



HAL
open science

Simulation multi-échelles du comportement mécanique des carbures et des interfaces carbure-métal à partir des premiers principes

Elric Barbé

► **To cite this version:**

Elric Barbé. Simulation multi-échelles du comportement mécanique des carbures et des interfaces carbure-métal à partir des premiers principes. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS209 . tel-02494442

HAL Id: tel-02494442

<https://theses.hal.science/tel-02494442>

Submitted on 28 Feb 2020

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.

Sorbonne Université

École doctorale sciences mécanique, acoustique, électronique & robotique

CEA-Saclay/DEN/DMN/SRMA/LC2M & DEN/DMN/SRMP

Simulation multi-échelle du comportement mécanique des carbures et des interfaces carbure-métal à partir des premiers principes

Par Elric Barbé

Thèse de doctorat de sciences des mécaniques

Dirigée par Maxime Sauzay

Présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2018

Devant un jury composé de :

Mr. Erik Bitzek, Professeur, Friedrich-Alexander Universität	Rapporteur
Mr. Dôme Tanguy, Chargé de recherche CNRS, Université Claude Bernard	Rapporteur
Mr. William Curtin, Professeur, EPFL Suisse	Examinateur
Mr. Miroslav Cerny, Professeur associé, Brno University of Technology	Examinateur
Mme. Monique Gaspérini, Professeur, Paris 13	Examinatrice
Mr. Djimédo Kondo, Professeur, UPMC	Examinateur
Mme. Chu-Chun Fu, Chercheur, CEA	Encadrante
Mr. Maxime Sauzay, Chercheur, CEA	Directeur

Résumé

La fracture des carbures et des interfaces entre le carbure et la matrice métallique est souvent identifiée comme un mécanisme essentiel de l'initiation des micro-fissures observée durant des déformations ductiles, fragiles et lors du fluage permettant la prédiction de la durée de vie du matériau. Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre les différentes propriétés de la rupture, soit interfaciales ou intra-précipité pour certains carbures souvent observés ($M_{23}C_6$, Fe_3C , TiC et Ti_2C).

Une attention spéciale est donnée à la corrélation entre les propriétés de fracture, électroniques, élastiques et magnétiques. Les énergies de surface, d'interface et de fracture sont calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur une analyse des potentiels chimiques. Ensuite, les contraintes critiques, qui pilotent l'initiation de fissure sont estimées grâce au modèle UBER (Universal Binding Energy Relation), qui utilise comme données d'entrée l'épaisseur de l'interface, le module d'Young et l'énergie de Griffith obtenus par DFT. Une estimation des propriétés mécaniques comme la contrainte critique, le module d'Young et l'énergie de fracture peut être prédite grâce à une corrélation entre ces propriétés et le nombre de liaisons pondérées par leurs forces.

Durant cette thèse, nous nous intéressons dans un premier temps aux interfaces entre une matrice métallique cubiques à faces centrées (CFC ou FCC) (Fe et Ni) et un carbure représentatif : $Cr_{23}C_6$. Les prédictions du modèle UBER sont validées grâce aux simulations des essais de traction par DFT pour des carbures, des joints de grains métalliques et des interfaces cohérentes carbure-métal. Lors des ces simulations, il faut absolument prendre en compte les énergies élastiques stockées dans la matrice et dans le carbure pour extraire seulement les propriétés locales des interfaces. Les résultats des contraintes critiques sur toutes les interfaces cohérentes sont compris entre 14 et 20 GPa. Par la suite, les interfaces incohérentes, associées au carbure $Cr_{23}C_6$ le long d'un certain joint de grains, sont aussi étudiées. Les contraintes critiques obtenues sont environ deux fois plus petites (entre 6 et 8 GPa) que celles des interfaces cohérentes. La propagation des ces fractures s'effectue de façon interfaciale déterminée grâce à l'énergie de Griffith. Ces résultats sur le carbure $Cr_{23}C_6$ sont en accord avec les observations expérimentales.

Ensuite, les propriétés de fracture d'autres carbures présentant une rupture intra-précipité, d'après les observations expérimentales, comme la cémentite ou le carbure de titane sont aussi étudiées et comparées au carbure $Cr_{23}C_6$.

Les analyses des liaisons chimiques sont effectuées pour expliquer les différentes tendances de fracture. Pour la cémentite, nous obtenons sur certaines directions des contraintes critiques intra-précipité plus faibles (8 GPa) que les contraintes interfaciales (12-14 GPa). Ces résultats suggèrent une initiation de rupture intra-précipité pour la cémentite à la place d'une initiation interfaciale. Cette hypothèse doit être affirmée grâce à des informations sur la distribution locale en fonction du temps. Par contre, une énergie de Griffith faible dans la cémentite indique une propagation intra-précipité, en accord avec les observations expérimentales.

Pour le carbure de titane, une étude sur l'effet des lacunes de carbure est réalisée. Les résultats sur ces carbures montrent que les atomes de carbone le renforcent. Les précédents résultats suggèrent que les initiations de fracture dépendent de la structure du carbure mais une distribution des contraintes locales en fonction du temps est nécessaire pour confirmer la prédiction. Finalement, des calculs d'éléments finis cristallins sont effectués en utilisant les propriétés élastiques du carbure de titane prédites par DFT comme données d'entrée pour la loi élastique du carbure mais les lois pour la matrice métallique sont ajustées sur des expériences. La comparaison entre les contraintes critiques obtenues par DFT ou le modèle UBER et les contraintes maximales pour le carbure de titane tend à proposer que l'initiation de la fracture s'effectue à l'interface mais la propagation semble intra-précipité. Plusieurs hypothèses sont évoquées pour expliquer les désaccords quantitatifs entre les contraintes critiques calculées par DFT et les contraintes maximales obtenues par éléments finis,

Pour tous les carbures étudiés durant cette thèse, la propagation de fissure prédite par l'énergie de Griffith, soit interfaciale ou intra-précipité, sont cohérentes avec les observations expérimentales.

Abstract

The fracture of carbides and interfaces between carbides and metallic lattices is often reported as an essential mechanism for microcrack initiation observed in ductile, brittle and intergranular creep damage. Understanding the mechanisms for fracture allows the prediction of the cavity density evolution with respect to applied strain which strongly affects damage evolution. We will understand the difference between the intra-precipitate or interfacial fracture for different carbide ($M_{23}C_6$, Fe_3C , TiC et Ti_2C)

A special attention is paid on the correlation between electronic, magnetic, energetic, elastic and fracture properties. Surface, interface and fracture energies are calculated via density functional theory (DFT) based on a chemical potential analysis. Then, critical stresses for interfacial fracture are estimated by the UBER (Universal Binding Energy Relation) model, which uses input parameters such as interface thickness, Young's modulus and Griffith energy, provided by DFT calculations. The dependence of the obtained interfacial mechanical behavior on the chemical composition and magnetic states of the considered metallic lattices is investigated. An estimation of mechanical properties such as the critical stress and the Young's modulus can be predicted thanks to a correlation between these properties and the number of bonds weighted by the strength of bonds.

The first focus of this thesis concerns interfaces between a metallic FCC matrix (Fe, Ni) and a representative carbide : $Cr_{23}C_6$. The predictions of the UBER model is validated against results obtained with tensile-test DFT simulations for coherent metal-carbide interfaces. It carefully taken care of the way boundary conditions are applied and how local fracture properties can be extracted from the simulations of the deformation of a whole bi-material. The resulting fracture stresses of all the coherent interfaces are rather high, ranging between 14 and 20 GPa. In addition, incoherent interfaces associated with the $Cr_{23}C_6$ along some metal grain boundaries are also studied. The obtained critical stress is about two times smaller (between 6 and 8 GPa). The present finding is fully consistent with experimental observations of microcracks and cavities along carbide in austenitic and Ni-based alloys, showing decohesion of incoherent interfaces only. The propagation of the fracture is predicted the interface thanks to the Griffith energy. These results are in agreement with experimental observations.

Then, fracture properties of other carbides exhibiting rather an intra-precipitate fracture (TiC in Ni and Fe_3C in Fe) were also investigated. There

were compared with those of Cr_{23}C_6 carbide and discussed in terms of intra-precipitate and interface fractures. Analyses of chemical bonding were performed in order to explain the various fracture tendencies. For the cementite carbide, we obtain on some directions intra-precipitate stresses lower than the interfacial stresses. These results suggest an intra-precipitate fracture instead of interfacial fracture and that the propagation is intra-precipitate.

For the titanium carbide TiC , a study of the effect on carbon vacuum is performed. The results on the titanium carbide suggest that the carbon atoms strength the titanium carbide. Therefore, the carbon atoms decrease the probability to obtain the intra-precipitate fracture. The previous results suggest that fracture initiations depend on the carbide structure, but a distribution of local stresses as function of the time is needed to confirm the prediction. Finally, crystalline finite-element (FE) calculations are performed using the elastic constant predicted by DFT as input data. But the law for the metallic matrix are fitting on the experiment. Prediction of initialization of fracture based on critical stress by DFT and UBER and the comparison with FE results suggest an initialization at interfaces. The comparison between the critical stress obtained by DFT and the maximum stresses obtained by finite element methods suggest that the initiation of the crack is localised at the interface.

In the different studied carbide during this thesis, the Griffith energy data by DFT suggest a propagation intra or inter according to each carbides, consistent with experiments.

Table des matières

Introduction	8
1 État de l'art	12
1.1 Propriétés mécaniques des précipités dans les métaux et alliages	13
1.2 Problématique du fluage à long terme	13
1.3 Rupture intra-précipité ou interfaciale	18
1.4 Simulation atomistique d'un essai de traction	19
1.4.1 Méthode homothétique	19
1.4.2 Méthodes de séparation par blocs	20
1.5 Premiers éléments concernant la validité du modèle UBER . .	24
2 Méthodes et modèles	29
2.1 Calculs DFT (Density Functionnal theory)	30
2.1.1 Approche ab initio	30
2.1.2 Approximation des calculs DFT	32
2.1.3 Code de calcul utilisé : VASP	34
2.2 La simulation d'un essai de traction par DFT	35
2.2.1 Méthode 1 : la traction par blocs sans relaxation	35
2.2.2 Méthode 2 : la traction par blocs avec relaxation	35
2.2.3 Méthode 3 : la traction par blocs incrémentale	36
2.2.4 Méthode 4 : la traction homothétique	36
2.3 Le modèle UBER (Universal Binding Energy Relation)	36
2.3.1 Les différentes formulations du modèle	36
2.3.2 Calcul des paramètres du modèle UBER	41
2.4 Des calculs atomistiques aux calculs par éléments finis cristallins	47
2.5 Matrices métalliques considérées	48
3 Interface cohérente entre une matrice CFC et le carbure	
Cr₂₃C₆	54
3.1 Le carbure, Cr ₂₃ C ₆	56
3.2 Construction des interfaces cohérentes	59

3.2.1	Positions relatives entre les atomes du carbure et ceux de la matrice	59
3.2.2	Prédictions des énergies de surface, d'interface et de Griffith	60
3.3	Paramètres et résultats du modèle UBER	66
3.3.1	Energie de Griffith	66
3.3.2	Module d'Young et l'épaisseur d'interface	67
3.3.3	Contrainte critique	69
3.3.4	Effet de la composition chimique du carbure sur le modèle UBER	70
3.4	Comparaison entre le modèle UBER et la simulation d'un essai de traction	74
3.4.1	Séparation par blocs sans relaxation	75
3.4.2	Séparation par bloc avec relaxation	75
3.4.3	Séparation par blocs incrémentale	79
3.4.4	Validation de l'hypothèse du modèle UBER	81
4	Interfaces incohérentes entre une matrice métallique CFC et le carbure Cr_{23}C_6	85
4.1	Joints de grains métalliques dans une matrice CFC de fer ou de nickel	86
4.2	Construction des interfaces incohérentes	88
4.3	Formation du carbure Cr_{23}C_6 aux joints de grains CFC	89
4.4	Prédiction des énergies d'interface et de Griffith	91
4.5	Résultats et comparaison avec les interfaces cohérentes	95
5	Comparaison entre les comportements mécaniques des carbures Cr_{23}C_6 et Fe_3C dans une matrice de fer cubique centré ferromagnétique	98
5.1	Le carbure Cr_{23}C_6 dans une matrice de fer cubique centré ferromagnétique	99
5.1.1	Construction d'une interface entre une matrice CC de fer et le carbure Cr_{23}C_6	99
5.1.2	Contrainte critique interfaciale	101
5.2	La cémentite	102
5.2.1	Construction	103
5.2.2	Contrainte critique intra-précipité	103
5.2.3	Contrainte critique interfaciale	107
5.3	Comparaison entre les deux carbures	109

6	Effet de la stœchiométrie du carbure de titane sur les propriétés de fracture	111
6.1	Le carbure de titane, TiC	112
6.1.1	Construction du carbure TiC	112
6.1.2	Construction des différentes phases	115
6.1.3	Propriétés des différentes phases	117
6.2	Les contraintes critiques intra-précipité	119
6.3	Migration des atomes de carbone	120
6.4	Interface entre le TiC et la matrice CFC du nickel ferromagnétique	122
6.4.1	Construction des interfaces entre le carbure de titane et une matrice de nickel ferromagnétique	122
6.4.2	Contraintes critiques interfaciales	123
7	Calcul par éléments finis cristallins	125
7.1	Calculs effectués par Liang Huang pour précipités de carbure de chrome localisé sur des joints de grains aléatoires [1]	125
7.2	Nouveaux calculs appliqués aux carbures de titane noyés dans un grain d'alliage à base nickel	127
7.2.1	Le matériau	127
7.2.2	Les lois de comportement	127
7.2.3	Résultats en contrainte et en déformation planes	132
7.2.4	Discussion	136
	Conclusions et Perspectives	139
	Bibliographie	143
A	Calculs des différentes orientations du module d'Young pour de l'élasticité cubique	158
B	Effet de la température sur le module d'Young	160
C	Lien entre la contrainte critique et la force des liaisons.	164
D	Articles	168

Nomenclature

ΔH_0^F : Enthalpie de formation

γ_{fract} : Énergie de fracture

$\gamma_{Griffith}$: Énergie de Griffith

γ_{inter} : Énergie de formation d'interface

γ_{surf} : Énergie de formation de surface

λ : Paramètre d'échelle de longueur du modèle UBER

μ : Potentiel chimique

μ_B : Magnéton de bohr

ν : Module de Poisson

$\Omega_{Griffith}$: Différence entre Ω_{surf} et Ω_{inter}

Ω_{inter} : Nombre de liaisons établie à l'interface pondéré par la force des liaisons

