

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux - CIRIMAT

MÉMOIRE DE MASTER

Optimisation des joints de grains dans le titane

Filière : Physique

Spécialité : Nanophysique

Présenté par :

Messad Kenza

Stage encadré par M. D. Connétable (Chercheur CNRS, CIRIMAT Toulouse, France)

Co-encadrant : H. Zenia (Maître de Conférences A, UMMTO, Algérie)

Soutenu publiquement le : 14/07/2024, devant le jury d'examen composé de :

Hamidi. M Maître de Conférences A U.M.M.T.O. Président

Lounis . A Maître de Conférences A U.M.M.T.O. Examineur

Saad .F Maître de Conférences B U.M.M.T.O. Examineur

Remerciements

Ce travail de stage de master a été réalisé en collaboration entre le laboratoire LPCQ de Tizi-Ouzou, Algérie, et le laboratoire CIRIMAT de Toulouse, France. Je tiens à remercier M. Christophe Laurent et Mme Dominique Poquillon de m'avoir accueilli au sein du laboratoire CIRIMAT.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce stage et de ce rapport.

En premier lieu, je remercie sincèrement mon encadrant de stage, M. D. Connétable, pour son encadrement, ses conseils avisés et son soutien tout au long de cette expérience. Son expertise et sa disponibilité ont été d'une grande aide pour mener à bien ce projet.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers mon co-encadrant, M. H. Zenia, pour son accompagnement constant, sa patience et ses précieux conseils, qui ont été déterminants pour la réussite de ce stage.

Un grand merci à mon professeur, M. H. Megchiche, pour sa contribution et son soutien tout au long de ce parcours.

Merci à Monsieur M. Hamidi d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à Madame A. Lounis et Madame F. Saad d'examiner ce travail. Merci pour votre disponibilité.

Je suis infiniment reconnaissante envers mes parents pour leur encouragement inébranlable et leur soutien moral. Leur confiance en moi a été une source de motivation constante. Un grand merci à mes chers frères, Younes et Lounes, ainsi qu'à toute ma famille pour leur soutien indéfectible. Mes remerciements vont aussi à tous mes professeurs, en particulier à Madame Saad, pour son enseignement et son soutien tout au long de mon parcours académique.

Je n'oublie pas de remercier mes amis proches, Makikilia, Sarah et Cylia, pour leur amitié et leur soutien. Leur présence a été essentielle tout au long de ce parcours. Mes camarades de promotion, et plus particulièrement R. Saleme, méritent également mes remerciements pour les bons et les mauvais moments partagés durant ce stage de master. Leur camaraderie et leur soutien ont rendu cette période plus enrichissante.

Enfin, je remercie tous les doctorants de CIRIMAT, particulièrement K. Gautier, Y. Hajji et A. Dubernad, ainsi que tous les doctorants du laboratoire LPCQ pour leur aide précieuse et leurs conseils avisés.

À tous, je vous adresse mes plus sincères remerciements.

CIRIMAT

Le Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) est une unité mixte de recherche associée au CNRS et créé en 1999.

Il est la résultante d'un regroupement de trois laboratoires universitaires du pôle toulousain : les laboratoires de "Chimie des Matériaux Inorganiques et Energétiques" et de "Physique des polymères" appartenant à l'Université de Paul Sabatier (UPS) et le laboratoire "Interfaces et Matériaux" de l'institut National Polytechnique de Toulouse (INPT). Le centre de CALcul en MIDi-Pyrénées (CALMIP) est l'un des plus grand méso-centres de calcul interuniversitaires de France.

Créé en 1994, il est devenu une Unité Mixte de Service du CNRS en 2014.

Table des matières

Table des matières	iv
Table des figures	vi
Liste des tableaux	vii
Introduction	1
1 Méthodes de calcul utilisées	3
1.1 Principes	3
1.2 La méthode Hartree-Fock	5
1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1.3.1 Équations de Kohn-Sham	6
1.3.2 Approximation locale de la densité (LDA)	6
1.3.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)	7
1.4 Codes de calcul utilisés dans ce stage	7
1.4.1 Description rapide du code VASP	7
1.4.2 LAMMPS	8
1.4.3 Outil de manipulation de données atomiques : <i>Atomsk</i>	8
2 État de l'ART	9
2.1 Description et étude des joints de grains	9
2.2 Description des cinq degrés de liberté du joint de grains	10
2.3 Formation d'un joint de grains	11
2.3.1 Le titane et ses phases	12
3 Optimisation des paramètres DFT	15
3.1 Optimisation de la grille en points \mathbf{k}	15
3.2 Optimisation de l'énergie de coupure	16
3.3 Paramètre de maille	17
4 Joints de grains de titane	18
4.1 Méthodologie	18
4.1.1 Résultats des simulations	21
4.1.2 Analyse géométrique de joints de grains	24
4.2 Optimisation du joint de grain en DFT et ségrégation	27
5 Conclusion et perspectives	29
5.1 Conclusion	29
5.2 Perspectives	29

A	Optimisation des calculs DFT pour le chrome et l'oxygène	34
A.1	Le chrome	34
A.1.1	Optimisation des paramètres de maille pour la structure Cr (bcc)	34
A.1.2	Choix de la grille en points- k et énergie de coupure	35
A.1.3	Optimisation de l'énergie de coupure et de la grille en points- k pour la molécule d'oxygène	35

Table des figures

2.1	Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de deux aciers IF présentant deux tailles de grains différentes : (a) acier IF 1 et (b) acier IF 2. (Les images présentées dans cette section ont été extraites d'un article scientifique N. Nicaise <i>et al.</i>)	9
2.2	Image représentant un joint de grains entre deux cristaux : Cette image a été extraite de l'article de R.E. Hook, <i>et al.</i>	10
2.3	Joint de grains de flexion (à gauche), homogène (au milieu) et de torsion (à droite) avec le plan du joint de grains représenté en jaune	11
2.4	Étapes de construction d'un joint de grains de flexion symétrique.	12
2.5	Diagramme de phase (T,p) du titane	13
2.6	Représentation schématique des mailles élémentaires du titane pur, α et β . Les paramètres de maille, les plans et directions les plus denses, et la température de transus β sont précisés	13
3.1	Évolution de l'énergie totale de la maille de Ti-hcp en fonction du nombre de points \mathbf{k} , pour une énergie de coupure de 600 eV. À gauche, en optimisant la grille suivant les directions k_x et k_y , à droite, en ayant fixé $k_x = k_y = 13$, et en faisant varier k_z	16
3.2	Tracé de l'énergie totale de Ti (hcp, 2 atomes/boite) en fonction de l'énergie de coupure, <i>ENCUT</i> , pour une grille en points \mathbf{k} de $13 \times 13 \times 9$	16
3.3	À gauche : évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a , pour une valeur de $c = 4,64 \text{ \AA}$, à droite évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille c , pour une valeur de $a = 2,94 \text{ \AA}$	17
3.4	Évolution de la pression du système Ti-hcp en fonction de paramètre de maille a pour une grille en points \mathbf{k} de $13 \times 13 \times 9$	17
4.1	Représentation schématique du processus de fabrication du joint de grains.	19
4.2	Représentation schématique d'un grain de Ti : vue du titane suivant l'axe y (axe de rotation), correspondant à la direction $[1\bar{1}00]$. Les lignes pointillées correspondent aux différents plans de coupe, eux-mêmes associés à un angle (propre au Ti), tandis que les flèches illustrent la périodicité. Les couleurs correspondent aux atomes dans le même plan suivant l'axe y . La maille hexagonale est représentée avec les lignes noires.	19
4.3	Illustration d'un joint de grains avec les atomes aux extrémités représentant les atomes partiellement figés et les atomes en gris et bleu représentant les atomes pris en compte pour le calcul de l'énergie du joint de grains (dans le cas d'une simulation avec LAMMPS).	20

4.4	Comparaison de l'énergie d'excès (par unité de surface) de joint de grains du Ti-hcp dans la direction $[1\bar{1}00]$ entre ce travail et celui de de C. Ni <i>et al.</i> . Le potentiel utilisé est celui de G.J. Ackland pour le titane	21
4.5	Évolution de l'énergie d'excès de joint de grains pour des joints de grains symétrique avec un axe de rotation dans la direction $[1\bar{1}00]$ et la comparaison de cette énergie entre les deux potentiels interatomiques.	22
4.6	Évolution de l'énergie d'excès de joint de grains pour des joints de grains symétrique avec un axe de rotation dans la direction $[0001]$	22
4.7	Évolution de l'énergie d'excès de joint de grains pour des joints de grains symétrique avec un axe de rotation dans la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$	22
4.8	Comparaison de l'énergie de joint de grains dans les directions $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$ en utilisant le potentiel inter-atomique de type EAM.	23
4.9	Représentation des configurations relaxées de deux angles pour la direction $[0001]$ en vue de dessus. L'échelle des couleurs indique l'énergie des atomes à gauche, et l'échelle de coordinence à droite. Nous remarquerons que les atomes dans le joint de grains ont une énergie plus importante que dans le grain.	25
4.10	Représentation des configurations relaxées de trois angles pour la direction $[1\bar{1}00]$	26
4.11	Représentation schématique du joint de grains d'angle $65,25^\circ$ pour la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$. En haut le joint de grains obtenus avec LAMMPS, en bas le joint de grains utilisé en DFT.	27
A.1	Évolution de l'énergie de Cr (bcc) en fonction de paramètre de maille a	34
A.2	Évolution de la pression du système Cr (bcc) en fonction de paramètre de maille a	34
A.3	Énergie de Cr en fonction de l'énergie de coupure ENCUT, le nombre des points \mathbf{k} est fixé à $20 \times 20 \times 20$	35
A.4	Énergie de Cr en fonction du nombre de points- \mathbf{k} , pour une énergie de cut-off de 500 eV.	35
A.5	Énergie de O_2 en fonction de l'énergie de coupure ENCUT, Le nombre des points \mathbf{k} est fixé à $1 \times 1 \times 1$	36
A.6	L'image zoomée représente l'énergie de O_2 en fonction de l'énergie de coupure ENCUT. Le nombre de points \mathbf{k} est fixé à $1 \times 1 \times 1$	36

Liste des tableaux

- 2.1 Les neufs degrés de liberté d'un joint de grains (ce tableau est extrait du livre "Les Joints de Grains de la Théorie à l'Ingénierie" de L. Priester). . 11
- 2.2 Positions de Wyckoff et groupes d'espace pour le système cristallin du titane. 14

Résumé

Le titane est largement utilisé dans de nombreuses industries en raison de sa légèreté, de sa résistance mécanique et de sa remarquable résistance à la corrosion. Néanmoins, ces propriétés peuvent être compromises par la présence d'hydrogène, en particulier au niveau des joints de grains.

L'objectif de ce stage était de construire différents joints de grains de titane hexagonal compact, et d'étudier sur l'un d'entre eux la ségrégation de l'hydrogène au moyen de simulations atomistiques ab initio. La caractérisation des joints de grains dans le titane s'est focalisée sur les joints de grains de flexion symétriques, en examinant diverses orientations et angles de rotation.

Notre travail s'est concentré sur l'étude des différents types de joints de grains obtenus suivant trois directions choisies : $[\bar{1}\bar{1}00]$, et $[\bar{1}\bar{1}20]$, chacun possédant des caractéristiques distinctes selon l'angle d'orientation.

Ces caractéristiques influencent les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion du titane, surtout en présence d'hydrogène. Nous avons pu ainsi construire une base de données structurales de ces joints de grains à l'aide de potentiels empiriques (simulations avec LAMMPS), et nous avons pu sélectionner l'un d'entre eux pour commencer les tests en ab initio.

Mots clés : *Titane, joints de grains, ségrégation, LAMMPS, VASP.*

Abstract

Titanium is widely used in many industries due to its light weight, mechanical strength, and remarkable corrosion resistance. However, these properties can be compromised by the presence of hydrogen, particularly at grain boundaries.

The objective of this internship was to construct different grain boundaries of hexagonal close-packed titanium and to study hydrogen segregation on one of them using ab initio atomistic simulations. The characterization of grain boundaries in titanium focused on symmetric tilt grain boundaries, examining various orientations and rotation angles.

Our work concentrated on studying the different types of grain boundaries obtained along three chosen directions : $[0001]$, $[1\bar{1}00]$, and $[\bar{1}\bar{1}20]$, each possessing distinct characteristics depending on the orientation angle.

These characteristics influence the mechanical properties and corrosion resistance of titanium, especially in the presence of hydrogen. We were thus able to construct a structural database of these grain boundaries using empirical potentials (simulations with LAMMPS), and we selected one of them to begin ab initio testing.

Keywords : *Titanium, grain boundaries, segregation, LAMMPS, VASP.*

Introduction

Des études récentes [1, 2] fournissent des descriptions détaillées des technologies et des applications associées au titane. Au cours des 20 dernières années, les méthodes de production du titane et de ses alliages ont évolué plus rapidement que presque tous les autres matériaux structurels dans l'histoire de la métallurgie. Le titane pur, ou alliés, avec une structure nanocristalline ou polycristalline, est un matériau prometteur pour de nombreuses applications, comme la fabrication d'implants dentaires humains [3, 4]. En plus de son excellente biocompatibilité et de ses propriétés mécaniques remarquables, le titane possède une stabilité thermique assez large. Cependant, les mécanismes spécifiques de stabilisation des interfaces sont encore peu clairs. Le titane est également utilisé dans un large éventail d'applications, notamment la catalyse, l'industrie aérospatiale ou encore l'industrie nucléaire. L'utilisation d'éléments d'alliage permet ainsi d'utiliser le titane de manière très variée. Cependant, certains mécanismes de précipitation et de croissance des grains ne sont actuellement pas compris, et la présence d'espèces interstitielles peut entraîner des changements dans le comportement des interfaces. Ce stage s'inscrit dans la compréhension de l'interaction, la ségrégation et la diffusion d'interstitiels aux joints de grains de titane.

