Modélisation ab initio des interactions dislocation-soluté dans les métaux de transition cubiques centrés

Bérengère Lüthi

▶ **To cite this version:**

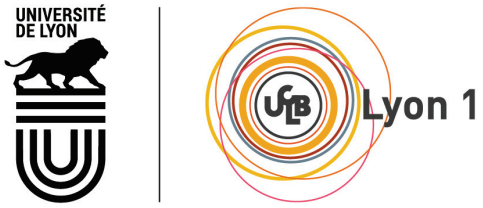
Bérengère Lüthi. Modélisation ab initio des interactions dislocation-soluté dans les métaux de transition cubiques centrés. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1166 . tel-01630129

HAL Id: tel-01630129
https://theses.hal.science/tel-01630129

Submitted on 7 Nov 2017

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

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



N° d'ordre NNT : 2017LYSE1166

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52
Physique et Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physique

Thèse soutenue le 26/09/2017, par :
Bérengère Lüthi

Modélisation *ab initio* des interactions entre dislocations vis et solutés interstitiels dans les métaux de transition cubiques centrés

---

Devant le jury composé de :

Brochard Sandrine, Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
Perez Michel, Professeur, Université de Lyon - INSA de Lyon	Rapporteur
Caillard Daniel, Directeur de Recherche Emérite, CNRS-CEMES	Président
Elsässer Christian, Professeur, Fraunhofer IWM	Examinateur
Rodney David, Professeur, Université de Lyon 1	Directeur de thèse
Ventelon Lisa, Chercheur CEA, CEA-SRMP	Co-encadrante
Willaime François, Directeur de Recherche CEA, CEA-DMN	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je tiens pour commencer à remercier mes encadrants Lisa Ventelon et François Willaime, ainsi que mon directeur de thèse David Rodney. Merci beaucoup de m'avoir donné ma chance. Je vous remercie de votre soutien, et de m'avoir permis de m'épanouir tout au long de ces trois années. Merci de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences et d'avoir ainsi pu profiter pleinement de la vie de chercheur. J'ai beaucoup appris pendant ces trois ans, scientifiquement mais humainement aussi, et je suis très fière d'avoir pu travailler avec vous. Merci également à Pascal Yvon, qui m'a permis de rencontrer différents membres du SRMP au moment de ma recherche de thèse et merci aux deux chefs de service successifs, François Willaime puis Jean-Luc Béchade, de m'avoir accueillie au sein du SRMP en stage puis en thèse.

Je souhaite ensuite remercier les personnes avec qui nous avons collaboré durant cette thèse. Un grand merci à Bernard Legrand pour ta patience et tes explications sur le monde merveilleusement riche qu'est la thermodynamique. Merci à Fabienne Berthier, pour ton expertise et tes conseils pour la réalisation du modèle thermodynamique. Merci également à Emmanuel Clouet pour non seulement ton aide sur les corrections élastiques des doubles décrochements, mais plus généralement pour ta disponibilité et tes réponses à mes nombreuses questions.

Je souhaite aussi remercier les membres du jury. Daniel Caillard pour avoir accepté d'être président, Sandrine Brochard et Michel Perez pour avoir accepté d'être rapporteurs, et Christian Elsässer en tant qu'examinateur et collaborateur sur le lien entre structure de cœur en présence de carbone et structure des monocarbures dans les métaux des groupes 5 et 6. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail lors de la lecture du manuscrit et de la soutenance.

Je souhaite remercier plus largement tout le SRMP, pour tous les échanges, lors de conférences, réunions mensuelles ou plus largement lors des repas et des pauses café. Merci aussi à Patricia, pour toutes les galères administratives dont tu nous sors à chaque fois...

J'ai une pensée particulière pour tous ceux de passage (autrement appelés « non-permanents »). Tout d'abord ma première co-bureau Nermine, ainsi que Caroline (vive la caisse café !) et Thomas. J'ai aussi une pensée pour Lucile qui s'est toujours rendue disponible lorsque j'avais des questions. Je pense aussi à Maeva, une collègue devenue une amie qui m'a donné envie de voyager et de sortir un peu des sentiers battus. Et puis merci à Marie (vive la course à pied ! !), Pierre, Denise, Elric, Camille (x2 : être jeune permanent ça compte aussi !), Aurélien, Olivier (vive les galères administratives et vive VASP !), Yvan, Anton, Anshuman, Raphael, et tous les autres jeunes permanents/doctorants/post-docs/stagiaires (Mr Gauthier) qui ont rendu ces trois ans inoubliables ! J'espère que l'on se reverra régulièrement, pour notamment battre des records aux Escape Games ! Merci en particulier à Lisa B. pour nos discussions sur tout et rien en pièce 129, tu vas me manquer ! Enfin, merci à Aurore, pour nos rendez-vous déjeuners hebdomadaires qui ont rythmé ces trois ans.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches, sans qui je n'aurai pas pu réussir. Je pense aux anciens de Supélec pour les soirées sur Paris et à mes amis de toujours de ma très chère Haute-Savoie. Merci à mes parents, mes grands-parents et mes sœurs pour m'avoir soutenue et encouragée tout au long de ce projet. Je pense aussi particulièrement à G. Même si tu as essayé de les éviter (US, Pologne...) tu as subi les moments plus difficiles mais aussi profité des petites victoires, en étant toujours présent malgré la distance. J'ai beaucoup de chance de t'avoir à mes côtés.

Table des matières

Introduction **11**

Étude bibliographique **15**

1 Études expérimentales des interactions dislocation-soluté dans les aciers 15
1.1 Échelle macroscopique . . . 15
1.2 Échelle microscopique . . . 17
1.3 Échelle atomique . . . 19
2 Théorie des dislocations dans les métaux de transition cubiques centrés purs . . . 20
2.1 Structures de cœur des dislocations vis . . . 21
2.2 Potentiel de Peierls . . . 21
2.3 Mécanisme de paires de décrochements . . . 23
3 Solutés dans les métaux sans dislocation . . . 27
3.1 Insertion des solutés dans la matrice des métaux CC . . . 27
3.2 Structure des carbures . . . 28
4 Modélisation des interactions dislocation-soluté dans les métaux CC . . . 28
4.1 Elasticité et simulations en potentiels empiriques . . . 30
4.2 *Ab initio* . . . 33

Méthodes **39**

1 Calculs ab initio . . . 39
1.1 Principe . . . 39
1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . 39
1.2.1 LDA et GGA . . . 40
1.2.2 Pseudo-potentiels . . . 41
1.2.3 Bases d'ondes planes et bases localisées . . . 41
1.2.4 Énergie de coupure . . . 41
1.2.5 Grille de points k . . . 41
1.2.6 Fonction d'élargissement . . . 42
2 Modélisation des dislocations en ab initio . . . 43
2.1 Visualisation des dislocations . . . 43
2.2 Cellules de calcul de dislocation droite . . . 43
2.3 Cellules de calcul avec décrochements . . . 44

3 Énergies . . . 46
3.1 Énergies d'interaction dislocation-soluté . . . 46
3.2 Différences d'énergie entre le cœur facile et le cœur difficile . . . 47
3.3 Énergie de distorsion du réseau . . . 47
4 Calculs de barrières d'énergie . . . 47

Chapitre 1 - Interactions dislocation-soluté dans le fer CC en présence de solutés de B, C, N et O **49**

1 Effet du carbone sur les cœurs des dislocations vis dans le fer CC . . . 49
1.1 Structure de cœur . . . 50
1.2 Rayon de capture . . . 50
1.3 Énergies d'interaction . . . 50
1.4 Stabilité des sites octaédriques autour de la configuration prismatique P_{2b} 54
2 Comparaison des effets du carbone aux effets de soluté de bore, azote et oxygène sur le coeur des dislocations vis dans le fer CC . . . 57
2.1 Structure de cœur . . . 57
2.2 Énergies d'interaction . . . 57
2.3 Volumes de Voronoï et distorsion de la matrice . . . 58
2.4 Magnétisme et structure électronique . . . 61

Chapitre 2 - Interactions dislocation-carbone dans les métaux des groupes 5 et 6 **65**

1 Effet du carbone sur les cœurs des dislocations vis dans les métaux du groupe 5 et 6 . . . 65
1.1 Systèmes $M6$(C) . . . 65
1.2 Systèmes $M5$(C) . . . 70
2 Structure des carbures et lien avec les interactions dislocation-carbone . 71

Chapitre 3 - Ségrégation du carbone sur et autour du cœur reconstruit de la dislocation vis dans le fer CC **75**

1 Ségrégation sur la ligne de dislocation . . . 75
1.1 Modèle énergétique . . . 75
1.2 Modélisation en champ moyen . . . 76
1.3 Simulations Monte Carlo . . . 78
1.4 Résultats . . . 79
1.4.1 Isothermes . . . 79
1.4.2 Isoconcentrations . . . 79
2 Prémices de la formation d'une atmosphère de Cottrell . . . 82
2.1 Modèle énergétique . . . 83
2.2 Modélisation en champ moyen . . . 89
2.2.1 Notations utilisées . . . 89
2.2.2 Équations en champ moyen . . . 89
2.3 Simulations Monte Carlo . . . 91
2.4 Résultats . . . 91
2.4.1 Isothermes . . . 91

2.4.2 Isoconcentrations 94

Chapitre 4 - Effet du carbone sur la mobilité de la dislocation vis dans le fer CC 99

1 **Barrière de Peierls** 99
2 **Mécanisme de paires de décrochements** 102
2.1 Énergie de formation 102
2.2 Énergie de migration 109
2.3 Énergie d'activation 110

Conclusions et Perspectives 113

Annexe 1 - Étude en potentiel empirique de la mobilité de la dislocation vis dans le fer CC 117

1 **Potentiel de Becquart *et al.*** 117
2 **Potentiel de Liyanage *et al.*** 118

Résumé/Abstract 128

Introduction

La compréhension de la plasticité des métaux et des alliages est un enjeu important pour l'industrie, et notamment l'industrie du nucléaire. Les matériaux utilisés pour le gainage et les éléments de structure des centrales nucléaires sont en effet principalement des alliages métalliques. Ils sont soumis à des conditions exigeantes de fonctionnement, et doivent garantir le confinement de la radioactivité. Il est nécessaire qu'ils puissent résister à de hautes températures, aux sollicitations mécaniques, aux effets d'irradiation (vieillissement sous irradiation, gonflement), d'environnement (corrosion) et à la combinaison de ces effets.

L'exposition à l'irradiation entraîne des perturbations locales de la structure cristalline, en formant des paires de Frenkel (paire lacune-interstitiel). Pendant le vieillissement, se forment des populations résiduelles de défauts comme des lacunes, des interstitiels, et des amas de ces défauts et de solutés. Par des réactions de transmutation, des atomes de gaz (hydrogène, hélium), qui modifient alors la chimie du matériau, peuvent être créés. Ces modifications de la structure et de la composition du matériau deviennent des obstacles pour les dislocations, défauts linéaires du réseau à l'origine de la plasticité des matériaux. A long terme, les conséquences de l'irradiation peuvent être des dégradations du comportement mécanique des matériaux, comme l'augmentation de la dureté et de la limite élastique, la diminution de la résistance à la fissuration et l'augmentation de la température de transition ductile/fragile.

Les aciers ferritiques, qui composent les cuves des réacteurs de Génération 2 et 3 ou bien encore le tungstène, composant principal du divertor, pièce participant à l'épuration du plasma dans les réacteurs de type fusion, sont des métaux de structure cristallographique cubique centrée. La plasticité de ces métaux est contrôlée par le glissement des dislocations vis de vecteur de Burgers $1/2\langle 111\rangle$, il est donc essentiel de comprendre les interactions de ces dernières avec leur milieu, afin de mieux prédire le comportement des métaux. Dans le cas des alliages, il est essentiel de comprendre les effets chimiques et structurels des solutés sur les dislocations, et en particulier sur leur mobilité.

De nombreuses études expérimentales ont été consacrées aux interactions entre atomes de soluté et dislocations dans les métaux. Les observations en sonde atomique tomographique ont mis en évidence la possibilité d'un enrichissement en soluté autour des dislocations avec la formation d'une atmosphère de Cottrell, dont la Figure 1 présente un exemple pour un nuage de solutés de bore dans un alliage FeAl [1]. Les solutés peuvent ainsi causer des phénomènes tels que les vieillissements statique et dynamique, en affectant la mobilité des dislocations, et donc la plasticité des métaux. Dans le fer, des mesures de limite d'élasticité ont par exemple mis en évidence les effets adoucissant ou durcissant du carbone en fonction de la température [2], ces changements de comportement montrant toute la complexité des interactions dislocation-soluté. A l'aide d'expériences de traction in situ au microscope électronique à transmission, différents régimes de mobilité des dislocations vis ont pu être observés dans le fer, en fonction de la température [3–5]. Il a ainsi été observé récemment que la présence de carbone entraîne la réapparition d'un mécanisme de Peierls au-delà de la température athermique, où les dislocations devraient glisser librement dans le matériau.

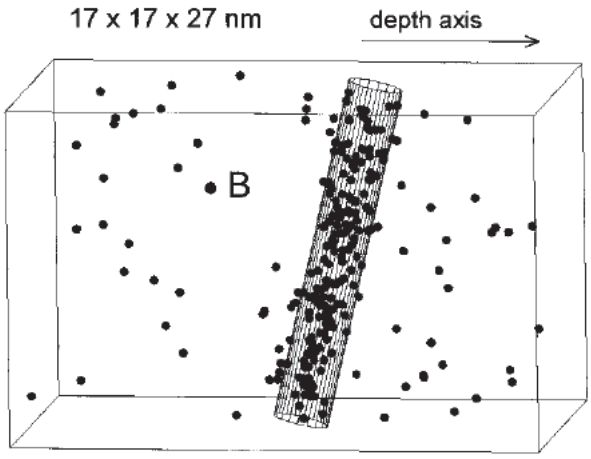


FIGURE 1: Image 3D issue d'une observation à la sonde atomique tomographique d'une atmosphère enrichie en bore autour d'une dislocation dans un alliage fer-aluminium. La figure est issue de [1].

Cependant la résolution des méthodes expérimentales est encore trop faible pour permettre de visualiser l'organisation locale des atomes de métal et de soluté et ainsi comprendre l'origine de l'interaction entre atomes de soluté et cœur de dislocation à l'échelle atomique. Les simulations numériques sont donc des outils essentiels à la compréhension de ces phénomènes.

Plusieurs études ont modélisé numériquement les interactions dislocation-soluté, notamment dans le fer en présence de carbone, en utilisant des potentiels empiriques permettant de calculer des énergies de systèmes de quelques milliers d'atomes [6–9]. Il a ainsi été montré qu'il existait une interaction attractive carbone-dislocation dans le fer, reproduite par les modèles élastiques loin du cœur de dislocation. Cependant ces méthodes ne reproduisent pas toujours correctement les cœurs des dislocations vis et leur mobilité, et prédisent souvent un cœur asymétrique avec un plan de glissement $\{112\}$ en désaccord avec les observations expérimentales.

Des méthodes de calculs de configuration de cœur de dislocation à l'aide de codes de type *ab initio* ont été développées afin de prendre en compte les effets électroniques, importants dans le cœur des dislocations. Il a ainsi été montré que la structure de cœur facile est stable dans les métaux cubiques centrés purs, et notamment le fer [10, 11]. La structure stable est symétrique et glisse dans un plan $\{110\}$, en accord avec les observations expérimentales. Cependant, peu d'études *ab initio* ont porté sur l'effet des solutés, en particulier les solutés interstitiels comme le carbone, sur les cœurs de dislocation.

Dans ce contexte, ce travail de thèse consiste à modéliser à l'échelle atomique l'effet des atomes de solutés interstitiels sur les cœurs des dislocations vis dans les métaux cubiques centrés à l'aide de méthodes *ab initio*. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication en collaboration avec Emmanuel Clouet, Laurent Proville et Bernard Legrand du SRMP [12] et deux autres publications ont été soumises [13, 14].

La démarche a consisté dans un premier temps à déterminer à l'aide de calculs *ab initio* la structure du cœur de plus basse énergie des dislocations vis dans le fer cubique centré en présence de solutés de carbone, et ce pour différentes distances carbone-dislocation dans le plan (111) et pour différentes distances carbone-carbone le long de la ligne de la dislocation. Les énergies d'interaction dislocation-soluté ont ensuite été calculées et l'étude a été étendue aux

solutés de bore, azote et oxygène dans le fer, afin de pouvoir mieux analyser les comportements du cœur de la dislocation en présence de solutés. Ce travail est présenté dans le Chapitre 1.

Dans un second temps, une étude systématique dans les métaux de transition cubiques centrés non magnétiques des groupes 5 (V, Nb, Ta) et 6 (Mo, W) a été effectuée. La structure stable du cœur de dislocation vis et les interactions dislocation-soluté ont été déterminées et analysées pour des solutés de carbone. Cette étude systématique est présentée dans le Chapitre 2.

Les conséquences des interactions dislocation-carbone ont ensuite été discutées dans le cas particulier du fer.

Nous avons développé deux modèles énergétiques issus des calculs d'énergie d'interaction dans le système Fe(C), afin de modéliser la ségrégation du carbone dans le cœur de la dislocation vis. Le premier modèle se limite à la ségrégation du carbone le long de la ligne de dislocation, puis ce modèle a été enrichi en ajoutant des sites possibles pour le carbone autour du cœur de la dislocation. Ce travail, fondé sur une comparaison entre calculs en champ moyen et simulations Monte Carlo, est présenté dans le Chapitre 3.

Nous avons enfin étudié l'impact du carbone sur la mobilité de la dislocation vis dans Fe(C). La barrière de Peierls en présence de carbone a été déterminée et un modèle de paires de décrochements a été développé afin d'obtenir une énergie d'activation pour le mécanisme de Peierls pour une dislocation décorée d'atomes de carbone, mis en évidence par Caillard aux hautes températures [4, 5]. Ce travail est présenté dans le Chapitre 4.

Étude bibliographique

Les aciers, de part leur importance dans le milieu industriel, ont fait l'objet de nombreuses études afin de mieux comprendre leurs propriétés et leur comportement, leur complexité étant notamment liée à la richesse du diagramme de phase fer-carbone.

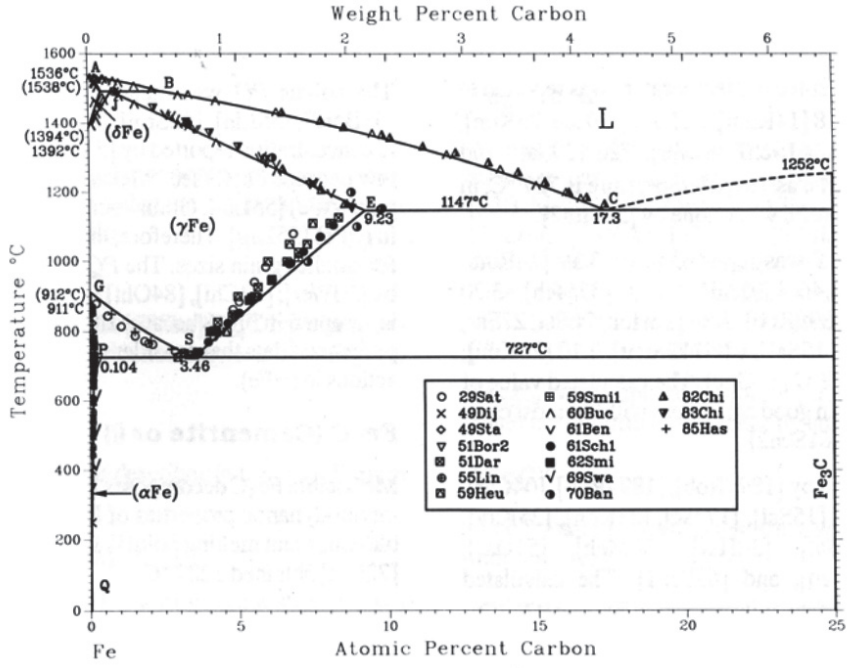
Deux diagrammes de phases existent pour ce système : le diagramme stable (graphite) et métastable (cémentite) [15, 16]. La cémentite se décomposant aux temps longs en ferrite et graphite, les études sur les aciers se basent généralement sur le diagramme de phase métastable. Dans ce cas, le fer sous forme cubique centrée (CC), ou fer-α, est stable pour des températures inférieures à 910°C, et ferromagnétique jusqu'à la température de Curie, $T_c = 768$°C. La limite de solubilité du carbone dans la phase alpha est au maximum de 1000 appm (0,1% atomique ou 0,02% massique) à 727°C (voir Fig. 1), et diminue à 30 appm à 300°C [15, 16]. La faible concentration en carbone n'empêche pas ce dernier d'avoir un fort effet sur le comportement du fer-α comme nous allons le détailler dans cette partie. L'étude bibliographique est centrée sur le système fer-carbone, principal système étudié dans ce travail.

1 Études expérimentales des interactions dislocation-soluté dans les aciers

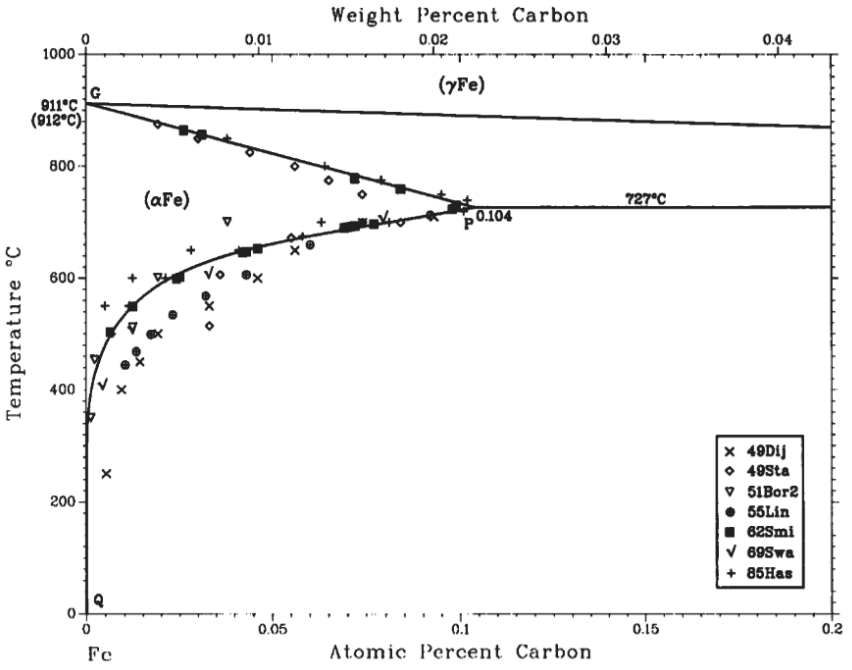
1.1 Échelle macroscopique

Il est bien connu expérimentalement que la présence de solutés modifie fortement les propriétés mécaniques des métaux à l'échelle macroscopique, et en particulier leur plasticité. De nombreuses études ont mis en évidence l'effet de solutés sur la limite d'élasticité. Kuramoto *et al.* [2] ont par exemple montré les effets durcissant du carbone à basse température (0-150 K) et adoucissant aux températures intermédiaires (150-300 K). Kuramoto *et al.* ont en effet mesuré la limite d'élasticité en fonction de la température pour le fer pur et le fer avec 150 appm de carbone (Fig. 2). La présence de solutés dans le matériau se manifeste également sur les courbes contrainte-déformation par une augmentation de la contrainte avant la transition entre le régime plastique et élastique, on parle alors de résistance à la traction. Lorsque cette augmentation de la résistance apparaît après pré-contrainte et vieillissement du matériau, on parle de vieillissement statique (Static Strain Ageing - SSA) (Fig. 3(a)). Des effets similaires ont été mis en évidence dans d'autres alliages de fer avec des atomes de soluté interstitiels ou substitutionels, comme N, Ni, Si et Mn [17–20].

Le vieillissement dynamique (Dynamical Strain Ageing - DSA) est associé quant à lui à des instabilités plastiques après vieillissement (Fig. 3(b)). Ce phénomène a été observé pour de faibles taux de déformation dans les aciers entre la température ambiante et 300°C [21, 22]. La gamme de température concernée dépend du taux de déformation [21] - la température de fin de régime augmente avec le taux de déformation - mais aussi de la concentration en carbone - la température de début de régime diminue lorsque la concentration augmente. Le vieillissement au bleu (« blue brittleness ») est un cas particulier de DSA pour la gamme de température 100-

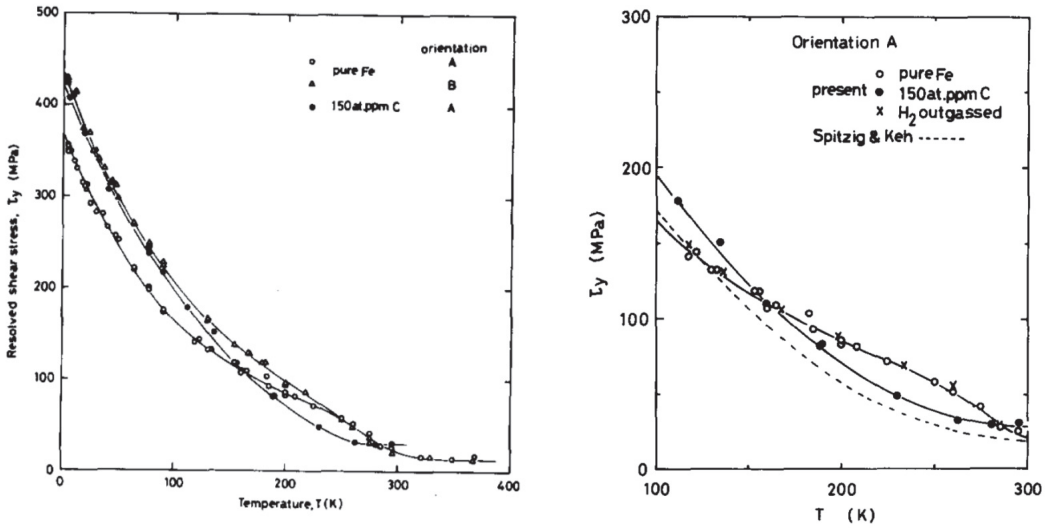


(a)



(b)

FIGURE 1: Diagramme de phase métastable Fe-C (a) entre 0 et 25% atomique de C et (b) entre 0 et 0,2% atomique de C. Les figures sont tirées de [16].



(a) (b)

FIGURE 2: Dépendance de la limite d'élasticité avec la température dans du fer pur et du fer 150 appm C. (a) Courbe pour des températures entre 0 et 400K. (b) Zoom de la figure (a) pour des températures entre 100 et 300K, gamme pour laquelle le carbone a un effet adoucissant. Les figures sont tirées de [2].

300°C pour laquelle les aciers prennent une couleur bleue, couleur de l'oxyde qui se forme alors à la surface [23]. Les énergies d'activation mesurées en début et fin de DSA sont différentes, ce qui laisse présager un changement de mécanisme pour la migration des dislocations. En début de régime DSA, l'énergie d'activation mesurée est proche de l'énergie de migration du carbone ou de l'azote dans le fer (0,8 eV). En fin de régime DSA l'énergie d'activation est deux fois plus importante, autour de 1,5 eV. [21,24]. Keh propose d'expliquer cette valeur comme la somme de l'énergie de migration du carbone dans le fer ajoutée à l'énergie d'interaction dislocation-soluté, mais nous verrons ci-après que d'autres explications ont été proposées.

1.2 Échelle microscopique

Les observations au MET dans Nb, Ta, Mo, W et Fe montrent que les dislocations vis de vecteur de Burgers $b = 1/2\langle 111 \rangle$ sont moins mobiles que les dislocations coin dans les métaux CC. Ces dislocations contrôlent donc la plasticité des métaux CC [25–28].

L'étude à l'échelle microscopique des dislocations se révèle essentielle pour comprendre les mécanismes à l'origine des observations macroscopiques énoncées ci-dessus. Dans la majorité des alliages, c'est la formation de précipités qui affecte la mobilité des dislocations. Les effets de solution solide sont à considérer dans le cas des matériaux peu alliés, lorsque la formation de précipités n'est pas prépondérante. Si les atomes en solution solide sont de type substitutionnel, ils sont peu mobiles et vont affecter la mobilité de la dislocation uniquement au passage de cette dernière. Dans le cas de solutés interstitiels, plus mobiles, comme le carbone dans le fer, la formation d'atmosphères de Cottrell autour des lignes de dislocation [29], autrement dit, la ségrégation de solutés sur les dislocations, modifie leur mobilité et donc les propriétés mécaniques. Ces atmosphères se forment grâce à la diffusion des atomes de soluté en présence du champ de déformation de la dislocation et ont été observées pour la première fois en 3D par Blavette [1], où, grâce à la sonde atomique tomographique, des atmosphères de soluté de bore ont été mises en évidence autour d'une dislocation coin dans un alliage FeAl. L'amélioration des techniques de sonde atomique tomographique a ensuite permis d'observer la ségrégation du

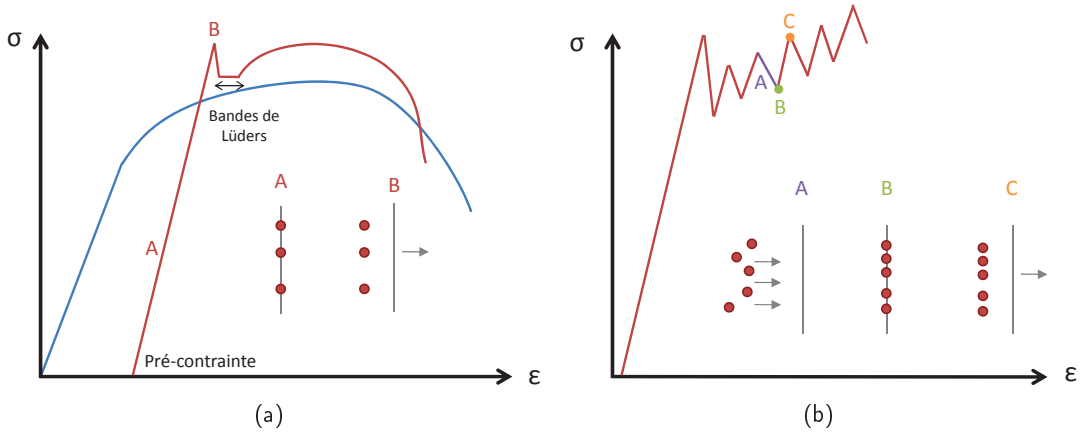


FIGURE 3: Représentations schématiques des mécanismes de vieillissement statique (a) et dynamique (b) liés à l'interaction dislocation-soluté. (a) Résistance à la traction et bande de Lüders dans les alliages après vieillissement en température et pré-contrainte (courbe rouge) en comparaison avec un métal pur (courbe bleue). (b) Instabilités plastiques liées au phénomène de Portevin Le Châtelier : les atomes de soluté diffusent vers les dislocations, les ancrent et la contrainte augmente jusqu'à ce que les dislocations s'extirpent du nuage de Cottrell. Les échelles relatives sont choisies de manière arbitraire.

carbone proche des dislocations dans le fer [30–32]. Le vieillissement dynamique, phénomène complexe et encore mal compris, est quant à lui en partie attribué au mécanisme de Portevin-Le-Châtelier, visible sur les courbes contrainte-déformation par l'apparition d'instabilités plastiques (Fig. 3(b)). Les atomes de soluté diffusent vers les dislocations et les ancrent par la formation d'atmosphères de Cottrell. Les expériences se déroulant à vitesse de déformation constante, la contrainte augmente alors et lorsqu'elle est suffisante, les dislocations s'échappent du nuage de solutés. Pour conserver une vitesse de déformation stable, la vitesse des dislocations diminue alors jusqu'à ce que par diffusion les atomes de soluté forment de nouvelles atmosphères de Cottrell et ancrent de nouveau les dislocations. Cela entraîne successivement des augmentations et diminutions de contrainte, schématisées sur la Figure 3(b). Le vieillissement est également associé à l'apparition de bandes de Lüders, bandes de déformation plastique se propageant dans le matériau. La propagation de ces bandes induit une stabilisation de la contrainte, et donc un palier sur la courbe contrainte-déformation (Fig. 3(a)).

A l'aide d'expériences de traction in-situ au microscope électronique à transmission (MET), les travaux de Caillard [3–5, 28, 33–35], décrivent à différentes températures et pour différentes compositions les mécanismes thermiquement activés de migration des dislocations vis de vecteur de Burgers $1/2\langle 111\rangle$ dans le fer-α, ces dislocations contrôlant la plasticité dans ce matériau à basse température.

Aux basses températures, Caillard propose comme explication de l'adoucissement en présence de carbone pour les températures intermédiaires, phénomène présenté au début de cette partie, le décalage de la transition entre le régime saccadé et le régime de Peierls (voir Section 2.3 pour plus de détails sur ce mécanisme). Dans le fer pur (2-3 appm C), Caillard observe en effet un régime de migration saccadée (« jerky motion ») pour des températures inférieures à 250 K [3]. Les dislocations franchissent alors plusieurs barrières de Peierls à la fois, observations cohérentes avec l'augmentation de l'aire d'activation dans cette gamme de température [2]. Entre 250 K et la température ambiante, les dislocations migrent dans le métal à vitesse régulière à l'aide d'un mécanisme de Peierls, en formant des paires de décrochements [25]. Au delà

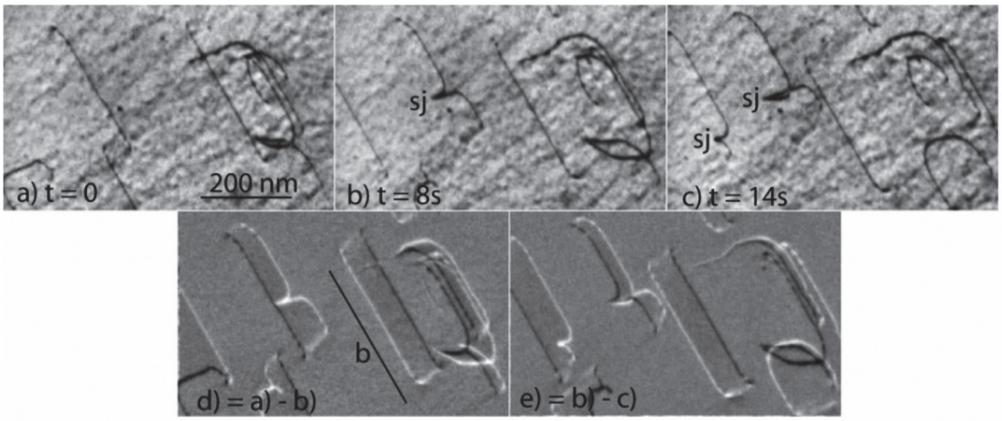


FIGURE 4: Observations au microscope électronique à transmission du mécanisme de Peierls à 250°C dans le fer avec une concentration en carbone de 16 appm. Les images (a), (b) et (c) sont des prises de vue à $t = 0$ s , $t = 8$ s et $t = 14$ s. Les images (d) et (e) sont les images différentielles permettant de mettre en évidence le déplacement des dislocations par la visualisation des traces de glissement (d) entre 0 et 8 s et (e) entre 8 s et 14 s. La direction du vecteur de Burgers b est repérée sur la figure (d). La figure est issue de la Ref. [5].

de la température ambiante, les dislocations glissent librement dans le métal. En présence de carbone (110 appm C), Caillard observe un décalage de la transition entre le régime saccadé et le régime de Peierls d'environ 100° vers les basses températures [3]. Les distances de saut sont beaucoup plus faibles que dans le fer pur, observations également cohérentes avec les énergies d'activation mesurées par Kuramoto dans le fer 150 appm C [2]. Le décalage en température du mécanisme saccadé est observé pour d'autres atomes de soluté comme Ni, Si, et Cr avec des effets adoucissants ou durcissants en fonction du soluté et de la concentration [34, 35].

Caillard met également en évidence dans ses travaux la réapparition surprenante d'un mécanisme de Peierls à plus haute température [4, 5]. Pour du fer 16 appm il observe à partir de 200°C, en fin du régime de DSA et donc au delà de la température athermique (20°C environ), un déplacement à vitesse régulière des dislocations, qu'il associe à la réapparition d'un mécanisme de Peierls (Fig. 4). Après alignement des dislocations dans la direction vis $\langle 111 \rangle$ entre 100 et 250°C, les dislocations décorées de carbone se déplacent d'une vallée de basse énergie à la vallée voisine grâce à la formation de paires de décrochements. Pour du fer 230 appm C et 1 appm C le mécanisme de Peierls est également observé à partir de 200°C (Fig. 5). Il propose ainsi un modèle différent de celui proposé par Keh [24] pour la valeur élevée de l'énergie d'activation en fin de régime DSA. L'énergie d'activation E_{kp}^{act} est alors égale à l'énergie de formation d'un double décrochement E_{kp}^{f} ajoutée à la barrière de migration du carbone, E_{kp}^{m}. Caillard choisi E_{kp}^{f} égale à l'énergie de formation d'un double décrochement dans le fer pur, 0,6 eV, et E_{kp}^{m} égale à l'énergie de migration du carbone dans le fer, 0,85 eV. La valeur obtenue est donc proche de 1,5 eV et des valeurs expérimentales. Ce modèle se rapproche du modèle de Hirth et Lothe pour les semi-conducteurs [36], qui sera présenté en détails lors de l'étude bibliographique sur le mécanisme de formation de doubles décrochements et sera analysé à l'aide de calculs à l'échelle atomique en DFT dans le Chapitre 4.

1.3 Échelle atomique

Pour comprendre certains phénomènes microscopiques et macroscopiques, il est important de prendre en compte les propriétés de cœur des dislocations vis dans le fer et plus généralement dans les métaux de transition cubiques centrés. L'impact de la ségrégation des atomes de soluté

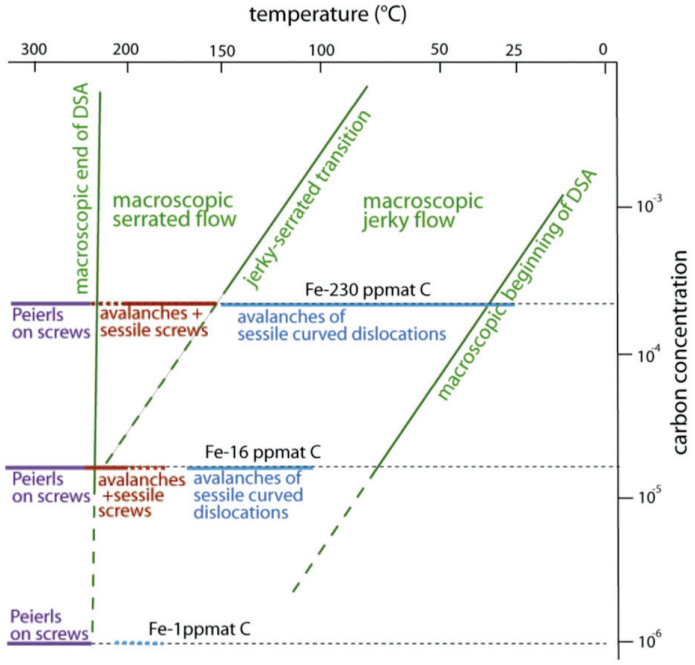


FIGURE 5: Mécanismes de migration des dislocations en fonction de la température. Cette figure superpose les observations macroscopiques de Roberts [21] et microscopiques de Caillard [5]. Figure issue de [5].

sur la structure de cœur des dislocations et leur mobilité est donc important à étudier. La résolution des méthodes expérimentales limite encore les possibilités d'études précises à l'échelle du cœur des dislocations. Pour le moment, le recours à la simulation reste donc essentiel afin de comprendre les mécanismes à l'origine des modifications de comportement des alliages, c'est pourquoi des calculs de type *ab initio* seront utilisés dans ce travail. De très récents travaux permettent tout de même d'être optimistes pour les années à venir d'un point de vue expérimental : une équipe de Berkeley [37] a en effet observé des échantillons de Ti(O) au microscope électronique à transmission à balayage (STEM) et en champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF). La ségrégation d'oxygène au cœur de la dislocation vis dans le titane a ainsi pu être mise en évidence expérimentalement.

2 Théorie des dislocations dans les métaux de transition cubiques centrés purs

Le fer, ainsi que les métaux de transition du groupe 5 (V, Nb, Ta) et du groupe 6 (Mo, W) étudiés ici, adoptent une structure cubique centrée à basse température. Cette structure est stable grâce au pseudo-gap visible sur les densités d'états électroniques et à la proximité du niveau de Fermi de ce pseudo-gap [38]. La structure cubique centrée admet une périodicité d'ordre trois le long de l'axe $\langle 111 \rangle$ dont les plans successifs sont séparés de $b/3$ avec $b = 1/2\langle 111 \rangle a_0$, le plus petit vecteur de pérodicité pour cette structure et a_0 le paramètre de maille de la structure. Dans la projection des positions atomiques dans un plan [111] les colonnes atomiques d'altitude 0, $b/3$ et $2b/3$ (modulo b) forment un réseau triangulaire (Fig. 6(a)).

Les structures de cœur des dislocations vis, à l'origine de la plasticité atypique des métaux cubiques centrés, sont étudiées à l'aide des méthodes de simulation numérique à l'échelle atomique, les méthodes expérimentales n'ayant pas encore la résolution suffisante.

2.1 Structures de cœur des dislocations vis

Les positions possibles pour l'introduction des dislocations vis sont les centres des triangles évoqués ci-dessus, tournés vers le haut ou vers le bas [39, 40], ou bien encore une position très proche des colonnes atomiques. L'introduction d'une dislocation au centre d'un triangle peut soit inverser l'hélicité - les altitudes croissantes - par rapport au cristal sans dislocation, soit imposer aux trois colonnes atomiques de se placer sur le même plan (111), les atomes de métal formant alors des prismes trigonaux réguliers (Fig. 6).

Dans le premier cas, on parle de cœur facile. Grâce aux calculs *ab initio*, il est maintenant admis que c'est le cœur facile compact - et non dégénéré - qui est stable dans les métaux cubiques centrés purs à basse température [10, 11, 41–49]. Dans le second cas on parle de cœur difficile, qui est instable dans tous les métaux cubiques centrés purs [10, 11, 41, 48, 50]. Si la configuration de cœur d'une dislocation de vecteur de Burgers $+b$ est de type facile dans un triangle vers le haut, alors la configuration de cœur du vecteur de Burgers -b dans le même triangle sera de type difficile. De manière équivalente, la configuration de cœur dans un triangle vers le bas de vecteur de Burgers $+b$ sera une configuration de type difficile (voir Fig. 6).

La troisième configuration de cœur introduite par Takeuchi [51], la configuration dissociée, est centrée à proximité immédiate d'une colonne atomique. D'après les calculs *ab initio* elle est le maximum du potentiel de Peierls dans les métaux cubiques centrés purs [11, 52]. Nous ne développerons pas plus cette configuration dans ce travail.

Pour simplifier la lecture de ce manuscrit, nous allons adopter les conventions suivantes :
- Les dislocations considérées seront de vecteur de Burgers $b = -1/2[111]$ pour une ligne de direction [111]
- Une configuration facile sera centrée sur un triangle vers le haut $\triangle$
- Une configuration difficile sera centrée sur un triangle vers le bas $\triangledown$

2.2 Potentiel de Peierls

Le paysage énergétique à deux dimensions dans le plan (111) de la dislocation vis $1/2\langle 111\rangle$ est décrit par le potentiel de Peierls. Pour les métaux CC purs, les fonds de vallée de Peierls correspondent à la configuration facile, et la barrière pour passer d'une vallée à une autre est appelée barrière de Peierls, E_p. La contrainte de Peierls σ_P est la contrainte minimale pour laquelle la dislocation glisse dans un plan $\{110\}$ et est liée à la pente maximale de la barrière de Peierls. Différentes méthodes sont possibles pour étudier le potentiel de Peierls.

Les études à l'échelle atomique permettent de calculer l'énergie des structures de cœur de haute symétrie (facile-difficile-dissociée) et les barrières d'énergies entre ces configurations, afin d'en déduire le potentiel de Peierls. Les premières études ont été menées par Takeuchi [51] à l'aide du modèle de rangée atomique. Takeuchi impose ainsi un déplacement aux trois colonnes atomiques perturbées par le passage de la dislocation d'une vallée à l'autre, puis il laisse le système relaxer en empêchant ces trois colonnes de relaxer le long de [111]. Il obtient alors une barrière de Peierls entre deux configurations faciles compactes en double bosse avec comme configuration métastable la configuration dissociée. Il établit que si le cœur stable de la dislocation est le cœur compact, la barrière de Peierls sera en double bosse. Les calculs en potentiels empiriques prédisent également généralement une structure pour la barrière de Peierls en double bosse [47, 53–55], en bon accord avec le critère de Takeuchi.

Cependant, les calculs *ab initio* prédisent une barrière en simple bosse pour les métaux CC purs, comme présenté sur la Figure 7(a) [10, 11, 48, 56, 57]. Il est maintenant admis que la barrière de Peierls dans les métaux purs est une simple bosse. Dans le cas du fer, qui nous intéressera plus particulièrement dans ce manuscrit, la barrière de Peierls est de l'ordre de 40 meV/b [11, 47, 48]. De nouveaux potentiels ajustés sur les calculs *ab initio* permettent aujourd'hui de reproduire la

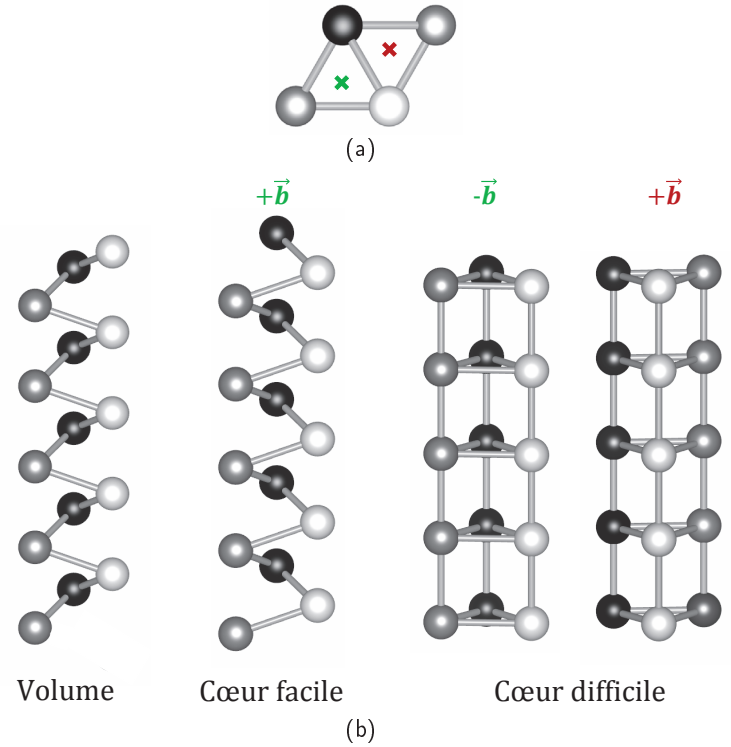


FIGURE 6: Structure des cœurs facile et difficile. (a) Projection dans le plan [111] des colonnes atomiques d'altitude 0 (en blanc), $b/3$ (en gris) et $2b/3$ (en noir). Les croix rouge et verte représentent les positions possibles de la dislocation pour obtenir les cœurs facile et difficile. (b) Structures du cristal avant introduction de la dislocation (à gauche), puis après introduction d'une dislocation. Le cœur facile est la configuration stable pour la dislocation, pour laquelle l'hélicité est inversée par rapport au volume. La configuration à droite est la configuration difficile, obtenue après introduction d'une dislocation de vecteur de Burgers opposé dans le même triangle (position verte) ou de même vecteur de Burgers dans un triangle inversé (position rouge). Les atomes sont alors sur le même plan [111], ce qui laisse supposer que le cœur difficile est énergétiquement moins favorable que le cœur facile. Les calculs DFT montrent que ce cœur est instable dans les métaux CC [11].