Ω_{surf} : Nombre de liaisons perdue à la création de la surface pondéré par la force des liaisons

σ : Contrainte

σ_c : Contrainte critique de rupture

ε : Déformation

d : Séparation imposée

d_0 : Épaisseur du plan de fracture, de l'interface ou du joints de grain

E : Énergie

n : Densité électronique

AF : Anti-Ferromagnétique

AFD : Anti-Ferromagnétique Doubles Couches
B : Module de compressibilité
CC : Cubique Centré
CFC : Cubique à Faces Centrées
FM : Ferromagnétique
G : Module de cisaillement
GGA : Generalized Gradient approximation
LDA : Local Density Approximation
NCPP : Norme-Conservating Pseudopotential
NM : Non-Magnétique
PAW : Projector Augmented Waves
PBE : Perdew Burke Ernzerhof
PM : Paramagnétique
Q : Coefficient non diagonaux des éléments de la population de Mulliken
UBER : Universal Binding Energy Relation
USPP : Ultra-Soft Pseudopotential
V : Volume
VASP : Vienne Ab Initio Simulation Package
Y : Module d'Young

Introduction

Les aciers austénitiques inoxydables, ferritiques, martensitiques et les alliages à base nickel sont très largement utilisés dans l'industrie dans différentes applications comme les réacteurs nucléaires [2], le domaine médical [3], les générateurs de vapeur [4], les moteurs d'avions (SAFRAN). Dans ces matériaux, des précipités peuvent être observés. Ils peuvent se former à l'intérieur des grains ou le long des joints de grains [5]. Ils affectent les propriétés mécaniques de ces matériaux en renforçant ou détériorant leurs propriétés en fonction de leur structure, de leur composition chimique, de leur taille et de leur localisation à l'intérieur des alliages (dans les grains ou aux joints de grains) [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Certains de ces matériaux sont soumis à une contrainte et à des chargements mécaniques pendant des temps longs (fluage). Lors de ces essais de fluage longs termes, des micro-fissures apparaissent aux interfaces (rupture interfaciale) ou à l'intérieur du précipité (rupture intra-précipité). Dans la littérature, l'estimation de la vitesse d'initiations des micro-fissures s'effectue par des mesures expérimentales [12] qui sont coûteuses en temps ou par modélisation [1]. Mais la modélisation de la cavitation par la théorie de la germination thermoactivée mènent à une large sous-estimation de la vitesse de germination donc à une sur-estimation de la durée de vie d'un facteur 10 minimum lors de fluage longs termes [13]. Par contre, si le taux de germinations de micro-fissures est mesuré expérimentalement, les modèles actuels germination, croissance et coalescence des cavités permettent de prédire des durées de vie proches des valeurs expérimentales sans paramètre ajusté [14]. Un des objectifs de cette thèse est de prédire l'initiation des nano-fissures (interfaciale ou intra-précipité) et les lois de cohésion associées à ces fissures sur des carbures les plus largement répandus et observés ($M_{23}C_6$, Fe_3C et TiC_{1-x}). Un second objectif est de corréler les propriétés de fracture avec les propriétés atomistiques comme le nombre et la force des liaisons.

Ces lois pourront ensuite être utilisées comme données d'entrée d'un code éléments finis, ce qui permettra de prédire la germination de ces cavités ou micro-fissures. Pour obtenir les paramètres de fracture et les lois de cohésion, des calculs *ab-initio* sont effectués en utilisant différentes approches.

La première méthode consiste en une simulation d'essais de traction par des calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ce qui permet d'obtenir une loi de cohésion [15, 16]. La seconde méthode est basée sur le modèle UBER (Universal Bonding Energy Relationship) [17, 18] et permet d'obtenir des lois de cohésion à partir des paramètres physiques comme le module d'Young dans une direction cristallographique, l'épaisseur pour définir la zone de fracture et l'énergie de Griffith calculés par DFT. L'avantage d'utiliser cette seconde méthode est l'économie considérable en temps de calcul. Cette rapidité et cette simplicité permettent donc d'étudier des systèmes beaucoup plus complexes. Un troisième objectif de cette thèse est de valider le modèle UBER sur des systèmes plus complexes en comparant les prédictions du modèle UBER et des courbes de traction pour certains carbures, joints de grains métalliques et interfaces cohérentes carbure-métal. Cette validation entre en résonance avec des débats récents sur la validité du modèle UBER et la cohérence entre les résultats des simulations DFT obtenues par différentes application des conditions aux limites.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'une collaboration entre le service de recherches métallurgiques appliquées (SRMA) et le service de recherches de métallurgie physique (SRMP) au département des matériaux pour le nucléaire (DMN) dans la direction de l'énergie nucléaire (DEN) du commissariat de l'énergie atomique et aux énergies renouvelables (CEA).

Durant cette thèse, une approche multi-échelles a été développée dont le but est d'obtenir des propriétés de fracture évaluées à l'échelle atomique. Ces propriétés de fracture permettent d'ajuster le modèle UBER qui servira à décrire des systèmes plus complexes car moins coûteux en temps de calculs. Finalement des calculs par éléments finis sont effectués afin de comparer les contraintes locales interfaciales et celle intra-précipité et les contraintes critiques évaluées par les calculs DFT et le modèle UBER.

Nous avons choisi de présenter cette thèse en sept chapitres. Le premier chapitre traite d'initiation de la rupture dans les matériaux et en particulier le fluage long terme. Nous comparons ensuite les méthodes proposées dans la littérature afin de modéliser et de proposer une loi de décohésion. Nous y discutons de l'utilisation du modèle UBER dans la littérature

Le second chapitre permet de présenter la méthodologie des calculs DFT effectués durant cette thèse. Ensuite, les différentes méthodes de simulation d'un essai de traction sont explicitées, les équations et les théories permettant d'appliquer le modèle UBER en utilisant comme données d'entrées des

paramètres physiques de l'interface sont expliquées. Finalement, les possibilités de couplage entre les calculs DFT et éléments finis est présenté. Ce lien est possible car certaines données calculées par DFT comme les constantes élastiques cristallines souvent anisotrope du précipité sont utilisées comme données d'entrée dans des calculs par éléments finis cristallins.

Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus sur des interfaces cohérentes entre une matrice métallique cubiques à faces centrées (CFC ou FCC) et un carbure de chrome, le Cr_{23}C_6 . Dans le déroulé de la thèse, les interfaces cohérentes ont été étudiées en premier car ce sont les plus simples à modéliser. La construction de ces interfaces est détaillée et un modèle basé sur la force des liaisons chimiques permettant de prédire les énergies de surface, d'interface et de Griffith (ou de fracture) est présenté. Les paramètres physiques calculés par DFT et les contraintes critiques calculées avec le modèle UBER sont discutés en fonction des différentes matrices métalliques et de la composition chimique des éléments métalliques (fer, chrome) contenus dans le carbure. Finalement, le modèle UBER et une de ses hypothèses essentielles (décroissance exponentielle de la densité de charge en fonction de l'écartement) sont discutés grâce à des simulations d'essais de traction uniaxiale. Les contraintes critiques interfaciales sont comparées aux contraintes critiques intra-précipité et discutés à la lumière de la littérature expérimentale.

Dans le quatrième chapitre, des interfaces incohérentes entre une matrice métallique CFC et le carbure Cr_{23}C_6 sont introduites. Pour construire ces interfaces, nous considérons le carbure présent aux joints de grains en accord avec les observations expérimentales [5]. La décohérence de ces interfaces est analysée grâce au modèle UBER. Le modèle UBER est validé dans le cas du joint de macles dans du nickel ferromagnétique. Puis les contraintes critiques intra-précipité du carbure, des interfaces cohérentes et incohérentes, des joints de grains avec et sans présence de carbone sont comparées et discutées.

Puis dans le cinquième chapitre, nous comparons les propriétés de fracture entre la cémentite et les carbures M_{23}C_6 dans une matrice de fer CC grâce à des simulations d'essais de traction et du modèle UBER. Pour la cémentite une rupture intra-précipité est observée expérimentalement tandis que pour les carbures M_{23}C_6 une rupture interfaciale est observée.

Ensuite, dans le sixième chapitre, le carbure de titane de type TiC présentant des ruptures intra-précipité est étudié grâce à les simulations d'essais de traction par DFT et à l'utilisation du modèle UBER. Le carbure TiC est souvent présent dans des alliages à base nickel à l'intérieur du grain. Les ruptures

observées lors des essais de fluage sont intra-précipité [1]. La différence entre la cémentite et le carbure TiC réside dans la variation de la stœchiométrie du carbure TiC. En effet d'après la littérature expérimentale [19, 20], la stœchiométrie du TiC varie entre TiC et Ti₂C, en raison de la présence des lacunes de carbone. Plusieurs stœchiométries de ce carbure et les propriétés mécaniques induites sont étudiées.

Enfin, le septième chapitre rapporte les résultats des calculs par éléments finis effectués sur des carbures de titane à l'intérieur des grains et leurs contraintes locales sont calculées au cours d'un essai de fluage. Ces contraintes locales sont ensuite comparées aux contraintes critiques à l'échelle atomique calculées dans le chapitre 6.

Finalement, nous terminons ce manuscrit par les conclusions et les perspectives possibles de ce travail.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1	Propriétés mécaniques des précipités dans les métaux et alliages	13
1.2	Problématique du fluage à long terme	13
1.3	Rupture intra-précipité ou interfaciale	18
1.4	Simulation atomistique d'un essai de traction	19
1.4.1	Méthode homothétique	19
1.4.2	Méthodes de séparation par blocs	20
1.5	Premiers éléments concernant la validité du modèle UBER	24

Résumé : *Dans ce chapitre bibliographique, la problématique du fluage long terme due à la sur-estimation de la durée de vie des matériaux d'un facteur 10 sera expliquée. Nous montrerons que l'estimation de la durée de vie du matériau est liée à la compréhension du type de rupture (intra-précipité et interfaciale) des précipités présents dans le matériau. Ensuite, les simulations d'un essai de traction à l'échelle atomique utilisées dans la littérature seront détaillées en expliquant les forces et les faiblesses de ces méthodes. Finalement les fondements de l'utilisation d'un modèle effectif, le modèle UBER proposé dans les années 80 dans la littérature seront explicités.*

Abstract : *The problem of long term creep due to the over-estimation of material lifetime by a factor of 10 is addressed. We show that the over-estimation of material lifetimes is linked to the lack of understanding intra-precipitate or interface fracture in the material. Then, the different methods of tensile test simulations at the atomic scale used in previous works are detailed and the strength and weakness of the different methods are discussed. Finally, the UBER model proposed in literature is presented.*

1.1 Propriétés mécaniques des précipités dans les métaux et alliages

Dans les aciers et d'autres alliages métalliques, des phases ordonnées comme des carbures, des oxydes ou des intermétalliques sont souvent présents. Ces précipités peuvent renforcer ou diminuer les propriétés mécaniques des alliages métalliques [21, 22, 23]. La modification des propriétés mécaniques des alliages ou aciers intervient de différentes manières : blocage du mouvement des dislocations dans un acier [24], fragilisation de l'acier ou les alliages grâce à l'apparition de microfissures à l'intérieur des précipités (rupture intra-précipité) [25, 26, 27] ou grâce à l'apparition de la rupture interfaciale entre précipités et matrice dans les aciers austénitiques [14, 28, 29, 24, 30] et dans différents alliages [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Sur la figure 1.1, des ruptures intra-précipité et interfaciales sont observées. Dans le cas d'une rupture intra-précipité, la fracture s'initie dans le précipité puis peu se propager dans la matrice. Dans le cas d'une rupture interfaciale, la décohésion se produit à l'interface et forme des cavités qui croissent puis coalescent grâce à la diffusion de lacunes le long de ces interfaces [31]. La compréhension de ces mécanismes de rupture permet leurs prédictions sous des chargements mécaniques et thermiques. L'objectif de cette thèse est de comprendre la rupture interfaciale et intra-précipitée à un niveau atomique afin d'obtenir des données d'entrée pour des calculs par éléments finis cristallins. Ces données sont utilisées dans un code par éléments finis (CAST3M) pour certains précipités, plus précisément des carbures, dans des matrices de fer ou de nickel. Ces données serviront à améliorer les modèles actuels de fluage qui surestiment la durée de vie d'un facteur au 10 minimum pour les temps longs, lorsque le modèle historique de germination continue de Raj est utilisé (germination thermoactivé d'amas de lacunes de taille critique).

1.2 Problématique du fluage à long terme

Les aciers austénitiques et ferritiques dans les centrales nucléaires du futur seront soumis à des contraintes que l'on peut considérer comme constantes, à hautes températures pendant des temps longs (60 ans). Ces sollicitations de fluage peuvent conduire à l'apparition d'un endommagement intergranulaire ou intra-précipité. Les modèles de fluage qui décrivent la striction prédisent une durée de vie en accord avec les résultats expérimentaux pour les forts niveaux de chargement (courtes et moyennes durées de vie) mais surestiment la durée de vie des matériaux pour les faibles niveaux de chargement (fluage à long terme) [14] (figure 1.2).

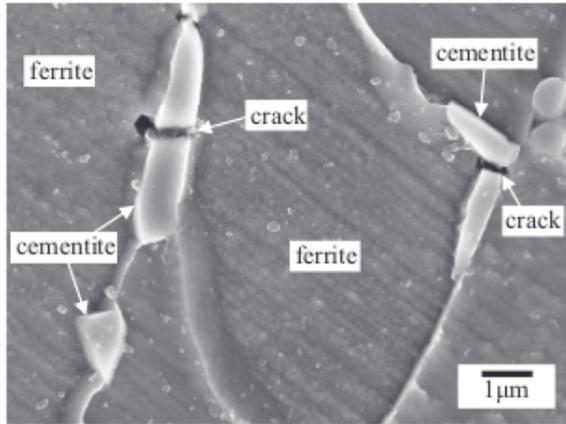
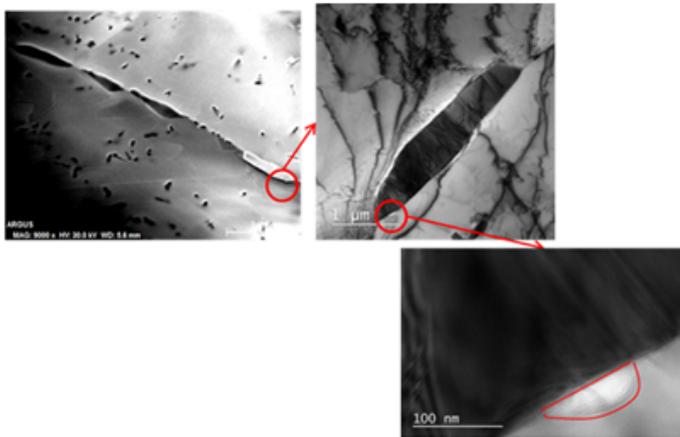


Fig. 6. SEM image of cracked cementite particles [21].