Le titane est un matériau populaire pour des applications dans l'aérospatiale, la biomédecine et une variété d'autres industries en raison de sa résistance à la corrosion et de son excellent rapport résistance/poids. Les structures cristallines hexagonales compactes et cubiques centrées du titane, connues sous les noms de α -Ti et β -Ti (au-dessus de 1156 K) respectivement, déterminent les principales structures présentes dans les différents alliages de titane. Parmi elles, le titane commercialement pur α -Ti et les alliages classiques $\alpha+\beta$, comme par exemple l'alliage Ti-6Al-4V (qui est couramment utilisé dans de nombreuses applications médicales et aéronautiques), où la phase α est prédominante, couvrent jusqu'à 80 % de l'utilisation du titane métallique [5]. Dans ces alliages, la microstructure est constituée de grains micrométriques à centimétriques. La proportion de joints de grains est donc très élevée dans ces systèmes. Les joints de grains sont des interfaces cruciales dans les matériaux polycristallins et peuvent constituer des points faibles où des fractures (rupture ou amorçage de fissures) peuvent se développer et se propager. Ils jouent un rôle décisif dans les propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matériaux. L'étude approfondie des joints de grains du titane est essentielle pour comprendre comment ces interfaces influencent la durabilité et la performance des matériaux. Notre travail au cours de ce stage aura été d'initier la construction de ces joints de grains. Nous avons choisi d'étudier trois directions : la direction de rotation selon l'axe $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$. La construction et l'optimisation de ces joints de grains ont été effectuées en utilisant *LAMMPS*, en se basant sur des potentiels inter-atomiques.

D'un autre côté, l'une des avancées les plus significatives dans la compréhension des matériaux à l'échelle atomique est survenue avec le développement de la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT) dans les années 1960. La DFT repose sur le principe fondamental selon lequel les propriétés d'un système peuvent être déterminées par la distribution électronique, réduisant ainsi la complexité des calculs quantiques tout en offrant des prédictions précises sur les structures cristallines, les énergies de liaison et les comportements électroniques des matériaux. Dans le contexte du Ti-hcp, l'application de la DFT offre une opportunité unique d'explorer les mécanismes atomiques sous-tendant la ségrégation d'impuretés telles que l'hydrogène et le carbone aux interfaces de grains, y compris les joints de grains. En comprenant mieux comment les impuretés interagissent avec le titane, nous pourrions non seulement améliorer notre compréhension fondamentale de ce matériau, mais également ouvrir la voie à des avancées significatives dans la conception de nouveaux matériaux et dans le développement de technologies innovantes. Dans cette étude, nous envisageons d'utiliser les fonctionnelles d'échange-corrélation *PBE* pour une meilleure compréhension (quantitative et qualitative) des phénomènes observés.

Ce mémoire comporte trois parties principales : une partie théorique qui met en place le cadre de nos simulations et qui définit les principes de base utilisés par les outils de calcul, une partie simulation qui présentera les résultats obtenus et leur discussion, et enfin une dernière partie pour les conclusions et les perspectives.

Structure du manuscrit

- Chapitre 1 : Présentation théorique et méthodologies.

Ce chapitre est dédié à la présentation de la partie théorique et des approches utilisées pour l'étude systématique d'un grand nombre de joints de grains symétriques de flexion. En fin de chapitre, une description rapide des codes utilisés tout au long de ce travail sera fournie.

- Chapitre 2 : État de l'art.

Le second chapitre, l'état de l'art, est très bibliographique et plus général. Il est divisé en deux sections. La première section présente une description des joints de grains et de leur construction, tandis que la seconde section offre une description du titane et de ses propriétés importantes.

- Chapitre 3 : Optimisation des paramètres DFT.

Ce troisième chapitre est consacré à l'optimisation des paramètres DFT, notamment les K-points, les paramètres de maille et l'énergie de coupure.

- Chapitre 4 : Construction et analyse des joints de grains.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

1. La première partie détaille la démarche de construction des joints de grains de titane en utilisant le code LAMMPS.
2. La deuxième partie présente les résultats obtenus par les simulations.
3. La troisième partie analyse quelques résultats spécifiques.

- Chapitre 5 : Conclusion et perspectives.

Le dernier chapitre propose une conclusion générale du travail et les perspectives futures.

Chapitre 1

Méthodes de calcul utilisées

Pour étudier le comportement à l'échelle atomique, nous avons dans ce stage utilisé en autres deux approches : les potentiels empiriques (*LAMMPS* [6]) avec des potentiels déjà optimisés, et un code basé sur les principes de bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (calculs *VASP* [7]). Le principe de ces calculs repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Les approches de champs de forces, nous ont permis d'étudier de manière systématique un grand nombre de joints de grains symétriques, de flexion, et de proposer de nombreuses structures d'énergie minimale, et d'en choisir un joint de grains ayant une énergie minimale. Les approches DFT, ou calculs *ab initio*, nous ont ensuite permis de commencer la ségrégation de l'hydrogène.

Dans le cadre de ce chapitre, nous aborderons les principes fondamentaux de ces méthodes ainsi que leur domaine de validité et leurs applications dans le domaine des sciences des matériaux.

1.1 Principes

En mécanique quantique, le système est composé de plusieurs noyaux (N) et de plusieurs électrons (N) en interaction. Il est alors décrit par un Hamiltonien, \hat{H}_T :

$$\hat{H}_T = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2(R_i)}{2M_i} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2(r_i)}{2m_e} - \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1.1)$$

L'hamiltonien non relativiste comprend les termes suivants :

1. $T_n = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2(R_i)}{2M_i}$: L'énergie cinétique des noyaux correspond à l'énergie associée au mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus massifs que les électrons, mais leur contribution à l'énergie cinétique est toujours significative.
2. $T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2(r_i)}{2m_e}$: L'énergie cinétique des électrons, notée T_e , correspond à l'énergie due au mouvement des électrons dans une molécule. En mécanique quantique, elle est décrite par un opérateur différentiel agissant sur les fonctions d'onde des électrons.
3. $V_{e-n} = - \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}$: Ce terme représente l'attraction coulombienne entre les électrons (r_j) et les noyaux (R_i).

4. $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction électron-électron représente la répulsion électrostatique entre les paires d'électrons dans un système. Chaque paire d'électrons i et j contribue à cette énergie en fonction de la distance qui les sépare.
5. $V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau représente la répulsion électrostatique entre les noyaux des atomes dans une molécule. Chaque paire de noyaux i et j contribue à cette énergie en fonction de la distance qui les sépare.

où m_e et M_i sont les masses des électrons et des noyaux i , respectivement, et Z_i les numéros atomiques (charges) des noyaux i .

- $\Delta(r_i)$ et $\Delta(R_j)$ sont les opérateurs Laplacien agissant sur la position de l'électron i et du noyau j ,
- R_i sont les positions des noyaux i .

La fonction d'onde totale $\Psi_T(R_i, r_\alpha)$ dépend des positions de tous les électrons et de tous les noyaux. Elle vérifie à l'état stationnaire l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_T \Psi_T(R_i, r_\alpha) = E_T \Psi_T(R_i, r_\alpha) \quad (1.2)$$

Il s'agit d'un problème à N corps qui n'a pas de solution analytique au-delà de deux corps. Comme première approximation connue sous le nom d'*approximation de Born Oppenheimer*, ou approximation *adiabatique*, qui permet de réduire la complexité du problème, elle consiste à décomposer la fonction d'onde Ψ_T en un produit de deux fonctions :

$$\Psi_T(R_i, r_\alpha) = \chi(R_i) \Psi_T(R_i, r_\alpha) \quad (1.3)$$

L'hamiltonien total \hat{H}_T peut se décomposer en deux parties :

1. Hamiltonien effectif \hat{H}_{ions} correspondant uniquement aux ions :

$$\hat{H}_{\text{ions}} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2(R_i)}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1.4)$$

2. Hamiltonien $\hat{H}_{\text{électrons}}$ correspondant principalement aux électrons (mais faisant intervenir les ions) :

$$\hat{H}_{\text{électrons}} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2(r_i)}{2m_e} - \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

À cause des mouvements corrélés des électrons, l'approximation *adiabatique* n'est pas suffisante pour pouvoir résoudre les équations. Cette corrélation a une double origine : "classique" à cause de la répulsion coulombienne et "quantique" à cause du principe de Pauli. Le résultat de cette approximation est toujours un système complexe, composé de plusieurs électrons qui se déplacent de manière interdépendante.

Il existe deux méthodes essentielles qui permettent de passer d'un problème multi-électronique à n électrons à un ensemble de N hamiltoniens effectifs à un seul électron. Ci-dessous, nous présentons brièvement ces deux principales approches utilisées pour résoudre le problème quantique, tout en gardant à l'esprit qu'il existe également d'autres méthodes.

1.2 La méthode Hartree-Fock

Le principe de cette méthode consiste à écrire la fonction d'onde de tous les électrons comme un déterminant de Slater construit à partir de fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i , ce qui permet de rendre compte du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire qu'elle prend en compte l'énergie d'échange.

$$\psi(\mathbf{r} = r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

Mais cette méthode, bien que assez lourde, ne prend pas en compte certaines corrélations de nature coulombienne et ne permet d'obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses origines dans le modèle développé par L. Thomas et E. Fermi à la fin des années 1920 [8]. En raison des corrélations entre les électrons, la fonction d'onde de l'état fondamental du système dépend de façon plus complexe des coordonnées électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité ("Density Functional Theory") permet de traiter le système comme s'il était constitué d'électrons soumis à un champ moyen généré par les autres électrons. La DFT est la méthode de calcul des propriétés physiques la plus utilisée, car elle permet de traiter la corrélation dans des systèmes comprenant un nombre important d'électrons.

Son objectif principal est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) par la densité électronique $\rho(r)$ en tant que quantité de base pour les calculs.

La DFT repose sur les deux constats suivants (théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn [9]) :

- L'énergie E de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction placé dans un potentiel extérieur V_{ext} est considérée comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ , $E[\rho]$.
- L'énergie du système peut se représenter comme suit :

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[\rho] \quad (1.7)$$

- l'énergie minimale de E correspond à l'énergie de l'état fondamental du système.

Le terme $F[\rho]$ (fonctionnelle universelle qui est une fonction de la densité électronique) contient en particulier à la fois l'énergie cinétique et l'énergie due à l'interaction coulombienne entre les particules, ainsi qu'une contribution inconnue. On peut ainsi réécrire cette fonctionnelle F en trois termes : le terme cinétique $T[\rho]$, (qui est connu) le terme d'énergie coulombienne $E_H[\rho]$ (qui est aussi connu), et un terme d'échange et de corrélation, $E_{xc}[\rho]$ (qui est inconnu) :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (1.8)$$

La complexité réside toujours dans la détermination du terme d'échange et de corrélation E_{xc} . Le calcul de cette énergie repose sur un certain nombre d'approximations que nous allons détailler maintenant.

1.3.1 Équations de Kohn-Sham

Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, la fonctionnelle $F[\rho]$ demeure incalculable directement en raison de la complexité du système à N électrons. Le dernier problème laissé par les théorèmes de Hohenberg-Kohn fut résolu une année après la publication de leurs travaux par Lu Jeu Sham et Walter Kohn en 1964 [10]. La résolution de $F[\rho]$ a été rendue possible en transformant le problème des N électrons interagissant entre eux en un problème impliquant N particules fictives indépendantes, chacune ayant la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et évoluant dans un potentiel effectif v_{eff} .

Ainsi, l'équation équivalente à l'équation de Schrödinger est reformulée en N équations mono-électroniques, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham [11] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

où $\psi_i(\mathbf{r})$ sont les fonctions (d'onde) des orbitales de Kohn-Sham, ϵ_i les énergies des orbitales de Kohn-Sham. $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif, défini comme suit :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe dû aux noyaux et à toute autre influence externe. Le deuxième terme est le potentiel de Hartree, représentant la répulsion coulombienne entre les électrons, où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ correspond au potentiel d'échange-corrélation, que l'on détermine par la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est alors obtenue à partir des orbitales de Kohn-Sham par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Il est important de noter que les fonctions de Kohn-Sham (fonctions propres) et les énergies associées (valeurs propres), ne sont pas les énergies électroniques du système. Elles sont les conséquences du second théorème de Hohenberg et Kohn (minimisation de l'énergie) et l'utilisation de la contrainte (qui impose le nombre d'électrons dans le système). Néanmoins, elles sont utilisées de façon programmatique comme des énergies électroniques et des fonctions d'ondes associées.

1.3.2 Approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'idée de l'approximation de la densité locale est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que le terme d'échange-corrélation ne dépend que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique à la position \mathbf{r} et $\epsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz électronique uniforme de densité ρ .

Cependant, cette approche ne produit pas toujours des résultats satisfaisants lorsqu'ils sont comparés à l'expérience, notamment en ce qui concerne la stabilité relative des phases, les distances inter-atomiques et les volumes d'équilibre.

Il existe différentes implémentations de cette fonctionnelle LDA. La principale est celle de Perdew et Zunger en 81 [12], paramétrisée par les données de corrélation de Ceperley-Alder obtenus en Monte-Carlo [13].

1.3.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les systèmes atomiques ou moléculaires sont très différents d'un gaz d'électrons homogène, ce qui signifie que tous les systèmes réels peuvent être considérés comme inhomogènes, avec une densité électronique variant spatialement.

Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois désignées comme méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant non seulement les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité, mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient.