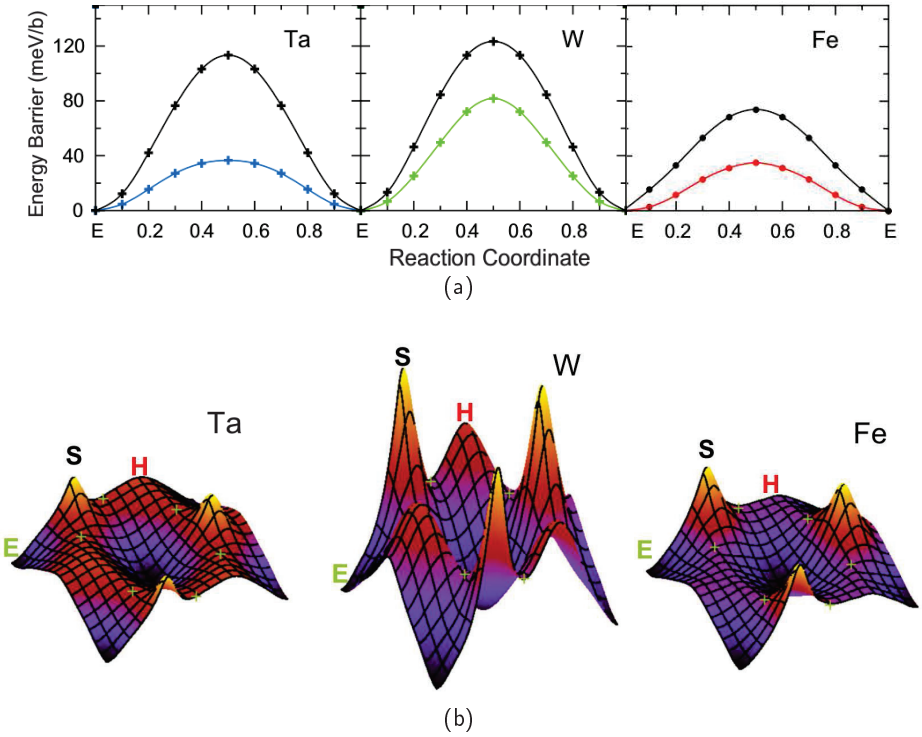


FIGURE 7: (a) Barrière de Peierls en DFT pour Ta, W et Fe entre deux configurations faciles E. Les courbes en noir sont les barrières avant relaxation et les courbes colorées après relaxation avec la méthode DRAG [61]. Les figures sont adaptées de [11]. (b) Potentiels de Peierls calculés en DFT pour Ta, W et Fe. E représente la configuration facile, H la configuration difficile et S la configuration dissociée (pour *Easy*, *Hard* et *Split* en anglais). E est le minimum du potentiel de Peierls pour les métaux CC purs, H est un maximum local, et S est le maximum absolu du potentiel pour tous les métaux CC.

simple bosse obtenue en DFT pour la barrière de Peierls [58].

Les premières descriptions du potentiel de Peierls complet en 2D étaient des descriptions analytiques proposées notamment par Edagawa, Suzuki et Takeuchi [59, 60]. Le Peierls 2D est alors défini par une somme de fonctions trigonométriques, à une ou deux harmoniques. Pour ces potentiels, la configuration facile est le minimum et la configuration difficile est le maximum du potentiel. Les potentiels de Peierls calculés en DFT pour les métaux cubiques centrés [11] montrent que la configuration facile est effectivement le minimum du potentiel de Peierls, mais le cœur difficile est seulement un maximum local. Le maximum absolu du potentiel est le cœur dissocié (voir Fig. 7(b)).

2.3 Mécanisme de paires de décrochements

Les études expérimentales, et notamment celles présentées dans la partie 1.2, ont mis en évidence l'existence d'un mécanisme de migration des dislocations appelé mécanisme de Peierls. Les dislocations vis migrent dans le plan {110} via la nucléation de paires de décrochements, portions non vis de la dislocation (voir Fig. 8), qui ensuite se propagent en franchissant la barrière de Peierls secondaire, négligeable dans les métaux purs CC. La dislocation peut ainsi franchir une à une les vallées de Peierls.

La vitesse d'une dislocation de longueur L s'écrit alors $v_{kp} = Lh \times P_{kp}$ avec P_{kp} le taux

de nucléation de doubles décrochements par unité de longueur de dislocation. Friedel a obtenu une valeur approchée de P_{kp} qui permet d'écrire la vitesse de dislocation de la manière suivante (voir la revue [62]) :

$$v_{kp} = \nu_D \frac{bL}{{x_c}^2} h \exp(-\frac{\Delta U_{kp}(\tau)}{k_B T}) \quad (1)$$

avec ν_D la fréquence de Debye, x_c la taille du décrochement critique et h la distance entre deux vallées de Peierls. Dans le cas des métaux cubiques centrés purs, h est égale à la distance selon [110] entre deux configurations faciles voisines, $h = \sqrt{2/3}a_0$. $\Delta U_{kp}(\tau)$ est l'enthalpie d'activation pour laquelle $\Delta U_{kp}(0) = E_{kp}^{act}$ l'énergie d'activation. Expérimentalement l'enthalpie d'activation est déterminée à partir d'essais mécaniques mesurant les variations de la contrainte résolue de cisaillement critique en fonction de la déformation et de la température. La contrainte est mesurée, pour plusieurs vitesses de déformation, à vitesse de déformation constante pour différentes températures. La limite d'élasticité est ensuite reportée en fonction de la température pour les différentes vitesses de déformations. $\Delta U_{kp}(\tau)$, grâce à une loi d'Arrhenius, est ensuite reliée à la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}$:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon_0} \exp(-\frac{\Delta U_{kp}(\tau)}{k_B T}) \quad (2)$$

L'énergie d'activation E_{kp}^{act} est ensuite mesurée en extrapolant la courbe obtenue pour une contrainte nulle.

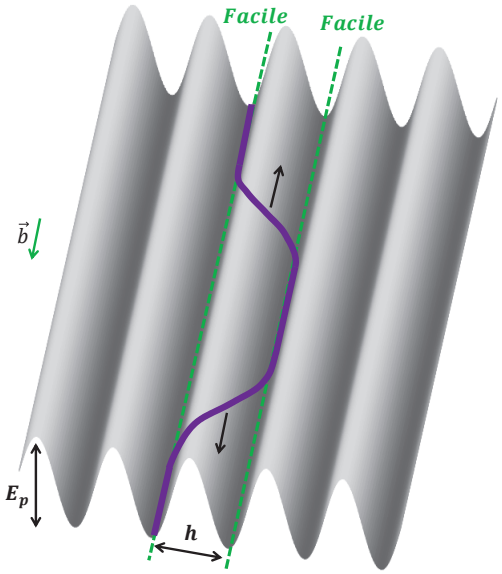
Les études théoriques de la formation et de la migration de paires de décrochements peuvent se baser sur l'utilisation de modèles analytiques et d'études à l'échelle atomique. Les modèles analytiques sont des modèles de tension de ligne basés soit sur la théorie élastique isotrope, [64], soit en ajustant le modèle sur des données expérimentales [59, 60] ou sur des données atomiques [52, 65].

Les simulations à l'échelle atomique ont permis de montrer que la configuration stable est la configuration du cœur facile compacte et que la barrière de Peierls est en simple bosse. La dislocation franchit alors la barrière de Peierls en une seule étape, sans demi-décrochement passant par la configuration dissociée comme cela avait été proposé préalablement [66]. Cependant, calculer les énergies de formation des décrochements nécessite un grand nombre d'atomes, notamment à cause du fort étalement des décrochements dans les métaux CC purs (proche de $20b$ dans le cas du fer). Ventelon et al. [67], dans le cas du cœur compact dans le fer-α, ont déterminé l'énergie de formation du double décrochement à l'aide du potentiel empirique d'Ackland-Mendelev [68], tout en sachant que pour ce potentiel la barrière de Peierls est en double bosse. L'énergie de formation calculée ainsi est de 0,65 eV (à comparer avec la valeur expérimentale de 0,91 eV [69]). La barrière de Peierls secondaire est nulle, autrement dit, une fois que le décrochement est nucléé, il se propage librement le long de la ligne de la dislocation.

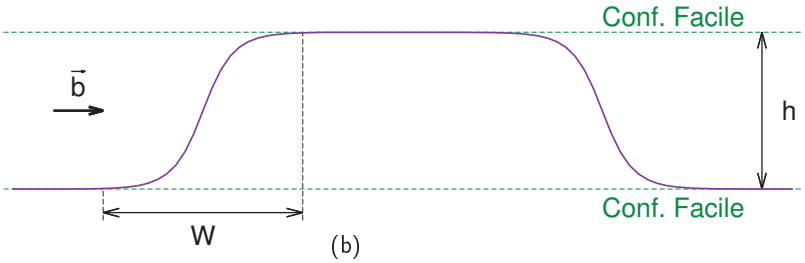
Comme présenté dans la partie 1.2, le mécanisme de Peierls réapparaît aux hautes températures pour des dislocations décorées de carbone. Caillard propose alors un modèle pour déterminer l'énergie d'activation en fin de régime DSA [4]. Ce modèle se rapproche du modèle de Hirth et Lothe dans les semi-conducteurs [36]. Dans ce modèle, on considère que l'étalement des décrochements est faible (de l'ordre de b). Le profil énergétique est supposé contrôlé par les interactions élastiques dues à la faible valeur de x_c. Le profil d'énergie sera donc celui obtenu sur les courbes de la Figure 9(a) [70]. Le maximum de la courbe obtenue pour une contrainte τ donnée est $\Delta U_{kp}^{max}(\tau)$:

$$\Delta U_{kp}^{max}(\tau) = \Delta U_{ik}(\tau) + U_{kp}^{m} \quad (3)$$

avec U_{kp}^{m} l'énergie de migration du décrochement après nucléation (notée U_m sur la Figure 9(a)) et $\Delta U_{ik}(\tau)$ issue d'un modèle d'interactions élastiques entre décrochements :

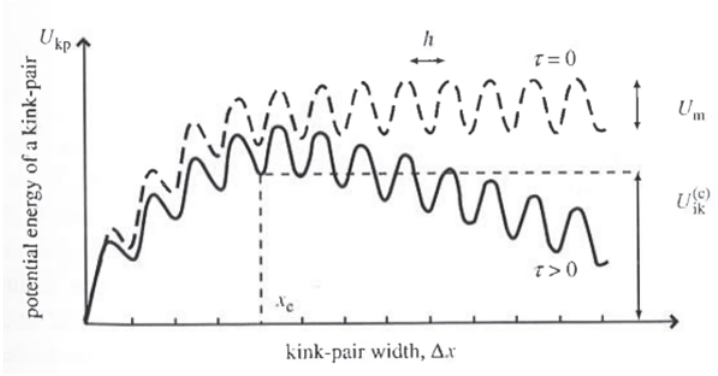


(a)

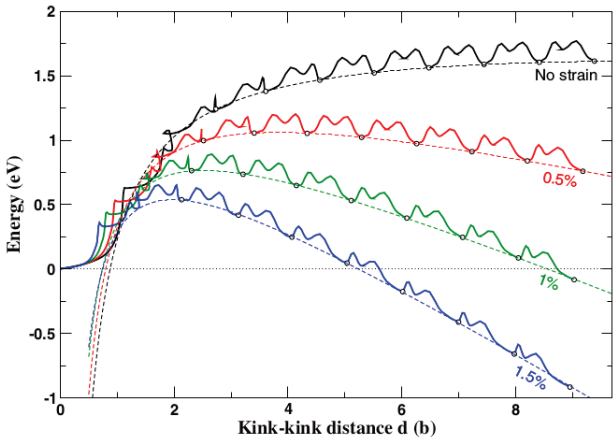


(b)

FIGURE 8: (a) Représentation schématique de la formation d'une paire de décrochements entre deux vallées de Peierls voisines selon le plan (110). (b) Représentation schématique d'un double décrochement projeté dans le plan (110). Ces figures sont inspirées de [63].



(a)



(b)

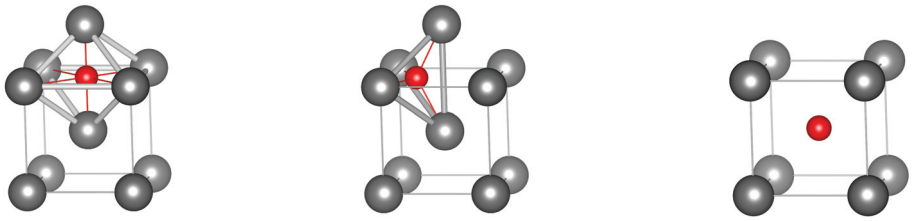
FIGURE 9: (a) Représentation schématique de la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance entre deux décrochements Δx hors contrainte (en pointillés) et sous contrainte τ en trait plein. L'enthalpie de formation du double décrochement correspond à la vallée la plus élevée. La figure est tirée de [70]. (b) Variation d'énergie potentielle en fonction de la distance d entre deux décrochements (en unité de b), pour une dislocation vis dans le silicium. Les différentes couleurs représentent différentes contraintes, les lignes continues représentent les résultats NEB obtenus en potentiel empirique et les lignes discontinues par la théorie élastique. La figure est tirée de [71].

$$\Delta U_{ik}(\tau) = E_{kp}^{f} - hb\sqrt{\frac{hb}{2\pi}\mu\tau} \tag{4}$$

Alors pour $\tau = 0$,

$$E_{kp}^{act} = E_{kp}^{f} + U_{kp}^{m} \tag{5}$$

Dans ce modèle l'énergie d'activation hors contrainte E_{kp}^{act} est ainsi définie comme la somme de l'énergie de formation du double décrochement isolé E_{kp}^{f} et de l'énergie de migration U_{kp}^{m} du décrochement. Pizzagalli et al. [71] ont par exemple validé ce modèle pour les dislocations vis dans le silicium en calculant les variations d'énergie en fonction de la distance entre décrochements à l'aide de potentiel empirique (Fig. 9(b)), et en calculant les énergies de formation et de migration à l'aide de la DFT.



(a) (b) (c)

FIGURE 10: Représentation des sites d'insertion des atomes de soluté : (a) site octaédrique, (b) site tétraédrique, (c) site substitutionel. Les atomes de fer sont représentés en gris et l'atome de soluté en rouge. Les sites sont mis en évidence par les liaisons métal-métal en gris et les liaisons carbone-métal en rouge.

TABLE 1: Différence d'énergie de mise en solution (en eV) entre les positions octaédrique et tétraédrique (ΔE_{t-o}), et octaédrique et substitutionnelle (ΔE_{s-o}) dans une matrice de fer CC. Pour la référence [76] les corrections élastiques ont été prises en compte [79].

		n	B	C	N	O
VASP [76]	ΔE_{t-o}	128	0,67	0,87	0,73	0,52
	ΔE_{s-o}		-0,10	2,33	2,97	1,59
VASP [72]	ΔE_{t-o}	128	–	0,86	–	–
VASP [74]	ΔE_{t-o}	128	0,74	–	0,80	0.57
	ΔE_{s-o}		-0,07	–	–	–
VASP [75]	ΔE_{t-o}	250	–	–	–	0,48
WIEN2K [73]	ΔE_{s-o}	48	-0,17	2,09	2,69	–

3 Solutés dans les métaux sans dislocation

3.1 Insertion des solutés dans la matrice des métaux CC

Il existe différentes natures de sites pour introduire des atomes de soluté dans la matrice de métal. Les différents sites dans le cas de la structure CC sont de type interstitiel octaédrique ou tétraédrique, ou de type substitutionel. Les sites octaédriques se trouvent au centre des faces et des arrêtes de la structure CC, et les sites tétraédriques sont au centre des demi-faces (voir Fig. 10). Le site octaédrique est le plus stable dans le fer pour des atomes de soluté de C, N et O, comme le montrent de nombreuses études en DFT [72–76], dont les valeurs obtenues à l'aide de codes d'ondes planes sont recensées dans le Tableau (1). En revanche pour le bore dans le fer, la position substitutionelle est plus favorable [74, 76] (Tab. 1). Des résultats similaires ont été obtenus par Barouh *et al.* [77] à l'aide du code SIESTA, code DFT de bases localisées. Pour les métaux cubiques centrés des groupes 5 (V, Nb, Ta) et 6 (Mo, W), le site octaédrique est aussi le plus favorable pour le carbone [78]. La migration de solutés de B, C, N et O dans le fer entre deux sites octaédriques voisins passent par la configuration tétraédrique à mi-chemin, et la barrière de migration est égale à la différence ΔE_{t-o} [76]. Plus globalement, cette valeur est souvent prise comme première approximation en supposant que la configuration tétraédrique soit le point col.

Les interactions soluté-soluté pour une distance de $1b$ selon [111] (voir le Chapitre 1 pour une définition plus précise) sont répulsives pour le carbone et l'azote dans le fer [75, 77]. Dans le cas de l'oxygène, Barouh *et al.* [77] montrent que les interactions sont légèrement attractives pour une distance de $1b$ alors que Claisse *et al.* [75] montrent que ces interactions sont légèrement répulsives. Cette différence sera discutée dans le Chapitre 1. Pour tous les atomes

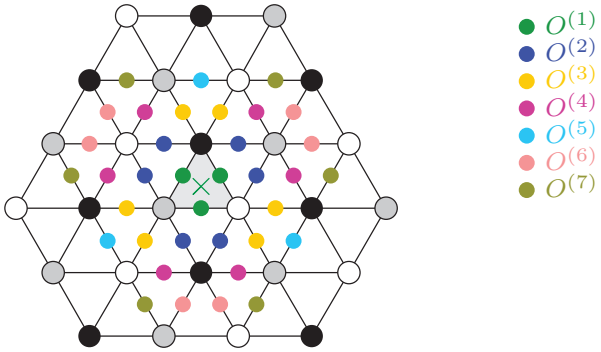


FIGURE 11: Positions octaédriques $i^{ème}$ voisin $O^{(i)}$ projetées dans le plan (111). Les atomes de fer sont représentés en gris, noir et blanc selon leur altitude le long de [111] et les sites octaédriques sont représentés en couleur en fonction de leur distance au cœur de la dislocation en configuration facile, représentée par la croix verte.

de soluté, au delà de $2b$ en volume, les interactions sont négligeables [75, 77].

Pour la représentation dans le plan (111) adoptée pour les dislocations, les sites octaédriques sont situés au milieu des arrêtes des triangles, avec une altitude en volume égale à celle de l'atome opposé à l'arrête où se trouve le soluté. On définit alors les positions $i^{ème}$ voisins en fonction de la distance au cœur de la dislocation comme représenté sur la Figure 11.

3.2 Structure des carbures

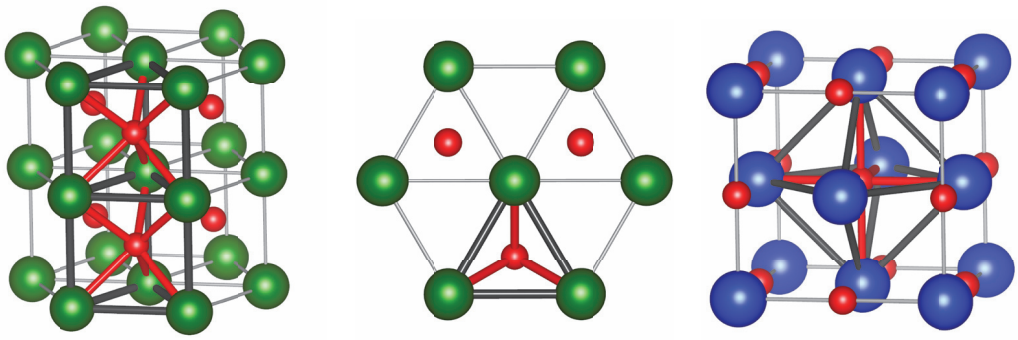
L'insertion d'atomes de carbone au delà de la limite de solubilité peut entraîner la précipitation de carbures, modifiant ainsi fortement les propriétés des métaux [15, 80, 81]. Leur structure a été étudiée de façon détaillée, en particulier les mono-carbures de formule MC, avec M l'espèce métallique. Les principaux carbures stœchiométriques des groupes 5 et 6 ont deux structures possibles : de type NaCl cubique ou WC hexagonale. La structure de type NaCl est une structure composée de deux réseaux cubiques faces centrées décalés d'un demi paramètre de maille. Les atomes de carbone se trouvent donc au centre d'octaèdres formés par les atomes de métal, et inversement (voir Fig. 12(c)). Dans le cas de la structure WC hexagonale, les atomes de métal sont répartis sur une structure hexagonale simple et les atomes de carbone sont au centre de prismes trigonaux réguliers (voir Fig. 12(a) et 12(b)).

Une tendance de groupe est observée expérimentalement quant à la stabilité des carbures en fonction du métal considéré. Les métaux du groupe 5 forment des carbures de type NaCl alors que ceux du groupe 6 forment des carbures du type WC [15, 80, 82–87]. Hoffman a obtenu les mêmes tendances (voir Fig. 13) à l'aide d'une méthode étendue de type liaisons fortes de Hückel, montrant une forte corrélation avec le nombre d'électrons de valence par formule chimique (par paire M-C).

Pour le fer, le carbure le plus présent sur le diagramme de phase métastable Fe-C est la cémentite Fe_3C, dont la structure est composée de prismes formés par les atomes de métal avec un carbone au centre, ces prismes partageant alors des sommets et des arrêtes (Fig. 14).

4 Modélisation des interactions dislocation-soluté dans les métaux CC

Au cœur des questions de plasticité dans les métaux, différentes méthodes ont été développées pour modéliser les interactions dislocation-soluté. Le durcissement par solution solide dans



(a) (b) (c)

FIGURE 12: (a-b) Carbure de structure hexagonale de type WC. Les atomes de métal sont représentés en vert et les atomes de carbone en rouge. (a) Visualisation en perspective. Deux sites prismatiques sont mis en évidence par des liaisons métal-métal grises et des liaisons métal-carbone rouges. (b) Projection dans le plan basal. (c) Carbure de structure cubique de type NaCl. Les atomes de métal sont représentés en bleu et les atomes de carbone en rouge. Un site octaédrique est mis en évidence par des liaisons métal-métal grises et des liaisons métal-carbone rouges.

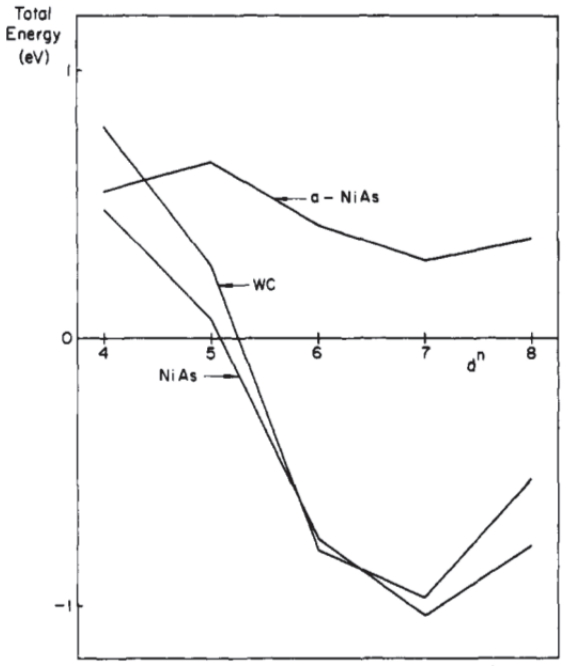


FIGURE 13: Différences d'énergies entre les structures de type NaCl, WC et deux structures NiAs non détaillées ici. La structure de type NaCl est utilisée comme référence, i.e. pour les valeurs supérieures à 0 la structure NaCl est plus favorable énergétiquement, et pour les valeurs inférieures à 0 c'est la structure étudiée (NiAs ou WC) qui est plus favorable. La figure est tirée de la Ref. [83].

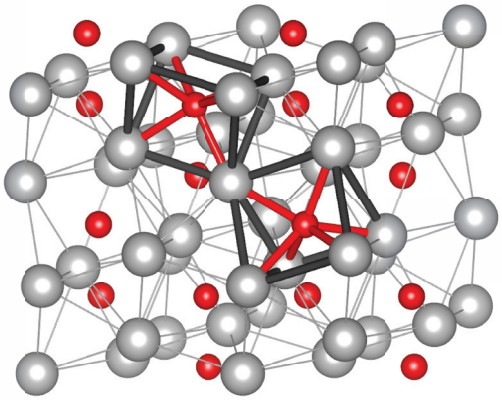


FIGURE 14: Structure de la cémentite. Les atomes de fer (resp. de carbone) sont représentés en gris (en rouge). Deux sites prismes sont mis en évidence grâce aux liaisons métal-métal en gris et carbone-métal en rouge.

les alliages a été étudié notamment par les modèles d'ancrage fort (« strong-pinning theory ») de Friedel et Fleischer, qui considèrent les atomes de soluté comme des obstacles ponctuels à la migration des dislocations. La dislocation forme alors des arcs entre les défauts jusqu'à ce que la force exercée sur les atomes de soluté dépasse leur résistance. Friedel et Fleischer ne considèrent que les atomes de soluté dans les plans de glissement mais d'autres théories, dites d'ancrage faible (« weak-pinning model ») (Mott-Nabarro, Mott, Labush), proposent de prendre en compte l'ensemble des interactions dislocation-soluté. Ces modèles ne seront pas développés ici, le lecteur peut se référer à l'article de revue [88] pour plus de détails. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux mécanismes à l'origine de la ségrégation dans les métaux CC (calculs d'énergies d'interaction), puis aux conséquences sur la mobilité des solutés et des dislocations.

4.1 Elasticité et simulations en potentiels empiriques

Loin du cœur des dislocations, les interactions dislocation-soluté sont correctement modélisées par la théorie élastique. Les premiers modèles, appliqués au fer-α en présence de carbone [29,89] considèrent les interactions entre le champ de contrainte isotrope de la dislocation vis et les atomes de carbone, modélisées soit uniquement par le volume de relaxation des atomes en position octaédrique [29], soit en considérant également la déformation de la matrice [89]. Dans ses travaux, Clouet [6] compare une approche élastique basée sur le modèle de [89] et des calculs en potentiels empiriques pour déterminer les interactions dislocation-carbone dans le fer-α. L'énergie d'interaction élastique entre la dislocation et le soluté est alors obtenue grâce au tenseur dipolaire P_{ij}, déterminé à l'aide de calculs *ab initio* :

$$P_{ij} = -V\sigma_{ij} \tag{6}$$

avec σ_{ij} la différence entre les tenseurs de contrainte avant et après insertion d'un atome de soluté dans la matrice de fer CC sans dislocation et V le volume de la cellule. Dans le cas d'un atome de soluté interstitiel dans une matrice CC, P_{ij} est de la forme :

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} P_{11} & 0 & 0 \\ 0 & P_{22} & 0 \\ 0 & 0 & P_{33} \end{pmatrix} \tag{7}$$

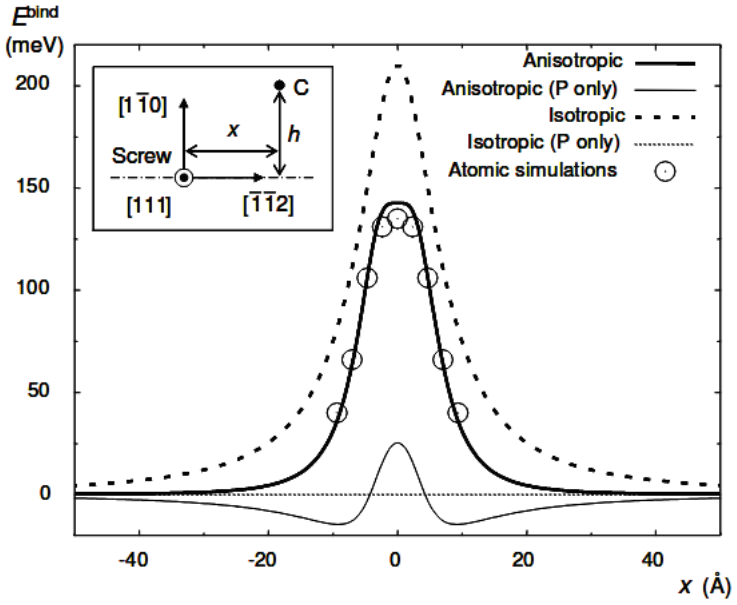


FIGURE 15: Comparaison entre modèle élastique et calculs atomistiques pour les énergies d'intéraction dislocation-carbone dans le fer CC pour un variant [001]. La position x varie le long de $[\bar{1}\bar{1}2]$ et h est fixé ici à 7,1 Å le long de $[1\bar{1}0]$. La figure est issue de [6].

avec par exemple $P_{11} = P_{22}$ pour le variant [001] (axe tétragonal principal dans la direction [001]). L'énergie d'interaction E^{bind} est définie alors par

$$E^{bind} = P_{ij}\epsilon^d_{ij} \tag{8}$$

avec ϵ^d_{ij} le champ de déformation de la dislocation vis. Avec cette définition une valeur positive représente une attraction. Les résultats montrent un bon accord entre les calculs en potentiels empiriques à l'aide du potentiel de [90] et le modèle élastique anisotrope du champ de contrainte de la dislocation vis (Fig. 15), pour un atome de carbone dont la position x varie le long de $[\bar{1}\bar{1}2]$ mais reste à une distance h de 7,1 Å le long de $[1\bar{1}0]$ (voir encart sur la Figure 15 pour un schéma explicatif).

Dans ses travaux, Veiga *et al.* [8,9] ont montré que la présence d'une atmosphère de Cottrell entraîne une augmentation de la contrainte de Peierls jusqu'à 3000 MPa pour la plus grande concentration en carbone considérée (500 appm). La formation d'une atmosphère de Cottrell de carbone autour des dislocations dans le fer-α a d'abord été étudiée à l'aide de simulations en utilisant le potentiel empirique de [90]. Les énergies d'interaction carbone-dislocation avec ce potentiel sont attractives proches du cœur de la dislocation avec un maximum de 0,41 eV par atome de soluté. Ces énergies permettent de déterminer la probabilité d'occupation des sites octaédriques autour de la dislocation afin d'obtenir la concentration de saturation proche du cœur. Grâce à des simulations Monte Carlo, des structures d'atmosphères de Cottrell à l'équilibre thermodynamique ont été obtenues et à l'aide de calculs sous contrainte, les contraintes nécessaires pour que la dislocation puisse s'échapper du nuage de solutés ont été calculées à 300 K en fonction de la concentration en carbone (Fig. 16).

Le cœur des dislocations peut aussi être un vecteur de migration des atomes de carbone. Veiga montre que la migration du carbone d'un site octaédrique à un site octaédrique voisin est modifiée proche du cœur de la dislocation vis dans le fer [7]. Dans le cas des dislocations mixtes ou coins, certaines études montrent l'existence d'une diffusion facilitée le long de la ligne de dislocation mixte 71° et une diffusion transverse pour une dislocation coin pure [91,92]. D'autres méthodes couplant l'utilisation de potentiels empiriques pour les zones proches du cœur et

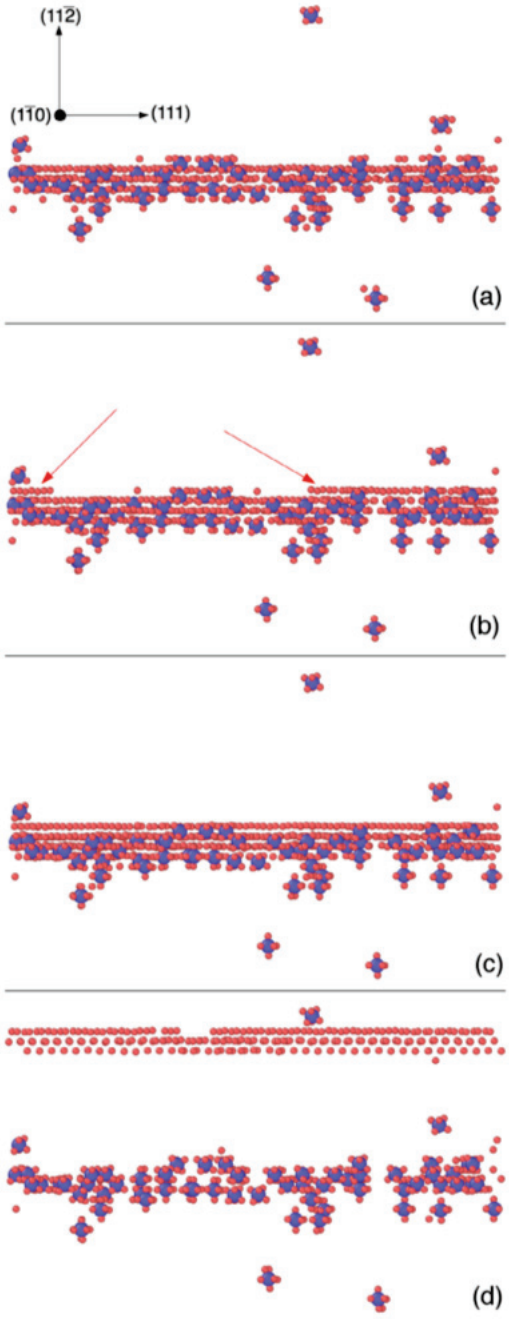


FIGURE 16: Étude en potentiel empirique dans Fe(C) (a) de la formation d'atmosphère de Cottrell issue d'une modélisation Monte Carlo, (b) de la formation d'une paire de décrochements sous contrainte et du (d) détachement de la dislocation du nuage de solutés à partir de la contrainte critique. La figure est tirée de Ref. [9].

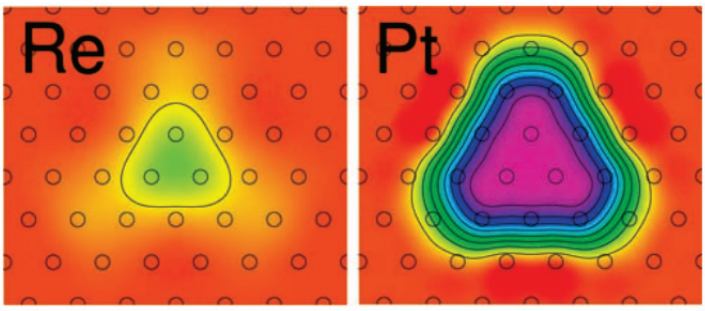


FIGURE 17: Énergies d'interaction dislocation-soluté dans Mo pour des solutés de Re et Pt. Entre chaque ligne l'énergie d'interaction varie de 0,1 eV, avec l'énergie d'interaction la plus attractive au centre de l'image. La figure est issue de la Ref. [94].

d'éléments finis pour les zones loin du cœur ont également permis de montrer que même en présence de carbone les dislocations vis restent les dislocations contrôlant la plasticité [93].

Les interactions dislocation-soluté ont donc été largement étudiées à l'aide de potentiels empiriques et de modèles élastiques, qui permettent de ne pas se limiter à un petit nombre d'atomes. Cependant, pour la théorie élastique, le cœur de la dislocation est une singularité, il est donc nécessaire d'introduire un rayon de coupure et de ne pas considérer cette zone autour du cœur de dislocation. De plus, les configurations de cœur facile et difficile ne sont pas différenciées. Les potentiels empiriques quant à eux permettent de considérer différentes structures de cœur mais ne prennent pas en compte les effets électroniques, dont il faut tenir compte afin de modéliser de façon réaliste les propriétés de cœur des dislocations CC comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1. Le développement des méthodes *ab initio*, permet de prendre en compte ces effets de cœur. Ces méthodes peuvent donc être utilisées pour l'étude de l'effet de solutés sur les cœurs des dislocations.

4.2 *Ab initio*

Les premiers travaux en *ab initio* sur les interactions dislocation-soluté ont été menés par Trinkle and Woodward [94] dans Mo en présence de solutés substitutionnels. Leur objectif est alors d'étudier l'effet adoucissant ou durcissant des solutés, en particulier Re et Pt qui ont un effet adoucissant. Les énergies d'interaction dislocation vis-soluté, calculées en remplaçant une colonne atomique du cœur de Mo par une colonne atomique de solutés, sont attractives proches du cœur (Fig. 17). Les auteurs étudient en présence de solutés la modification du taux de nucléation de paires de décrochements, qui contrôle la mobilité aux basses températures, et de la migration du décrochement, qui contrôle la mobilité aux hautes températures. Les taux de nucléation et la barrière de migration sont ajustés mathématiquement par rapport aux valeurs dans les métaux purs. La valeur du taux de nucléation est ajustée par l'énergie d'interaction, E_{int}, et la valeur de l'énergie de migration par $25\sqrt{c}|E_{int}|$ avec c la concentration en soluté. Une énergie d'interaction attractive permet ici d'augmenter le taux de nucléation, donc d'adoucir le matériau pour les basses températures. Lorsque la température augmente, la présence de solutés ralentit la migration des décrochements, expliquant ainsi un durcissement. Les auteurs obtiennent un bon accord qualitatif entre leur modèle et les expériences.

D'autres études ont également porté sur les interactions dislocation-soluté dans les métaux CC dans le cas de solutés substitutionnels, en étudiant notamment les changements de structure de cœur en fonction de la concentration de solutés. Deux méthodes sont possibles : la méthode de l'approximation du cristal virtuel (VCA pour « Virtual Crystal Approximation ») et la méthode de la supercellule. Dans la méthode VCA, tous les atomes sont remplacés par des atomes fictifs intermédiaires entre les deux epèces étudiées, en termes de taille et de struc-

ture électronique. L'effet moyen des solutés peut alors être mis en évidence. La méthode de la supercellule quant à elle consiste à remplacer certains atomes de la base métallique par des atomes de soluté, et permet alors d'étudier certaines configurations particulières. Romaner *et al.* et Li *et al.* [46, 95] montrent ainsi que la présence de Re dans W change la structure de cœur d'un cœur facile compact à un cœur facile dégénéré (voir Fig. 18). Ces changements de cœur sont liés à des modifications des liaisons entre atomes et ces résultats sont cohérents avec la modification, grâce à l'étalement du cœur de la dislocation, du plan de glissement observé expérimentalement. Des résultats similaires ont été mis en évidence dans W avec des solutés de Fe [96] et dans Fe avec des solutés de Co [97] (pour Fe(Co) le changement de plan de glissement n'a pas été étudié). Pour des alliages W-Ta en revanche, aucun changement de cœur et de plan de glissement n'est obtenu dans les calculs [95].

Les calculs *ab initio* permettent d'étudier l'effet des solutés sur la migration des dislocations en calculant la contrainte de Peierls, contrainte minimum à partir de laquelle la dislocation glisse dans le cristal. Dans le cas de W, la contrainte de Peierls à 0 K est diminuée en présence de solutés de Re [46], entraînant donc un adoucissement comme le montrent les expériences. C'est également le cas pour Fe-Co [97] et W-Fe [96]. Cependant, la présence de solutés de Zr entraîne un durcissement du matériau [96].

Enfin dans une étude systématique avec un modèle de colonnes atomiques sur différents métaux CC du groupe 5 (Nb et Ta) et du groupe 6 (Mo, W) pour des solutés substitutionnels des séries 4d et 5d des métaux de transition, une tendance de groupe est mise en évidence [98]. En étudiant le taux de nucléation en couplant calculs d'énergies d'interaction et facteur d'échelle de la même manière que dans Mo(Re) [94], les atomes de solutés avec un surplus d'électrons de valence (Re, Os, Ir, Pt) favorisent la nucléation de décrochements dans les métaux du groupe 6 entraînant ainsi un adoucissement du matériau. En revanche, pour les métaux du groupe 5 ces solutés entraînent un durcissement des matériaux.

Plus récemment, des études ont plus particulièrement porté sur les solutés de types interstitiels dans les métaux CC, comme le carbone ou l'hydrogène. Itakura *et al.* [99] ont ainsi étudié les interactions dislocation vis-hydrogène dans le fer et ont mis en évidence une interaction attractive proche du cœur de la dislocation (Fig. 19). Deux configurations de cœurs ont été étudiées : le cœur facile (Fig. 19(a)) et le cœur difficile (Fig. 19(b)). L'énergie d'interaction la plus attractive est obtenue pour le cœur difficile (0,39 eV par atome de soluté). Itakura *et al.* suggèrent alors que le cœur difficile pourrait être plus favorable pour de fortes concentrations en solutés, mais pas en régime dilué à cause du coût énergétique de conserver la dislocation en configuration difficile, 40 meV/b d'après les calculs *ab initio*. Les auteurs proposent ensuite d'étudier l'effet de l'hydrogène sur le taux de nucléation et la migration des décrochements à l'aide d'un modèle de tension de ligne. Ils montrent une diminution de l'enthalpie d'activation en présence d'hydrogène de 110 meV, pouvant ainsi adoucir le matériau pour des températures entre 200 et 300 K pour une concentration de 0,1 at. ppm et pour des températures entre 300 et 400 K pour une concentration de 10 at. ppm. Des méthodes alternatives proposent des solutions pour traiter le cœur des dislocations en *ab initio* et les interactions entre atomes plus éloignés en potentiel empirique. Ainsi [56] propose une étude en QM/MM (« quantum-mechanics/molecular-mechanics ») pour des solutés de H et He dans le fer CC. L'énergie d'interaction dislocation vis-soluté obtenue est attractive pour H (0,27 eV) et pour He (0,49 eV). La barrière de Peierls est abaissée par la présence de solutés et la diffusion est favorisée dans le cœur de la dislocation.

Dans le tungstène, les interactions dislocations-vis hydrogène sont fortement attractives proche de la dislocation [100]. Dans ce travail il est montré que les configurations les plus favorables sont les configurations tétraédriques au cœur de la dislocation, avec une énergie attractive de 0,55 eV par atome de soluté. Terentyev *et al.* proposent que cette forte énergie d'interaction provient d'un équilibrage de la densité de charge dans cette zone. L'énergie d'interaction reste fortement attractive jusqu'à la présence de trois atomes dans le cœur et diminue

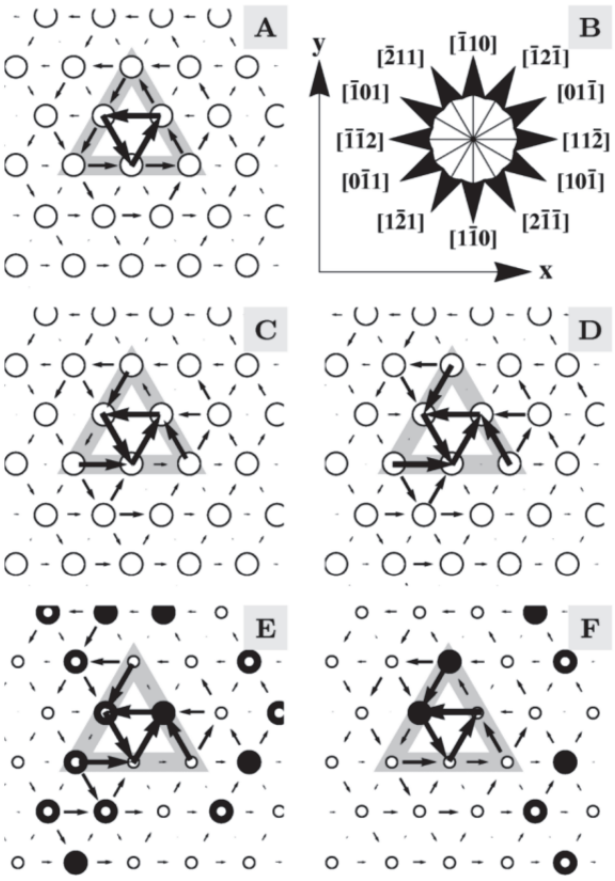


FIGURE 18: Évolution de la structure de cœur dans W en fonction de la concentration c en Re représentée par des cartes de déplacement différentiels (voir la section 2.1 de la partie *Méthodes* pour une présentation de cette représentation). (a) Structure de cœur en configuration facile (c = 0). (c-d) Structure obtenue pour c = 0,25 et c = 0,50 pour la méthode VCA. (e-f) Structure obtenue pour c = 0,25 à partir de la méthode de la supercellule pour différentes distributions de Re représentés par les points plus grands. La figure est issue de la Ref. [46].

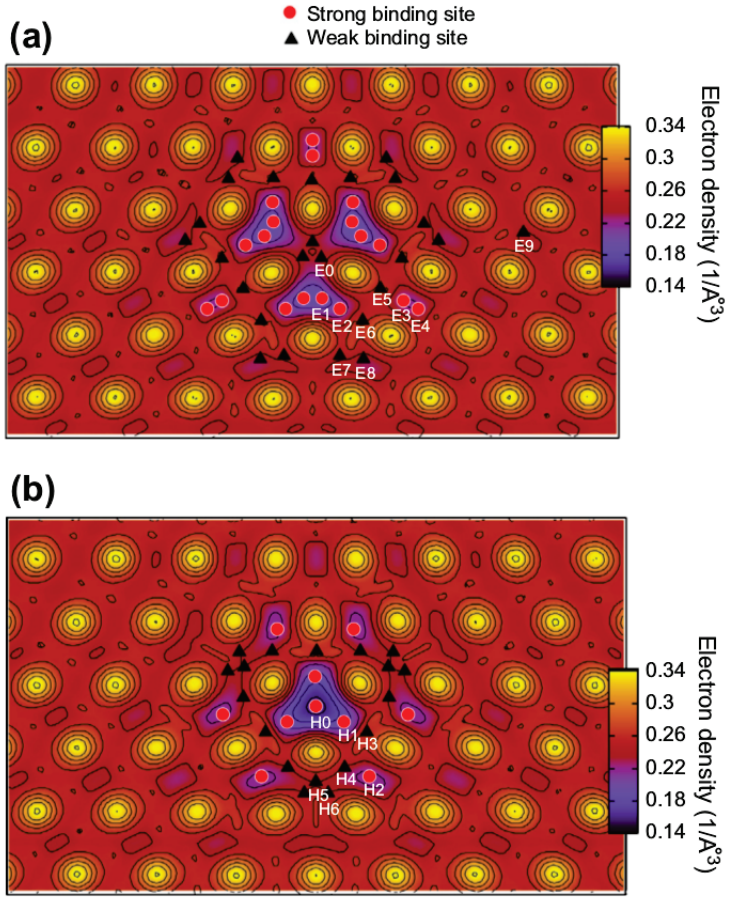


FIGURE 19: Carte des énergies d'interaction dislocation vis-hydrogène dans le fer, calculées par Itakura *et al.* Les sites étudiés sont représentées par des triangles (resp. des disques rouges) lorsque les sites sont attractifs (resp. répulsifs). Les colonnes atomiques de fer sont représentés par les pics de densités en jaune. La figure est issue de la Ref. [99].

à partir de quatre atomes d'hydrogène. Dans ces configurations, la migration de H le long de la ligne peut être favorisée et ainsi induire la formation d'amas d'hydrogène.

Pour le système Fe-C, les énergies d'interaction dislocation-carbone obtenues en DFT loin du cœur des dislocations (12 Å) sont bien reproduites par les modèles élastiques [101]. En dehors du cœur de la dislocation (une zone de rayon $3b$ autour du cœur n'est pas étudiée), l'étendue du nuage de soluté est alors estimée à 100-200 Å, en bon accord avec les observations en sonde atomique tomographique.

Jusqu'à aujourd'hui, les études à l'aide de calculs *ab initio* sur l'effet de solutés dans les métaux CC sur la structure et les propriétés de cœur, ont surtout porté sur les solutés substitutionels. Seuls quelques éléments interstitiels légers comme H ont été étudiés. L'objectif de ce travail de thèse est donc de déterminer à l'échelle atomique les effets de soluté interstitiel comme le carbone sur les cœurs des dislocations dans les métaux CC, en étudiant leur structure de cœur et les conséquences sur les prémices de la formation d'une atmosphère de Cottrell et les mécanismes de formations de paires de décrochements dans le système Fe-C.