(a)



(b)

FIGURE 1.1 – (a) observation d’une rupture intra-précipité de la cémentite dans un acier [25], (b) observation d’une décohésion interfaciale dans un acier austénitique de la phase sigma réalisée par L.Huang et S. Doriot [1]

FIGURE 1.1 – (a) observation of intra-precipitate fracture of the cementite in a ferritic steel [25]. (b) observation of interfacial decohesion for the sigma phase in austenetic steel (pictures of Liang Huang and Sylvie Doriot [1])

Expérimentalement, deux phénomènes distincts sont observés. Le premier phénomène se produit pour des essais courts pendant lesquels la déformation se localise dans une section des éprouvettes et la rupture a lieu par grandes déformations plastiques. Au contraire, si l'essai est suffisamment long, des micro-fissures ont le temps d'être initiées sur des interfaces entre les précipités et la matrice puis de croître le long des joints de grains et des interfaces du fait de la diffusion des lacunes aux joints de grains. Ces deux mécanismes doivent être modélisés pour prédire correctement les durées de vie des aciers austénitiques, ferritiques ou des alliages soumis au fluage. Pour modéliser l'initiation de ces mécanismes, il est nécessaire d'étudier la décohésion interfaciale et intra-précipité d'un point de vue atomistique. Dans la littérature, le premier phénomène est bien connu et modélisé, donc la prédiction de la durée de vie correspond aux expériences. Par contre, le second phénomène est mal connu et une surestimation de la durée de vie est observée. La prise en compte du second mécanisme est ainsi nécessaire à la compréhension du fluage pour des durées de vie importantes.

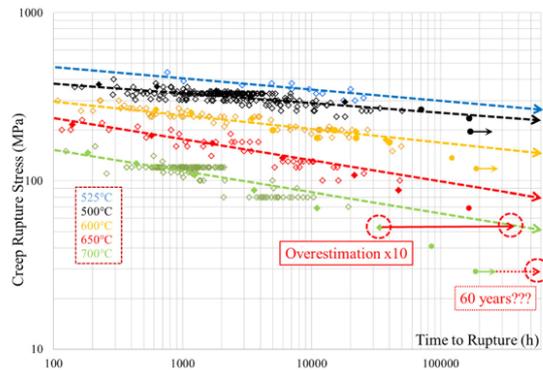


FIGURE 1.2 – Comparaison entre la durée de vie expérimentale et celle extrapolée des temps courts d'après l'article de Cui *et al* [14].

FIGURE 1.2 – Comparison between the experimental lifetime and the lifetime extrapolated of short time (Cui *et al* [14]).

Pour ce second phénomène, deux modèles sont souvent utilisés dans la littérature. Le premier est le modèle de Raj [32] qui considère une approche cinétique pour expliquer la germination des cavités. Dans ce modèle, sous l'effet de traction, les lacunes s'agglomèrent autour des interfaces et des joints de grains pour former des petits amas. Un temps d'incubation nécessaire à la formation d'amas stables doit être considéré. En effet, à partir de ces hypothèses, une taille critique d'amas lacunaires doit être atteinte pour former un amas

stable. Mais dans ce modèle, la variation du nombre de cavités en fonction de la température et de la contrainte imposée est très importante ce qui donne des variations en désaccord avec les expériences. Une sous-estimation de la germination des cavités est donc observée par rapport aux expériences [13], ce qui implique une sur-estimation d'un facteur 10 voir 50 sur la durée de vie du matériau.

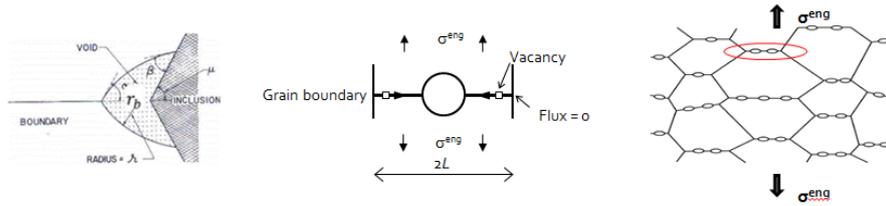


FIGURE 1.3 – Schéma du modèle de Riedel : (à gauche) Germination de cavités ou de microfissures, (au centre) diffusion de lacunes vers les cavités, (à droite) coalescence des cavités aux joints de grains

FIGURE 1.3 – Diagram of Riedel model : (left) Nucleation of cavities, (middle) diffusion of vacancies towards cavities, (right) coalescence of cavities at grain boundaries.

Le second modèle est celui de Riedel [31] qui présente trois étapes distinctes (figure 1.3). La première étape est la germination des cavités ou des microfissures. Pour cette étape, la loi empirique de Dyson [33] qui affirme que le nombre de cavités est proportionnel à la déformation (figure 1.4) est utilisée. La seconde étape est la croissance des cavités grâce à la diffusion de lacunes le long des joints de grains et la dernière étape est la coalescence des cavités le long de ces joints ce qui mène à une rupture macroscopique du matériau. Dans cette thèse, nous nous concentrons sur la germination des cavités. Dans ce cas, nous supposons qu'elle est due à l'apparition de microfissures à l'interface entre un précipité et la matrice métallique. Il y a deux moyens distincts d'obtenir le nombre de cavités dans le matériau, des mesures expérimentales [33, 14, 12] qui sont coûteuses en temps, ou la simulation. Si la germination des cavités ou des microfissures est connue expérimentalement ou grâce à la modélisation, la prédiction des durées de vie est correcte et la surestimation est beaucoup moins importante (figure 1.5). Il est donc nécessaire de modéliser convenablement le fluage pour les temps longs en prenant en compte l'initiation des cavités liée à la décohésion de l'interface. Durant cette thèse, nous nous concentrons sur la simulation des interfaces entre le précipité et la matrice où sont focalisées l'initiation des microfissures mais aussi sur les ruptures intra-précipité qui se produisent dans certains

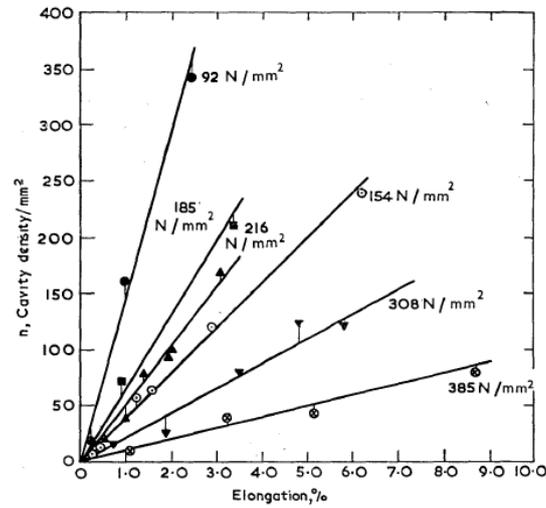


FIGURE 1.4 – Variation des nombres de cavités en fonction de la déformation pour différentes contraintes d’après Dyson et McLean [12]

FIGURE 1.4 – Variation of cavities number as a function of applied strain for different stresses (Dyson et McLean [12])

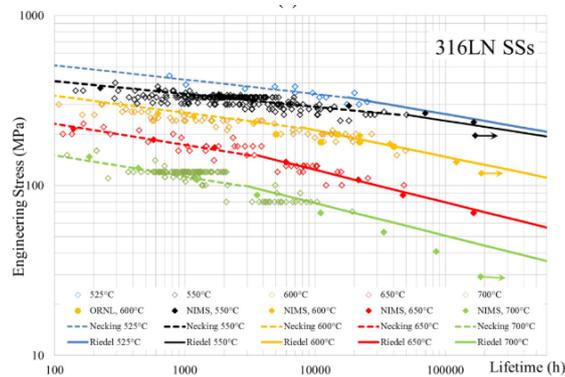


FIGURE 1.5 – Comparaison entre la durée de vie expérimentale et les durées de vie prédits pour les temps courts et des temps longs d’après l’article de Cui *et al* [14]

FIGURE 1.5 – Comparison between the experimental lifetimes and predicted lifetimes for the short and long times (Cui *et al* [14])

cas. L’objectif est donc d’obtenir des lois contraintes critiques à partir de calculs *ab-initio* pour vérifier si la contrainte de rupture est atteinte pour les champs issus des calculs par éléments finis cristallins ce qui est une condition nécessaire à la formation d’une microfissures.

Ces propriétés mécaniques des carbures et des interfaces peuvent permettre aussi de comprendre la rupture ductile des matériaux. En effet, lors d'essais mécaniques ductiles, nous observons une initiation de microfissures puis une croissance par plasticité ou viscoplasticité et finalement une coalescence [34, 35]. De plus, lors de la rupture fragile des aciers contenant des particules de cémentite, un verrou scientifique essentiel est la prédiction des nano-fissures puis des modèles de propagation peuvent être utilisés ensuite [35]

1.3 Rupture intra-précipité ou interfaciale

Dans la littérature, les propriétés mécaniques des carbures diffèrent en fonction de leurs structures, compositions chimiques, magnétismes et de leurs environnements. En effet, il a été observé que le type de rupture dépend de la localisation et de la nature du carbure. Deux cas distincts ont été observés dans la littérature : la rupture interfaciale et intra-précipité. Dans ces cas, nous observons la fissure après la propagation, une question se pose alors sur l'initiation puis la propagation de la fissure. Dans le premier cas de la rupture interfaciale, celle-ci se localise en général sur des joints de grains contenant du carbure comme dans un astroloy [36] ou dans un super-alliage [37]. Il est intéressant d'avoir des carbures aux joints de grains car ils empêchent le glissement des joints [37], ce qui améliore la durée de vie des matériaux. Mais certains éléments chimiques jouent un rôle sur ces décohésions. En effet dans des études précédentes, certains éléments comme le phosphore ou le soufre [38] fragilisent ces interfaces alors que le carbone peut le renforcer. Mais dans certains alliages contenant du magnésium avec du soufre, les joints de grains et les interfaces ne présentent plus une ségrégation de soufre [38]. En fonction des éléments chimiques présents dans ces alliages, les interfaces seront donc plus ou moins fragiles. Dans le second cas de la rupture intra-précipité, la fracture se localise à l'intérieur des carbures, comme la cémentite ou le carbure de titane, présents aux joints de grains [26] ou dans le volume [1]. Dans ce cas, la fracture traverse le carbure puis se propage dans la matrice ce qui fragilise le matériau. Nous pouvons considérer seulement la propagation de la fissure à l'interface ou dans le carbure grâce au mode K_I [39]. Ce mode correspond à une propagation de la fissure perpendiculaire à la direction de traction. Un schéma est représenté sur la figure 1.6. Le critère énergétique de propagation du mode K_I [41] correspond à l'énergie de Griffith dans le cas d'une rupture fragile, par contre dans le cas de la plasticité, l'énergie à appliquer est beaucoup plus importante en raison de la dissipation des contraintes. La fracture par plasticité est en dehors du cadre de cette étude.

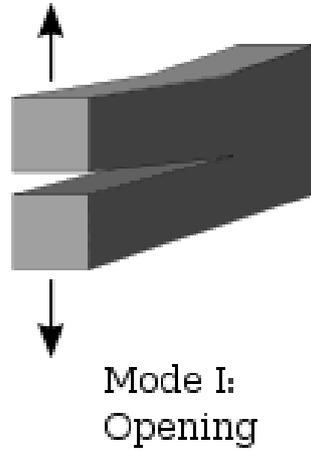


FIGURE 1.6 – Visualisation du mode K_I de propagation de fissure [40]
 FIGURE 1.6 – Visualisation of K_I mode for the crack propagation [40]

A l'heure actuelle, ces ruptures sont mal décrites à l'échelle atomique. Il est donc intéressant de comprendre comment les liaisons chimiques influencent les propriétés mécaniques du carbure mais aussi les propriétés interfaciales entre les carbures et la matrice. Pour étudier ces propriétés d'intérêt, des simulations de courbe de traction par des calculs atomistiques vont être réalisées.

1.4 Simulation atomistique d'un essai de traction

1.4.1 Méthode homothétique

Dans la littérature, la traction homothétique est la première méthode employée (celle-ci est détaillée dans la section 2.2). Initialement, ces simulations de traction ont été effectuées pour des matériaux homogènes comme des métaux CC [42, 43] ou CFC [44, 45], des intermétalliques [46] et des oxydes [2] contenant des impuretés. Lors de ces simulations, les courbes de contrainte en fonction de la déformation sont obtenues (figure 1.7-a). Grâce à cette méthode, une courbe de traction purement élastique est obtenue. Mais en fonction de la direction choisie, une transformation de phase peut être induite [42, 43]. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.7-b, certaines courbes "énergie déformation" et "contrainte déformation" passent par des maxima et des minima de contrainte et d'énergie. Ces passages entre

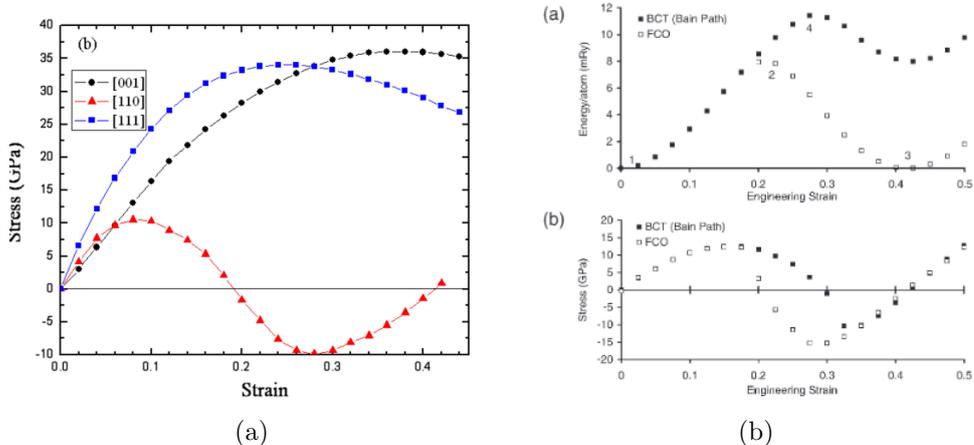


FIGURE 1.7 – Simulations de traction homothétique pour des matériaux purs : (a) différentes directions de traction pour le nickel [44], (b) anomalie de traction pour le fer CC [43]

FIGURE 1.7 – Simulation of homothetic traction for pure materials : (a) different directions of traction for the nickel [44], (b) anomaly of traction for the bcc iron [43]

les minima et les maxima correspondent à des transformations de phase. Dans le cas du fer CC, ces transformations de phase correspondent au passage d'une phase CC à une phase CFC pour finalement passer à une phase TFC et sont une limite d'utilisation de cette méthode qui peut survenir sur des matériaux purs en fonction de l'axe de traction choisi.