Dans l'approximation GGA, l'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho, \nabla \rho] d^3r \quad (1.9)$$

Contrairement à la LDA, il existe un très grand nombre de fonctionnelles de type GGA, nous citerons ; la GGA-PW91 [14], la GGA-PBE [15], ou encore la PBE-sol [16].

La méthode de l'approximation du gradient généralisé (GGA) a montré des résultats prometteurs par rapport à ceux obtenus avec l'approximation de la densité locale (LDA). Cette observation a été confirmée par plusieurs articles, notamment les travaux de Perdew et de ses collaborateurs [17], appliqués sur plusieurs systèmes. Généralement, la GGA prédit des distances interatomiques plus précises et ses résultats se rapprochent davantage des données expérimentales, tandis que la LDA conduit à des distances interatomiques très courtes [18].

Il existe de nombreuses variantes non citées ici : les fonctionnelles META-GGA, hybride, *etc.* Le choix de la fonctionnelle dépend de ce que nous désirons calculer, et que celui est limité aux implémentations présentes dans les codes DFT.

1.4 Codes de calcul utilisés dans ce stage

1.4.1 Description rapide du code VASP

VASP [7] est un programme informatique utilisé par la communauté scientifique pour étudier le comportement des particules microscopiques dans divers matériaux. Il se base sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour analyser le comportement des atomes et des molécules. Les fonctions d'onde sont décrites à l'aide d'ondes planes, tandis que les électrons du noyau sont représentés par des pseudo-potentiels appelés PAW ("Plane Augmented Waves") [19].

Les fichiers d'entrée pour une simulation avec VASP sont les suivants :

1. **INCAR** : Contient tous les principaux paramètres de la simulation telle l'énergie de coupure, le choix des critères de convergence, optimisation MPI, *etc.*
2. **KPOINTS** : Définit la grille de points \mathbf{k} qui sera utilisée pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin dans l'espace réciproque.
3. **POTCAR** : Contient les informations sur les pseudo-potentiels utilisés.
4. **POSCAR** : Contient les vecteurs de la cellule de simulation et les positions des atomes.

1.4.2 LAMMPS

Le simulateur de dynamique moléculaire LAMMPS [6] est devenu un outil très populaire depuis sa publication en tant que code source ouvert en 2004. Il est utilisé pour modéliser une variété de matériaux à différentes échelles, de l'atomique au continuum. Sa popularité découle de sa capacité à fournir une gamme étendue de modèles d'interaction entre particules, ainsi que de sa flexibilité pour s'exécuter sur diverses plateformes, des ordinateurs personnels aux supercalculateurs. Depuis sa création, LAMMPS a connu une croissance significative, passant de 50 000 à un million de lignes de code, grâce aux contributions de nombreux développeurs.

1.4.3 Outil de manipulation de données atomiques : *Atomsk*

Atomsk [20] est un programme en ligne de commandes conçu pour créer, manipuler et convertir des systèmes atomiques à des fins de calculs *ab initio* et de simulations avec des potentiels inter-atomiques. Il aide les scientifiques à étudier les atomes et les molécules en les créant, les modifiant et les transformant. Il peut être utilisé pour différents types de calculs et de simulations afin de comprendre comment les choses fonctionnent à un niveau infime. *Atomsk* est compatible avec une large gamme de programmes tels que LAMMPS, VASP, Quantum Espresso, Atomeye, xCrySDen, *etc.* De plus, *Atomsk* peut également effectuer des opérations sophistiquées avec des atomes, telles que la fabrication de supercellules, la découpe de cristaux, la limitation de leurs mouvements ou même l'ajout de défauts indésirables.

Chapitre 2

État de l'ART

2.1 Description et étude des joints de grains

Dans tout système cristallin (métallique, semi-conducteur ou céramique), il existe de nombreux types de défauts au niveau atomique. On peut recenser les lacunes (défauts 0D), les dislocations (défauts 1D), et les interfaces (joints de grains, interfaces, *etc.*). Comme le montre les micrographie sur les figures 2.1, la plupart des métaux utilisés dans les applications structurales sont composés de grains microscopiques (de tailles et d'orientations très variées, pouvant aller de quelques nm à quelques cm), se distinguant les uns des autres uniquement par leur orientation cristallographique.

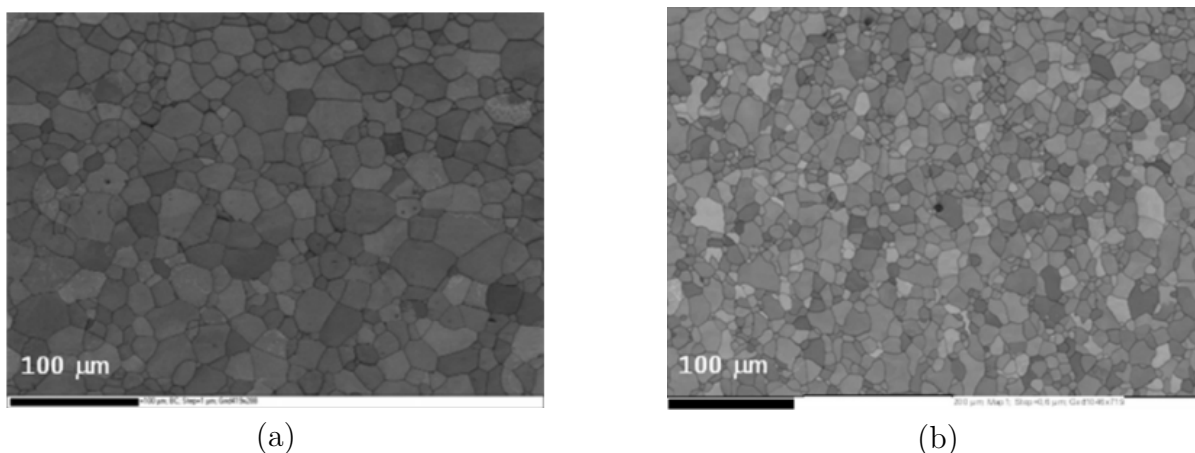


FIGURE 2.1 – Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de deux aciers IF présentant deux tailles de grains différentes : (a) acier IF 1 et (b) acier IF 2. (Les images présentées dans cette section ont été extraites d'un article scientifique N. Nicaise *et al.*) [21]

L'interface séparant deux grains est appelée **limite de grains** ou bien un **joint de grains**, voir figure 2.2. Une limite de grain est un type de défaut qui implique une discontinuité dans la configuration atomique d'un matériau [22].

Ces interfaces peuvent se diviser en deux types : chimiques ou cristallographiques, et sont le siège de nombreux phénomènes physiques et chimiques comme la corrosion, la fissuration et la ségrégation. Dans le premier cas, il s'agit de l'interface entre deux espèces chimiques différentes, tandis que dans le deuxième type, il s'agit de l'interface entre deux cristaux ou grains de même composition chimique. Ces derniers n'ont pas la

même orientation cristallographique, ce qui entraîne une rupture dans la continuité du cristal.

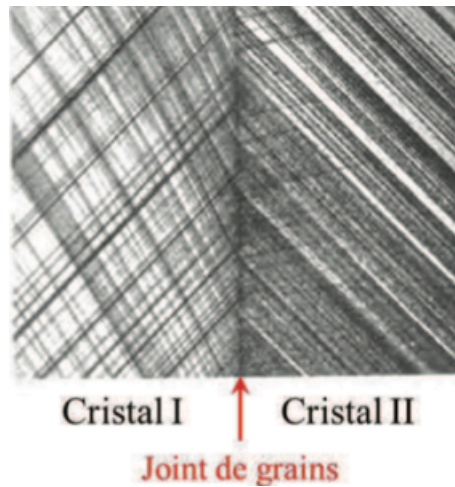


FIGURE 2.2 – Image représentant un joint de grains entre deux cristaux : Cette image a été extraite de l'article de R.E. Hook, *et al.* [23]

2.2 Description des cinq degrés de liberté du joint de grains

Un joint de grains peut être décrit au moyen de neuf degrés de liberté géométriques : cinq degrés macroscopiques et quatre microscopiques. Ceux-ci sont résumés dans la Table 2.1. On peut regrouper ces degrés de liberté en deux catégories : les degrés macroscopiques et les degrés microscopiques.

i) Les degrés de liberté macroscopiques sont :

1. L'angle θ de rotation entre les deux cristaux (1 paramètre) ;
2. L'axe de rotation $[uvw]$ défini par deux cosinus directeurs (2 paramètres) ;
3. L'orientation du plan du joint définie par les deux cosinus directeurs de sa normale \mathbf{n} (2 paramètres).

ii) Les degrés de liberté microscopiques sont :

1. la translation d'un cristal par rapport à l'autre : c'est le vecteur de translation rigide τ (3 paramètres) ;
2. et un vecteur normal au plan du joint, dont l'intensité $|d|$ est nécessairement inférieure au vecteur unitaire $|n|$, indique la position de ce plan.

Parmi tous les joints de grains qu'il est possible de construire, on peut définir trois principales familles de joints de grains : les joints de grains de flexion, de torsion, et ceux qui combinent les deux en même temps [25]. Les joints de flexion possèdent un axe de rotation parallèle au plan du joint de grains, tandis que le joint de torsion a un axe de rotation normal à l'interface. La figure 2.3 illustre bien la différence entre ces trois types.

TABLE 2.1 – Les neuf degrés de liberté d’un joint de grains (ce tableau est extrait du livre "Les Joints de Grains de la Théorie à l’Ingénierie" de L. Priester).
[24].

	paramètres macroscopiques	paramètres microscopiques
Opérations d’interface	2 Axes de rotation $[uvw]$ + l’angle de rotation θ	2 Translations dans le plan du joint : τ_1 et τ_2 + τ_3 Expansion
Plan du joint	2 n orientations du plan du joint	$ d < n $ position du plan du joint

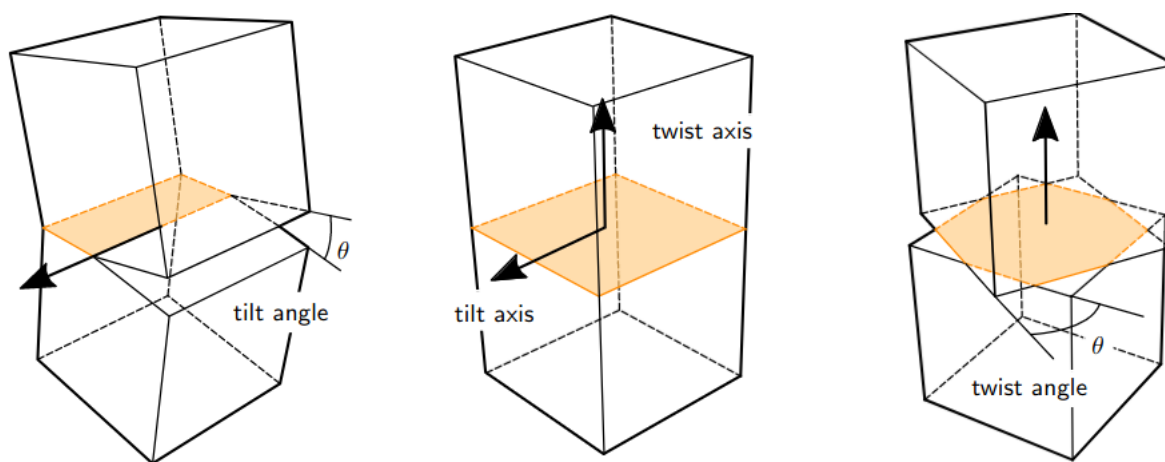


FIGURE 2.3 – Joint de grains de flexion (à gauche), homogène (au milieu) et de torsion (à droite) avec le plan du joint de grains représenté en jaune .
[26].

2.3 Formation d’un joint de grains

Pour des raisons pratiques, les joints de grains les plus simulés sont les joints de grains de flexion symétriques, car ils permettent de conserver la périodicité cristalline dans les deux directions parallèles au plan de joint. La construction des joints de grains dans tout matériau céramique ou métallique est schématisée sur la figure 2.4.

Nous pouvons résumer la procédure de construction comme suit :

- **Figure 2.4.a** : Rotation d’un angle θ d’un cristal par rapport à l’autre et interpénétration des deux cristaux désorientés. Cette rotation conduit à une désorientation de ces derniers, ce qui entraîne une interpénétration de leurs structures atomiques.
- **Figure 2.4.b** : Translation d’un cristal par rapport à l’autre d’un vecteur t . Ce déplacement relatif ne modifie pas seulement la position des cristaux, mais peut aussi affecter les propriétés du joint de grains formé.
- **Figure 2.4.c** : Inclinaison définie par n et introduction d’un plan de joint. Dans cette étape, l’angle d’inclinaison décrit comment les cristaux s’orientent le long d’une certaine direction normale. Cette inclinaison et le plan de joint qui en résulte sont importants pour déterminer les caractéristiques du joint de grains, telles que l’énergie de joint, la cohérence des interfaces, *etc.*

- **Figure 2.4.d** : Formation de bi-cristal par rejet des atomes de chaque cristal d'un côté ou de l'autre du plan de joint de grains. Ce rejet peut entraîner la formation d'une région de défauts ou d'une zone de transition entre les deux cristaux.

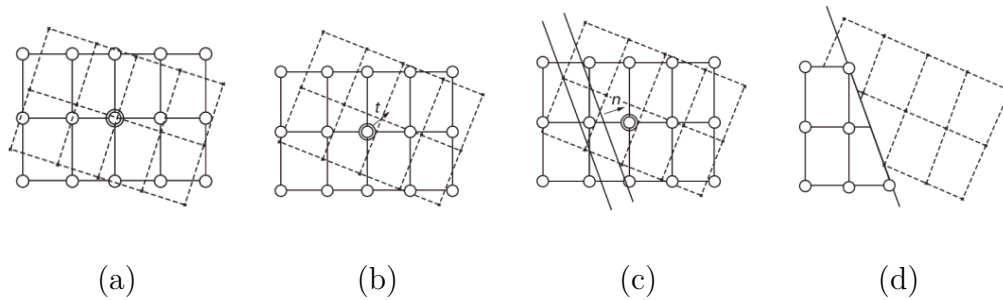


FIGURE 2.4 – Étapes de construction d'un joint de grains de flexion symétrique. [24].

