normale contrôlant la distribution des densités de désinclinaisons $\boldsymbol{\theta}$ sur la grille *FFT* pourrait permettre d'améliorer ces résultats.

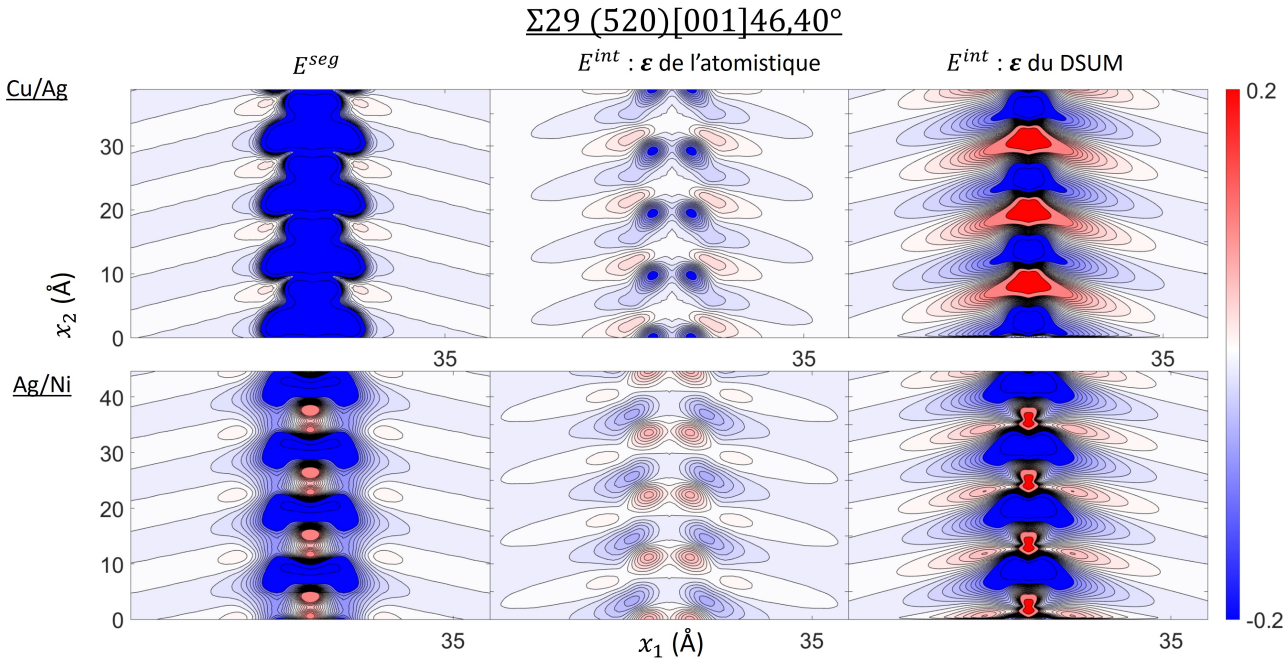


FIGURE 6.8 – Champs interpolés de l'énergie de ségrégation E^{seg} et de l'énergie d'interaction E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient soit de l'atomistique soit du *DSUM*. Deux systèmes sont considérés : Cu/Ag et Ag/Ni.

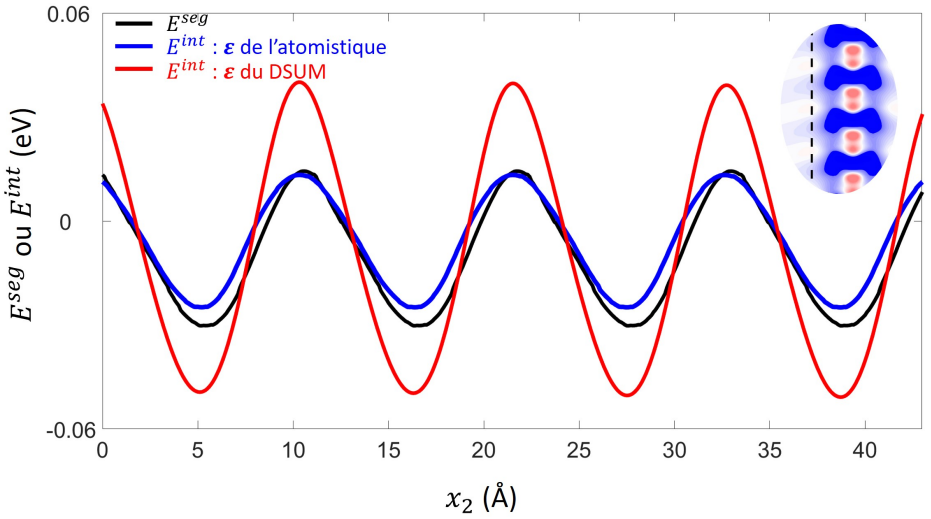


FIGURE 6.9 – Profils d'E^{seg} et E^{int} le long du joint de grains Ag/Ni $\Sigma29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ tracés à 8 Å du plan du joint.

6.3.2 Décomposition de l'énergie d'interaction en effets de taille et de module

Les champs d'E^{int} calculés par *FDDM-FFT*, de même que ceux obtenus à partir des déformations atomistiques, peuvent être décomposés en contribution de l'effet de taille et celle de l'effet de module (cf. équation 1.101). La figure 6.10 montre cette décomposition pour les champs issus du *DSUM*. La décomposition d'E^{int} à partir des déformations atomistiques n'est pas montrée ici car l'absence d'information dans les cœurs perturbe l'interprétation de la décomposition. La figure 6.10 montre que l'effet de module est très faible dans le cas du système Cu/Ag, et important dans le cas du système Ag/Ni. Ces observations sont les mêmes que celles faites dans le chapitre 4, puisque les potentiels interatomiques de référence utilisés sont les mêmes, et donc les tenseurs $\boldsymbol{P^0}$ et $\boldsymbol{\alpha}$ sont les mêmes. Dans le système Ag/Ni, la seule considération de l'effet de taille ne mène pas à de bons résultats, l'effet de taille induisant, à part quasi-égale, des zones de ségrégation et d'anti-ségrégation. En revanche, quand l'effet de module est pris en compte, les prédictions deviennent très correctes avec une prédominance claire de zones de ségrégation (en bleu sur la figure 6.10). La contribution de l'effet de module est donc particulièrement significative pour ce système. Pour le cas du système Cu/Ag, comme décrit précédemment dans la section 6.3.1, l'énergie d'interaction E^{int} présente de larges zones d'anti-ségrégation alors que les champs d'E^{seg} n'induisent quasiment pas d'anti-ségrégation. En particulier, l'effet de module est faible et ne compense pas l'anti-ségrégation induite par l'effet de taille. A partir de la figure 6.10, on peut conjecturer que si l'effet de module du système Cu/Ag était semblable à celui du système Ag/Ni, les comparaisons avec l'énergie de ségrégation seraient bien meilleures. Une explication possible, pour justifier les mauvaises prédictions du *DSUM* pour le système Cu/Ag, serait ainsi une mauvaise capacité du potentiel interatomique utilisé [Williams et al., 2006] à rendre compte de l'effet de module. En effet, les tenseurs de polarisabilité sont extrêmement sensibles aux potentiels utilisés, et leurs valeurs et même leurs signes peuvent totalement varier d'un potentiel à l'autre. Le potentiel du système Ag/Ni [Pan et al., 2018] a été conçu spécifiquement pour étudier la ségrégation du Ni vers les joints de grains d'Ag, sa fiabilité concernant les mesures de tenseurs dipôles élastiques permanents et polarisabilité semble donc supérieure. Une autre explication possible pour justifier ces mauvaises prédictions est la restriction exclusive du modèle micromécanique continu à l'élasticité linéaire. Les effets non linéaires des cœurs de défauts, captés par E^{seg}, ne sont pas pris en compte dans le calcul d'E^{int}. Une étude de ces effets non linéaires permettrait une meilleure compréhension des mécanismes en jeu favorisant ou non la ségrégation.

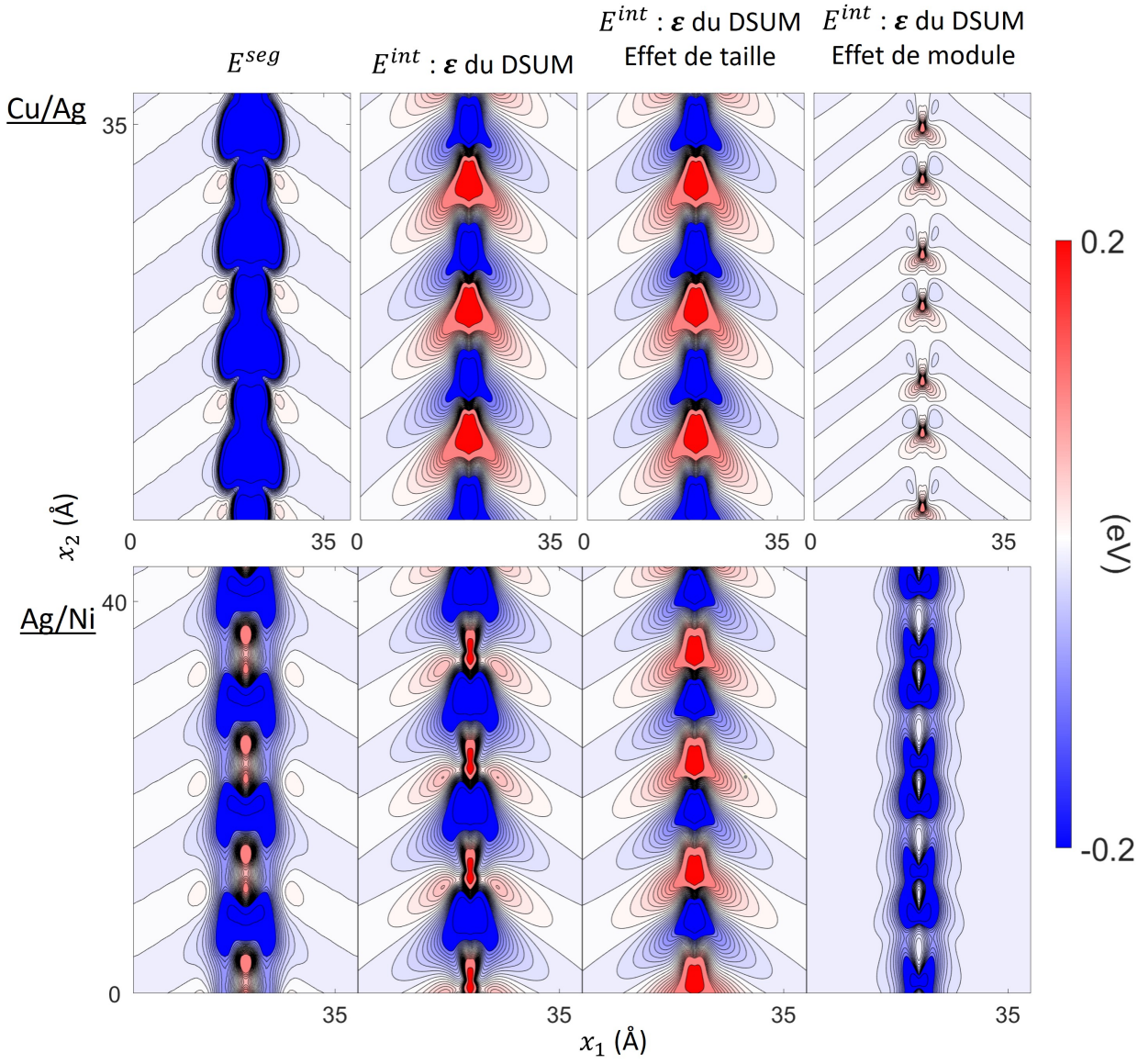


FIGURE 6.10 – Décomposition en effets de taille et de module des champs d'E^{int} au niveau d'un joint $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ pour les systèmes Cu/Ag et Ag/Ni.

6.4 Discussions

Les figures 6.8, 6.9 et 6.10 ont été générés après interpolation des champs sur une grille régulière avec un pas spatial de 0,1 Å. Cependant, certaines observations de ce chapitre peuvent avoir été, dans une certaine mesure, altérées par le choix de l'interpolation. La figure 6.11 présente les champs d'E^{seg} et d'E^{int} de la même manière que sur la figure 6.10, à la différence que les champs interpolés d'E^{seg} ont été remplacés par les champs discrets issus d'Ovito. Sur cette figure, les contours d'E^{seg}, qui ne présentaient aucune zone d'anti-ségrégation une fois interpolés (figure 6.10), laissent toutefois apparaître une bande d'atomes rouges, témoins de l'existence de sites d'anti-ségrégation. Ce caractère a été complètement masqué par l'interpolation en raison d'une valeur de $\bar{\sigma}$ trop élevée. Cette valeur est de 1 Å pour le système Cu/Ag et de 1,2 Å pour le système Ag/Ni, et dépend du paramètre de maille de la matrice. Ces valeurs ont été choisies selon la méthode décrite en section 2.3, calibrée pour que les champs à longue distance soient lisses et ne présentent, ni discontinuités, ni sinuosités. Ces paramètres étaient pertinents pour l'étude des joints de faible angle de désorientation du chapitre 4 où les cœurs de défauts étaient espacés et étendus, mais le sont moins pour l'étude des joints de fort angle de désorientation où les champs varient de manière bien plus abrupte. Une solution à envisager est de considérer un paramètre $\bar{\sigma}$ adaptatif qui serait diminué dans les cœurs de défauts afin de minimiser le lissage des données dû à l'interpolation. Ce comportement décrit pour le système Cu/Ag est moins visible dans le système Ag/Ni, où l'interpolation semble reproduire plus fidèlement les champs d'E^{seg}.

Le calcul des champs par *FDDM-FFT* basé sur le *DSUM* permet l'obtention de champs de contraintes et de ségrégation fidèles aux résultats atomistiques, à la fois pour des joints de faibles et de fort angle de désorientation. Il faut cependant veiller à bien calibrer le paramètre Π (cf. équation 6.2) qui contrôle la manière dont les densités de désinclinaisons se distribuent sur la grille *FFT* et dont les valeurs optimales peuvent changer selon les joints de grains et les systèmes étudiés. Cela nécessite ainsi d'avoir des solutions de référence pour l'utilisation de cette méthode. L'approche par *FDDM-FFT* n'est donc pas complètement prédictive comme l'approche semi-analytique par le formalisme de Stroh peut l'être pour les joints de faible angle étant donné qu'elle ne nécessite la calibration d'aucun paramètre (cf. chapitre 4).

Enfin, la modélisation des *HAGB* par le *DSUM* aurait pu être encore optimisée en relevant les paramètres L_m et L_n directement de l'atomistique (voir section 3.2.1. De cette manière, la périodicité du joint $\Sigma29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ dans un système Cu/Ag de la figure 6.10 aurait pu être améliorée.

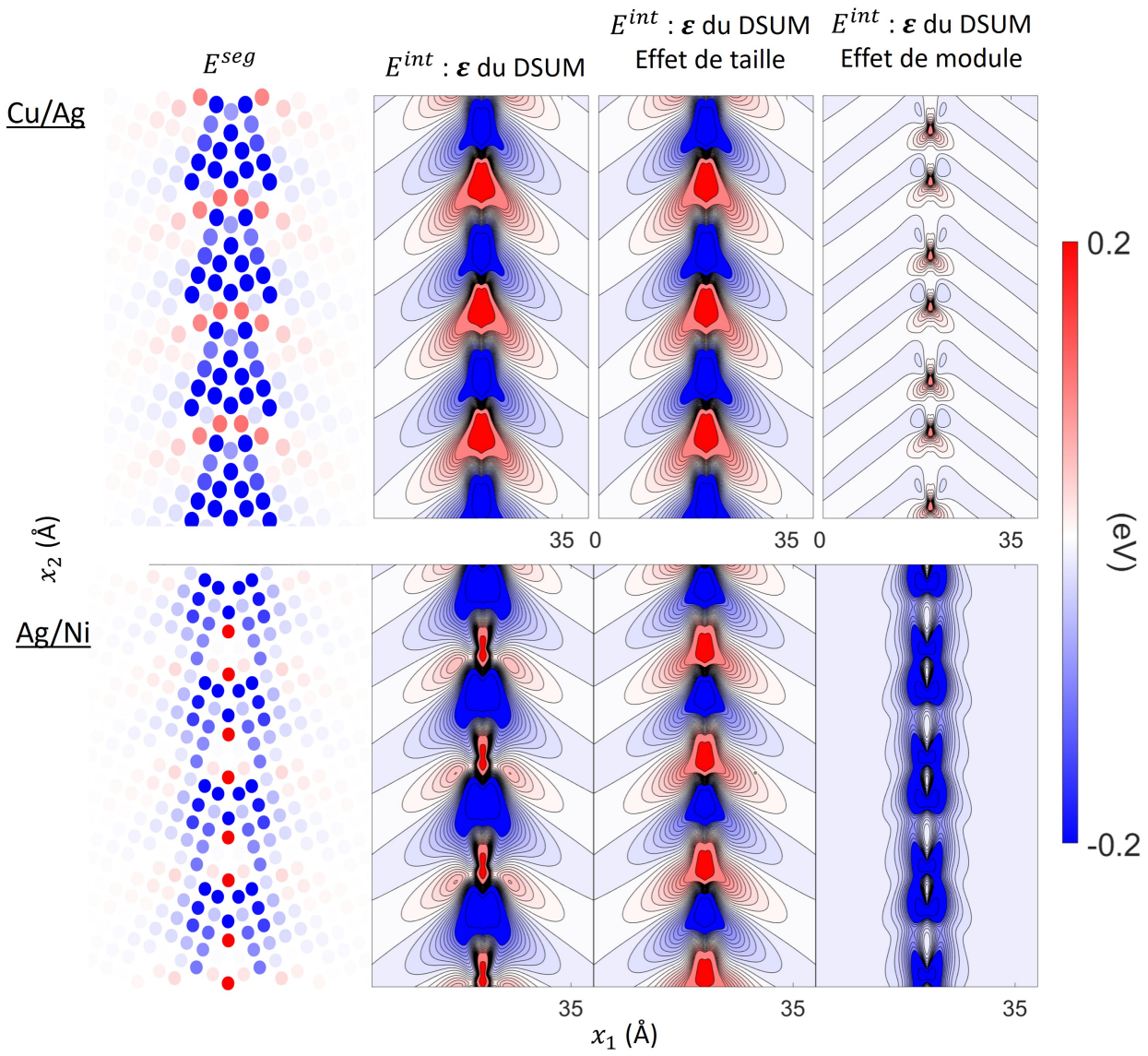


FIGURE 6.11 – Décomposition en effet de taille et en effet de module des champs d'E^{int} du joints Σ29 Cu/Ag et Ag/Ni. Les champs interpolés d'E^{seg} de la figure 6.10 ont été remplacés par les champs discrets venant d'Ovito.