Dans la continuité de ces études, des simulations de traction sur des systèmes plus complexes contenant des interfaces ou des joints de grains ont été effectuées [47, 48, 49, 50]. Sur le même principe, les courbes de traction sont obtenues (figure 1.8-a). Dans ce cas, une information sur la contrainte moyenne du système est obtenue. Une information locale extraite de ces calculs est la variation des distances inter-atomiques (figure 1.8-b) permettant d'observer les plans les plus rigides ou souples, et les plus fragiles de ces structures.

1.4.2 Méthodes de séparation par blocs

Dans la littérature pour obtenir des informations entre deux couches sur les contraintes, une méthode de séparation par blocs est aussi utilisée avec différentes types de relaxations. La première méthode de relaxation consiste à n'appliquer aucune relaxation aux atomes de la structure, donc la distance

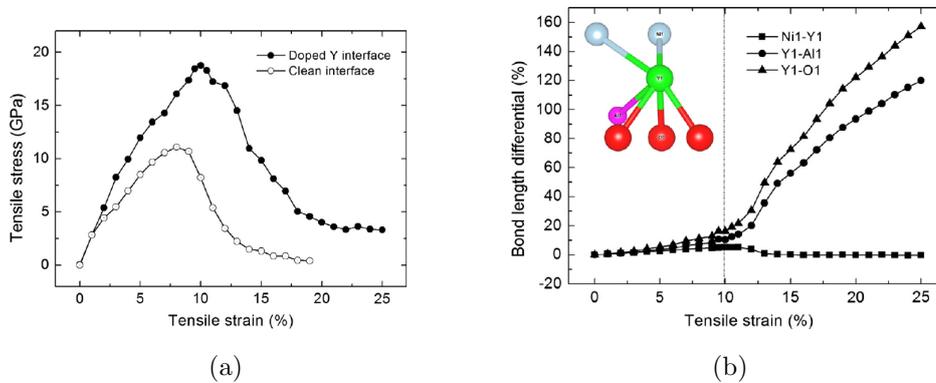


FIGURE 1.8 – Simulation de traction homothétique dans le cas d’une interface entre du nickel et un oxyde d’aluminium pur et dopé à l’ytrium. (a) la courbe traction déformation, (b) la variation entre les distances interatomiques en fonction de la déformation macroscopique

FIGURE 1.8 – Simulation of homotetic traction in the case of interface between nickel and an oxide of pure aluminium and doped at Ytrium!. (a) the strain curve, (b) the variation between the inter-atomic distance as a function of macroscopic strain

appliquée entre les deux plan atomiques séparés reste fixe. Cette méthode permet d’obtenir les courbes ”énergie séparation” présentées sur les figures 1.9. Ensuite, pour obtenir les courbes de traction caractéristiques des inter-plans séparés par blocs, il suffit de dériver les courbes d’énergie en fonction de la séparation imposée entre les deux blocs. Cette méthode correspond physiquement à une vitesse infiniment grande, elle n’est donc pas forcément intéressante à étudier pour obtenir des paramètres de rupture dans des conditions ou de traction à vitesse standard. Ces simulations, illustrées sur la figure 1.9, ont été utilisées pour étudier la décohésion dans des systèmes contenant deux cristaux distincts comme les joints de grains ou des interfaces (Fe-BCC/magnétite [51], Cu/Al₂O₃ [52], joints de grains de molybdène avec ségrégation de carbone [53], Al₂O₃(0001)/Cu(111) [54]).

Le seconde type de simulation avec séparation par blocs consiste à relaxer les positions atomiques à la fin de la séparation imposée. Cette méthode [55, 56, 57, 58, 59] permet d’obtenir une déformation localisée entre les couches lors d’une déformation à vitesse normale ou lente. Elle est donc intéressante pour calculer une loi de cohésion d’une interface, un joint de grains ou entre des couches particulières utiles dans l’étude de l’initiation de l’endommagement en déformation ou en fluage à température finie. Cer-

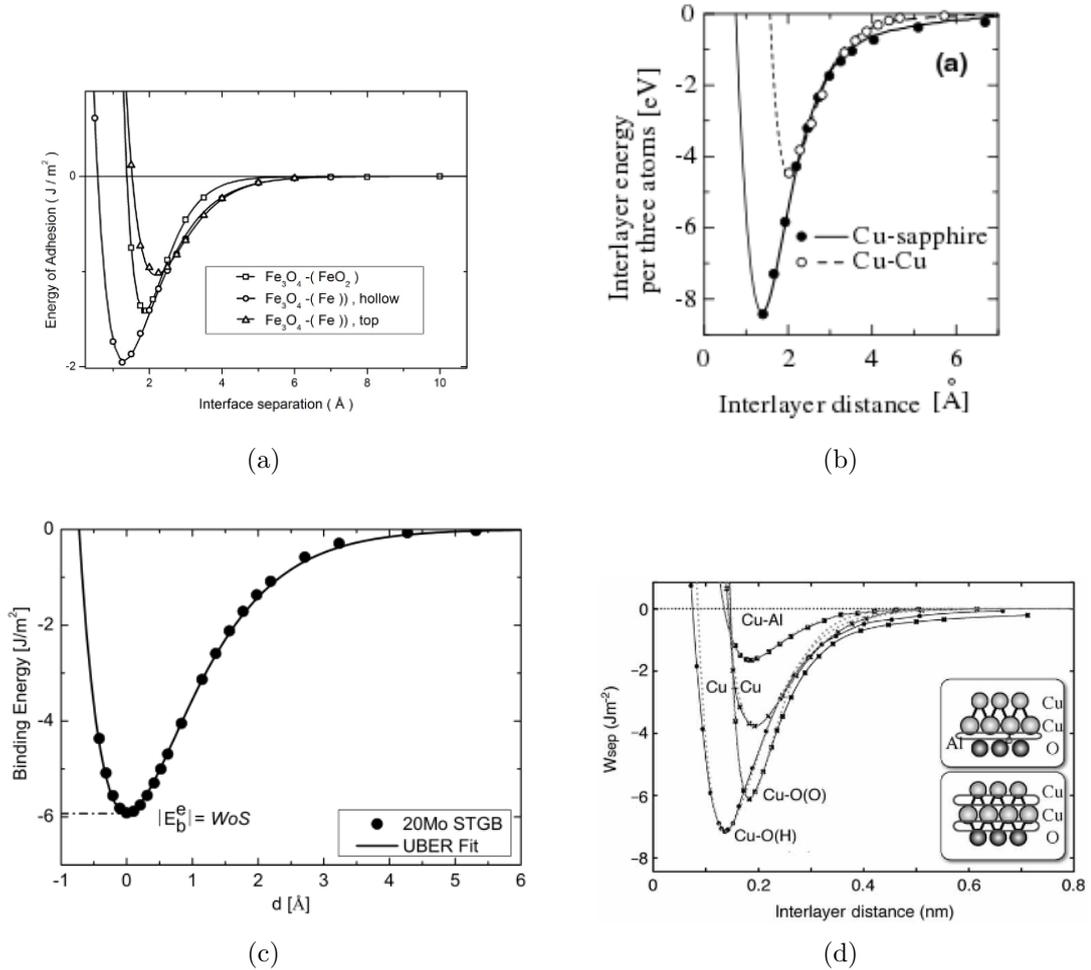


FIGURE 1.9 – Courbes séparation-énergie par la simulation des blocs rigides sans relaxation, issues de la simulation par DFT publiées dans la littérature pour différentes structures : (a) Fe-BCC/magnetite [51], (b) Cu/Al₂O₃ [52], (c) joints de grain de molybdène avec ségrégation de carbone [53], (d) Al₂O₃(0001)/Cu(111) [54].

FIGURE 1.9 – Separation-energy curves for different structures with blocs separation without relaxation : (a) Fe-BCC/magnetite [51], (b) Cu/Al₂O₃ [52], (c) grain boundaries of molybdenum with carbon segregation [53], (d) Al₂O₃(0001)/Cu(111) [54].

tains auteurs obtiennent des courbes dépendantes du nombre de couches qui correspond au nombre de plans atomiques considérés lors de la simulation. Dans les articles de Olsson *et al* [59] et Aarti *et al* [60] la contrainte critique

dépend du nombre de couches considérées comme montre la figure 1.10. Dans

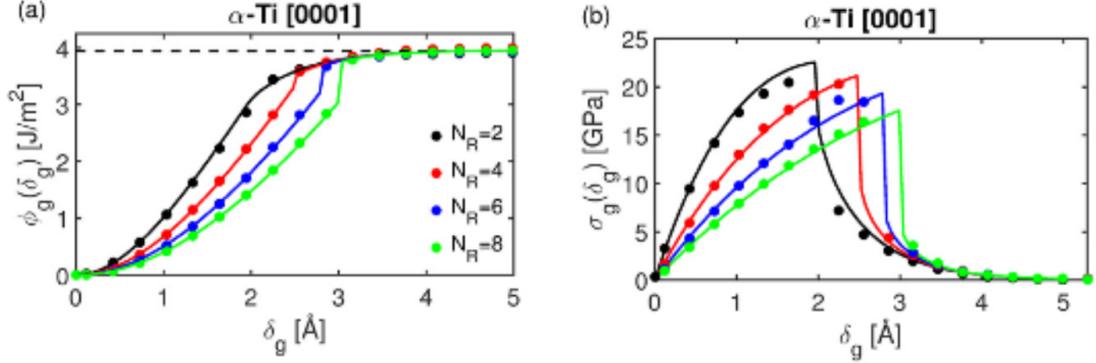


FIGURE 1.10 – Simulations de traction par blocs rigides avec relaxation d’après l’article de Olsson *et al* [59]. (a) Courbes séparation-énergie pour 2, 4, 6, 8 couches atomiques et (b) courbes cohésives séparation-contrainte déduite

FIGURE 1.10 – Simulations of tensile test by rigid blocs with relaxation [59]. (a) Separation-energy curves for 2, 4, 6, 8 atomic layers ; (b) curves of decohesion

la suite de ces études, Hayes *et al* [58] proposent donc un modèle basé sur les énergies élastiques dans la direction de traction et sur le nombre de couches considérées :

$$E = \min\left(\frac{Y}{2N}d^2, \gamma_{fract}\right) \quad (1.1)$$

avec Y le module d’Young, N le nombre de couches, d l’épaisseur de l’interface et γ_{fract} l’énergie de fracture. En utilisant ce modèle, les courbes obtenues sont présentées sur la figure 1.11. Nous observons bien que la courbe dépend du nombre de couches considérées et donc que la contrainte dépendra aussi de ce nombre. Nous pouvons noter que ces auteurs retrouvent bien une courbe universelle en normalisant en fonction du nombre de couches considérées et de l’énergie de fracture finale. Par contre, ces courbes impliquent une diminution brutale de la contrainte ce qui lors d’une déformation à vitesse normale n’est pas physique. De plus les contraintes doivent être indépendantes du nombre de couches considérées pour obtenir des résultats avec un sens physique.

A la suite des études de Hayes *et al* [58], Enrique et Van der Ven [55, 56, 57] ont montré que le modèle de Hayes peut être indépendant du nombre de couches considérées. En effet, en soustrayant les énergies élastiques contenues dans les parties volumiques pour seulement considérer une énergie localisée dans l’épaisseur du plan de fracture, les deux modèles obtiennent la même

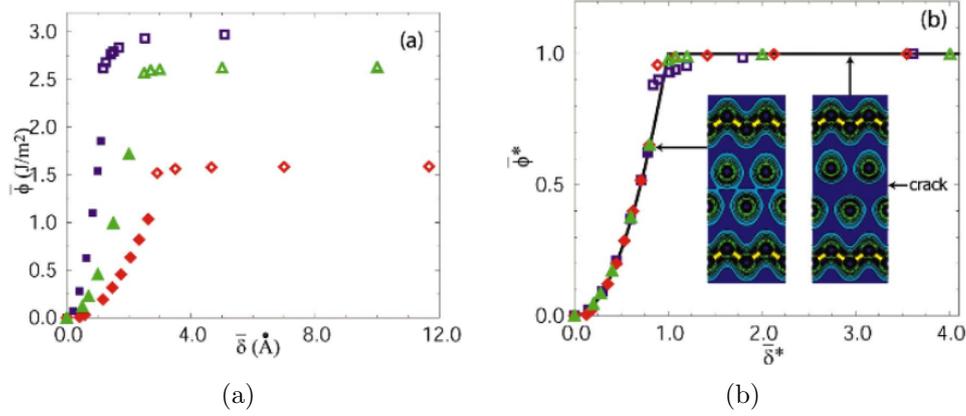


FIGURE 1.11 – Courbe énergies-séparation en utilisant la méthode de Hayes *et al.* [58]. (a) courbes sans renormalisation, (b) courbes avec renormalisation
 FIGURE 1.11 – Energy-separation curves using the Hayes method [58]. (a) curves without renormalization, (b) curves with renormalization

valeur. Pour cela, l'énergie totale du système est séparée en trois :

$$E_{total} = E_i + E_A + E_B \quad (1.2)$$

avec E_i l'énergie de la zone de rupture et E_A et E_B l'énergie du volume. Alors E_A et E_B sont calculées grâce à des calculs d'élasticité. Donc, nous obtenons seulement l'énergie localisée de la décohésion. Sur la figure 1.12, la comparaison entre le modèle de Hayes et celui de Enrique est observée. En utilisant une séparation par blocs avec relaxation, la prise en compte des énergies élastiques permet de simuler des courbes de traction indépendantes de la taille du système. Cette méthode a été validée pour un système pur et permet donc d'obtenir des contraintes locales. Elle ne présente aucune incohérence physique pour des systèmes purs, et sera étendue à des systèmes plus complexes durant cette thèse.