2.3.1 Le titane et ses phases

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, le sujet du stage a évolué pour se concentrer sur la génération et l'optimisation de joints de grains de titane hcp. L'étude des joints de grains de chrome est en effet compliquée. Le corindon peut être représenté comme un hexagone. La similitude de symétrie de la boîte de simulation, la complexité intrinsèque de l'oxyde de chrome (qui contient un plus grand nombre d'atomes que le titane, et le fait que cette phase soit anti-ferromagnétique) et l'absence de potentiels inter-atomiques pour LAMMPS pour le système Cr-O, nous ont amenés à nous concentrer principalement sur la mise en place d'une approche robuste des hexagones, en utilisant le titane comme exemple.

Le titane est l'un des premiers éléments de transition. Il possède un certain nombre d'électrons : le pseudo-potential utilisé contient en effet les 2 électrons de la couche $4s$, et les 2 électrons de la couche $3d$. Cependant, les 6 électrons de la couche $3p$ doivent également être incorporés. Ils sont nécessaires pour retrouver les propriétés correctes du cristal. D'un point de vue technologique, le titane métal se caractérise par sa légèreté et sa grande résistance mécanique et à la corrosion. Il est utilisé dans de nombreux domaines, notamment dans les applications médicales et nucléaires, mais aussi dans l'industrie aérospatiale, grâce à ses propriétés mécaniques et à sa légèreté, et dans la catalyse.

Sous l'effet de la pression et de la température, le titane subit des transitions de phases. Les phases ainsi formées peuvent également être obtenues par alliage (voir le diagramme de phase expérimental (T, p), figure 2.5).

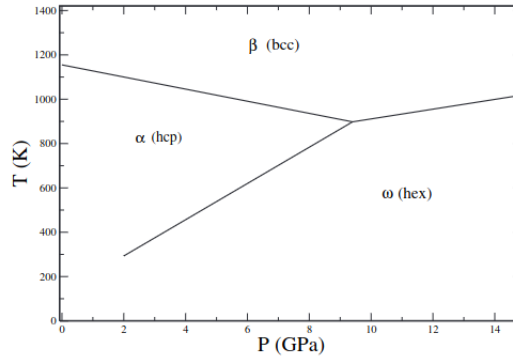


FIGURE 2.5 – Diagramme de phase (T,p) du titane .
[27]

On identifie en pression la présence de plusieurs phases : le Ti- α (hcp), le Ti- β (cc) et une phase en pression Ti- ω (hex).

Les phases stables du titane à pression ambiante : α et β

Le titane pur existe sous deux formes allotropiques : la phase de structure hexagonale compacte (hcp), notée α , stable jusqu'à la température de 882°C, et la phase de structure cubique centrée (cc), notée β , qui est stable de 882°C jusqu'à la température de fusion du titane pur (1668°C). Les mailles élémentaires de ces deux structures sont présentées sur la figure 2.6.

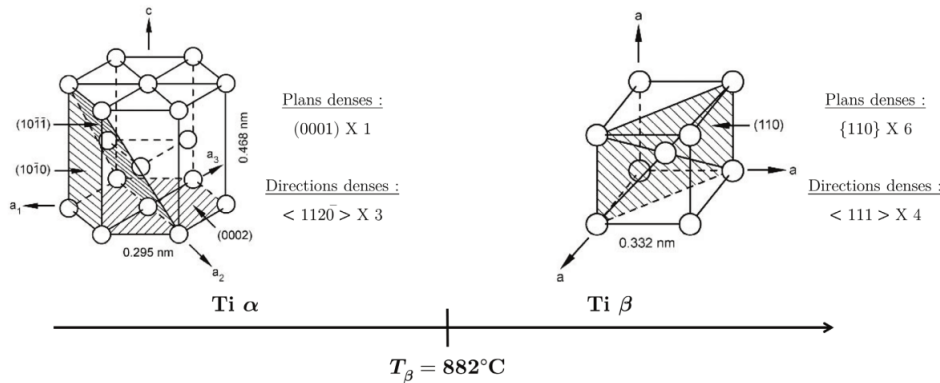


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des mailles élémentaires du titane pur, α et β . Les paramètres de maille, les plans et directions les plus denses, et la température de transition β sont précisés .

[28]

Tout au long de ce travail, nous nous intéresserons à la phase α -Ti en raison de sa stabilité exceptionnelle. Cette phase, qui présente une structure hexagonale compacte (hcp), est la plus stable du titane dans des conditions normales de température et de pression, et le reste jusqu'à environ 882°C. Cette phase correspond à une structure hcp avec deux atomes par maille élémentaire dans les positions de *Wyckoff* $2c$, comme indiqué dans le tableau 2.2. Il est aussi possible de définir le rapport c/a pour comparer les diverses

structures hcp, où le rapport idéal (pour une compacité maximale) est de 1,63. Le titane possède un rapport c/a de 1,578.

TABLE 2.2 – Positions de Wyckoff et groupes d’espace pour le système cristallin du titane.

système	symétrie	positions de Wyckoff	groupe d’espace	paramètres de maille (Å)	
				théorie	expérience
Ti	hcp	2c	P63/mmc (194)	$a = 2.94$	$a = 2.95^{[29]}$
				$c = 4.64$	$c = 4.68^{[29]}$

Chapitre 3

Optimisation des paramètres DFT

Dans cette section, nous allons présenter les tests effectués sur divers paramètres utilisés dans les fichiers d'entrée de VASP, tels que INCAR (paramètres, critères de convergence, *etc.*), KPOINTS (description de la grille de point- \mathbf{k}) et le POSCAR (description de maille cristalline). Ces paramètres sont cruciaux, car la précision et la fiabilité de nos simulations dépendent fortement de ces éléments. Nous allons particulièrement examiner les tests effectués sur les valeurs d'énergie de coupure (ENCUT), les points \mathbf{k} , et le paramètre de maille a pour le système Ti.

Pour ce travail, nous avons utilisé le pseudo-potentiel de type PAW [30] avec la fonctionnelle PBE-GGA [15]. Les résultats de ces tests de convergence sont présentés ci-dessous.

3.1 Optimisation de la grille en points \mathbf{k}

Un des paramètres de calcul à optimiser est l'échantillonnage (maillage) de la zone de Brillouin. Cela consiste à définir la densité de points \mathbf{k} définis dans la première zone de Brillouin. Nous traçons alors l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de points \mathbf{k} . La figure 3.1 à gauche montre cette variation avec $k_x = k_y = k_z$. Nous voyons bien que la convergence est atteinte très rapidement. Nous fixons dans un premier temps le nombre de points \mathbf{k} à 13, puis nous faisons varier uniquement le point K_z (voir la figure 3.1 à droite). En effet, la densité de point \mathbf{k} dépend de la symétrie et de la longueur des vecteurs de la maille ($2\pi/c$). Or ici notre optimisation se fait sur un hexagonal compact, dont les longueurs a et c sont différentes. La maille primitive étant plus grande dans la direction z dans l'espace direct, elle est donc plus petite dans l'espace réciproque. Il nous faut donc moins de points \mathbf{k} pour la décrire avec autant de précision ($< 1meV/atome$). L'énergie de notre système commence à se stabiliser au-delà de la valeur $K_z = 9$. Nous fixons donc la densité de points K à (13, 13, 9), ce qui nous semble être un bon compromis entre rapidité de calcul et précision des résultats.

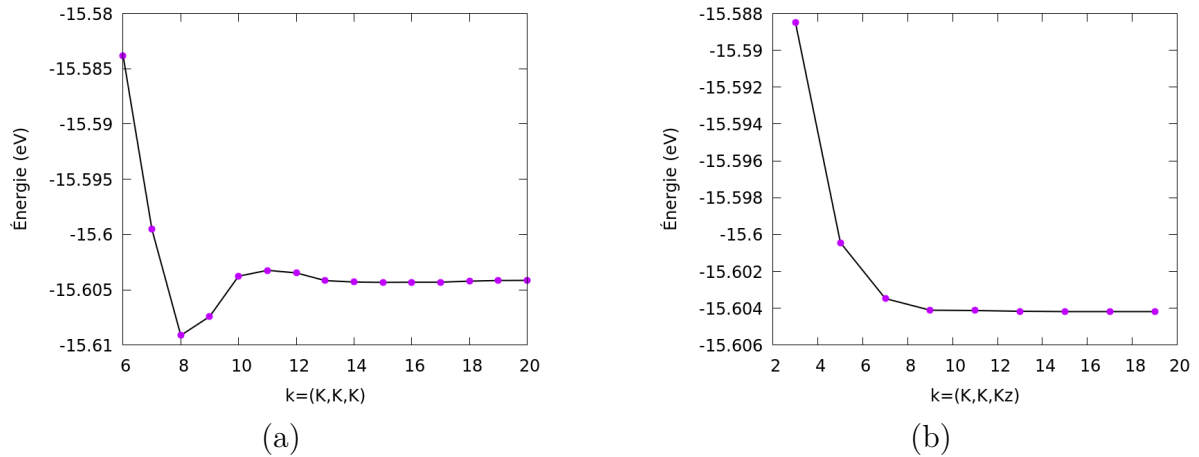


FIGURE 3.1 – Évolution de l'énergie totale de la maille de Ti-hcp en fonction du nombre de points \mathbf{k} , pour une énergie de coupure de 600 eV. À gauche, en optimisant la grille suivant les directions k_x et k_y , à droite, en ayant fixé $k_x = k_y = 13$, et en faisant varier k_z .

3.2 Optimisation de l'énergie de coupure

Pour déterminer les différents critères de convergence à utiliser pour le calcul des joints de grains avec VASP, nous avons d'abord étudié le titane hexagonal compact, voir figure 3.2 à gauche. Dans le cadre des calculs effectués avec la DFT, nous avons réalisé des études de convergence pour déterminer l'énergie de coupure optimale. Dans le cas de l'étude des joints de grains, étant donné qu'ils nécessitent un nombre d'atomes important pour être modélisés, des critères de convergence trop stricts auraient entraîné des temps de calcul trop importants. Nous avons donc opté pour un critère de convergence sur l'énergie de 1 meV/atome (ou ici 2 meV, sachant que la boîte de simulation contient 2 atomes). Dans ce cas, pour la maille primitive, le maillage en points \mathbf{k} a été choisi égal à $13 \times 13 \times 9$, avec une énergie de coupure de 400 eV (figure 3.2). Une énergie de 600 eV, nous donnera une énergie largement convergée.

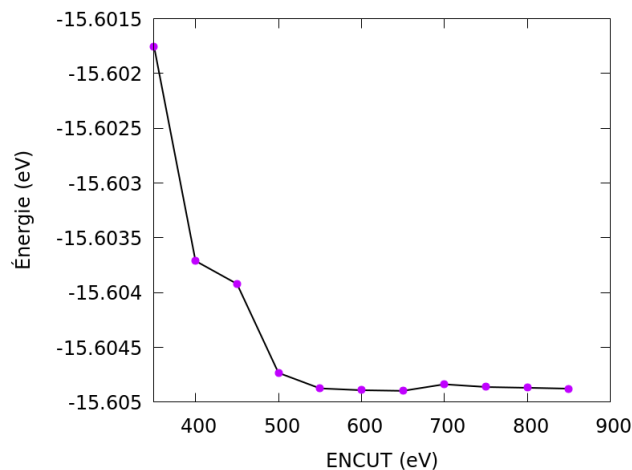


FIGURE 3.2 – Tracé de l'énergie totale de Ti (hcp, 2 atomes/boîte) en fonction de l'énergie de coupure, $ENCUT$, pour une grille en points \mathbf{k} de $13 \times 13 \times 9$.

3.3 Paramètre de maille

Pour déterminer numériquement le paramètre de maille de notre structure hexagonale (qui dépend de 2 paramètres de maille : a et c), nous débutons en faisant varier le paramètre a tout en restant proche de la valeur expérimentale de $2,95 \text{ \AA}$, en ayant fixé la valeur de c égale à $4,64 \text{ \AA}$ (valeur théorique). D'après la figure 3.3, nous constatons qu'un minimum d'énergie se manifeste pour une certaine valeur du paramètre de maille, indiquant ainsi le paramètre optimal qui stabilise le système (le système est alors à pression nulle). Dans notre cas, ce paramètre est $a=2,94 \text{ \AA}$.

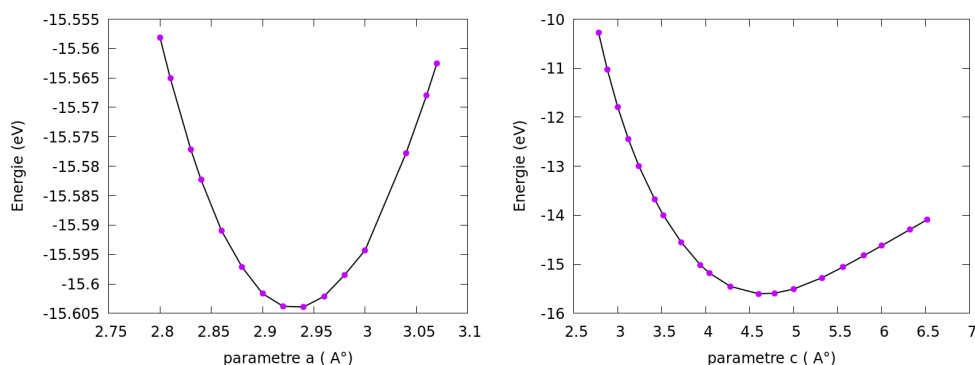


FIGURE 3.3 – À gauche : évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a , pour une valeur de $c = 4,64 \text{ \AA}$, à droite évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille c , pour une valeur de $a = 2,94 \text{ \AA}$.