Bilan de l'étude bibliographique

- Les calculs DFT montrent que dans les métaux CC purs, le cœur stable de la dislocation vis $1/2[111]$ est la configuration facile compacte, et le cœur difficile est instable.
- Ils montrent également que la barrière de Peierls est en simple bosse dans tous les métaux CC purs et vaut 40 meV/b dans le fer pur

- L'observation dans des expériences de traction in situ en MET de la réapparition d'un mécanisme de Peierls dans le fer à haute température est surprenante et est attribuée à la présence d'atomes de carbone sur la dislocation. L'énergie d'activation mesurée est comprise entre 1,3 eV et 1,7 eV en fin de régime de DSA.

- La modélisation des interactions dislocation-soluté a été beaucoup étudiée à l'aide de modèles élastiques et en potentiels empiriques. Ces méthodes permettent d'étudier des systèmes de grande taille, mais les effets de cœur liés à la structure électronique - importants dans les métaux CC - ne sont pas pris en compte.
- Les études en *ab initio* ont permis dans le cas de solutés substitutionels de mettre en évidence des reconstructions de cœur qui pourraient avoir des conséquences sur les plans de glissement des dislocations.

Objectifs de la thèse

- Déterminer l'effet de solutés interstitiels sur la structure de cœur des dislocations dans les métaux CC en utilisant des méthodes de calcul *ab initio*.

  Les conséquences seront développées plus particulièrement dans le système Fe(C) :

- Étudier l'effet du carbone sur la migration des dislocations. Les objectifs sont ici de déterminer la barrière de Peierls en présence de carbone, et de déterminer l'énergie de formation d'une paire de décrochements, E_{kp}^{act}, pour le mécanisme de Peierls en présence de carbone.

- Étudier les prémices de la formation d'une atmosphère de Cottrell dans Fe(C) à l'aide d'un modèle énergétique d'interaction soluté-soluté proche de la ligne de dislocation implémenté dans des modèles thermodynamiques et Monte Carlo.

Méthodes

1 Calculs ab initio

Les calculs ab initio sont basés sur la résolution d'une approximation de l'équation de Schrödinger. Coûteuse en temps de calcul, et donc envisageable uniquement pour des systèmes de quelques centaines d'atomes, cette méthode est cependant la plus robuste pour déterminer les propriétés des matériaux à l'échelle atomique, car elle permet de prendre en compte la structure électronique, sans ajustement au préalable.

1.1 Principe

Dans l'équation de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, E et Ψ sont respectivement l'énergie du système et la fonction d'onde, et H est l'hamiltonien électronique qui s'écrit :

$$H = T_c^N + T_c^e + Int_{coul}^{NN} + Int_{coul}^{ee} + Int_{coul}^{Ne} \tag{1}$$

avec T_c^N (resp. T_c^e) l'énergie cinétique des noyaux (resp. des électrons) et Int_{coul} les interactions coulombiennes noyau-noyau (Int_{coul}^{NN}), électron-électron (Int_{coul}^{ee}) et électron-noyau (Int_{coul}^{Ne}). Le problème à n_e électrons ne peut être résolu de manière exacte à cause de la corrélation entre électrons. Il est alors nécessaire de faire des approximations pour en simplifier la résolution.

Une première approximation, appelée approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, consiste à considérer les noyaux comme étant immobiles, car étant beaucoup plus lourds et donc plus lents que les électrons. T_c^N est alors nulle et H devient :

$$H = T_c^e + Int_{coul}^{NN} + Int_{coul}^{ee} + Int_{coul}^{Ne} \tag{2}$$

Afin de pouvoir résoudre le problème, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est alors utilisée.

1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT, introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn [102], part de deux théorèmes. Le premier permet de montrer que l'énergie du système est donnée par une fonctionnelle universelle, mais inconnue, de la densité électronique $\rho(r)$. D'après le second, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Kohn et Sham [103] ont proposé une reformulation, permettant de remplacer le système d'électrons en interaction par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif V_{eff}. Il est alors possible de se ramener à n_e équations à un électron, appelées équations de Kohn et Sham, basées sur des orbitales monoélectroniques, ϕ_i :

$$H\phi_i = -\frac{\Delta}{2}\phi_i + V_{eff}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \tag{3}$$

La densité électronique est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i|^2 \tag{4}$$

Pour résoudre ces équations, E (et de manière équivalente H) est alors décomposée de la manière suivante :

$$E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)\mathrm{d}r + T_c[\rho] + Int^{ee}_{coul}[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{5}$$

avec V_{ext} le potentiel extérieur qui s'exerce sur les électrons (dont par exemple les interactions coulombiennes électron-noyau), $T_c[\rho]$ l'énergie cinétique des électrons sans interaction, $Int^{ee}_{coul}[\rho]$ l'interaction coulombienne entre les électrons - ou énergie de Hartree - et $E_{xc}[\rho]$ la fonction d'échange et de corrélation.

Dans cette approche, la seule inconnue est $E_{xc}[\rho]$. Les deux approximations les plus courantes pour exprimer cette fonctionnelle sont : l'approximation de la densité locale (*LDA* pour « Local Density Approximation »), proposée initialement par Kohn et Sham, et l'approximation du gradient généralisé (*GGA* pour « Generalized Gradient Approximation »).

1.2.1 LDA et GGA

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui fait une hypothèse forte : pour un gaz d'électrons non uniforme, la densité électronique varie très lentement dans l'espace et le terme $E_{xc}[\rho]$ peut être approximé par sa valeur pour un gaz d'électrons uniforme. Il est alors possible de se ramener à l'expression suivante :

$$E^{LDA}_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)\mathrm{d}r \tag{6}$$

avec $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité spatiale ρ. Dans l'Equation (3), le potentiel effectif s'écrit alors comme la somme du potentiel extérieur, du potentiel de Hartree, et du potentiel d'échange et de corrélation $\mu_{xc} = \partial E/\partial\rho$.

L'approximation GGA prend en compte les variations de la densité électronique en exprimant l'énergie d'échange et corrélation en fonction de la densité mais aussi de son gradient :

$$E^{GGA}_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon(\rho, \nabla\rho)\mathrm{d}r \tag{7}$$

Il existe plusieurs expressions pour $\epsilon(\rho, \nabla\rho)$ dont celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [104].

Il convient de choisir l'approximation la plus appropriée au système étudié. Dans les métaux, la GGA donne de meilleurs résultats que la LDA, en particulier dans le cas du fer, en donnant une stabilité relative des différentes phases du fer en accord avec l'expérience (phase CC ferromagnétique la plus stable) [105]. C'est donc l'approximation GGA-PBE qui est utilisée dans ce travail.

Les équations de Kohn et Sham sont résolues de manière auto-cohérente : une densité initiale est donnée, qui permet alors de déterminer un premier jeu de fonctions d'ondes ϕ_i

grâce à l'Équation (3), qui sont alors utilisées dans l'Équation (4) pour réactualiser $\rho(r)$. Dans notre travail, le critère de convergence sur les cycles autocohérent est de 10^{-6} eV. Une fois la convergence atteinte, la plupart des codes de DFT fournissent, en plus de l'énergie totale du système, les forces s'exerçant sur chaque atome, ainsi que le tenseur des contraintes de la cellule de simulation. La minimisation de l'énergie peut ainsi s'accompagner de la relaxation des positions des atomes afin de minimiser les forces. Dans ce travail le critère de convergence de la relaxation ionique lié à la minimisation des forces est choisi à 10^{-2} eV/Å.

1.2.2 Pseudo-potentiels

Afin de réduire le temps de calcul, seulement une partie des électrons par atome est considérée. La majorité des propriétés physiques et chimiques d'un matériau ne dépendent que du comportement des électrons de valence, les électrons de cœur intervenant peu dans les liaisons chimiques car étant fortement liés au noyau de l'atome. L'approximation appelée « approximation du cœur gelé »permet alors de prendre en compte uniquement les électrons de valence.

La méthode des pseudopotentiels a été développée pour contourner les effets complexes du potentiel coulombien du cœur. Dans cette étude l'approche dite PAW (« Projected Augmented Wave »), amélioration proposée par Blöch [106], est utilisée. Cette méthode est plus coûteuse mais elle est plus précise car elle permet de reconstruire la fonction d'onde de tous les électrons à partir de la fonction d'onde PAW.

1.2.3 Bases d'ondes planes et bases localisées

Il existe plusieurs bases possibles pour décomposer les fonctions d'onde. Les bases localisées, comme implémentées par exemple dans le code SIESTA, sont centrées sur les atomes, et sont très efficaces en termes de temps de calcul.

Les fonctions d'ondes planes, comme par exemple dans les codes VASP, PWSCF et ABINIT, nécessitent un nombre de fonctions de base beaucoup plus grand pour décrire correctement les pseudo-fonctions d'onde des électrons de valence, mais elles sont plus faciles à mettre en œuvre et plus précises. Le code VASP (« Vienna Abinitio Simulation Package ») [107] est utilisé dans ce travail.

1.2.4 Énergie de coupure

En principe il faut une base infinie pour calculer les fonctions d'onde électroniques. En pratique un nombre fini d'ondes planes est utilisé : celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie de coupure. Plus cette énergie sera importante, plus la précision sera grande mais également plus les temps de calculs seront longs.

Une énergie de coupure de 400 eV est choisie pour ce travail, comme dans d'autres travaux dans la littérature [48].

1.2.5 Grille de points k

Pour l'intégration dans l'espace réciproque, une grille de points k est utilisée et les fonctions d'onde sont alors calculées aux points de ce maillage. Les grilles de points k sont choisies afin de conserver une densité de points k à peu près constante pour toutes les cellules de simulation utilisées, et dans toutes les directions. Dans ce travail, pour une cellule de $1b$ à 135 atomes, une cellule 1x2x16 est utilisée, soit une grille avec 16 points k irréductibles. Le Tableau 1 présente les grilles utilisées dans cette étude pour les cellules avec dipôle de dislocations (cellules présentées dans la partie 2.2) pour différentes tailles de boîte le long de [111]. Pour les cellules cubiques à 250 atomes, une grille 4x4x4 est utilisée.

TABLE 1: Grilles de point k utilisées pour les différentes cellules avec dipôle de dislocations. La première ligne correspond aux différentes tailles de boîtes utilisées le long de [111], notées nb avec n un entier entre 1 et 8.

$1b$	$2b$	$3b$	$4b$	$5b$	$6b$	$8b$
1x2x16	1x2x8	1x2x6	1x2x4	1x2x3	1x2x3	1x2x2

1.2.6 Fonction d'élargissement

Afin de rendre continue la densité d'états électroniques, une fonction d'élargissement est utilisée. L'introduction d'un élargissement entraîne une contribution entropique, qu'il faut donc limiter en choisissant un élargissement pas trop important. Si l'élargissement est au contraire trop faible, alors il est nécessaire d'augmenter la densité de la grille de points k, ce qui augmente le temps de calcul. Afin de proposer un compromis entre ces deux phénomènes, l'élargissement utilisé dans ce travail est du type Methfessel-Paxton, qui élargit les pics de Dirac à l'aide de polynômes d'Hermite du premier ordre, et la largeur de cette fonction est choisie à 0,2 eV.

Une attention particulière a été portée au choix corrélé de la grille de points k et de la valeur de l'élargissement σ, par rapport au calcul de l'énergie d'interaction carbone-dislocation sur $1b$.

Pour la cellule avec dislocations de taille 1b le long de [111], pour une grille 1x2x18 et pour $\sigma = 0,2$ eV, l'énergie est convergée à environ 5 meV par rapport à une grille 1x2x16. Cette dernière est donc considérée comme suffisamment dense. Cette différence est cependant d'une dizaine de meV lorsqu'une fonction d'élargissement de 0,1 eV est utilisée : plus l'élargissement diminue, plus la grille de points k doit doit être dense. Pour $\sigma = 0,2$ eV, l'utilisation d'une grille 1x2x14 entraîne une différence d'énergie entre 5 et 10 meV. De plus, c'est une grille qui permet moins facilement de conserver la même densité de points k pour des tailles de cellules plus grandes comme 4b, 6b ou 8b (14 n'est divisible que par 2 et 7). Un élargissement $\sigma = 0,2$ eV associé à une grille 1x2x16 sont alors choisis pour la cellule avec dislocations de taille $1b$ selon [111], σ = 0,1 eV étant un critère trop exigeant pour la grille de points k.

Pour la boîte cubique, de 250 atomes pour $\sigma = 0,1$ eV et $0,2$ eV, la différence d'énergie entre un calcul utilisant une grille 3x3x3 et 4x4x4 est respectivement d'environ 40 et 20 meV. La grille 3x3x3 n'est donc pas assez dense. Pour la plus petite fonction d'élargissement testée ($\sigma = 0,1$ eV), l'utilisation d'une grille 4x4x4 permet d'atteindre une convergence de 2 meV par rapport à une grille 5x5x5. La grille choisie à σ=0,2 eV est donc 4x4x4, grille déjà suffisamment dense pour $\sigma = 0,1$ eV.

En résumé, dans ce travail sont menés des calculs DFT avec le code d'ondes planes VASP, en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les pseudo-potentiels sont de type PAW. Pour le fer et les solutés étudiés les pseudo-potentiels sans électrons de semi-cœur sont utilisés et pour les métaux du groupe 5 et 6 les pseudo-potentiels avec électrons de semi-cœur p sont choisis, ces derniers étant pour l'instant les seuls disponibles dans VASP pour tous les métaux des groupes 5 (V, Nb, Ta) et 6 (Mo, W). Le fer est modélisé dans son état ferromagnétique et les autres métaux sont non-magnétiques. Pour atteindre une énergie convergée à environ 5 meV, l'énergie de coupure est choisie à 400 eV et l'élargissement du type Methfessel-Paxton de premier ordre à 0,2 eV est associé à une grille de points k 1x2x16 pour les cellules avec dislocations de taille $1b$ le long de [111], et 4x4x4 pour les cellules cubiques. Le critère de convergence sur les forces est choisi à 10^{-2} eV/Å pour la relaxation ionique.

2 Modélisation des dislocations en ab initio

2.1 Visualisation des dislocations

Les cartes de déplacements différentiels, proposées par Vitek [108], sont utilisées pour visualiser les dislocations. Comme présenté dans la partie *Étude Bibliographique*, les atomes du réseau CC sont projetés dans le plan (111) et sont représentés en blanc, gris et noir, chaque couleur correspondant à une altitude différente (modulo b) suivant le vecteur [111] dans le cristal parfait de référence. Chaque atome est alors relié à ses voisins par une flèche représentant le déplacement relatif selon [111] entre les deux colonnes atomiques voisines, dû à la dislocation. Le déplacement est tracé modulo b et une flèche reliant deux colonnes atomiques voisines représente un déplacement relatif de $b/3$. Grâce à cette visualisation il est possible de différencier les dislocations en configuration facile et difficile, comme le montre la Figure 1.

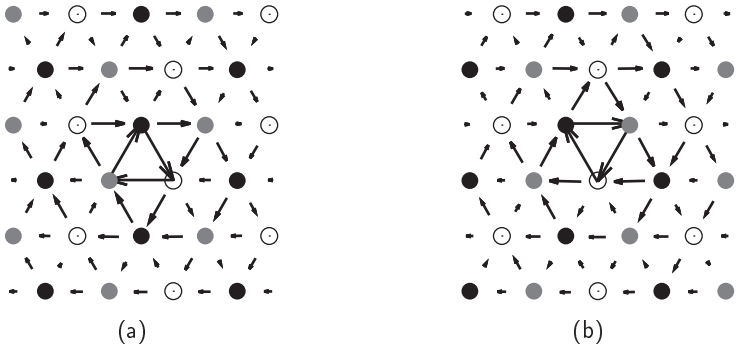


FIGURE 1: Cartes de déplacements différentiels représentant les structures de cœur de vecteur de Burgers $b = -1/2[111]$ pour une direction de ligne [111]. (a) Configuration facile centrée sur un triangle vers le haut. (b) Configuration difficile centrée sur un triangle vers le bas.

2.2 Cellules de calcul de dislocation droite

Le champ de contrainte autour du cœur d'une dislocation ayant une longue portée (décroissance en $1/r$), il est nécessaire pour modéliser une dislocation isolée à l'échelle atomique d'utiliser de grandes boîtes de simulation (au moins 10^4 atomes). Cependant ce nombre n'est actuellement pas accessible pour les calculs *ab initio*. La méthode choisie dans ce travail pour résoudre ce problème est une approche en dipôle de dislocations en conditions tri-périodiques.

Afin de simuler une dislocation rectiligne infinie, il suffit de construire dans la direction $\langle 111 \rangle$ une cellule d'épaisseur multiple de b, le vecteur de Burgers de la dislocation, et d'appliquer des conditions aux limites périodiques dans cette direction. Dans notre étude nous avons considéré des épaisseurs allant de $1b$ (135 atomes) à $8b$ (1080 atomes). La question des conditions aux limites périodiques dans le plan (111) est plus complexe.

L'approche du dipôle de dislocations consiste à placer dans la même boîte de simulation deux dislocations de vecteurs de Burgers opposés afin d'avoir un vecteur de Burgers total nul. Les conditions aux limites peuvent ainsi être tri-périodiques. Un arrangement de type quadrupolaire est choisi, pour lequel les dislocations forment par périodicité un réseau quasi-carré dans le plan (111). Les vecteurs de périodicité sont déterminés afin d'accommoder la déformation plastique introduite par le dipôle de dislocations et ainsi de minimiser l'énergie élastique contenue dans la boîte de simulation. L'introduction d'un dipôle de dislocations de vecteurs de Burgers b dans la cellule génère une déformation plastique ϵ_{ij}^P donnée par Clouet *et al.* et Bulatov *et al.* [109, 110] :

$$\epsilon_{ij}^{P} = -1/2\frac{b_i A_j + b_j A_i}{S} \tag{8}$$

avec S la surface de la boîte de dislocation dans le plan (111) perpendiculaire à la dislocation, et A le vecteur normal à la surface de coupe du dipôle. La contrainte σ_{ij} qui s'applique sur la boîte pour une déformation imposée ϵ^{ij} est donc :

$$\sigma_{ij} = -C_{ijkl}(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ij}^{P}) \tag{9}$$

avec C_{ijkl} les constantes élastiques. Il est alors possible de choisir ϵ_{ij} tel que les contraintes soient nulles. Les vecteurs de périodicité sont ainsi déterminés et on se place dans le nouveau repère $(\vec{C_1}, \vec{C_2}, \vec{C_3})$ (Fig. 2). $\vec{C_3}$ correspond à l'épaisseur de la boîte utilisée, et $\vec{C_1}$ et $\vec{C_2}$ sont indépendants de l'épaisseur utilisée.

Les expressions de $\vec{C_1}$, $\vec{C_2}$ et $\vec{C_3}$ sont les suivantes :

$$\vec{C_1} = n\vec{a_1} - q\vec{a_3} \tag{10}$$

$$\vec{C_2} = \frac{n}{2}\vec{a_1} + m\vec{a_2} + (\frac{1}{2} + \frac{d}{n} - \frac{q}{2})\vec{a_3} \tag{11}$$

$$\vec{C_3} = \vec{a_3} \tag{12}$$

avec $\vec{a_1} = 1/3[\bar{1}\bar{1}2]$, $\vec{a_2} = 1/2[1\bar{1}0]$ et $\vec{a_3} = 1/2[111] \times l$ pour une boîte d'épaisseur $l \times b$. Dans cette étude, une cellule de 135 atomes/b avec $n = 15$ et $m = 9$ est utilisée afin que l'arrangement quadrupolaire soit le plus proche possible d'un carré. Les valeurs de q et d sont définies en fonction du dipôle considéré.

Pour un dipôle de dislocations dans la même configuration (c'est-à-dire, deux dislocations faciles ou deux difficiles), la distance entre les deux dislocations est prise égale à la moitié de la boîte le long de $\vec{a_1}$, et $d = 0$. Dans le cas de deux configurations faciles, la dislocation de gauche est centrée sur un triangle vers le haut $\triangle$ et la dislocation de droite sur un triangle vers le bas $\triangledown$, comme présenté sur la Figure 2. C'est l'inverse dans le cas de deux configurations difficiles. q permet d'accommoder le décalage de $\pm\sqrt{2}/6a_0$ entre les deux cœurs le long de $\vec{a_2}$. Ainsi $q = 1/(3m)$ pour un dipôle de dislocations en configuration facile et $q = -1/(3m)$ pour des dislocations en configuration difficile.

Pour un dipôle où les deux dislocations ne sont pas dans la même configuration, avec n et m impairs, la distance entre les deux dislocations ne peut pas être égale à la moitié de la boîte le long de $\vec{a_1}$. d représente alors le décalage par rapport à cette valeur. Ainsi, si la dislocation de gauche est décalée vers la droite d'une demi vallée de Peierls par rapport à la configuration présentée sur la Figure 2, $d = -1/2$. Le dipôle est alors composé à gauche d'une dislocation en configuration difficile centrée sur un triangle vers le bas $\triangledown$ et à droite d'une configuration facile centrée également sur un triangle vers le bas $\triangledown$. Dans ce cas, les cœurs des dislocations ne sont pas décalés suivant $\vec{a_2}$, et $q = 0$.

2.3 Cellules de calcul avec décrochements

Nous allons aussi dans cette étude nous intéresser à la formation et la migration de paires de décrochements pour la dislocation vis dans le fer en présence de carbone. Deux types de décrochements simples sont définis, nommés K_+ et K_- en fonction de la direction du décrochement par rapport aux plans denses dans le plan (110) [40]. Le décrochement K_+ se définit comme le décrochement allant dans le sens des plans denses, contrairement au décrochement

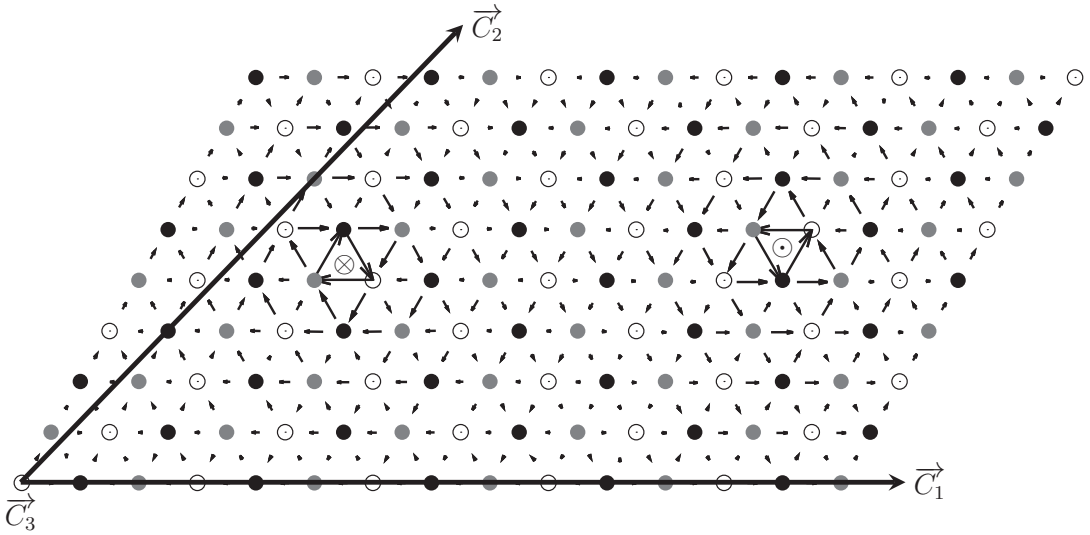


FIGURE 2: Carte de déplacements différentiels (voir 2.1) de la cellule de simulation à 135 at/b projetée dans le plan (111), avec les vecteurs de périodicité $\vec{C_1}$, $\vec{C_2}$ et $\vec{C_3}$. La cellule contient un dipôle de dislocations de vecteurs de Burgers opposés, ici en configuration facile.

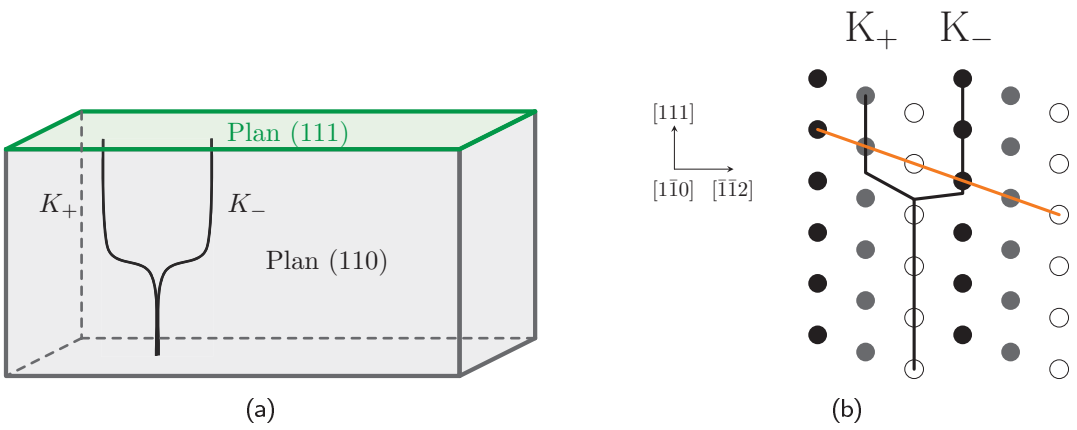


FIGURE 3: (a) Visualisation simplifiée des deux types de décrochements dans la boîte de simulation. Le plan (111) en vert est le plan que l'on visualise avec les cartes de déplacements différentiels. Le plan (110) est le plan de glissement de la dislocation, où les décrochements sont visibles. (b) Schématisation des décrochements projetés dans un plan (110). Les couleurs des atomes représentent leur altitude le long de [111]. La direction dense est symbolisée par le trait orange. Le décrochement ici à gauche est dans le sens de la direction dense et est donc appelé K_+ et le décrochement ici à droite est appelé K_-.

K_- (Fig. 3). Cette notation a été préférée à la notion de décrochement de type interstitiel et lacunaire, parfois utilisée dans la littérature [67].

Pour construire des cellules contenant un simple décrochement de type K_+ ou K_-, il est nécessaire de prêter attention aux conditions aux limites périodiques le long de [111]. Afin d'assurer la continuité de la ligne de dislocation, il faut introduire dans $\vec{C_3}$ une composante suivant $\vec{a_2}$ de $-1/3[\bar{1}\bar{1}2]$ (resp.$+1/3[\bar{1}\bar{1}2]$) dans le cas d'un décrochement K_+ (resp. K_-). Cependant le vecteur résultant n'est pas un vecteur de périodicité du cristal CC. Il faut alors ajouter (resp. soustraire) $1/6[111]$ selon $\vec{a_3}$ (voir Fig. 4(a)). Utiliser ces nouveaux vecteurs de périodicité (en rouge et bleu sur la Figure 4(a)) entraîne alors un recouvrement des positions

atomiques en bord de boîte, ou un espace vide visible dans le plan (110) (Fig.4(b)).

La solution est donc d'ajouter la composante $-1/3[\bar{1}\bar{1}2]+1/6[111]$ (resp. $+1/3[\bar{1}\bar{1}2]-1/6[111]$) à $\vec{C_3}$, mais aussi d'ajouter (resp. supprimer) une couche d'atomes le long de [111] [67]. Ainsi, pour des calculs sur des cellules de taille $4b$ le long de [111] (540 atomes) les cellules avec un simple décrochement contiennent 585 (resp. 495) atomes pour un simple décrochement K_+ (resp. K_-).

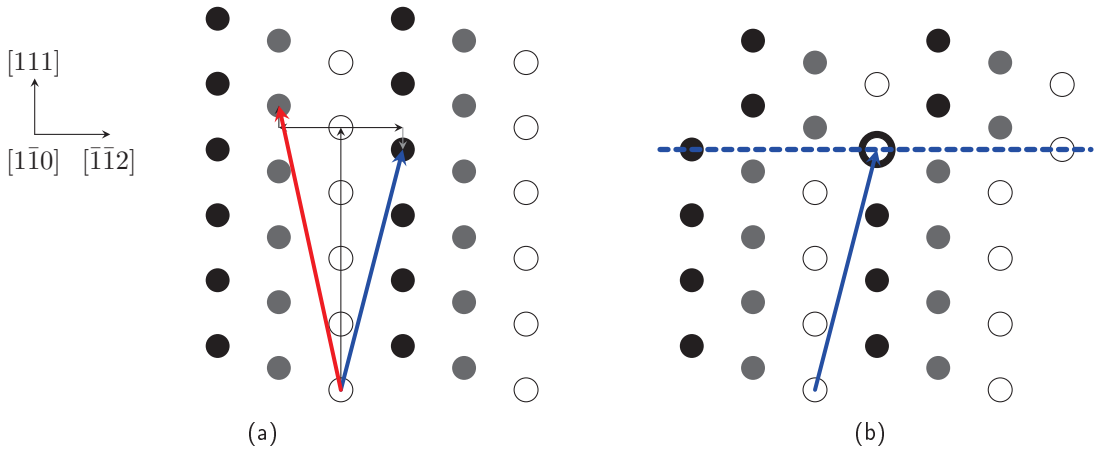


FIGURE 4: Construction de la cellule périodique avec des simples décrochements. (a) Vecteurs de périodicité dans le cas du décrochement K_+ (en rouge) et K_- (en bleu). En noir et gris sont représentés les composantes de ces vecteurs permettant de satisfaire la périodicité du cristal et du défaut. (b) Application du vecteur du décrochement K^- au cristal au-dessus de la ligne pointillée. Un recouvrement est alors obtenu le long du plan représenté en bleu pointillé, mis en évidence au bout du vecteur par l'agrandissement de l'atome noir présent en arrière de l'atome blanc. Il est donc nécessaire de supprimer la dernière couche de la cellule afin de construire correctement la cellule de simulation contenant le simple décrochement.

3 Énergies

3.1 Énergies d'interaction dislocation-soluté

L'énergie d'interaction dislocation-soluté E_{int} est définie par :

$$E_{int} = E_d - E_\infty, \tag{13}$$

avec E_d l'énergie du système pour lequel le soluté est proche de la dislocation et E_∞ l'énergie du système lorsque le soluté est infiniment séparé du cœur de la dislocation. Ainsi, une valeur négative correspond à une interaction attractive.

E_d et E_∞ s'écrivent :

$$E_d = \frac{1}{2}E_{dislo+X} + E_{bulk} \text{ et } E_\infty = \frac{1}{2}E_{dislo} + E_X. \tag{14}$$

$E_{dislo+X}$ (respectivement E_{dislo}) est l'énergie d'une cellule contenant un dipôle de dislocations avec (resp. sans) atome de soluté proche du cœur la dislocation. Si cela n'est pas précisé autrement, la configuration de référence pour la dislocation sans carbone est la configuration facile. E_X (respectivement E_{bulk}) est l'énergie d'une cellule parfaite CC cubique avec (resp. sans) atome de soluté dans sa configuration la plus stable. Le facteur $1/2$ est nécessaire lorsque un atome de soluté est introduit sur chaque dislocation de la cellule afin de définir une énergie

d'interaction par atome de carbone. Si le nombre de solutés est différent de deux alors le facteur $1/2$ doit être adapté et cela sera précisé le cas échéant.

Pour différencier les énergies d'interaction dislocation-soluté calculées pour différentes distances soluté-soluté le long de la ligne, la notation $E_{int}(l \times b)$ est utilisée pour une distance soluté-soluté de $l \times b$.

3.2 Différences d'énergie entre le cœur facile et le cœur difficile

ΔE_{d-f} est la différence d'énergie entre le cœur facile et le difficile dans les métaux purs. Les valeurs obtenues dans ce travail avec VASP pour ΔE_{d-f} sont présentées dans le Tableau 2. Ils sont en bon accord avec des résultats en DFT avec le code PWSCF [11].

TABLE 2: Différences d'énergie (en meV/b) entre le cœur difficile et le cœur facile, notées ΔE_{d-f}, dans les métaux cubiques centrés purs.

	V	Nb	Ta	Mo	W	Fe
VASP (ce travail)	40	62	39	88	136	40
PWSCF [11]	53	76	44	88	129	33

3.3 Énergie de distorsion du réseau

L'énergie de distorsion E_{dist} du réseau permet de mesurer la déformation de la matrice liée à l'insertion d'atomes de soluté. Elle se définit alors comme la différence entre deux systèmes sans soluté :

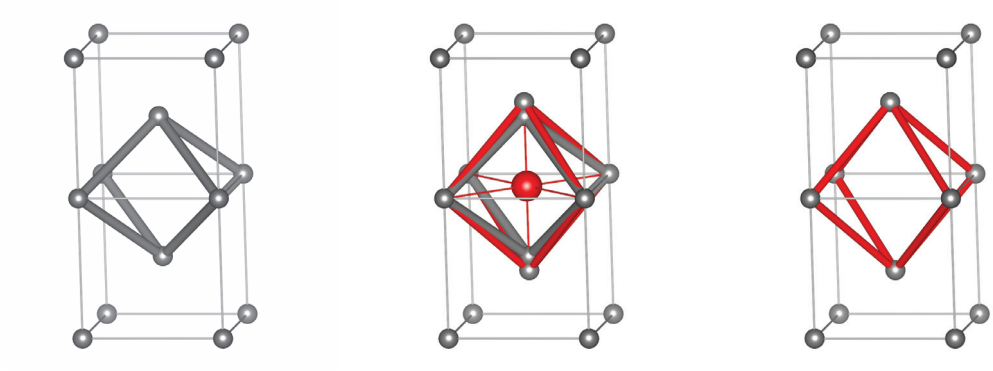
$$E_{dist} = E_{relax-C} - E_{ref} \tag{15}$$

La configuration de référence d'énergie E_{ref} est toujours la configuration relaxée sans soluté. Dans le cas du site octaédrique par exemple c'est l'énergie d'une cellule cubique parfaite (Fig. 5(a)). L'énergie du système déformé $E_{relax-C}$ est obtenue après (i) relaxation du système en présence de soluté (Fig. 5(b), toujours pour le cas du site octaédrique) puis (ii) le soluté est retiré du système et l'énergie est calculée sans relaxation supplémentaire (Fig. 5(c)) [77].

4 Calculs de barrières d'énergie

La méthode utilisée dans ce travail pour calculer des barrières d'énergie est la *Nudged Elastic Band* (NEB). Cette méthode permet de rechercher le point col entre deux configurations connues. Proposée par Jónsson *et al.* [111], le but est d'obtenir la trajectoire d'énergie minimale entre deux configurations. Le principe est alors de considérer une chaîne d'images reliées entre elles par des ressorts dans l'espace des configurations. Chaque image est donc soumise à une force dont une composante est tirée des interactions entre atomes, F_I, et l'autre composante est issue des forces liées au ressort entre les images, F_R. Les images sont relaxées en ne gardant que (i) la composante de F_I perpendiculaire au chemin - car c'est elle qui contrôle la minimisation de l'énergie le long du chemin - et (ii) la composante de F_R parallèle au chemin - car cette force doit servir à maintenir l'éloignement des images mais ne doit pas affecter l'énergie le long du chemin.

Pour chaque calcul NEB les positions initiale et finale sont relaxées au préalable. Les images intermédiaires, au nombre de sept, sont issues de l'interpolation linéaire entre la configuration



(a) (b) (c)

FIGURE 5: Schématisation des cellules utiles pour le calcul de l'énergie de distorsion dans le cas du site octaédrique. (a) Cristal parfait CC, avec un site octaédrique mis en évidence par les liaisons grises. (b) Insertion d'un atome de carbone (en rouge) en site octaédrique avant relaxation (en gris) et après relaxation (en rouge). (c) Cellule après retrait de l'atome de carbone mais en conservant les positions relaxées pour les atomes de fer. Les atomes de fer sont représentés en gris sur les trois images. Leur taille est réduite afin de rendre plus visible la relaxation sur la figure (b). L'énergie de distorsion se calcule en faisant la différence entre la cellule (c) sans relaxation des atomes de fer et la cellule (a).

initiale et finale en conservant le centre de masse. La méthode NEB implémentée dans VASP est utilisée avec une raideur du ressort à 5 eV/Å et un critère de convergence sur les forces de 10^{-2} eV/Å. L'algorithme de minimisation utilisé est de type « quick-min » (appelé « velocity quench algorithm »), suite à l'échec de la méthode RMM-DIIS sur les barrières complexes étudiées. Dans les cas où la convergence est difficile, une étape de pré-relaxation à l'aide d'un algorithme de « steepest descent » est utilisé.

Chapitre 1

Interactions dislocation-soluté dans le fer CC en présence de solutés de B, C, N et O

Dans ce chapitre nous nous intéressons, à l'aide de calculs DFT, aux effets des solutés de carbone sur la structure de cœur de la dislocation vis dans le fer ainsi qu'aux énergies d'interaction dislocation-carbone. Cette étude est ensuite étendue aux solutés de bore, azote et oxygène.

1 Effet du carbone sur les cœurs des dislocations vis dans le fer CC

Dans le fer, le carbone en volume est stable en configuration octaédrique, comme le montre la littérature [76], ainsi que nos calculs DFT (Tab. 1), en accord avec l'expérience [112].

Lorsqu'un atome de carbone est inséré dans une boîte de simulation avec dipôle de dislocations, par périodicité c'est en réalité une colonne d'atomes de carbone qui est simulée le long de [111] (Fig 1(a)). Dans une boîte de simulation de taille $1b$ le long de [111], la distance carbone-carbone est ainsi de b le long de la ligne de dislocation. Dans un premier temps les calculs sont menés pour cette taille de boîte en particulier.

TABLE 1: Différences d'énergie de mise en solution (en eV) calculées en DFT sur des cellules de 250 atomes, entre les positions tétraédrique et octaédrique (ΔE_{t-o}), et substitutionelle et octaédrique (ΔE_{s-o}) dans une matrice CC de fer. Dans la référence [76] des cellules cubiques de 128 atomes sont utilisées en prenant en compte les corrections élastiques [79].

		B	C	N	O
Ce travail	ΔE_{t-o}	0,67	0,86	0,72	0,50
	ΔE_{s-o}	-0,17	2,27	2.90	1,52
Ref. [76]	ΔE_{t-o}	0,67	0,87	0,73	0,52
	ΔE_{s-o}	-0,10	2,33	2,97	1,59

1.1 Structure de cœur

Les calculs DFT montrent que l'insertion d'un atome de carbone en site octaédrique premier voisin de la dislocation vis en configuration facile (Fig 1(b)), entraîne une reconstruction spontanée du cœur de la dislocation vis. De manière inattendue, le cœur de la dislocation est alors centré sur la configuration difficile, instable dans le fer pur [11]. Les atomes de fer forment des prismes trigonaux réguliers et les atomes de carbone sont placés au centre de ces prismes. Cette configuration est nommée configuration ou site prismatique pour l'atome de carbone et est notée P.

La brique de base de cette structure est semblable à la structure de la cémentite, présentée sur la Figure 2, où les carbones sont placés au centre de prismes trigonaux réguliers partageant des sommets ou des arrêtes. Dans le cas du cœur reconstruit, les prismes partagent des faces dans les plans (111). Les distances fer-carbone entre les deux structures sont comparables et sont proches de la valeur de la distance second voisin pour le site octaédrique (Tab. 2).

1.2 Rayon de capture

Le rayon de capture carbone-dislocation dans le plan (111) a été étudié pour une distance C-C de $1b$ le long de la ligne, en augmentant la distance carbone-dislocation dans le plan (111) avant relaxation en DFT. La reconstruction est observée pour une distance carbone-dislocation jusqu'à 3,5 Å, c'est-à-dire au moins jusqu'à la position septième voisin pour le carbone. La Figure 3 présente en couleur les positions de la dislocation donnant lieu à une reconstruction. La Figure 3 est centrée sur la position du carbone et non pas de la dislocation car, en cas de reconstruction, c'est la dislocation qui fait le plus grand chemin pour se rapprocher de la position de l'atome carbone.

Il existe cependant une position pour laquelle la reconstruction n'est pas obtenue spontanément : la position cinquième voisin, représentée en gris sur la Figure 3. La dislocation reste alors en configuration facile et le carbone en site octaédrique. Lors de la relaxation de cette configuration, si un atome de carbone est présent sur chacune des dislocations du dipôle, les sites octaédriques ne relaxent pas vers la même configuration, sans que nous ne puissions l'expliquer pour le moment. Dans les deux cas la dislocation reste en configuration facile et le carbone en site octaédrique, mais les distances fer-carbone sont différentes (entre 1,87 Å et 1,96 Å dans un cas et 1,75 Å et 2,10 Å dans l'autre cas). Pour la suite nous nous intéresserons uniquement à la configuration de plus basse énergie, présentée sur la Figure 4. La carte de déplacements différentiels met en évidence une importante relaxation du site octaédrique, avec notamment un déplacement de $b/3$ entre les deux colonnes atomiques premières voisines de l'atome de carbone. Les distances fer-carbone du site octaédrique sont comparées à celles d'un site octaédrique en volume dans le Tableau 2. Le site octaédrique cinquième voisin, noté alors $E + O^{(5)}$, n'est pas un site octaédrique usuel : la relaxation du site est affectée par la présence de la dislocation, avec quatre atomes de fer premiers voisins plus éloignés de l'atome de carbone qu'en volume (1,87-1,89 Å contre 1,77 Å) et deux seconds voisins pour lesquels la distance Fe-C est comparable à celle en volume (1,96 Å contre 1,97 Å).

1.3 Énergies d'interaction

Les énergies d'interaction dislocation-soluté ont été calculées pour la configuration prismatique pour différentes distances C-C le long de la ligne, entre $1b$ et $6b$, en conservant le même nombre d'atome de carbone dans la boîte mais en augmentant la taille suivant [111] de $1b$ à $6b$. La référence utilisée pour la dislocation est la configuration facile.

La configuration prismatique est stable pour toutes les configurations étudiées. A partir d'une distance C-C de $4b$ les prismes sont distordus : les faces partagées des prismes ne sont

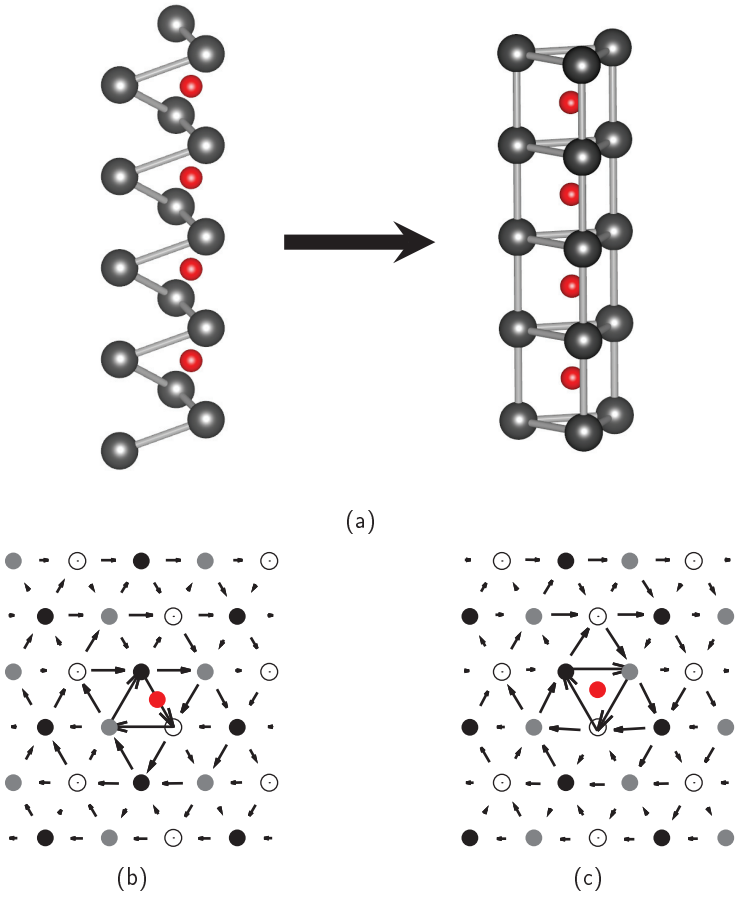


FIGURE 1: Reconstruction de cœur de la dislocation vis dans le fer, en présence d'une colonne de solutés de carbone en premier voisin du cœur de la dislocation. (a) Les atomes de fer sont représentés en gris et les atomes de carbone en rouge. La cellule $1b$ est ici dupliquée sur $4b$ afin de rendre compte de la distance C-C le long de la ligne. (b) Configuration initiale avec un cœur facile représentée dans le plan (111) à l'aide d'une carte de déplacements différentiels. (c) Configuration finale avec un cœur difficile représentée dans le plan (111) à l'aide d'une carte de déplacements différentiels. Pour (b) et (c) les atomes de fer sont représentés en blanc, noir et gris en fonction de leur altitude le long de [111] et le carbone est représenté en rouge.

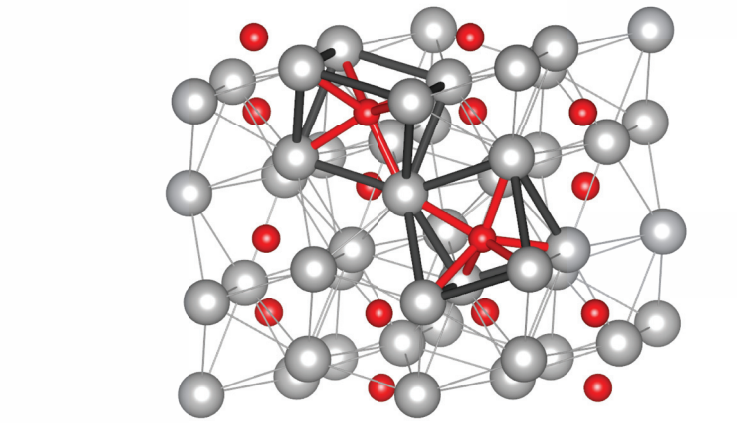


FIGURE 2: Structure de la cémentite. Les atomes de fer (resp. de carbone) sont représentés en gris (en rouge). Deux sites prismes sont mis en évidence grâce aux liaisons métal-métal en gris et carbone-métal en rouge.

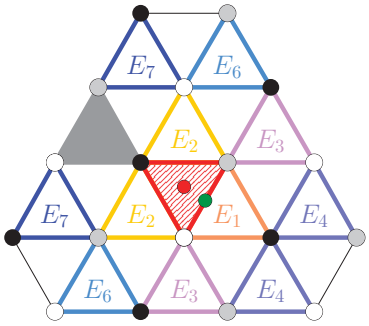
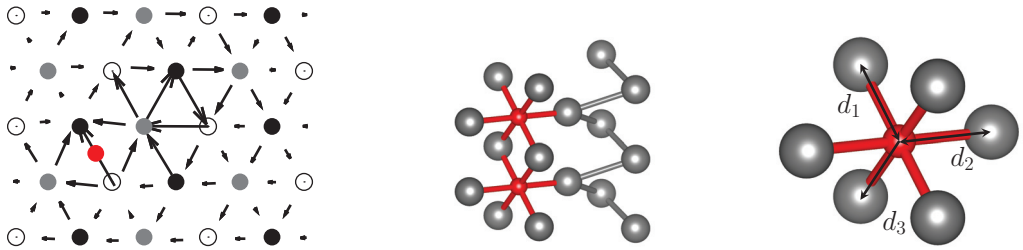


FIGURE 3: Représentation dans le plan (111) des configurations initiales de la dislocation menant à une reconstruction spontanée vers la configuration difficile décorée de carbone. Le triangle vers le bas rouge hachuré et le point rouge représentent la configuration finale avec l'atome de soluté au centre de la dislocation dans sa configuration difficile. Le point vert représente la configuration initiale octaédrique pour l'atome de carbone et les triangles vers le haut colorés représentent les positions initiales pour la dislocation en configuration facile. E_i représente la position $i^{ème}$ voisin de la configuration initiale du carbone. Le triangle gris correspond à la seule configuration pour laquelle la reconstruction n'est pas spontanée. Cette configuration est la configuration cinquième voisin, notée E+$O^{(5)}$. Cette configuration est d'énergie supérieure à celle centrée sur la configuration difficile. Les points gris, blancs et noirs représentent les atomes de fer dans le plan (111).