1.5 Premiers éléments concernant la validité du modèle UBER

Dans la section précédente, les simulations atomistiques d'essais de traction existants dans la littérature ont été décrites. Ces simulations sont très précises mais aussi chronophages en temps de calcul. L'utilisation du modèle

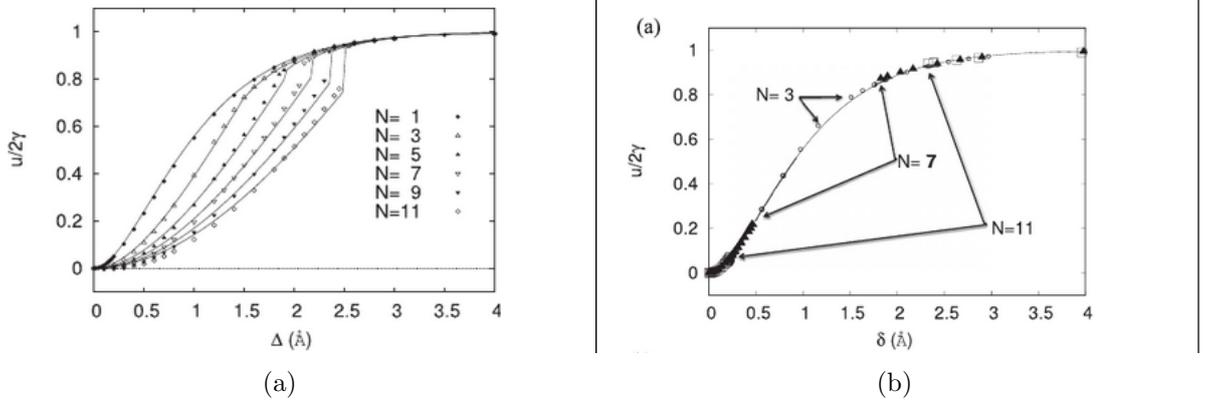


FIGURE 1.12 – (a) les courbes obtenues en utilisant le modèle de Hayes (b) les courbes obtenues en utilisant le modèle de Hayes et en soustrayant les énergies élastiques [56].

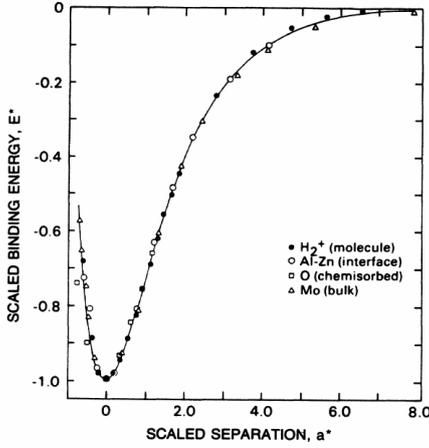
FIGURE 1.12 – (a) Curves obtained using the Hayes model (b) curves using the Hayes model and subtracting the elastic energies [56]

UBER permet d’obtenir des résultats en consommant beaucoup moins de temps de calcul et d’effectuer des calculs sur des systèmes beaucoup plus complexes. L’expression analytique issue du modèle s’écrit :

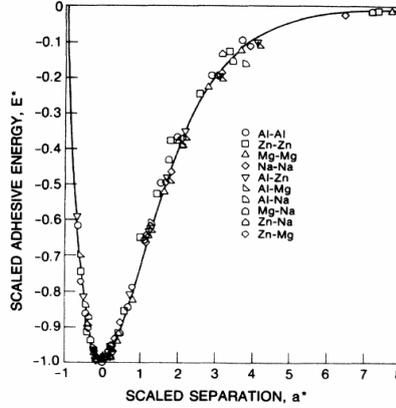
$$E(d) = \gamma_{fract} \left(1 - \frac{d}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (1.3)$$

avec γ_{fract} l’énergie de fracture, d la séparation imposée et λ un paramètre ajustable. Plusieurs méthodes de simulation d’essais de traction ont été utilisées pour valider ou infirmer ce modèle. A l’origine, l’essai de traction utilisé est la méthode par blocs sans relaxation sur des cristaux purs [61, 18]. Sur la figure 1.13, Rose *et al* [18] ont obtenu une courbe universelle pour ces matériaux. Cette courbe universelle a été étendue sur des matériaux plus complexes comme les interfaces et les joints de grains (figure 1.9). Dans ce cas, le modèle UBER est validé en utilisant λ comme un paramètre ajustable.

En utilisant la méthode de séparation par blocs avec relaxation et en considérant seulement le modèle de Hayes, le modèle UBER ne fonctionne pas. Enrique and Van der Ven [57, 16] valident finalement le modèle UBER en utilisant des énergies élastiques stockées dans les parties volumiques du système et en ne considérant qu’un matériau pur sans défaut. Un des objectifs de cette thèse, entre autres, est de valider le modèle UBER sur d’autres cristaux et des systèmes de plus en plus complexes.



(a)



(b)

FIGURE 1.13 – Validation de la courbe universelle du modèle UBER obtenue par Rose, Ferrante et Smith [61, 18]

FIGURE 1.13 – Validation of the universal curve of UBER model obtained by Rose, Ferrante and Smith [61, 18]

Ensuite certains auteurs [62, 17, 56] étudient le modèle UBER grâce à des paramètres physiques, sans recours à des paramètres ajustables. Par exemple, le développement de λ a été étudié et la nouvelle expression de λ s'écrit :

$$\lambda = \gamma_{fract} * \left(\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} \Big|_0^{-1} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

En développant cette expression :

$$\lambda = \sqrt{\frac{\gamma_{fract} * d_0}{Y}} \quad (1.5)$$

avec d_0 l'épaisseur de l'interface et Y le module d'Young effectif (essai de contrainte uniaxiale). Pour utiliser cette expression de λ , une épaisseur de joint, interfaciale ou de volume tel que tous ses atomes affectent fortement la rupture à travers une épaisseur et un module d'Young sont nécessaires. Traditionnellement dans la littérature, l'épaisseur considérée est la distance entre les couches séparées. En utilisant le critère de la distance entre les plans, Lazar et Podloucky [62] calculent ces distances et les comparent à l'épaisseur ajustée pour retrouver la valeur prédite par DFT. Dans cette thèse, un autre critère est utilisé en considérant la distance entre les premiers voisins. Dans le tableau 1.1, les valeurs des épaisseurs selon la distance entre les plans (calculées par Lazar et Podloucky [62]), les épaisseurs obtenues par

l'ajustement DFT [62] et l'épaisseur considérée par le critère des premiers voisins sont comparées. En considérant le critère de la distance minimales entre les plans (Lazar et Podloucky) et celui des premiers voisins, n'ont été retenues que les épaisseurs dont les valeurs sont différentes. Dans le tableau 1.1, nous observons que dans certains cas, la prise en compte des premiers voisins améliore le résultat et se rapproche des valeurs ajustées par rapport aux calculs DFT. Par contre dans le cas du tungstène et du TiAl, les résultats ne concordent pas. Dans le cas du tungstène, il est possible que les premiers voisins ne suffisent plus à décrire la fracture locale et dans le cas du TiAl, la force des liaisons chimiques peut jouer un rôle important comme nous le verrons par la suite. Finalement, le changement de critère par rapport à la littérature améliore la précision du modèle UBER par rapport aux contraintes critiques calculées par DFT.

Structures	Épaisseur de Lazar et Podloucky (Å)	Épaisseur par DFT (Å)	Épaisseur par les premiers voisins (Å)
Al (110)	1.43	2.5	2.86
W (100)	1.59	2.8	1.59
NiAl (111)	0.87	2.7	2.51
Al ₃ Sc	1.45	2.7	2.9
TiAl (110)	1.41	2.1	2.81

Tableau 1.1 – Comparaison des épaisseurs en utilisant le critère de Lazar et Podloucky [62], des premiers voisins et l'ajustement des contraintes critiques par DFT [62].

Tableau 1.1 – Comparison of thickness by the criteria of Lazar et Podloucky [62], of first neighbours and fitting of critical stresses by DFT [62]

Ensuite, Rice & Wang calculent la contrainte critique en fonction des paramètres physiques :

$$\sigma_c = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{Y \times \gamma_{fract}}{d_0}} \quad (1.6)$$

avec σ_c la contrainte critique, γ_{fract} l'énergie de fracture et d_0 l'épaisseur de l'interface. Cette expression permet de calculer la contrainte critique en utilisant les propriétés du matériau. Au chapitre 2, nous démontrerons l'équivalence entre l'expression de Rice & Wang et l'expression originelle du modèle UBER. Ce modèle simplifié permettra de prédire les courbes de traction à partir des propriétés de l'interface, sans effectuer de simulations complète d'essais de traction. La validation de ce modèle s'effectuera en com-

parant les courbes de cohésion prédites aux courbes de cohésion obtenues par simulation complète de l'essai de traction

Chapitre 2

Méthodes et modèles

Sommaire

2.1	Calculs DFT (Density Functionnal theory) . . .	30
2.1.1	Approche ab initio	30
2.1.2	Approximation des calculs DFT	32
2.1.3	Code de calcul utilisé : VASP	34
2.2	La simulation d'un essai de traction par DFT .	35
2.2.1	Méthode 1 : la traction par blocs sans relaxation .	35
2.2.2	Méthode 2 : la traction par blocs avec relaxation .	35
2.2.3	Méthode 3 : la traction par blocs incrémentale . .	36
2.2.4	Méthode 4 : la traction homothétique	36
2.3	Le modèle UBER (Universal Binding Energy Relation)	36
2.3.1	Les différentes formulations du modèle	36
2.3.2	Calcul des paramètres du modèle UBER	41
2.4	Des calculs atomistiques aux calculs par éléments finis cristallins	47
2.5	Matrices métalliques considérées	48

Résumé : *Les méthodes utilisées sont maintenant présentées en détail. Dans un premier temps, les principes des calculs DFT et les approximations sont décrites. Ensuite, les différentes méthodes de traction simulées par DFT sont présentées. Finalement le modèle UBER permettant d'obtenir une loi de décohesion, à partir des propriétés de l'interface comme le module d'Young, l'énergie de fracture et l'épaisseur, est décrit. L'origine du modèle UBER est fondé sur la décroissance exponentielle de la densité de charge en fonction de la distance entre les atomes est décrit.*

abstract : *The methods used are presented. In the first part, the principles of DFT calculations and approximations are detailed. Then, the different methods allowing to simulate a tensile test are described. The UBER model taking into account interface properties such as Young's modulus, Griffith energy and interface thickness to deduce the critical stress and a cohesion curve is described. Finally, the origin of the UBER model based on the exponential decay of the charge is explained.*

2.1 Calculs DFT (Density Functionnal theory)

2.1.1 Approche ab initio

Les calculs ab-initio permettent de prédire les propriétés des systèmes (structurales, mécaniques, énergétiques, magnétiques...) à partir de la mécanique quantique. Ces calculs n'ont recours à aucun paramètre ajustable mais utilisent certaines approximations détaillées dans la suite. Ces méthodes de calcul sont très utilisés et permettent d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique. Cette méthode est donc intéressante pour les études des propriétés physiques et chimiques d'un matériau. Comme ces méthodes de calcul découlent de la mécanique quantique, leurs principes reposent sur l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

avec ψ la fonction d'onde du système et \hat{H} l'opérateur énergétique ou l'hamiltonien

En développant l'hamiltonien en différents termes, la relation suivante est obtenue :

$$\begin{aligned} \hat{H}(R_1, R_2, R_3, \dots, R_m, r_1, r_2; r_3, \dots, r_n) = & - \sum_{i=1}^m \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 \quad (2.2) \\ & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + 1/2 \sum_{i,j=1, i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|} \\ & + 1/2 \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|} \end{aligned}$$

avec :

- $\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2$: l'opérateur de l'énergie cinétique ionique
- $\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2$: l'opérateur de l'énergie cinétique électronique

- $\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|}$: les répulsions coulombiennes nucléons-nucléons
- $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$: les répulsions coulombiennes électrons-électrons
- $\frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|}$: l'interaction électrostatique électrons-nucléons

Dans ce cas, un problème à N corps, qui ne peut pas être résolu de manière exacte, est obtenu. Donc afin de résoudre ces équations, certaines approximations sont adoptées. La première approximation est l'approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer qui suppose que les nucléons sont fixes par rapport aux électrons. Cette approximation est valide car la masse d'un nucléon est deux mille fois supérieure à celle de l'électron. L'équation de Schrödinger devient donc :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + 1/2 \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|} \quad (2.3)$$

Malgré cette simplification, les systèmes contenant N électrons avec leurs atomes ne peuvent être résolus. En 1964, Hohenberg et Kohn [63] introduisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces deux scientifiques ont reformulé le problème à N corps en fonction de la densité électronique. Cette théorie est basée sur deux théorèmes :

- *L'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique*
- *L'énergie fondamentale peut être obtenue de façon variationnelle : la densité qui minimise l'énergie est l'état fondamental*

L'énergie du système peut s'écrire de la façon suivante :

$$E(n) = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (2.4)$$

avec

$$F_{HK}[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} | \psi[n] \rangle + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle \quad (2.5)$$

En minimisant une fonctionnelle contenant cette densité électronique, l'état électronique fondamental du système est obtenu. Ils ont donc proposé l'équation suivante :

$$E = \min(E(\rho)) \quad (2.6)$$

E : l'énergie de l'état fondamental du système, $\rho(r)$ la densité électronique et $E(\rho)$ la fonctionnelle de la densité.

En 1965, Kohn et Sham [64] sachant que l'énergie cinétique d'un gaz d'interactions électroniques est inconnu, ils le remplacent par un problème

d'électrons indépendants plongés dans un potentiel extérieur :

$$E(\rho) = E_{i-i} + E_{i-e} + E_H + T + E_{xc} \quad (2.7)$$

avec E_{i-i} les interactions entre les ions, E_{i-e} les interactions entre les électrons et les ions, E_H l'interaction Coulombienne, T l'énergie cinétique, E_{xc} l'énergie d'échange et de corrélation entre les électrons dans laquelle est contenu toutes les approximations de la DFT

Pour résoudre le problème approximé dérivé par Kohn et Sham, une méthode de minimisation auto-cohérente est appliquée. A partir d'une approximation initiale de la densité électronique, un potentiel extérieur est calculé et une nouvelle densité électronique est obtenue. En répétant ce schéma itérativement, une valeur finale de la densité électronique est obtenue quand une différence inférieure au critère de convergence apparaît entre la densité précédente et la nouvelle densité calculée. L'énergie du système est ainsi minimisée et l'état fondamental électronique du système étudié est déterminé aux erreurs de modélisation et aux erreurs numérique près.