6.5 Conclusions

Les différents résultats présentés dans ce chapitre montrent les effets de l'anisotropie élastique sur les champs élastiques de deux *HAGB* en considérant deux systèmes CFC différents, l'un avec un coefficient de Zener faible, l'Al (1,22), et l'autre avec un coefficient de Zener élevé, l'Ag (3,22). Les champs ont été obtenues par atomistique d'une part, et par une approche continue d'autre part, basée sur le *DSUM* et qui utilise la *FDDM-FFT* (voir section 3.2.3 "Calcul des champs élastiques par *FDDM*") pour la résolution numérique. Dans cette approche continue, les *HAGB* sont modélisés en utilisant des dipôles de désinclinaisons (voir sections 1.3.1 et 3.2.1) au travers du *DSUM*. De manière analogue à la méthodologie employée dans le chapitre 4, les champs élastiques provenant à la fois de l'atomistique et de la modélisation continue ont été interpolés sur une grille régulière avec le même pas spatial, afin de permettre des comparaisons optimales. Les champs obtenus par l'approche continue sont en accords avec ceux obtenus par atomistique. La périodicité du joint, les profils, ainsi que les marqueurs de l'anisotropie élastiques, à savoir des champs élastiques allongés (voir figure 6.5) ainsi qu'une rupture de symétrie selon l'axe x_2 sont bien reproduits par le modèle continu.

Les cartes d'énergie de ségrégation du joint $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ dans deux systèmes, Cu/Ag et Ag/Ni, ont été comparées aux cartes d'énergie d'interaction où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient du *DSUM*. Les champs d'énergie de ségrégation sont globalement bien reproduits par ceux de l'énergie d'interaction, notamment pour le système Ag/Ni. La décomposition de l'énergie d'interaction, en effets de taille et de module, met en évidence l'importance de considérer l'effet de module dans la modélisation de la ségrégation pour le système Ag/Ni. Ces observations viennent appuyer les conclusions du chapitre 4 sur l'importance de considérer l'effet de module. Celui-ci semble affecter de manière plus importante encore la ségrégation dans les joints de grand angle que dans les joints de faible angle étudiés dans le chapitre 4. L'approche présentée dans ce chapitre constitue ainsi une extension du travail montré au chapitre 4 aux *HAGB*. Enfin, l'étude de la ségrégation dans les *HAGB* a permis de rendre compte et de discuter des limites de la méthode d'interpolation des champs.

Conclusions et perspectives

Synthèse

Dans cette thèse, un modèle micromécanique d'énergie d'interaction a été utilisé pour modéliser la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains. Des simulations atomistiques ont été réalisées pour alimenter le modèle micromécanique ainsi que pour le valider. Cette approche vise à étendre le modèle de White et Coglan [White & Coghlan, 1977], traditionnellement utilisé dans le calcul de l'énergie de ségrégation d'un atome de soluté vers un joint de grains de faible angle de désorientation. Ce dernier modèle est limité à l'élasticité isotrope homogène, à l'étude des joints de faible angle de désorientation et ne tient pas compte de l'effet de changement de forme engendré par le soluté sur le réseau atomique.

Systèmes considérés et méthodes utilisées

Afin de valider l'approche mise en œuvre, différents joints de grains dans différents systèmes (Cu, Ag, Al, Mg) ainsi que différents atomes de soluté (Ag, Ni, Y, Al) ont été considérés. Les solutés ont été modélisés comme des dipôles élastiques, incluant un tenseur dipôle permanent et un tenseur de polarisabilité, et les champs élastiques des joints de grains ont été obtenus de différentes manières :

- Par statique moléculaire.
- Par une modélisation continue en élasticité anisotrope hétérogène de murs de dislocations grâce au formalisme de Stroh [Stroh, 1958] pour les joints de faible angle de désorientation.
- Par une modélisation continue en élasticité isotrope [Hirth & Lothe, 1982] de murs de dislocations pour les joints de faible angle de désorientation.
- Par une modélisation continue en élasticité isotrope de murs de dislocations, dans le cadre d'une théorie non singulière des dislocations [Cai et al., 2006], pour les joints de faible angle de désorientation.
- Par une modélisation continue en élasticité anisotrope hétérogène de murs de dipôles de désinclinaisons en utilisant le *DSUM* [Gertsman et al., 1989] résolu par une approche de *FDDM-FFT* [Berbenni & Taupin, 2018].

L'énergie d'interaction, dont les champs élastiques ont diverses origines, a été comparée à l'énergie de ségrégation obtenue par une série de simulations de statique moléculaire. Cette dernière est utilisée comme énergie de référence afin de valider la modélisation micromécanique. Les tenseurs dipôles élastiques permanents et de polarisabilité, paramètres clés de la modélisation micromécanique des solutés, ont été évalués par statique moléculaire.

Les résultats discrets (issus de l'atomistique) et les résultats issus des modèles continus ont été comparés en effectuant une interpolation des champs discrets sur une grille continue et régulière. Cette interpolation, qui tient compte de la périodicité des boîtes de simulation, repose sur un noyau gaussien. Des comparaisons entre des cartes 2D de ségrégation ainsi que des profils le long et à travers des joints de grains ont été réalisées.

Principaux résultats

- Tout d'abord, les comparaisons effectuées permettent d'identifier le domaine de validité de la modélisation continue de la ségrégation qui est basée sur l'élasticité linéaire. Les champs de ségrégation E^{seg} sont bien reproduits par les champs d'énergie d'interaction E^{int} à partir de quelques Å des cœurs de défauts. En deçà de cette distance, les effets non-linéaires des cœurs des défauts, non pris en compte par le modèle élastique linéaire d'énergie d'interaction, sont à considérer. La modélisation de ces effets n'était pas dans le périmètre de cette thèse. Dans le cas de systèmes fortement anisotropes, tels que le Cu ou l'Ag ayant un coefficient de Zener supérieur à 3, le formalisme de Stroh permet d'obtenir les champs élastiques des joints de faibles angles de façon fidèle. Considérer l'anisotropie élastique permet de différencier les champs des joints de grains ayant un angle de désorientation similaire, mais des dislocations intrinsèques caractérisées par des vecteurs de Burgers différents, ce qui n'est pas possible en considérant l'élasticité isotrope. Pour ces systèmes, une modélisation en élasticité isotrope ne permet pas une prédiction fiable de la concentration en solutés aux joints de grains.
- Ensuite, l'importance de considérer l'effet de module, engendré par la capacité des atomes de soluté de modifier les constantes élastiques de leur environnement, a été montré à la fois sur des joints de faible angle et de fort angle de désorientation. Les champs de l'énergie d'interaction relatifs à l'effet de module sont localisés autour des cœurs de défauts et décroissent plus rapidement que ceux de l'effet de taille, car ils évoluent avec le carré des déformations. Dans les systèmes observés dans cette thèse, ils favorisent généralement, soit majoritairement la ségrégation, soit majoritairement l'anti-ségrégation, contrairement à l'effet de taille qui suit les changements de signe de la déformation volumétrique issue du joint de grains et favorise donc, le plus souvent, les deux comportements à part quasi-égale. Dans le cas de la ségrégation d'un atome de Ni dans l'Ag, l'effet de module est significatif et sa considération améliore nettement les comparaisons avec les champs de ségrégation obtenus par statique moléculaire.
- Dans les systèmes HC, le tenseur dipôle élastique permanent d'un soluté en substitution, $\boldsymbol{P^0}$, n'est pas purement sphérique car, dans le repère du cristal, le terme sur la diagonale

selon la direction de l'axe $\langle c \rangle$ est différent des deux autres. Une partie déviatorique $\boldsymbol{P^{0'}}$ existe dans ces systèmes, contrairement aux systèmes CFC, et elle interagit avec la partie déviatorique des champs de déformations du joint de grains. La magnitude de cette interaction, appelée dans cette thèse "effet de changement de forme", varie avec la direction de l'axe de rotation du joint. Dans le cas des joints dont l'axe de rotation n'est pas parallèle à l'axe $\langle c \rangle$, comme les joints d'axe $\langle a \rangle$, des termes hors diagonaux apparaissent sur $\boldsymbol{P^{0'}}$ dans le repère du joint de grains. Ces termes hors diagonaux interagissent avec les déformations de cisaillement du joint de grains, renforçant encore plus l'effet de changement de forme. Il a été observé que dans le cas d'un joint de flexion de Mg d'axe $\langle a \rangle$ et de 14° de désorientation, l'effet de changement forme d'un soluté d'Al en substitution devenait le principal effet régissant sa ségrégation au joint de grains. Également, pour les joints de faible angle dont l'axe de rotation n'est pas parallèle à $\langle c \rangle$, modélisables comme des murs de dislocations coins, l'amplitude de l'effet de changement de forme par rapport à l'énergie totale d'interaction augmente lorsque la distance au joint augmente, en raison des contributions à longue distance des déformations déviatoriques. Pour ceux dont l'axe de rotation est parallèle à l'axe $\langle c \rangle$, l'amplitude relative reste la même peu importe la distance.

Observations supplémentaires

- Il est également important de noter les différences entre les ressources de calcul requises par les différentes approches. L'énergie de ségrégation déterminée par atomistique implique la création et la minimisation de grains suffisamment grands pour pouvoir négliger les interactions mutuelles entre les deux joints de grains créés en raison des conditions aux limites périodiques. Puis, le calcul de l'énergie de ségrégation elle même peut être estimé à des dizaines voir centaines d'heures en fonction de la taille du joint et de la zone considérée, et cela même en utilisant plusieurs processeurs. Le calcul de l'énergie d'interaction quant à lui, nécessite également la création et la minimisation d'un joint de grains, et implique l'évaluation des paramètres du modèle, tenseur dipôle élastique permanent $\boldsymbol{P^0}$ et tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$. L'évaluation de $\boldsymbol{P^0}$ est immédiate, et celle d'$\boldsymbol{\alpha}$ peut nécessiter un temps de calcul compris entre quelques minutes et environ une heure, en fonction des systèmes considérés. L'évaluation du tenseur des déformations engendrées par le joint peut être effectuée par Ovito, et les champs peuvent être interpolés, ce qui peut nécessiter quelques heures. Une alternative est l'utilisation d'une modélisation continue des joints de grains, comme des murs de dislocations ou des murs de dipôles de désinclinaisons tels que présenté dans ce manuscrit, ce qui baisse drastiquement le temps et les ressources nécessaires à l'obtention de ces champs.
- La mono-ségrégation des atomes de soluté vers n'importe quel joint peut être étudiée en utilisant les tenseurs $\boldsymbol{P^0}$ et $\boldsymbol{\alpha}$, et les champs de déformations du joint issu de la configuration atomistique analysée par Ovito.

- La simple détermination des paramètres du modèle micromécanique $\boldsymbol{P^0}$ et $\boldsymbol{\alpha}$ permet de donner des premières conclusions sur le comportement de la ségrégation. Si le tenseur $\boldsymbol{P^0}$ est purement sphérique, aucun effet de forme n'est à considérer et les contraintes déviatoriques du joint de grains n'influenceront pas la ségrégation. Si la trace de $\boldsymbol{P^0}$ est positive (négative), les sites favorables à la ségrégation seront localisés là où les déformations volumétriques sont positives (négatives). Si le tenseur $\boldsymbol{P^0}$ possède une partie déviatorique non nulle, l'écart entre ses composantes diagonales et la présence de termes hors-diagonaux détermineront l'importance de l'effet de changement de forme. De plus, si les coefficients du tenseur de polarisabilité sont élevés, l'effet de module sera à considérer et impactera surtout la ségrégation près des cœurs de défauts. Pour les systèmes cubiques, la décomposition de Walpole permet de déterminer, à partir du signe des coefficients α_K, $\alpha_{\mu'}$ et $\alpha_{\mu''}$, si l'effet de module favorisera la ségrégation, l'anti-ségrégation ou les deux.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce manuscrit ne sont pas véritablement prédictifs puisqu'ils dépendent fortement du potentiel interatomique utilisé. En effet, les tenseurs associés aux dipôles élastiques, $\boldsymbol{P^0}$ et $\boldsymbol{\alpha}$, peuvent être très différents selon le potentiel choisi [Da Fonseca et al., 2023] et la calibration des potentiels interatomiques ne tient généralement pas compte de leurs valeurs. Pour rendre l'approche plus prédictive, les tenseurs associés aux dipôles élastiques doivent être évalués via des méthodes plus prédictives, comme par calculs de *DFT* [Nazarov et al., 2016, Dudarev & Ma, 2018], par des potentiels issus de l'apprentissage machine [Yang et al., 2025] ou au travers de méthodes expérimentales [Gillan, 1984, MacEwen et al., 1985].

Cette thèse ne traite que des solutés en substitution, car les sites sont clairement définis et facilement identifiables, contrairement aux solutés en insertion où plusieurs sites dépendant de la structure cristalline existent, comme les sites tétraédriques et octaédriques dans le cas d'une maille CFC. Des tenseurs dipôles élastiques différents sont attendus pour les sites tétraédriques et octaédriques [Wagih & Schuh, 2023]. Pour les solutés en insertion, les dipôles élastiques permanents présentent généralement des valeurs strictement positives et des amplitudes plus élevées par rapport aux solutés en substitution [Dudarev & Ma, 2018]. Toujours dans le cas d'une maille CFC, il faut également noter qu'il y a trois fois plus de sites en insertion que de sites en substitution, avec une proportion de 1/3 de sites octaédriques et 2/3 de sites tétraédriques. Une des conséquences du nombre plus élevé de sites en insertion serait que le temps de calcul des cartes d'énergie de ségrégation par statique moléculaire augmenterait. De plus, un défi sera d'identifier les sites interstitiels dans la région désordonnée proche des joints de grains. Pour cela, on pourra s'appuyer sur les travaux de [Wagih & Schuh, 2023] (présentés dans la section 1.9) qui ont proposé une méthodologie basée sur les tessellations de Voronoï. On pourrait alors à nouveau comparer des cartes de contour d'énergie de ségrégation avec des cartes d'énergie d'interaction, mais de manière différenciée suivant le type de site en raison des différences de

dipôles élastiques : par exemple, une carte pour les sites tétraédriques et une pour les sites octaédriques. On peut également noter que la méthodologie développée dans cette thèse peut aussi être appliquée à d'autres types de défauts ponctuels, comme les lacunes qui sont présentes en grande quantité dans les matériaux irradiés.

Tous les résultats montrés dans les chapitres 4, 5 et 6 comparent l'énergie de ségrégation obtenue par atomistique à l'énergie d'interaction élastique. Dans le premier cas, les effets non linéaires des cœurs de défauts sont inclus dans les résultats, mais pas dans le second cas. La considération de ces effets non linéaires permettrait une meilleure compréhension des mécanismes de la ségrégation. L'effet de la désorientation sur l'intensité des effets non linéaires pourrait être étudié. Dans la littérature, certaines approches ont été proposées pour prendre en compte ces effets [Knésl & Kroupa, 1972, Gehlen et al., 1972, Clouet, 2011, Zisman & Ermakova, 2022]. Les cœurs de défauts ont été étudiés, notamment via *DFT* [Rodney et al., 2017].

Dans les résultats montrés au chapitre 4, le modèle continu en élasticité anisotrope hétérogène considère des champs singuliers à la position des dislocations. De manière analogue au modèle de Cai et al. qui étale de manière isotrope le vecteur de Burgers [Cai et al., 2006] (voir section 1.3.2), un modèle en élasticité anisotrope à cœur étendu permettrait de s'affranchir des singularités numériques et d'obtenir, proche des joints, de meilleures comparaisons avec l'atomistique et donc des prédictions plus fidèles de la concentration en soluté. Certaines extensions du formalisme de Stroh ont déjà été étudiées pour inclure cet aspect [Zhang et al., 2016b, Richeton et al., 2020, Lazar & Po, 2024], ou encore [Po et al., 2018] dans le cas des boucles de dislocations en trois dimensions.

Tout au long de ce manuscrit, la ségrégation d'un seul atome de soluté a été étudiée. Tenir compte des interactions entre solutés et de la co-ségrégation de plusieurs espèces chimiques (voir section 1.5.4) permettrait une comparaison plus fidèle aux systèmes réels. En fait, si l'on considère que les solutés induisent uniquement un effet de taille, alors les interactions entre les solutés sont nulles dans le cadre de l'élasticité isotrope et d'un milieu infini [Eshelby, 1954, Eshelby, 1961, Cai et al., 2014]. En revanche, dès qu'il est question d'élasticité anisotrope ou que l'on considère des effets de changement de forme ou de module ou un milieu fini, alors les interactions élastiques entre solutés deviennent non nulles. Considérer les interactions entre solutés de différentes espèces, qui peuvent favoriser ou inhiber la ségrégation, permettrait d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de ségrégation dans les alliages de Mg, et aiderait à mieux comprendre quelle combinaison d'éléments d'alliage peut améliorer significativement la ductilité. Il serait également utile d'effectuer des calculs de contraintes de cohérence [Cai et al., 2014] afin de tenir compte de l'état de contraintes du joint lorsque des solutés y ont déjà ségrégé.

Concernant les méthodes numériques, seules des simulations de statique moléculaire ont été employées. L'utilisation d'autres méthodes comme la dynamique moléculaire, conjointement à une étude sur la co-ségrégation, permettrait de comprendre les différents chemins empruntés par les solutés en présence d'autres atomes de soluté déjà ségrégés. Tenir compte de la température

permet également de décrire la ségrégation de manière plus précise dans les systèmes réels. Le dipôle élastique peut être mesuré à des températures spécifiques, comme présenté dans [Ma & Dudarev, 2021].

Enfin, bien qu'inexplorée dans cette thèse, la méthodologie employée peut très bien être étendue aux joints de torsion, modélisés comme des murs de dislocations vis. Il serait également intéressant d'étudier les joints de macles, le maclage étant un mécanisme très important de la plasticité du Mg. Enfin, la considération de joints non parfaitement plans avec la prise en compte des défauts de type disconnections [Hu et al., 2025] pour décrire la structure du joint pourrait encore permettre une meilleure modélisation des systèmes réels.