(a) (b) (c)

FIGURE 4: (a) Carte de déplacements différentiels dans le plan (111) de la configuration E+$O^{(5)}$ relaxée dans une boîte de simulation de hauteur $1b$ le long de [111]. (b) Structure sur $2b$ de cette même configuration relaxée. Le cœur facile de la dislocation est repéré par les liens gris entre les atomes de fer, et les sites octaédriques sont repérés par les liaisons carbone-carbone en rouge. Les deux atomes de carbone sont séparés de $1b$ le long de [111]. Le code couleur est le même que sur la Figure 1. (c) Notations d_1, d_2, d_3 utilisées pour définir les distances dans le Tableau 2. L'orientation du site octaédrique est la même que sur (b).

plus exactement dans un plan (111) (Fig. 5(b)). Les énergies d'interaction sont notées $E_{int}(nb)$ et la configuration prismatique est notée P_{nb} pour une distance C-C de nb le long de la ligne. L'énergie d'interaction est très attractive : de -0,58 eV/C pour P_{1b} à -0,78 eV/C pour une distance C-C de $3b$ (Fig. 5(a)) [1]. La variation non monotone de l'énergie d'interaction provient de la compétition entre la disparition des interactions C-C entre $1b$ et $3b$, et l'augmentation du coût de conserver la dislocation en configuration difficile, sans atome de carbone. La saturation provient certainement du fait que comme montré sur la Figure 5(b), les prismes deviennent de plus en plus distordus pour se rapprocher de la configuration facile. Il est donc difficile d'estimer jusqu'à quelle taille cette structure sera stable.

La forte augmentation (en valeur absolue) des énergies interactions dislocation-carbone entre les configurations P_{1b} et P_{2b} traduit une forte interaction répulsive entre atomes de carbone pour une distance de $1b$ le long de la ligne. En faisant l'hypothèse qu'au delà de $2b$ le long de [111] les atomes de carbone n'interagissent plus (les énergies d'interaction varient peu au delà de P_{2b}), les valeurs de $E_{int}(1b)$ et $E_{int}(2b)$ permettent de calculer l'énergie d'interaction soluté-soluté le long de la ligne, V_{XX} avec X l'espèce du soluté étudié. Les interactions sont donc supposées limitées aux premiers voisins le long de $\langle 111 \rangle$ et V_{XX} peut alors s'écrire :

$$V_{XX} = E_{int}(1b) - E_{int}(2b) + \Delta E_{d-f} \tag{1}$$

avec ΔE_{d-f} le coût énergétique de transformer un cœur facile d'une longueur $1b$ vers un cœur difficile. En effet V_{XX} est calculée avec le cœur reconstruit comme référence alors que la configuration facile est utilisée pour les calculs d'énergie d'interaction.

V_{XX} peut être comparée aux énergies d'interaction en volume, avec deux atomes de soluté placés en sites octaédriques voisins de $1b$ ou $2b$ le long de $\langle 111 \rangle$. Ces interactions, notées $V_{XX}^{bulk}(d_{XX})$ avec d_{XX}=$1b$ ou $2b$, sont calculées de la manière suivante :

$$V_{XX}^{bulk}(d_{XX}) = E_{2X}(d_{XX}) + E_{bulk} - 2E_X, \tag{2}$$

avec $E_{2X}(d_{XX})$ l'énergie dans une cellule CC cubique parfaite contenant deux atomes de solutés séparés par une distance d_{XX} le long $\langle 111 \rangle$. A partir des équations (1) et (2), une

1. Il est à noter que sur la Figure 5(a) les énergies sont calculées avec une fonction d'élargissement de 0,3 eV. Dans le cas de $E_{int}(1b)$ et $E_{int}(2b)$ les calculs ont aussi été faits pour $\sigma = 0,2$ eV et les résultats sont identiques à 5 meV près. Afin de limiter le temps de calcul, les valeurs $E_{int}(3b)$ à $E_{int}(6b)$ n'ont pas été recalculées avec $\sigma = 0,2$ eV. Tous les autres calculs, comme présenté dans la partie *Méthodes*, ont été effectués avec une fonction d'élargissement de $\sigma = 0,2$ eV.

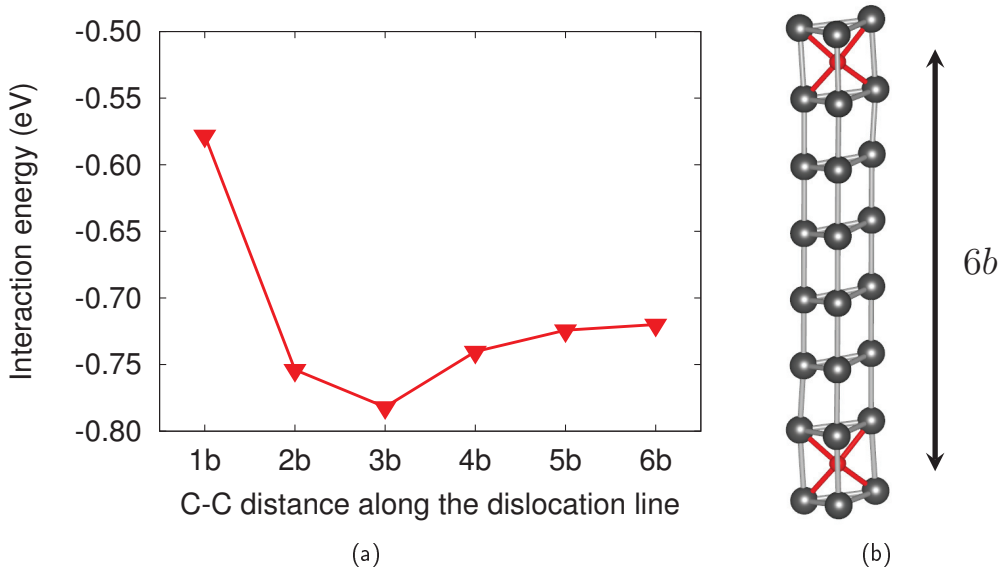


FIGURE 5: (a) Énergies d'interaction dislocation-carbone en configuration prismatique pour différentes distances C-C le long de la ligne, avec comme référence pour la dislocation la configuration facile. (b) Structure relaxée pour une distance C-C de $6b$. La dislocation reste en configuration difficile mais les prismes sont distordus. Les atomes de fer sont représentés en gris et les atomes de carbone sont en rouge.

valeur négative pour V_{XX} et V_{XX}^{bulk} représente une énergie d'interaction attractive entre les solutés. Dans le cas de solutés de carbone, les interactions le long de la ligne sont répulsives (+0,22 eV) et sont comparables aux interactions en volume (Fig. 10). Ces résultats seront discutés plus en détails lors de la comparaison avec les autres solutés dans la Partie 2 de ce chapitre.

Pour la configuration E+$O^{(5)}$ les énergies interactions ont été calculées pour deux distances C-C, $1b$ et $2b$ le long de la ligne, et sont comparées aux valeurs obtenues par la théorie élastique [6] sur la Figure 6. Le site $O^{(5)}$ est moins attractif que le site P (-0,17 eV et -0,47 eV pour des distances respectivement de $1b$ et $2b$ le long de la ligne), et la théorie élastique reproduit bien les valeurs DFT pour cette configuration. Pour la suite de ce chapitre seule la configuration P sera considérée.

1.4 Stabilité des sites octaédriques autour de la configuration prismatique P_{2b}

Il est intéressant d'étudier pour le carbone la stabilité des positions octaédriques voisines de la dislocation reconstruite afin de déterminer des sites attractifs qui pourraient être à l'origine de la formation d'une atmosphère de Cottrell. La configuration P_{2b} est utilisée comme référence, avec ainsi un site prismatique sur deux occupé par un atome de carbone et les autres sites vides. Les positions octaédriques du premier au sixième voisin autour du cœur de dislocation en configuration prismatique sont testées (Fig. 7), avec une distance C-C de $2b$ le long de la ligne. La position $O^{(1)}$ se reconstruit vers la configuration prismatique en complétant le site prismatique initialement vide. Les configurations $O^{(2)}$ et $O^{(6)}$ sont stables mais les énergies d'interaction carbone-dislocation sont répulsives. Les atomes de carbone en position $O^{(3)}$ et $O^{(5)}$ relaxent vers la position $O^{(4)}$, présentée sur la Figure 8. Les distances fer-carbone pour ce

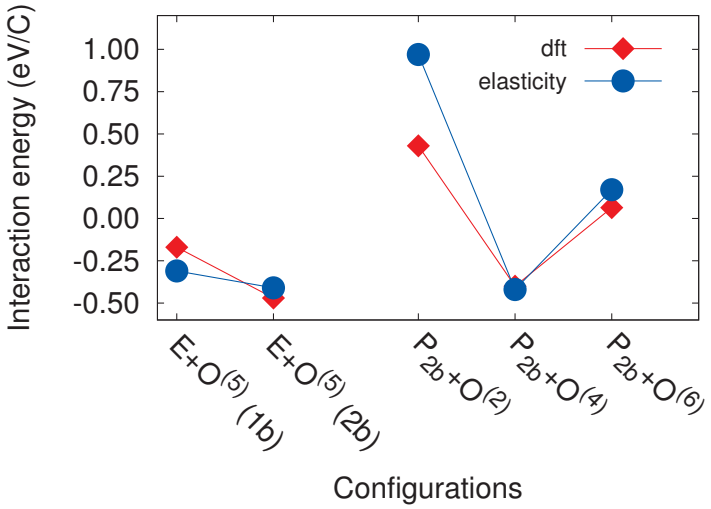


FIGURE 6: Comparaison entre les valeurs d'énergie d'interaction dislocation-soluté obtenues en DFT et à l'aide de la théorique élastique pour des sites non centrés sur le cœur de la dislocation. L'énergie pour la configuration E+$O^{(5)}$ (Fig. 4) est reportée pour deux distances C-C le long de la ligne, $1b$ et $2b$. Les configurations $P_{2b} + O^{(i)}$ sont les configurations avec la dislocation reconstruite en configuration prismatique avec une distance C-C de $2b$ le long de la ligne, avec un carbone tous les $2b$ en site $O^{(i)}$ autour de la dislocation. La configuration $P_{2b} + O^{(4)}$ est présentée sur la Figure 8.

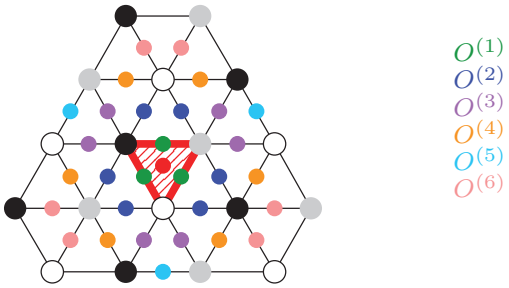
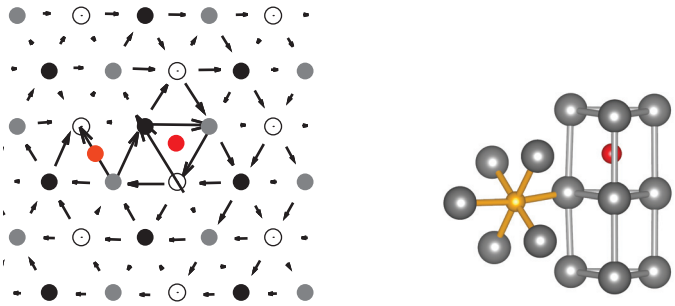


FIGURE 7: Sites octaédriques $i^{ème}$ voisin, notés $O^{(i)}$, autour du cœur reconstruit en configuration prismatique.

site octaédrique sont reportées dans le Tableau 2.

Cette configuration stable, notée $P_{2b} + O^{(4)}$, est aussi favorable d'un point de vue énergétique. L'énergie d'interaction dislocation-carbone est attractive pour la configuration $P_{2b}+O^{(4)}$ avec comme référence la configuration P_{2b} (-0,40 eV/C), et l'élasticité reproduit bien cette énergie d'interaction (Fig. 6). Il existe par plan (111) six positions possibles pour placer un carbone en site octaédrique $O^{(4)}$ autour du cœur reconstruit, ce qui augmente l'entropie des configurations. L'influence de ces sites $O^{(4)}$ sur la ségrégation de carbone le long de la ligne de dislocation sera discutée dans le Chapitre 3, à l'aide de modèles thermodynamiques.

Pour généraliser la reconstruction de cœur observée dans Fe(C) et analyser son origine, l'étude a été étendue aux solutés interstitiels de bore, azote et oxygène, voisins du carbone dans le tableau périodique. Pour la suite ces systèmes sont nommés Fe(X), avec X=B, C, N ou O.



(a) (b)

FIGURE 8: Configuration P_{2b} + $O^{(4)}$ dans une boîte de simulation de hauteur $2b$ le long de [111]. (a) Carte de déplacements différentiels de la configuration relaxée. (b) Structure de cette même configuration relaxée. La configuration prismatique est repérée par les liens gris entre les atomes de fer, et le site octaédrique est repéré par les liaisons carbone-carbone en orange. Le code couleur est le même que sur la Figure 1, avec le site octaédrique $O^{(4)}$ représenté en orange.

TABLE 2: Distances fer-carbone en Å pour la configuration octaédrique en volume, la configuration prismatique P_{1b} au cœur de la dislocation et dans la cémentite pour les premiers voisins (1NN) et seconds voisins (2NN) dans le cas du site octaédrique en volume. La configuration $O^{(5)}$ proche d'une configuration facile, notée E+$O^{(5)}$, et le site $O^{(4)}$ proche d'une dislocation en configuration difficile sont également reportées. Les distances d_1, d_2 et d_3 sont présentées sur la Figure 4.

	Octa. (vol.)	P_{1b}	Fe_3C		E+$O^{(5)}$	P_{2b}+$O^{(4)}$
$1NN$	1,77	1,93	1,96-1,99	d_1	1,87	1,84
$2NN$	1,97	-	-	d_2	1,96	1,95
	-	-	-	d_3	1,89	1,88

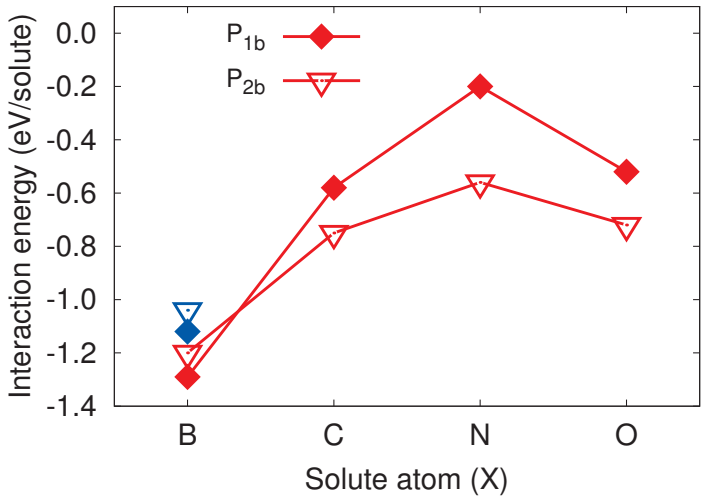


FIGURE 9: Energies d'interaction dislocation-soluté calculées pour des distances le long de $\langle 111 \rangle$ de $1b$ et $2b$ en configuration prismatique. Les différentes couleurs représentent les différentes références pour l'atome de soluté : le rouge est pour la position octaédrique et le bleu pour la position substitutionnelle (uniquement dans le cas du bore car c'est sa position la plus stable en volume).

2 Comparaison des effets du carbone aux effets de soluté de bore, azote et oxygène sur le coeur des dislocations vis dans le fer CC

Les calculs DFT montrent qu'en volume, l'azote et l'oxygène sont stables en configuration octaédrique, comme le carbone (Tab. 1). Le bore, quant à lui est légèrement substitutionnel [76]. La différence d'énergie étant relativement faible entre la position octaédrique et substitutionnelle (0,17 eV), le bore sera supposé interstitiel proche de la dislocation.

2.1 Structure de cœur

La position octaédrique premier voisin pour le carbone (configuration E_1 sur la Figure 3) a été testée pour X = B, N et O dans le fer, pour deux distances X-X le long de $\langle 111 \rangle$, $1b$ et $2b$. Une reconstruction spontanée vers la configuration centrée sur le cœur difficile est obtenue pour tous les solutés, pour les deux distances soluté-soluté. Comme dans Fe(C), l'atome de soluté se trouve au centre de prismes trigonaux réguliers formés par les atomes de fer. Une exception est le cas de l'azote pour $d_{NN} = 1b$, où le système relaxe spontanément en configuration cinquième voisin. Cependant l'énergie de cette configuration est plus haute que lorsque l'atome est directement inséré dans la configuration prismatique. Pour ce cas particulier, la reconstruction n'est donc pas spontanée, mais favorable d'un point de vue énergétique. Pour le reste de ce chapitre seule la configuration prismatique est considérée.

2.2 Énergies d'interaction

Pour tous les sytèmes Fe(X) les énergies d'interaction entre la dislocation et le soluté dans la configuration prismatique sont calculées pour les configurations P_{1b} et P_{2b}. La Figure 9 montre que les interactions sont toujours fortement attractives, entre -1,3 eV et -0,2 eV pour $d_{XX} = 1b$ et de -1,2 eV à -0,6 eV pour $d_{XX} = 2b$. Dans le cas du bore, les énergies sont

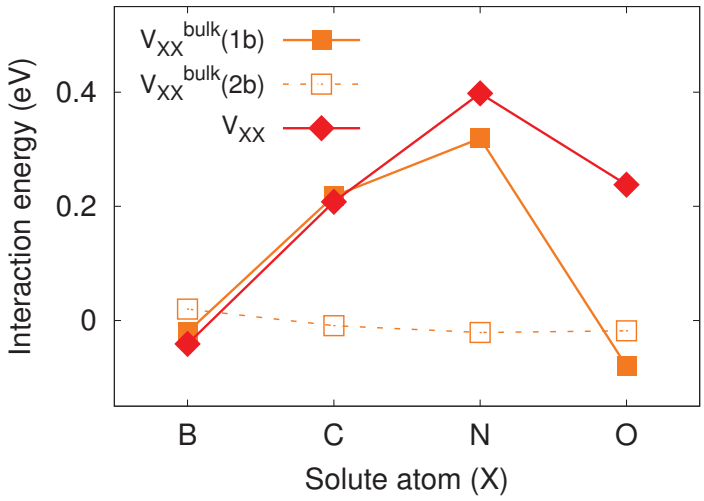


FIGURE 10: Énergies d'interaction soluté-soluté le long de $\langle 111 \rangle$ entre deux sites octaédriques en volume et dans le cœur de la dislocation en configuration prismatique.

calculées avec comme référence pour le soluté la configuration octaédrique et substitutionnelle (respectivement en rouge et en bleu sur la Figure 9). Afin de comparer aux autres solutés, uniquement l'énergie calculée avec comme référence la configuration octaédrique sera discutée par la suite. En valeur absolue, l'énergie d'interaction diminue du bore à l'azote et augmente de l'azote à l'oxygène pour les deux distances $1b$ et $2b$.

Basé sur ces énergies d'interaction, il est possible de déterminer les interactions X-X le long de la ligne de dislocation, V_{XX}, grâce à l'Equation (1). Ces énergies sont comparées aux valeurs en volume $V_{XX}^{bulk}(1b)$ et $V_{XX}^{bulk}(2b)$, calculées grâce à l'Equation (2). Pour une distance de $1b$ entre atomes de soluté en volume, les interactions N-N et C-C sont fortement répulsives (+0,22 eV et +0,32 eV), alors que les interactions B-B et O-O sont légèrement attractives (resp. -0,02 eV et -0,08 eV) (Fig. 10). Ces valeurs sont en accord avec la référence [77], mais il est à noter que [75] avait obtenu des énergies d'interaction légèrement répulsives pour les interactions O-O avec VASP (environ +0,1 eV). Après discussion avec les auteurs il a été mis en évidence que les pseudopotentiels utilisés ainsi que les critères sur les cycles autocohérents étaient différents, ce qui peut expliquer le décalage des résultats. Lorsque la distance entre solutés est de $2b$ en volume, les interactions sont proches de zéro (Fig. 10), justifiant dans l'Equation (1) l'hypothèse de ne considérer que les interactions premiers voisins le long de la ligne également pour B, N et O.

Les interactions entre solutés ne sont pas ou peu affectées par la présence de la dislocation, sauf pour O avec une forte répulsion le long de la ligne de dislocation (+0,24 eV), à comparer avec une faible attraction en volume. Pour les autres systèmes, les interactions sont faiblement attractives dans Fe(B) et fortement répulsives dans Fe(N) et Fe(C) en volume ou au sein du cœur de la dislocation, avec une interaction plus répulsive pour N le long de la ligne de dislocation par rapport au volume.

2.3 Volumes de Voronoï et distorsion de la matrice

L'environnement local des atomes de soluté en configuration prismatique, autrement dit le nombre d'atomes de fer de voisins (six) et les distances interatomiques, est comparable au site octaédrique. Il est à noter de plus que la structure prisme peut être obtenue par rotation d'une face de l'octaèdre. Cependant, dans le cas de la configuration prismatique les six voisins

TABLE 3: Volumes de Voronoï non relaxés et relaxés (en Å^3) pour le soluté isolé dans sa position octaédrique en volume et en configuration prismatique P_{2b}.

		B	C	N	O
Octa.	non relaxé		5,67		
	relaxé	7,33	6,89	6,82	7,29
P_{2b}	non relaxé		6.58		
	relaxé	7,56	7,25	7,21	7,63

sont équidistants de l'atome de carbone, contrairement au site octaédrique composé de deux premiers voisins (notés 1NN) et quatre seconds voisins (notés 2NN).

Afin de comprendre pourquoi le site prismatique est systématiquement favorable, mais dépend aussi de l'espèce du soluté, les volumes de Voronoï des solutés sont comparés pour toutes les espèces, avant et après relaxation, pour les sites P et les sites octaédriques en volume. Comme les interactions soluté-soluté sont négligeables pour $d_{XX} = 2b$, le site octaédrique isolé est comparé à la configuration P_{2b}, en considérant que les solutés sont isolés dans cette configuration. Les résultats présentés dans le Tableau 3 montrent qu'avant relaxation le volume autour du soluté est 15% plus important pour le site prismatique, semblant ainsi déjà favoriser le site prismatique. Après relaxation, les volumes de Voronoï des sites prismatiques sont toujours plus grands que ceux des sites octaédriques en volume, mais de seulement 5% environ.

Ce résultat suggère donc qu'une plus importante énergie de déformation est stockée dans la matrice pour le site octaédrique. Cette énergie peut être évaluée grâce à l'énergie de distorsion E_{dist}, décrite dans la partie *Méthodes*. Le Tableau 4 appuie cette hypothèse en montrant que les énergies de distorsion E_{dist} sont plus importantes dans le cas du site octaédrique en volume que dans le cas du site prismatique. Les liaisons soluté-fer premiers voisins subissent le plus grand déplacement lors de la relaxation et ce déplacement est à l'origine de la plus grande partie de l'énergie de distorsion dans le site octaédrique. Dans le cas du carbone en site octaédrique par exemple, les premiers voisins se déplacent principalement de 0,35 Å dans la direction perpendiculaire au plan formé par les seconds voisins, contre un déplacement inférieur à 0,03 Å pour les autres atomes. Le travail des forces le long de ce déplacement de 0,35 Å est, approximé par les forces qui s'exercent sur les atomes de fer après retrait de l'atome de carbone multiplié par le déplacement, est alors proche de la valeur de l'énergie de distorsion E_{dist} calculée (respectivement 0,97 eV contre 1,08 eV).

La différence entre l'énergie de distorsion du site prismatique et du site octaédrique est quasiment constante pour tous les solutés (Tab. 4). De plus, cette différence d'énergie, qui varie entre -0,82 eV et -0,91 eV, peut être considérée comme la composante principale de l'énergie d'interaction dislocation-soluté en DFT, $E_{int}(2b)$, qui varie entre -0,6 et -1,2 eV. En tenant compte du terme de reconstruction de coeur, c'est-à-dire deux fois la différence facile-difficile, l'accord obtenu entre les deux valeurs est bon, à 0,2 eV près, dans le cas de C, N et O (voir le Tableau 4). La plus grande différence observée dans le cas de B peut-être attribuée au fait que son volume de Voronoï est plus important que celui de C ou N. La compression des liaisons Fe-X peut alors avoir une contribution plus importante. Inversement, le bon accord pour O, qui a un volume de Voronoï similaire à celui de B, peut venir d'un équilibre avec un effet chimique, qui permettrait notamment de modifier les interactions O-O.

En résumé, notre analyse montre qu'un effet géométrique pilote la préférence pour le site prismatique par rapport au site octaédrique dans le fer : le site prismatique a un volume de Voronoï plus important et la distorsion de la matrice est plus importante dans le cas du site octaédrique, à cause notamment du déplacement des deux premiers voisins.

TABLE 4: Energie de distorsion E_{dist} de la matrice (en eV) pour le site octaédrique, notée E^{O}_{dist}, et prismatique, notée $E^{P_{2b}}_{dist}$, pour une distance soluté-soluté de $2b$. $\Delta E^{P_{2b}-O}_{dist}$ est la différence entre l'énergie de distorsion du site prismatique et du site octaédrique, et l'énergie d'interaction $E_{int}(2b)$ est celle issue des calculs DFT, et qui est représenté sur la Figure 9.

	B	C	N	O
E^{O}_{dist}	1,41	1,08	1,03	1,36
$E^{P_{2b}}_{dist}$	0,50	0,22	0,21	0,50
$\Delta E^{P_{2b}-O}_{dist} + 2\Delta E_{d-f}$	-0,83	-0,78	-0,74	-0,78
$E_{int}(2b)$	-1,20	-0,75	-0,56	-0,72

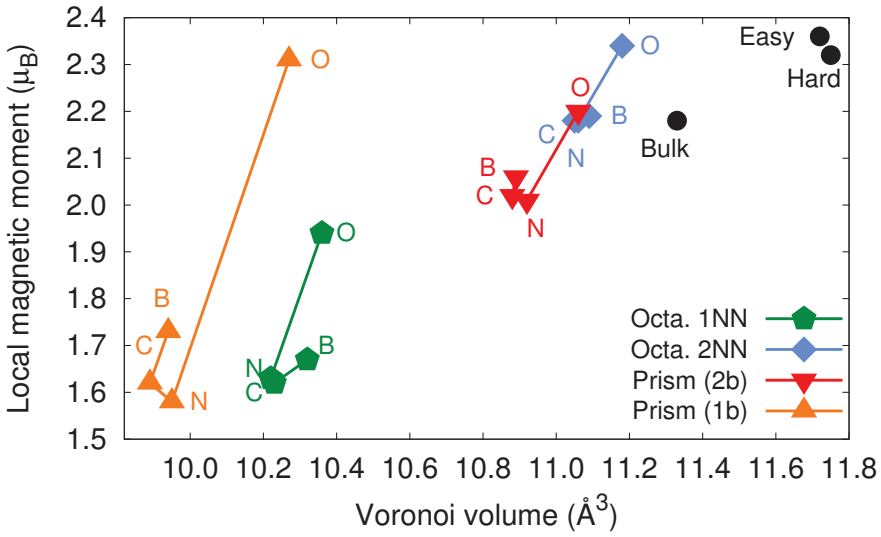


FIGURE 11: Variation du moment magnétique des atomes de fer en fonction de leur volume de Voronoï pour les premiers et seconds voisins (1NN et 2NN) des atomes de soluté dans leur site octaédrique en volume et dans la configuration prismatique du coeur de la dislocation, pour des distances soluté-soluté de $1b$ et $2b$. Les valeurs pour le volume, le cœur facile et le cœur difficile sont données par comparaison. Les lignes sont des repères visuels.

2.4 Magnétisme et structure électronique

Afin d'étudier plus en détails comment la matrice de fer est modifiée par l'insertion d'un atome de soluté, les moments magnétiques locaux ont été calculés pour les atomes de fer les plus proches voisins des atomes de soluté. Les résultats, présentés sur la Figure 11 en fonction du volume de Voronoï montrent que la présence de solutés modifie les propriétés des atomes de fer, avec par exemple pour le carbone une diminution du moment magnétique de 2,3 à 1,6 μ_B pour les atomes du cœur de la dislocation par rapport au cœur facile ou difficile sans carbone. Pour un même type de site pour le fer (1NN ou 2NN du site octaédrique, P_{1b} ou P_{2b}) les valeurs des volumes de Voronoï ainsi que celles les moments magnétiques sont similaires après insertion de soluté de B, C et N. L'insertion de O induit par contre systématiquement un volume de Voronoï et un moment magnétique local plus importants pour les atomes de fer environnants. Une corrélation entre le volume de Voronoï et le moment magnétique local est mis en évidence pour chaque type de site (octaédrique 1NN, 2NN, P_{1b} et P_{2b}), en accord avec l'effet dit de magneto-volume [77, 113–116]. Ainsi, le moment magnétique local agit comme une mesure du changement local de volume.

Il est à noter aussi que pour un même type de site, le changement de volume de Voronoï du fer induit par l'insertion d'un atome de soluté varie fortement de B à O, alors que ces deux solutés ont un volume de Voronoï similaire. Ce résultat montre que la relaxation de la matrice proche du soluté dévie de l'élasticité linéaire et que la liaison entre les atomes de fer est aussi affectée par la nature de l'atome de soluté. Cela peut être une conséquence de la différence de nature des liaisons Fe-X qui varient de liaisons covalentes pour B à ioniques pour O [77].

Enfin, dans une première analyse de l'origine chimique des similitudes et différences observées dans les énergies d'interaction, les densités d'états locales (LDOS pour « Local Density of States ») ont été calculées pour le soluté et ses plus proches voisins, dans le cas du site octaédrique en volume et du site prismatique (Fig. 12). Si on s'intéresse d'abord à la comparaison entre le site octaédrique et le site P_{2b}, il est à noter que (i) pour tous les solutés, il existe moins de différences sur les LDOS du fer entre le cœur facile et la configuration prismatique qu'entre le fer CC en volume et voisin d'un site octaédrique. Cela est en accord avec la plus faible distorsion de la matrice. (ii) L'hybridation entre les orbitales p du soluté et les orbitales d du métal est plus importante pour le prisme que pour l'octaèdre, ce qui est particulièrement visible pour X=N et O grâce au pic plus large dans la densité d'états du soluté et son énergie plus haute, plus proche de la densité d'états du métal. Il est aussi intéressant de noter la formation de liaisons X-X lorsque l'on passe de la configuration P_{2b} à P_{1b}, comme on peut le voir avec la formation d'une bande plus large sur les densités d'états, suggérant une forte contribution chimique à l'énergie d'interaction X-X. Dans le cas du carbone, de fortes similitudes sont mises en évidence dans les structures électroniques de la configuration P_{1b} et la cémentite, avec notamment un remplissage du pseudo-gap et un élargissement des zones d'hybridation.

Une étude plus approfondie reste cependant nécessaire pour donner plus de précisions sur le lien entre les densités d'états et la contribution chimique aux énergies d'interaction dislocation-soluté.

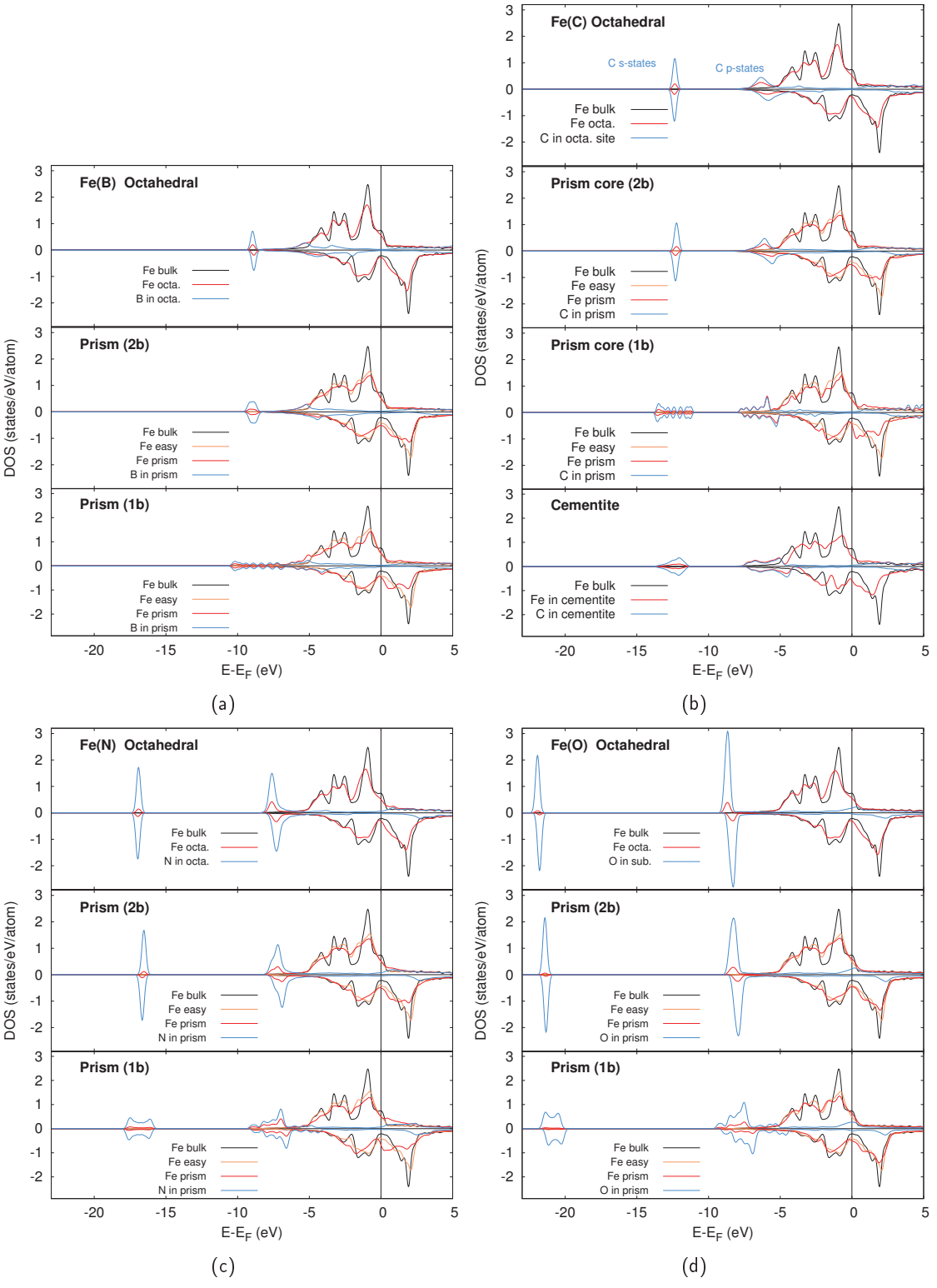


FIGURE 12: Densités d'états totales projetées pour le système (a) Fe(B), (b) Fe(C), (c) Fe(N), et (d) Fe(O). La figure du haut pour chaque soluté compare le site octaédrique en volume au fer pur, les figures du bas comparent les configurations prismatiques P_{1b} et P_{2b} à la dislocation dans le fer pur dans sa configuration facile. Pour la configuration octaédrique, la densité d'états pour le fer est moyennée sur les six atomes premiers voisins. Pour le cœur de la dislocation en configuration $1b$ et $2b$, la moyenne est effectuée sur les atomes du cœur présents dans la boîte, respectivement trois et six. Pour X=C, l'étude est complétée par une comparaison avec la cémentite.

Conclusions du Chapitre 1

- En présence de solutés de carbone le cœur de la dislocation vis $1/2\langle 111\rangle$ dans le fer CC, se reconstruit de manière surprenante et spontanée vers la configuration prismatique, centrée sur le cœur difficile - instable dans les métaux CC purs - où les atomes de carbone sont placés au centre de prismes trigonaux réguliers formés par les atomes de fer.
- Le rayon de capture de la dislocation par les atomes de carbone est d'au moins 3,5 Å pour une distance C-C de $1b$ le long de la ligne, et la configuration prismatique est stable jusqu'à au moins une distance carbone-carbone de $6b$ le long de la ligne.

- La même reconstruction de cœur de la dislocation vis $1/2\langle 111\rangle$ est observée en présence de bore, azote et oxygène dans le fer.
- Les interactions soluté-soluté le long de la ligne sont de même nature (attractives ou répulsives) que le long de [111] en volume pour une distance de $1b$, sauf pour l'oxygène. Au delà de $2b$ les solutés n'interagissent plus de façon significative.

- Les interactions dislocation-soluté sont très attractives pour tous les systèmes étudiés. La principale contribution à cette énergie vient de la distorsion de la matrice, et en particulier de la forte relaxation des deux premiers voisins en site octaédrique en volume.

Chapitre 2

Interactions dislocation-carbone dans les métaux des groupes 5 et 6

Dans le chapitre précédent il a été mis en évidence que la présence d'atomes de soluté de bore, carbone, azote et oxygène proche du cœur de la dislocation vis dans le fer CC entraîne une reconstruction de cœur permettant de stabiliser le cœur difficile de la dislocation, plaçant ainsi l'atome de soluté en configuration prismatique.

Dans ce chapitre les interactions dislocation-carbone sont étudiées dans les métaux de transition cubiques centrés non magnétiques, à savoir V, Nb et Ta du groupe 5 et Mo et W du groupe 6. Ces systèmes sont notés $M5$(C) avec $M5$ = V, Nb ou Ta et $M6$(C) avec $M6$= Mo ou W. Suite à une collaboration avec Christian Elsässer du Fraunhaufer IWM à Freiburg, la stabilité des structures des carbures est ensuite abordée pour analyser les résultats obtenus.

1 Effet du carbone sur les cœurs des dislocations vis dans les métaux du groupe 5 et 6

Les calculs DFT en volume sans dislocation montrent, comme dans le fer, que la position la plus stable pour le carbone est la position octaédrique pour tous les métaux des groupes 5 et 6 (Tab. 1). Après normalisation par $k_B T_f$, avec T_f la température de fusion, les différences d'énergie sont similaires d'un matériau à l'autre, à 10% près, mettant en évidence une stabilité comparable du carbone en volume.

1.1 Systèmes $M6$(C)

Dans Mo et W, le carbone est initialement placé dans sa configuration premier voisin, notée $O^{(1)}$ (position E_1 pour la dislocation sur la Figure 3 du Chapitre 1), proche de la dislocation en configuration facile. Les calculs DFT montrent que le système relaxe vers la même configuration que dans Fe(X), (X=B, C, N, O) pour les deux distances $d_{CC} = 1b$ et $2b$, le long

TABLE 1: Résultats en DFT des différences d'énergies de mise en solution entre les sites octaédrique et tétraédrique ΔE_{t-o} (en eV). Pour comparer les différents métaux, ΔE_{t-o} est normalisée par $k_B \times T_f$. La valeur normalisée est notée ΔE^N_{t-o}.

	V	Nb	Ta	Mo	W	Fe
ΔE_{t-o}	1,16	1,34	1,52	1,28	1,51	0,86
$\Delta E^N_{t-o} = \Delta E_{t-o}/(k_B \times T_f)$	6,18	5,67	5,39	5,14	4,80	5,52

FIGURE 1: (a) Représentation schématique des positions premier et cinquième voisin avant relaxation, notées respectivement $O^{(1)}$ (carré rouge) et $O^{(5)}$ (point rouge), pour l'atome de carbone proche d'un cœur de dislocation facile. (b) Carte de déplacements différentiels de la structure relaxée du cœur de dislocation en configuration facile avec un atome de carbone en site $O^{(5)}$. Cette carte est présentée dans le cas de Ta(C) avec $d_{CC} = 1b$ le long de la ligne. Sur les figures (a) et (b) la dislocation est en configuration facile (croix rouge). Les atomes de métal sont représentés en blanc, noir et gris en fonction de leur altitude le long de [111].

de la ligne. Les carbones sont donc, comme dans Fe(C), placés au centre de prismes trigonaux réguliers formés par les atomes de métal (Fig. 2(a)). Le site cinquième voisin, noté $O^{(5)}$, site métastable dans Fe(C), est aussi trouvé métastable dans Mo et W. Pour les mêmes raisons que dans le Chapitre 1, un seul atome de carbone est inséré en site $O^{(5)}$, proche de l'une des deux dislocations du dipôle (Fig 1). Le carbone reste dans sa configuration octaédrique et la dislocation dans sa configuration facile. Cette configuration, notée E+$O^{(5)}$, est, comme dans Fe(C), de plus haute énergie que la configuration prismatique.

Les énergies d'interaction dislocation-soluté calculées en DFT sont présentées sur les Figures 3(a) et 3(b). Pour la configuration prismatique une forte attraction est mise en évidence entre -1,4 eV et -1,9 eV, pour les deux distances carbone-carbone considérées le long de la ligne. En normalisant ces valeurs par rapport à la température de fusion des métaux, les énergies d'interaction sont 60% plus fortes dans les métaux de transition CC du groupe 6 par rapport au fer, pour $d_{CC} = 1b$. Lorsque la distance C-C est de $2b$, la différence n'est plus que de 10%, ce qui montre que les interactions carbone-carbone jouent un rôle important pour une distance de $1b$ le long de la ligne. L'énergie d'interaction dislocation-carbone est également attractive dans le cas de la configuration E+$O^{(5)}$ (Fig. 3(a) et 3(b)), mais moins que la configuration prismatique ($E_{int}^{O^{(5)}}(1b)$ = -1,34 eV pour Mo et -1,64 eV pour W). Dans la suite de cette partie seule la configuration prismatique est considérée.

Les interactions C-C le long de la ligne de dislocation sont évaluées en utilisant l'Eq. (1) du Chapitre 1. Les interactions entre atomes de carbone sont ici aussi supposées limitées aux premiers voisins, les carbones n'interagissant pas en volume pour une distance C-C de $2b$ le long de [111] (Fig. 3(c)). Pour les deux systèmes $M6$(C) étudiés, les interactions C-C le long de la ligne de dislocation sont attractives pour une distance C-C de $1b$, avec respectivement -0,09 eV et -0,12 eV pour Mo et W (Fig. 3(c)). En volume sans dislocation, les interactions C-C pour une distance de $1b$ le long de $\langle 111 \rangle$ sont également attractives pour Mo et W, mais de plus grande amplitude que le long de la ligne de dislocation (V_{CC}^{bulk} = -0,28 eV and -0,38 eV respectivement). Comme dans Fe(C), il y a une corrélation entre les interactions en volume et le long de la ligne de dislocation, qui sont de même signe.

Afin d'étudier l'origine de la stabilité de la configuration prismatique, de la même manière que dans le chapitre précédent, le site octaédrique isolé est comparé à la configuration P_{2b} pour laquelle les sites prismatiques peuvent être considérés comme isolés.

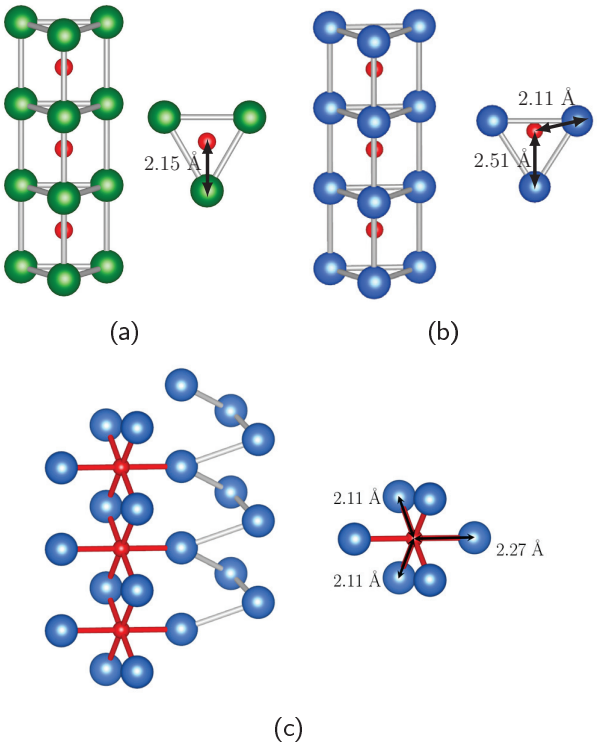


FIGURE 2: Structure relaxée du cœur de dislocation en présence d'atomes de carbone (en rouge) pour (a) les métaux du groupe 6 (en vert) et (b-c) les métaux du groupe 5 (en bleu). Les distances métal-carbone sont reportées (en Å) dans le cas de W(C) et Ta(C). Les atomes de carbone sont séparés par une distance de $1b$ le long de la ligne de dislocation. Les figures (a) et (b) représentent les configurations prismatiques des deux métaux le long de la ligne et perpendiculairement à la ligne, les sites prismatiques sont mis en évidence grâce aux liaisons métal-métal en gris. La figure (c) représente la configuration E+$O^{(5)}$ pour Ta(C) le long de la ligne. Le site octaédrique est représenté sur la partie droite de la figure avec la même orientation que la partie gauche. La dislocation en configuration facile et les sites octaédriques sont mis en évidence respectivement grâce aux liaisons métal-métal en gris et carbone-métal en rouge.

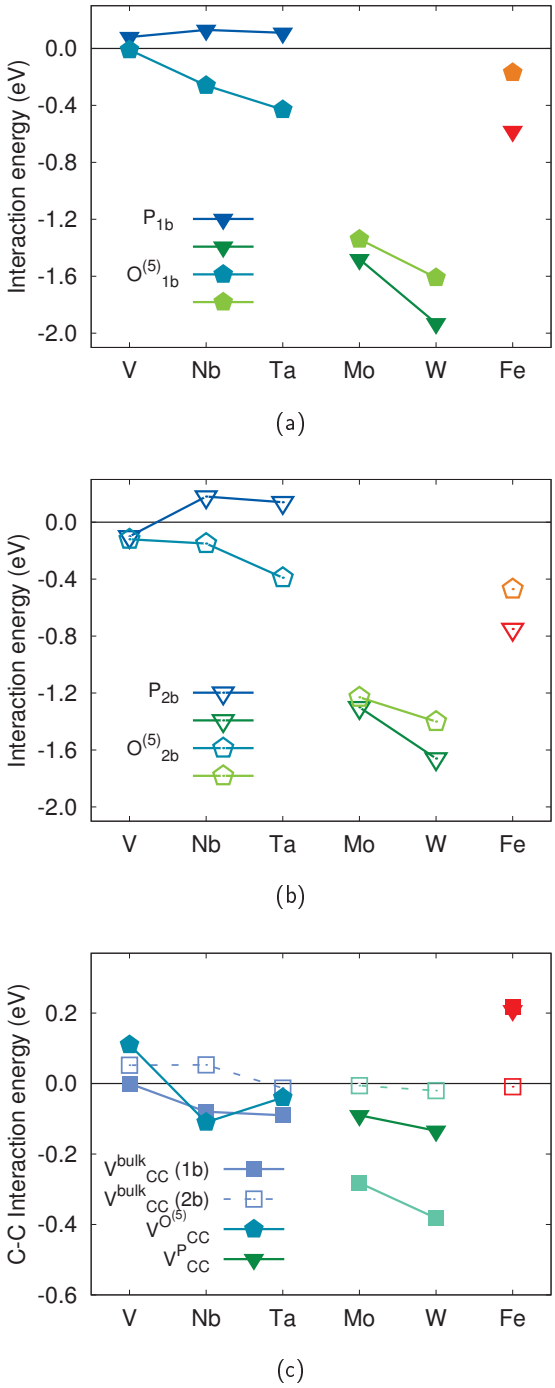


FIGURE 3: Énergies d'interaction pour les systèmes M(C). (a-b) Énergies d'interaction dislocation-carbone en eV par atome de carbone dans la configuration prismatique et $O^{(5)}$ pour deux distances C-C (a) $1b$ et (b) $2b$. (c) Énergies d'interaction entre atomes de carbone le long de la direction $\langle 111 \rangle$ en site octaédrique en volume et dans leur configuration la plus stable $O^{(5)}$ pour le groupe 5 et prismatique pour le groupe 6 et le fer.