2.1.2 Approximation des calculs DFT

Pour estimer la fonctionnelle d'échange et de corrélation, de nombreuses approximations de la densité électronique peuvent être utilisées. Les plus fréquemment employées sont les méthodes LDA et GGA :

- LDA (local density approximation) : L'approximation d'échange et de corrélation la plus simple est de considérer un gaz homogène d'électrons. Cette densité remplace le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui du gaz d'électron. Généralement, cette approche sous-estime la distance d'équilibre interatomique et surestime l'énergie de cohésion. L'approximation locale de la densité pour l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (2.8)$$

Il apparaît aussi dans la méthode LDA, le terme ε_{xc}^{hom} qui correspond à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante.

- GGA [65] (generalized gradient approximation) : elle est calculée en tenant compte des systèmes hétérogènes. Nous calculons l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais aussi en fonction de son gradient. L'approximation du terme d'échange et de corrélation

en prenant en compte la densité électronique et son gradient, s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.9)$$

avec la fonction $f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ définie comme une fonction de la densité locale et de son gradient. Cette approximation fonctionne mieux dans certains cas que la LDA et en particulier prédit correctement l'état fondamental du fer comme l'état ferromagnétique CC ce qui n'est pas le cas de la LDA. C'est pour cette raison que dans cette étude, nous employons la GGA.

En général, les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant les fonctions d'ondes Ψ sur une base adéquate. Ces bases sont celles de fonctions mathématiques $|\alpha_i(r)\rangle$

$$|\Psi_i\rangle = \sum_i C_{i,p} |\alpha_i(r)\rangle \quad (2.10)$$

avec $C_{i,p}$ les coefficients de développement

Le problème devient alors une résolution de matrice par des méthodes traditionnelles ou plus efficacement par des nouvelles méthodes itératives. Il existe plusieurs types de bases dans lesquelles nous allons projeter ces fonctions d'ondes. Les deux bases les plus utilisées sont les ondes planes et les bases localisées (LCAO), mais d'autres bases existent aussi :

- Les bases d'ondes planes ont la forme suivante : $\exp(i(K + G).r)$. Les ondes planes ont une énergie cinétique inférieure à une certaine limite qu'on appellera énergie de coupure (E_{cutoff}). Cette énergie permet de réduire le temps de calcul tout en optimisant la convergence. Cette limite est donnée par la relation suivante :

$$K^2 + G^2 \leq E_{cutoff}$$

avec G le vecteur du réseau réciproque et K la grille des vecteurs servant à décrire ce réseau.

- Les bases localisées (LCAO) : Ces bases doivent vérifier deux propriétés. La première affirme que les fonctions utilisées ont un caractère atomique, sous la forme de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. La seconde consiste à dire que chaque orbitale est strictement nulle au delà d'un rayon de coupure.

Les bases d'orbitales pseudo-atomiques sont définies pour l'atome de rayon r_i situé en position i par la relation suivante :

$$\phi_{Inlm}(r) = (\phi_{Inl}(r_I)Y_{lm}(u_{ri})) \quad (2.11)$$

avec n , l , m les nombres quantiques, u le vecteur unitaire, Y les harmoniques sphériques, et ϕ_{Inl} la fonction radiale. Ces bases sont dans des espaces réels centrés sur les atomes.

Dans certains cas, nous considérons les électrons de cœur de chaque atome gelé car il est licite de supposer qu'ils ne contribueront pas directement aux propriétés d'intérêt de ces matériaux. Nous remplaçons donc ces électrons de cœur par un pseudo-potentiel. Cependant il existe certaines méthodes telles que celles Muffin Tin ou le FP-LAPW qui prennent en compte tous les électrons. Durant cette thèse, l'approche PAW [66] qui diffère légèrement des pseudo-potentiels classiques (NCPP [67] et USPP [68]) est utilisée. Comme les pseudo-potentiels classiques, l'espace entre hors noyau est séparé en deux zones, la première est proche du noyau et la seconde est une zone interstitielle entre les noyaux. La différence avec les pseudo-potentiels classiques est que dans la zone interstitielle, une transformation linéaire est appliquée à la fonction d'onde "tout électron" grâce à l'approximation des cœurs gelés. A tout moment, il est possible de reconstruire le potentiel "tout électron". Cette approche est donc plus robuste que les pseudo-potentiels classiques mais plus rapide que les méthodes tout électron.

2.1.3 Code de calcul utilisé : VASP

Pour effectuer ces calculs DFT, le code VASP (Vienna AB-Initio Simulation Package) est utilisé [69, 70]. La polarisation du spin est prise en compte et l'approximation GGA est considérée en utilisant le schéma PBE [71] (Perdew Burke Ernzerhof). Les interactions entre les ions et les électrons sont décrites par les potentiels PAW [66] (Projector Augmented Waves). Les électrons de valence retenues pour les métaux étudiés sont contenus dans les orbital 3d et 4s, et ceux du carbone sont les 2s et 2p. Une base d'ondes planes est utilisée avec une énergie de coupure de 500 eV. Pour l'intégration de la zone de Brillouin, la fonction de Methfessel-Paxton [72] avec un élargissement de 0.3 eV est utilisée. Concernant les points K, le schéma de Monkhorst-Pack [73] est utilisé et la grille de points K est 12*12*12 pour la cellule unité du carbure et 16*16*16 pour la cellule cubique des métaux. Pour les itérations électroniques auto-cohérentes, la condition de coupure est basée sur différence énergétique entre les pas inférieure à 10^{-6} eV . Pour les optimisations ioniques, une condition sur les forces plus faibles que 0.02 eV/Å est utilisée.

Des conditions périodiques 3D sont utilisées dans tous les calculs. Durant cette thèse, le code VASP a été modifié pour prendre en compte différentes relaxations des contraintes volumiques. Par exemple, lors d'un essai de traction en contrainte uniaxiale, les contraintes dans les directions perpendiculaires à l'axe de traction sont relaxées pour en prendre en compte les effets de type Poisson.

2.2 La simulation d'un essai de traction par DFT

2.2.1 Méthode 1 : la traction par blocs sans relaxation

Pour simuler la traction d'un monocristal, d'un carbure et d'une interface, quatre méthodes peuvent être utilisées. La première méthode consiste en une séparation rigide sans relaxation. Pour l'appliquer, tout le système est séparé en deux blocs rigides à partir des deux plans de fracture choisis. Ensuite, l'énergie en fonction de la distance de séparation est calculée, dont la dérivée permet le calcul de la contrainte. Dans ce cas, seulement la contrainte entre les deux plans considérés est calculée. Cette méthode correspond à une fracture brutale qui peut se produire durant un choc. Un exemple de cette méthode est tracé sur la figure 2.1

2.2.2 Méthode 2 : la traction par blocs avec relaxation

La seconde méthode est une séparation avec relaxation. Pour effectuer cette simulation de traction, une séparation entre les deux plans de l'interface est appliquée. Ensuite, une relaxation atomique n'incluant pas les quatre couches les plus lointaines de l'interface et une relaxation des contraintes perpendiculaires à l'axe de traction sont effectuées. Pour la configuration initiale de chaque pas, les positions atomiques de l'interface relaxée sont considérées. Dans ce cas, le plan de fracture est choisi et la contrainte est due à la séparation et à la relaxation des atomes. Cette méthode correspond à un essai de traction suffisamment lent pour que les atomes soient dans leurs positions d'équilibre pour chaque séparation de l'interface. Ceci peut se produire durant du fluage ou un essai de traction classique. Un exemple de cette méthode est tracé sur la figure 2.1

2.2.3 Méthode 3 : la traction par blocs incrémentale

La troisième méthode consiste en une séparation avec relaxation avec comme configuration initiale de chaque pas, la configuration relaxée du pas précédent. La méthode de relaxation est identique à celle utilisée dans la méthode 2. Cette méthode est similaire à la seconde méthode mais plus réaliste grâce à la considération du pas précédent. Mais la simulation étant réalisée à zéro kelvin, le système peut être piégé dans un minimum local. Dans la réalité, le système peut se libérer grâce à l'énergie thermique.

2.2.4 Méthode 4 : la traction homothétique

La dernière méthode consiste en une traction homothétique. Pour cela, une déformation homothétique est appliquée sur le matériau puis une relaxation des atomes et des contraintes perpendiculaires à l'axe de traction est réalisée. Nous obtenons l'énergie en fonction de la déformation. Pour obtenir la contrainte, l'équation 2.47 est utilisée. En utilisant cette méthode, la contrainte moyenne dans le matériau est obtenue sans le choix du plan de fracture. Un exemple de cette méthode est tracé sur la figure 2.1 et peut simuler une traction globale sur le matériau et suggérer le plan privilégié de fracture ce qui permet, par la suite, d'effectuer des calculs plus précis sur ces plans en utilisant par exemple la méthode 2 ou 3.

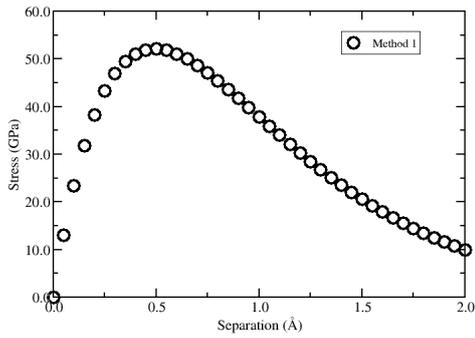
2.3 Le modèle UBER (Universal Binding Energy Relation)

2.3.1 Les différentes formulations du modèle

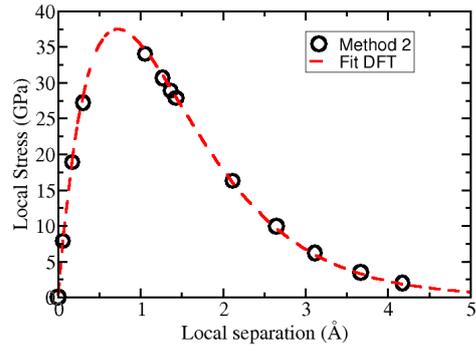
La formulation de Rose et al

Rose, Smith et Ferrante [18] ont proposé une courbe d'énergie universelle pour les interfaces métalliques. Ils ont trouvé une relation entre l'énergie et la séparation qui a été validée pour des systèmes métalliques (bi-métaux, interface et séparation métallique), des systèmes covalents et des interfaces métal-céramiques [74, 75, 61]. Dans le cadre de ce modèle, l'interface est considérée comme un objet à trois dimensions car les variations des propriétés comme la distance entre les couches et le moment magnétique sont impactées sur des couches plus lointaines que les deux couches nécessaires à la création de l'interface. La formule décrivant la décohésion de l'interface est :

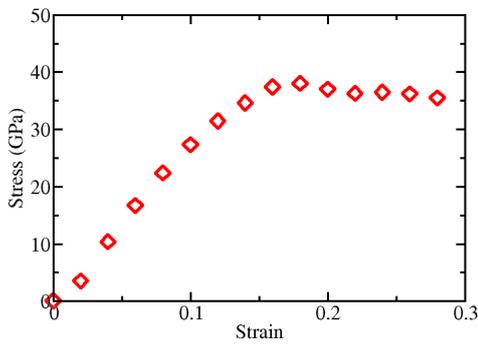
$$E(d^*) = \gamma_{fract} - \gamma_{fract}(1 + d^*)exp(-d^*) \quad (2.12)$$



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.1 – Différentes méthodes de traction pour le carbure $Cr_{23}C_6$. La figure (a) correspond à la méthode de bloc par relaxation, la figure (b) à la méthode de bloc avec relaxation et la figure (c) à la méthode homothétique

FIGURE 2.1 – Different methods of traction for the $Cr_{23}C_6$ carbide. The (a) figure represent the separation by bloc without relaxation, the (b) figure is the method of separation by block with relaxation and the (c) figure is the homthetic method

avec γ_{fract} l'énergie de fracture, d^* défini comme $d^* = \frac{d-d_0}{\lambda}$, d_0 la distance d'équilibre, d la distance de séparation et λ un paramètre d'échelle défini comme : $\lambda = (\gamma_{fract} * (\frac{\partial E^2}{\partial^2 d})|_0^{-1})^{1/2}$. Pour calculer la contrainte, la dérivée de l'expression (2.12) est utilisée ;

$$\sigma(d^*) = \frac{\partial E(d^*)}{\partial d^*} = \frac{\gamma_{fract} d^*}{\lambda} \exp(-d^*) \quad (2.13)$$

Le maximum de la courbe de traction est obtenu quand la seconde dérivée est égale à 0. Cette contrainte est nommée 'contrainte critique' ce qui correspond à la contrainte nécessaire pour une obtenir une décohésion complète.

$$\sigma_c = \frac{\gamma_{fract}}{\lambda} \exp(-1)$$

L'équation (2.13) peut être écrite en fonction de la contrainte critique, σ_c

$$\sigma(d^*) = \sigma_c d^* \exp(1 - d^*) \quad (2.14)$$

La formulation de Rice et Wang

Rice & Wang [17] ont développé une formule, basée sur le modèle UBER, permettant le calcul de la contrainte critique en fonction des propriétés interfaciales comme le module d'Young, l'épaisseur et l'énergie de fracture.

$$\sigma_c = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\gamma_{fract} * Y}{d_0}} \quad (2.15)$$

avec γ_{fract} l'énergie de fracture, Y le module d'Young de l'interface, e le nombre de neper, d_0 l'épaisseur de l'interface et σ_c la contrainte critique. Avec la formulation de Rose *et al.* pour obtenir la loi de séparation, il est nécessaire de calculer plusieurs points de cette courbe. Mais, en utilisant le développement réalisé par Rice & Wang, la contrainte critique est directement formulée à partir des propriétés de l'interface. Donc pour obtenir une loi de décohésion de l'interface, seulement les propriétés de cette interface doivent être calculées.