Annexe A

Démonstration du modèle de White & Coghlan : L'effet de taille

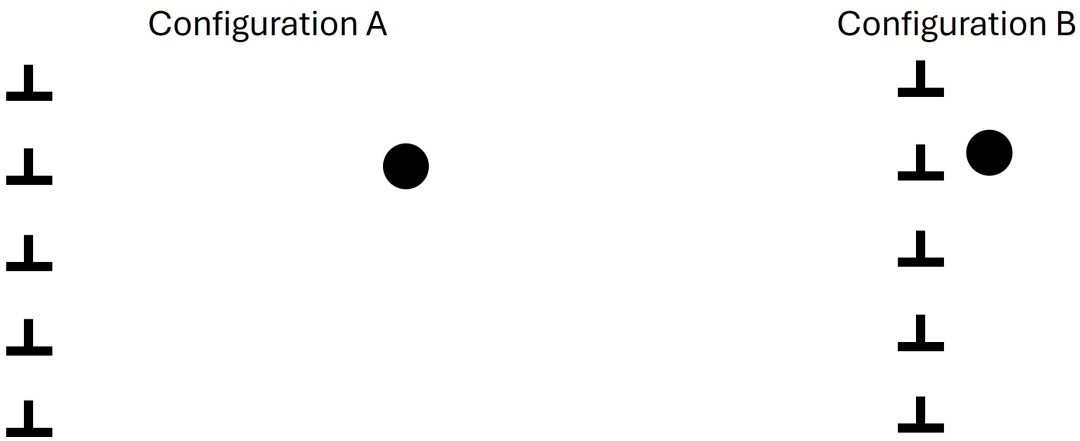


FIGURE A.1 – Configurations A et B correspondant respectivement à un soluté infiniment loin et proche du joint de grains.

Dans l'article original [White & Coghlan, 1977], le développement menant à l'expression de l'effet de taille n'a pas été développé, nous proposons donc ici de démontrer cette expression. L'effet de taille (E_S^{int}) de l'énergie d'interaction décrite par le modèle de White & Coghlan [White & Coghlan, 1977] (équation 1.77) peut être démontré, en élasticité homogène isotrope, en modélisant le soluté comme une inclusion d'Eshelby [Eshelby, 1957] sphérique dans un milieu infini (voir section 1.2) ayant une déformation libre purement dilatationnelle. Considérons ainsi tout d'abord l'énergie élastique totale E du système soluté-joint de grains (voir figure A.1) :

$$E = \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}dV \tag{A.1}$$

Dans l'équation A.1, les champs de contrainte et de déformation élastique peuvent se décomposer comme la somme des contributions du joint de grains (σ_{ij}^{GB} et ε_{ij}^{GB}) et du soluté (σ_{ij}^{I} et ε_{ij}^{I}), respectivement :

$$E = \frac{1}{2}\int_V \left(\sigma_{ij}^{GB} + \sigma_{ij}^{I}\right)\left(\varepsilon_{ij}^{GB} + \varepsilon_{ij}^{I}\right) dV \tag{A.2}$$

En développant l'équation A.2, et puisque $\int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{I}dV = \int_V \sigma_{ij}^{I}\varepsilon_{ij}^{GB}dV$ en élasticité homogène, on peut écrire :

$$E = \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{GB}dV + \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}^{I}\varepsilon_{ij}^{I}dV + \int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{I}dV \tag{A.3}$$

Pour un joint de grains stable tel que $\sigma_{ij}^{GB} = 0$ à l'infini, l'énergie du système E peut s'écrire pour la configuration A, où le soluté est infiniment loin (voir figure A.1), comme :

$$E = \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{GB}dV + \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}^{I}\varepsilon_{ij}^{I}dV \tag{A.4}$$

puisque $\varepsilon_{ij}^{I} = 0$ à l'infini également [Eshelby, 1959]. L'énergie d'interaction liée à l'effet de taille E_S^{int}, définie comme la différence d'énergie élastique entre les configurations B et A de la figure A.1), s'exprime alors comme :

$$E_S^{int} = E^B - E^A = \int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{I}dV \tag{A.5}$$

En utilisant la relation 1.21 et la symétrie du tenseur des contraintes de Cauchy, l'équation A.5 devient :

$$E_S^{int} = \int_V \sigma_{ij}^{GB}\left(\varepsilon_{ij}^{I} - \varepsilon_{ij}^{*I}\right) dV = \int_V \sigma_{ij}^{GB}\left(u_{i,j}^{I} - \varepsilon_{ij}^{*I}\right) dV \tag{A.6}$$

En intégrant par parties et en utilisant l'équation d'équilibre 1.8 en l'absence de forces de volumes, on obtient :

$$\int_V \sigma_{ij}^{GB}\left(u_{i,j}^{I} - \varepsilon_{ij}^{*I}\right) dV = \int_V \left(\sigma_{ij}^{GB}u_i\right)_{,j} dV - \int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{*I}dV \tag{A.7}$$

Puis, le théorème de la divergence permet de transformer la première intégrale volumique de l'équation A.7 en intégrale de surface à la frontière ∂V du volume V :

$$E_S^{int} = \int_{\partial V} \sigma_{ij}^{GB}u_i^{I}n_j dS - \int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{*I}dV \tag{A.8}$$

Comme la frontière est à l'infini, on a $u_i^I = 0$ sur ∂V [Eshelby, 1959] et donc :

$$E_S^{int} = -\int_V \sigma_{ij}^{GB}\varepsilon_{ij}^{*I}dV \tag{A.9}$$

Dans l'hypothèse d'une *eigenstrain* purement dilatationnelle, la déformation libre ε_{ij}^{*I} correspond à :

$$\varepsilon_{ij}^{*I} = \begin{pmatrix} \frac{\delta^*}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta^*}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^*}{3} \end{pmatrix} \tag{A.10}$$

Où $\delta^* = \varepsilon_{kk}$ représente la dilatation. Ainsi, on peut réécrire que l'énergie d'interaction E_S^{int} est égale à :

$$E_S^{int} = -\frac{1}{3}\Omega\delta^*\sigma_{kk}^{GB} \tag{A.11}$$

Où Ω est le volume de l'inclusion et σ_{kk}^{GB} la trace du tenseur des contraintes du joint de grains. A partir des composantes du tenseur d'Eshelby pour une inclusion sphérique en élasticité isotrope (voir équations 1.32), on a :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kk} = \delta = S_{kkij}^E \varepsilon_{ij}^* &= (S_{1111} + S_{1122} + S_{1133} + S_{2211} + S_{2222} + S_{2233} + S_{3311} + S_{3322} + S_{3333}) \frac{\delta^*}{3} \\ &= \left(3\frac{7-5\nu}{15(1-\nu)} + 6\frac{5\nu-1}{15(1-\nu)}\right)\frac{\delta^*}{3} = \frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{\delta^*}{3} \end{aligned} \tag{A.12}$$

Ainsi, l'expression 1.77 de l'effet de taille de White et Coghlan est finalement retrouvée :

$$E_S^{int} = -\Omega\frac{1-\nu}{1+\nu}\delta\sigma_{kk}^{GB} \tag{A.13}$$

Où $\delta = \varepsilon_{kk}$ représente la dilatation à l'équilibre.

Annexe B

Démonstration du modèle de White & Coghlan : L'effet de module

Dans l'article original de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977], l'origine de l'expression de l'effet de module (équation 1.77) n'a pas été développée, nous proposons donc ici de démontrer cette expression. Si on considère un tenseur de polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$ purement isotrope, on peut retrouver l'expression de l'effet de module E_M^{int} de White et Coghlan (voir équation 1.77, [White & Coghlan, 1977]) à partir du deuxième terme de l'énergie d'interaction :

$$E_M^{int} = -\frac{1}{2}\alpha_{ijkl}\varepsilon_{ij}^{GB}\varepsilon_{kl}^{GB} \tag{B.1}$$

En combinant l'expression de la loi de Hooke en élasticité isotrope avec séparation des parties sphérique et déviatorique (équation 1.15) et l'équation 1.107, on a en effet :

$$\alpha_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{GB} = V\left(K - K^{eff}\right)\varepsilon_{kk}^{GB}\delta_{ij} + 2V\left(\mu - \mu^{eff}\right)\varepsilon_{ij}^{'GB} \tag{B.2}$$

De manière analogue aux relations entre K et μ et les composantes de C_{ijkl} (cf. équation 1.18), on peut identifier les coefficients de polarisabilité α_K et α_μ dans le cas isotrope comme :

$$\begin{aligned} \alpha_K &= V(K - K^{eff}) = \frac{\alpha_{11} + 2\alpha_{12}}{3} \\ \alpha_\mu &= V(\mu - \mu^{eff}) = \alpha_{44} \end{aligned} \tag{B.3}$$

En combinant les équations B.1, B.2 et B.3 avec les expressions $\sigma_{kk} = 3K\varepsilon_{kk}$ et $\sigma_{ij}^{'} = 2\mu\varepsilon_{ij}^{'}$, on trouve alors que l'effet de module E_M^{int} peut s'exprimer dans le cas isotrope comme :

$$E_M^{int} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_K}{9K^2}\left(\sigma_{kk}^{GB}\right)^2 + \frac{\alpha_\mu}{2\mu^2}\sigma_{ij}^{'GB}\sigma_{ij}^{'GB}\right) \tag{B.4}$$

L'expression 1.77 de l'effet de module de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977] est bien retrouvée avec toutefois une convention de signe opposé concernant les coefficients de polarisabilité α_K et α_μ.

Annexe C

Conversion des indices de direction dans un repère hexagonal vers un système de coordonnées orthonormales

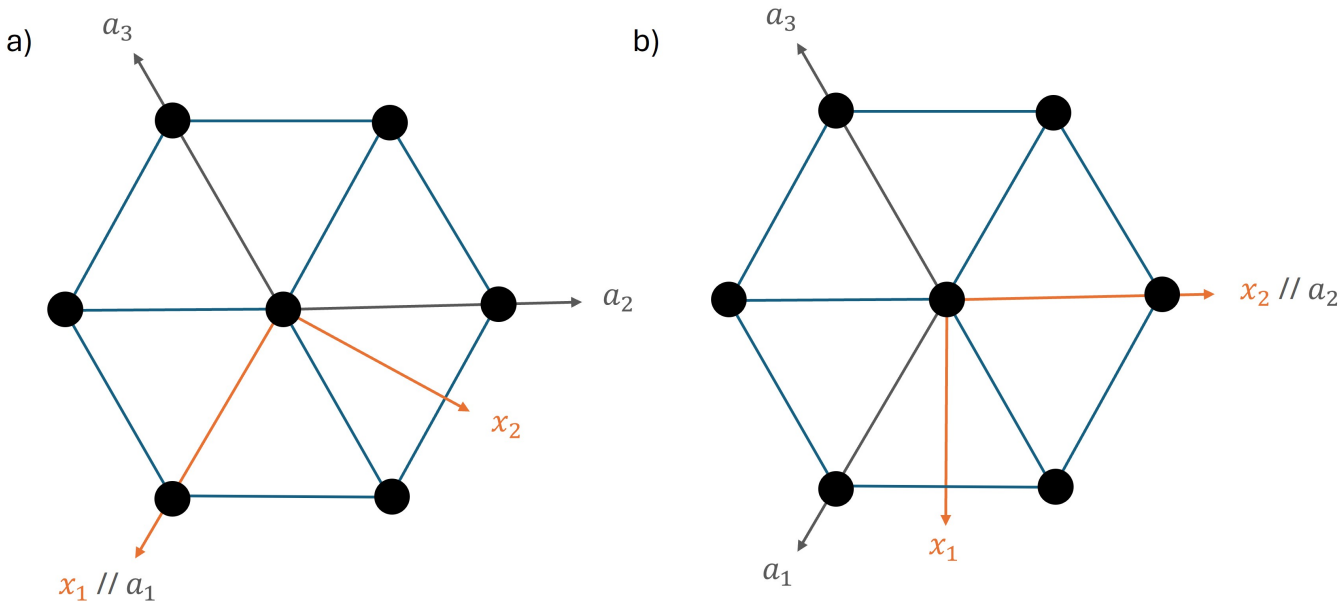


FIGURE C.1 – Deux conventions possibles pour passer d'un système de coordonnées hexagonale à un système orthonormal. Dans la configuration (a), la direction x_1 dans la base orthonormale est parallèle à la direction a_1 dans la base hexagonale, et dans la configuration (b), la direction x_2 dans la base orthonormale est parallèle à la direction a_2 dans la base hexagonale. D'après [Niewczas, 2010].

La conversion des indices de direction depuis un système hexagonal à 4 indices vers un système de coordonnées orthonormales à 3 indices s'effectue en utilisant un système de coordonnées rhombohédrale intermédiaire. Considérant une direction $\mathbf{r}$ d'indices $[u\,v\,t\,w]$ quelconque dans le repère hexagonal et porté par les vecteurs unitaires $\{a_1, a_2, a_3, c\}$, il est possible de convertir les directions dans le repère rhombohédrale d'indices $[U\,V\,W]$ porté par les vecteurs unitaires $\{a_1, a_2, c\}$.

$$\begin{cases} U = u - t \\ V = v - t \\ W = w \end{cases} \tag{C.1}$$

Et les transformations inverses :

$$\begin{cases} u = \frac{1}{3}(2U - V) \\ v = \frac{1}{3}(2V - U) \\ t = -(u + v) \\ w = W \end{cases} \tag{C.2}$$

Puis, les indices du vecteur de la base rhombohédrale $r^{[UVW]}$ $\{a_1, a_2, c\}$ vers la base orthonormale $\{x_1, x_2, x_3\}$ sont opérés grâce à la matrice de passage $\mathbf{A}$. Deux conventions sont à considérer : celle où la direction x_1 dans la base orthonormale est parallèle à la direction a_1 dans la base hexagonale (figure C.1 (a)) , et celle où la direction x_2 dans la base orthonormale est parallèle à la direction a_2 dans la base hexagonale (figure C.1 (b)). Pour la convention (a), où $x_1//a_1$, la matrice de passage $\mathbf{A}$ est la suivante [Niewczas, 2010] :

$$A^{(a)} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{a} \end{bmatrix} \tag{C.3}$$

Et, pour la convention (b), où $x_2//a_2$, la matrice de passage $\mathbf{A}$ est :

$$A^{(b)} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{a} \end{bmatrix} \tag{C.4}$$

Où c et a sont les paramètres de mailles de la maille hexagonale. $r^{[x_1x_2x_3]}$ dans la base orthonormale est obtenue via l'opération suivante :

$$r^{[x_1x_2x_3]} = Ar^{[UVW]} \tag{C.5}$$

L'opération inverse est :

$$r^{[UVW]} = A^{-1}r^{[x_1x_2x_3]} \tag{C.6}$$

Résumé

Les propriétés mécaniques des métaux polycristallins sont fortement influencées par la ségrégation des atomes de soluté aux joints de grains. Ce mécanisme peut affecter plusieurs des propriétés des joints de grains, comme leur énergie, leur cohésion ou leur mobilité. En particulier, certains éléments d'alliage sont connus pour pouvoir améliorer la ductilité des alliages de magnésium à basse température. L'énergie de ségrégation est classiquement estimée en utilisant le modèle de White et Coghlan (White, C. L. & Coghlan, W. A. (1977). The spectrum of binding energies approach to grain boundary segregation. Metallurgical Transactions A, 8(9), 1403–1412), qui ne considère que l'élasticité isotrope, et ne prend pas en compte les effets de changement de forme qui émergent de l'interaction entre le soluté et les champs élastiques déviatoriques du joint. Cette étude vise à étendre cette description en modélisant un atome de soluté comme une distribution équilibrée de forces ponctuelles représentant les forces imposées aux atomes avoisinants le défaut. Le premier moment de cette distribution de force, appelé dipôle élastique, permet de caractériser la force du défaut et d'évaluer l'énergie d'interaction avec un champ de déformation externe. En utilisant la méthode décrite par Clouet et al. (Clouet, E., Varvenne, C., & Jourdan, T. (2018), Elastic modeling of point-defects and their interaction. Computational Materials Science, 147, 49–63), le tenseur dipôle élastique permanent, qui existe en l'absence de déformation externe, et le tenseur de polarisabilité, lié au changement des constantes élastiques de l'alliage, ont été déterminés par des simulations de statique moléculaire pour des atomes d'Ag et de Ni en substitution, respectivement, dans des mailles de Cu et d'Ag CFC et pour des atomes d'Al et d'Y en substitution dans une maille de Mg HC. Puis, les énergies d'interaction élastiques entre ces solutés, modélisés comme des dipôles élastiques, et les champs de déformations de plusieurs joints de flexion symétriques, de faibles et de fort angle de désorientation, ont été calculées. En particulier, dans le cas du Mg, des joints de grains d'axe de rotation parallèle à une direction $\langle c \rangle$, et parallèle à une direction $\langle a \rangle$, ont été étudiés. Les champs de déformations des joints ont été évalués, soit par statique moléculaire, soit par des modélisations continues de murs de dislocations, en élasticité anisotrope hétérogène dans le cadre du formalisme de Stroh ou en élasticité isotrope en considérant une théorie continue non singulière des dislocations. De plus, les cartes d'énergie de ségrégation des atomes de soluté vers les joints de grains ont été obtenues au travers de séries de simulations de statique moléculaire. Les comparaisons entre ces énergies de ségrégation et les différentes énergies d'interaction démontrent l'importance de considérer l'élasticité anisotrope pour une modélisation précise de la ségrégation. L'élasticité anisotrope est également indispensable pour capter des différences entre joints de grains de même angle de désorientation. Les comparaisons soulignent aussi l'impact de l'effet de module sur la ségrégation et pourquoi il est important de le considérer pour estimer la concentration globale de solutés à un joint de grains. Également, afin de modéliser pleinement les interactions entre solutés et joints de grains dans des mailles non cubiques, il est démontré l'importance de considérer les champs déviatoriques du joint, en plus des déformations volumétriques traditionnellement considérées. Au travers des dipôles élastiques évalués par atomistique, cette approche permet ainsi de remonter les échelles pour construire un modèle continu de ségrégation, incorporant l'élasticité anisotrope hétérogène et les champs déviatoriques du joint, qui améliore la prédiction de la concentration en solutés aux joints de grains.