Une autre approche est d'analyser la pression sur le système, le paramètre d'équilibre est obtenu lorsque la pression est nulle, voir figure 3.4.

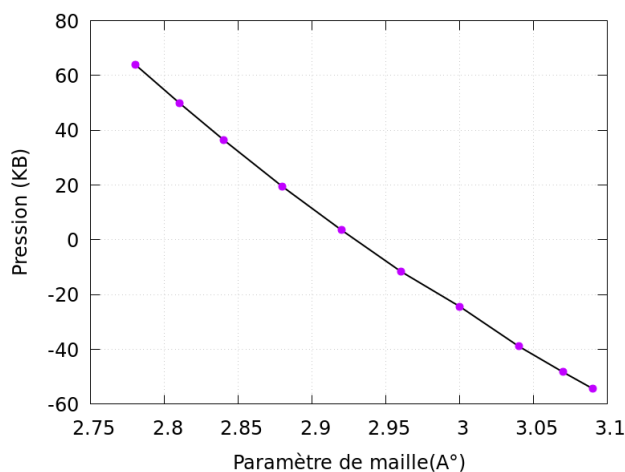


FIGURE 3.4 – Évolution de la pression du système Ti-hcp en fonction de paramètre de maille a pour une grille en points \mathbf{k} de $13 \times 13 \times 9$.

Généralement, dans les cas non cubiques, nous n'utilisons pas cette procédure, car elle implique trop de simulations. Nous préférons utiliser une optimisation automatique des paramètres de maille.

Chapitre 4

Jointes de grains de titane

Dans cette partie, nous nous penchons sur une description détaillée des joints de grains du titane de structure hcp. Dans les systèmes cristallins, les joints de grains peuvent présenter une multitude de morphologies d'interface. Pour notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à une famille spécifique de joints de grains : les joints de grains de flexion symétriques. Leur construction et leur optimisation, réalisées à l'aide de LAMMPS, ont été réalisées à l'aide de potentiels inter-atomiques.

4.1 Méthodologie

Il existe de nombreuses simulations à l'échelle atomique et études sur les propriétés des joints de grains, en particulier pour les métaux hexagonaux. Dans cette série de métaux, les joints de grains de flexion symétriques de magnésium et de zirconium ont été étudiés [31, 32].

Nous allons nous concentrer, dans ce travail, sur les joints de grains de flexion symétrique de titane. Ces derniers maintiennent la périodicité cristalline dans les deux directions parallèles et normales au plan du joint, grâce à une flexion identique des deux grains. Cela se traduit, en termes de taille, par des systèmes contenant nettement moins d'atomes que les joints de grains de torsion ou de flexion asymétrique. Bien que ce type de joint représente une fraction des joints de grains dans un matériau, ils sont fréquemment observés expérimentalement, ce qui suggère qu'ils sont plus favorables énergiquement par rapport à d'autres types de joints de grains [33]. Dans le cadre des travaux sur le titane, nous pouvons mentionner les recherches de C. Ni *et al.* [34] sur l'étude des joints de grains suivant la direction $[1\bar{1}00]$ symétrique dans le Mg et le Ti. Quel que soit le type de joints de grains à modéliser, le choix de l'axe de rotation est un critère crucial. Expérimentalement, l'orientation des grains peut être analysée par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur trois directions spécifiques : $[0001]$, $[1\bar{1}00]$, et $[\bar{1}\bar{1}20]$. Ces directions ont été sélectionnées pour leur pertinence dans la modélisation des propriétés structurelles et énergétiques des joints de grains du titane.

La formation des joints de grains implique la recherche de la configuration la plus stable en permettant la translation d'un grain par rapport à l'autre selon un axe de rotation et un angle spécifiques. Chaque géométrie est ensuite relaxée en potentiel empirique (à l'aide du code **LAMMPS**). La figure ci-dessous (4.1) illustre le processus de création des joints de grains.

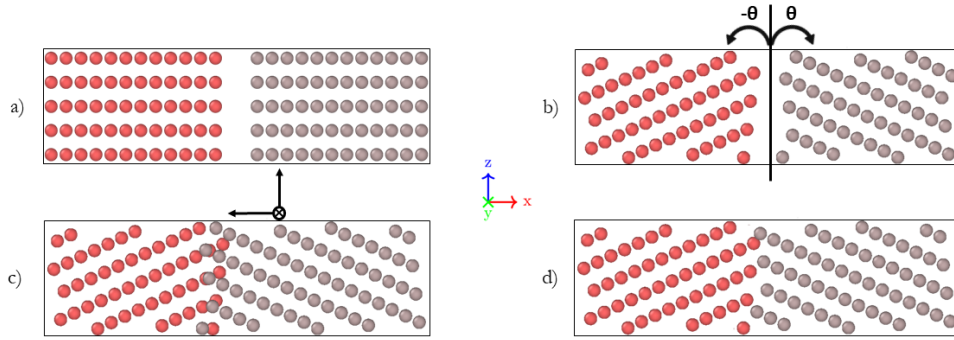


FIGURE 4.1 – Représentation schématique du processus de fabrication du joint de grains. [25]

La figure 4.1 présente les différentes étapes nécessaires pour construire des joints de grains. Nous pouvons résumer celle-ci en :

1. Dans un premier temps, deux grains sont créés selon un axe de rotation choisi, ici l'axe y .
2. Ensuite, ces deux grains sont tournés autour de cet axe d'un angle θ . Cela entraîne un changement de la périodicité le long de l'axe z , nécessitant un ajustement de la taille des grains dans cette direction pour maintenir la périodicité. Le premier grain tourne dans le sens anti-horaire et le deuxième dans le sens horaire, créant un joint de grains symétriques. L'objectif est de trouver la configuration d'énergie minimale. La définition de l'angle et le choix des angles sont illustrés dans la figure 4.2. La valeur de l'angle, θ en degré, correspond à la rotation choisie. Celle-ci est imposée par la nécessité d'obtenir une périodicité le long de la limite du grain, comme on peut le constater sur la figure 4.2.

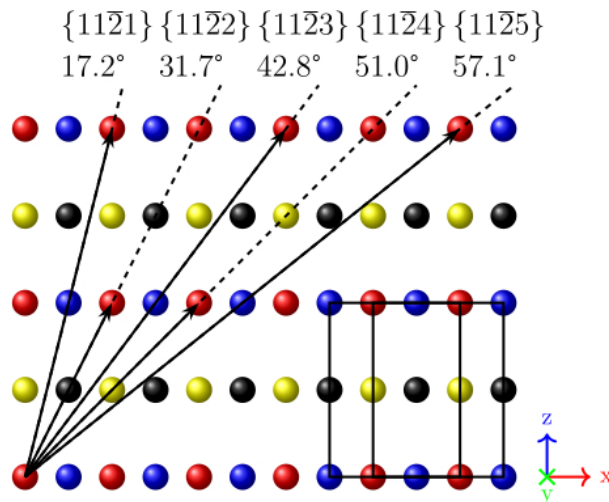


FIGURE 4.2 – Représentation schématique d'un grain de Ti : vue du titane suivant l'axe y (axe de rotation), correspondant à la direction $[1\bar{1}00]$. Les lignes pointillées correspondent aux différents plans de coupe, eux-mêmes associés à un angle (propre au Ti), tandis que les flèches illustrent la périodicité. Les couleurs correspondent aux atomes dans le même plan suivant l'axe y . La maille hexagonale est représentée avec les lignes noires.

3. La prochaine étape consiste à translater le grain de droite par rapport à celui de gauche dans les trois directions de l'espace.
4. Enfin, après analyse des déplacements et des distances inter-atomiques, certains atomes doivent être supprimés si la longueur de leur liaison avec leurs voisins les plus proches est inférieure à une valeur seuil.

Pour les calculs de relaxation avec un potentiel empirique, nous avons utilisé une méthode où nous avons une périodicité dans la direction y (le long du joint de grain et perpendiculaire à l'axe de rotation) et z (le long du joint de grain parallèle à l'axe de rotation), alors que l'axe x ne l'est pas, ce qui conduit à la création de surfaces au bord de la boîte de simulation. Aux extrémités de l'axe x , les positions des atomes sont fixées dans les directions y et z , ce qui permet de maintenir l'angle de rotation (atomes marron et vert dans la figure 4.3). En présence de ces surfaces et des joints de grains, l'énergie

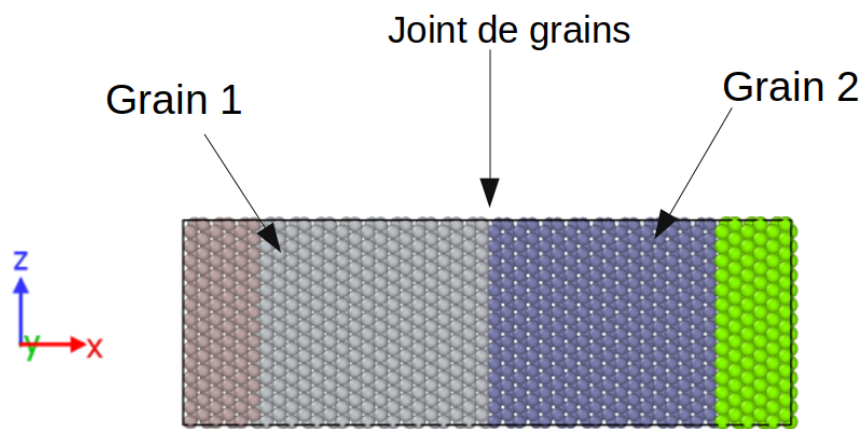


FIGURE 4.3 – Illustration d'un joint de grains avec les atomes aux extrémités représentant les atomes partiellement figés et les atomes en gris et bleu représentant les atomes pris en compte pour le calcul de l'énergie du joint de grains (dans le cas d'une simulation avec LAMMPS).

d'excès n'est plus directement accessible. Il est donc nécessaire d'identifier la zone où les influences des joints de grains et des surfaces sont minimales. Cela signifie qu'il faut définir un pourcentage des atomes de la cellule (représentés en gris et bleu dans la figure 4.3) à prendre en compte dans le calcul de l'énergie d'interface. Dans ce travail, nous avons pris 50% des atomes.

Pour valider notre modèle de construction des joints de grains, nous avons reproduit les calculs publiés par C. Ni [34]. Ces derniers ont étudié des joints de grains symétriques de flexion du titane selon un axe de rotation dans la direction $[1\bar{1}00]$ à l'aide d'un potentiel EAM développé par G.J. Ackland pour le titane [35]. Nous avons donc essayé de reproduire ces résultats avec le même potentiel inter-atomique.

Pour comparer les données avec Ni, nous avons calculé les énergies d'excès par unité de surface de joint de grain, E_{exc} , pour les structures d'énergie minimale, et ceci pour

chaque angle. Cette énergie d'excès est donnée par :

$$E_{exc} = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^{N_{at}} (E_{at}^i - E_{at}^{vol}) \quad (4.1)$$

où S est la surface du joint de grain, N_{at} est le nombre d'atomes dans la boîte de simulation, et où E_{at}^i et E_{at}^{vol} sont respectivement l'énergie de l'atome i de titane dans la boîte de simulation avec le joint de grain, et celle d'un atome de titane en volume (hcp).

La comparaison de nos résultats avec ceux de C. Ni *et al.* [34] est présentée sur la figure 4.4. On constate que nous avons un excellent accord entre les deux ensembles de données. Les différences dans les valeurs d'énergie obtenues ici et celles de la précédente étude peuvent s'expliquer par des différences de méthodologie de génération des joints de grains (la méthode d'optimisation des joints : dans notre cas, nous n'optimisons que les forces à 0 K) et par les angles étudiés. La principale différence est pour la valeur de l'angle (environ 58°), pour lequel nous ne sommes pas sûrs d'avoir considéré exactement la même rotation.

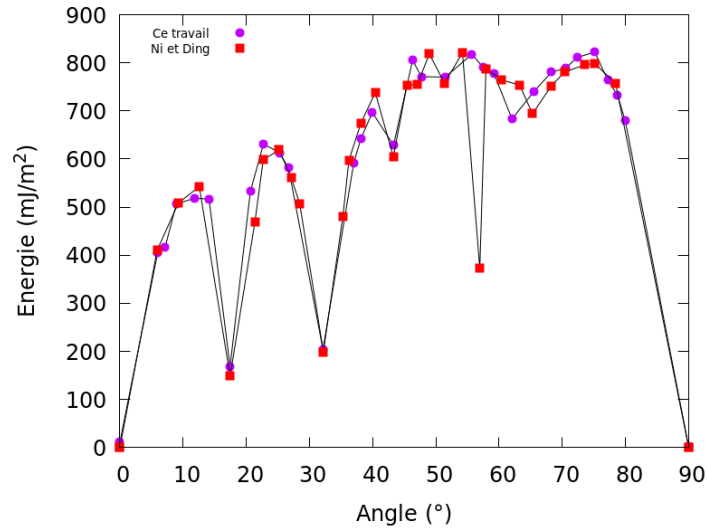


FIGURE 4.4 – Comparaison de l'énergie d'excès (par unité de surface) de joint de grains du Ti-hcp dans la direction $[1\bar{1}00]$ entre ce travail et celui de de C. Ni *et al.*. Le potentiel utilisé est celui de G.J. Ackland pour le titane .
[34, 35].