Le lien entre ces deux formulations

L'équation (2.15) montre la dépendance de la contrainte critique en fonction des propriétés de l'interface. Pour obtenir cette équation, Rice & Wang l'ont déduite de l'expression du modèle UBER. En effet, en se focalisant sur

l'expression du paramètre λ mentionné dans l'équation (2.13), nous obtenons :

$$\lambda = (\gamma_{fract} * (\frac{\partial E^2(d)}{\partial^2 d^*})|_0^{-1})^{1/2} \quad (2.16)$$

La valeur λ est obtenue par le développement de la dérivée de l'équation 2.16

$$\frac{\partial E^2(d^*)}{\partial^2 d^*}|_0 = \frac{\partial \sigma}{\partial d^*} = \frac{\partial \sigma(d)}{\partial \epsilon}|_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial d^*}|_0 = \frac{Y}{d_0} \quad (2.17)$$

$$\implies \lambda^2 = \frac{\gamma_{fract} d_0}{Y} \quad (2.18)$$

avec ϵ la contrainte uni-axiale.

Donc, Rice et Wang utilisent cette expression du paramètre λ (equation 2.18) pour réécrire λ en fonction des coefficients de l'interface. Avec seulement l'expression 2.16, il est possible d'obtenir la formulation de Rose *et al.* en fonction des propriétés de l'interface. Pour obtenir une loi de décohésion de l'interface, il nous suffit juste de calculer les propriétés de l'interface comme le module d'Young, l'énergie de fracture et l'épaisseur de l'interface.

Origine du modèle UBER (Banerja et Smith [61])

Dans cette section, nous détaillons les origines du modèle grâce à l'article de Banerja et Smith. On sait que l'expression du modèle UBER peut s'écrire de façon énergétique.

$$E^*(a^*) = -(1 + d^*)exp(-d^*) \quad (2.19)$$

$$d^* = (d - d_0)/\lambda \text{ et } E^* = E/\Delta E$$

Cette équation provient du lien entre la densité de charge et l'énergie. En effet, la distribution de la densité électronique en dehors de la surface de jellium peut s'écrire grâce à une fonction universelle en fonction de la distance interatomique d'équilibre qui peut varier positivement ou négativement (traction ou compression). Nous considérons une variation de la distance interatomique positive dont la valeur initiale est la valeur d'équilibre entre les atomes (traction). Nous supposons seulement un éloignement des atomes. L'équation donnant la variation de la densité électronique en fonction de la séparation est :

$$n = n_0 exp(-1.02(-\frac{d - d_0}{\lambda'})) \quad (2.20)$$

avec d la distance interatomique, d_0 la distance d'équilibre, λ' un paramètre d'échelle et n_0 la densité de charge d'équilibre. Nous pouvons écrire l'énergie

en fonction de la densité de charge :

$$An^{2/3} - Bn^{1/3} \quad (2.21)$$

En combinant les équations 2.20 et 2.21, l'énergie devient :

$$E(d) = A' \exp\left[-2\frac{(d-d_0)}{\lambda'}\right] - B' \left[\exp - \frac{(d-d_0)}{\lambda'}\right] \quad (2.22)$$

Nous cherchons maintenant à définir les constantes. Pour cela, nous supposons que $d = d_0$. Nous obtenons donc :

$$E(d_0) = -\Delta E = An_0^{2/3} + Bn_0^{1/3} = A' - B' \quad (2.23)$$

Avec ΔE l'énergie d'équilibre. Nous pouvons donc poser $A' = \Delta E$ et $B' = -\Delta E$ Pour découvrir le lien entre λ et λ' , l'énergie est dérivée deux fois.

$$\frac{\partial E}{\partial d} = \Delta E \left\{ \frac{-2}{3\lambda} \exp\left[-2\frac{d-d_0}{\lambda}\right] + \frac{-2}{3\lambda} \exp\left[\frac{d-d_0}{\lambda}\right] \right\} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} = \Delta E \left\{ \frac{4}{9\lambda^2} \exp\left[-2\frac{d-d_0}{\lambda}\right] + \frac{2}{3\lambda^2} \exp\left[\frac{d-d_0}{\lambda}\right] \right\} \quad (2.25)$$

or si nous utilisons l'équation 2.16, nous obtenons que :

$$\lambda = 3\lambda' = \sqrt{2}l \quad (2.26)$$

Les auteurs obtiennent donc l'équation suivante pour l'énergie :

$$E^* = \exp[-\sqrt{2}d^*] - 2\exp[-d^*/\sqrt{2}] \quad (2.27)$$

L'équation 2.27 peut être exprimée sans dimension :

$$E^* = n_s^2 - 2n_s \quad (2.28)$$

avec $n_s = n^{1/3}$

Si nous utilisons cette équation, la figure 2.2 est obtenue. et nous observons que la courbe universelle ne permet pas de décrire les résultats obtenues pour N et O par deux différents auteurs même après normalisation.

Dans ce cas, un problème est observé avec le paramètre d'échelle de la densité électronique (n^*) qui est réévalué en utilisant les équations 2.20 et 2.19

$$n = \exp[-d^*l/\lambda] \quad (2.29)$$

Les paramètres d'échelle de la densité et de la séparation spatiales doivent être identiques pour connecter la courbe universelle séparation-énergie (équation

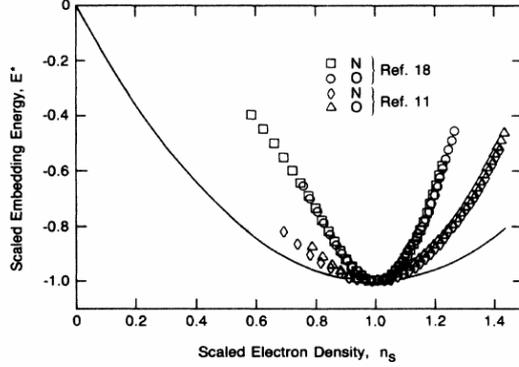


FIGURE 2.2 – Figure de l'article de Banerja et Smith[61] : les courbes obtenues avec l'équation 2.28

FIGURE 2.2 – Figures from Banerja et Smith[61] : the curves obtained from 2.28

2.19) et la courbe énergie-densité électronique (équation 2.29). Nous pouvons noter que les unités de ces paramètres d'échelle sont identiques. L'équation 2.20 suggère la forme suivante pour la densité de charge :

$$n^* = \exp[-d^*] \quad (2.30)$$

En utilisant les données de la littérature et la réévaluation du paramètre d'échelle de la densité de l'équation 2.29, nous obtenons les courbes de la figure 2.31 où la courbe universelle est donnée par l'équation suivante :

$$E^* = -1(1 - \ln(n^*))n^* \quad (2.31)$$

2.3.2 Calcul des paramètres du modèle UBER

L'énergie de fracture

Dans ce cas, nous considérons l'énergie de rupture comme l'énergie de Griffith (rupture fragile) qui est définie comme l'énergie nécessaire pour créer deux surfaces libres à partir d'une interface. La formule pour calculer cette énergie est :

$$\gamma_{fract} = \gamma_{S1} + \gamma_{S2} - \gamma_{inter} \quad (2.32)$$

avec γ_{fract} , l'énergie de Griffith, γ_{Si} l'énergie de surface et γ_{inter} l'énergie d'interface. Pour obtenir cette énergie, nous devons calculer les énergies de surface et d'interface.

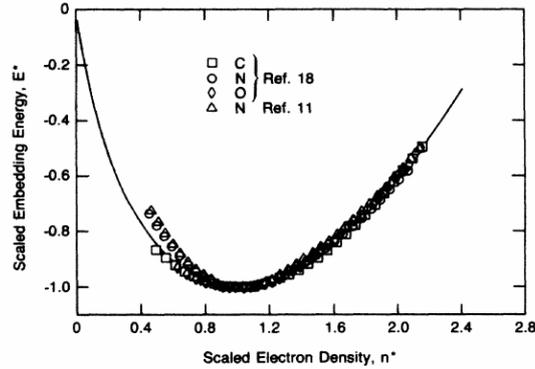


FIGURE 2.3 – Figure de l’article de Banerja et Smith [61] : les courbes obtenues pour C et O sont tracées en utilisant l’équation 2.29 et la courbe universelle est donnée par l’équation 2.31

FIGURE 2.3 – Figures from Banerja et Smith [61] : the curves obtained for C and O are fitted using the equation 2.29 and the universal curve given by the equation 2.31

La méthode dite du ”slab” permet d’obtenir l’énergie de surface en utilisant des conditions périodiques. Ensuite une super-cellule contenant deux surfaces libres identiques et au moins 10 Å de vide est utilisée. Pour un système ne contenant que des atomes équivalents, comme les métaux purs, les énergies de surface sont données par :

$$\gamma_{surface} = \frac{E_{slab} - E_0}{2A} \quad (2.33)$$

avec γ_{slab} l’énergie du système avec deux surfaces libres, E_0 l’énergie de référence (le volume contenant le même nombre d’atomes) et A l’aire de la surface.

Pour des composés ou des structures où les atomes ne sont pas équivalents comme le carbure $Cr_{23}C_6$, l’équation (2.33) ne permet pas de calculer les énergies de surface. En effet, la création de deux surfaces identiques induit en général une variation de stœchiométrie et l’énergie de volume ne peut pas être considérée. Pour ces cas, l’approche développée par Rapcewicz et al [76], basée sur l’analyse des potentiels chimiques, est utilisée. Cette approche permet d’estimer l’énergie de référence de chaque système. Différents auteurs utilisent cette méthode pour déterminer les énergies de surface et d’interface [77, 78, 79]. Dans cette approche, l’équilibre entre le volume et la surface est considéré. Une expression générale pour les énergies de surface (et d’interface)

peut être écrite comme :

$$\gamma_{surface} = \frac{1}{2A} (E_{slab} - \sum_{i=0}^n N_i \mu_i) \quad (2.34)$$

avec A l'aire de la surface, E_{slab} l'énergie du système contenant deux surfaces libres, N_i le nombre d'atomes de l'espèce i , μ_i le potentiel chimique correspondant au système i et n le nombre d'espèces. Le potentiel chimique du système avec deux éléments comme le $Cr_{23}C_6$, le Fe_3C ou le TiC peut s'écrire comme :

$$\mu_{C_x B_y} = N_C \mu_C + N_B \mu_B = N_C \mu_C^P + N_B \mu_B^P + \Delta H_0^F \quad (2.35)$$

avec ΔH_0^F l'enthalpie de formation du composé, μ_i^P le potentiel chimique de l'espèce dans le système de référence.

Comme le composé est supposé thermodynamiquement stable, le potentiel chimique de chaque système doit être plus petit que le potentiel chimique dans le système pur :

$$\mu_C \leq \mu_C^P \text{ et } \mu_B \leq \mu_B^P \quad (2.36)$$

En utilisant l'équation (2.35), nous pouvons réécrire l'équation (2.34) en fonction seulement d'un potentiel chimique :

$$\frac{1}{2A} (E_{total} - N_C^{ex} \mu_{C_x B_y} - \frac{N_B^{ex} \mu_B}{N_C^{ex}} - N_B^{ex} \mu_B) \quad (2.37)$$

avec N_i^{ex} le nombre d'atomes en excès de l'espèce i et N_i^{eq} le nombre d'atomes de l'espèce i à l'équilibre.

En utilisant l'équation (2.36), la variation du potentiel chimique est :

$$\frac{\Delta H_0^F(C_x B_y)}{B} \leq \mu_B - \mu_B^P \leq 0$$

Il est possible de donner plus de précision à l'énergie de surface en limitant la valeur supérieure du potentiel chimique et en considérant le prochain composé dans le diagramme de phase. Donc, la nouvelle variation du potentiel chimique est :

$$\frac{\Delta H_0^F(C_x B_y)}{y} \leq \mu_B - \mu_B^P \leq \frac{\Delta H_0^F(C_{x_2} B_{y_2})}{y_2} \quad (2.38)$$

Pour illustrer cet exemple, nous considérons la variation du potentiel chimique du carbone dans le carbure $Cr_{23}C_6$. Nous considérons le carbure suivant défini dans le diagramme Cr-C (figure 2.4) qui est le Cr_7C_3 . Donc, la

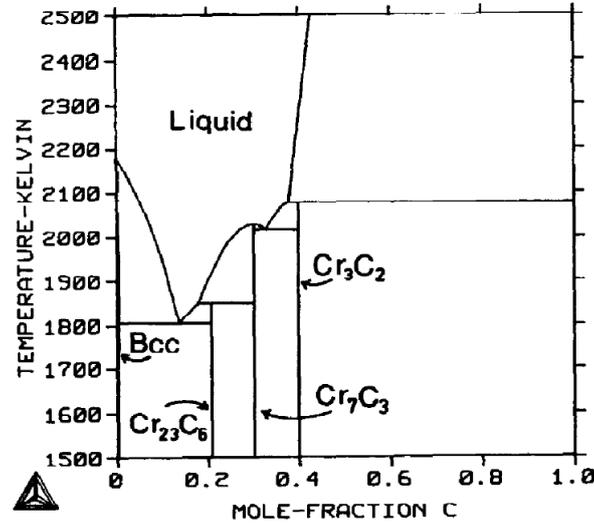


FIGURE 2.4 – Diagramme de phase partielle du Cr-C d'après Andersson *et al.* [80]

FIGURE 2.4 – Partial chromium-carbon phase diagram from Andersson [80]

variation du potentiel chimique est :

$$\frac{\Delta H_0^F(Cr_{23}C_6)}{N_C} \leq \mu_C - \mu_C^P \leq \frac{\Delta H_0^F(Cr_7C_3)}{N_C} \quad (2.39)$$

Cette méthode permet aussi de borner le potentiel chimique d'un composé identifié grâce au diagramme de phase.

L'énergie d'interface doit être maintenant calculée pour ensuite déduire l'énergie de Griffith. L'énergie d'interface se calcule grâce à l'équation :

$$\gamma_{inter} = \frac{E_{totale} - E_{sys1} - E_{sys2}}{2A} \quad (2.40)$$

avec γ_{inter} l'énergie d'interface, E_{sys_i} l'énergie du système i sans interface et E_{totale} l'énergie totale du système contenant deux interfaces. Pour calculer E_{sys_i} , une méthode similaire au calcul de référence des énergies de surface est utilisée. En effet, pour créer deux interfaces identiques, un problème similaire au calcul des énergies de surface apparaît.