Mots-clés: ségrégation, anisotropie élastique, joints de grains, micromécanique, statique moléculaire, formalisme de Stroh, dipôle élastique

Abstract

The mechanical properties of metallic polycrystals are strongly influenced by solute atoms segregation towards grain boundaries. This mechanism can affect several of the grain boundary properties, such as their energy, their cohesion, or their mobility. In particular, some alloying elements are known to improve the ductility of Mg alloys at low temperatures. The segregation energy is classically evaluated using the White and Coghlan's model (White, C. L. & Coghlan, W. A. (1977). The spectrum of binding energies approach to grain boundary segregation. Metallurgical Transactions A, 8(9), 1403–1412), which only accounts for isotropic elasticity and does not consider shape change effects which arise from the interaction between the solute and the deviatoric elastic fields of the grain boundary. This study aims to expand this description by modeling a solute atom as an equilibrated point force distribution representing forces imposed on atoms surrounding the defect. The first-order moment of this distribution, named elastic dipole, is used to characterize the dipole strength and to evaluate the interaction energy with an external strain field. Using the method described by Clouet et al. (Clouet, E., Varvenne, C., & Jourdan, T. (2018), Elastic modeling of point-defects and their interaction. Computational Materials Science, 147, 49–63), the permanent elastic dipole, which exists in the absence of any external strain, and the polarisability tensor, related to the change of elastic constants of the alloy, are determined by molecular statics simulations for both Ag and Ni atoms embedded, respectively, in FCC Cu and Ag matrices and for Al and Y atoms embedded in HCP Mg matrix. Then, elastic interaction energies between solutes, modeled as elastic dipoles, and strain fields of several symmetric tilt grain boundaries, either having low or high misorientation angles, are computed. In particular, Mg grain boundaries having tilt axis parallel to $\langle c \rangle$ and $\langle a \rangle$ directions are studied. Grain boundary strain fields are evaluated, either using molecular statics or by using dislocation walls continuum modeling, in heterogeneous anisotropic elasticity within the framework of Stroh's formalism or in isotropic elasticity considering a non-singular dislocation theory. Moreover, segregation energy maps of solute atoms towards grain boundaries are obtained through a series of molecular statics simulations. Comparisons between these segregation energies and the different interaction energies highlight the importance of considering elastic anisotropy for accurate segregation modeling. Anisotropic elasticity is also essential to capture differences between grain boundaries having a same misorientation angle. Comparisons also underline the impact of the modulus effect on segregation and explain why it is important to consider it for estimating global solute concentration at grain boundaries. Additionally, in order to fully model interactions between solutes and grain boundaries in non-cubic lattices, it is shown that it is crucial to consider the deviatoric fields of the grain boundary, in addition to the volumetric strains traditionally considered. Through atomistic-evaluated elastic dipoles, this approach helps bridging the scale gap to build a continuum-based segregation model, incorporating anisotropic elasticity and grain boundary deviatoric fields, that improves predictions of solute concentration at grain boundaries.

Keywords: solute segregation, elastic anisotropy, grain boundaries, micromechanics, molecular statics, Stroh's formalism, elastic dipole

Table des figures

1.1 Les différentes étapes de la résolution du problème de l'inclusion d'Eshelby, ainsi que les états de contraintes et de déformations associés. D'après : [Drapier, 2023] 26

1.2 Dislocations et désinclinaisons selon la représentation de Volterra. D'après : [de Wit, 1973a, Cordier et al., 2014] 29

1.3 Circuit de Burgers dans un cristal parfait (a) et dans un cristal réel autour d'une dislocation coin (b), selon la convention FS/RH. D'après : [Hirth & Lothe, 1982] 30

1.4 Une dislocation mixte ayant un vecteur de Burgers incliné d'un angle β. D'après : [Hirth & Lothe, 1982] 32

1.5 Équivalences entre le modèle de dipôle de désinclinaisons et de dislocations. D'après : [Hurtado et al., 1995] 33

1.6 Joint de flexion (a) et de torsion (b). D'après : [Tochigi et al., 2018] 34

1.7 Schéma d'un joint de grains $\Sigma 7$ d'après le modèle des sites de coïncidence. 1 site sur 7 est coïncident entre les deux réseaux. D'après : [Randle, 1996, Tschopp et al., 2008] 35

1.8 Énergie de différents joints de grains en fonction de leurs angles de désorientation. D'après : [Kim et al., 2021] 36

1.9 Joint de grains de flexion de faible angle de désorientation, selon la modélisation de Read et Shockley. D'après : [Read, 1953] 37

1.10 Modélisation continue d'un mur infini de dislocations coins 38

1.11 Bi-cristal formé par les phases α et β et séparé par une surface de Gibbs. 41

1.12 Décomposition de l'énergie d'interaction d'un atome de Ni vers un joint de grains dans une matrice d'Ag selon le modèle de White et Coghlan [White & Coghlan, 1977]. Le joint de grains correspond à un mur de dislocations coins séparées d'une distance $h = 30\,\text{Å}$. Les paramètres ici utilisés sont : $\mu = 29{,}5\,\text{GPa}$, $\alpha_\mu = 12{,}5\,\text{eV}$, $K = 103{,}9\,\text{GPa}$, $\alpha_K = 24{,}7\,\text{eV}$, $\nu = 0{,}370$, $\Omega = 18{,}14\,\text{Å}^3$ et $\delta = -0{,}21$. 47

1.13 Distribution de N forces ponctuelles aux points $\boldsymbol{x'} + \boldsymbol{a}^\gamma$ ($\gamma = 1...N$) provoquant un déplacement au point $\boldsymbol{x}$ pour modéliser un défaut ponctuel localisé en $\boldsymbol{x'}$. Dans ce manuscrit, sans perte de généralité, le défaut ponctuel sera considéré comme étant à l'origine du repère ($x' = 0$). D'après [Bacon et al., 1979]. 50

1.14 Surface d'énergie potentielle ainsi que sa projection. Les points A et B correspondent à des minima globaux et locaux respectivement, C à un état transitoire et D à un maxima global. D'après : [Weinberger & Tucker, 2016]. . . 56

1.15 Vue isométrique (a), projetée selon l'axe c (b), et projetée selon l'axe a_3 (c) d'une structure hexagonale compacte. Un plan basal est colorié en rouge, un plan prismatique est colorié en vert, et un plan pyramidal est colorié en jaune. D'après [Niewczas, 2010]. 64

1.16 Évolution de la cission critique résolue ($CRSS$) pour différents modes de plasticité et pour différentes températures d'un monocristal de Mg pur. D'après : [Nie et al., 2020] 66

2.1 Différentes étapes de génération du joint Cu $\Sigma101$ $(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° en utilisant Atomsk. Vue projetée selon l'axe x_3. 75

2.2 Deux joints de grains (en gris) créés dans une boîte de simulations aux conditions aux limites périodiques, avant relaxation de la position des atomes. Les atomes en vert correspondent aux atomes arrangés selon la structure CFC, et ceux en gris ne correspondent à aucun arrangement cristallin parmi ceux détectables (CFC, CC et HC). 76

2.3 Deux exemples de configurations explorées en faisant varier les degrés de liberté microscopiques du joint $\Sigma101$ $(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° dans le Cu pendant la phase de recherche d'une structure macroscopiquement équivalente ayant la plus faible énergie. Dans cet exemple, le grain de droite a été translaté dans le plan (x_2, x_3). 77

2.4 Contour 3D de l'énergie du joint $\Sigma101$ $(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° dans le Cu, ainsi que sa projection, en fonction des différentes translations explorées. Le minimum d'énergie est marqué d'une croix verte, et le maximum d'énergie est marqué à titre indicatif d'une croix rouge. 78

2.5 Joint de grains $\Sigma101$ $(10\,\bar{1}\,0)[0\,0\,1]$ 11,42° dans le Cu généré par Atomsk (a), translaté pour identifié la structure de plus faible énergie (b) et minimisé (c). . . 79

2.6 Mesure des contraintes résiduelles $\langle\sigma_{ij}\rangle$ sur le volume V de la boite contenant un atome de soluté au centre. 80

2.7 Variation de P_{11} (en haut) et de P_{12} (en bas) en fonction de différentes déformations externes appliquées dans une matrice de Cu avec un soluté d'Ag en substitution. 83

2.8 Mesure de $\langle\sigma_{ij}\rangle$ pour la détermination du tenseur polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$. Les amplitudes de déformations ont été exagérées pour l'illustration. 84

2.9 Interpolation de σ_{11} autour d'une dislocation constituant un joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$). Le paramètre $\bar{\sigma}$ est fixé à 1,2 Å. . 87

2.10 Plusieurs interpolation de σ_{11} autour d'une dislocation constituant un joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$), en faisant varier le paramètre $\bar{\sigma}$ de 0,8 Å à 2 Å (cf. équation 2.12). Les différentes valeurs sont également indiquées en fraction de l'amplitude du vecteur de burgers b. Pour ce joint de grains, la valeur de $\bar{\sigma}$ retenue est 1,2 Å 88
2.11 Configurations utilisées pour tenir compte des conditions aux limites périodiques en fonction de la position dans la grille d'interpolation. 89
2.12 Évaluation de l'énergie de ségrégation pour le joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$). 90
2.13 Interpolation de l'énergie de ségrégation pour le joint de grains de flexion symétrique d'Ag ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 5°$). 91

3.1 Champ σ_{11} (a) et σ_{11}^{ns1} (b) d'une dislocation coin dans l'Ag en élasticité isotrope, avec le vecteur de Burgers selon x_1 et $b = 4{,}41$ Å avec singularité (a) et avec cœur étendu (b). 95
3.2 σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{11}^{ns1}, σ_{22}^{ns1}, σ_{12}^{ns1} du joint Ag $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$ et $\theta = 6{,}7°$, dans une théorie avec singularité ($C_w = 0$) et sans singularité ($C_w = 1{,}5\,\mathrm{b} = 4{,}41$ Å). Les contours obtenus ici sont en accord avec ceux de la figure 3.1 ainsi que ceux présentés dans [Liu, 2012]. 100
3.3 Une dislocation coin dans le milieu I d'un bi-matériau caractérisé par des propriétés élastiques hétérogènes, C^I pour $x_2 > 0$ et C^{II} pour $x_2 < 0$. 104
3.4 La trace σ_{kk} d'une dislocation coin dans l'Ag en élasticité isotrope, en élasticité anisotrope homogène, et en élasticité anisotrope hétérogène avec une désorientation $\theta = 40°$ entre les deux milieux. L'interface est localisée en x_2=0 et la dislocation est située en $x_2 > 0$. 106
3.5 Modélisation continue d'un mur infini de dislocations coins, en élasticité anisotrope hétérogène. 107
3.6 Profil des rotations tracé le long de la normale au joint de grains, pour les trois joints de Cu étudiés dans le chapitre 4, en élasticité anisotrope hétérogène. . . . 109
3.7 Illustration d'un joint de grains de Cu ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 10°$), montrant les écarts selon x_1 et x_2 entre les dislocations constituant le joint de grains. 110
3.8 Identification du centre d'une dislocation. 111
3.9 Modélisation continue d'un joint de grains de Cu ($\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}[1\,1\,0]$, $\theta = 10°$), en décomposant le mur de dislocations en deux murs séparés de h_1+h_2. Les atomes verts représentent la structure CFC tandis que les atomes bleus et oranges représentent les deux murs de dislocations. Leurs champs sont ensuite additionnés grâce au principe de superposition en élasticité linéaire. 112
3.10 Modélisation de deux joints de grains de fort angle de désorientation par le Modèle des Unités Structurales de Désinclinaison (*DSUM*). Ces deux joints de grains sont ceux étudiés dans le chapitre 6. 114

3.11 Différentes unités structurales associés aux joints favorisés dans les sytèmes CFC [0 0 1]. 115

3.12 Comparaison de la trace du tenseur des contraintes σ_{kk} et de la contrainte de cisaillement σ_{12} pour deux joints de grains de grand angle de désorientation modélisés en utilisant le DSUM, en élasticité isotrope et anisotrope. Ces contours ont été calculé sur une grille de 1024x1024 pixels. 121

4.1 Structures atomistiques stables des trois joints de grains de Cu étudiés dans ce chapitre (3 premières entrées du tableau 4.3). Les atomes en vert et en blanc représentent, respectivement, les structures CFC et celles non définies. Ces dernières représentent ici des dislocations coins. Les circuits de Burgers sont tracés autour des défauts pour une meilleure interprétation. Dans les trois cas présentés ci-dessus, les dislocations ne sont pas parfaitement alignés les unes par rapport aux autres. Il émerge donc un décalage selon x_2, dénoté δ, ainsi que deux valeurs d'espacement des dislocations selon x_1, h_1 et h_2, pour chaque joint de grains. La ligne de dislocation pointe dans le papier selon la direction x_3, en accord avec la convention *FS/RH*. 125

4.2 Modélisation continue des six joints de grains étudiés dans ce chapitre et présentés dans le tableau 4.3. 126

4.3 Comparaison des composantes σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{kk} des trois joints de grains de Cu présentés dans le tableau 4.3. Trois manière d'obtenir ces composantes sont considérées : en interpolant les champs atomistiques après relaxation de la structure par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh, et en élasticité isotrope. Dans ces deux dernières méthodes employées, une singularité existe à la position des dislocations. 128

4.4 Comparaison des composantes σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} et σ_{kk} des trois joints de grains d'Ag présentés dans le tableau 4.3. Trois manière d'obtenir ces composantes sont considérées : en interpolant les champs atomistiques après relaxation de la structure par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh, et en élasticité isotrope. Dans ces deux dernières méthodes employées, une singularité existe à la position des dislocations. 129

4.5 Trace σ_{kk} du tenseur des contraintes du joint de grains de Cu, tracée perpendiculairement au plan du joint et à 5 Å d'une dislocation, et dans le plan du joint de grains. 131

4.6 Trace σ_{kk} du tenseur des contraintes du joint de grains d'Ag, tracée perpendiculairement au plan du joint et à 5 Å d'une dislocation, et dans le plan du joint de grains. 132

4.7 Comparaison de la déformation volumétrique ε_{kk} des trois joints de grains de Cu et d'Ag présentés dans le tableau 4.3. Trois manières d'obtenir ces composantes sont considérées : en interpolant les champs atomistiques après relaxation de la structure par statique moléculaire, en élasticité anisotrope hétérogène en utilisant le formalisme de Stroh, et en élasticité isotrope. Dans ces deux dernières méthodes employées, une singularité existe à la position des dislocations. Les valeurs de déformation au centre des dislocations pour les contours issus des simulations atomistiques sont nulles. 134

4.8 Trace du tenseur des contraintes σ_{kk} et déformation volumétrique ε_{kk} du joint de grains Ag $\theta = 5°$ $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] obtenus par atomistique. La déformation volumétrique au cœur de la dislocation est nulle. 135

4.9 Interpolation de la trace du tenseur des contraintes σ_{kk} et déformation volumétrique ε_{kk} du joint de grains Ag $\theta = 5°$ $\boldsymbol{b}$=[0 1 0] obtenus par atomistique et présentés dans la figure 4.8. 135

4.10 Champ d'énergie de ségrégation $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ (équation 2.13) pour les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3. 140

4.11 Comparaison des champs d'énergie de ségrégation $E^{seg}(\boldsymbol{x})$ (équation 2.13) après interpolation avec les champs d'énergie d'interaction $E^{int}(\boldsymbol{x})$ (équation 4.9) pour des systèmes de Cu/Ag et d'Ag/Ni. Les champs de déformations utilisés dans le calcul d'$E^{int}(\boldsymbol{x})$ sont évalués en considérants trois méthodes : depuis les champs de déformations interpolés obtenu par Ovito après relaxation par statique moléculaire de la structure, et par deux approches continues basées sur un mur infini de dislocations coins, en considérant respectivement le cas de l'élasticité anisotrope hétérogène et le cas de l'élasticité isotrope. Les tenseurs dipôles élastiques permanents et de polarisabilité utilisés sont toujours ceux obtenus par simulations atomistiques, sauf pour le coefficient α_μ utilisé dans le modèle en élasticité isotrope pour lequel une moyenne de Voigt a été réalisée (cf. équation 4.8). 141

4.12 Profils d'énergie de ségrégation et d'énergie d'interaction perpendiculaires au joint de grains à une distance de 5 Å d'une dislocation (voir sur l'image) pour les six joints de grains présentés dans le tableau 4.3. 142

4.13 Histogrammes de l'énergie de ségrégation et de l'énergie d'interaction pour les trois joints de grains du système Ag/Ni présentés dans le tableau 4.3. La largeur de la boîte utilisée pour évaluer la fraction des positions atomiques ou nœuds est fixée à 95 Å, et la hauteur est fixée à une période (voir tableau 4.3). Cette boîte est centrée sur le joint de grains. 144

4.14 Contours de la contribution des effets de taille et de module aux champs d'énergie d'interaction où les déformations proviennent des simulations atomistiques. Les systèmes Cu/Ag et Ag/Ni sont considérés. 146

4.15 Profils de l'énergie de ségrégation et de l'énergie d'interaction le long de x_2 à une distance de 5 Å d'une dislocation pour deux différents joints de grains dans le système Ag/Ni, avec et sans la considération de l'effet de module. 147

4.16 Histogramme de la fraction de nœuds ayant une certaine énergie avec et sans la considération de l'effet de module pour deux joints de grains : $\theta = 5°$, $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}$=[1 1 0] et $\theta = 10°$, $\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}$=[1 1 0] pour les systèmes Ag/Ni. 148

4.17 Variation de la concentration en soluté au joint de grains X^{GB} en fonction de l'angle de désorientation θ, pour deux différents types de joints de grains de faible angle de désorientation identifiés par les vecteurs de Burgers des dislocations constitutifs du joint. Le système considéré est Ag/Ni. X^{GB} est calculé à partir des équations 1.74 et 4.11 avec $X^0 = 0{,}01\,\%$ et $T = 300\,\mathrm{K}$ et en considérant une approche complètement continue pour évaluer $E^{int}(\boldsymbol{x})$, soit en élasticité anisotrope ou en élasticité isotrope. La zone d'influence du joint de grains est définie comme étant toutes les positions pour lesquels E^{int} est inférieur à $-0{,}01\,\mathrm{eV}$ ou supérieur à $0{,}01\,\mathrm{eV}$. 150

5.1 Structures atomistiques stables des deux joints de grains de Mg étudiés dans ce chapitre. Ici sont montrés les deux joints de Mg associé au potentiel Mg/Al (la deuxième et dernière entrée du tableau 5.3). Les atomes en rouge, vert et en blanc représentent respectivement les structures HC, CFC et celles non définies. Ces dernières représentent ici les dislocations coins. Dans le cas du joint $\theta = 14{,}24°$, les dislocations ne sont pas parfaitement alignés les unes par rapport aux autres. Il émerge donc un décalage selon x_1, dénoté δ, ainsi qu'un décalage selon x_2, dénoté h. La ligne de dislocation pointe dans la feuille selon la direction x_3, en accord avec la convention *FS/RH*. 157

5.2 Modélisation continue des quatre joints de grains étudiés dans ce chapitre et présentés dans le tableau 5.3. 158

5.3 Comparaison de σ_{11} évalué par atomistique et calculé en élasticité anisotrope hétérogène via le formalisme de Stroh et en élasticité isotrope dans une théorie singulière, pour un système Mg/Y et pour les deux joints de grains $\theta = 9{,}43°$ (axe $\langle c \rangle$) et $\theta = 14{,}24°$ (axe $\langle a \rangle$). 160

5.4 Comparaison des profils de σ_{kk} le long du joint, dans le plan et à 10 Å du plan du joint, évalués par atomistique et calculés en élasticité anisotrope hétérogène via le formalisme de Stroh et en élasticité isotrope dans une théorie singulière, pour un système Mg/Y et pour les deux joints de grains $\theta = 9{,}43°$ (axe $\langle c \rangle$) et $\theta = 14{,}24°$ (axe $\langle a \rangle$). 161