Néanmoins, les résultats obtenus ici sont largement concluants et nous ont conforté quant à la méthode utilisée pour étudier les joints de grains dans d'autres hexagonaux et pour d'autres orientations. Nous avons utilisé le même procédé dans la suite.

4.1.1 Résultats des simulations

Après avoir défini le modèle pour la construction des joints de grains, nous nous intéressons maintenant à l'étude des joints de grains de titane dans d'autres directions, mais surtout avec un autre potentiel inter-atomique. Cette étude a été réalisée en utilisant

le potentiel inter-atomique de titane disponible dans la littérature, Pot.EAM [36]. Ce potentiel plus récent semble être plus précis que le précédent (de type Ackland).

Nous avons choisi trois directions pour l'axe de rotation en fonction des résultats de la thèse de A. Riot [25] : la direction $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$. Pour ces trois directions, 32 angles de rotation ont été explorés afin d'obtenir l'évolution de l'énergie d'excès des joints de grains en fonction de l'angle de rotation la plus détaillée. Ainsi, pour chaque angle, nous minimisons l'énergie de notre système et nous étudions le paysage énergétique en fonction de nombreuses translations du grain de droite. Nous cherchons alors la structure qui possède l'énergie du joint la plus basse. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 4.5, 4.6 et 4.7. Dans le cas de la direction $[1\bar{1}00]$, nous pouvons directement comparer l'effet du potentiel inter-atomique (calculs effectués avec la même méthode) sur l'énergie d'excès, mais également sur la structure finale des joints de grains.

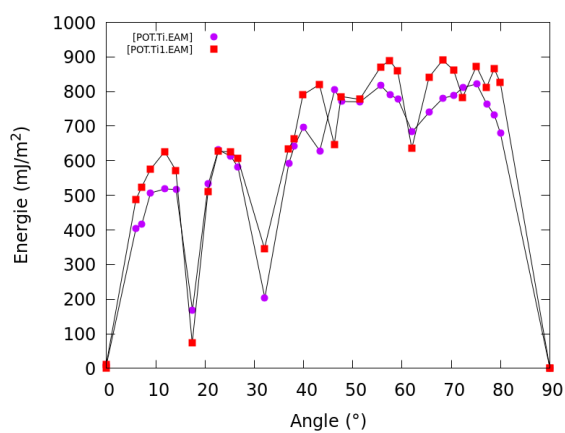


FIGURE 4.5 – Évolution de l'énergie d'excès de joint de grains pour des joints de grains symétrique avec un axe de rotation dans la direction $[1\bar{1}00]$ et la comparaison de cette énergie entre les deux potentiels interatomiques.

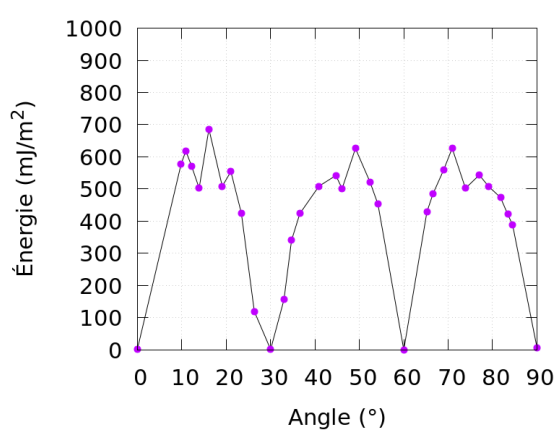


FIGURE 4.6 – Évolution de l'énergie d'excès de joint de grains pour des joints de grains symétrique avec un axe de rotation dans la direction $[0001]$.

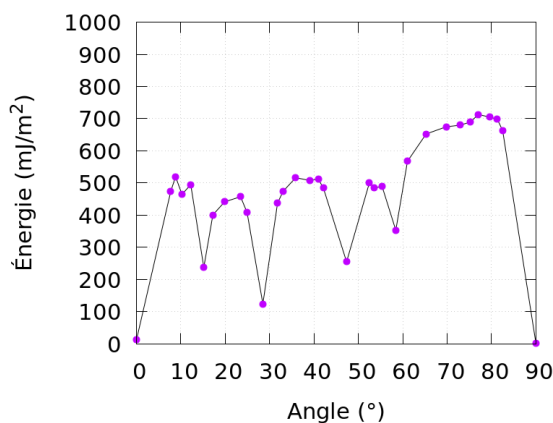


FIGURE 4.7 – Évolution de l'énergie d'excès de joint de grains pour des joints de grains symétrique avec un axe de rotation dans la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$.

On peut regrouper les joints de grains en trois principales catégories [37] :

- **Les joints de grains singuliers** : ils se trouvent aux points de minimums locaux d'énergie (mais non nulles) : on peut en identifier 4 pour les directions $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$, et aucun pour la direction $[0001]$.
- **Les joints de grains vicinaux** : ils sont situés près des minimums locaux et ont une structure similaire aux joints de grains singuliers, mais avec des défauts tels que des dislocations ou des marches.
- **Les joints de grains généraux** : ils ont l'énergie la plus élevée et sont constitués d'une série de défauts. Ce sont les cas majoritaires.

Sur la figure 4.8, nous avons regroupé les différents résultats pour faciliter la comparaison. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de relation directe et simple entre l'angle de désorientation des joints de grains et leurs énergies. L'évolution de l'excès d'énergie n'est pas linéaire et dépend très fortement de l'axe de rotation. Une nette distinction d'énergie est observée entre les trois directions choisies, montrant que l'énergie calculée pour la direction $[1\bar{1}00]$ est en moyenne supérieure à celle des directions $[0001]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$. Dans les matériaux à structure cristalline hexagonale compacte (hcp) tels que le titane, la direction $[0001]$ est généralement associée à des joints de grains à faible énergie. En revanche, les directions $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$ présentent généralement des énergies de joints de grains plus élevées en raison de configurations atomiques moins favorables à la stabilité des joints de grains. Cette variation d'énergie entre les orientations cristallographiques témoigne également des propriétés structurales spécifiques du titane en tant que matériau de symétrie hexagonale.

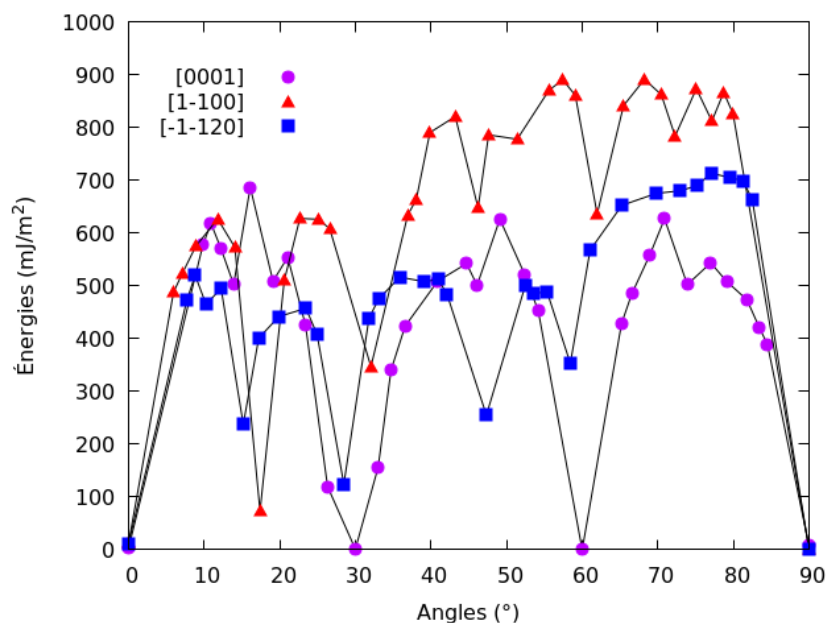


FIGURE 4.8 – Comparaison de l'énergie de joint de grains dans les directions $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$ en utilisant le potentiel inter-atomique de type EAM.

Dans une structure cristalline hcp, la direction $[0001]$ le long de l'axe c présente une symétrie de rotation du troisième ordre. Par conséquent, à des angles de rotation de 30° et 60° (et évidemment 90°) dans cette direction, il n'y a pas de joints de grains, et les

symétries du cristal conduisent à un système sans interface. Cependant, des joints de grains vicinaux apparaissent autour de ces angles. Pour les autres directions, de telles configurations ne sont pas possibles.

4.1.2 Analyse géométrique de joints de grains

Nous allons discuter ci-dessous de quelques joints de grains obtenus précédemment. Parmi le très grand nombre de joints de grains générés, nous avons en effet décidé de nous focaliser sur quelques-uns d'entre eux.

Le premier type de joint de grains vicinal est illustré par une rotation d'angle de 54.18° pour un axe $[0001]$, comme on peut le voir sur la figure 4.9, du-dessous. Nous avons représenté les atomes par des couleurs en fonction de leurs énergies (à gauche), et en fonction de leur coordinence (à droite). Le joint de grain est au centre de la figure. Pour cet angle de 54.18° , on constate une reconstruction quasiment de type hcp alterné par des ensembles d'atomes ayant une grande coordinence de 12 atomes en premiers voisins. L'étalement réel du joint est relativement important (sur plus de 15 plans atomiques, soit environ 21 \AA d'épaisseur), ce qui peut expliquer pourquoi ce type de joint présente une énergie relativement importante. En ce qui concerne sa périodicité le long du joint de grains, on peut mesurer environ 25.2 \AA , ce qui rend ce joint de grains difficile à modéliser en DFT.

Pour le second cas, le joint de grains peut être considéré comme général. L'angle est alors égal à 73.89° . Ce joint de grains est plus petit : on remarque une périodicité d'environ six plans atomiques, ce qui correspond à une distance d'environ 10.6 \AA , le long du joint de grains, et il est relativement étroit (environ 11 \AA d'épaisseur, en prenant comme critère l'énergie). Par ailleurs, on constate une structure de cœur de joint de grains relativement riche.

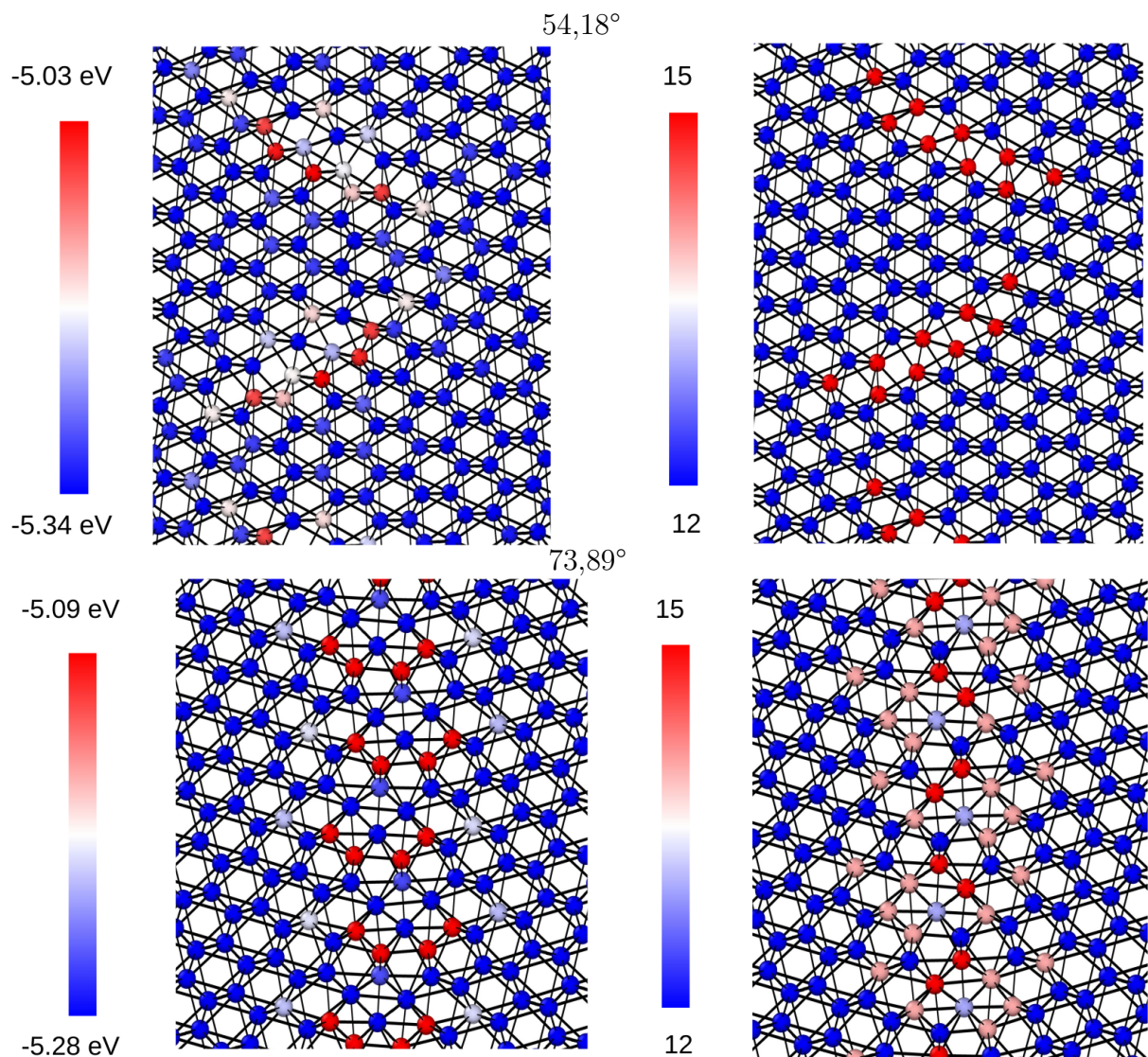


FIGURE 4.9 – Représentation des configurations relaxées de deux angles pour la direction $[0001]$ en vue de dessus. L'échelle des couleurs indique l'énergie des atomes à gauche, et l'échelle de coordination à droite. Nous remarquerons que les atomes dans le joint de grains ont une énergie plus importante que dans le grain.