TABLE 2: Volumes de Voronoï non relaxés et relaxés (en Å^3) pour le site octaédrique isolé en volume et pour le soluté en configuration P_{2b} pour les métaux des groupes 5 et 6. Les volumes de Voronoï pour la configuration $O_{2b}^{(5)}$ ne sont présentés que dans le cas des métaux du groupe 5. Les différences en volume avant et après relaxation sont calculées en volume avant et après relaxation en $\%$ comme étant la différence relative par rapport à la moyenne des deux configurations (soit octaédrique et P_{2b} soit octaédrique et $O_{2b}^{(5)}$).

		V	Nb	Ta	Mo	W
Octa.	non relaxé	6,74	9,16	9,14	7,89	8,08
	relaxé	8,13	10,47	10,26	9,27	9,46
P_{2b}	non relaxé	7,76	10,57	10,55	9,12	9,33
	relaxé	8,52	11,23	11,31	9,87	10,07
Différence (en $\%$)	non relaxé	14,1	14,3	14,3	14,5	14,4
	relaxé	4,7	7,0	9,7	6,3	6,2
$O_{2b}^{(5)}$	non relaxé	6,77	9,21	9,22		
	relaxé	7,84	10,29	10,11		
Différence (en $\%$)	non relaxé	0,4	0,5	0,9		
	relaxé	3,6	1,7	1,5		

Dans un premier temps, les volumes de Voronoï sont calculés pour ces deux configurations. Le volume de Voronoï pour le site octaédrique isolé est 14% plus faible que le site prismatique avant relaxation, et 6% après relaxation (Tab. 2). Cela suggère que, comme pour le fer, l'insertion d'un atome de carbone entraîne une plus forte déformation du réseau dans le cas du site octaédrique que pour un site prismatique. Le site octaédrique stocke donc plus d'énergie de déformation.

L'énergie de distorsion du réseau est calculée pour évaluer cette déformation. Les résultats présentés dans le Tableau 3 montrent que, comme attendu au vu des volumes de Voronoï, l'énergie de distorsion est plus importante pour le site octaédrique que pour le site prismatique, et ce, de manière encore plus marquée que dans le fer. En négligeant les différences d'énergie chimique des liaisons M-C entre les deux types de site, l'énergie d'interaction carbone-dislocation peut-être estimée en ajoutant à la différence entre les énergies de distorsion des sites prismatique et octaédrique un terme correctif $2\Delta E_{d-f}$ dû à la reconstruction de cœur sur une longueur de ligne de $2b$. Les résultats présentés dans le Tableau 3 montrent que des valeurs similaires sont obtenues ainsi pour les deux métaux, et sont en bon accord avec le calcul DFT $E_{int}(2b)$. Cependant il reste dans le cas du tungstène une part importante (0,44 eV) de l'énergie calculée en DFT inexpliquée par le seul effet de déformation du réseau. Cette différence est certainement due à une variation de l'énergie chimique de liaison M-C entre les deux configurations.

TABLE 3: Énergies de distorsion de la matrice (en eV) pour un atome de carbone placé en site octaédrique en volume, notée E^{O}_{dist}, en configuration prismatique pour une distance C-C de $2b$, notée $E^{P_{2b}}_{dist}$, et pour une configuration octaédrique $O^{(5)}$ notée $E^{O^{(5)}_{2b}}_{dist}$. L'énergie d'interaction dislocation-carbone peut être estimée à partir des énergies de distorsion en additionnant la différence d'énergie entre les deux sites, notée $\Delta E^{P_{2b}-O}_{dist}$ et $\Delta E^{O^{(5)}_{2b}-O}_{dist}$, et deux fois la différence d'énergie entre le cœur facile et difficile, par vecteur de Burger, ΔE_{d-f}. Cette valeur est comparée à l'énergie d'interaction $E_{int}(2b)$ (Fig. 3(b)).

	V	Nb	Ta	Mo	W
E^{O}_{dist}	+0,84	+0,94	+1,04	+1,58	+1,85
$E^{P_{2b}}_{dist}$	+0,52	+0,41	+0,38	+0,14	+0,36
$\Delta E^{P_{2b}-O}_{dist}$ + $2\Delta E_{hard-easy}$	-0,24	-0,53	-0,57	-1,26	-1,22
$E_{int}(2b)$	-0,10	+0,18	+0,14	-1,30	-1,66
$E^{O^{(5)}_{2b}}_{dist}$	+0,57	+0,57	+0,50		
$\Delta E^{O^{(5)}_{2b}-O}_{dist}$	-0,27	-0,37	-0,54		
$E^{O^{(5)}}_{int}(2b)$	-0,12	-0,15	-0,37		

1.2 Systèmes $M5$(C)

Pour les systèmes $M5$(C) ($M5$ = V, Nb et Ta), la configuration octaédrique $O^{(1)}$ proche de la dislocation est instable et relaxe vers la configuration prismatique pour les deux distances soluté-soluté le long de la ligne, $1b$ et $2b$. Le carbone est dans ce cas légèrement décentré comme le montre la Figure 2(b). Pour ces systèmes, la position $O^{(5)}$ pour le carbone proche de la dislocation en configuration facile, notée E+$O^{(5)}$, est également stable et, contrairement aux métaux du groupe 6 et Fe(C), de plus basse énergie que la configuration prismatique. Des calculs menés dans Ta(C) montrent que la configuration E+$O^{(2)}$ se reconstruit en E+$O^{(5)}$ et les configurations E+$O^{(3)}$ et E+$O^{(4)}$ sont métastables mais d'énergie supérieure à la configuration E+$O^{(5)}$. Dans la suite de cette partie nous nous intéresserons uniquement aux configurations prismatiques et E+$O^{(5)}$ afin de comparer les résultats aux systèmes $M6$(C) et Fe(C).

Les résultats DFT présentés sur les Figures 3(a) et 3(b) mettent en évidence une faible interaction dislocation-carbone en configuration prismatique, avec des valeurs entre -0,1 eV et 0,1 eV, pour les deux distances carbone-carbone de $1b$ et $2b$ le long de la ligne. Les énergies d'interaction dans le cas de la configuration E+$O^{(5)}$ varient entre -0,01 eV et -0,4 eV. Dans le cas de Nb et Ta, la configuration E+$O^{(5)}$ est donc plus favorable que la configuration prismatique, et dans le cas de V les interactions sont similaires pour les deux configurations.

Les interactions C-C sont étudiées le long de la ligne pour les configurations P et E+$O^{(5)}$ (pour plus de clarté les résultats ne sont présentés pour les métaux du groupe 5 que pour la configuration E+$O^{(5)}$ sur la Figure 3(c)). Au-delà de $2b$ les interactions C-C en volume sont proches de zéro et sont donc ici aussi négligées dans le calcul des interactions le long de la ligne, comme pour $M6$(C) et Fe(C). Cependant dans le cas de la configuration $O^{(5)}$ le terme correctif $2\Delta E_{d-f}$ est omis puisque la dislocation reste dans sa configuration facile. Les interactions le long de la ligne sont de même signe qu'en volume pour les deux configurations, c'est-à-dire légèrement attractives pour Nb et Ta et légèrement répulsives pour V (+0,14 eV dans le cœur de la dislocation et +0,11 eV en configuration $O^{(5)}$).

Les structures des configurations P_{2b} et $O^{(5)}$ sont comparées au site octaédrique en volume, en calculant les volumes de Voronoï des atomes de soluté et les énergies de distorsion du réseau.

L'analyse des volumes de Voronoï, présentés dans le Tableau 2, met en évidence que le site prismatique est le plus grand site d'insertion pour l'atome de carbone dans les métaux du groupe 5. Le site octaédrique $O^{(5)}$ est affecté par la présence de la dislocation et relaxe moins que le site octaédrique en volume : les volumes des Voronoï avant relaxation sont similaires, et la différence atteint entre 1,5 et 3,6% après relaxation. Cependant le site $O^{(5)}$ reste le site le plus attractif, suggérant que, pour les métaux du groupe 5, l'effet de déformation du réseau n'est pas l'effet dominant.

Cela se confirme lorsque l'on s'intéresse aux énergies de distorsion du réseau. Pour le site $O^{(5)}$, la configuration facile est choisie comme état de référence. Les résultats reportés dans le Tableau 3, montrent que le site octaédrique en volume est le plus distordu suite à l'insertion d'un atome de carbone. Les énergies d'interaction calculées à partir des énergie de distorsion mettent en évidence une interaction attractive (entre -0,2 eV et -0,6 eV en fonction du métal) pour les deux configurations $O^{(5)}$ et P_{2b}. Cela n'est pas en accord avec les calculs directs en DFT qui montrent que la configuration P_{2b} est légèrement répulsive, sauf pour V. Pour la configuration $O^{(5)}$, les énergies d'interaction issues des calculs directs en DFT et de l'énergie de distorsion sont attractives, mais E_{dist} est deux fois plus attractive que E_{int}. Cela indique donc que l'énergie de distorsion est une part plus importante de l'énergie d'interaction pour le site $O^{(5)}$ que P_{2b} , mais dans ces métaux la seule énergie de distorsion n'est pas suffisante pour expliquer la stabilité de ces structures.

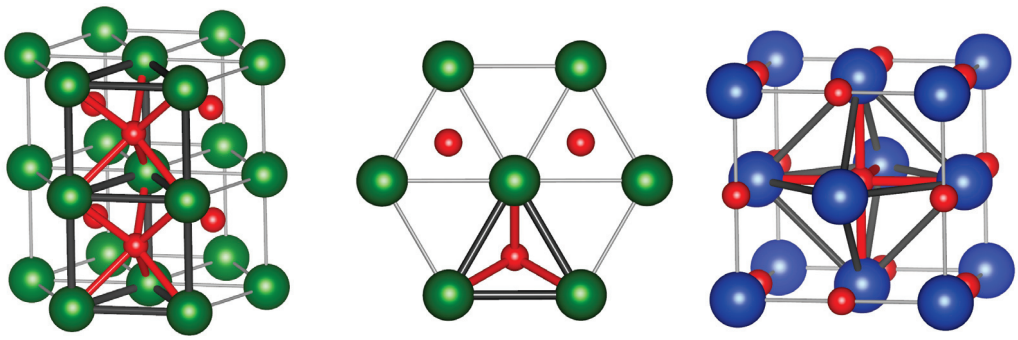
Ces résultats mettent en évidence une tendance de groupe, avec des comportements différents entre les métaux des groupes 5 et 6. Nous allons maintenant faire le lien entre les structures obtenues proches du cœur de la dislocation et les structures des carbures stœchiométriques.

2 Structure des carbures et lien avec les interactions dislocation-carbone

Il est connu que les métaux des groupes 5 et 6 ont des comportements différents en ce qui concerne la structure de leurs carbures : les carbures stœchiométriques ont une structure de type NaCl cubique pour les métaux du groupe 5, et de type WC hexagonale pour le groupe 6. Comme présenté dans la partie *Étude Bibliographique*, les carbones sont alors respectivement placés en site octaédriques et prismatiques, formés par les six atomes de métal premiers voisins du carbone [15, 80, 82–87] (Fig. 4).

Dans cette partie, la stabilité relative des deux types de carbure est étudiée en utilisant les calculs DFT, pour les métaux des groupes 4, 5, 6, 7 et 8 afin d'élargir la vision du domaine de stabilité de chaque structure. Pour tous les métaux les pseudo-potentiels avec les électrons de semi-cœur p sont utilisés, sauf pour Zr pour lequel uniquement le pseudo-potentiel avec électrons de semi-cœur s et p est disponible dans VASP. Les cellules de calcul contiennent deux atomes et une grille de points k $16 \times 16 \times 16$ est utilisée. Le volume de la cellule est relaxé afin d'optimiser les paramètres de maille a et c (lorsque cela s'applique).

En accord avec la litérature [15, 80, 82–87], la structure NaCl est trouvée plus stable pour les groupes 4 et 5, alors que la structure WC est plus stable pour les groupes 6, 7 et 8. Comme illustré sur la Figure 5, la même tendance est observée pour les séries 3d, 4d et 5d, avec une amplitude augmentant légèrement de la série 3d à 5d. Dans une étude effectuée par Wijeyesekera & Hoffmann [83] sur la série 5d, en utilisant une méthode de liaison forte étendue de type Hückel, une tendance similaire a été observée (voir la Figure 13 dans la partie *Étude Bibliographique*). Les paramètres de maille calculés pour les deux structures pour les métaux



(a) (b) (c)

FIGURE 4: (a-b) Carbure de structure hexagonale de type WC. Les atomes de métal sont représentés en vert et les atomes de carbone en rouge. (a) Visualisation en perspective. Deux sites prismatiques sont mis en évidence par des liaisons métal-métal grises et des liaisons métal-carbone rouges. (b) Projection dans le plan basal. (c) Carbure de structure cubique de type NaCl. Les atomes de métal sont représentés en bleu et les atomes de carbone en rouge. Un site octaédrique est mis en évidence par des liaisons métal-métal grises et des liaisons métal-carbone rouges.

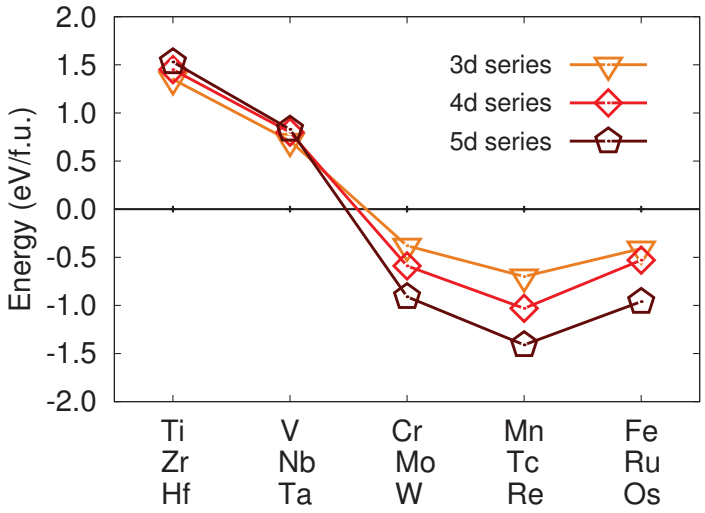


FIGURE 5: Résultats DFT de la différence d'énergie en eV par formule chimique, c'est-à-dire par paire métal-carbone dans le cas des monocarbures (« per formula unit » en anglais, f.u), entre la structure de type WC et NaCl. Une valeur positive représente une structure NaCl plus stable.

TABLE 4: Paramètre de maille d'équilibre calculés en DFT (en Å) pour les structures de carbure de type NaCl ou WC pour les métaux de transition des groupes 5 et 6. Les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales (Goldschmidt, 1967). Les compositions des échantillons expérimentaux sont données lorsque précisés dans (Goldschmidt, 1967).

		V	Nb	Ta	Mo	W
NaCl-type	a_0	4,15	4,50	4,47	4,36	4,38
Exp.	a_0	4,17 ($VC_{0,87}$)	4,47 ($NbC_{0,99}$)	4,46 ($TaC_{0.99}$)	-	-
WC-type	a_0	2,83	3,07	3,05	2,91	2,92
	c_0	2,66	2,89	2,88	2,82	2,85
Exp.	a_0	-	-	-	2,90	2,91
	c_0	-	-	-	2,81	2,84

TABLE 5: Distances M-C obtenues en DFT (en Å) pour les métaux de transition des groupes 5 et 6 pour les deux structures de carbure et la configuration octaédrique en volume. Pour le site octaédrique, les premiers (1NN) et seconds voisins (2NN) sont considérés.

	V	Nb	Ta	Mo	W
Type NaCl	2,08	2,25	2,24	2,18	2,19
Type WC	2,11	2,28	2,27	2,20	2,21
Octa 1NN	1,93	2,08	2,06	1,96	1,95
Octa 2NN	2,05	2,24	2,23	2,18	2,20

des groupes 5 et 6 sont présentés dans le Tableau 4 et sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [15]. Les distances carbone-métal sont reportées dans le Tableau 5 pour les deux structure de carbure et la position C en configuration octaédrique en volume. Il peut être noté que les distances sont similaires dans les deux types de structure, et sont proches des valeurs des seconds voisins pour le site octaédrique en volume. Dans le cas de W, ces distances sont également proches de la distance métal-carbone dans le cœur prismatique (Fig. 2(a)). Pour Ta(C), la distance métal-carbone la plus petite en configuration prismatique est proche de la distance carbone-1NN du site octaédrique en volume (Fig. 2(b)). Les distances métal-carbone dans le site octaédrique de la configuration E+$O^{(5)}$ sont proches des valeurs des distances du site octaédrique en volume, avec cependant quatre premiers voisins et deux seconds voisins contre respectivement deux et quatre dans le cas d'un site octaédrique en volume (Fig. 2(c)).

Ces calculs sont donc en accord avec les calculs avec dislocation : dans les métaux du groupe 6 la structure basée sur des prismes trigonaux réguliers - formés dans la structure de carbure hexagonale de type WC et dans le cœur de la dislocation - est la plus stable, alors que pour les métaux du groupe 5 l'environnement octaédrique - formé dans les structures de type NaCl et en configuration $O^{(5)}$ - est le plus stable.

Conclusions du Chapitre 2

- Une reconstruction de cœur similaire à celle obtenue dans Fe(C) est observée pour Mo(C) et W(C). Le cœur difficile est stabilisé par la présence d'atomes de carbone, placés alors au centre de prismes trigonaux réguliers formés par les atomes de métal.
- L'énergie d'interaction dislocation-carbone en site prismatique est très attractive (entre -1,4 eV et -1,9 eV) pour les métaux du groupe 6, et comme dans Fe(C) la plus grande contribution à cette énergie provient de la distorsion du réseau suite à l'insertion d'atomes de carbone.

- La configuration prismatique est métastable dans les métaux du groupe 5 en présence de carbone, avec une énergie d'interaction dislocation-carbone légèrement répulsive.
- La configuration E+$O^{(5)}$ est la configuration la plus stable avec des énergies d'interaction entre -0,01 eV et -0,4 eV. L'énergie de distorsion du réseau n'est pas suffisante dans ces métaux du groupe 5 pour expliquer la stabilité des structures.

- La structure des carbures est en accord avec les calculs avec dislocation : les métaux du groupe 5 forment des carbures de type NaCl cubique, où les atomes de carbone sont placés en site octaédriques, comme en configuration E+$O^{(5)}$, et les métaux du groupe 6 forment des carbures de type WC hexagonal où les carbones sont placés au centre des sites prismatiques, similaires à ceux dans le cœur reconstruit de la dislocation vis $1/2\langle 111\rangle$.

Chapitre 3

Ségrégation du carbone sur et autour du cœur reconstruit de la dislocation vis dans le fer CC

La reconstruction de cœur de la dislocation vis dans le fer en présence de carbone, et les fortes énergies d'attraction dislocation-carbone, peuvent conduire à la ségrégation du carbone au cœur de la dislocation et favoriser la formation d'atmosphères de Cottrell. Dans ce chapitre sont développés deux modèles thermodynamiques, fondés sur des modèles énergétiques issus de calculs DFT, afin d'étudier les prémices de la formation d'un nuage de solutés autour de la dislocation vis. Le premier modèle se limite à la ségrégation de carbone sur la ligne de dislocation et le second modèle est une extension tenant compte des sites $O^{(4)}$ mis en évidence dans le Chapitre 1. Ce travail a été effectué en collaboration avec Bernard Legrand du SRMP et Fabienne Berthier de l'Université d'Orsay.

1 Ségrégation sur la ligne de dislocation

Dans un premier temps, l'étude se limite à la ségrégation le long de la ligne de dislocation reconstruite. L'objectif est de déterminer la concentration en carbone, c_p, sur les sites prismatiques le long de la ligne de dislocation en fonction de la température T et de la concentration en volume c_0. Dans un volume V, N_p^0 est le nombre total de sites prismatiques pour le carbone dans le cœur des dislocations et N_o^0 est le nombre total de sites interstitiels octaédriques hors des cœurs de dislocation. Les concentrations normalisées c_p et c_0 sont définies ainsi :

$$c_p = \frac{N_p}{N_p^0} \quad \text{et} \quad c_0 = \frac{N_o}{N_o^0} \tag{1}$$

avec N_p le nombre de site prismatiques occupés, et N_o le nombre de sites octaédriques occupés. Ainsi, lorsque la dislocation est saturée en carbone, c'est-à-dire lorsque tous les sites P sont occupés, $c_p = 1$. La concentration c_0 en $appm$ (partie par million), notée c_0^{appm}, est liée à c_0 par un facteur 3 - le nombre de sites octaédriques par atome de fer dans la matrice. Ainsi $c_0^{appm} = c_0 \times 3 \times 10^6$.

1.1 Modèle énergétique

Pour ce modèle, présenté sur la Figure 1, les interactions C-C sont limitées aux interactions premiers voisins le long de la ligne, notées V_{CC}. Au delà de $2b$ les interactions C-C sont négligées,

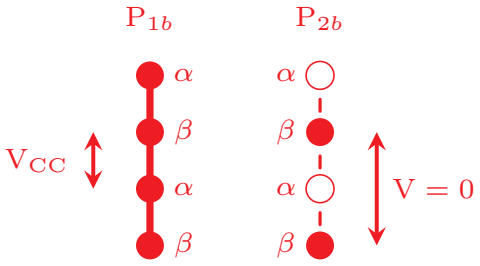


FIGURE 1: Schématisation des sites prismatiques le long de la ligne de dislocation dans les configurations P_{1b} (tous les sites prismatiques occupés, $c_p = 1$) et P_{2b} (un site prismatique occupé sur deux, $c_p = 1/2$). Les interactions premiers voisins sont notées V_{CC} sur la configuration P_{1b}. Dans le cas de P_{2b} les interactions C-C à $2b$ sont négligées. α et β sont les sous-réseaux utilisés en champ moyen.

en accord avec les résultats présentés dans le Chapitre 1. Le modèle énergétique est déterminé à partir des valeurs ab initio d'énergies d'interaction dislocation-carbone $E_{int}(1b)$ et $E_{int}(2b)$, respectivement pour les configurations P_{1b} et P_{2b}.

Les deux éléments nécessaires pour le modèle sont (i) l'énergie de ségrégation dans la limite diluée ΔE_p^0 et (ii) les interactions carbone-carbone le long de la ligne, qui pour ce modèle sont limitées à V_{CC}. Ainsi ΔE_p^0, qui correspond à l'énergie par atome de carbone en position prisme hors interaction C-C, est égale à l'énergie d'interaction $E_{int}(2b)$ lorsque l'on néglige les interactions au-delà des premiers voisins. Comme la référence pour ce modèle est la configuration difficile, alors que $E_{int}(2b)$ a été calculée dans le Chapitre 1 par rapport à la configuration facile, il faut retirer à $E_{int}(2b)$ le coût en énergie pour conserver la dislocation en configuration difficile, c'est-à-dire :

$$\Delta E_p^0 = E_{int}(2b) - 2 \times \Delta E_{d-f} = -0,83\ eV \tag{2}$$

Cette contribution énergétique est définie par atome de carbone en configuration prismatique. L'interaction entre atomes de carbone premiers voisins le long de la ligne de dislocation se définit comme présenté dans le Chapitre 1 par :

$$V_{CC} = E_{int}(1b) - E_{int}(2b) + \Delta E_{d-f} = +0,22\ eV \tag{3}$$

V_{CC} est positif, ce qui représente une répulsion entre les atomes de carbone premiers voisins.

Deux méthodes sur réseau effectif ont été développées pour déterminer l'équilibre thermodynamique $c_p(T, c_0)$: une approche en champ moyen [117] et les simulations de type Monte Carlo [118].

1.2 Modélisation en champ moyen

En se plaçant dans l'ensemble grand canonique, les équations en champ moyen sont issues de la minimisation du grand potentiel J. En volume, le grand potentiel par site octaédrique s'écrit :

$$J = U_0 - \mu c_0 - TS_0 \tag{4}$$

avec U_0 l'énergie interne par site, μ le potentiel chimique et S_0 l'entropie par site. L'énergie interne se définit comme la variation d'énergie du système liée à l'insertion d'atomes de carbone

en site octaédrique en volume. Ainsi, dans une approximation de champ moyen, l'énergie interne par site octaédrique s'écrit :

$$U_0 = c_0(E_0 + Vc_0) \tag{5}$$

avec E_0 l'énergie d'incorporation en site octaédrique en volume dans la limite infiniment diluée, et V l'énergie d'interaction entre atomes de carbone dans des sites octaédriques. Dans notre modèle, comme les concentrations en carbone seront de l'ordre de quelques centaines d'appm, les interactions en volume sont négligées (V=0), autrement dit le terme du second ordre (en c_0^2 dans l'énergie interne) est négligé. L'entropie, quant à elle, correspond à l'entropie de mélange :

$$S_0 = -k_B(c_0 ln(c_0) + (1 - c_0)ln(1 - c_0)) \tag{6}$$

Comme $\frac{\partial J}{\partial c_0} = 0$ à l'équilibre, la valeur de μ est donnée par :

$$\mu = E_0 + k_B T ln(\frac{c_0}{1 - c_0}) \tag{7}$$

Le long d'une ligne de dislocation, le grand potentiel J par site prismatique, s'écrit alors :

$$J = U - \mu c_p - TS \tag{8}$$

avec U l'énergie interne par site se définissant comme la variation d'énergie suite à l'insertion d'un atome de carbone en site prismatique par rapport à une dislocation en configuration facile. On a ainsi :

$$U = c_p(E_p + \frac{\Delta E_{d-f}}{c_p} + c_p V_{CC}) \tag{9}$$

avec E_p l'énergie d'insertion d'un carbone en site prismatique isolé et V_{CC} les interactions entre atomes de carbone le long de la ligne de dislocation. $\Delta E_{d-f}/c_p$ est un terme correctif permettant de prendre en compte la reconstruction de cœur en incluant le coût énergétique de conserver la dislocation dans sa configuration difficile en fonction du nombre d'atomes de carbone présents sur la ligne. La notion de décrochements n'est pas prise en compte dans cette modélisation. On pose alors :

$$\Delta E_{int}(c_p) = \Delta E_p^0 + \frac{\Delta E_{d-f}}{c_p} + c_p V_{CC} \tag{10}$$

avec $\Delta E_p^0 = E_p - E_0$, l'énergie d'insertion d'un carbone en site prismatique isolé par rapport à un site octaédrique. En utilisant l'expression de μ déterminée en volume et l'expression de l'entropie S, le grand potentiel par site s'écrit alors :

$$J = c_p \Delta E_{int}(c_p) - k_B T ln(\frac{c_0}{1 - c_0})c_p + k_B T[c_p ln(c_p) + (1 - c_p)ln(1 - c_p)] \tag{11}$$

En minimisant l'énergie libre par rapport à c_p, la relation suivante est obtenue entre c_p, c_0 et T :

$$\frac{c_p}{1-c_p} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_p}{k_B T}) \tag{12}$$

avec

$$\Delta E_p = \Delta E_p^0 + 2c_p V_{CC} \tag{13}$$

Afin de prendre en compte la tendance à l'ordre induite par la valeur importante de V_{CC}, la ligne de dislocation peut être décomposée en deux sous-réseaux, α et β comme présenté sur la Figure 1. Les concentrations sur les sous-réseaux sont notées respectivement c_p^α et c_p^β, avec $c_p = (c_p^\alpha + c_p^\beta)/2$. Les équations en champ moyen deviennent :

$$\frac{c_p^\alpha}{1-c_p^\alpha} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_p^\alpha}{k_B T}) \tag{14}$$

$$\frac{c_p^\beta}{1-c_p^\beta} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_p^\beta}{k_B T}) \tag{15}$$

avec les énergies de ségrégation ΔE_p^α et ΔE_p^β :

$$\Delta E_p^\alpha = \Delta E_P^0 + 2c_p^\beta V_{CC} \tag{16}$$

$$\Delta E_p^\beta = \Delta E_P^0 + 2c_p^\alpha V_{CC} \tag{17}$$

ΔE_p^α (resp. ΔE_p^β) dépend uniquement de c_p^β (resp. c_p^α) car dans ce modèle les interactions carbone-carbone sont limitées aux premiers voisins le long de la ligne. Ainsi le sous-réseau α est en interaction uniquement avec le sous-réseau β, et vice versa.

Le champ moyen ne permet cependant pas de prendre en compte de l'ordre local dans l'état désordonné, et induit une surestimation de la température critique, température limite supérieure de l'état ordonné. Le modèle énergétique a également été implémenté dans des simulations sur réseau de type Monte Carlo, qui permettent de faire des calculs exacts en termes de physique statistique, afin de comparer les deux méthodes.

1.3 Simulations Monte Carlo

Dans une simulation Monte Carlo, à chaque événement est associée une probabilité de succès p_{IF} pour passer d'un état initial I à un état final F. Cette probabilité est comparée à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 afin de choisir si l'événement a lieu ou non, et ainsi faire évoluer le système vers l'équilibre thermodynamique. p_{IF} est définie dans l'algorithme de Metropolis par :

$$p_{IF} = min(1, \exp(-\frac{\Delta E_{IF}}{k_B T})) \tag{18}$$

avec ΔE_{IF} la différence d'énergie du système pour passer de l'état I à l'état F. Si le système gagne de l'énergie ($\Delta E_{IF} < 0$), p_{IF} est égale à 1 et l'événement est systématiquement accepté. Après avoir créé une configuration initiale soit de concentration c_0 avec répartition aléatoire, soit en imposant des conditions initiales proches des résultats en champ moyen, les itérations Monte Carlo se déroulent en répétant une série d'événements de deux types :

— Un site est choisi : s'il est vide (resp. plein) la probabilité de le remplir (resp. de le vider) est calculée. Cette probabilité est comparée à un nombre aléatoire N compris entre 0 et 1 : si $N < p_{IF}$, l'événement est accepté, sinon il est refusé.
— Une paire de sites (un vide et un plein) est tirée aléatoirement, et la probabilité d'échanger ces deux sites est calculée. Elle est ensuite comparée à un autre nombre aléatoire N compris entre 0 et 1 : si $N < p_{IF}$ alors l'événement est accepté, sinon il est refusé.

Par exemple si le système tente de remplir le $k^{ième}$ site de la ligne P, noté P_k, qui est vide, alors la différence d'énergie ΔE_{IF}, notée ΔE_p^r, est :

$$\Delta E_p^r = \Delta E_p^0 + n_1 V_{CC} - k_B T ln(\frac{c_0}{1-c0}) \tag{19}$$

avec ΔE_p^0 et V_{CC} provenant du modèle énergétique énoncé ci-dessus et n_1 le nombre de sites voisins occupés du site P_k le long de la ligne prismatique. Au maximum $n_1 = 2$ (sites P_{k-1} et P_{k+1} occupés). Si le site P_k est plein et que l'essai consiste à le vider, alors $\Delta E_{IF} = -\Delta E_p^r$. Il faut remarquer que dans tous les cas, si $\Delta E_{IF} < 0$, c'est-à-dire s'il est favorable énergétiquement d'effectuer l'événement, celui-ci est accepté systématiquement.

1.4 Résultats

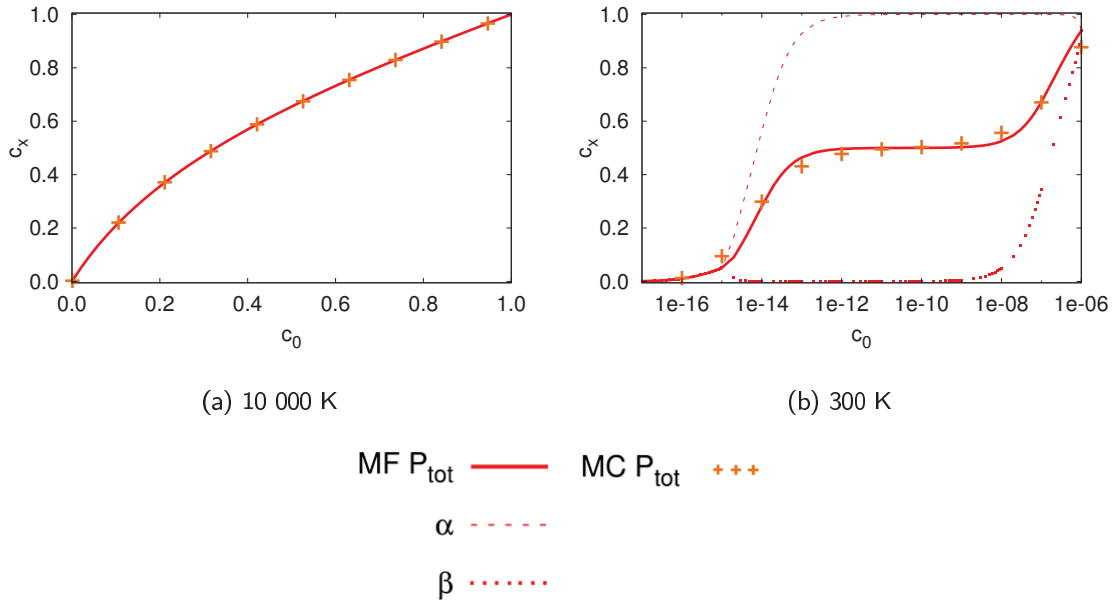
1.4.1 Isothermes

Afin de comparer les solutions issues de la résolution des équations en champ moyen et les simulations Monte Carlo, les courbes isothermes à 10 000 K et 300 K sont tracées avec les deux méthodes (Fig. 2). La température de 10 000 K est irréaliste mais permet de s'assurer d'un désordre total. Ainsi, lorsque le système est désordonné, c'est-à-dire lorsque les sous réseaux α et β sont équivalents, les deux approches donnent comme attendu des résultats identiques (Fig. 2(a)).

A 300 K, la solution obtenue pour c_p en champ moyen atteint un plateau autour de $c_p = 1/2$, typique d'un système ordonné dû à la séparation des sous-réseaux α et β (représentés en ligne discontinue et pointillée sur la Figure 2(b)). Pour une concentration c_0 entre 10^{-13} et 10^{-8} environ, la dislocation est alors à moitié décorée, avec un site sur deux occupé par du carbone. Le sous-réseau β est vide ($c_p^\beta = 0$) et le sous-réseau α est saturé ($c_p^\alpha = 1$). Les résultats des simulations Monte Carlo donnent des résultats proches de la solution en champ moyen, avec notamment un aplatissement de la courbe $c_p(c_0)$ autour de $c_p = 1/2$. Il n'y a cependant pas de réel plateau, ce qui signifie que le système en Monte Carlo n'est pas réellement ordonné. Cela est cohérent avec le fait que le champ moyen surestime la température critique : la solution en champ moyen reste donc ordonnée à plus haute température qu'en Monte Carlo.

1.4.2 Isoconcentrations

La résolution des équations en champ moyen et les simulations Monte Carlo permettent également de tracer c_p en fonction de la température pour une concentration fixée c_0 (Fig. 3). Trois concentrations ont été choisies : 30 appm, 300 appm et 1000 appm. La Figure 3 présente les résultats obtenus avec les deux méthodes. On voit que, à l'équilibre thermodynamique et pour les deux méthodes, le cœur de la dislocation peut être saturé en carbone ($c_p = 1$), et ce pour des températures jusqu'à la température ambiante et pour de très faibles concentrations en carbone. Lorsque c_0 augmente, la gamme de température pour laquelle la dislocation est saturée en carbone est plus large. A partir d'une température entre 300 et 400 K (en fonction de la concentration c_0), la ségrégation sur la ligne P diminue avec l'augmentation de la température, avec un aplatissement de la courbe autour de $c_p = 1/2$.



(a) 10 000 K

(b) 300 K

FIGURE 2: Courbes isothermes pour la ségrégation du carbone le long de la ligne P. La concentration c_x ($c_x = c_p$ ou c_p^α ou c_p^β) est tracée en fonction de la concentration en volume c_0 pour (a) T = 10 000 K (b) T = 300 K. Pour simplifier la visualisation, l'axe c_0 est en échelle linéaire pour 10 000 K et en échelle logarithmique pour 300 K. La concentration totale c_p obtenue en champ moyen (MF pour « Mean Field ») avec sous-réseaux est présentée en traits pleins rouges, avec respectivement les concentrations sur les sous-réseaux c_p^α et c_p^β en ligne discontinue et pointillée. Les concentrations totales c_p issues de simulations Monte Carlo (MC) sont représentées par des croix orange.

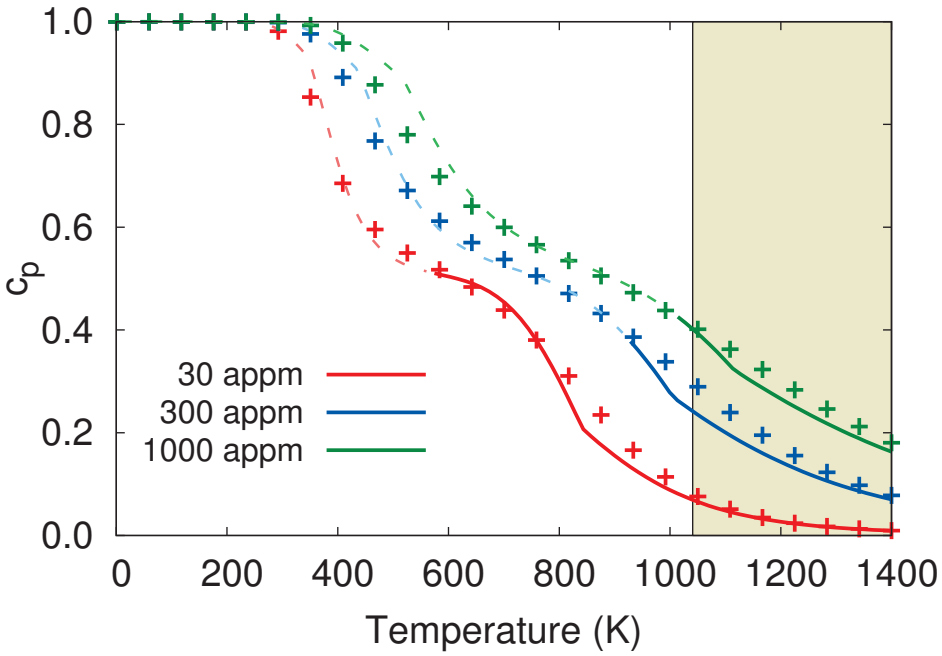


FIGURE 3: Évolution de la concentration c_p sur la ligne de dislocation en fonction de la température pour différentes concentrations c_0 en volume : 1000 appm (en vert), 300 appm (en bleu) et 30 appm (en rouge). La solution obtenue en champ moyen est tracée en traits pleins et discontinus et les points de simulations Monte Carlo sont représentés par des croix. La zone grisée représente les températures au delà de la température de Curie, où le fer CC devient paramagnétique. Les courbes en champ moyen sont représentées, pour chaque concentration c_0, en traits pleins pour les températures supérieures à la température minimale nécessaire pour contenir une concentration c_0 en volume sans former de carbures. En dessous de cette température les courbes sont discontinues. Autrement dit, le passage de trait continu à pointillé correspond à la température à laquelle la concentration de carbone c_0 considérée est égale à la limite de solubilité.

Pour une température donnée, plus la concentration c_0 est importante, plus la ségrégation le long de la ligne est importante. Ainsi, autour de 300°C, c'est-à-dire dans la gamme de température du régime de DSA, la dislocation est partiellement décorée avec c_p entre $1/2$ pour $c_0 = 30$ appm et près de $0,8$ pour $c_0 = 1000$ appm.

Cependant notre modèle ne tient pas compte de la formation de carbures et du changement de magnétisme du fer au delà de la température de Curie T_C. La zone grisée au delà de $T_C = 768$°C représente ainsi la gamme de température pour laquelle le fer CC devient paramagnétique. Les paramètres du modèle calculés en DFT ne sont plus adaptés pour ces températures car obtenus dans le fer ferromagnétique. Il faut également tenir compte du fait que dans le fer-α la limite de solubilité du carbone diminue lorsque la température diminue (voir le diagramme de phase dans la partie *Étude Bibliographique*). Sur la Figure 3, les solutions en champ moyen sont donc tracées, pour chaque concentration c_0, en traits pleins pour les températures supérieures à la température minimale nécessaire pour pouvoir contenir une telle concentration de carbone en solution solide, et en traits discontinus pour les températures inférieures à cette valeur. La validité de ce modèle n'est donc pas assurée en-dessous de cette température minimum et au-delà de la température de Curie.

Ce modèle simple de la ligne de dislocation décorée de carbone peut être enrichi grâce aux

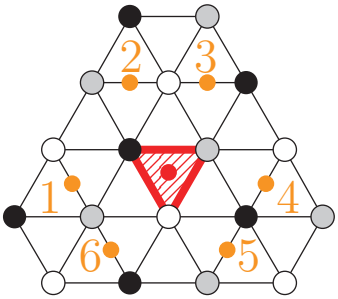


FIGURE 4: Représentation dans le plan (111) des sites $O^{(4)}$ autour de la dislocation reconstruite en configuration prismatique (triangle rouge). Les atomes de fer sont représentés en noir, gris et blanc en fonction de leur altitude le long de [111], les sites $O^{(4)}$ - numérotés de 1 à 6 - et P sont représentés respectivement par des points orange et rouge.

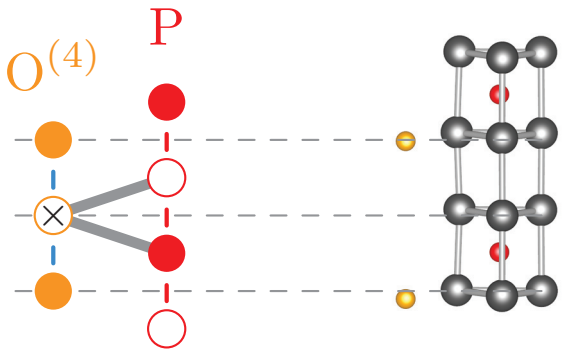


FIGURE 5: Représentation le long de la ligne de dislocation d'une ligne de sites $O^{(4)}$ (la ligne 1 sur la Figure 4) et de la ligne de sites prismatiques P. A gauche est schématisée la structure présentée à droite. Les atomes de carbone en site P (resp. en site $O^{(4)}$) sont représentés en rouge (resp. en orange). A droite les atomes de fer et les liaisons fer-fer sont représentés en gris. Les sites $O^{(4)}$ se trouvent à mi-hauteur entre deux sites prismatiques, au niveau des plans des faces des prismes (ligne grise pointillée). Les lignes grises en traits pleins représentent les seules interactions considérées entre la ligne $O^{(4)}$ et P, en utilisant comme exemple un site $O^{(4)}$ repéré par une croix.

sites $O^{(4)}$ autour du cœur reconstruit mis en évidence dans le Chapitre 1.

2 Prémices de la formation d'une atmosphère de Cottrell

Nos calculs DFT, présentés dans le Chapitre 1, montrent qu'en utilisant comme référence la configuration P_{2b} (voir Fig. 1), l'ajout d'un atome de carbone sur une des positions octaédrique quatrième voisin du cœur de la dislocation reconstruite, notées $O^{(4)}$, conduit à la même énergie que la configuration P_{1b}. Cette configuration est illustrée sur les Figures 4 et 5. Les sites $O^{(4)}$ sont donc des sites attractifs autour du cœur reconstruit. Le modèle thermodynamique présenté précédemment peut ainsi être amélioré en incluant les lignes $O^{(4)}$ autour de la ligne de dislocation reconstruite P.

Une colonne de sites P est entourée de six colonnes de sites $O^{(4)}$, numérotés $O_i^{(4)}$ comme sur la Figure 4 (i entre 1 et 6). Les sites $O^{(4)}$ se trouvent quasiment à mi-hauteur le long de [111] entre deux sites prismatiques, au niveau des plans des faces des prismes (Fig. 5).

Les différentes configurations pour des tailles de boîte de $2b$ le long de [111] sont notées $[P_{nb} + \sum m]$ avec n et m des entiers tels que :

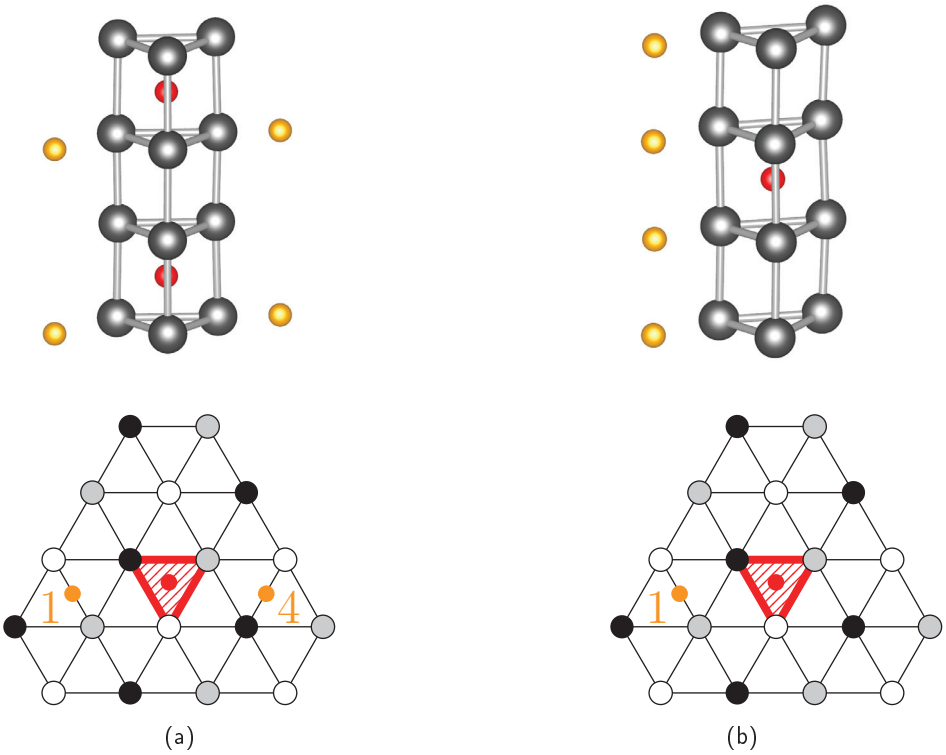


FIGURE 6: Exemples de configurations étudiées. (a) Notation $[P_{2b} + 1 + 4]$: un site P sur deux le long de la ligne est occupé par un atome de carbone, tout comme les lignes $O_1^{(4)}$ et $O_4^{(4)}$. (b) Notation $[P_{2b} + 1 + 1]$: un site P sur deux est occupé par un atome de carbone et la ligne 1 de site $O^{(4)}$ est saturée en carbone. Pour chaque image en haut est représentée la configuration le long de la ligne de dislocation, avec le même code couleur que sur la Figure 5, et en bas est représentée une vue schématique du plan (111) pour cette même configuration, avec le même code couleur que sur la Figure 4.

— $n = 1$ ou 2. P_{1b} représente la ligne prisme complètement saturée, et P_{2b} représente la ligne prisme avec seulement un site occupé sur deux.
— les entiers m repèrent les numéros des lignes $O^{(4)}$ occupées par des atomes de carbone. (voir la numérotation des sites sur la Figure 4). La répétition d'un même chiffre m symbolise la saturation en carbone de la ligne concernée.

Les Figures 6 et 7 présentent comme exemple les structures notées $[P_{2b} + 1 + 4]$, $[P_{2b} + 1 + 1]$ et $[P_{2b} + 4 + 5]$.