5.5 Profils de σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière calibrée avec $C_w = 3{,}9$ Å, le long du joint de grains Mg/Y $\theta = 14{,}24°$ (axe $\langle a \rangle$) dans le plan moyen et à 5 Å du plan. 162

5.6 σ_{11} à 10 Å du plan moyen de deux joints grains modélisés en élasticité isotrope à l'aide d'une théorie singulière des dislocations et à l'aide d'une théorie non singulière. 163
5.7 Contours de σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations pour les deux joints de grains étudiés dans cette section et pour un système Mg/Y. 165
5.8 Profils de σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations, dans le plan médian et à 10 Å du joint, pour les deux joints de grains étudiés dans cette section et pour un système Mg/Y. 166
5.9 Contours de ε_{11}, ε_{22} et ε_{12} obtenus par atomistique et en élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations, pour les deux joints de grains étudiés dans cette section et pour un système Mg/Y. 168
5.10 Énergie d'interaction totale où les déformations proviennent de l'atomistique, énergie d'interaction en considérant seulement l'effet de taille et de changement de forme et effet de module isolé, pour les quatre joints présentés dans le figure 5.10. 171
5.11 Profils d'énergie d'interaction totale où les déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ proviennent de l'atomistique, ainsi que de l'effet de module isolé, à 10 Å du plan médian des deux joints Mg/Y présentés dans cette section. 172
5.12 E^{seg} et E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient soit de l'atomistique soit de l'élasticité isotrope avec une théorie non singulière des dislocations, pour les quatre joints présentés dans le tableau 5.3. 174
5.13 Profils de E^{seg} et E^{int} parallèles au plan du joint où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de soit de l'atomistique soit de l'élasticité isotrope avec une théorie non singulière des dislocations, à 10 Å de distance des quatre joints présentés dans le tableau 5.3. . 175
5.14 E^{seg} et E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement de forme de E^{int}, pour les quatre joints de faible angle de désorientation présentés dans le tableau 5.3. 178
5.15 Profils de E^{seg} et de E^{int} parallèles au plan du joint à 10 Å du joint de grains où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement forme de E^{int}, pour les quatre joints de faible angle de désorientation présentés dans le tableau 5.3. 179
5.16 Structures atomistiques stables des deux joints de grains de Mg de fort angle de désorientation étudiés dans ce chapitre. Ici sont montrés les deux joints associés au potentiel Mg/Al (la deuxième et dernière entrée du tableau 5.5). Les atomes en rouge et en blanc représentent, respectivement, les structures HC et les cœurs de défaut. 181
5.17 E^{seg} et E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement de forme de E^{int}, pour les quatre joints de fort angle de désorientation présentés dans le tableau 5.5. 183

5.18 Profils de E^{seg} et de E^{int} parallèles au plan du joint à 10 Å du joint de grains où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique et décomposition de l'effet de taille et de l'effet de changement forme de E^{int}, pour les quatre joints de fort angle de désorientation présentés dans le tableau 5.5. 184
5.19 Profils de E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique, à 10 Å et 20 Å du plan du joint, et décomposition en effet de taille seul et effet de changement de forme seul, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.1. 186
5.20 Rapport des différences sur plusieurs lignes parallèles au joint de grains (selon x_2) entre la valeur maximale et minimale de l'effet de changement de forme sur celles de l'effet de taille, où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'atomistique, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.1. Les valeurs à 5 Å de part et d'autre du joint ne sont pas pris en compte. Le rapport reste constant dans le cas des LAGB dont l'axe de rotation est suivant la direction $\langle c \rangle$. Pour ceux dont l'axe de rotation est suivant la direction $\langle a \rangle$, le rapport augmente de 233 % et de 212 % respectivement pour le Mg/Y et le Mg/Al, sur une distance de 5 Å à 20 Å du joint. 188
5.21 Rapports de la valeur absolue de l'effet de changement de forme sur l'effet de taille tracés à $x_2 = 0{,}25\,\mathrm{h}$ le long de x_1, où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient de l'élasticité isotrope dans une théorie non singulière des dislocations, pour les quatre *LAGB* présentés dans le tableau 5.3. 189

6.1 Structures atomistiques stables obtenus par *CNA* (*Common Neighbour Analysis*) des deux joints de grains présentés dans ce chapitre (cf. tableau 6.1). Sur cette figure, les joints présentés sont en Al. Les atomes en vert représentent les structures CFC, ceux en gris représentent les structures non définies. 193
6.2 Structures atomistiques stables des joints $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ et $\Sigma 149(10\,7\,0)[0\,0\,1]20{,}02°$ avec l'identification des unités structurales majoritaires et minoritaires. Les atomes sur un même plan sont représentés dans la même couleur. 195
6.3 Modèle des unité structurales de désinclinaisons des deux joints présentés dans le tableau 6.1. 195
6.4 Interpolation de σ_{kk} obtenu par atomistique et par *FDDM-FFT* pour le joint Ag $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$. 197
6.5 Contours des champs interpolés de la trace σ_{kk} et de la composante σ_{12} des deux joints d'Al et d'Ag présentés dans le tableau 6.1, obtenus par atomistique et par un calcul de *FDDM-FFT* en utilisant le modèle *DSUM*. 199
6.6 Profils parallèles aux joints de grains, à 3 Å des plans, des champs interpolés de la trace σ_{kk} et de la composante σ_{12} des deux joints d'Al et d'Ag présentés dans le tableau 6.1, obtenus par atomistique et par un calcul de *FDDM-FFT* en utilisant le modèle *DSUM*. 200
6.7 Origine des deux zones rouges de forte valeur de σ_{kk} visibles dans les cœurs de défauts des champs interpolés. 200

6.8 Champs interpolés de l'énergie de ségrégation E^{seg} et de l'énergie d'interaction E^{int} où $\boldsymbol{\varepsilon}$ provient soit de l'atomistique soit du *DSUM*. Deux systèmes sont considérés : Cu/Ag et Ag/Ni. 202
6.9 Profils d'E^{seg} et E^{int} le long du joint de grains Ag/Ni $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ tracés à 8 Å du plan du joint. 202
6.10 Décomposition en effets de taille et de module des champs d'E^{int} au niveau d'un joint $\Sigma 29(5\,2\,0)[0\,0\,1]46{,}40°$ pour les systèmes Cu/Ag et Ag/Ni. 204
6.11 Décomposition en effet de taille et en effet de module des champs d'E^{int} du joints $\Sigma 29$ Cu/Ag et Ag/Ni. Les champs interpolés d'E^{seg} de la figure 6.10 ont été remplacés par les champs discrets venant d'Ovito. 206

A.1 Configurations A et B correspondant respectivement à un soluté infiniment loin et proche du joint de grains. 215

C.1 Deux conventions possibles pour passer d'un système de coordonnées hexagonale à un système orthonormal. Dans la configuration (a), la direction x_1 dans la base orthonormale est parallèle à la direction a_1 dans la base hexagonale, et dans la configuration (b), la direction x_2 dans la base orthonormale est parallèle à la direction a_2 dans la base hexagonale. D'après [Niewczas, 2010]. 221

Liste des tableaux

1.1 Notation de Voigt, indices contractés 23

4.1 Paramètre de maille a et constantes élastiques cubiques du potentiel pour le Cu CFC et l'Ag CFC. 124

4.2 Coefficient de cisaillement μ et coefficient de Poisson ν obtenus de la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (cf. section 1.1) des constantes élastiques associés aux potentiels interatomiques utilisés dans les simulations atomistiques de ce chapitre. 124

4.3 Caractéristiques des différents joints de grains étudiés. θ est l'angle de désorientation avant minimisation, $\boldsymbol{b}$ est le vecteur de Burgers normal au plan du joint de grains identifié, h_1 jusqu'à h_4 représentent les écarts selon x_1 entre dislocations constituant le joint de grains. Les 5 premiers joints présentés sont composés de 2 murs de dislocations, le dernier est composé de 4 murs de dislocations. δ représente un décalage selon x_2 entre deux dislocations successives du joint. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1. . . . 126

4.4 Valeur des coefficients α_K, $\alpha_{\mu'}$, $\alpha_{\mu''}$ et α_μ associés aux systèmes étudiés dans ce chapitre. 138

5.1 Paramètres du réseau a, c et le rapport c/a des deux potentiels de Mg HC utilisés. Les constantes élastiques transverse isotropes des deux potentiels sont également indiquées. Ces caractéristiques ne concernent que le Mg, mais le soluté associé est indiqué à titre indicatif pour différencier les propriétés des deux joints issus de potentiels différents. 156

5.2 Coefficient de cisaillement μ et coefficient de Poisson ν obtenus par la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (cf. équation 1.20) des constantes élastiques associées aux potentiels interatomiques utilisés dans les simulations atomistiques de ce chapitre. 156

5.3 Caractéristiques des différents joints de flexion symétriques étudiés. θ est l'angle de flexion avant minimisation, $\boldsymbol{b}$ est le vecteur de Burgers normal au plan du joint de grains identifié, h_1 jusqu'à h_8 représentent les écarts selon x_2 entre dislocations constituant le joint de grains (en Å), et δ_1 jusqu'à δ_8 représentent les écarts selon x_1 (en Å). Les 2 premiers joints présentés sont composés d'un mur de dislocations, les deux derniers sont composés de 8 murs de dislocations. La période de ces derniers est donc égale à la somme de h_1 à h_8. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1. 158
5.4 Paramètre C_w permettant l'obtention de champs de contraintes similaires en magnitude à ceux issus de l'atomistique, pour les quatre joints de grains de faible angle de désorientation étudiés dans ce chapitre. À titre de comparaison, la magnitude du vecteur de Burgers des dislocations constituant le joint est également indiquée. 163
5.5 Caractéristiques des différents joints de flexion symétriques étudiés. θ est l'angle de flexion avant minimisation. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1.180

6.1 Caractéristiques des différents joints de grains étudiés dans ce chapitre. θ est l'angle de rotation avant minimisation. Les énergies sont calculées en utilisant la relation 2.1. 192
6.2 Paramètre de maille a et constantes élastiques cubiques des différents potentiels utilisés dans ce chapitre. 192

Bibliographie

[Acharya, 2001] Acharya, A. (2001). A model of crystal plasticity based on the theory of continuously distributed dislocations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49(4), 761–784. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509600000600.

[Agnew & Duygulu, 2005] Agnew, S. R. & Duygulu, Ö. (2005). Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B. *International Journal of Plasticity*, 21(6), 1161–1193. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641904001408.

[Ahmad & Cai, 2023] Ahmad, R. & Cai, W. (2023). Accelerating force calculation for dislocation dynamics simulations. http://arxiv.org/abs/2308.09817.

[Al-Samman & Li, 2011] Al-Samman, T. & Li, X. (2011). Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying. *Materials Science and Engineering : A*, 528(10-11), 3809–3822. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150931100102X.

[Alberty, 1995] Alberty, R. A. (1995). On the derivation of the Gibbs adsorption equation. *Langmuir*, 11(9), 3598–3600. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00009a052.

[Amodeo & Pizzagalli, 2021] Amodeo, J. & Pizzagalli, L. (2021). Modeling the mechanical properties of nanoparticles : A review. *Comptes Rendus. Physique*, 22(S3), 1–32. https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/physique/articles/10.5802/crphys.70/.

[Amouzou, 2015] Amouzou, E. K. (2015). *Caractérisation et Modélisation Multi-Échelles de l'anisotropie et de l'hétérogénéité de La Déformation Plastique Du α-Titane En Conditions de Traction.* PhD thesis, Université de Lorraine. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754460.

[Ardell & Bellon, 2016] Ardell, A. J. & Bellon, P. (2016). Radiation-induced solute segregation in metallic alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 20(3), 115–139. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028615300097.

[Arnaud et al., 1999] Arnaud, J., Boé, J. M., Chusseau, L., & Philippe, F. (1999). Illustration of the Fermi–Dirac statistics. *American Journal of Physics*, 67(3), 215–221. https://pubs.aip.org/ajp/article/67/3/215/1055273/Illustration-of-the-Fermi-Dirac-statistics.

[Arsenlis et al., 2007] Arsenlis, A., Cai, W., Tang, M., Rhee, M., Oppelstrup, T., Hommes, G., Pierce, T. G., & Bulatov, V. V. (2007). Enabling strain hardening simulations with dislocation dynamics. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15(6), 553–595. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/15/6/001.

[Bacon et al., 1979] Bacon, D. J., Barnett, D. M., & Scattergood, R. O. (1979). Anisotropic continuum theory of lattice defects. *Progress in Materials Science*, 23, 51–262. https://doi.org/10.1016/0079-6425(80)90007-9.

[Balluffi, 2012] Balluffi, R. W. (2012). *Introduction to Elasticity Theory for Crystal Defects*. Cambridge ; New York : Cambridge University Press.

[Barnett et al., 2004] Barnett, M., Nave, M., & Bettles, C. (2004). Deformation microstructures and textures of some cold rolled Mg alloys. *Materials Science and Engineering A*, 386(1-2), 205–211. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509304009426.

[Baskes, 1992] Baskes, M. I. (1992). Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46(5), 2727–2742. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.2727.

[Basu & Al-Samman, 2014] Basu, I. & Al-Samman, T. (2014). Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium. *Acta Materialia*, 67, 116–133. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413009506.

[Bean & McKenna, 2016] Bean, J. J. & McKenna, K. P. (2016). Origin of differences in the excess volume of copper and nickel grain boundaries. *Acta Materialia*, 110, 246–257. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645416301136.

[Becker et al., 2013] Becker, C. A., Tavazza, F., Trautt, Z. T., & Buarque De Macedo, R. A. (2013). Considerations for choosing and using force fields and interatomic potentials in materials science and engineering. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 17(6), 277–283. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028613000788.

[Berbenni & Taupin, 2018] Berbenni, S. & Taupin, V. (2018). Fast Fourier transform-based micromechanics of interfacial line defects in crystalline materials. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, 03(03n04), 1840007. https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2424913018400076.

[Berbenni et al., 2014] Berbenni, S., Taupin, V., Djaka, K. S., & Fressengeas, C. (2014). A numerical spectral approach for solving elasto-static field dislocation and g-disclination mechanics. *International Journal of Solids and Structures*, 51(23-24), 4157–4175. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768314003138.

[Bernstein et al., 2009] Bernstein, N., Kermode, J. R., & Csányi, G. (2009). Hybrid atomistic simulation methods for materials systems. *Reports on Progress in Physics*, 72(2), 026501. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/72/2/026501.

[Bertin et al., 2020] Bertin, N., Sills, R. B., & Cai, W. (2020). Frontiers in the Simulation of Dislocations. *Annual Review of Materials Research*, 50(1), 437–464. https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-matsci-091819-015500.

[Bilby, 1955] Bilby, B. (1955). Bristol Conference report on defects in crystalline solids. In *The Physical Society* (pp. 124–133). : The Physical Society.

[Bishop & Chalmers, 1968] Bishop, G. & Chalmers, B. (1968). A coincidence — Ledge — Dislocation description of grain boundaries. *Scripta Metallurgica*, 2(2), 133–139. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0036974868900859.

[Bitzek et al., 2006] Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M., & Gumbsch, P. (2006). Structural Relaxation Made Simple. *Physical Review Letters*, 97(17), 170201. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.170201.

[Blakely, 1973] Blakely, J. M. (1973). *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces*. Number v. 12 in International Series on Materials Science and Technology. Oxford New York : Pergamon Press, 1st ed. edition.

[Bohlen et al., 2007] Bohlen, J., Letzig, D., & Kainer, K. U. (2007). New Perspectives for Wrought Magnesium Alloys. *Materials Science Forum*, 546–549, 1–10. https://www.scientific.net/MSF.546-549.1.

[Bragg & Williams, 1934] Bragg, W. L. & Williams, E. J. (1934). The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 145(855), 699–730. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1934.0132.

[Burgers, 1940] Burgers, J. M. (1940). Geometrical considerations concerning the structural irregularities to be assumed in a crystal. *Proceedings of the Physical Society*, 52(1), 23–33. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/52/1/304.

[Cahn, 1962] Cahn, J. W. (1962). The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta Metallurgica*, 10(9), 789–798. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616062900925.

[Cahn et al., 2006] Cahn, J. W., Mishin, Y., & Suzuki, A. (2006). Coupling grain boundary motion to shear deformation. *Acta Materialia*, 54(19), 4953–4975. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645406005313.

[Cai et al., 2006] Cai, W., Arsenlis, A., Weinberger, C., & Bulatov, V. (2006). A non-singular continuum theory of dislocations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(3), 561–587. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002250960500195X.

[Cai et al., 2014] Cai, W., Sills, R., Barnett, D., & Nix, W. (2014). Modeling a distribution of point defects as misfitting inclusions in stressed solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 66, 154–171. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509614000271.

[Callen, 1985] Callen, H. B. (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York : Wiley, 2nd ed edition.

[Chandra et al., 2019] Chandra, K., Mahanti, A., Singh, A. P., Joshi, N. S., & Kain, V. (2019). Metallurgical Investigation on Embrittlement of Copper Cable of an Electric Motor. *Journal*

of Failure Analysis and Prevention, 19(3), 598–603. http://link.springer.com/10.1007/s11668-019-00676-0.

[Chang et al., 2008] Chang, L., Wang, Y., Zhao, X., & Huang, J. (2008). Microstructure and mechanical properties in an AZ31 magnesium alloy sheet fabricated by asymmetric hot extrusion. *Materials Science and Engineering : A*, 496(1-2), 512–516. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509308007028.

[Chen, 2020] Chen, X. (2020). *Experimental and Theoretical Studies of Incompatibility and Dislocation Pile-up Stresses at Grain Boundaries Accounting for Elastic and Plastic Anisotropies*. PhD thesis, Université de Lorraine. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02969946v1.

[Chen et al., 2019] Chen, X., Richeton, T., Motz, C., & Berbenni, S. (2019). Elastic fields due to dislocations in anisotropic bi- and tri-materials : Applications to discrete dislocation pile-ups at grain boundaries. *International Journal of Solids and Structures*, 164, 141–156. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768319300411.

[Chen et al., 2010] Chen, Z., Kioussis, N., Ghoniem, N., & Seif, D. (2010). Strain-field effects on the formation and migration energies of self interstitials in α -Fe from first principles. *Physical Review B*, 81(9), 094102. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.094102.

[Chino et al., 2008a] Chino, Y., Kado, M., & Mabuchi, M. (2008a). Compressive deformation behavior at room temperature – 773K in Mg–0.2mass%(0.035at.%)Ce alloy. *Acta Materialia*, 56(3), 387–394. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407006659.

[Chino et al., 2008b] Chino, Y., Kado, M., & Mabuchi, M. (2008b). Enhancement of tensile ductility and stretch formability of magnesium by addition of 0.2wt%(0.035at%)Ce. *Materials Science and Engineering : A*, 494(1-2), 343–349. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150930800508X.