Pour la direction $[1\bar{1}00]$, nous pouvons distinguer différents types de structures au niveau des joints de grains. Similaire au cas précédent, nous observons des joints de grains généraux avec une alternance de motifs, correspondant aux structures avec les énergies d'interface les plus élevées. Pour les faibles désorientations de $5,95^\circ$, $7,14^\circ$, $8,89^\circ$ et $11,79^\circ$, une déformation plastique se produit, accompagnée d'un réarrangement des atomes.

Parmi les joints de grains, deux en particulier ont des énergies d'interface nettement plus faibles : l'angle de $32,06^\circ$, correspondant à une macle comme on peut clairement le voir sur la figure 4.10, et celui de $61,97^\circ$, qui pourrait également être considéré comme une macle. Cependant, comme le montre la figure 4.10, il y a un glissement en z entre les deux grains à $32,06^\circ$. Un très bon accord est observé entre les deux potentiels pour ces angles. Ces joints de grains sont identiques à ceux trouvés par Ni et Ding sur le magnésium, ces joints possèdent des structures relativement stables, communes à différentes structures hcp. Pour les angles de faibles désorientations, une déformation plastique est également observée, bien que la réorganisation des atomes suivant z soit moins importante.

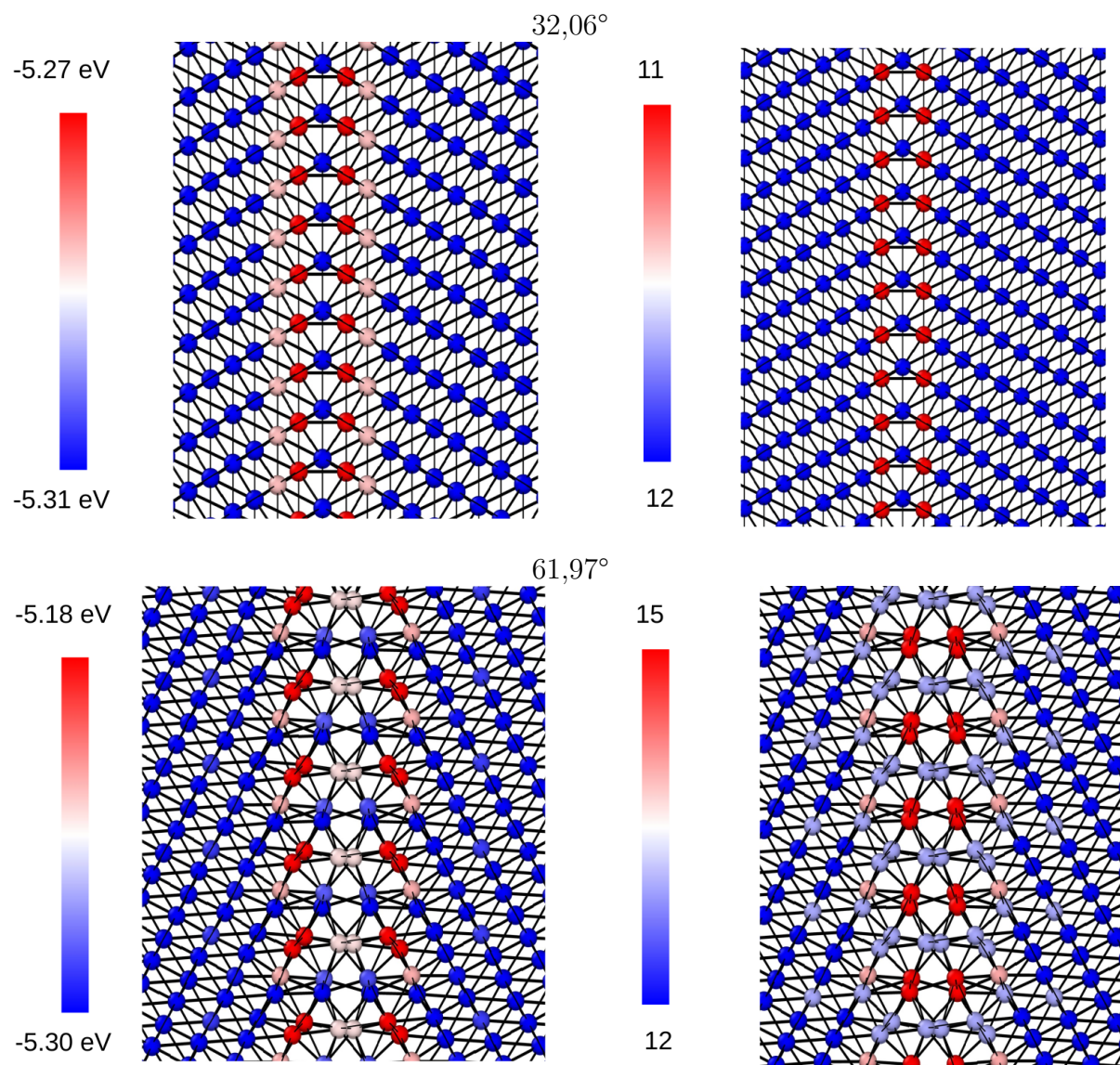


FIGURE 4.10 – Représentation des configurations relaxées de trois angles pour la direction $[1\bar{1}00]$.

4.2 Optimisation du joint de grain en DFT et ségrégation

Choix du joint de grains simulé en DFT

Parmi tous les joints de grains construits, nous avons choisi celui à $65,25^\circ$ dans la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$ (voir figure 4.11). Le choix de ce grain a été dicté par deux critères : d'une part, il présente une périodicité du motif de joints de grains relativement réduite (cela permet de limiter la dimension utile du joint de grains le long de l'interface), et d'autre part, il possède quelques motifs, évitant ainsi une structure maclée. Le joint de grains doit contenir ainsi peu d'atomes et est un peu "désordonné" en son cœur. Ce joint pourrait être intéressant pour étudier la ségrégation d'interstitiel et en particulier celle de l'hydrogène : il y a plusieurs sites d'insertion possibles de cet atome au niveau de ce joint de grains (qui se positionne en interstitiel et non en substitution), ce qui permettrait ensuite d'étudier la ségrégation de l'hydrogène.

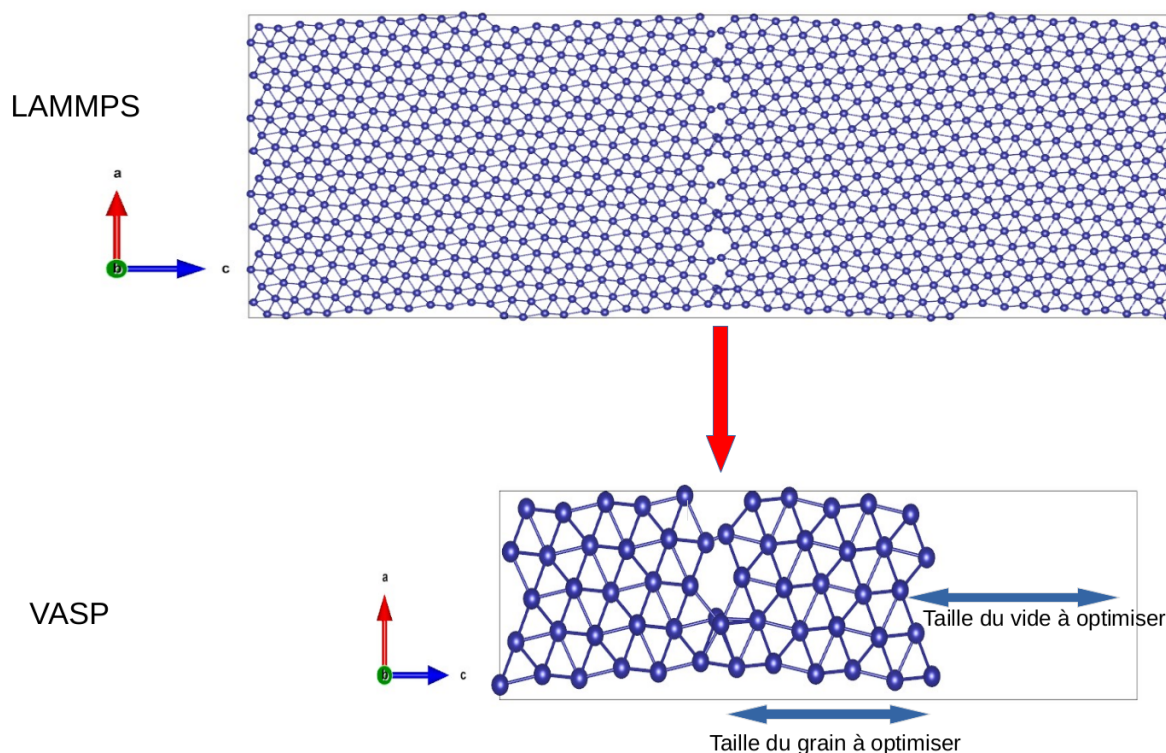


FIGURE 4.11 – Représentation schématique du joint de grains d'angle $65,25^\circ$ pour la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$. En haut le joint de grains obtenu avec LAMMPS, en bas le joint de grains utilisé en DFT.

Pour optimiser ce joint de grains en DFT (voir figure 4.11 à gauche), nous avons dû réduire drastiquement la taille du joint pour nous limiter à une boîte de simulation optimisée jusqu'à 56 atomes. Pour cela, nous avons réduit une première fois la taille du joint avec phonopy pour obtenir un joint de grains le plus petit possible (dans le plan du

joint de grains), puis nous avons coupé de part et d'autre du joint de grain les atomes au-delà de 13 Å. Afin d'éviter un recouvrement périodique non physique au bord de la cellule selon l'axe c , nous avons introduit du vide, voir figure 4.11. Pour les simulations avec VASP, nous devons en effet travailler avec un système périodique, contrairement à LAMMPS où la taille du système est moins contraignante et où l'on peut contrôler la périodicité du système selon les trois directions x , y et z .

Pour des raisons de temps, nous n'avons ni optimisé la taille des grains (à droite et à gauche de l'interface), ni celle du vide. Nous avons donc obtenu un système périodique et réduit, facile à optimiser en DFT (voir figure 4.11 à droite).

Résultats

J'ai optimisé la structure présentée ci-dessus à l'aide de simulations atomistiques DFT, mais malheureusement la simulation n'a pas abouti. Après l'optimisation, nous avons obtenu un joint de grains complètement déformé. Nous avons constaté qu'il y avait un problème dans notre système, et en particulier, nous avons des distances interatomiques trop courtes au bord de la boîte. Nous avons remarqué que certains atomes étaient très proches les uns des autres, ce qui a créé des difficultés lors des relaxations. Faute de temps, nous n'avons pu investiguer davantage.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

5.1 Conclusion

Au cours de ce stage, nous avons commencé à étudier les joints de grains du titane hcp. Pour des raisons de temps, cette étude est loin d'être terminée, mais elle nous a permis de mettre en place une approche relativement robuste de l'optimisation et de la construction de nombreux joints de grains.

Pour l'étude des joints de grains à l'échelle atomique, nous avons utilisé des potentiels empiriques (LAMMPS) à l'aide de potentiels de la littérature (de type EAM), ainsi qu'un code basé sur les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, calculs VASP). Nous avons consacré une partie importante de notre temps à la génération, l'optimisation et la caractérisation des joints de grains dans le titane. L'exploration des structures s'est concentrée sur les joints de grains symétriques en flexion, en choisissant trois axes de rotation : $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$, pour lesquels un grand nombre d'angles ont pu être étudiés. Nous avons également optimisé en parallèle les différents paramètres importants utilisés dans les calculs DFT, tels que la taille de la maille de la première zone de Brillouin, les paramètres de maille et les énergies de coupure, en vue d'étudier à l'aide de calculs DFT les joints de grains obtenus avec LAMMPS.

Cependant, pour des raisons de temps, nous n'avons pas pu compléter l'étude des joints de grains, en décrivant au mieux les structures centrales et la nature des liaisons, ou en identifiant des zones favorables à l'insertion d'atomes. De plus, les tests DFT effectués sur les boîtes de simulation extraites des optimisations LAMMPS n'ont pas été concluants. Pour des raisons pratiques et de temps, ce travail n'a pas pu être plus approfondi.

Cependant, il est important de rappeler que cette étude fait partie d'un effort à long terme visant à étudier les interfaces du titane et la ségrégation et la diffusion des interstitiels aux joints de grains, ainsi que leurs effets sur les propriétés des matériaux à base de titane.

5.2 Perspectives

Afin de poursuivre ce travail, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés pour approfondir et étendre les résultats obtenus :

1. **Optimisation des joints de grains avec d'autres potentiels interatomiques :**
Tout d'abord, il serait pertinent d'optimiser les joints de grains en utilisant d'autres potentiels interatomiques, tels que des potentiels générés par intelligence artificielle.

Dans la littérature, il existe déjà certains potentiels déjà générés, mais utiliser des potentiels générés par nos soins pourrait également être intéressant. L'objectif serait de comparer les résultats obtenus avec ceux des potentiels EAM afin d'évaluer l'efficacité des nouveaux potentiels et de déterminer leur pertinence des configurations obtenues.