2.1 Modèle énergétique

Afin de modéliser le système, il est nécessaire de déterminer les énergies de ségrégation en limite diluée sur les sites P et $O^{(4)}$, notées respectivement ΔE_p^0 et $\Delta E_{o^{(4)}}^0$, ainsi que les interactions C-C. Pour ce modèle, du fait des interactions à courte distance entre atomes de carbone, nous avons supposé que les interactions peuvent exister entre sites le long d'une même ligne, entre sites P et $O^{(4)}$, et entre lignes $O^{(4)}$ voisines seulement. Nous avons aussi supposé des interactions à deux corps uniquement.

Les énergies de différentes configurations ont été calculées en DFT afin de déterminer ces interactions. En ne considérant que les interactions entre sites $O^{(4)}$ et P premiers voisins (traits gris pleins pour un site $O^{(4)}$ sur la Figure 5), et en négligeant les interactions au-delà de $2b$ le

long des lignes, les calculs peuvent se limiter à une taille de boîte de hauteur $2b$ le long de [111]. Dans cette partie, seule la dislocation de gauche du dipôle est en configuration prismatique et est décorée de carbone. L'autre dislocation est laissée dans sa configuration facile.

L'énergie d'interaction, notée E_{int}, permet de mettre en évidence les sites attractifs au fur et à mesure que les atomes de carbone sont ajoutés autour du cœur de la dislocation. Elle est calculée avec comme référence la même configuration avec un atome de carbone en moins, et est déterminée de la manière suivante :

$$E_{int} = E_{dislo+kC} + E_{bulk} - E_{dislo+(k-1)C} - E_C \tag{20}$$

$E_{dislo+kC}$ correspond à l'énergie d'une configuration avec la dislocation reconstruite et k atomes de carbone, et $E_{dislo+(k-1)C}$ est l'énergie de la même configuration avec $k-1$ atomes de carbone. E_C (resp. E_{bulk}) est l'énergie d'une cellule parfaite cubique avec (resp. sans) atome de carbone en position octaédrique.

Le Tableau 1 rassemble les valeurs de E_{int} pour dix configurations différentes, avec entre zéro et deux atomes de carbone en site $O^{(4)}$ dans la boîte de simulation. Lorsque deux lignes différentes de sites $O^{(4)}$ sont occupées, les atomes de carbone sont placés dans le même plan (111), comme par exemple la configuration [P_{2b} + 1 + 4] présentée sur la Figure 6(a).

L'ajout d'un atome de carbone en site $O^{(4)}$ est toujours attractif avec un gain d'énergie autour de -0,40 eV/C, excepté pour la configuration [$P_{2b}+4+5$], où deux colonnes $O^{(4)}$ côte à côte sont occupées. L'insertion d'un carbone sur la ligne 5 entraîne dans ce cas une légère répulsion (+0,03 eV) par rapport à la configuration [$P_{2b}+4$].

Le Tableau 2 reprend trois configurations du Tableau 1 mais en plaçant les atomes de carbone en site $O^{(4)}$ dans des plans (111) différents. La comparaison des énergies d'interaction entre les Tableaux 1 et 2 montrent que ces énergies ne sont pas fortement affectées par le changement de plan de l'un des deux carbones, sauf pour la configuration [$P_{2b}+4+5$]. Dans la suite, la distinction est donc faite uniquement pour cette situation. Les deux configurations sont notées [$P_{2b}+4+5$]$_a$ et [$P_{2b}+4+5$]$_b$ pour respectivement des atomes de carbone en site $O^{(4)}$ dans le même plan (111) ou dans des plans différents.

Pour la configuration [$P_{2b}+4+5$]$_b$ l'énergie d'interaction E_{int} est très répulsive par rapport à la configuration [$P_{2b}+4$] et un atome de carbone isolé ($+0,44$ eV), contrairement à [$P_{2b}+4+5$]$_a$ ($+0,03$ eV). La Figure 7 présente en détails ces deux configurations afin de comprendre cette différence. Pour la configuration [$P_{2b}+4+5$]$_a$ (Fig. 7(b)) les atomes de carbone interagissent dans leur plan (111) commun. La distance avec les atomes de carbone image est de $2b$, les autres interactions sont donc négligées. Il n'y a dans ce cas qu'une seule interaction carbone-carbone dans la boîte de simulation. En revanche, pour la configuration [$P_{2b}+4+5$]$_b$ (Fig. 7(c)), deux éléments expliquent la forte répulsion. Tout d'abord, malgré la distance carbone-carbone plus importante dans cette configuration, un atome de fer, représenté en noir sur la Figure 7(c) est placé entre les deux atomes de carbone, ce qui induit une forte répulsion. De plus, il est dans ce cas nécessaire de considérer les interactions avec les carbones images qui sont équivalentes aux interactions au sein de la boîte de simulation de $2b$. Ainsi, dans cette configuration, un carbone en site $O^{(4)}$ sur la ligne i interagit avec les atomes de carbone en site $O^{(4)}$ sur la ligne couplée j sur le plan du dessus et du dessous. Cela signifie que dans la boîte de simulation de taille $2b$ deux interactions C-C répulsives sont à prendre en compte.

Les interactions du modèle énergétique sont déterminées à partir du calcul de l'énergie de liaison totale en DFT, E_l^{DFT}, définie par :

TABLE 1: Premières configurations étudiées en DFT. La notation correspond à celle présentée page 6, avec P_{1b} (resp. P_{2b}) correspondant à une ligne prisme complètement saturée (resp. avec un site sur deux occupés) et les sites $O^{(4)}$ qui sont repérés par leur numéro de site. Si deux mêmes numéros sont indiqués cela signifie que la ligne $O^{(4)}$ concernée est saturée en atomes de carbone. Ici, lorsque des colonnes $O^{(4)}$ différentes sont décorées avec un site sur deux occupés, les atomes de carbone sont placés dans le même plan (111). Les configurations [P_{2b} + 1 + 4] et [P_{2b} + 1 + 1] sont présentées sur la Figure 6. E_{int} est l'énergie d'interaction entre la configuration testée et la même configuration avec un carbone de moins (Eq. 20), et E_l^{DFT} est l'énergie de liaison totale (Eq. 21). Les deux configurations [P_{2b} + 1] et [P_{2b} + 4] sont équivalentes, la différence d'énergie observée (0,01 eV) est probablement due à un effet de la géométrie du système.

Configuration	Référence	E_{int}	E_l^{DFT}
P_{2b}	$E_{facile} + \Delta E_{d-f}$	-0,84	-0,84
P_{1b}	P_{2b}	-0,41	-1,24
P_{2b} + 1	P_{2b}	-0,40	-1,23
P_{2b} + 4	P_{2b}	-0,41	-1,24
P_{2b} + 1 + 3	P_{2b} + 1	-0,40	-1,64
P_{2b} + 1 + 4	P_{2b} + 1	-0,32	-1,55
P_{2b} + 3 + 4	P_{2b} + 4	-0,36	-1,59
P_{2b} + 4 + 5	P_{2b} + 4	+0,03	-1,22
P_{2b} + 1 + 1	P_{2b} + 1	+0,20	-1,04
P_{1b} + 1	P_{2b} + 1	-0,29	-1,52

TABLE 2: Configurations calculées en DFT pour lesquelles les carbones sur les sites $O^{(4)}$ sont dans des plans (111) différents. Les notations des configurations et des énergies sont les mêmes que pour le Tableau 1.

Configuration	Référence	E_{int}	E_l^{DFT}
P_{2b} + 1 + 3	P_{2b} + 1	-0,37	-1,60
P_{2b} + 1 + 4	P_{2b} + 1	-0,34	-1,57
P_{2b} + 4 + 5	P_{2b} + 4	+0,44	-0,80

$$E_l^{DFT} = E_{dislo+n_pC+n_oC} + (n_p + n_o)E_{bulk} - E_{dislo} - (n_p + n_o)E_C \tag{21}$$

Avec $E_{dislo+n_pC+n_oC}$ l'énergie du système avec n_p atomes de carbone en position prismatique et n_o atomes de carbone en position $O^{(4)}$. E_{bulk} et E_C sont définies de la même manière que pour E_{int}. E_{dislo} est l'énergie du dipôle de dislocation sans atome de carbone. Pour le modèle thermodynamique, l'énergie de référence est l'énergie de la configuration difficile, ainsi

$$E_{dislo} = E_{facile} + 2 \times \Delta E_{d-f} \tag{22}$$

Pour déterminer les paramètres du modèle énergétique, l'énergie de liaison E_l^{mod} est décomposée de la manière suivante pour un système avec n_p atomes de carbone en position prismatique et n_o atomes de carbone en position $O^{(4)}$:

$$E_l^{mod} = n_p \Delta E_p^0 + n_o \Delta E_{o^{(4)}}^0 + \sum (V_{ij} + V_{PO} + V_P + V_O) \tag{23}$$

avec ΔE_p^0 (resp. $\Delta E_{o^{(4)}}^0$) l'énergie de ségrégation en limite diluée du carbone en site prismatique (resp. $O^{(4)}$) et V_{ij} les interactions entre atomes de carbone. Grâce aux symétries du système, toutes les interactions entre la ligne P et les lignes $O^{(4)}$ sont équivalentes et sont notées V_{PO}. Les interactions entre atomes de carbone le long d'une même ligne $O^{(4)}$ sont notées V_O. Les interactions entre deux lignes $O_i^{(4)}$ et $O_j^{(4)}$, notées V_{ij}, sont considérées comme identiques pour une même distance dans le plan (111). Ainsi $V_{16} = V_{45} = V_{23}$ tout comme $V_{12} = V_{34} = V_{65}$ et $V_{14} = V_{25} = V_{63}$. Pour deux lignes couplées i et j avec $(i, j) = (1, 6)$ ou $(2, 3)$ ou $(4, 5)$ il est cependant nécessaire de différencier les deux configurations possibles. Si les carbones sont dans le même plan (111) (resp. dans des plans différents) l'interaction est notée V_{45a} (resp. V_{45b}).

A l'aide des valeurs calculées en DFT pour les configurations présentées dans le Tableau 1, il est possible de déterminer les interactions C-C ainsi que ΔE_p^0 et $\Delta E_{o^{(4)}}^0$. Le système d'équations suivant permet de déterminer toutes les inconnues du modèle :

$$E_l^{DFT}(P_{2b}) = \Delta E_p^0 \tag{24}$$
$$E_l^{DFT}(P_{1b}) = 2\Delta E_p^0 + 2V_P \tag{25}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+1) = \Delta E_p^0 + \Delta E_{o^{(4)}}^0 + V_{PO} \tag{26}$$
$$E_l^{DFT}(P_{1b}+1) = 2\Delta E_p^0 + \Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + 2V_P \tag{27}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+1+3) = \Delta E_p^0 + 2\Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + V_{13} \tag{28}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+1+4) = \Delta E_p^0 + 2\Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + V_{14} \tag{29}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+3+4) = \Delta E_p^0 + 2\Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + V_{34} \tag{30}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+4+5) = \Delta E_p^0 + 2\Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + V_{45a} \tag{31}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+4+5) = \Delta E_p^0 + 2\Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + 2V_{45b} \tag{32}$$
$$E_l^{DFT}(P_{2b}+1+1) = \Delta E_p^0 + 2\Delta E_{o^{(4)}}^0 + 2V_{PO} + V_O \tag{33}$$

Les deux possibilités distinctes pour les lignes couplées $O^{(4)}$ sont ici mises en évidence, comme expliqué précédemment. La résolution de ce système donne alors les éléments présentés dans le Tableau 3.

TABLE 3: Éléments du modèle énergétique déterminés à l'aide des calculs DFT et du système d'équations (Eq. 24 à 33).

ΔE_p^0	-0,84 eV
$\Delta E_{o^{(4)}}^0$	-0,51 eV
V_P	+0,22 eV
V_{PO}	+0,11 eV
V_O	+0,30 eV
V_{13}	+0,01 eV
V_{14}	+0,06 eV
V_{34}	+0,04 eV
V_{45a}	+0,41 eV
V_{45b}	+0,41 eV

Afin de simplifier le problème, les interactions inférieures à 0,1 eV seront négligées et il sera pris en compte que $V_{45b} = V_{45a}$. Le modèle énergétique et les notations utilisées pour le reste de ce Chapitre sont présentés dans le Tableau 4.

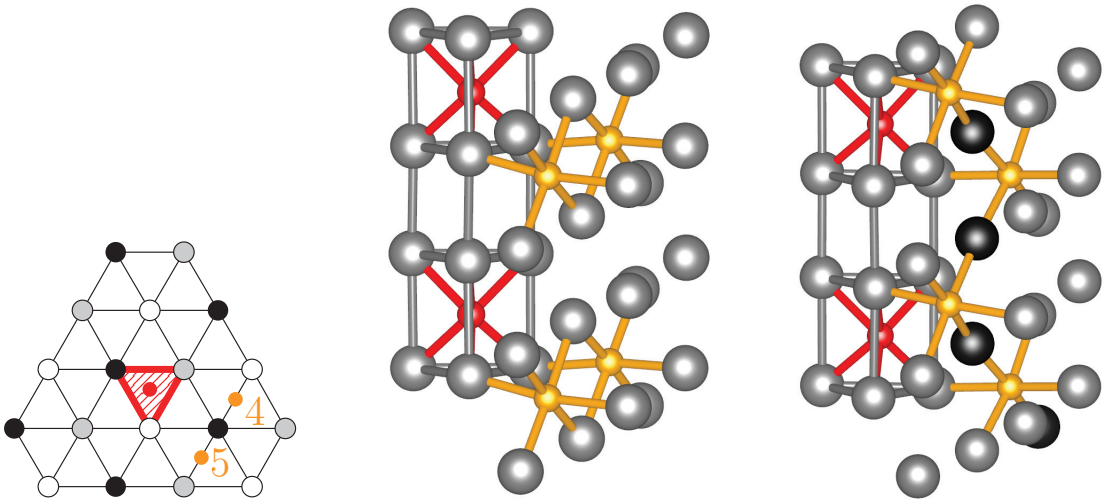


FIGURE 7: Structure des configurations possibles pour la configuration $[P_{2b}+4+5]$ (a) dans le plan (111), le code couleur est le même que sur la Figure 4. (b-c) le long de la ligne de dislocation. Le code couleur est le même que sur la Figure 5. Les sites prismatiques (resp. octaédriques) sont mis en évidence par les liaisons carbone-métal en rouge (resp. orange). (b) $[P_{2b}+4+5]_a$: les atomes de carbone sont dans le même plan (111). (c) $[P_{2b}+4+5]_b$: les atomes de carbone sont dans des plans différents (111) : un atome de fer (en noir) est situé entre les atomes de carbone.

TABLE 4: Eléments définitifs du modèle énergétique. ΔE_p^0 et $\Delta E_{o^{(4)}}^0$ sont les énergies de ségrégation en limite diluée pour respectivement les sites P et $O^{(4)}$, V_1, V_2, V_3 et V_4 sont les interactions utilisées dans le modèle et correspondent respectivement aux interactions entre sites P le long de la ligne P, entre sites P et sites $O^{(4)}$, entre sites $O^{(4)}$ le long de la ligne $O^{(4)}$, et entre sites $O^{(4)}$ de deux lignes couplées.

ΔE_p^0	-0,84 eV
$\Delta E_{o^{(4)}}^0$	-0,51 eV
$V_P = V_1$	+0,22 eV
$V_{PO} = V_2$	+0,11 eV
$V_O = V_3$	+0,30 eV
$V_{45a} = V_{45b} = V_4$	+0,41 eV

Les Figures 8 (resp. 9) résument les interactions possibles pour un site $O^{(4)}$ (resp. P). Un site $O^{(4)}$ sur une ligne i peut interagir avec deux sites P, deux sites $O^{(4)}$ premiers voisins le long de la même ligne i et trois sites $O^{(4)}$ sur la ligne couplée j. Un site P peut interagir avec deux sites premiers voisins le long de la ligne P et douze sites $O^{(4)}$. En effet, il y a six sites $O^{(4)}$ possibles par plan (111), et un site P interagit avec deux plans (111).

Le modèle est testé sur d'autres configurations en comparant la valeur de l'énergie de liaison en DFT, E_l^{DFT}, et celle obtenue avec le modèle énergétique, E_l^{mod}. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Les deux valeurs calculées sont en bon accord avec des erreurs relatives en dessous de 17%. Les écarts les plus élevés sont obtenus lorsque plusieurs interactions sont négligées dans le modèle énergétique final, comme par exemple la configuration $[P_{2b}+1+\underline{3}+4+\underline{5}]$ où les interactions 1-4, 1-3 et 3-4 sont négligées. L'erreur reste raisonnable, ce qui

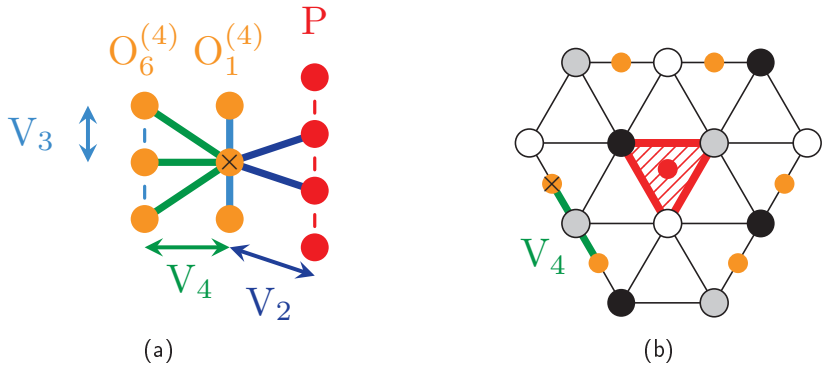


FIGURE 8: Schématisation des interactions possibles pour un site $O^{(4)}$ (repéré par une croix). (a) Visualisation le long de la ligne de dislocation pour deux lignes de site $O^{(4)}$ (1 et 6) et la ligne P. La position relative des lignes est schématisée et ne correspond pas à la structure réelle. Un site $O^{(4)}$ sur la ligne i peut interagir avec deux sites prismatiques via l'interaction V_2, deux sites le long de la ligne i via l'interaction V_3 et trois sites $O^{(4)}$ sur la ligne voisine j via l'interaction V_4. (b) Visualisation dans le plan (111) des interactions entre lignes $O^{(4)}$.

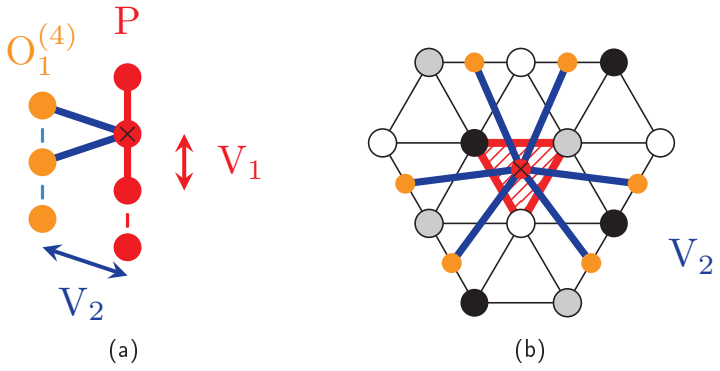


FIGURE 9: Schématisation des interactions possibles pour un site P (repéré par une croix). (a) Visualisation le long de la ligne de dislocation d'une ligne de site $O^{(4)}$ et de la ligne P. La position relative des lignes est schématisée et ne correspond pas à la structure réelle. Un site P peut interagir avec deux sites le long de la ligne P via l'interaction V_1 et douze sites $O^{(4)}$ via l'interaction V_2. (b) Visualisation dans le plan (111) des interactions entre lignes P et $O^{(4)}$.

TABLE 5: Configurations utilisées pour tester le modèle thermodynamique en comparant la valeur E_l^{mod}, obtenue grâce au modèle énergétique, à la valeur obtenue en DFT E_l^{DFT}. Les notations utilisées sont les mêmes que dans le Tableau 1. Lorsqu'un chiffre est souligné cela signifie que le carbone sur la position $O^{(4)}$ concernée n'est pas dans le même plan (111) que les autres carbones en site $O^{(4)}$. La différence entre les deux valeurs est évaluée par l'erreur relative $\Delta E/\langle E\rangle$ (en %), qui est le rapport de la différence entre les deux valeurs et leur moyenne.

Configuration	E_l^{DFT} (eV)	E_l^{mod} (eV)	$\Delta E/\langle E\rangle$ (%)
P_{2b} + 2 + 3	-1,29	-1,34	7,25
P_{2b} + 2 + $\underline{3}$	-1,00	-0,93	3,8
P_{2b} + 1 + 2 + 3	-1,63	-1,63	0
P_{2b} + 1 + 3 + 5	-1,98	-2,04	2,99
P_{2b} + 1 + 3 + $\underline{5}$	-2.02	-2,04	0,99
P_{2b} + 1 + 3 + 4	-1,90	-2,04	7,11
P_{2b} + 1 + $\underline{3}$ + 4	-1,80	-2,04	12,5
P_{2b} + 1 + 3 + 4 + $\underline{5}$	-1,45	-1,62	11,07
P_{2b} + 1 + $\underline{3}$ + 4 + $\underline{5}$	-1,37	-1,62	16,72
P_{1b} + 1 + $\underline{4}$	-1,78	-1,82	2,22
P_{1b} + 1 + 3	-1,86	-1,82	2,17
P_{1b} + 1 + $\underline{1}$	-1,32	-1,22	7,87

montre tout de même la robustesse des paramètres déterminés précédemment.

Afin d'obtenir les concentrations en carbone le long des lignes en fonction de la température, une approche en champ moyen et par simulation Monte Carlo ont été implémentées.

2.2 Modélisation en champ moyen

Comme dans le modèle de ségrégation le long de la ligne prisme, un système d'équations en champ moyen peut être écrit à partir du modèle énergétique décrit ci-dessus. Les équations sont tirées de la minimisation du grand potentiel de manière similaire au premier modèle décrit dans ce chapitre, pour les sous-réseaux α et β. Le terme de reconstruction de cœur introduit dans le grand potentiel dans la partie 1 est négligé ici, car il est trop simple pour rendre compte de la complexité du phénomène de reconstruction, et n'intervient de toute façon pas dans les équations de ségrégation.

2.2.1 Notations utilisées

Les concentrations c_p, c_p^α et c_p^β sont définies comme dans le premier modèle. $c^\alpha_{o_i^{(4)}}$ (resp. $c^\beta_{o_i^{(4)}}$) est la concentration sur la $i^{ème}$ ligne $O^{(4)}$ sur les sites α (resp. β). De manière similaire à c_p, la concentration sur la ligne $O_i^{(4)}$ est définie par $c_{o_i^{(4)}} = (c^\alpha_{o_i^{(4)}} + c^\beta_{o_i^{(4)}})/2$. Les sous-réseaux et leur position relative entre sites $O^{(4)}$ et P sont présentés sur la Figure 10(a). Une ligne de sites $O_i^{(4)}$ est couplée à sa ligne voisine $O_j^{(4)}$, afin de repérer les lignes qui interagissent via V_4. Les couples (i,j) sont $(1,6)$, $(2,3)$ et $(4,5)$.

2.2.2 Équations en champ moyen

Les équations en champ moyen dans le cas des sites prismatiques s'écrivent donc comme dans le modèle précédent :

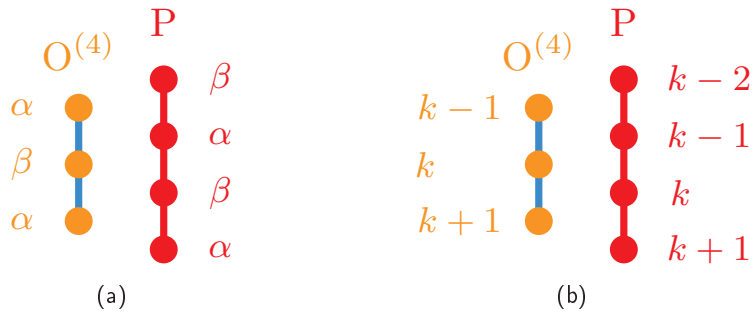


FIGURE 10: (a) Représentation le long de la ligne de dislocation des sous-réseaux α et β, utilisés en champ moyen, pour les lignes $O^{(4)}$ et P. (b) Numérotation le long de la ligne de dislocation des sites des lignes de sites $O^{(4)}$ et de la ligne de site prismatique P utilisée en Monte Carlo.

$$\frac{c_p^\alpha}{1-c_p^\alpha} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_p^\alpha}{k_B T}) \tag{34}$$

$$\frac{c_p^\beta}{1-c_p^\beta} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_p^\beta}{k_B T}) \tag{35}$$

avec les énergies de ségrégation qui prennent en compte les interactions entre la ligne P et les lignes $O^{(4)}$ voisines, en plus des interactions le long de la ligne P :

$$\Delta E_p^\alpha = \Delta E_p^0 + 2c_p^\beta V_1 + \sum_{i=1}^{6}(c_{o_i^{(4)}}^\alpha + c_{o_i^{(4)}}^\beta)V_2 \tag{36}$$

$$\Delta E_p^\beta = \Delta E_p^0 + 2c_p^\alpha V_1 + \sum_{i=1}^{6}(c_{o_i^{(4)}}^\alpha + c_{o_i^{(4)}}^\beta)V_2 \tag{37}$$

Pour les sites $O^{(4)}$ les équations s'écrivent :

$$\frac{c_{o_i^{(4)}}^\alpha}{1-c_{o_i^{(4)}}^\alpha} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_{o_i^{(4)}}^\alpha}{k_B T}) \tag{38}$$

$$\frac{c_{o_i^{(4)}}^\beta}{1-c_{o_i^{(4)}}^\beta} = \frac{c_0}{1-c_0}\exp(-\frac{\Delta E_{o_i^{(4)}}^\beta}{k_B T}) \tag{39}$$

avec les énergies de ségrégation tenant compte, en plus des interactions le long de la ligne $O_i^{(4)}$, des interactions avec la ligne $O^{(4)}$ voisine j et des interactions avec la ligne P :

$$\Delta E_{o_i^{(4)}}^\alpha = \Delta E_{o^{(4)}}^0 + ({c_p}^\alpha + {c_p}^\beta)V_2 + 2c_{o_i^{(4)}}^\beta V_3 + (c_{o_j^{(4)}}^\alpha + 2c_{o_j^{(4)}}^\beta)V_4 \tag{40}$$

$$\Delta E_{o_i^{(4)}}^\beta = \Delta E_{o^{(4)}}^0 + ({c_p}^\alpha + {c_p}^\beta)V_2 + 2c_{o_i^{(4)}}^\alpha V_3 + (2c_{o_j^{(4)}}^\alpha + c_{o_j^{(4)}}^\beta)V_4 \tag{41}$$

A priori, nous avons ainsi 14 variables et autant d'équations couplées. Cependant, par symétrie, les trois couples de lignes $O^{(4)}$ voisines (1-6, 2-3, 4-5) sont équivalents. Il est donc

possible de se ramener à 6 variables indépendantes en imposant que les lignes $O_i^{(4)}$, avec $i = 1, 3, 5$, soient équivalentes, et les lignes $O_j^{(4)}$, avec $j = 2, 4, 6$, soient équivalentes. La résolution de ce système d'équations non-linéaires couplées reste délicate et fortement dépendante des conditions initiales. Pour chaque concentration et température, les équations sont résolues par une méthode de Newton-Raphson, et la solution ayant le grand potentiel le plus bas est conservée.

2.3 Simulations Monte Carlo

En reprenant les notations de la partie 1.3, lorsque le système tente de remplir (resp. de vider) un site P_k, la différence d'énergie est ΔE_p^r (resp. ΔE_p^v=-ΔE_p^r) avec :

$$\Delta E_r^p = \Delta E_p^0 + n_1 V_1 + n_2^p V_2 - k_B T ln(\frac{c_0}{1-c0}) \tag{42}$$

avec ΔE_P^0, V_1 et V_2 provenant du modèle énergétique. L'entier n_1 est le nombre de voisins du site P_k le long de la ligne prisme et n_2^p le nombre de voisins $O^{(4)}$ du site P_k. Au maximum $n_1 = 2$ (sites P_{k-1} et P_{k+1}) et $n_2^p = 12$ (sites $O_{i,k}^{(4)}$ et $O_{i,k+1}^{(4)}$ pour i entre 1 et 6). Les positions relatives des sites $O^{(4)}$ et P sont présentées sur la Figure 10(b).

L'ajout (resp. le retrait) d'un atome sur un site $O^{(4)}$ entraîne une différence d'énergie ΔE_o^r (resp. $\Delta E_o^v = -\Delta E_o^r$) avec :

$$\Delta E_r^o = \Delta E_{o^{(4)}}^0 + n_2^o V_2 + n_3 V_3 + n_4 V_4 - k_B T ln(\frac{c_0}{1-c0}) \tag{43}$$

avec ΔE_O^0, V_2, V_3 et V_4 les éléments du modèle énergétique énoncé ci-dessus. n_2^o est le nombre de voisins en site prismatique du site $O_{i,k}^{(4)}$, n_3 est le nombre de voisins le long de la ligne $O_i^{(4)}$ et n_4 est le nombre de voisins $O^{(4)}$ sur la ligne couplée j. Au maximum $n_2^o = 2$ (sites P_k et P_{k-1}), $n_3 = 2$ (sites $O_{i,k-1}^{(4)}$ et $O_{i,k+1}^{(4)}$) et $n_4 = 3$ (sites $O_{j,k-1}^{(4)}$, $O_{j,k}^{(4)}$ et $O_{j,k+1}^{(4)}$).

2.4 Résultats

2.4.1 Isothermes

Dans un premier temps les courbes isothermes sont tracées pour 2000 K et 300 K afin de comparer les solutions obtenues en champ moyen aux simulations Monte Carlo (Fig 11 et 12).

A 2000 K, la solution en champ moyen montre que les sous-réseaux α et β (courbes discontinue et pointillée sur la Figure 11) des lignes $O^{(4)}$ sont ordonnées à partir de $c_0 \simeq 0,25$. A cette température, toutes les lignes $O^{(4)}$ sont équivalentes, c'est-à-dire que pour les lignes couplées (i, j) les sous-réseaux α et β sont les mêmes sur toutes les lignes $O^{(4)}$ ($\alpha_i = \alpha_j$ et $\beta_i = \beta_j$). La ligne P quant à elle est désordonnée à cette température ($\alpha = \beta$). Les simulations Monte Carlo sont en bon accord avec la solution en champ moyen, même si un léger décalage est à noter pour $c_0 < 1/2$.

A 300 K en champ moyen, la ligne P est ordonnée, comme présenté en détail sur la Figure 12(b). Pour c_0 entre 10^{-12} et 10^{-13}, la concentration sur le sous-réseau α est égale à 1 et celle sur le sous réseau β est égale à zéro. La concentration c_p atteint donc un plateau à $1/2$. Une augmentation très localisée de la concentration est observée autour de $c_0 = 10^{-8}$, au moment où les lignes $O^{(4)}$ deviennent ordonnées (Fig. 12(a) et 12(c)). Il est à noter ici que les lignes $O^{(4)}$ sont dissymétriques, c'est-à-dire que les lignes couplées i et j ne sont pas équivalentes. La ligne i (Fig 12(c)) est ordonnée à partir de $c_0 = 10^{-5}$, avec $c_{o_i^{(4)}}^{\alpha} = 1$

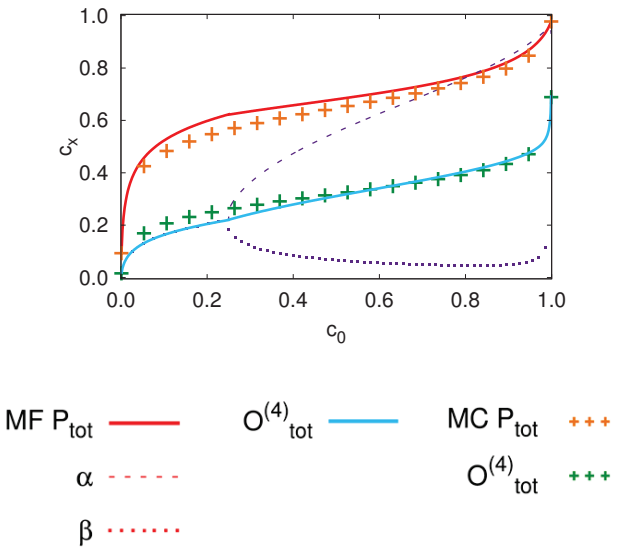


FIGURE 11: Courbes isothermes à 2000 K de la ségrégation du carbone le long des lignes P et $O^{(4)}$. Les concentrations c_x ($c_x = c_p$, c_p^α, c_p^β, $c_{o^{(4)}}$, $c_{o^{(4)}}^\alpha$, $c_{o^{(4)}}^\beta$) sont tracées en fonction de la concentration en volume c_0, représentée en échelle linéaire. La concentration totale c_p (resp. $c_{o^{(4)}}$) obtenue en champ moyen (MF pour « Mean Field ») avec sous-réseaux est représentée en trait plein rouge (resp. bleu). Les concentrations sur les sous-réseaux $c_{o^{(4)}}^\alpha$ et $c_{o^{(4)}}^\beta$ sont représentées respectivement par des lignes discontinues et pointillées (en violet). Les lignes couplées i et j sont ici équivalentes et ne sont donc pas distinguées. La concentration totale c_p (resp. $c_{o^{(4)}}$) issue de simulations Monte Carlo (MC) est représentée par des croix orange (resp. vertes).

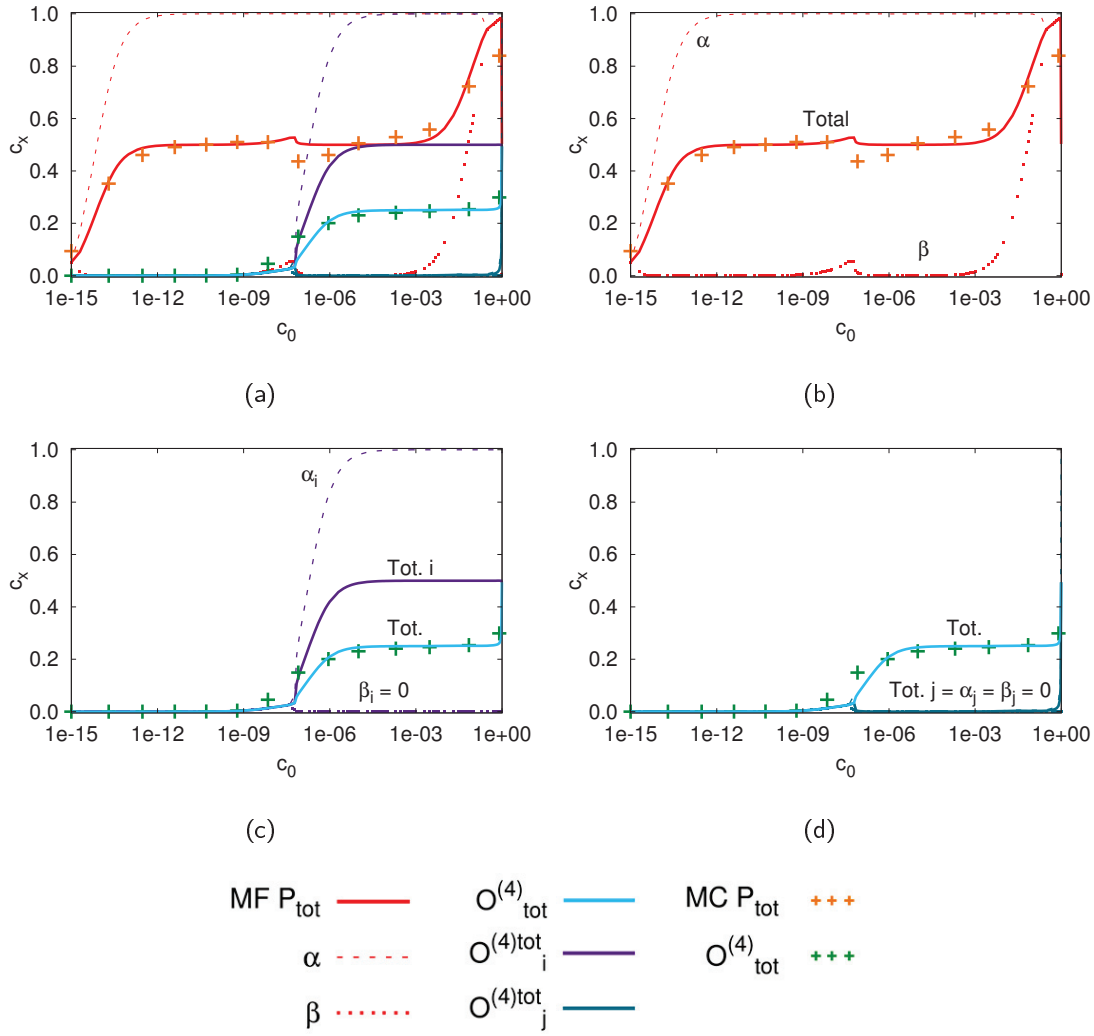


FIGURE 12: Courbes isothermes à 300 K de la ségrégation du carbone le long des lignes P et $O^{(4)}$. Les concentrations c_x ($c_x = c_p$, c_p^α, c_p^β, $c_{o^{(4)}}$, $c_{o_i^{(4)}}$, $c^\alpha_{o_i^{(4)}}$, $c^\beta_{o_i^{(4)}}$, $c_{o_j^{(4)}}$, $c^\alpha_{o_j^{(4)}}$, $c^\beta_{o_j^{(4)}}$) sont tracées en fonction de la concentration en volume c_0, représentée en échelle logarithmique. La concentration totale c_p (resp. $c_o^{(4)}$) obtenue en champ moyen (MF pour « Mean Field ») avec sous-réseaux est représentée en trait plein rouge (resp. bleu clair). Les concentrations sur les sous-réseaux α et β sont représentées resp. par une ligne discontinue et pointillée de la même couleur que la concentration totale sur la ligne (en trait plein). Les lignes couplées i et j sont ici non équivalentes et sont donc distinguées. La ligne i est représentée en violet et la ligne j en bleu foncé. La concentration totale c_p (resp. $c_{o^{(4)}}$) issue de simulations Monte Carlo (MC) est représentée par des croix orange (resp. vertes). Afin de faciliter la compréhension de la figure complète (a), cette dernière est divisée en trois figures pour séparer (b) la ségrégation sur la ligne P et ses sous-réseaux α et β, (c) la ségrégation sur la ligne $O_i^{(4)}$ et ses sous-réseaux α_i et β_i, et (d) la ségrégation sur la ligne $O_j^{(4)}$ et ses sous-réseaux α_j et β_j. La concentration totale sur toutes les lignes $O^{(4)}$ est utilisée comme repère sur les figures (c) et (d).

et $c^{\beta}_{o_i^{(4)}} = 0$. La concentration totale sur la ligne i, représentée en trait plein violet sur la Figure 12(c), est alors égale à $1/2$. La ligne j est quant à elle vide (Fig 12(d)), et ainsi la concentration totale sur les lignes $O^{(4)}$, en bleu clair sur les Figures 12(c) et 12(d), atteint un plateau à $c_{O^{(4)}} = 1/4$. Les simulations Monte Carlo sont en bon accord avec les résultats en champ moyen, sauf au moment où les sites $O^{(4)}$ s'ordonnent.

2.4.2 Isoconcentrations

Comme avec le modèle de ségrégation uniquement le long de la ligne P, il est possible de tracer la variation de concentration le long de la ligne P et des lignes $O^{(4)}$ en fonction de la température, pour différentes concentrations en volume c_0. La Figure 13 présente les solutions obtenues en champ moyen et à l'aide de simulations Monte Carlo pour des concentrations en volume c_0 de 30, 300, 1000 appm.

Jusqu'à la température ambiante, la concentration totale sur les lignes $O^{(4)}$ est égale à $1/4$, avec pour chaque couple (i, j) une ligne vide et une ligne avec un site sur deux occupé, comme présenté sur l'isotherme à 300 K (Fig. 12). La ségrégation sur la ligne $O^{(4)}$ diminue ensuite de manière monotone, jusqu'à être quasi-nulle, par exemple à 600 K pour une concentration c_0 de 30 appm. La ligne P n'est saturée dans ce modèle que jusqu'à une température de 50 K environ, puis la concentration sur la ligne P diminue pour atteindre à partir de 100 K un plateau proche de $c_p = 1/2$, où le sous-réseau β est vide et le sous-réseau α est saturé. La solution obtenue en champ moyen montre que, à la fin de la chute de $c_{O^{(4)}}$, c_p augmente sur une plage de température de 50 K environ, avant de diminuer à nouveau, et ce pour toutes les concentrations c_0. Dans le cas des simulations Monte Carlo, la concentration c_p commence à diminuer, puis augmente, avant de diminuer à nouveau (cela est surtout visible dans le cas de c_0 = 30 appm).

Afin de comprendre les variations de la ségrégation sur la ligne P, en particulier pour $c_0 = 30$ appm en Monte Carlo, le modèle $P + O^{(4)}$ présenté sur la Figure 13 est reproduit sur la Figure 14 (représenté par des croix) et comparé à un modèle noté $P + O^{(4)}_{0,25}$ (représenté par une ligne discontinue), où la concentration sur les lignes $O^{(4)}$ est fixée à $1/4$, ainsi qu'au résultat du modèle P seul issu de la Figure 3 (représenté par des points). Pour le modèle $P + O^{(4)}_{0.25}$, pour chaque couple (i, j) de ligne $O^{(4)}$ une ligne est laissée vide et l'autre est à moitié décorée de carbone (un site sur deux occupé). La Figure 14 montre alors que la concentration sur la ligne P avec le modèle $P + O^{(4)}$ commence par suivre la courbe du modèle $P + O^{(4)}_{0,25}$. A partir de 400 K, alors qu'avec le modèle $P + O^{(4)}_{0,25}$, la concentration c_p diminue de manière monotone lorsque la température augmente, la concentration sur la ligne P issue du modèle $P + O^{(4)}$ augmente entre 400 et 600 K. Une fois que la concentration sur les lignes $O^{(4)}$ est quasi-nulle, la courbe du modèle $P + O^{(4)}$ rejoint celle du modèle de la ligne P seule. La ségrégation sur la ligne P dans le modèle $P + O^{(4)}$ évolue donc de manière non monotone afin d'accommoder une transition entre deux régimes, avec $c_{O^{(4)}} = 1/4$ à basse température et $c_{O^{(4)}} = 0$ à haute température.

La variation de c_p sur la Figure 13 peut donc être interprétée par (i) l'augmentation de la température qui entraîne une diminution de c_p, équivalente à celle obtenue lorsque la concentration sur les sites $O^{(4)}$ est fixée à $1/4$, (ii) la concentration sur les sites $O^{(4)}$ diminue et en réaction c_p augmente du fait de la répulsion $O^{(4)}$-P puis elle (iii) rejoint la courbe obtenue sur le modèle de la ligne P seule (Fig. 14).

Ces variations sont moins visibles pour des concentrations de 300 et 1000 appm car la diminution de la concentration en fonction de la température n'est pas aussi marquée qu'à 30 appm. En champ moyen, la concentration sur la ligne P reste exactement égale à $1/2$ sur une plus grande plage de température, et n'est donc observée que l'augmentation de c_p après

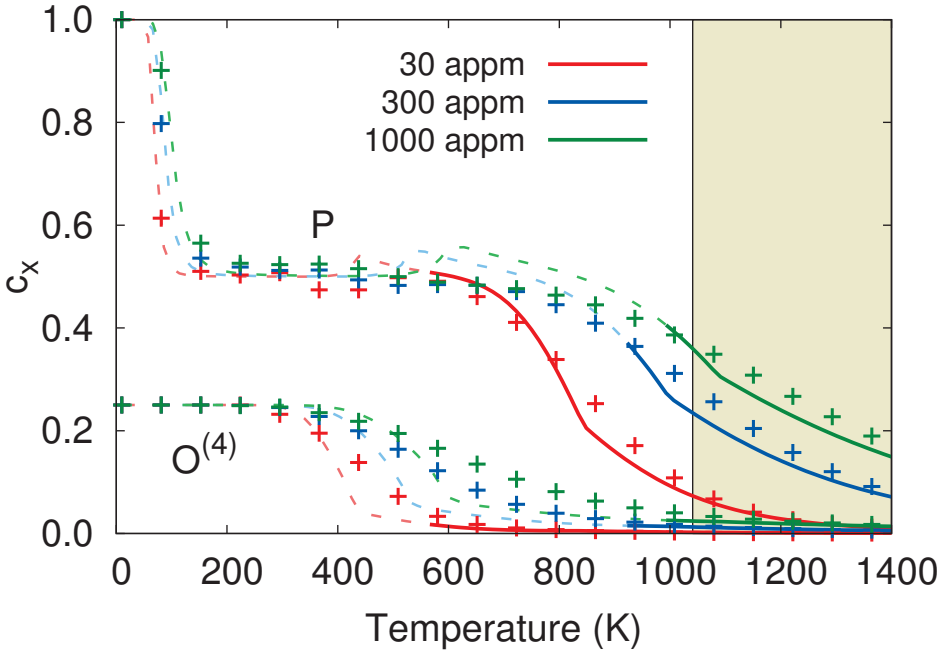


FIGURE 13: Évolution des concentrations c_p et $c_{o^{(4)}}$ en fonction de la température pour différentes concentrations c_0 en volume : 30 appm (en rouge), 300 appm (en bleu) et 1000 appm (en vert). Pour simplifier la visualisation, les courbes pour les sites P et $O^{(4)}$ sont représentées de la même couleur, car étant suffisamment distinctes. La solution obtenue en champ moyen est tracée en traits pleins et pointillés et les simulations Monte Carlo sont représentées par des croix. La zone grisée représente les températures au delà de la température de Curie, où le fer CC devient paramagnétique. Les courbes en champ moyen sont représentées, pour chaque concentration c_0, en traits pleins pour les températures supérieures à la température minimale nécessaire pour contenir une concentration c_0 en volume sans former de carbures. En dessous de cette température les courbes sont discontinues.

la diminution de $c_{o^{(4)}}$.

La présence des sites $O^{(4)}$ diminue donc la gamme de température où la ligne P est saturée en carbone, et permet par contre d'étendre la gamme de température pour laquelle la dislocation est partiellement décorée de carbone avec $c_p \simeq 1/2$. Dans la gamme de température du DSA, le cœur de la dislocation peut être décoré de carbone le long de sa ligne avec un site prismatique sur deux occupé. Quelques sites $O^{(4)}$ peuvent être également occupés, même si proche de 300°C pour une concentration de 30 appm la concentration sur les sites $O^{(4)}$ est très faible. Le domaine de validité de ce modèle est à nuancer comme dans la partie 1, en tenant compte de la variation de la limite de solubilité en fonction de la température et de la température de Curie, comme repéré sur la Figure 13.