[Choi & Earmme, 2002] Choi, S. T. & Earmme, Y. Y. (2002). Elastic study on singularities interacting with interfaces using alternating technique Part I. Anisotropic trimaterial. *International Journal of Solids and Structures*. https://doi.org/10.1016/S0020-7683(01)00230-X.

[Chookajorn et al., 2012] Chookajorn, T., Murdoch, H. A., & Schuh, C. A. (2012). Design of Stable Nanocrystalline Alloys. *Science*, 337(6097), 951–954. https://www.science.org/doi/10.1126/science.1224737.

[Chou et al., 1975] Chou, Y. T., Pande, C. S., & Yang, H. C. (1975). Interfacial edge dislocations and dislocation walls in anisotropic two-phase media. *Journal of Applied Physics*, 46(1), 5–10. https://pubs.aip.org/jap/article/46/1/5/1031638/Interfacial-edge-dislocations-and-dislocation.

[Christian & Crocker, 1980] Christian, J. & Crocker, AG. (1980). Dislocations and lattice transformations. In *Dislocations in Solids*, volume 3. Amsterdam New York Oxford : North-Holland publ.

[Christian & Mahajan, 1995] Christian, J. & Mahajan, S. (1995). Deformation twinning. *Progress in Materials Science*, 39(1-2), 1–157. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079642594000077.

[Clausius, 1870] Clausius, R. (1870). On a mechanical theorem applicable to heat. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40(265), 122–127. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786447008640370.

[Clouet, 2011] Clouet, E. (2011). Dislocation core field. I. Modeling in anisotropic linear elasticity theory. *Physical Review B*, 84(22), 224111. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.224111.

[Clouet et al., 2018] Clouet, E., Varvenne, C., & Jourdan, T. (2018). Elastic modeling of point-defects and their interaction. *Computational Materials Science*, 147, 49–63. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025618300673.

[Cordier et al., 2014] Cordier, P., Demouchy, S., Beausir, B., Taupin, V., Barou, F., & Fressengeas, C. (2014). Disclinations provide the missing mechanism for deforming olivine-rich rocks in the mantle. *Nature*, 507(7490), 51–56. https://www.nature.com/articles/nature13043.

[Couling et al., 1959] Couling, SL., Pashak, JF., & Sturkey, L. (1959). Unique deformation and aging characteristics of certain magnesium-base alloys. *Trans. ASM*, 51(1), 94–107.

[Czerwinski, 2008] Czerwinski, F. (2008). *Magnesium Injection Molding*. Boston, MA : Springer US. http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-72528-4.

[Da Fonseca et al., 2023] Da Fonseca, D., Onimus, F., Mompiou, F., Marinica, M.-C., De Sonis, E., Clouet, E., & Jourdan, T. (2023). Numerical investigation of dislocation climb under stress and irradiation. *Acta Materialia*, 242, 118431. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645422008084.

[Dausinger & Schultz, 1975] Dausinger, F. & Schultz, H. (1975). Long-Range Migration of Self-Interstitial Atoms in Tungsten. *Physical Review Letters*, 35(26), 1773–1775. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1773.

[Daw & Baskes, 1984] Daw, M. S. & Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12), 6443–6453. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443.

[de Wit, 1970] de Wit, R. (1970). Linear theory of static disclinations. In *Fundamental Aspects of Dislocation Theory* (pp. 651–680). Simmons, J.A., de Wit, R., Bullough, R. NBS Spec. Publ. 317, vol. 1, (National Bureau of Standards, Washington, DC).

[de Wit, 1973a] de Wit, R. (1973a). Theory of disclinations : II. Continuous and discrete disclinations in anisotropic elasticity. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 77A(1), 49. https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/77A/jresv77An1p49_A1b.pdf.

[de Wit, 1973b] de Wit, R. (1973b). Theory of disclinations : IV. Straight disclinations. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 77A(5), 607. https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/77A/jresv77An5p607_A1b.pdf.

[de Wit, 2008] de Wit, R. (2008). Elastic constants and thermal expansion averages of a nontextured polycrystal. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 3(2), 195–212. http://msp.org/jomms/2008/3-2/p01.xhtml.

[Demidov et al., 2021] Demidov, D. N., Sivak, A. B., & Sivak, P. A. (2021). New Method for Calculation of Radiation Defect Dipole Tensor and Its Application to Di-Interstitials in Copper. *Symmetry*, 13(7), 1154. https://www.mdpi.com/2073-8994/13/7/1154.

[Deringer et al., 2019] Deringer, V. L., Caro, M. A., & Csányi, G. (2019). Machine Learning Interatomic Potentials as Emerging Tools for Materials Science. *Advanced Materials*, 31(46), 1902765. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201902765.

[Dingreville & Berbenni, 2016] Dingreville, R. & Berbenni, S. (2016). On the interaction of solutes with grain boundaries. *Acta Materialia*, 104, 237–249. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645415300689.

[Djaka et al., 2017] Djaka, K. S., Villani, A., Taupin, V., Capolungo, L., & Berbenni, S. (2017). Field Dislocation Mechanics for heterogeneous elastic materials : A numerical spectral approach. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 315, 921–942. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045782516304741.

[Dobbs, 2018] Dobbs, D. E. (2018). On the smoothness condition in Euler's theorem on homogeneous functions. *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, 49(8), 1250–1259. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/0020739X.2018.1452303.

[Drapier, 2023] Drapier, S. (2023). Homogénéisation et Changements d'echelle - Mécanique des Composites Hautes Performances. https://www.emse.fr/~drapier/index_fichiers/CoursPDF/Composites/SDrapier_composites-2023.pdf.

[Dudarev & Ma, 2018] Dudarev, S. L. & Ma, P.-W. (2018). Elastic fields, dipole tensors, and interaction between self-interstitial atom defects in bcc transition metals. *Physical Review Materials*, 2(3), 033602. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.2.033602.

[Dudarev et al., 2018] Dudarev, S. L., Mason, D. R., Tarleton, E., Ma, P.-W., & Sand, A. E. (2018). A multi-scale model for stresses, strains and swelling of reactor components under irradiation. *Nuclear Fusion*, 58(12), 126002. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1741-4326/aadb48.

[Eberhart & Jones, 2012] Eberhart, M. E. & Jones, T. E. (2012). Cauchy pressure and the generalized bonding model for nonmagnetic bcc transition metals. *Physical Review B*, 86(13), 134106. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.134106.

[Ernst et al., 1996] Ernst, F., Finnis, M. W., Koch, A., Schmidt, C., Straumal, B., & Gust, W. (1996). Structure and Energy of Twin Boundaries in Copper / Struktur und Energie von Zwillingsgrenzen in Kupfer. *International Journal of Materials Research*, 87(11), 911–922. https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ijmr-1996-871113/html.

[Eshelby, 1955] Eshelby, J. (1955). The elastic interaction of point defects. *Acta Metallurgica*, 3(5), 487–490. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616055901401.

[Eshelby, 1961] Eshelby, J. (1961). Elastic inclusions and inhomogeneties. *Progr. Solid Mech.*, 2, 89–140.

[Eshelby et al., 1953] Eshelby, J., Read, W., & Shockley, W. (1953). Anisotropic elasticity with applications to dislocation theory. *Acta Metallurgica*, 1(3), 251–259. https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90099-6.

[Eshelby, 1954] Eshelby, J. D. (1954). Distortion of a Crystal by Point Imperfections. *Journal of Applied Physics*, 25(2), 255–261. https://pubs.aip.org/jap/article/25/2/255/160495/Distortion-of-a-Crystal-by-Point-Imperfections.

[Eshelby, 1957] Eshelby, J. D. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 241, 376–396.

[Eshelby, 1959] Eshelby, J. D. (1959). The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 252, 561–569.

[Finnis & Sinclair, 1984] Finnis, M. W. & Sinclair, J. E. (1984). A simple empirical N -body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50(1), 45–55. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01418618408244210.

[Flynn et al., 1960] Flynn, P. W., Mote, J., & Dorn, J. E. (1960). *On the Thermally Activated Mechanism of Prismatic Slip in Magnesium Single Crystals. Technical Report No. 7.* Technical report, California. Univ., Berkeley. Materials Research Lab., United States. https://www.osti.gov/biblio/4023084.

[Fowler & Guggenheim, 1939] Fowler, RH. & Guggenheim, EA. (1939). Statistical thermodynamics. *Cambridge, London.*

[Franck, 1950] Franck, F. (1950). Plastic deformation of crystalline solids. *Pittsburgh symposium*, (pp. 150–154).

[Fressengeas, 2017] Fressengeas, C. (2017). *Mechanics of Dislocation Fields.* Materials Science Series. London, UK Hoboken, NJ : ISTE, Ltd.

[Fressengeas et al., 2011] Fressengeas, C., Taupin, V., & Capolungo, L. (2011). An elasto-plastic theory of dislocation and disclination fields. *International Journal of Solids and Structures*, 48(25-26), 3499–3509. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768311003027.

[Fressengeas et al., 2014] Fressengeas, C., Taupin, V., & Capolungo, L. (2014). Continuous modeling of the structure of symmetric tilt boundaries. *International Journal of Solids and Structures*, 51(6), 1434–1441. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002076831300512X.

[Frøseth et al., 2004] Frøseth, A., Derlet, P., & Van Swygenhoven, H. (2004). Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries : Nucleation and splitting distance. *Acta Materialia*, 52(20), 5863–5870. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645404005336.

[Ganguly et al., 2025] Ganguly, A., Wang, H., Guénolé, J., Prakash, A., Korte-Kerzel, S., Al-Samman, T., & Xie, Z. (2025). Grain boundary segregation spectrum in basal-textured Mg alloys : From solute decoration to structural transition. *Acta Materialia*, 283, 120556. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645424009042.

[Gao et al., 2009] Gao, N., Fu, C.-C., Samaras, M., Schäublin, R., Victoria, M., & Hoffelner, W. (2009). Multiscale modelling of bi-crystal grain boundaries in bcc iron. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2), 262–267. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231150800723X.

[Gehlen et al., 1972] Gehlen, P. C., Hirth, J. P., Hoagland, R. G., & Kanninen, M. F. (1972). A new representation of the strain field associated with the cube-edge dislocation in a model of a α-iron. *Journal of Applied Physics*, 43(10), 3921–3933. https://pubs.aip.org/jap/article/43/10/3921/504110/A-new-representation-of-the-strain-field.

[Gengor et al., 2024] Gengor, G., Celebi, O., Mohammed, A., & Sehitoglu, H. (2024). Continuum strain of point defects. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 188, 105653. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509624001194.

[Gertsman et al., 1989] Gertsman, V. Yu., Nazarov, A. A., Romanov, A. E., Valiev, R. Z., & Vladimirov, V. I. (1989). Disclination-structural unit model of grain boundaries. *Philosophical Magazine A*, 59(5), 1113–1118. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418618908209841.

[Gianola et al., 2006] Gianola, D., Van Petegem, S., Legros, M., Brandstetter, S., Van Swygenhoven, H., & Hemker, K. (2006). Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films. *Acta Materialia*, 54(8), 2253–2263. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645406000796.

[Gibbs, 1957] Gibbs, J. (1957). *The Collected Works of J. Willard Gibbs : In Two Volumes*, volume Vol. 1 of *Collected Works*. Yale University Press.

[Gillan, 1981] Gillan, M. J. (1981). The volume of formation of defects in ionic crystals. *Philosophical Magazine A*, 43(2), 301–312. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418618108239410.

[Gillan, 1983] Gillan, M. J. (1983). The long-range distortion caused by point defects. *Philosophical Magazine A*, 48(6), 903–919. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418618308244326.

[Gillan, 1984] Gillan, M. J. (1984). The elastic dipole tensor for point defects in ionic crystals. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(9), 1473–1488. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/17/9/006.

[Gleiter, 1989] Gleiter, H. (1989). Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 33(4), 223–315. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079642589900017.

[Gong et al., 2009] Gong, X., Kang, S. B., Li, S., & Cho, J. H. (2009). Enhanced plasticity of twin-roll cast ZK60 magnesium alloy through differential speed rolling. *Materials & Design*, 30(9), 3345–3350. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306909001459.

[Grimmer et al., 1974] Grimmer, H., Bollmann, W., & Warrington, D. H. (1974). Coincidence-Site Lattices and Complete Pattern-Shift Lattices in Cubic Crystals. *Acta Crystallographica*, A(30), 197. https://doi.org/10.1107/S056773947400043X.

[Gröger & Vitek, 2009] Gröger, R. & Vitek, V. (2009). Directional versus central-force bonding in studies of the structure and glide of 1/2<111> screw dislocations in bcc transition metals. *Philosophical Magazine*, 89(34-36), 3163–3178. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786430903236065.

[Guénolé, 2012] Guénolé, J. (2012). *Étude par simulations à l'échelle atomique de la déformation de nanofils de silicium.* PhD thesis, Université de Poitiers. https://nuxeo.edel.univ-poitiers.fr/nuxeo/site/esupversions/22abc3aa-5d4b-48a4-8290-259de362f5b7.

[Guénolé et al., 2020] Guénolé, J., Nöhring, W. G., Vaid, A., Houllé, F., Xie, Z., Prakash, A., & Bitzek, E. (2020). Assessment and optimization of the fast inertial relaxation engine (FIRE) for energy minimization in atomistic simulations and its implementation in LAMMPS. *Computational Materials Science*, 175, 109584. http://arxiv.org/abs/1908.02038.

[Guttmann, 1975] Guttmann, M. (1975). Equilibrium segregation in a ternary solution : A model for temper embrittlement. *Surface Science*, 53(1), 213–227. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602875901259.

[Guttmann, 1983] Guttmann, M. (1983). Interfacial Segregation in Multicomponent Systems. In R. M. Latanision & J. R. Pickens (Eds.), *Atomistics of Fracture* (pp. 465–494). Boston, MA : Springer US. https://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-3500-9.

[Guttmann & McLean, 1979] Guttmann, M. & McLean, D. (1979). Interfacial segregation. In W. Johnson & J. M. Blakely (Eds.), *Interfacial Segregation* (pp. 261–348). ASM, Metals Park, Ohio.

[Hadian et al., 2018] Hadian, R., Grabowski, B., & Neugebauer, J. (2018). GB code : A grain boundary generation code. *Journal of Open Source Software*, 3(29), 900. http://joss.theoj.org/papers/10.21105/joss.00900.

[Hadorn et al., 2012] Hadorn, J. P., Hantzsche, K., Yi, S., Bohlen, J., Letzig, D., Wollmershauser, J. A., & Agnew, S. R. (2012). Role of Solute in the Texture Modification During Hot Deformation of Mg-Rare Earth Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(4), 1347–1362. https://link.springer.com/10.1007/s11661-011-0923-5.

[Haferkamp et al., 2000] Haferkamp, H., Niemeyer, M., Boehm, R., Holzkamp, U., Jaschik, C., & Kaese, V. (2000). Development, Processing and Applications Range of Magnesium Lithium Alloys. *Materials Science Forum*, 350–351, 31–42. https://www.scientific.net/MSF.350-351.31.

[Hale et al., 2018] Hale, L. M., Trautt, Z. T., & Becker, C. A. (2018). Evaluating variability with atomistic simulations : The effect of potential and calculation methodology on the modeling of lattice and elastic constants. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 26(5), 055003. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-651X/aabc05.

[Han et al., 2017] Han, J., Vitek, V., & Srolovitz, D. J. (2017). The grain-boundary structural unit model redux. *Acta Materialia*, 133, 186–199. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645417303798.

[Hantzsche et al., 2010] Hantzsche, K., Bohlen, J., Wendt, J., Kainer, K., Yi, S., & Letzig, D. (2010). Effect of rare earth additions on microstructure and texture development of magnesium alloy sheets. *Scripta Materialia*, 63(7), 725–730. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646209007970.

[Harden & Lehoucq, 2008] Harden, C. & Lehoucq, R. (2008). Convergence verification of static solvers via energy minimization in LAMMPS. In *CSRI Summer Proceedings 2008* (pp. 199–208). https://www.sandia.gov/app/uploads/sites/210/2022/05/CSRI2008_final.pdf.

[Heyes, 1994] Heyes, D. M. (1994). Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Physical Review B*, 49(2), 755–764. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.755.

[Hiemenz & Rajagopalan, 1997] Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry.* Boca Raton, Fla. : CRC, Taylor & Francis, 3. ed., ev. and expanded edition.

[Hill, 1952] Hill, R. (1952). The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349–354. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0370-1298/65/5/307.

[Hill, 1965] Hill, R. (1965). Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(2), 89–101. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022509665900232.

[Hinz & Szpunar, 1995] Hinz, D. C. & Szpunar, J. A. (1995). Modeling the effect of coincidence site lattice boundaries on grain growth textures. *Physical Review B*, 52(14), 9900–9909. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.9900.

[Hirel, 2015] Hirel, P. (2015). Atomsk : A tool for manipulating and converting atomic data files. *Computer Physics Communications*, 197, 212–219. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465515002817.

[Hirsch & Al-Samman, 2013] Hirsch, J. & Al-Samman, T. (2013). Superior light metals by texture engineering : Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications. *Acta Materialia*, 61(3), 818–843. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645412007914.

[Hirth & Lothe, 1982] Hirth, J. P. & Lothe, J. (1982). *Theory of Dislocations*. New York : Wiley, 2nd ed edition.

[Hofmann & Leiĉek, 1996] Hofmann, S. & Leiĉek, P. (1996). Solute segregation at grain boundaries. *Interface Science*, 3(4), 241–267. http://link.springer.com/10.1007/BF00194704.

[Honeycutt & Andersen, 1987] Honeycutt, J. Dana. & Andersen, H. C. (1987). Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(19), 4950–4963. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100303a014.

[Hornstra, 1960] Hornstra, J. (1960). Models of grain boundaries in the diamond lattice. *Physica*, 26(3), 198–208. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0031891460900161.

[Hu et al., 2025] Hu, C., Medlin, D. L., & Dingreville, R. (2025). Stability and Mobility of Disconnections in Solute Atmospheres : Insights from Interfacial Defect Diagrams. *Physical Review Letters*, 134(1), 016202. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.134.016202.

[Hu et al., 2020] Hu, Y., Szajewski, B. A., Rodney, D., & Curtin, W. A. (2020). Atomistic dislocation core energies and calibration of non-singular discrete dislocation dynamics. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 28(1), 015005. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-651X/ab5489.

[Hua et al., 2023] Hua, D., Zhou, Q., Shi, Y., Li, S., Hua, K., Wang, H., Li, S., & Liu, W. (2023). Revealing the deformation mechanisms of <110> symmetric tilt grain boundaries in CoCrNi medium-entropy alloy. *International Journal of Plasticity*, 171, 103832. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641923003169.

[Huang & Dai, 2022] Huang, Y. & Dai, S. (2022). New methods derived from energy minimization problems for solving two dimensional discrete dislocation dynamics. http://arxiv.org/abs/2211.15831.