2. **Optimisation des joints de grains avec d'autres potentiels interatomiques :**
Une autre voie possible consisterait à utiliser d'autres approches pour modéliser les joints de grains, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, afin de couvrir l'espace des phases de manière plus étendue et de garantir ainsi des structures de joints mieux optimisées.
3. **Optimisation des joints de grains en DFT et comparaison avec LAMMPS :**
Il serait intéressant ensuite d'optimiser les joints de grains à l'aide de la DFT et de comparer les résultats obtenus avec ceux issus des simulations utilisant LAMMPS. Cette comparaison permettrait de valider les potentiels empiriques utilisés et d'identifier les écarts éventuels entre les deux approches, offrant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes atomiques sous-jacents.
4. **Étude de l'insertion des atomes d'hydrogène et de carbone aux joints de grains :**
Bien évidemment, il serait intéressant d'étudier l'insertion des interstitiels (atomes d'hydrogène, de carbone ou autres) dans les joints de grains. L'objectif serait alors de comprendre leur effet sur les propriétés mécaniques des joints de grains, ainsi que sur la stabilité des structures. Cette investigation ouvrirait la voie à la conception de matériaux plus résistants et durables.
5. **Simulation des phénomènes de diffusion aux joints de grains :**
Après l'étude de la ségrégation des interstitiels, simuler les phénomènes de diffusion aux joints de grains, notamment la diffusion des éléments d'alliage et des impuretés, aiderait à comprendre les mécanismes de diffusion et leur impact sur les propriétés globales des matériaux à base de titane.
6. **Intégration des résultats expérimentaux et théoriques :**
Intégrer les résultats expérimentaux et théoriques pourrait permettre de développer des modèles prédictifs plus précis des propriétés des joints de grains. Cette approche permettrait de valider les simulations numériques par des expériences pratiques et d'affiner les modèles théoriques en fonction des observations expérimentales.
7. **Exploration des alliages de titane :**
Pour finir, il serait intéressant d'étendre l'étude aux alliages de titane en examinant comment différents éléments d'alliage influencent les joints de grains. Ces résultats pourraient conduire à la conception de nouveaux alliages de titane avec des propriétés mécaniques et chimiques améliorées.

Ces axes de recherche offrent des opportunités pour améliorer la compréhension des joints de grains dans le titane et pour développer des matériaux aux propriétés optimisées, répondant ainsi aux besoins croissants de diverses applications industrielles.

Bibliographie

- [1] M. Peters and C. Leyens, *Titanium and Titanium Alloys : Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2003.
- [2] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, *Phase transformations : examples from titanium and zirconium alloys*. Elsevier, 2010.
- [3] M. Greger, M. Widomská, and L. Kander, “Mechanical properties of ultra-fine grain titanium,” *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 40, no. 1, pp. 33–40, 2010.
- [4] D. Handtrack, C. Sauer, and B. Kieback, “Microstructure and properties of ultrafine-grained and dispersion-strengthened titanium materials for implants,” *Journal of materials science*, vol. 43, pp. 671–679, 2008.
- [5] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and titanium alloys : fundamentals and applications*. Wiley Online Library, 2006.
- [6] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. In’t Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, *et al.*, “Lammps-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Computer Physics Communications*, vol. 271, p. 108171, 2022.
- [7] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 558R, 1993.
- [8] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89–110, Cambridge university press, 1928.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [12] J. Perdew and A. Zunger *Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [13] D. Ceperley and B. Alder *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [14] Y. Wang and J. P. Perdew *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 13298, 1991.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [16] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.

- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [18] H. Perron, *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l’interaction de l’ion uranyle avec des surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2007.
- [19] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [20] P. Hirel, “Atomsk : A tool for manipulating and converting atomic data files,” *Computer Physics Communications*, vol. 197, pp. 212–219, 2015.
- [21] N. Nicaise, S. Berbenni, F. Wagner, M. Berveiller, and X. Lemoine, “Coupled effects of grain size distributions and crystallographic textures on the plastic behaviour of if steels,” *International Journal of Plasticity*, vol. 27, no. 2, pp. 232–249, 2011.
- [22] C. M. Williams, “A model for grain boundary energies in uranium dioxide,” *Physics, Brigham Young University-Idaho*, 2018.
- [23] R. Hook and J. Hirth, “The deformation behavior of isoaxial bicrystals of fe-3% si,” *Acta Metallurgica*, vol. 15, no. 3, pp. 535–551, 1967.
- [24] L. Priester, *Joints de Grains, Les*. Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [25] A. Riot, *Rétention du tritium dans les parois en béryllium d’ITER : modélisation ab initio de son insertion dans l’oxyde et aux joints de grains*. PhD thesis, 2023.
- [26] B. S. Runnels, *A model for energy and morphology of crystalline grain boundaries with arbitrary geometric character*. California Institute of Technology, 2016.
- [27] V. Trinite, *Etude théorique des phases du titane*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2006.
- [28] M. Salib, *Étude cinétique et cristallographique de la précipitation de la phase alpha aux joints de grains bêta/bêta dans un alliage de titane*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2015.
- [29] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [30] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [31] M. Bhatia and K. Solanki, “Energetics of vacancy segregation to symmetric tilt grain boundaries in hexagonal closed pack materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 24, 2013.
- [32] A. Arjhangmehr and S. Fegghi, “Irradiation deformation near different atomic grain boundaries in α -zr : An investigation of thermodynamics and kinetics of point defects,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 23333, 2016.
- [33] A. Sutton and R. Balluffi, “Overview no. 61 on geometric criteria for low interfacial energy,” *Acta Metallurgica*, vol. 35, no. 9, pp. 2177–2201, 1987.
- [34] C. Ni, H. Ding, M. Asta, and X. Jin, “Computational study of $\langle 11\bar{1}0 \rangle$ symmetric tilt grain boundaries in mg and ti,” *Scripta Materialia*, vol. 109, pp. 94–99, 2015.
- [35] G. J. Ackland, “Theoretical study of titanium surfaces and defects with a new many-body potential,” *Philosophical Magazine A*, vol. 66, no. 6, pp. 917–932, 1992.

- [36] M. Mendeleev, T. Underwood, and G. Ackland, “Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 145, no. 15, p. 154102, 2016.
- [37] L. Priester, “De la théorie à l’ingénierie,” *EDP Sciences*, 2006.

Annexe A

Optimisation des calculs DFT pour le chrome et l'oxygène

Nous avons réalisé quelques optimisations supplémentaires en vue de l'étude de l'oxyde de chrome. Pour cela, nous avons optimisé les paramètres de convergence (énergie de coupure principalement) pour O et Cr.

A.1 Le chrome

A.1.1 Optimisation des paramètres de maille pour la structure Cr (bcc)

Nous avons réalisé l'optimisation de Cr-bcc. Nous avons calculé l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille, ainsi que de la pression du système. En observant la figure A.2, nous remarquons clairement que la pression s'annule lorsque le paramètre a est aux alentours de 2,86 à 2,87 Å. L'énergie est également minimale pour cette valeur. Ce sont deux critères possibles pour déterminer les paramètres cristallins d'équilibre.

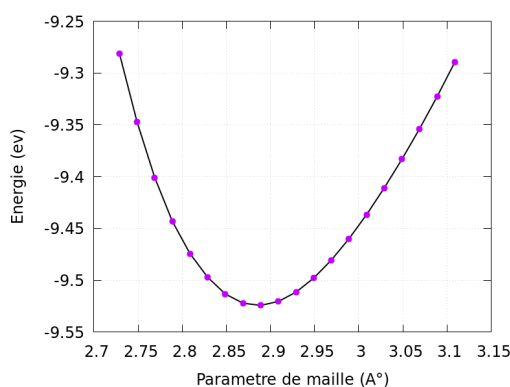


FIGURE A.1 – Évolution de l'énergie de Cr (bcc) en fonction du paramètre de maille a .

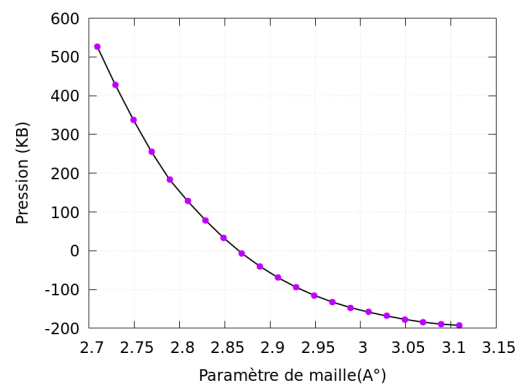


FIGURE A.2 – Évolution de la pression du système Cr (bcc) en fonction du paramètre de maille a .

Le paramètre de maille $a=2,87$ Å, pris comme référence, nous permettra dans la suite de déterminer la limite de l'influence de l'énergie de coupure sur l'énergie minimale de notre système.

A.1.2 Choix de la grille en points-k et énergie de coupure

Pour un paramètre de maille fixé à 2,87 Å et pour les points \mathbf{k} fixés à $20 \times 20 \times 20$, nous avons réalisé un test de convergence sur l'énergie de coupure, ENCUT en eV. Nous observons sur la figure A.3 que la différence d'énergie du système, par rapport à l'énergie de référence pour ENCUT = 900 eV (qui est considérée comme convergée), se stabilise en dessous de 1 meV/atome (qui est notre critère de convergence) au-delà de la valeur ENCUT = 500 eV.

La figure A.4 illustre ensuite la variation de l'énergie totale de notre système en fonction du nombre de points K, avec $k_x = k_y = k_z$ (nous avons ici une maille cubique). Nous observons que la convergence est atteinte très rapidement pour une valeur $k_{x,y,z} = 20$.

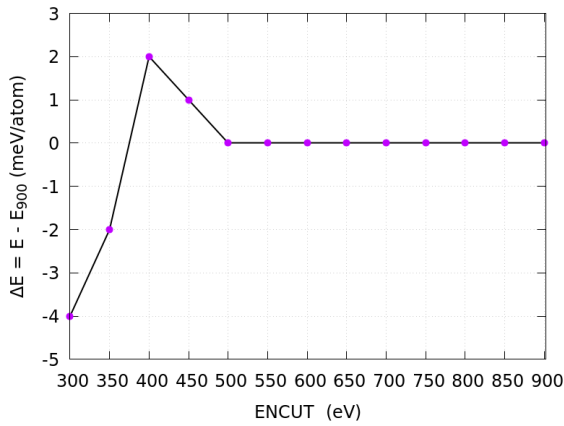


FIGURE A.3 – Énergie de Cr en fonction de l'énergie de coupure ENCUT, le nombre des points \mathbf{k} est fixé à $20 \times 20 \times 20$.

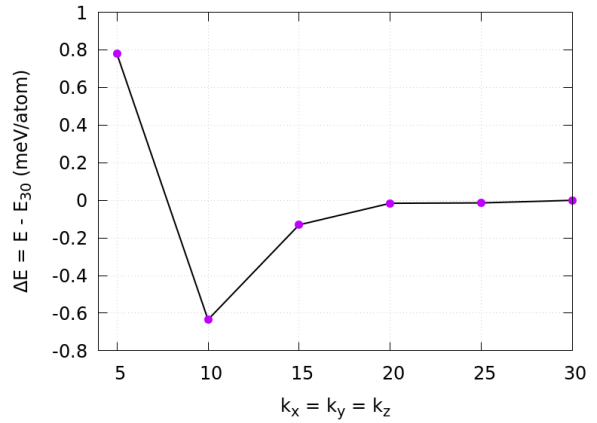


FIGURE A.4 – Énergie de Cr en fonction du nombre de points- \mathbf{k} , pour une énergie de cut-off de 500 eV.

Notre critère de convergence étant pris à 1 meV/atome, nous pouvons choisir pour Cr une cut-off de 500 eV, et pour le système cubique centré, une grille de $20 \times 20 \times 20$.

A.1.3 Optimisation de l'énergie de coupure et de la grille en points-k pour la molécule d'oxygène

Nous avons mené une première étude pour évaluer l'influence de l'énergie de coupure (E_{cut}). Les résultats obtenus pour la molécule O_2 sont présentés dans la figure A.5. Un zoom sur la plage [800 ; 900] est illustré dans la figure A.6, avec un nombre de points \mathbf{k} fixé à $1 \times 1 \times 1$. Nous observons que l'énergie de coupure se stabilise une fois que la valeur de ENCUT atteint 800 eV, ce qui signifie la stabilité de ce système au-delà de cette valeur.

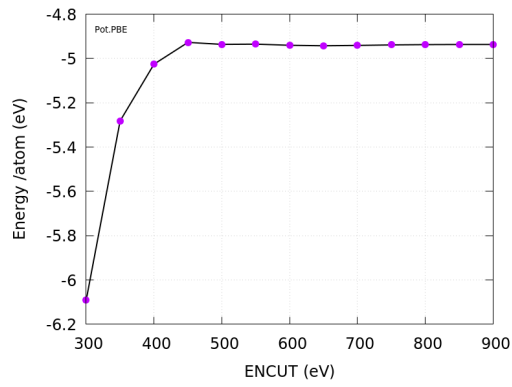


FIGURE A.5 – Énergie de O_2 en fonction de l'énergie de coupure ENCUT, Le nombre des points k est fixé à $1 \times 1 \times 1$.

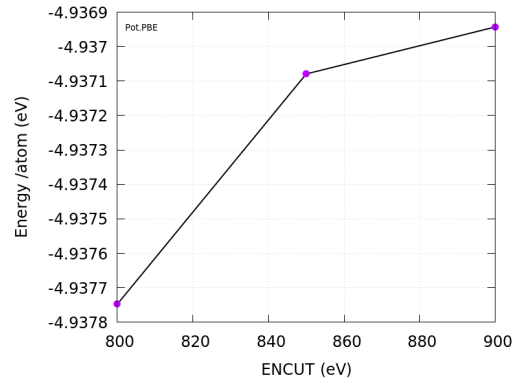


FIGURE A.6 – L'image zoomée représente l'énergie de O_2 en fonction de l'énergie de coupure ENCUT. Le nombre de points k est fixé à $1 \times 1 \times 1$.