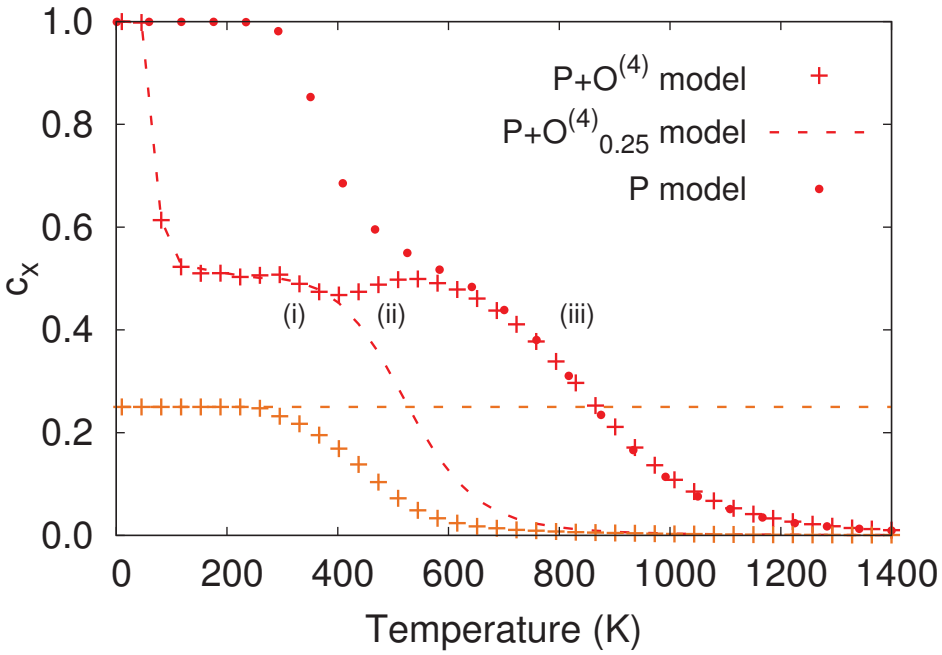


FIGURE 14: Évolution des concentrations c_p (en rouge) et $c_{o^{(4)}}$ (en orange) en fonction de la température pour c_0=30 appm à l'aide de simulations Monte Carlo. Les croix reprennent les valeurs présentées dans la Figure 13 (modèle $P + O^{(4)}$) et les courbes en pointillés présentent la solution obtenue lorsque la concentration $c_{o^{(4)}}$ est fixée à 1/4 (modèle $P + O^{(4)}_{0,25}$). Dans ce modèle, pour chaque couple (i,j) une ligne est laissée vide et l'autre est à moitié remplie. Les points rouges représentent les simulations du modèle de la ligne P seule issues de la Figure 3. Cette comparaison permet de mieux comprendre les variations de concentration le long de la ligne P qui peuvent donc être interprétées comme (i) l'augmentation de la température qui entraîne une diminution de c_p équivalente à celle obtenue lorsque la concentration sur les sites $O^{(4)}$ est fixée à $1/4$ (ii) la concentration sur les sites $O^{(4)}$ diminue et donc en réaction c_p augmente du fait de l'interaction répulsive entre sites $O^{(4)}$ et P pour (iii) rejoindre la courbe obtenue sur le modèle de la ligne P seule.

Conclusions du Chapitre 3

- Deux modèles énergétiques de la ségrégation de carbone le long de la ligne de dislocation dans le fer ont été déterminés à l'aide de calculs DFT, afin d'étudier les prémices de la formation d'une atmosphère de Cottrell.
- Ces modèles énergétiques ont été utilisés pour déterminer la ségrégation d'équilibre à l'aide de deux méthodes thermodynamiques : champ moyen et simulations Monte Carlo. Lorsque le système est désordonné, comme par exemple à très haute température, ces deux méthodes sont équivalentes. Aux plus basses températures, nous avons montré que les deux approches donnent des résultats comparables.

- Dans le modèle de la ligne P seule, les deux approches montrent que la dislocation peut être saturée en carbone le long de la ligne de dislocation, pour de très faibles concentrations de carbone en volume et à température ambiante. Dans la gamme de température du DSA la concentration en carbone le long de la ligne est proche de $1/2$ pour une concentration c_0 de 30 appm.

- Le modèle énergétique a ensuite été complexifié en ajoutant les sites $O^{(4)}$, sites attractifs pour le carbone autour du cœur de la dislocation.
- Le champ moyen permet de montrer que (i) l'ordre sur les lignes $O^{(4)}$ apparaît à plus haute température que sur les lignes P, (ii) l'ordre sur les lignes P apparaît à plus basse concentration c_0 que sur les lignes $O^{(4)}$, et (iii) entre 300 K et 2000 K les lignes $O^{(4)}$ se dissymétrisent. Le champ moyen montre alors qu'une des deux lignes $O^{(4)}$ d'un couple (i, j) est vide et l'autre a un site sur deux occupé par du carbone, ce qui fait une concentration totale sur les sites $O^{(4)}$ de $1/4$.
- Le modèle montre que la concentration le long de la ligne P réagit à la ségrégation le long des lignes $O^{(4)}$.
- La gamme de température pour laquelle la dislocation est à $c_p = 1/2$ est plus importante que dans le modèle unidimensionnel. Pour les températures du régime DSA, la concentration en carbone sur la ligne sera proche de $1/2$ et il y aura en plus quelques sites $O^{(4)}$ occupés, mais en concentration très inférieure.

Chapitre 4

Effet du carbone sur la mobilité de la dislocation vis dans le fer CC

Pour étudier la mobilité de la dislocation vis dans le fer en présence de carbone, nous avons considéré en première approche le cas simplifié où seuls les sites prismes sont occupés, et tous occupés (configuration P_{1b} présentée dans le Chapitre 1). Étant données les fortes énergies d'attraction carbone-dislocation et l'important rayon de capture (3,5 Å) identifiés au Chapitre 1, nous allons par ailleurs considérer que la dislocation ne peut se séparer des atomes de carbone.

Dans ce Chapitre nous allons d'abord déterminer l'énergie de migration entre deux configurations prismatiques voisines, autrement dit la barrière de Peierls pour la dislocation saturée en carbone, en supposant que les atomes de carbone suivent la dislocation rectiligne dans son mouvement. Ensuite, nous nous intéresserons à la possibilité de former des paires de décrochements sur la dislocation décorée de carbone.

1 Barrière de Peierls

La barrière de Peierls entre deux configurations prismatiques voisines complètement décorées de carbone, P_1 et P_2 (Fig. 1), est calculée à l'aide de la méthode NEB pour une longueur de boîte de $1b$ le long de la ligne de dislocation. Les barrières d'énergie présentées dans cette première partie sont donc de manière équivalente, en eV par vecteur de Burgers (eV/b) ou eV par atome de carbone (eV/C). Pour ces calculs, une seule dislocation du dipôle est en configuration prismatique, l'autre dislocation est laissée dans sa configuration facile sans carbone.

Une relaxation préliminaire de la barrière P_1-P_2 a mis en évidence le passage de la dislocation décorée par une configuration métastable, notée P_{12}, présentée sur la Figure 2. Cette configuration est dissociée en trois cœurs dans le plan de glissement $(1\bar{1}0)$: deux cœurs faciles

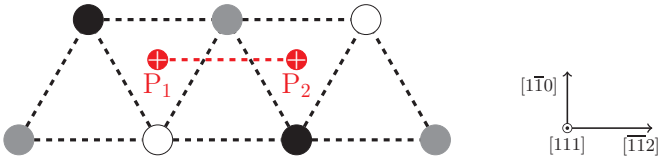


FIGURE 1: Chemin initial P_1-P_2 utilisé dans le calcul NEB, projeté dans le plan (111). Les atomes de fer sont représentés en gris, blanc et noir en fonction de leur altitude le long de $[111]$ en volume. L'état initial correspond à la configuration prismatique P_1 et l'état final à la configuration prismatique P_2. Le vecteur de Burgers des deux configurations P_1 et P_2 est $b = -1/2[111]$. Le carbone suit initialement la ligne pointillée rouge.

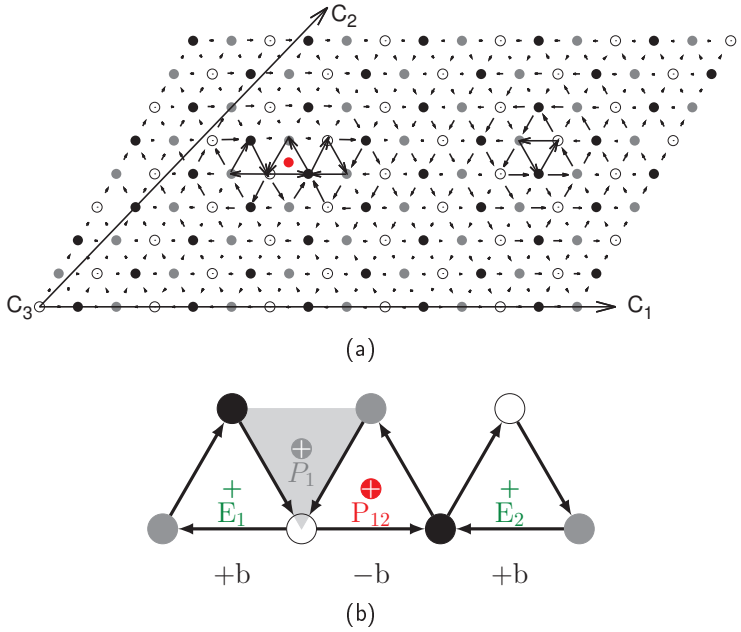


FIGURE 2: Cœur métastable mis en évidence au cours de la relaxation NEB le long du chemin P_1-P_2. Cette structure est dissociée en trois cœurs dans le plan $(1\bar{1}0)$: deux cœurs faciles, E_1 et E_2 (avec $b = -1/2[111]$) et un cœur prismatique P_{12} avec un vecteur de Burgers opposé. Les atomes de fer sont représentés en gris, blanc et noir en fonction de leur altitude le long de $[111]$ en volume, et le carbone est représenté par un point rouge. (a) Carte de déplacements différentiels de la cellule de simulation contenant la configuration métastable. (b) Représentation schématique de la carte de déplacements différentiels du cœur métastable dans le plan (111). La position initiale P_1 est représentée en gris.

de vecteur de Burgers b et un cœur difficile décoré de carbone, de vecteur de Burgers $-b$. Cette structure est métastable après relaxation hors contrainte, son énergie est 0,6 eV/b au-dessus de l'énergie de la configuration prismatique.

Pour simplifier le calcul de la barrière, nous avons calculé le chemin entre la configuration P_1 et cette nouvelle position métastable P_{12}. Comme le montre la Figure 3, la barrière d'énergie obtenue entre ces deux configurations est très haute, proche de 0,7 eV/b. Une fois le maximum de la barrière franchi, la courbe d'énergie atteint un plateau et rejoint en fin de barrière la configuration finale imposée P_{12}. Le long de ce plateau, les cœurs faciles de la configuration métastable « tournent » autour de la configuration prismatique et forment des variants de la configuration métastable dont un exemple est schématisé sur la Figure 4.

Pour plus de précision, la barrière entre P_1 et le premier variant de la configuration métastable est calculée. La barrière d'énergie correspondante est de 0,83 eV/b (Fig. 5). Cette valeur est similaire à l'énergie de migration du carbone en volume dans le fer CC (0,86 eV), ce qui tend à montrer que le déplacement de l'atome de carbone contrôle la mobilité de la dislocation.

Cette barrière de migration peut être comparée à la barrière de Peierls dans le fer pur, 40 meV/b [11, 48, 57]. La Figure 6 illustre la barrière totale entre P_1 et P_2 pour la dislocation saturée en carbone, en supposant pour simplifier que la dislocation ne passe que par le premier variant. Cette figure illustre que la barrière de migration en présence de carbone est vingt fois plus importante que celle dans le fer pur. Le carbone affecte donc fortement la mobilité de la dislocation en produisant un fort effet d'ancrage. Ce comportement est en accord avec des calculs DFT que nous avons effectués sous contrainte, pour lesquels même pour une contrainte de cisaillement de 10 GPa, la dislocation complètement décorée de carbone n'est pas mobile.

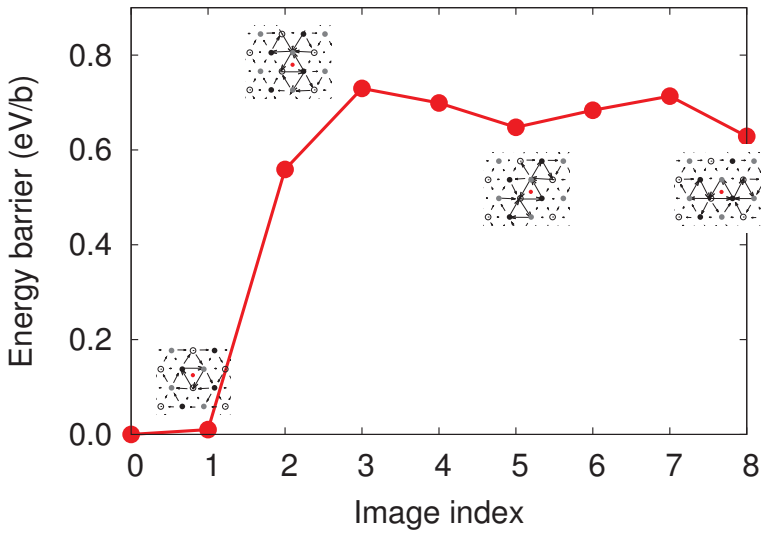


FIGURE 3: Barrière de migration le long du chemin entre la configuration prismatique P_1 et le cœur métastable P_{12}. Les cartes de déplacements différentiels de certaines configurations intermédiaires sont représentées, afin de mettre en évidence le passage de la dislocation par différents variant de la configuration métastable.

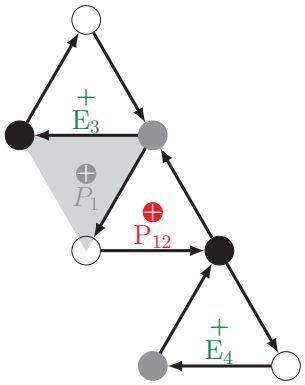


FIGURE 4: Schématisation dans le plan (111), à l'aide des déplacements différentiels, d'un variant de la configuration métastable rencontrée au cours de la relaxation de la barrière d'activation P_1-P_{12}.

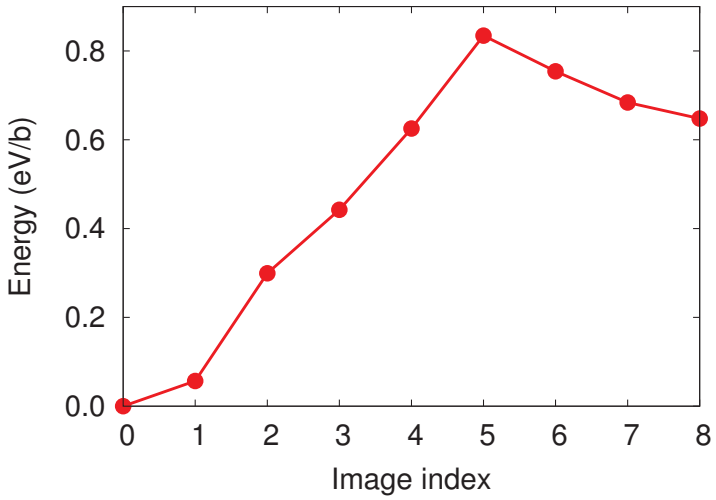


FIGURE 5: Barrière de migration le long du chemin entre la configuration prismatique P_1 et le premier variant du cœur métastable rencontré sur la barrière présentée sur la Figure 3.

Nous concluons donc qu'une dislocation saturée ne peut glisser en restant droite. D'après ses observations, Caillard [4, 5] propose qu'à partir de 250°C les dislocations sont décorées de carbone et peuvent glisser selon un mécanisme de Peierls et donc via la formation de paires de décrochements. Une première étude en DFT de ce mécanisme est proposée ici.

2 Mécanisme de paires de décrochements

Les décrochements sont étudiés entre deux configurations difficiles voisines, pour la dislocation complètement décorée. Les prismes de deux cœurs difficiles adjacents dans le plan $(1\bar{1}0)$ sont décalés de $b/3$ suivant [111] comme cela est illustré sur la Figure 7. Cela induit des structures différentes pour les deux types de décrochements, K_+ et K_-, dont la notation a été présentée dans la partie *Méthodes*. Dans le cas d'un décrochement K_+ (resp. K_-), les deux atomes de carbone de part et d'autre du décrochement sont espacés de $b + b/3$ (resp. $b - b/3$) le long de $[111]$ (Fig. 7). La distance entre les décrochements K_+ et K_- le long de [111] est notée Δx.

2.1 Énergie de formation

Afin d'obtenir l'énergie de formation d'une paire de décrochements, deux doubles décrochements avec $\Delta x = 2b$ et $4b$ ont été relaxés. La cellule utilisée pour chacun des doubles décrochements est deux fois plus grande le long de [111] que Δx. Le calcul de l'énergie du double décrochement $2b$ (resp. $4b$) est ainsi mené dans une boîte de $4b$ (resp. $8b$), soit 540 atomes (resp. 1080 atomes) de fer. Le double décrochement est appliqué sur chacune des dislocations du dipôle.

Les structures des décrochements relaxées en DFT sont présentées sur la Figure 8, sur laquelle on retrouve la structure prismatique le long des segments de dislocation dans les deux vallées de Peierls. Les décrochements obtenus sont très abrupts, ce qui contraste avec le cas du fer pur où les décrochements sur une configuration facile ont une largeur d'environ $20b$ [67]. Sur le décrochement K_- un atome de carbone n'est pas en position prismatique mais en configuration octaédrique, et ce pour les deux tailles de cellules étudiées. Il est à noter ici que le plus petit Δx considéré est $2b$, car le décrochement avec $\Delta x = 1b$ dans une boîte de taille

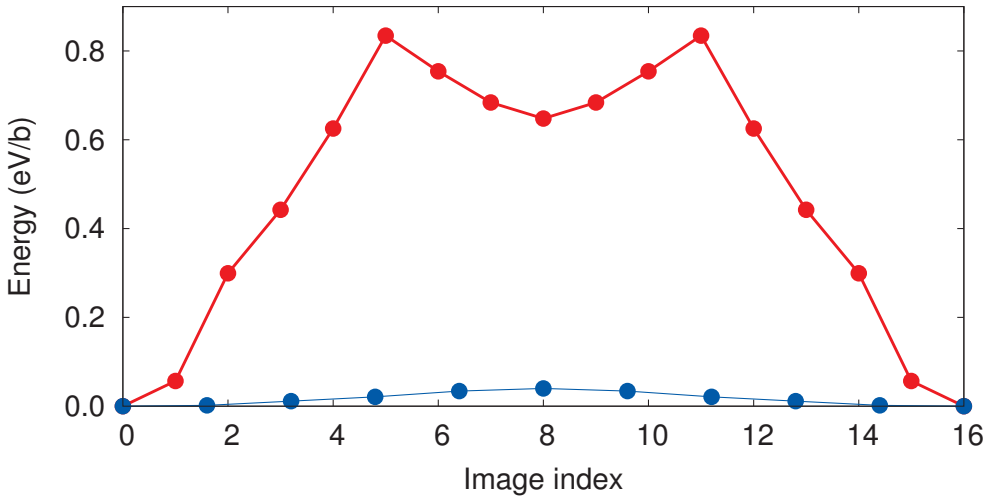


FIGURE 6: Illustration de la barrière de migration complète entre P_1 et P_2, obtenue par symétrie de la barrière P_1-P_{12} (Fig 5). La barrière (en rouge) est simplifiée en omettant les changements de variant de la dislocation. En bleu est représentée la barrière de Peierls dans le fer pur (40 meV/b).

$4b$ a été trouvé instable et relaxe vers une configuration où la dislocation redevient rectiligne et se stabilise dans une seule vallée de Peierls en configuration difficile. Le carbone initialement dans le décrochement ne relaxe pas vers la configuration prismatique, mais se stabilise sur un site $O^{(4)}$, site présenté dans le Chapitre 1 et utilisé dans le Chapitre 3 pour la modélisation thermodynamique de la ségrégation. Les trois autres atomes de carbone présents dans la boîte restent en configuration prismatique. L'énergie de cette configuration est légèrement plus basse (-0,1 eV) que lorsque tous les atomes de carbone sont en sites prismatiques. Pour rester avec un modèle simple et plus facilement accessible en DFT, nous continuons dans la suite à considérer uniquement la configuration avec tous les carbones en sites prismatiques.

L'énergie de formation en DFT, notée $E^f_{DFT}(\Delta x)$ et calculée par rapport à la dislocation droite en configuration prismatique pour la même taille de boîte, est de +0,28 eV pour $\Delta x = 2b$ et +0,50 eV pour $\Delta x = 4b$. La différence d'énergie est due aux interactions élastiques entre décrochements au sein de la boîte et avec leurs images périodiques, comme schématisé sur la Figure 9(a). Afin de déterminer l'énergie de formation pour une paire de décrochements sans ses images périodiques, notée $E^f_{\Delta x}$, (Fig. 9(b)) ou de deux décrochements isolés, notée E^f_{kp}, (Fig. 9(c)), il est nécessaire de corriger élastiquement la valeur obtenue en DFT. Ce travail a été effectué en collaboration avec Emmanuel Clouet du SRMP.

Pour déterminer les interactions élastiques, le décrochement est schématisé par un créneau comme sur la Figure 10. L est la taille de boîte et h la distance entre deux vallées de Peierls. Le signe $+$ et $-$ des décrochements est ici lié au sens de ligne de la dislocation et est choisi arbitrairement, les interactions entre décrochements étant positives entre deux décrochements de même signe (ils se repoussent) et négatives entre décrochements de signes différents (ils s'attirent). D'après Lothe [119], dans l'hypothèse $h << \Delta x$, l'énergie d'interaction entre deux décrochements de signes opposés $W_{\text{int}}(\Delta x)$ est

$$W_{\text{int}}(\Delta x) = -\alpha(\theta)\frac{h^2}{\Delta x} \qquad \text{pour } \Delta x > 0 \tag{1}$$

Le paramètre α dépend du caractère θ de la dislocation (pour une dislocation vis $\theta = 0$) et se calcule à partir du facteur pré-exponentiel $E(\theta)$ d'une dislocation rectiligne infinie de même

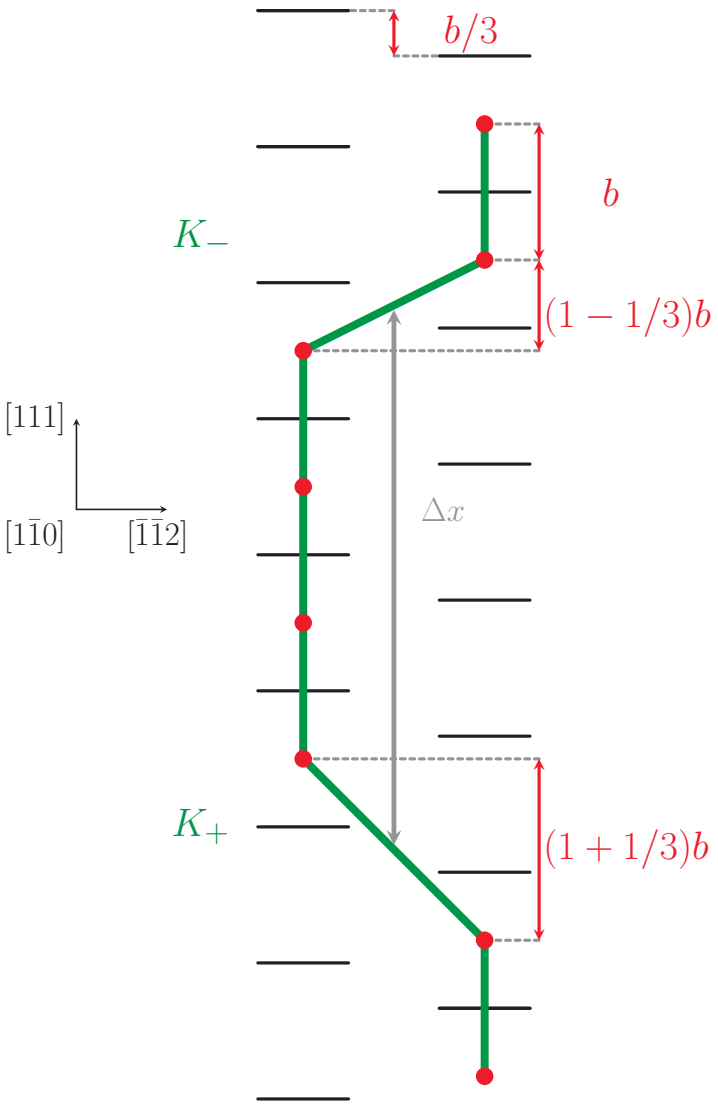


FIGURE 7: Schématisation d'un double décrochement entre deux cœurs difficiles voisins, dans le plan (110). Les plans des prismes sont représentés par les trait horizontaux noirs et les atomes de carbone au centre des prismes sont représentés en rouge. Les deux cœurs adjacents sont décalés de $b/3$ le long de [111]. Les atomes de carbone de part et d'autre du décrochement sont espacés le long de [111] d'une distance de (1+1/3)b pour K_+ et (1-1/3)b pour K_-.

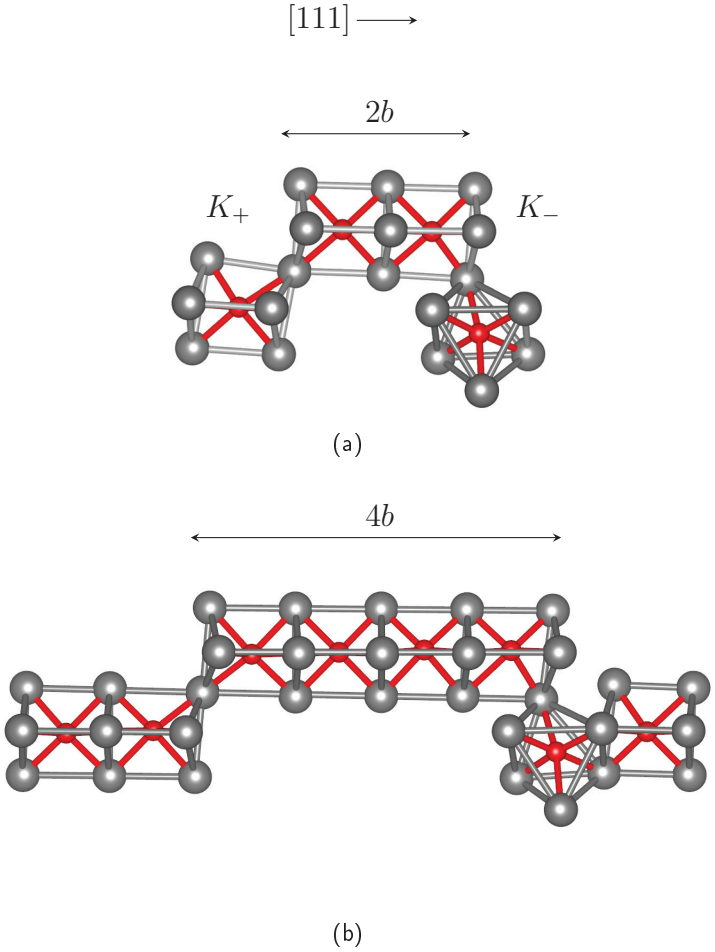


FIGURE 8: Structures relaxées pour la dislocation vis dans le fer en présence de carbone (a) du double décrochement $\Delta x = 2b$ dans une boîte $4b$ et (b) du double décrochement $\Delta x = 4b$ dans une boîte $8b$. Les décrochements obtenus sont très abrupts ($1b$) pour les deux tailles de double décrochement. Un atome de carbone pour le décrochement K_- est en configuration de type octaédrique et non prismatique. Les atomes de fer sont représentés en gris et les atomes de carbone en rouge. Les liaisons fer-fer sont représentées en gris et les liaisons carbone-fer en rouge.

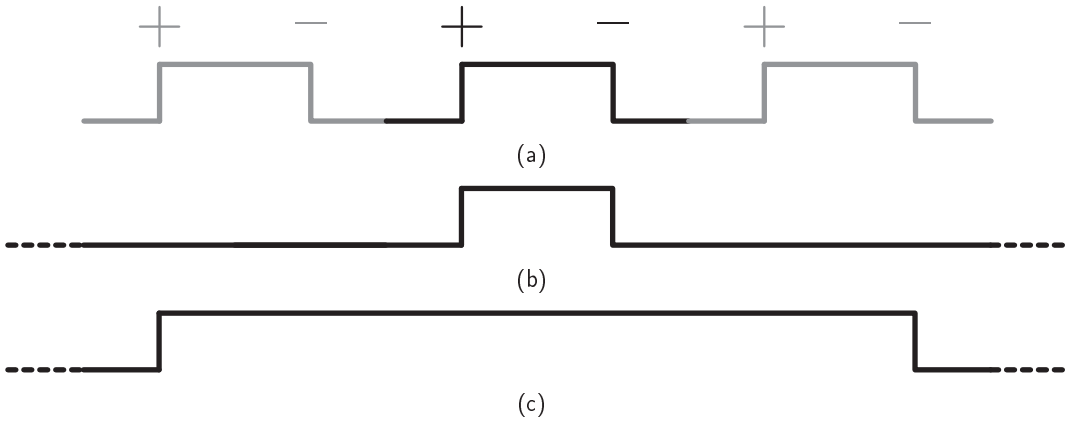


FIGURE 9: (a) Représentation périodique des décrochements. En noir est représentée la paire de décrochements présente dans la cellule de la simulation et en gris sont représentées les images périodiques. Les symboles $+$ et $-$ repèrent les décrochements de même signe par rapport au sens de la ligne (voir Fig. 10). Ce système correspond à l'énergie de formation calculée directement en DFT, $E^f_{DFT}(\Delta x)$. (b) Paire de décrochements isolée. Cela correspond à l'énergie de formation $E^f_{\Delta x}$. (c) Décrochements infiniment séparés. Cela correspond à l'énergie de formation E^f_{kp}.

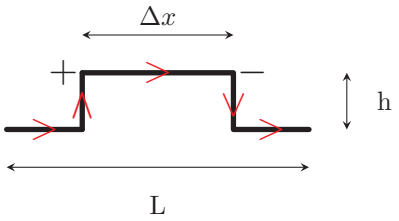


FIGURE 10: Modèle du double décrochement utilisé pour les corrections élastiques. L est la taille de boîte, Δx la distance séparant les deux décrochements et h est la hauteur du double décrochement, c'est-à-dire la distance entre deux vallées de Peierls voisines dans le plan (111), soit $h = \sqrt{2/3}a_0$. Le sens de la ligne est représenté en rouge, et le symbole $+$ (resp. $-$) correspond au décrochement dont l'orientation est choisie positive (resp. négative).

vecteur de Burgers :

$$\alpha(\theta) = \frac{1}{2}\left[E(\theta) + E''(\theta)\right]. \tag{2}$$

Il est possible de déterminer analytiquement en théorie élastique isotrope ce facteur pré-exponentiel $E(\theta)$:

$$E(\theta) = \frac{\mu b^2}{4\pi}\frac{1-\nu\cos^2(\theta)}{1-\nu}, \tag{3}$$

Dans le cas général d'une anisotropie élastique quelconque, le paramètre α s'évalue numériquement grâce au logiciel développé par Emmanuel Clouet, *Babel*. Pour une dislocation vis $1/2\langle 111\rangle$ dans un cristal cubique, pour les constantes élastiques $C_{11} = 299$, $C_{12} = 153$ et $C_{44} = 103$ GPa, alors on obtient $\alpha(0)/b^2$ = 8,48 GPa.

Il est possible d'écrire la somme des interactions entre décrochements, notée W_{int}^{tot}, de la manière suivante :

$$\begin{aligned} W_{\text{int}}^{tot} =& \frac{1}{2}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} W_{\text{int}}(\Delta x + nL) - \frac{1}{2}\sum_{n=-\infty\ n\neq 0}^{+\infty} W_{\text{int}}(nL) + \frac{1}{2}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} W_{\text{int}}(-\Delta x + nL) \\ & - \frac{1}{2}\sum_{n=-\infty\ n\neq 0}^{+\infty} W_{\text{int}}(nL) \end{aligned} \tag{4}$$

Le terme de droite de l'équation (4) se décompose de gauche à droite comme (i) la somme des interactions du décrochement $+$ de la cellule de simulation avec tous les décrochements $-$ (celui contenu dans la cellule de simulation et ses images périodiques), (ii) la somme des interactions du décrochement $+$ de la cellule de simulation avec tous les autres décrochements $+$, (iii) la somme des interactions du décrochement $-$ de la cellule de simulation avec tous les décrochements $+$, et (iv) la somme des interactions du décrochement $-$ de la cellule de simulation avec tous les autres décrochements $-$. En regroupant les termes on obtient

$$W_{\text{int}}^{tot} = W_{int}^{images} + W_{int}^{boîte} \tag{5}$$

avec W_{int}^{images} la somme des interactions du double décrochement avec ses images périodiques, et $W_{int}^{boîte}$ les interactions entre les décrochements au sein de la boîte de simulation. Ainsi :

$$\begin{aligned} W_{int}^{images} =& \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{+\infty}\{W_{\text{int}}(\Delta x + nL) + W_{\text{int}}(\Delta x - nL)\} - \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{+\infty} 4W_{\text{int}}(nL) \\ & + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{+\infty}\{W_{\text{int}}(-\Delta x + nL) + W_{\text{int}}(-\Delta x - nL)\} \end{aligned} \tag{6}$$

$$W_{int}^{boîte} = W_{int}(\Delta x) \tag{7}$$

En posant $\lambda = -\alpha(\theta)h^2$ et en replaçant dans (6) et (7) la valeur de W_{int}, W_{int}^{images} devient :

$$W_{int}^{images} = \lambda\sum_{n=1}^{+\infty}\{\frac{1}{\mid \Delta x + nL \mid} + \frac{1}{\mid -\Delta x + nL \mid} - \frac{2}{nL}\} \tag{8}$$

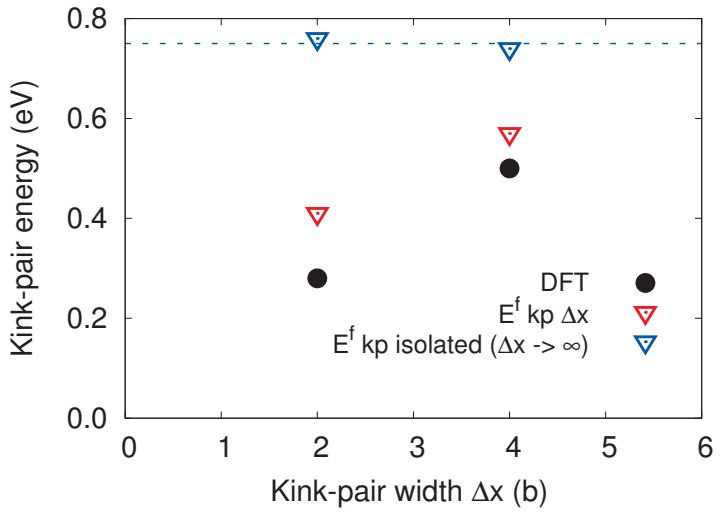


FIGURE 11: Énergies de formation avant et après corrections élastiques en fonction de la distance inter-décrochements Δx, en unité de b. Les points noirs correspondent aux énergies de formation calculées en DFT, $E^f_{DFT}(\Delta x)$ (Fig. 9(a)), et les triangles rouges aux énergies pour lesquelles les interactions avec les images périodiques sont corrigées, $E^f_{\Delta x}$ (Fig. 9(b)). Les triangles bleus représentent les énergies de formation de deux décrochements isolés, E^f_{kp} (Fig. 9(c)). La valeur E^f_{kp} obtenue est indépendante de la taille de boîte, et vaut 0,75 eV (valeur moyenne représentée en traits pointillés bleus).

Pour $\Delta x = L/2$, cette série converge et les interactions élastiques sont :

$$W^{images}_{int} = \frac{2\lambda}{L}(ln(4) - 1) \text{ et } W^{boîte}_{int} = \frac{2\lambda}{L} \tag{9}$$

Il est ainsi possible de calculer les énergies de formation des doubles décrochements pour une distance Δx donnée (Fig 9(b)) en ne corrigeant que les interactions avec les images périodiques :

$$E^f_{\Delta x} = E^f_{DFT}(\Delta x) - W^{images}_{int} \tag{10}$$

Il est également possible de définir l'énergie de formation de la paire de décrochements isolés, E^f_{kp}, en corrigeant les interactions avec les images périodiques ainsi qu'entre les décrochements à l'intérieur de la boîte de simulation :

$$E^f_{kp} = E^f_{DFT} - W^{images}_{int} - W^{boîte}_{int} \tag{11}$$

E^f_{DFT}, $E^f_{\Delta x}$ et E^f_{kp} sont tracées sur la Figure 11 pour $\Delta x = 2b$ et $4b$. L'énergie de formation du double décrochement $4b$ est moins corrigée élastiquement que celle du double décrochement $2b$: plus les décrochements sont éloignés, moins les corrections élastiques sont importantes (W_{int} varie en $1/\Delta x$). Les valeurs de E^f_{kp} obtenues pour les deux tailles de boîte sont remarquablement proches, ce qui suggère que les corrections élastiques marchent très bien, y compris pour de très petites tailles de boîte. Leur valeur moyenne, tracée en pointillée sur la Figure 11, vaut E^f_{kp} = 0,75 eV. On notera que cette approche permet de calculer l'énergie de formation d'une paire de décrochements, mais pas des décrochements séparément.

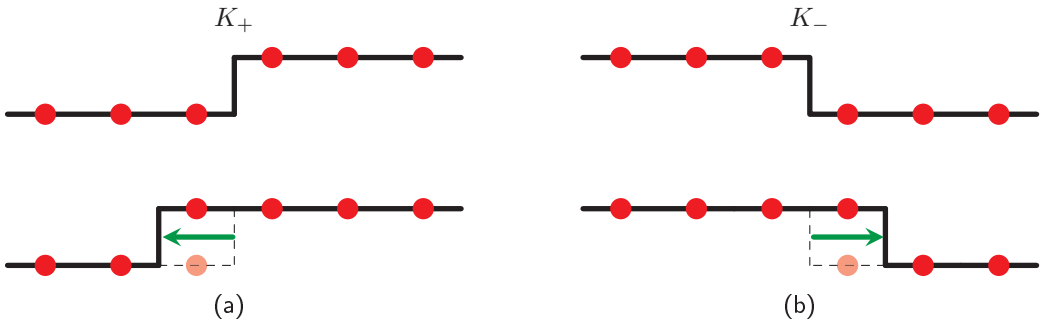


FIGURE 12: Migration des décrochements de type (a) K_+ et (b) K_-. Les lignes de dislocation sont représentées en noir et les atomes de carbone en rouge. Chaque figure du haut représente l'état initial du décrochement et chaque figure du bas schématise la migration du décrochement avec le décalage du décrochement suivant la flèche verte. La position finale de la dislocation est tracée en traits pleins. Une portion de $1b$ de la dislocation, représentée en traits pointillés, est décalée à la vallée de Peierls suivante et un atome de carbone, dont la position initiale est représentée par un point rouge transparent, est également déplacé en même temps que la dislocation.

2.2 Énergie de migration

L'énergie de migration U_{kp}^m de chaque décrochement est calculée avec la méthode NEB pour des cellules de 585 et 495 atomes contenant un simple décrochement sur chaque dislocation du dipôle, respectivement de type K_+ ou K_- (voir la partie *Méthodes* pour la description de ces cellules). Lorsque cela est possible, le décrochement sur chaque dislocation du dipôle est déplacé. Cependant, lors de la relaxation de la barrière de migration du décrochement K_-, nous avons observé sans pouvoir l'expliquer que les deux décrochements ne migrent pas en même temps. Dans ce cas, un seul décrochement est déplacé.

La migration des décrochements K_+ et K_- est schématisée sur la Figure 12 par des flèches vertes. Dans les deux cas, une portion de $1b$ de la dislocation, représentée en traits pointillés, est décalée d'une vallée de Peierls afin de déplacer le décrochement d'une distance de $1b$ le long de [111]. La position finale est représentée en traits pleins sur le bas des Figures 12(a) et 12(b). En plus de la migration du cœur de dislocation, un atome de carbone est déplacé pour suivre la dislocation.

Les barrières obtenues (Fig. 13) montrent une asymétrie entre les deux mécanismes de migration : la migration du décrochement K_+ est plus facile que celle du décrochement K_- avec respectivement des barrières de 0,58 eV et 1,52 eV. Cette asymétrie est probablement due à la différence de structure locale des décrochements, et en particulier à la distance entre atomes de carbone, qui varie au cours de la migration. Dans le cas du décrochement K_- les atomes de carbone sont plus proches au point col (2,6 Å) que lors de la migration du décrochement K_+ (3 Å). Or ces derniers se repoussent à courte distance, ce qui peut donc défavoriser la migration du décrochement K_- par rapport au décrochement K_+. La position octaédrique du carbone dans le décrochement K_- peut également défavoriser la migration en augmentant notamment la distance à parcourir pour le carbone. Ces deux points suggèrent que le carbone contrôle ici aussi la mobilité de la dislocation.

Ces barrières contrastent avec le cas du fer pur où les décrochements migrent avec une barrière d'énergie négligeable [67]. Le cas du fer en présence de carbone se rapproche donc du cas des semi-conducteurs comme le silicium où la vallée de Peierls secondaire, c'est-à-dire, la barrière de migration des décrochements le long de la ligne n'est pas négligeable et peut contrôler la mobilité globale de la dislocation [70].

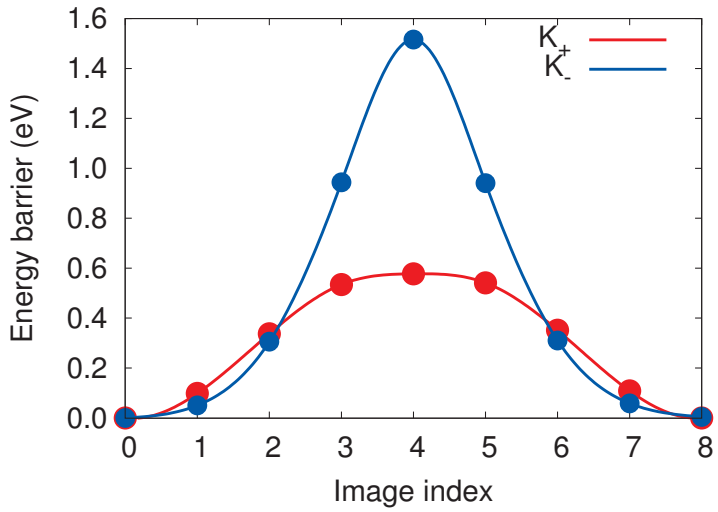


FIGURE 13: Barrières de migration des décrochements K_+ (en rouge) et K_- (en bleu) en DFT. Les barrières obtenues U^m_{kp} sont respectivement d'environ 0,58 eV et 1,52 eV.

2.3 Énergie d'activation

A partir des données obtenues jusqu'ici, il est possible de commencer à esquisser le profil énergétique associé à la formation et migration d'une paire de décrochements sur une dislocation saturée de carbone (Fig. 14). La courbe verte représente l'énergie de formation des doubles décrochements qui varie en $1/\Delta x$ d'après l'Eq. 1 de la partie 2.1. Les valeurs de $E^f_{\Delta x}$ correspondent aux fonds de vallées de migration pour une distance Δx entre décrochements et E^f_{2b} et E^f_{4b} sont représentées par des points rouges. L'asymptote de cette courbe est 0,75 eV, la valeur de l'énergie de formation de deux décrochements isolés E^f_{kp}. La courbe de la migration sur $1b$ d'un décrochement ajoutée à la courbe verte donne la courbe bleue, en supposant que la migration n'est pas affectée par la distance entre décrochements. Seule la barrière de migration du décrochement K_+ (0,58 eV) est utilisée car le décrochement K_- est beaucoup moins mobile. La barrière d'activation est donc la somme de l'asymptote de la courbe verte et de la barrière de migration secondaire de 0,58 eV, soit une énergie d'activation totale de 1,33 eV, proche des valeurs expérimentales des énergies d'activation en fin de régime DSA, entre 1,3 et 1,7 eV [21, 24].

Le profil d'énergie obtenu est similaire à celui observé dans les semi-conducteurs [70] et permet de décrire la mobilité des dislocations dans le régime DSA. La première barrière qui correspond à la nucléation du double décrochement de taille $\Delta x = 2b$ est notée en pointillée car nous n'avons pas pu la calculer précisément par manque de temps et à cause de l'arrêt de la machine Marenostrum. La mobilité sera contrôlée par la nucléation ou la migration des décrochements en fonction de la hauteur de cette barrière de nucléation.

Comme illustré sur la Figure 14, l'effet d'une contrainte appliquée va décaler ce potentiel en soustrayant à la courbe le terme $hb\tau\Delta x$, et ainsi abaisser l'énergie d'activation.

Ce résultat doit cependant être nuancé. En effet, nous avons considéré ici le cas d'une dislocation complètement saturée. Or les modèles thermodynamiques présentés dans le Chapitre 3 montrent que dans le régime du DSA, la concentration moyenne en atomes de carbone le long de la ligne est proche de $1/2$ et la présence de carbone en site $O^{(4)}$ étend la gamme de température concernée, même si autour de 300°C la concentration sur les sites $O^{(4)}$ est proche de zéro. Il serait donc plus réaliste de considérer la nucléation et la migration des paires de

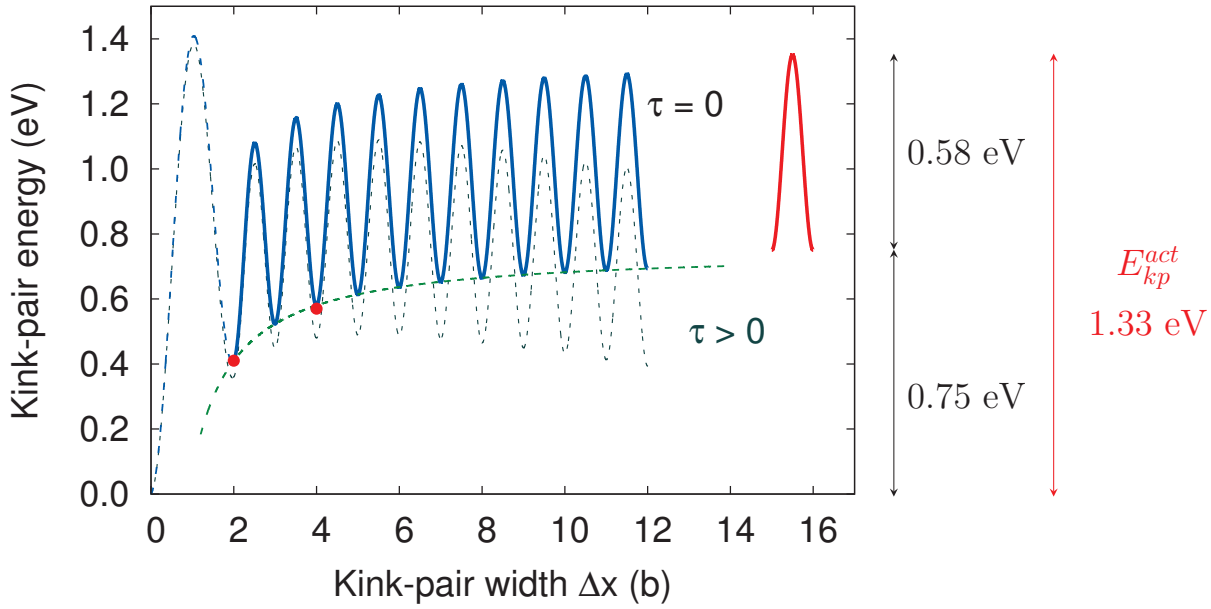


FIGURE 14: Modèle de migration des décrochements dans les semi-conducteurs adapté au cas de la dislocation décorée de carbone dans le fer avec nos valeurs calculées en DFT. En couleur est représenté le cas d'une contrainte nulle ($\tau = 0$), et en gris pointillé est représenté le cas d'une contrainte positive ($\tau > 0$). En vert pointillé est représentée la courbe de type $1/\Delta x$ des interactions entre décrochements. Les deux points rouges repérés sur cette courbe correspondent aux valeurs d'énergie E_{2b}^f et E_{4b}^f. Cette courbe tend vers E_{kp}^f = 0,75 eV. La courbe bleue en trait plein est la somme de la courbe de migration des décrochements qui vient s'ajouter à la courbe verte. Il est supposé dans ce cas que la valeur de la barrière de migration U_{kp}^m = 0,58 eV est non affectée par la taille de boîte. La valeur d'énergie d'activation de 1,33 eV est représentée en rouge pour un Δx à l'infini. La barrière de nucléation du décrochement, qui peut être coûteuse en énergie, est représentée en bleu pointillé.

décrochements sur des dislocations restructurées avec seulement un site prismatique sur deux occupé par un atome de carbone. Ces calculs sont une perspective importante de notre travail.