[Huang & Humphreys, 2012] Huang, Y. & Humphreys, F. (2012). The effect of solutes on grain boundary mobility during recrystallization and grain growth in some single-phase aluminium alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(1), 166–174. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058411009321.

[Hurtado et al., 1995] Hurtado, J., Elliott, B., Shodja, H., Gorelikov, D., Campbell, C., Lippard, H., Isabell, T., & Weertman, J. (1995). Disclination grain boundary model with plastic deformation by dislocations. *Materials Science and Engineering : A*, 190(1-2), 1–7. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092150939409592K.

[Huynh, 2007] Huynh, Q. V. (2007). *Estimation Des Proprietes Poromecaniques Effectives Des Argilites : Apport Des Methodes d'homogeneisation*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752780v1/document.

[Hwu, 2010] Hwu, C. (2010). *Anisotropic Elastic Plates*. Boston, MA : Springer US. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-5915-7.

[Jang et al., 2022] Jang, H.-S., Seol, D., & Lee, B.-J. (2022). A comparative study on grain boundary segregation and solute clustering in Mg-Al-Zn and Mg-Zn-Ca alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162539. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838821039499.

[Jansson & Malerba, 2013] Jansson, V. & Malerba, L. (2013). Simulation of the nanostructure evolution under irradiation in Fe–C alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 443(1-3), 274–285. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513009343.

[Jaswon & El-Damanawi, 1991] Jaswon, M. & El-Damanawi, K. (1991). What is a dislocation ? *Mathematical and Computer Modelling*, 15(3-5), 205–213. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/089571779190066G.

[Jiang, 1998] Jiang, B.-n. (1998). *The Least-Squares Finite Element Method : Theory and Applications in Computational Fluid Dynamics and Electromagnetics*. Scientific Computation. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-03740-9.

[Jiao & Schuh, 2018] Jiao, Z. & Schuh, C. (2018). Nanocrystalline Ag-W alloys lose stability upon solute desegregation from grain boundaries. *Acta Materialia*, 161, 194–206. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645418307183.

[Jones, 1924] Jones, J. (1924). On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738), 463–477. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1924.0082.

[Jun & Korsunsky, 2010] Jun, T.-S. & Korsunsky, A. M. (2010). Evaluation of residual stresses and strains using the Eigenstrain Reconstruction Method. *International Journal of Solids and Structures*, 47(13), 1678–1686. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768310000776.

[Kantidis, 1993] Kantidis, E. (1993). *Rupture Fragile Intergranulaire d'un Acier Faiblement Allié, Approches Globale et Locale*. PhD thesis, Commissariat à l'énergie atomique, Centre d'étude de Saclay. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/25/027/25027624.pdf.

[Kanzaki, 1957] Kanzaki, H. (1957). Point defects in face-centred cubic lattice—I distortion around defects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(1), 24–36. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369757900033.

[Kharouji et al., 2024] Kharouji, H., Dezerald, L., Hirel, P., Carrez, P., Cordier, P., Taupin, V., & Guénolé, J. (2024). Atomistic to continuum mechanics description of crystal defects with dislocation density fields : Application to dislocations and grain boundaries. *International Journal of Plasticity*, 177, 103990. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641924001177.

[Kim et al., 2021] Kim, J., Jacobs, M., Osher, S., & Admal, N. C. (2021). A crystal symmetry-invariant Kobayashi–Warren–Carter grain boundary model and its implementation using a thresholding algorithm. *Computational Materials Science*, 199, 110575. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110575.

[Kim et al., 2015] Kim, K.-H., Jeon, J. B., & Lee, B.-J. (2015). Modified embedded-atom method interatomic potentials for Mg–X (X=Y, Sn, Ca) binary systems. *Calphad*, 48, 27–34. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591614000789.

[King, 1999] King, A. H. (1999). The Geometric and Thermodynamic Properties of Grain Boundary Junctions. *Interface Science*, 7, 251–271. https://link.springer.com/article/10.1023/A:1008769209265.

[Knésl & Kroupa, 1972] Knésl, Z. & Kroupa, F. (1972). Screw dislocation dipole in non-linear continuum. *Czechoslovak Journal of Physics*, 22(3), 189–203. http://link.springer.com/10.1007/BF01703558.

[Koch et al., 2013] Koch, C. C., Scattergood, R. O., Saber, M., & Kotan, H. (2013). High temperature stabilization of nanocrystalline grain size : Thermodynamic versus kinetic strategies. *Journal of Materials Research*, 28(13), 1785–1791. http://link.springer.com/10.1557/jmr.2012.429.

[Kröner, 1958] Kröner, E. (1958). *Kontinuumstheorie Der Versetzungen Und Eigenspannungen*. Collatz L and Loesch F (eds.). Ergebnisse der Angewewandte Mathematik 5, Springer Verlag, Berlin.

[Kröner, 1959] Kröner, E. (1959). Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 4(1), 273–334. http://link.springer.com/10.1007/BF00281393.

[Kröner, 1981] Kröner, E. (1981). Continuum theory of defects. In *Physics of Defects* (pp. 215–315). R. Balian and al. (Eds.), Les Houches, Session 35, North Holland, New York.

[Kröner, 1990] Kröner, E. (1990). Modified Green functions in the theory of heterogeneous and/or anisotropic linearly elastic media. In *Micromechanics and Inhomogeneity : The Toshio Mura 65th Anniversary Volume* (pp. 197–211). Springer.

[Kumar & Eyre, 1980] Kumar, A. & Eyre, B. (1980). Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 370(1743), 431–458. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1980.0043.

[Lambert et al., 2018] Lambert, H., Fekete, A., Kermode, J., & Vita, A. D. (2018). Imeall : A computational framework for the calculation of the atomistic properties of grain boundaries. *Computer Physics Communications*, 232, 256–263. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465518301450.

[Landau et al., 2009] Landau, L. D., Pitaevskij, L. P., Kosevich, A. M., & Lifšic, E. M. (2009). *Theory of Elasticity : Volume 7*. Elsevier, 3rd ed edition.

[Langmuir, 1918] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004.

[Latanision & Opperhauser, 1974] Latanision, R. M. & Opperhauser, H. (1974). The intergranular embrittlement of nickel by hydrogen : The effect of grain boundary segregation. *Metallurgical transactions*, 5(2), 483–492. https://link.springer.com/10.1007/BF02644118.

[Lazar & Po, 2024] Lazar, M. & Po, G. (2024). Non-singular straight dislocations in anisotropic crystals. *Journal of Materials Science : Materials Theory*, 8(1), 5. https://materialstheory.springeropen.com/articles/10.1186/s41313-024-00057-7.

[Lee & Basaran, 2013] Lee, Y. & Basaran, C. (2013). Atomic-Level Shear Stress-Strain Behavior of β-Sn. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 3(4), 04013003. https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29NM.2153-5477.0000066.

[Leibfried & Breuer, 1978] Leibfried, G. & Breuer, N. (1978). *Point Defects in Metals I*, volume 81 of *Springer Tracts in Modern Physics 81*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag. http://link.springer.com/10.1007/BFb0045966.

[Lejček & Hofmann, 2008] Lejček, P. & Hofmann, S. (2008). Thermodynamics of Grain Boundary Segregation and Applications to Anisotropy, Compensation Effect and Prediction. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 33(2), 133–163. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408430801907649.

[Li, 1972] Li, J. (1972). Disclination model of high angle grain boundaries. *Surface Science*, 31, 12–26. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602872902518.

[Liu, 2012] Liu, B. (2012). *Discrete dislocation dynamics simulations of dislocation–low angle grain boundary interactions*. PhD thesis, Rheinisch-Westfalischen Technischen Hochschule, Aachen.

[Liu et al., 2011] Liu, B., Raabe, D., Eisenlohr, P., Roters, F., Arsenlis, A., & Hommes, G. (2011). Dislocation interactions and low-angle grain boundary strengthening. *Acta Materialia*, 59(19), 7125–7134. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645411005532.

[Liu & Adams, 1998] Liu, X.-Y. & Adams, J. (1998). Grain-boundary segregation in Al–10%Mg alloys at hot working temperatures. *Acta Materialia*, 46(10), 3467–3476. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964549800038X.

[Liu et al., 2004] Liu, X.-Y., Ercolessi, F., & Adams, J. B. (2004). Aluminium interatomic potential from density functional theory calculations with improved stacking fault energy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12(4), 665–670. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/12/4/007.

[Love, 1959] Love, A. (1959). A treatise on the mathematical theory of elasticity. *Cambridge university press*. https://hal.science/hal-01307751/file/LoveVol1.pdf.

[Lücke & Detert, 1957] Lücke, K. & Detert, K. (1957). A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Metallurgica*, 5(11), 628–637. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616057901098.

[Ma et al., 2003] Ma, N., Dregia, S., & Wang, Y. (2003). Solute segregation transition and drag force on grain boundaries. *Acta Materialia*, 51(13), 3687–3700. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645403001848.

[Ma & Dudarev, 2021] Ma, P.-W. & Dudarev, S. L. (2021). Elastic dipole tensor of a defect at a finite temperature : Definition and properties. *Physical Review Materials*, 5(7), 073609. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.5.073609.

[MacEwen et al., 1985] MacEwen, S., Coleman, C., Ells, C., & Faber, J. (1985). Dilation of h.c.p. zirconium by interstitial deuterium. *Acta Metallurgica*, 33(5), 753–757. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616085900987.

[Mackain, 2017] Mackain, O. (2017). *Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium*. PhD thesis, Université de Lyon. https://theses.hal.science/tel-01591565v1/file/TH2017MACKAINOLIVIER.pdf.

[MacKerell et al., 1998] MacKerell, A. D., Bashford, D., Bellott, M., Dunbrack, R. L., Evanseck, J. D., Field, M. J., Fischer, S., Gao, J., Guo, H., Ha, S., Joseph-McCarthy, D., Kuchnir, L., Kuczera, K., Lau, F. T. K., Mattos, C., Michnick, S., Ngo, T., Nguyen, D. T., Prodhom, B., Reiher, W. E., Roux, B., Schlenkrich, M., Smith, J. C., Stote, R., Straub, J., Watanabe, M., Wiórkiewicz-Kuczera, J., Yin, D., & Karplus, M. (1998). All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18), 3586–3616. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp973084f.

[Malvern, 1969] Malvern, L. E. (1969). *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*. Prentice-Hall, Inc.

[Maxwell, 1870] Maxwell, J. C. (1870). On Reciprocal Figures, Frames, and Diagrams of Forces. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 26(1), 1–40. https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0080456800026351/type/journal_article.

[McDowell, 2008] McDowell, D. L. (2008). Viscoplasticity of heterogeneous metallic materials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 62(3), 67–123. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X08000430.

[McFadden, 2001] McFadden, G. B. (2001). *On the Gibbs Adsorption Equation and Diffuse Interface Models*. Technical report, NIST - U. S. Department of Commerce. https://doi.org/10.1098/rspa.2001.0908.

[McLean, 1957] McLean, D. (1957). *Grain Boundaries in Metals*, volume Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Clarendon Press.

[McMahon, 1980] McMahon, C. (1980). Solute segregation and intergranular fracture in steels : A status report. *Materials Science and Engineering*, 42, 215–226. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025541680900312.

[Mehl, 1941] Mehl, R. F. (1941). The Structure and Rate of Formation of Pearlite. *Transactions of the American Society for Metals*, 29(4), 813–862. http://link.springer.com/10.1007/s13632-015-0226-0.

[Merkle, 1995] Merkle, KarlL. (1995). High-resolution electron microscopy of grain boundaries. *Interface Science*, 2(4). http://link.springer.com/10.1007/BF00222622.

[Morrison et al., 2019] Morrison, R. L., Fensin, S. J., & Carter, J. L. (2019). Exploration of the sliding behavior of a Σ11 grain boundary with precipitates in Ni–Al system using molecular dynamics. *Materialia*, 7, 100383. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589152919301796.

[Morse, 1929] Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(1), 57–64. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.57.

[Morse & Feshbach, 1953] Morse, P. M. & Feshbach, H. (1953). *Methods of Theoritical Physics*, volume I. New York : McGraw-Hill.

[Mouhib et al., 2024] Mouhib, F., Xie, Z., Atila, A., Guénolé, J., Korte-Kerzel, S., & Al-Samman, T. (2024). Exploring solute behavior and texture selection in magnesium alloys at the atomistic level. *Acta Materialia*, 266, 119677. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645424000302.

[Moulinec & Suquet, 1998] Moulinec, H. & Suquet, P. (1998). A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 157(1-2), 69–94. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045782597002181.

[Mura, 1987] Mura, T. (1987). *Micromechanics of Defects in Solids*, volume 3 of *Mechanics of Elastic and Inelastic Solids*. Dordrecht : Springer Netherlands. http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-3489-4.

[Nakahara & Okinaka, 1988] Nakahara, S. & Okinaka, Y. (1988). The hydrogen effect in copper. *Materials Science and Engineering : A*, 101, 227–230. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092150938890069X.

[Nastran & Kuzman, 2001] Nastran, M. & Kuzman, K. (2001). Some contributions to the problems of cold forming of magnesium alloys. *Journal for Technology of Plasticity*, 26(1). https://ijiemjournal.uns.ac.rs/index.php/atm/article/view/jtp.2001.27.1.2.

[Nazarov et al., 2000a] Nazarov, A., Shenderova, O., & Brenner, D. (2000a). On the disclination-structural unit model of grain boundaries. *Materials Science and Engineering : A*, 281(1-2), 148–155. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509399007273.

[Nazarov et al., 2000b] Nazarov, A. A., Shenderova, O. A., & Brenner, D. W. (2000b). Elastic models of symmetrical <001> and <011> tilt grain boundaries in diamond. *Physical Review*, 61(2). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.928.

[Nazarov et al., 2016] Nazarov, R., Majevadia, J. S., Patel, M., Wenman, M. R., Balint, D. S., Neugebauer, J., & Sutton, A. P. (2016). First-principles calculation of the elastic dipole tensor of a point defect : Application to hydrogen in α -zirconium. *Physical Review B*, 94(24), 241112. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.241112.

[Nenninger & Sansoz, 2023] Nenninger, T. & Sansoz, F. (2023). Local atomic environment analysis of short and long-range solute-solute interactions in a symmetric tilt grain boundary. *Scripta Materialia*, 222, 115045. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646222005401.

[Nenninger & Sansoz, 2025] Nenninger, T. & Sansoz, F. (2025). Solute clustering in polycrystals : Unveiling the interplay of grain boundary junction and long-range solute attraction effects. *Acta Materialia*, 290, 120946. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645425002381.

[Nie et al., 2008] Nie, J., Oh-ishi, K., Gao, X., & Hono, K. (2008). Solute segregation and precipitation in a creep-resistant Mg–Gd–Zn alloy. *Acta Materialia*, 56(20), 6061–6076. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645408005806.

[Nie et al., 2020] Nie, J. F., Shin, K. S., & Zeng, Z. R. (2020). Microstructure, Deformation, and Property of Wrought Magnesium Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51(12), 6045–6109. https://link.springer.com/10.1007/s11661-020-05974-z.

[Niewczas, 2010] Niewczas, M. (2010). Lattice correspondence during twinning in hexagonal close-packed crystals. *Acta Materialia*, 58(17), 5848–5857. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645410004246.

[Nye, 1953] Nye, J. (1953). Some geometrical relations in dislocated crystals. *Acta Metallurgica*, 1(2), 153–162. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616053900546.

[Orowan, 1940] Orowan, E. (1940). Problems of plastic gliding. *Proceedings of the Physical Society*, 52(1), 8–22. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/52/1/303.

[Pan et al., 2018] Pan, Z., Borovikov, V., Mendelev, M. I., & Sansoz, F. (2018). Development of a semi-empirical potential for simulation of Ni solute segregation into grain boundaries in Ag. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 26(7), 075004. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-651X/aadea3.

[Pei et al., 2019] Pei, R., Korte-Kerzel, S., & Al-Samman, T. (2019). Superior microstructure and mechanical properties of a next-generation AZX310 magnesium sheet alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 763, 138112. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509319308986.

[Pei et al., 2023] Pei, R., Xie, Z., Yi, S., Korte-Kerzel, S., Guénolé, J., & Al-Samman, T. (2023). Atomistic insights into the inhomogeneous nature of solute segregation to grain boundaries in magnesium. *Scripta Materialia*, 230, 115432. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646223001562.

[Pei et al., 2022] Pei, R., Zou, Y., Zubair, M., Wei, D., & Al-Samman, T. (2022). Synergistic effect of Y and Ca addition on the texture modification in AZ31B magnesium alloy. *Acta Materialia*, 233, 117990. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645422003718.

[Pérez-Prado & Ruano, 2002] Pérez-Prado, M. & Ruano, O. (2002). Texture evolution during annealing of magnesium AZ31 alloy. *Scripta Materialia*, 46(2), 149–155. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964620101212X.

[Petrazoller et al., 2025] Petrazoller, J., Guénolé, J., Berbenni, S., & Richeton, T. (2025). On the effect of elastic anisotropy and polarizability on solute segregation at low-angle grain boundaries. *Computational Materials Science*, 249, 113642. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025624008632.

[Po et al., 2018] Po, G., Lazar, M., Admal, N. C., & Ghoniem, N. (2018). A non-singular theory of dislocations in anisotropic crystals. *International Journal of Plasticity*, 103, 1–22. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641917304540.

[Polak & Ribiere, 1969] Polak, E. & Ribiere, G. (1969). Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées. *Revue française d'informatique et de recherche opérationnelle. Série rouge*, 3(16), 35–43. http://www.esaim-m2an.org/10.1051/m2an/196903R100351.

[Pond & Vitek, 1977] Pond, R. & Vitek, V. (1977). Periodic grain boundary structures in aluminium I. A combined experimental and theoretical investigation of coincidence grain boundary structure in aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 357(1691), 453–470. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1977.0179.

[Priester, 2006] Priester, L. (2006). *Les joints de grains : de la théorie à l'ingénierie*. Metallurgie matériaux. Les Ulis, France : EDP Sciences.

[Priester, 2011] Priester, L. (2011). *Joints de grains et plasticité cristalline*. Mécanique et ingénierie des matériaux. Paris : Hermès science publications-Lavoisier.

[Priester, 2013] Priester, L. (2013). *Mechanical Stress Order of Grain Boundaries*, volume 172, (pp. 29–47). Springer Netherlands : Dordrecht. https://link.springer.com/10.1007/978-94-007-4969-6_2.

[Qu & Cherkaoui, 2006] Qu, J. & Cherkaoui, M. (2006). *Fundamentals of Micromechanics of Solids*. Wiley, 1 edition. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470117835.

[Quimby et al., 1962] Quimby, R. M., Mote, J. D., & Dorn, J. E. (1962). Yield point phenomena in magnesium-lithium single crystals. *Am. Soc. Metals, Trans. Quart.*, Vol : 55. https://www.osti.gov/biblio/4639555.

[Raabe et al., 2014] Raabe, D., Herbig, M., Sandlöbes, S., Li, Y., Tytko, D., Kuzmina, M., Ponge, D., & Choi, P.-P. (2014). Grain boundary segregation engineering in metallic alloys : A pathway to the design of interfaces. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18(4), 253–261. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028614000394.

[Rae & Smith, 1980] Rae, C. M. F. & Smith, D. A. (1980). On the mechanisms of grain boundary migration. *Philosophical Magazine A*, 41(4), 477–492. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418618008239327.

[Randle, 1996] Randle, V. (1996). *The Role of the Coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering*. Number 659 in Book / The Institute of Materials. London : Institute of Materials.

[Randle, 1998] Randle, V. (1998). Overview No. 127The role of the grain boundary plane in cubic polycrystals. *Acta Materialia*, 46(5), 1459–1480. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645497003388.

[Ranganathan, 1966] Ranganathan, S. (1966). On the geometry of coincidence-site lattices. *Acta Crystallographica*, 21(2), 197–199. https://journals.iucr.org/paper?S0365110X66002615.

[Read, 1953] Read, W. (1953). Dislocations in Crystals. *McGraw-Hill*.

[Read & Shockley, 1950] Read, W. T. & Shockley, W. (1950). Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries. *Physical Review*, 78(3), 275–289. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.275.

[Reed-Hill & Robertson, 1957] Reed-Hill, R. E. & Robertson, W. D. (1957). Deformation of magnesium single crystals by nonbasal slip. *JOM*, 9(4), 496–502. http://link.springer.com/10.1007/BF03397907.

[Reif, 1965] Reif, F. (1965). *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill Series in Fundamentals of Physics. Auckland Hamburg : MacGraw-Hill, international ed., [nachdr.] edition.

[Reuss, 1929] Reuss, A. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49–58. https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104.

[Richeton, 2024] Richeton, T. (2024). Energy variation and stress fields of spherical inclusions with eigenstrain in three-dimensional anisotropic bi-materials. *International Journal of Solids and Structures*, 293, 112748. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768324001057.

[Richeton & Berbenni, 2013] Richeton, T. & Berbenni, S. (2013). Effects of heterogeneous elasticity coupled to plasticity on stresses and lattice rotations in bicrystals : A Field Dislocation Mechanics viewpoint. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 37, 231–247. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0997753812000927.

[Richeton et al., 2020] Richeton, T., Chen, X., & Berbenni, S. (2020). Misorientation dependence of the grain boundary migration rate : Role of elastic anisotropy. *Philosophical Magazine*, 100(19), 2436–2457. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786435.2020.1779368.

[Rodney et al., 2017] Rodney, D., Ventelon, L., Clouet, E., Pizzagalli, L., & Willaime, F. (2017). Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors. *Acta Materialia*, 124, 633–659. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645416307492.

[Roy, 2005] Roy, A. (2005). Finite element approximation of field dislocation mechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(1), 143–170. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509604001097.

[Ruth, 1983] Ruth, R. D. (1983). A Canonical Integration Technique. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 30(4), 2669–2671. http://ieeexplore.ieee.org/document/4332919/.

[Sandlöbes et al., 2017] Sandlöbes, S., Friák, M., Korte-Kerzel, S., Pei, Z., Neugebauer, J., & Raabe, D. (2017). A rare-earth free magnesium alloy with improved intrinsic ductility. *Scientific Reports*, 7(1). https://www.nature.com/articles/s41598-017-10384-0.

[Sandlöbes et al., 2011] Sandlöbes, S., Zaefferer, S., Schestakow, I., Yi, S., & Gonzalez-Martinez, R. (2011). On the role of non-basal deformation mechanisms for the ductility of Mg and Mg–Y alloys. *Acta Materialia*, 59(2), 429–439. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645410005458.

[Santos-Güemes et al., 2024] Santos-Güemes, R., Ortiz, C. J., & Segurado, J. (2024). An FFT based approach to account for elastic interactions in OkMC : Application to dislocation loops in iron. *Journal of Nuclear Materials*, 594, 155020. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311524001235.

[Schober, 1984] Schober, H. (1984). Polarizabilities of point defects in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 126(3), 220–225. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311584900321.

[Schoeck, 1956] Schoeck, G. (1956). Moving Dislocations and Solute Atoms. *Physical Review*, 102(6), 1458–1459. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.1458.

[Sheppard et al., 2008] Sheppard, D., Terrell, R., & Henkelman, G. (2008). Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 128(13), 134106. https://pubs.aip.org/jcp/article/128/13/134106/977389/Optimization-methods-for-finding-minimum-energy.

[Siems, 1968] Siems, R. (1968). Mechanical Interactions of Point Defects. *physica status solidi (b)*, 30(2), 645–658. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.19680300226.

[Stroh, 1958] Stroh, A. (1958). Dislocations and Cracks in Anisotropic Elasticity. *Philosophical Magazine*, 3, 625–646. https://doi.org/10.1080/14786435808565804.

[Stukowski, 2010] Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/18/1/015012.

[Stukowski & Arsenlis, 2012] Stukowski, A. & Arsenlis, A. (2012). On the elastic–plastic decomposition of crystal deformation at the atomic scale. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(3), 035012. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/20/3/035012.

[Subramaniyan & Sun, 2008] Subramaniyan, A. K. & Sun, C. (2008). Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 45(14-15), 4340–4346. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768308001248.

[Suo, 1990] Suo, Z. (1990). Singularities, interfaces and cracks in dissimilar anisotropic media. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 427(1873), 331–358. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1990.0016.

[Sutton & Balluffi, 1996] Sutton, A. & Balluffi, R. W. (1996). *Interfaces in Crystalline Materials*. Number 51 in Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford Oxford New York : Clarendon Press Oxford university press, corr. ed. edition.

[Sutton, 1983] Sutton, A. P. (1983). On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals I. Symmetrical tilt boundaries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 309(1506), 1–36. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.1983.0020.

[Sutton et al., 2015] Sutton, A. P., Banks, E. P., & Warwick, A. R. (2015). The five-dimensional parameter space of grain boundaries. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471(2181), 20150442. https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2015.0442.

[Swinburne & Kermode, 2017] Swinburne, T. D. & Kermode, J. R. (2017). Computing energy barriers for rare events from hybrid quantum/classical simulations through the virtual work principle. *Physical Review B*, 96(14). https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.144102.

[Taupin et al., 2017] Taupin, V., Gbemou, K., Fressengeas, C., & Capolungo, L. (2017). Nonlocal elasticity tensors in dislocation and disclination cores. *Journal of the Mechanics*

and Physics of Solids, 100, 62–84. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509616308547.

[Taylor, 1938] Taylor, G. (1938). Plastic Strain in Metals. *Institute of Metals*, 62, 307–338.

[Tewary et al., 1989] Tewary, V. K., Wagoner, R. H., & Hirth, J. P. (1989). Elastic Green's function for a composite solid with a planar interface. *Journal of Materials Research*, 4(1), 113–123. http://link.springer.com/10.1557/JMR.1989.0113.

[Thompson et al., 2022] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., In T Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465521002836.

[Thompson et al., 2009] Thompson, A. P., Plimpton, S. J., & Mattson, W. (2009). General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15), 154107. https://pubs.aip.org/jcp/article/131/15/154107/316893/General-formulation-of-pressure-and-stress-tensor.

[Thompson, 1960] Thompson, M. W. (1960). The damage and recovery of neutron irradiated tungsten. *Philosophical Magazine*, 5(51), 278–296. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786436008235842.

[Ting, 1992] Ting, T. C. T. (1992). Image singularities of green's functions for anisotropic elastic half-spaces and bimaterials. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 45(1), 119–139. https://academic.oup.com/qjmam/article-lookup/doi/10.1093/qjmam/45.1.119.

[Tochigi et al., 2018] Tochigi, E., Nakamura, A., Shibata, N., & Ikuhara, Y. (2018). Dislocation Structures in Low-Angle Grain Boundaries of α-Al2O3. *Crystals*, 8(3), 133. https://www.mdpi.com/2073-4352/8/3/133.

[Torres-Sánchez et al., 2015] Torres-Sánchez, A., Vanegas, J. M., & Arroyo, M. (2015). Examining the Mechanical Equilibrium of Microscopic Stresses in Molecular Simulations. *Physical Review Letters*, 114(25), 258102. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.258102.

[Tromans, 2011] Tromans, D. (2011). Elastic anisotropy of hcp metal crystals and polycrystals. *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci*, 6(4), 462–483. https://www.researchgate.net/publication/267371648_Elastic_Anisotropy_of_HCP_Metal_Crystals_and_Polycrystals.

[Tschopp, 2007] Tschopp, M. A. (2007). *Atomistic Simulations of Dislocation Nucleation in Single Crystals and Grain Boundaries*. Dissertation. Materials Science and Engineering : Georgia Institute of Technology. https://www.researchgate.net/publication/234441148_Atomistic_simulations_of_dislocation_nucleation_in_single_crystals_and_grain_boundaries.

[Tschopp et al., 2015] Tschopp, M. A., Coleman, S. P., & McDowell, D. L. (2015). Symmetric and asymmetric tilt grain boundary structure and energy in Cu and Al (and transferability to other fcc metals). *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 4(1), 176–189. https://link.springer.com/10.1186/s40192-015-0040-1.

[Tschopp et al., 2008] Tschopp, M. A., Spearot, D. E., & McDowell, D. L. (2008). Influence of Grain Boundary Structure on Dislocation Nucleation in FCC Metals. In *Dislocations in Solids*, volume 14 (pp. 43–139). Elsevier. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572485907000022.

[Tucker, 1969] Tucker, M. O. (1969). Plane boundaries and straight dislocations in elastically anisotropic materials. *Philosophical Magazine*, 19(162), 1141–1159. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786436908228640.

[Upadhyay et al., 2013] Upadhyay, M. V., Capolungo, L., Taupin, V., & Fressengeas, C. (2013). Elastic constitutive laws for incompatible crystalline media : The contributions of dislocations, disclinations and G-disclinations. *Philosophical Magazine*, 93(7), 794–832. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786435.2012.733829.

[Utt et al., 2020] Utt, D., Stukowski, A., & Albe, K. (2020). Grain boundary structure and mobility in high-entropy alloys : A comparative molecular dynamics study on a Σ11 symmetrical tilt grain boundary in face-centered cubic CuNiCoFe. *Acta Materialia*, 186, 11–19. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645419308705.

[van Dommelen, 2004] van Dommelen, L. (2004). Physical Interpretation of the Virial Stress. *Non publié*. https://web1.eng.famu.fsu.edu/~dommelen/papers/virial/index.pdf.

[Varvenne & Clouet, 2017] Varvenne, C. & Clouet, E. (2017). Elastic dipoles of point defects from atomistic simulations. *Physical Review B*, 96(22), 224103. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.224103.

[Vattré, 2023] Vattré, A. (2023). HDR : Interfaces in crystalline materials. https://arxiv.org/abs/2307.14569.

[Vattré et al., 2016] Vattré, A., Jourdan, T., Ding, H., Marinica, M.-C., & Demkowicz, M. J. (2016). Non-random walk diffusion enhances the sink strength of semicoherent interfaces. *Nature Communications*, 7(1), 10424. https://www.nature.com/articles/ncomms10424.

[Vaugeois, 2018] Vaugeois, A. (2018). *Modélisation de l'influence de La Structure Des Joints de Grains Sur Les Phénomènes de Ségrégation.* PhD thesis, Normandie Université. https://theses.hal.science/tel-01817017/.

[Vitek et al., 1983] Vitek, V., Sutton, A., Gui Jin Wang, & Schwartz, D. (1983). On the multiplicity of structures and grain boundaries. *Scripta Metallurgica*, 17(2), 183–189. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0036974883900960.

[Voigt, 1928] Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig-Teubner.

[Volterra, 1907] Volterra, V. (1907). Sur l'équilibre des corps élastiques multiplement connexes. *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 24, 401–517. http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1907_3_24__401_0.

[Wagih et al., 2024] Wagih, M., Naunheim, Y., Lei, T., & Schuh, C. A. (2024). Grain boundary segregation predicted by quantum-accurate segregation spectra but not by classical models. *Acta Materialia*, 266, 119674. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645424000272.

[Wagih & Schuh, 2019] Wagih, M. & Schuh, C. A. (2019). Spectrum of grain boundary segregation energies in a polycrystal. *Acta Materialia*, 181, 228–237. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964541930624X.

[Wagih & Schuh, 2023] Wagih, M. & Schuh, C. A. (2023). The spectrum of interstitial solute energies in polycrystals. *Scripta Materialia*, 235, 115631. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646223003548.

[Wagner & Chalmers, 1960] Wagner, R. S. & Chalmers, B. (1960). Grain Boundaries in Germanium. *Journal of Applied Physics*, 31(3), 581–587. https://pubs.aip.org/jap/article/31/3/581/162863/Grain-Boundaries-in-Germanium.

[Walpole, 1981] Walpole, L. (1981). Elastic Behavior of Composite Materials : Theoretical Foundations. In *Advances in Applied Mechanics*, volume 21 (pp. 169–242). Elsevier. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065215608703326.

[Wang & Saxena, 2001] Wang, Z. & Saxena, S. (2001). Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase (TiO 2). *Solid State Communications*, 118(2), 75–78. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109801000461.

[Warrington, 1975] Warrington, D. H. (1975). The coincidence site lattice (CSL) and grain boundary (DSC) dislocations for the hexagonal lattice. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C4), C4–87–C4–95. http://www.edpsciences.org/10.1051/jphyscol:1975410.

[Wazne et al., 2025] Wazne, A., Petrazoller, J., Guénolé, J., Richeton, T., & Berbenni, S. (2025). FFT-based disclination mechanics for high angle grain boundaries and comparisons with atomistic simulations. *Mechanics Research Communications*, (pp. 104529). https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0093641325001624.

[Weber & Meissner, 1957] Weber, H. C. & Meissner, H. P. (1957). *Thermodynamics for Chemical Engineer*. New-York : John Wiley & Sons, 2nd edition edition.

[Weinberger & Tucker, 2016] Weinberger, C. R. & Tucker, G. J., Eds. (2016). *Multiscale Materials Modeling for Nanomechanics*, volume 245 of *Springer Series in Materials Science*. Cham : Springer International Publishing. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-33480-6.

[White & Coghlan, 1977] White, C. L. & Coghlan, W. A. (1977). The spectrum of binding energies approach to grain boundary segregation. *Metallurgical Transactions A*, 8(9), 1403–1412. https://link.springer.com/10.1007/BF02642853.

[White & Stein, 1978] White, C. L. & Stein, D. F. (1978). Sulfur segregation to grain boundaries in Ni3Al and Ni3(AI,Ti) alloys. *Metallurgical Transactions A*, 9(1), 13–22. https://link.springer.com/10.1007/BF02647165.

[Williams et al., 2006] Williams, P. L., Mishin, Y., & Hamilton, J. C. (2006). An embedded-atom potential for the Cu–Ag system. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(5), 817–833. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/14/5/002.

[Wróbel et al., 2021] Wróbel, J. S., Zemła, M. R., Nguyen-Manh, D., Olsson, P., Messina, L., Domain, C., Wejrzanowski, T., & Dudarev, S. L. (2021). Elastic dipole tensors and relaxation volumes of point defects in concentrated random magnetic Fe-Cr alloys. *Computational Materials Science*, 194, 110435. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025621001609.

[Wu, 1998] Wu, KC. (1998). Generalization of the Stroh Formalism to 3-Dimensional Anisotropic Elasticity. *Journal of Elasticity*, 51(213-225). https://doi.org/10.1023/A:1007523219357.

[Wu & Curtin, 2015] Wu, Z. & Curtin, W. A. (2015). The origins of high hardening and low ductility in magnesium. *Nature*, 526(7571), 62–67. https://www.nature.com/articles/nature15364.

[Xie et al., 2025] Xie, Z., Atila, A., Guénolé, J., Korte-Kerzel, S., Al-Samman, T., & Kerzel, U. (2025). Predicting grain boundary segregation in magnesium alloys : An atomistically informed machine learning approach. *Journal of Magnesium and Alloys*, 13(6), 2636–2650. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213956725001124.

[Yang et al., 2025] Yang, J., Sun, Y., & Xu, B. (2025). Impact of point defects on the thermal conductivity of GaN studied using machine-learned potentials. *Physical Review B*, 111(10), 104112. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.111.104112.

[Yoo, 1981] Yoo, M. H. (1981). Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals. *Metallurgical Transactions A*, 12(3), 409–418. https://link.springer.com/10.1007/BF02648537.

[Yoo & Lee, 1991] Yoo, M. H. & Lee, J. K. (1991). Deformation twinning in h.c.p. metals and alloys. *Philosophical Magazine A*, 63(5), 987–1000. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619108213931.

[Zhang et al., 2018] Zhang, C., Acharya, A., & Puri, S. (2018). Finite element approximation of the fields of bulk and interfacial line defects. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 114, 258–302. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509617308281.

[Zhang et al., 2016a] Zhang, L., Lu, C., & Tieu, K. (2016a). A review on atomistic simulation of grain boundary behaviors in face-centered cubic metals. *Computational Materials Science*, 118, 180–191. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025616301197.

[Zhang et al., 2016b] Zhang, Y., Liu, J., Chu, H., & Wang, J. (2016b). Elastic fields of a core-spreading dislocation in anisotropic bimaterials. *International Journal of Plasticity*, 81, 231–248. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641916000176.

[Zhou, 2002] Zhou, M. (2002). The Virial Stress Is Not a Measure of Mechanical Stress. *MRS Proceedings*, 731, W2.6. http://link.springer.com/10.1557/PROC-731-W2.6.

[Zhou, 2003] Zhou, M. (2003). A new look at the atomic level virial stress : On continuum-molecular system equivalence. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 459(2037), 2347–2392. https://doi.org/10.1098/rspa.2003.1127.

[Zhou et al., 2021] Zhou, X., Reimuth, C., Stein, P., & Xu, B.-X. (2021). Driving forces on dislocations : Finite element analysis in the context of the non-singular dislocation theory. *Archive of Applied Mechanics*, 91(11), 4499–4516. https://link.springer.com/10.1007/s00419-021-02017-w.

[Ziegenhain et al., 2009] Ziegenhain, G., Hartmaier, A., & Urbassek, H. M. (2009). Pair vs many-body potentials : Influence on elastic and plastic behavior in nanoindentation of fcc metals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 57(9), 1514–1526. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509609000866.

[Zisman & Ermakova, 2022] Zisman, A. & Ermakova, N. (2022). Elastically non-linear discrete model for core of edge dislocation. *International Journal of Engineering Science*, 174, 103670. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002072252200043X.