Conclusions du Chapitre 4

- Le carbone affecte fortement la migration de la dislocation avec une barrière de Peierls pour une dislocation saturée d'atomes de carbone en sites prismatiques de 0,83 eV/b. Ramenée à la valeur par atome de carbone, cette barrière est semblable à la barrière de migration du carbone en volume.
- La dislocation droite saturée de carbone ne migre pas sous des contraintes d'au moins 10 GPa.

- Les décrochements en présence de carbone sont très abrupts avec un étalement de $1b$. Les structures des décrochements K_+ et K_- sont différentes, avec notamment un carbone placé en site octaédrique sur le décrochement K_-.
- Les interactions entre décrochements sont d'origine élastique et peuvent être corrigées efficacement. L'énergie de formation d'une paire de décrochement isolés a ainsi pu être obtenue à partir de calculs DFT et vaut 0,75 eV.
- Les migrations des simples décrochements sont asymétriques avec une barrière de migration de 0,58 eV pour un décrochement de type K_+ et de 1,52 eV pour un décrochement de type K_-.

- L'énergie d'activation, calculée d'après le modèle de migration des dislocations dans les semi-conducteurs, est de 1,33 eV, en accord avec les valeurs expérimentales en fin de DSA. Ce résultat suppose que la hauteur de la barrière de nucléation, qui n'a pas été calculée, n'excède pas cette valeur.

- Le carbone est l'élément qui contrôle la migration de la dislocation.

Conclusions et Perspectives

Nous avons mis en évidence dans ce travail, à l'aide de calculs DFT, une reconstruction du cœur des dislocations vis $1/2\langle 111\rangle$ en présence de solutés de bore, carbone, azote et oxygène dans le fer, mais aussi en présence de carbone dans les métaux du groupe 6, Mo et W. De manière inattendue, la configuration de cœur difficile de la dislocation, instable dans les métaux purs [11], est stabilisée par la présence des solutés. Les atomes de métal forment des prismes trigonaux réguliers et les atomes de soluté sont placés au centre de ces prismes (Fig. 1). Pour ces systèmes, les énergies d'interaction dislocation-soluté sont très attractives, avec par exemple des énergies variant dans Fe(C) entre $-0,58$ eV et $-0,78$ eV par atome de carbone, en fonction de la distance carbone-carbone le long de la ligne. L'énergie de distorsion du réseau, reliée en particulier à la forte relaxation des premiers voisins du site octaédrique en volume, pilote les énergies d'interaction dislocation-soluté pour ces systèmes.

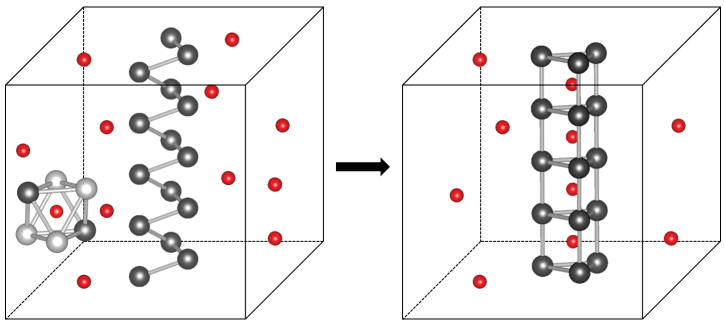


FIGURE 1: Représentation schématique de la reconstruction de cœur de la dislocation vis dans le fer (en gris), induite par la ségrégation d'atomes de carbone (en rouge). A gauche : cœur de dislocation en configuration facile avec des interstitiels de carbone en solution solide ; un site octaédrique est mis en évidence autour d'un atome de carbone, avec ses deux premiers voisins (en gris foncé) et ses quatre seconds voisins (en gris clair). A droite : cœur de dislocation reconstruit en configuration difficile, avec les atomes de carbone placés au centre des prismes trigonaux réguliers formés par les atomes de métal.

Une tendance de groupe a été mise en évidence en comparant les comportements des métaux des groupes 5 et 6 : les métaux du groupe 5 en présence de carbone favorisent une configuration octaédrique pour le carbone proche du cœur de la dislocation, en position cinquième voisin, plutôt que la configuration prismatique dans le cœur de la dislocation. Les interactions dislocation-carbone ne sont alors pas bien représentées par la seule considération de la distorsion du réseau, ce qui suggère que des effets chimiques complexes sont à prendre en compte. Cette tendance de groupe est en accord avec la structure des carbures stœchiométriques observés dans les métaux de ces deux groupes.

Une perspective de ce travail est de considérer d'autres solutés dans le fer, comme par exemple les solutés substitutionnels de chrome, élément d'alliage important dans les aciers de cuve. Il serait également intéressant, en plus des interactions chrome-dislocation, de prendre

en compte les interactions carbone-chrome. En effet, les atomes de chrome peuvent piéger le carbone, et ainsi limiter leur ségrégation vers les cœurs des dislocations, empêchant ainsi aux dislocations d'être ancrées dans leur direction vis [5]. Il peut également être envisagé d'étendre l'étude dans les groupes 5 et 6 aux solutés de bore, azote et oxygène, de manière similaire à ce qui a été fait dans ce travail dans le fer.

Nous avons par ailleurs analysé les conséquences des fortes énergies d'interaction attractives pour le système Fe(C) à travers (i) la ségrégation des atomes de carbone le long de la ligne et (ii) la mobilité de la dislocation décorée de carbone.

La ségrégation des atomes de carbone le long de la ligne a été étudiée grâce à deux modèles énergétiques issus des calculs DFT. Dans un premier temps, la ségrégation uniquement le long de la ligne de dislocation a été considérée, en utilisant les valeurs DFT des énergies d'interaction dislocation-carbone et carbone-carbone le long de la ligne de dislocation. La résolution d'équations en champ moyen et des simulations Monte Carlo, qui donnent des résultats similaires, ont mis en évidence la saturation possible du cœur de la dislocation en carbone jusqu'à la température ambiante, y compris pour de très faibles concentrations en volume. Dans la gamme de température du DSA, la dislocation sera partiellement décorée de carbone, avec une concentration c_p le long de la ligne proche de 1/2 (un site prismatique sur deux occupé).

Les calculs DFT ont montré que, lorsque la dislocation est reconstruite en configuration difficile avec un site prismatique sur deux occupé par du carbone, les sites octaédriques quatrièmes voisins sont attractifs. D'un point de vue énergétique il est ainsi équivalent de compléter le site prismatique vide ou de placer un atome en site $O^{(4)}$, avec cependant une entropie configurationnelle plus importante (il y a six sites $O^{(4)}$ pour un site P). Nous avons donc complété le premier modèle énergétique de ségrégation du carbone, en tenant compte des sites $O^{(4)}$. Les modélisations en champ moyen et Monte Carlo ont confirmé que pour la gamme de température du DSA la dislocation ne sera pas saturée en carbone le long de la configuration prismatique, mais elle sera à moitié décorée et moins d'un quart des sites octaédriques $O^{(4)}$ sera occupé autour de la dislocation.

Enfin, nous avons montré que la mobilité de la dislocation est fortement affectée par la présence de carbone. Dans une première approximation, la mobilité de la dislocation complètement saturée a été étudiée, et la barrière de Peierls obtenue pour cette configuration est vingt fois supérieure à celle dans le fer pur, avec 0,83/b eV contre 0,04/b eV.

Suite aux observations de Caillard et à nos calculs DFT, nous proposons alors le scénario suivant pour la mobilité de la dislocation : (i) à basse température, les atomes de carbone sont immobiles et la dislocation peut glisser dans le métal, d'abord aux très basses températures de manière saccadée (« jerky motion ») [3], puis via un mécanisme de Peierls jusqu'à température ambiante (Fig. 2(a)). Au delà, la migration de la dislocation devient athermique et les dislocations glissent librement dans le métal ; (ii) les atomes de carbone deviennent mobiles lorsque la température augmente, ils peuvent venir décorer les dislocations vis, et les ancrer dans leur direction vis (Fig. 2(b)). La migration du carbone en volume étant autour de 0,85 eV, cela correspond à l'énergie d'activation mesurée en début de régime DSA [21, 24] ; (iii) en fin de régime DSA, les dislocations migrent via un mécanisme de Peierls à haute température, avec les atomes de carbone le long de leur ligne. L'énergie d'activation a été calculée en DFT dans ce travail, en ajoutant l'énergie de formation du double décrochement (0,75 eV) et de migration des décrochements (0,58 eV). La valeur obtenue de 1,33 eV est proche des valeurs expérimentales (Fig. 2(c)).

Nos modélisations en champ moyen et Monte Carlo ont cependant montré que dans la gamme de température du DSA la dislocation sera partiellement décorée de carbone, avec un site sur deux occupé par du carbone. Il serait donc plus réaliste, pour le modèle de migration de la dislocation, de considérer une dislocation avec une distance carbone-carbone de $2b$ le long

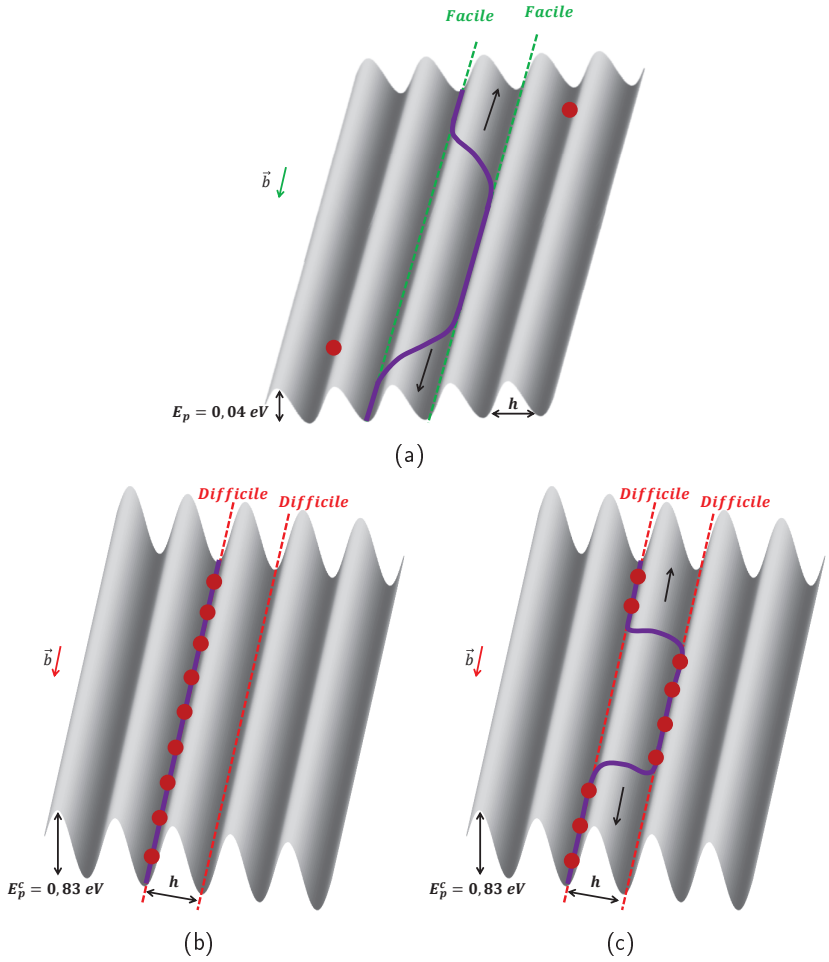


FIGURE 2: Schématisation des différentes étapes du mécanisme proposé pour la migration des dislocations vis dans le fer en présence d'atomes de carbone. (a) A basse température, les atomes de carbone sont immobiles et la dislocation peut glisser lentement dans le métal, d'abord aux très basses températures de manière saccadée, puis via un mécanisme de Peierls jusqu'à température ambiante. Au delà, la migration de la dislocation devient athermique et les dislocations glissent librement dans le métal. (b) Les atomes de carbone deviennent mobiles lorsque la température augmente. Ils peuvent venir décorer les dislocations vis, et les ancrent dans leur direction vis. (c) Les dislocations migrent via un mécanisme de Peierls à haute température, avec les atomes de carbone le long de leur ligne.

de la ligne. Une perspective de ce travail serait donc d'utiliser le même modèle que celui utilisé dans le Chapitre 4 afin de calculer l'énergie d'activation du mécanisme de Peierls dans le fer en présence de carbone, mais pour une distance C-C de $2b$ le long de la ligne.

Nous avons donc montré dans cette thèse l'existence théorique d'une structure prismatique au cœur des dislocations, et nous en avons étudié les conséquences dans le cas du système Fe(C). Il serait maintenant nécessaire de confirmer expérimentalement l'existence de cette structure. La microscopie haute résolution (comme dans la Ref. [37]) pourrait être utilisée pour observer la ségrégation de carbone dans les cœurs des dislocations en présence de carbone. Pour éviter les problèmes de magnétisme lié au fer, l'étude expérimentale pourrait aussi se faire dans le tungstène par exemple, dont le comportement est similaire à celui observé dans le fer. Un autre

moyen qui permet d'observer les environnements locaux des atomes est la spectroscopie EELS (« Electron Energy Loss Spectroscopy »). Nous avons en effet montré dans ce travail que les environnements locaux de la cémentite et du cœur prismatique sont similaires. Les spectres EELS pourraient ainsi être comparés afin de reconnaître une structure prismatique dans le cœur d'une dislocation vis dans le fer.

Annexe 1

Étude en potentiel empirique du cœur de la dislocation vis en présence de carbone dans le fer CC

Dans cette annexe sont présentés les résultats obtenus à l'aide de potentiels empiriques sur la stabilité de la structure prismatique ainsi que sur la formation des doubles décrochements en présence d'atomes de carbone. Ces derniers permettent d'utiliser des boîtes de simulation avec un nombre d'atomes plus important qu'en calculs *ab initio*, qui peuvent être utiles en particulier dans l'étude de la mobilité de la dislocation.

Cette étude a été menée à l'aide des potentiels empiriques fer-carbone de Becquart *et al.* [90, 120] (type EAM - « Embedded Atom Method » [121]) et Liyanage *et al.* [122] (type MEAM - « Modified Embedded Atom Method » [123]), avec le code LAMMPS. Les calculs sont effectués comme en DFT avec des conditions tri-périodiques et les cellules avec dipôle de dislocations contiennent 1215 atomes fer par couche d'épaisseur b le long de [111]. Les cellules cubiques utilisées dans le calcul des énergies d'interaction carbone-dislocation contiennent 250 atomes de fer. Le critère de minimisation sur les forces est de 10^{-6} eV/Å.

Les objectifs sont ici de (i) tester la stabilité du cœur prisme et (ii) calculer l'énergie de formation du double-décrochement avec les deux potentiels présentés ci-dessus.

1 Potentiel de Becquart *et al.*

Avec le potentiel EAM de Becquart *et al.*, basé sur le potentiel de Ackland-Mendelev [68] pour le fer, le cœur prismatique de la dislocation vis $1/2\langle 111\rangle$ est stable localement pour des distances C-C le long de la ligne de $1b$ et $2b$ lorsque le carbone est directement inséré en configuration P. La relaxation de la structure conduit à une configuration où la dislocation reste centrée sur sa configuration difficile, mais le prisme est distordu (voir Fig. 1(a) pour la structure de cœur obtenue dans le cas C-C = $1b$). L'énergie d'interaction dislocation-carbone est attractive, entre -0,11 eV et -0,37 eV pour respectivement une distance C-C de $1b$ et $2b$ le long de la ligne. Dans le cas d'une distance carbone-carbone de $2b$, l'utilisation de différents algorithmes de minimisation ne conduit pas exactement à la même configuration finale. La configuration de plus basse énergie est conservée, pour laquelle le carbone est décentré, de manière semblable à la structure obtenue sur $1b$ présentée sur la Figure 1(a).

Les interactions entre atomes de carbone le long de la ligne de dislocation sont donc répulsives. En volume, pour une distance de C-C $1b$, l'interaction entre atomes de carbone est

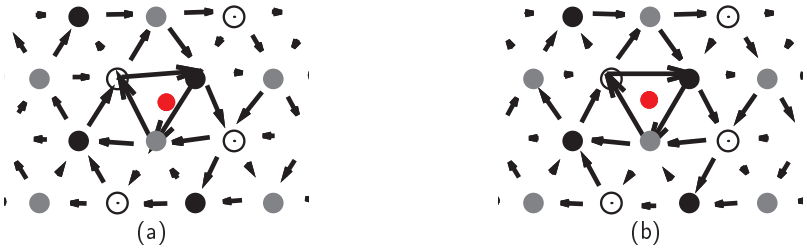


FIGURE 1: Structure de cœurs obtenues suite à la relaxation du cœur de la dislocation en configuration prismatique pour une distance C-C de $1b$ le long de la ligne avec (a) le potentiel de Becquart *et al.* et (b) le potentiel de Liyanage *et al.*.

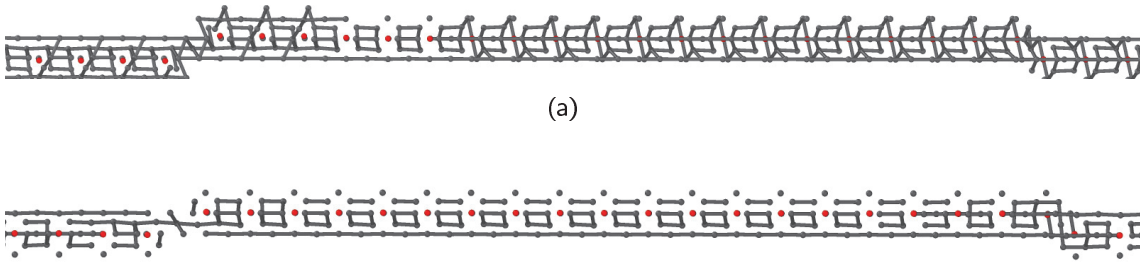
également répulsive (+0,16 eV) et quasiment nulle pour une distance de $2b$ (-0,04 eV). Dans l'hypothèse où les atomes de carbone n'interagissent plus pour une distance de $2b$ le long de [111], l'énergie d'interaction C-C le long de la ligne, notée V_{CC} peut être évaluée comme en DFT (voir Chapitre 1), sachant que la différence d'énergie entre le cœur facile et difficile avec ce potentiel est de 172 meV/b. Ainsi $V_{CC} = +0,44$ eV, soit une valeur deux fois plus importante qu'en DFT (+0,22 eV).

L'énergie de formation du double décrochement a été calculée pour une distance C-C de $2b$ le long de la ligne. Cette distance a été choisie afin d'avoir l'énergie d'interaction dislocation-carbone la plus forte possible, et la plus proche possible de l'énergie obtenue en DFT. L'énergie de formation calculée est très négative, par exemple -1,80 eV pour un décrochement de $40b$ dans une boîte de taille $80b$ le long de [111]. Cela signifie que la dislocation est plus stable lorsqu'elle forme un décrochement que lorsqu'elle est rectiligne. La relaxation des décrochements avec ce potentiel est donc fortement perturbée et la structure obtenue n'a pas de sens physique. Cela peut être relié à l'incapacité de ce potentiel empirique à reproduire la faible énergie du cœur difficile mis en évidence en DFT dans Fe pur [11] et à la faible interaction carbone-dislocation par rapport au calcul DFT (-0,8 eV pour une distance de $2b$). Nous pouvons tout de même noter qu'avec ce potentiel les deux types de décrochements sont abrupts (Fig 2(a)), contrairement au cas de la dislocation sans C où l'étalement est d'environ $20b$ sur chaque décrochement [67].

2 Potentiel de Liyanage *et al.*

Le potentiel MEAM de Liyanage *et al.*, ajusté sur la cémentite et en partant de deux potentiels existants pour le fer [124] et le carbone [125], permet de stabiliser la configuration prismatique avec de fortes énergies d'interaction attractives entre la dislocation et le carbone : -0,95 eV et -1,48 eV pour respectivement une distance C-C de $1b$ et $2b$ le long de la ligne. La dislocation est, comme en DFT, centrée sur la configuration difficile et le carbone est au centre du prisme (Fig. 1(b)).

Les interactions carbone-carbone sont donc répulsives le long de la ligne de la dislocation, comme en DFT. En volume les interactions sont faiblement répulsives pour une distance de $1b$ entre les atomes de carbone (+0,04 eV). Les interactions deviennent attractives pour une distance de $2b$ et sont en valeur absolue plus importantes qu'à $1b$ (-0,08 eV). Ces valeurs sont en désaccord avec les valeurs DFT, mais les interactions restent faibles. En première hypothèse, nous considérons ici que les interactions le long de la ligne se limitent aux interactions entre atomes de carbone premiers voisins. La différence d'énergie entre la configuration facile et difficile du cœur de la dislocation sans carbone est de 130 meV, les interactions C-C le long de la ligne sont donc évaluées, de la même manière que dans le Chapitre 1, et $V_{CC} = +0,66$ eV.



(a)

(b)

FIGURE 2: Structure des décrochements obtenus avec (a) le potentiel de Becquart *et al.* et (b) le potentiel de Liyanage *et al.*. La distance inter décrochement est de $40b$ et la longueur de la boîte (qui n'est pas représentée entièrement ici) est de $80b$. Pour simplifier la visualisation, seuls les atomes de fer n'étant pas dans une structure cubique centrée sont représentés.

C'est trois fois plus répulsif qu'en DFT.

L'énergie de formation du double décrochement en présence de carbone avec une distance C-C de $2b$ est de +0,62 eV pour un décrochement de $40b$ dans une boîte de $80b$. La structure obtenue avec ce potentiel montre, comme avec le potentiel de Becquart, que l'étalement des décrochements est très faible (Fig 2(b)). La valeur n'a cependant pas pu être comparée à la valeur dans le fer pur obtenue avec ce potentiel. En effet, avec ce potentiel, la barrière de Peierls est en double bosse (au lieu d'une simple bosse en DFT [10,11]) avec la configuration dissociée [11] à mi-chemin d'énergie plus faible (0,02 eV) que la configuration facile, signifiant que ce cœur est la structure la plus stable de la dislocation sans carbone. Ainsi, après relaxation, du double décrochement dans le Fe pur, toute la ligne de la dislocation tombe dans la configuration dissociée, même si la configuration facile rectiligne est stable.

L'énergie de formation obtenue en présence de carbone est comparable à la valeur obtenue en DFT pour une distance C-C de $1b$ (0,75 eV), cependant les énergies de migration du carbone sont très loin des valeurs DFT. En effet, la barrière de migration du carbone d'un site octaédrique à un site octaédrique voisin avec ce potentiel est de +0,20 eV, soit quatre fois moins qu'en DFT et en désaccord avec les valeurs expérimentales [126]. Le choix a donc été fait de ne pas pousser l'étude plus loin pour l'étude de la migration des décrochements.

En conclusion, les potentiels empiriques testés permettent de calculer des énergies d'interaction dislocation-carbone en configuration prismatique, et les énergies obtenues sont attractives, comme en DFT. Les interactions carbone-carbone sont répulsives le long de la ligne avec les deux potentiels utilisés, mais elle sont cependant plus importantes que la valeur obtenue en DFT. L'étude de la mobilité des dislocations en configuration prismatique n'a cependant pas été plus poussée, car avec le potentiel de Becquart *et al.* l'énergie de formation des doubles décrochements obtenue est négative, et avec le potentiel de Liyanage *et al.* la migration du carbone est mal reproduite.

Bibliographie

[1] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, and A. Menand. Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line defects. Science, 286 :2317, 1999.

[2] E. Kuramoto, Y. Aono, and K. Kitajima. Thermally activated slip deformation of high purity iron single crystals between 4.2 K and 300 K. Scripta Metall., 13 :1039, 1979.

[3] D. Caillard. An in situ study of hardening and softening of iron by carbon interstitials. Acta Mater., 59 :4974, 2011.

[4] D. Caillard and J. Bonneville. Dynamic strain aging caused by a new Peierls mechanism at high-temperature in iron. Scripta Mater., 95 :15, 2015.

[5] D. Caillard. Dynamic strain ageing in iron alloys : The shielding effect of carbon. Acta Mater., 112 :273, 2016.

[6] Clouet E., S. Garruchet, H. Nguyen, M. Perez, and C. S. Becquart. Dislocation interaction with C in α-Fe : A comparison between atomic simulations and elasticity theory . Acta Mater., 56 :3450, 2008.

[7] R. G. A. Veiga, M. Perez, C. S. Becquart, E. Clouet, and C. Domain. Comparison of atomistic and elasticity approaches for carbon diffusion near line defects in α-iron. Acta Mater., 59 :6963, 2011.

[8] R. G. A. Veiga, M. Perez, C. S. Becquart, and C. Domain. Atomistic modeling of carbon cottrell atmospheres in bcc iron. Journ. of Phys. Codens. Mat., 25 :025401, 2013.

[9] R. G. A. Veiga, H. Goldenstein, M. Perez, and C. S. Becquart. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe-C alloys. Scripta Mater., 108 :19, 2015.

[10] L. Ventelon and F. Willaime. Core structure and Peierls potential of screw dislocations in α-Fe from first principles : cluster versus dipole approaches. J. Computer-Aided Mater. Des., 14 :85, 2007.

[11] L. Dezerald, L. Ventelon, E. Clouet, C. Denoual, D. Rodney, and F. Willaime. Ab initio modeling of the two-dimensional energy landscape of screw dislocations in bcc transition metals. Phys. Rev. B, 89 :024104, 2014.

[12] L. Ventelon, B. Lüthi, E. Clouet, L. Proville, B. Legrand, D. Rodney, and F. Willaime. Dislocation core reconstruction induced by carbon segregation in bcc iron. Phys. Rev. B, 91 :220102(R), 2015.

[13] B. Lüthi, L. Ventelon, D. Rodney, and F. Willaime. Attractive interaction between interstitial solutes and screw dislocations in bcc iron from first principles. submitted.

[14] B. Lüthi, L. Ventelon, C. Elsässer, D. Rodney, and F. Willaime. Investigation from first principles of the interaction between carbon solutes and screw dislocations in body-centered cubic metals. submitted.

[15] H. J. Goldschmidt. Interstitial Alloys. Butterworths, London, 1967.

[16] H. Okamoto. The C-Fe (carbon-iron) system. Journal of Phase Equilibria, 13 :543, 1992.

[17] Y. Aono, K. Kitajima, and E. Kuramoto. Plastic deformation of Fe-N single crystals in the temperature range between 4.2 and 300K. Scripta Metal., 14 :321, 1980.

[18] Y. Aono, K. Kitajima, and E. Kuramoto. Thermally activated slip deformation of Fe-Ni alloy single-crystals in the temperature range of 4.2-K to 300-K. Scripta Metal., 15 :275, 1981.

[19] W. C. Leslie, R. J. Sober, S. G. Babcock, and S. J. Green. Plastic flow in binary substitutional alloys of bcc iron - effects of strain rate, temperature and alloy content. ASM Trans. Quart., 62 :690, 1969.

[20] K. Kitajima, Y. Aono., H. Abe, and E. Kuramoto. Strength of Metals and Alloys : Proc ICSMA5, volume 2. Pergamon Press, 1980.

[21] M. J. Roberts and W. S. Owen. Unstable flow in martensite and ferrite. Metall. Trans., 1 :3203, 1970.

[22] E. Pink and S. Kumar. Patterns of serrated flow in a low-carbon steel. Mater. Sci. and Eng., A 201 :58, 1995.

[23] E. O. Hall. Yield Point Phenomena in metals and alloys. MacMillan, 1970.

[24] A. S. Keh, Y. Nakada, and W. C. Leslie. Dislocation Dynamics. McGraw Hill, New-York, 1968.

[25] F. Louchet, L. P. Kubin, and D. Vesely. In situ deformation of b.c.c. crystals at low temperatures in a high-voltage electron microscope dislocation mechanisms and strain-rate equation. Philosophical Magazine A, 39 :433, 1979.

[26] D. Hull, J. F. Byron, and F. W. Noble. Orientation dependence of yield in body-centered cubic metals. Canadian Journal of Physics, 45 :1091, February 1967.

[27] H. Saka, K. Noda, and T. Imura. Crystal. Latt. Def., 4 :45, 1973.

[28] D. Caillard. Kinetics of dislocations in pure Fe. Part I. In situ straining experiments at room temperature. Acta Mater., 58 :3493, 2010.

[29] A. H. Cottrell and B. A. Bilby. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. Proc. Phys. Soc. A, 62 :49, 1949.

[30] J. Wilde, A. Cerezo, and G. D. W. Smith. Three-dimensional atomic-scale mapping of a Cottrell atmosphere around a dislocation in iron. Scripta Mater., 43 :39, 2000.

[31] M. K. Miller, E. A. Kenik, K. F. Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, and P. J. Maziasz. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys. Mat. Sci. Eng. A, 353 :140, 2003.

[32] D. H. Sherman, S. M. Cross, S. Kim, F. Grandjean, G. J. Long, and M. K. Miller. Characterization of the carbon and retained austenite distributions in martensitic medium carbon, high silicon steel. Met. Mater. Trans. A, 38A :1698, 2007.

[33] D. Caillard. Kinetics of dislocations in pure Fe. Part II. In situ straining experiments at low temperature. Acta Mater., 58 :3504, 2010.

[34] D. Caillard. A TEM in situ study of alloying effects in iron. I-Solid solution softening caused by low concentrations of Ni, Si and Cr. Acta Mater., 61 :2793, 2013.

[35] D. Caillard. A TEM in situ study of alloying effects in iron. II-Solid solution hardening caused by high concentrations of Si and Cr. Acta Mater., 61 :2808, 2013.

[36] J. P. Hirth and J. Lothe. Theory of Dislocations. Krieger, 1982.

[37] Q. Yu, L. Qi, T. Tsuru, R. Traylor, D. Rugg, J. W. Morris, M. Asta, D. C. Chrzan, and A. M. Minor. Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium. Science, 347 :635, 2015.

[38] G. Tréglia, C. Goyhenex, C. Mottet, C. Legrand, and F. Ducastelle. Electronic Structure of Nanoalloys : A Guide of Useful Concepts and Tools, page 159. Springer, 2012.

[39] V Vitek. Computer simulation of the screw dislocation motion in bcc metals under the effect of the external shear and uniaxial stresses. Proc. R. Soc. Lond., 352 :109, 1976.

[40] A. Seeger and C. Wüthrich. Dislocation relaxation processes in body-centered cubic metals. Il Nuovo Cimento B Series, 33(1) :38, 1976.

[41] S. Ismail-Beigi and T. A. Arias. Ab initio study of screw dislocations in Mo and Ta : A new picture of plasticity in bcc transition metals. Phys. Rev. Lett., 84 :1499, 2000.

[42] C. Woodward and S. I. Rao. Ab-initio simulation of isolated screw dislocations in bcc Mo and Ta. Philos. Mag. A, 81 :1305, 2001.

[43] C. Woodward and S. I. Rao. Flexible ab initio boundary conditions : simulating isolated dislocations in bcc Mo and Ta. Phys. Rev. Lett., 88 :216402, 2002.

[44] S. L. Frederiksen and K. W. Jacobsen. Density functional theory studies of screw dislocation core structures in bcc metals. Philos. Mag., 83(3) :365, 2003.

[45] G. F. Wang, A. Strachan, T. Cagin, and W. A. Goddard. Role of core polarization curvature of screw dislocations in determining the Peierls stress in bcc Ta : A criterion for designing high-performance materials. Phys. Rev. B, 67 :140101, 2003.

[46] L. Romaner, C. Ambrosch-Draxl, and R. Pippan. Effect of rhenium on the dislocation core structure in tungsten. Phys. Rev. Lett., 104 :195503, 2010.

[47] L. Ventelon and F. Willaime. Generalized stacking-faults and screw-dislocation core-structure in bcc iron : A comparison between ab initio calculations and empirical potentials. Philos. Mag., 90 :1063, 2010.

[48] M. Itakura, H. Kaburaki, and M. Yamaguchi. First-principles study on the mobility of screw dislocations in bcc iron. Acta Mater., 60 :3698, 2012.

[49] C. R. Weinberger, G. J. Tucker, and S. M. Foiles. Peierls potential of screw dislocations in bcc transition metals : Predictions from density functional theory. Phys. Rev. B, 87 :054114, 2013.

[50] W. Xu and J. A. Moriarty. Atomistic simulation of ideal shear strength, point defects, and screw dislocations in bcc transition metals : Mo as a prototype. Phys. Rev. B, 54 :6941, 1996.

[51] S. Takeuchi. Core structure of a screw dislocation in the b.c.c. lattice and its relation to slip behaviour of α-iron. Philos. Mag. A, 39 :661, 1979.

[52] L. Dezerald, L. Proville, L. Ventelon, F. Willaime, and D. Rodney. First-principles prediction of kink-pair activation enthalpy on screw dislocations in bcc transition metals : V, Nb, Ta, Mo, W, and Fe. Phys. Rev. B, 91, 2015.

[53] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition-metals. Phil. Mag. A, 50 :45, 1984.

[54] M. I. Mendelev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, and M. Asta. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. Philos. Mag., 83 :3977, 2003.

[55] P. A. Gordon, T. Neeraj, Y. Li, and J. Li. Screw dislocation mobility in bcc metals : the role of the compact core on double-kink nucleation. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 18 :085008, 2010.

[56] Y. Zhao and G. Lu. QM/MM study of dislocation-hydrogen/helium interactions in α-Fe. Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng., 19 :065004, 2011.

[57] L. Ventelon, F. Willaime, E. Clouet, and D. Rodney. Ab initio investigation of the Peierls potential of screw dislocations in bcc Fe and W. Acta Mater., 61 :3973, 2013.

[58] L. Proville, D. Rodney, and M.-C. Marinica. Quantum effect on thermally activated glide of dislocations. Nature Mater., 11(10) :845, 2012.

[59] K. Edagawa, T. Suzuki, and S. Takeuchi. Motion of a screw dislocation in a two-dimensional Peierls potential. Phys. Rev. B, 55(10) :6180, 1997.

[60] K. Edagawa, T. Suzuki, and S. Takeuchi. Plastic anisotropy in bcc transition metals. Mater. sci. and Eng. A, 234 :1103, 1997. 11th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-11), Prague, Czech Republic, 1997.

[61] G. Henkelman, G. Johannesson, and H. Jonsson. Progress on Theoretical Chemistry and Physics. Springer, 2000.

[62] P. Guyot and J. E. Dorn. A critical review Of the Peierls mechanism. Can. J. Phys., 45(2) :983, 1967.

[63] L. Dezerald. Thèse de l'Université de Grenoble. 2014.

[64] A. Seeger and U. Holzwarth. Slip planes and kink properties of screw dislocations in high-purity niobium. Phil. Mag., 86 :3861, 2006.

[65] L. Proville, L. Ventelon, and D. Rodney. Prediction of the kink-pair formation enthalpy on screw dislocations in α-iron by a line tension model parametrized on empirical potentials and first-principles calculations. Phys. Rev. B, 87, 2013.

[66] C. Domain and G. Monnet. Simulation of screw dislocation motion in iron by molecular dynamics simulations. Phys. Rev. Lett., 95 :215506, 2005.

[67] L. Ventelon, P. Leyronnas, and F. Willaime. Atomistic simulation of single kinks of screw dislocations in α-Fe (vol 386, pg 26, 2009). Journ. Nucl. Mater., 403 :216, 2009.

[68] G. J. Ackland, M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz, S. Han, and A. V. Barashev. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α-iron. J. Phys. : Condens. Matter, 16 :S2629, 2004.

[69] D. Brunner and J. Diehl. Temperature and strain-rate dependence of the tensile flow-stress of high-purity α-iron below 250 K .1. Stress Temperature Regime III. Physica Status Solidi (a) - Applied Research, 124 :455, 1991.

[70] D. Caillard and J. L. Martin. Thermally activated mechanisms in crystal plasticity. Pergamon, 2003.

[71] L. Pizzagalli, A. Pedersen, A. Anarldsson, H. Jonsson, and P. Beauchamp. Theoretical study of kinks on screw dislocation in silicium. Phys. rev. B, 77 :064106, 2008.

[72] D. E. Jiang and E. A. Carter. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. Phys. Rev. B, 67 :214103, 2003.

[73] S. S. Baik, B. I. Min, S. K. Kwon, and Y. M. Koo. Boron solution and distribution in α-Fe : Application to boron steel. Phys. Rev. B, 81 :144101, 2010.

[74] A. F. Bialon, T. Hammerschmidt, and R. Drautz. Ab initio study of boron in α-iron : Migration barriers and interaction with point defects. Phys. Rev. B, 87 :104109, 2013.

[75] A. Claisse and P. Olsson. First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 303 :18, 2013.

[76] M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter, and H. Numakura. Ab initio characterization of B, C, N and O in bcc iron : Solution and migration energies and elastic strain fiels. Comp. Mater. Sci., 124 :249, 2016.

[77] C . Barouh, T. Schuler, C-C. Fu, and M. Nastar. Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N and O) in α-Fe : From electronic structure to thermodynamics. Phys. Rev. B, 90 :054112, 2014.

[78] D. Nguyen-Manh. Ab-initio modelling of point defect-impurity interaction in tungsten and other bcc transition metals. Adv. Mat. Res., 59 :253, 2008.

[79] C. Varvenne, F. Bruneval, M.-C. Marinica, and E. Clouet. Point defect modeling in materials : Coupling ab initio and elasticity approaches. Phys. Rev. B, 88 :134102, 2013.

[80] L. E. Toth. Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press, New-York, 1971.

[81] S. T. Oyama. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Springer Netherlands, 1996.

[82] W. Hume-Rothery and G. V. Raynor. The Structure of Metals and Alloys, volume 1. The Institute of Metals, London, 1962.

[83] S. D. Wijeyesekera and R. Hoffmann. Transition-Metal Carbides. A Comparison of Bonding in Extended and Molecular Interstitlals. Organometallics, 3 :949, 1984.

[84] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen. Structural and electronic properties of WC. Phys. Rev. B, 38 :9483, 1988.

[85] D. L Price and R. Cooper. Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. Phys. Rev. B, 39 :4945, 1989.

[86] H. W. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordtröm, U. Jansson, L. Fast, A. Delin, J. M. Wills, and B. Johansson. Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide. J. Appl. Phys., 86 :3758, 1999.

[87] Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, and H.-J. Fan. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion. Adv. Sci., 3 :15002086, 2016.

[88] C. Varvenne, G. P. M. Leyson, M. Ghazisaeidi, and W. A. Curtin. Solute strengthening in random alloys. Acta Mater., 124 :660, 2017.

[89] A. W. Cochardt, Shoek G., and H. Wiedersich. Interaction between dislocations and interstitial atoms in body-centered cubic metals. Acta Metall., 3 :533, 1955.

[90] C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Bencteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, and H. Nguyen. Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C. Comp. Mater. Sci., 40 :119, 2007.

[91] K. Tapasa, Yu. N. Osetsky, and D. J. Bacon. Computer simulation of interaction of an edge dislocation with a carbon interstitial in α-iron and effects on glide. Acta Mater., 55 :93, 2007.

[92] A. Ishii, J. Li, and S. Ogata. Conjugate channeling effect in dislocation core diffusion : Carbon transport in dislocated bcc iron. Plos One, 8 :e60586, 2013.

[93] K. Chockalingam, R. Janisch, and A. Hartmaier. Coupled atomistic-continuum study of the effects of C atoms at α-Fe dislocation cores. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 22 :075007, 2014.

[94] D. R. Trinkle and C. Woodward. The chemistry of deformation : How solutes soften pure metals. Science, 310 :1665, 2005.

[95] H. Li, S. Wurster, C. Motz, L. Romaner, C. Ambrosch-Draxl, and R. Pippan. Dislocation-core symmetry and slip planes in tungsten alloys : Ab initio calculations and microcantilever bending experiments. Acta Mater., 60 :748, 2012.

[96] G. D. Samolyuk, Y. N. Osetsky, and R. E. Stoller. The influence of transition metal solutes on the dislocation core structure and values of the Peierls stress and barrier in tungsten. J. Phys. : Condens. Matter, 25 :025403, 2013.

[97] L. Romaner, V.I. Razumovskiy, and R. Pippan. Core polarity of screw dislocations in Fe-Co alloys. Philos. Mag. Lett., 94 :334, 2014.

[98] N. I. Medvedeva, Yu. N. Gornostyrev, and A. J. Freeman. Solid solution softening and hardening in the group-V and group-VI bcc transition metals alloys : First principles calculations and atomistic modeling. Phys. Rev. B, 76 :212104, 2007.

[99] M. Itakura, H. Kaburaki, M. Yamaguchi, and T. Okita. The effect of hydrogen atoms on the screw dislocation mobility in bcc iron : A first-principles study. Acta Mater., 61 :6857, 2013.

[100] D. Terentyev, V Dubinko, A. Bakaev, Y. Zayachuk, W. Van Renterghem, and P. Grigorev. Dislocations mediate hydrogen retention in tungsten. Nucl. Fusion, 54 :042004, 2014.

[101] Y. Hanlumyuang, P.A Gordon, T. Neeraj, and D.C. Chrzan. Interactions between carbon solutes and dislocations in bcc iron. Acta Mater., 58 :5481, 2010.

[102] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :864, 1964.

[103] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 45 :A1133, 1965.

[104] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett., 77 :3865, 1996.

[105] V. M. García-Suárez, C. M. Newman, C. J. Lambert, J. M. Pruneda, and J. Ferrer. Optimized basis sets for the collinear and non-collinear phases of iron. Journal of Physics : Condensed Matter, 16 :5453, 2004.

[106] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, 50 :17953, 1994.

[107] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B, 54 :11169, 1996.

[108] V. Vitek. Theory of the core structures of dislocations in bcc metals. Cryst. latt. Def., 5 :1, 1974.

[109] E. Clouet, L. Ventelon, and F. Willaime. Dislocation core energies and core fields from first principles. Phys. Rev. Lett., 102 :055502, 2009.

[110] V. V. Bulatov and W. Cai. Computer Simulations of Dislocations. O. U. press, 2006.

[111] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. World Scientific, 1998.

[112] G. K. Williamson and Smallman R. E. X-Rzy evidence for the interstitial position of carbon in α-iron. Acta Crystal., 6 :361, 1953.

[113] I. Turek and J. Hafner. Magnetism of amorphous iron : From ferromagnetism to antiferromagnetism and spin-glass behavior. Phys. Rev. B, 46 :247, 1992.

[114] P.-W. Ma, W. C. Liu, C. H. Woo, and S. L. Dudarev. Large-scale molecular dynamics simulation of magnetic properties of amorphous iron under pressure. J. Appl. Phys., 101 :073908, 2007.

[115] L. Zhang, C.-C. Fu, and G.-H. Lu. Energetic landscape and diffusion of He in α-Fe grain boundaries from first principles. Phys. Rev. B, 87 :134107, 2013.

[116] L. Zhang, M. Šob, Z. Wu, Y. Zhang, and G.-H. Lu. Characterization of iron ferromagnetism by the local atomic volume : from three-dimensional structures to isolated atoms. J. Phys. : Condens. Matter, 26 :086002, 2014.

[117] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saùl, C. Gallis, I Meunier, C Mottet, and A. Senhaji. Alloy surfaces : segregation, reconstruction and phase transitions. Comput. Mater. Sci, 15 :196, 1999.

[118] K. Binder and D. W. Heerman. Monte Carlo Simulation in Statistical Physics : An Introduction. Springer, 2010.

[119] J. Lothe. Dislocations in Continuous Elastic Media. Elsevier Science, 1992.

[120] R. G. A. Veiga, C. S. Becquart, and M. Perez. Comments on "Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C". Comput. Mater. Sci., 82 :118, 2014.

[121] M. S. Daw and M. I. Basked. Embedded-atom method - derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys. Rev. B., 29 :6443, 1984.

[122] L. S. I. Liyanage, S.-G. Kim, J. Houze, S. Kim, M. A. Tschopp, M. I. Baskes, and M. F. Horstemeyer. Structural, elastic, and thermal properties of cementite (Fe3C) calculated using a modified embedded atom method. Phys. Rev B, 89 :094102, 2014.

[123] M. I. Baskes. Modified Embedded-Atom Potentials for cubic materials and impurities. Phys. Rev. B, 46 :2727, 1992.

[124] T. Lee, M. I. Baskes, S. M. Valone, and J. D. Doll. Atomistic modeling of thermodynamic equilibrium and polymorphism of iron. J. Phys.-Condens. Matter, 24 :225404, 2012.

[125] J. Uddin, M. I. Baskes, S. G. Srinivasan, T. R. Cundari, and A. K. Wilson. Modified embedded atom method study of the mechanical properties of carbon nanotube reinforced nickel composites. Phys. Rev. B, 81 :104103, 2010.

[126] S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek, and H. Schultz. The resistivity recovery of high-purity and carbon doped iron following low-temperature electron-irradiation. Radiat. Eff. Def. Sol., 79 :87, 1983.

Résumé

Modélisation ab initio des interactions entre dislocations vis et solutés interstitiels dans les métaux de transition cubiques centrés

Afin de mieux appréhender la plasticité des alliages métalliques, il est important de pouvoir décrire à l'échelle atomique les interactions entre dislocations et solutés et d'en déduire l'effet sur la mobilité des dislocations. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux métaux de transition cubiques centrés (CC), et en particulier au fer, en présence de solutés interstitiels. A l'aide de calculs en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), la structure de cœur de la dislocation vis de vecteur de Burgers $b = 1/2\langle 111 \rangle$ a été étudiée dans le fer en présence de solutés de bore, carbone, azote et oxygène et dans les métaux CC des groupes 5 (V, Nb et Ta) et 6 (Mo, W) en présence de carbone. Nous avons mis en évidence dans le fer et les métaux du groupe 6 une reconstruction du cœur de la dislocation en présence de solutés, associée à une très forte énergie d'attraction dislocation/soluté. Un comportement différent a été observé pour le groupe 5, la configuration la plus stable pour le carbone étant un site octaédrique proche de la dislocation, sans reconstruction de cœur. Cette tendance de groupe a été reliée à la structure des mono-carbures. Les conséquences des interactions fortement attractives dans le fer en présence de carbone ont ensuite été développées. D'une part la ségrégation d'équilibre du carbone proche du cœur de la dislocation a été étudiée à l'aide de modèles en champ moyen et de simulations Monte Carlo. D'autre part, la mobilité de la dislocation décorée a été étudiée en modélisant le mécanisme de double décrochement, en lien avec des observations expérimentales en microscopie électronique à transmission.

Mots Clés : calculs *ab initio*, métallurgie, dislocation, structure de cœur, métaux cubiques centrés, alliages

Abstract

Ab initio modeling of interactions between screw dislocations and interstitial solutes in body-centered cubic transition metals

In order to improve our understanding of alloy plasticity, it is important to describe at the atomic scale the dislocation-solute interactions and their effect on the dislocation mobility. This work focuses on the body-centered cubic (BCC) transition metals, in particular Fe, in presence of interstitial solute atoms. Using Density Functional Theory (DFT) calculations, the core structure of the screw dislocation of Burgers vector $b = 1/2\langle 111 \rangle$ was investigated in iron in presence of boron, carbon, nitrogen and oxygen solute atoms, and in BCC metals from group 5 (V, Nb, Ta) and 6 (Mo, W) in presence of carbon solutes. A core reconstruction was evidenced in iron and group 6 metals, along with a strong attractive dislocation-solute interaction energy. A different behavior was observed in group 5 metals, for which the most stable configuration for the carbon atom is an octahedral site in the vicinity of the dislocation, without any core reconstruction. This group tendency was linked to the structure of mono-carbides. Consequences of the strongly attractive dislocation-solute interactions in Fe(C) were then investigated. First the equilibrium segregation close to the dislocation core was studied using a mean-field model and Monte Carlo simulations. Then, the mobility of the dislocation in presence of carbon atoms was investigated by modeling the double-kink mechanism with DFT, in relation with experimental data obtained with transmission electron microscopy.

Key words : *ab initio* calculations, metallurgy, dislocation, core structure, body-centered cubic metals, alloys