Si nous considérons une interface entre une matrice stœchiométrique et

un composé non stœchiométrique, l'énergie d'interface s'écrit :

$$\gamma_{inter} = \frac{1}{2A} (E_{total} - N_M \mu_M - N_C^{ex} \frac{\mu_{B_x C_y} - N_B^{eq} \mu_B}{N_C^{eq}} - N_B^{ex} \mu_B) \quad (2.41)$$

Dans cette équation, l'énergie dépend seulement du potentiel chimique de l'espèce B dans le composé $B_x C_y$. Nous avons tous les paramètres pour calculer l'énergie de Griffith qui correspond à l'énergie de fracture. Nous pouvons noter que si le nombre d'atomes de chaque espèce en excès et les potentiels chimiques sont identiques entre les systèmes contenant les interfaces et les surfaces, l'énergie de Griffith est indépendante des potentiels chimiques, et l'équation devient :

$$\gamma_{fract} = \frac{1}{A} (E_{slab}^{carbide} + E_{slab}^{metal} - E_{total}^{System}) \quad (2.42)$$

Dans cette équation, l'égalité des potentiels chimiques impose certaines hypothèses. Nous devons considérer une interface pour laquelle l'effet de l'inter-diffusion est négligé. La présence d'atomes de soluté des espèces C et B est aussi négligée dans la matrice métallique.

L'épaisseur et le module d'Young de l'interface

L'épaisseur de l'interface est une grandeur dont la détermination n'est à priori pas unique. Elle permet de définir le domaine tridimensionnelle interfaciale dans lequel des grandeurs physiques effectives, comme le module d'Young, peuvent être calculées en moyenne sur ce domaine et sont bien différentes des valeurs dans les parties volumiques situés au-dessus et en dessous à quelques distances atomique de l'interface. Différents critères permettent d'estimer l'épaisseur de l'interface. Une première définition consiste à tracer en fonction de l'abscisse le long d'une ligne fictive traversant l'interface des paramètres physiques comme le moment magnétique ou la distance interatomique. L'épaisseur est alors défini en délimitant le segment où les valeurs des paramètres diffèrent fortement des valeurs dans les deux phases volumique entourant et où ses propriétés sont constantes et caractéristiques des deux matériaux autour de l'interface. Une seconde définition est de considérer seulement les premiers voisins entre les couches de la matrice et celles du carbure. Dans la suite de cette étude, la seconde méthode sera utilisée. De plus, le choix de la définition de l'épaisseur interfaciale sera discuté en fonction des propriétés mécaniques des systèmes étudiés.

Pour estimer le module d'Young, une contrainte uniaxiale uniforme dans tout le système est considérée. Le système est composé de la matrice métallique, du carbure et de l'interface. Ensuite, une loi des mélanges est appliquée sur les déformations axiales :

$$\varepsilon^{total} = f^m \varepsilon^m + f^i \varepsilon^i + f^c \varepsilon^c \quad (2.43)$$

avec f^α la fraction volumique de la phase α , ε^α la déformation axiale moyenne de la phase α , avec $\alpha = m, i, c$ qui correspondent respectivement à la matrice métallique, au carbure et à l'interface. Dans le cas d'essai de traction en contrainte uniaxiale, le modèle d'Young de chaque phase peut être utilisé. Dans le cadre de l'hypothèse des petites perturbations, l'équation (2.43) devient :

$$\frac{\sigma}{Y^T} = \frac{f^m \sigma^m}{Y^m} + \frac{f^i \sigma^i}{Y^i} + \frac{f^c \sigma^c}{Y^c} \quad (2.44)$$

A l'équilibre, une contrainte uniforme par tranche est obtenue dans tout le système ($\sigma^i = \sigma^m = \sigma^c = \sigma$), l'équation 2.44 peut se réécrire :

$$\frac{1}{Y^T} = \frac{f^m}{Y^m} + \frac{f^i}{Y^i} + \frac{f^c}{Y^c} \quad (2.45)$$

Finalement, le module d'Young effectif de l'interface est exprimé par :

$$Y^i = f^i \left(\frac{1}{Y^T} - \frac{f^m}{Y^m} - \frac{f^c}{Y^c} \right)^{-1} \quad (2.46)$$

Pour calculer le module d'Young du système global contenant l'interface, une simulation DFT d'une traction uniaxiale est réalisée en se limitant aux petites déformations.. Des déplacements axiaux sont imposés perpendiculairement à l'interface tandis que les contraintes dans les directions parallèles à l'interface sont totalement relaxées. Ensuite l'expression développée par Rasky et Milstein [81] est utilisée pour calculer la contrainte moyenne du système :

$$\sigma = \frac{l}{V} \frac{\partial E}{\partial l} = \frac{1}{A l_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \quad (2.47)$$

avec E l'énergie du volume déformé, A la section perpendiculaire à l'axe de traction, l la longueur du système mesurée lors de la déformation, l_0 la longueur du système à l'équilibre et ε la déformation uni-axiale du système déformé ($\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$). Le module d'Young global du système est obtenu comme la pente de la contrainte axiale en fonction de la déformation axiale du système déformé. Le module d'Young de l'interface se déduit de l'équation 2.46. Il dépend de l'épaisseur d_0 de l'interface qui doit être choisi avec pertinence

2.4 Des calculs atomistiques aux calculs par éléments finis cristallins

Il est intéressant d'effectuer des calculs par éléments finis pour comparer les contraintes critiques calculées par DFT et les contraintes locales obtenues par des calculs par éléments finis. Ces calculs permettront de discuter le caractère réaliste des contraintes critiques calculées par DFT et de celles calculées par les éléments finis cristallins. Précédemment, les procédures des calculs DFT ont été définies mais un lien doit être établi avec les calculs par la méthode des éléments finis. Durant cette thèse, les calculs par éléments finis sont effectués grâce au logiciel CAST3M [82] développé au sein du service d'études mécaniques et thermiques du CEA. Ce logiciel permet de faire intervenir différents phénomènes physiques comme la mécanique, la thermique et intègre les processus de résolution, des fonctions de construction de modèles et d'exploitation des résultats. Nous pouvons ainsi rentrer les données du problème et les manipuler facilement. Usuellement, les inconnues sont les déplacements aux noeuds du maillage. Le champ de déplacement est décomposé sur une base modèle de champs de déplacements. Les calculs par éléments finis peuvent se décomposer en quatre étapes. La première est la discrétisation géométrique du domaine étudié grâce à un maillage de cette structure. La seconde étape est la définition du modèle mathématique dont les données d'entrée de ces calculs telles que les caractéristiques du matériau, le type de chargement, les conditions périodiques, l'orientation cristalline lorsque des lois constitutives de grains métalliques et de carbure sont utilisées. La troisième étape est la résolution du problème discrétisé grâce au solveur. Cette étape résout des équations aux dérivées partielles en les linéarisant aux noeuds de chaque maillage. Nous obtenons donc pour chaque maillage, un grand système linéaire à résoudre. La dernière étape est le post-traitement des données de sortie de ces calculs avec lequel nous pouvons obtenir les champs de contrainte et de déformation, l'influence de la géométrie des grains et des précipités, des orientations cristallines, des glissements plastiques dans les grains métalliques... Pour étudier les champs au voisinage de précipités dans des polycristaux métalliques, nous pouvons considérer différentes phases comme le montre la figure 2.5. Certains éléments de ces différentes phases peuvent être obtenus par des calculs atomistiques. La première phase est le précipité en utilisant la loi élastique dont les calculs DFT fournissent les données nécessaires à la définition de sa loi élastique (symétrie, constante élastique). La seconde phase est le grain autour du carbure dont les lois constitutives sont élasto-viscoplastiques cristallines. Les paramètres de cette phase, nous sont donnés grâce à la littérature. La troisième phase est la

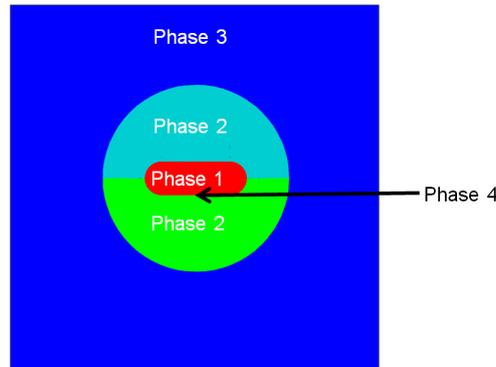


FIGURE 2.5 – Schéma des éléments finis réalisés par Liang Huang [83]. En rouge, la loi du carbure est appliquée, en vert et en bleu ciel la loi de la matrice métallique en prenant compte des orientations cristallines est appliquée et en bleu foncé une loi isotrope viscoplastique correspondant à la matrice métallique est appliquée.

FIGURE 2.5 – Diagram of finite elements realised by L. Huang [83]. In red, the law of carbide, in green the law of metallic matrix taking into account crystallographic orientations and in blue an isotropic law of the metallic matrix.

matrice autour du grain dont la loi est aussi elasto-viscoplastique avec les paramètres obtenus grâce à la littérature ou expérimentalement. La dernière phase à modéliser est la phase la plus délicate entre le grain et le carbure. Dans des travaux futurs, les courbes obtenues par le modèle UBER pourront être intégrées, grâce à l'énergie de fracture et à la contrainte critique dans les calculs par éléments finis. Ce modèle de zone cohésive ne sera pas implémenté dans cette thèse en raisons de problèmes de convergences numériques. Par contre, sans utiliser de zone cohésive, les contraintes locales obtenues par les calculs éléments finis pourront être comparées aux calculs effectués par DFT.

2.5 Matrices métalliques considérées

Propriétés de volume

L'objectif de cette section est de déterminer les propriétés volumiques et surfaciques des métaux purs cubique à faces centrées (CFC) et cubique centré (CC) qui seront utilisées dans la suite pour la construction d'interfaces entre une matrice métallique et un carbure. Calculer les paramètres physiques et simuler la déformation de ces métaux purs permettront de

représenter grossièrement le comportement des différents alliages métalliques industriels complexes comme un acier austénitique, ferritique et un alliage à base nickel. Pour l’alliage à base nickel, nous considérons le nickel CFC en considérant différents ordres magnétiques : le non magnétique et le ferromagnétique pour observer l’effet du magnétisme sur les propriétés du nickel. Pour l’acier austénitique, nous étudions le fer CFC en utilisant différents ordres magnétiques. Nous savons que le fer CFC est stable à haute température sous l’état paramagnétique. Pour construire l’état paramagnétique, nous employons la méthode SQS magnétique [84] (quasi random structure) avec une approximation colinéaire des spins. Cette méthode consiste à répartir de façon aléatoire les spins up et les spins down. La super cellule utilisée dans ce cas est une cellule $3*3*3$ de la maille cubique du CFC. Nous avons 108 atomes dont les spins sont répartis aléatoirement entre le spin up et le spin down. Mais, cette méthode est coûteuse en temps de calcul en raison de la rupture de symétrie, nous avons donc essayer de nous approcher de l’état paramagnétique en utilisant des structures magnétiquement ordonnées (un état ferromagnétique, un anti-ferromagnétique, un anti-ferromagnétique double couches et un non magnétique). Pour simuler un acier ferritique, une matrice de fer CC ferromagnétique est utilisée. Les résultats des calculs de ces propriétés sont données dans le tableau 2.1. Nous pouvons noter que les résultats du nickel sont assez proches des données de la littérature qu’elle soit expérimentale ou théorique. Dans la suite de cette étude, nous nous concentrons sur l’état ferromagnétique du nickel car c’est l’état le plus stable. Pour le fer, l’état anti ferromagnétique double couches et l’état ferromagnétique sont exclus car ils sont mécaniquement instables, par exemple leur module de Young est négatif ou presque nul que ce soit dans la structure CFC ou TFC (tétragonale à faces centrées). Les trois états intéressants du fer CFC à étudier sont l’état paramagnétique, anti-ferromagnétique et non magnétique. Nous pouvons noter que l’état anti-ferromagnétique est plus proche de l’état paramagnétique en terme de coefficients élastiques.

Propriétés de la surface

Dans le paragraphe précédant, nous avons défini quatre matrices à étudier d’après leurs propriétés volumiques. Ces quatre matrices sont le fer non magnétique, anti-ferromagnétique, paramagnétique et le nickel ferromagnétique. Il est intéressant de calculer les énergies de surface des métaux purs car elles sont des paramètres nécessaires au calcul des énergies de Griffith utilisées dans le modèle UBER. Dans cette étude, nous nous concentrons sur les surfaces (100) qui correspondent à la direction des interfaces cohérentes carbure $Cr_{23}C_6$ -métal CFC. Dans le tableau 2.2, les énergies de surface sont données

Métal	a_0 (Å)	c/a	ΔE (eV)	M (μ_B)	Y	Y ²	B	G
Fe CC FM Guo <i>et al</i> [85]	2.831 (2.84)	1	0	2.2 (2.2)	180 (185)		200 (186)	103 (99)
Fe CFC NM Herper <i>et al</i> [86]	3.446	1	0.16	0 (0)	285		282 (290)	222
Fe CFC AF Herper <i>et al</i> [86]	3.487	1	0.12	1.3 (1.3)	165	215	240 (188)	207
Fe CFC FM Guo <i>et al</i> [85]	3.636 (3.63)	1	0.15	2.6 (2.55)	-365 (-270)		180 (182)	-106
Fe CFC AFD Klaver <i>et al</i> [87]	3.537 (3.527)	1	0.10	1.9 (1.8)	-12 (32)	-40 (10)		
Fe CFC PM Zhang <i>et al</i> [88] Harste <i>et al.</i> [89]	3.487 (3.506)	1	0.14	1.6 (1.42)	188 (230)		130 (131)	230 (213)
Fe TFC AF Klaver <i>et al</i> [87]	3.433 (3.423)	1.051 (1.069)	0.10	1.47 (1.5)	218 (213)	176 (154)		
Fe TFC AFD Klaver <i>et al</i> [87]	3.449 (3.447)	1.095 (1.088)	0.081	2.05 (1.99)	169 (170)	1 (2)		
Ni FCC NM Guo <i>et al</i>	3.512 (3.51)	1	0.05	0 (0)	128 (129)		197 (207)	123 (40)
Ni FCC FM Shang <i>et al</i> [90] Experimental	3.519 (3.521) (3.517 [91])	1	0	0.65 (0.6 [92])	156 (157) (138 [93])		199 (198) (188 [94])	129

Tableau 2.1 – Propriétés du volume du fer et du nickel pour différents états magnétiques : l’anti-ferromagnétique (AF), le ferromagnétique (FM), le non magnétique (NM), l’état double couche anti-ferromagnétique et le paramagnétique. Avec a_0 (Å) le paramètre de maille, ΔE (eV) l’énergie relative en respectant l’énergie de référence (le cubique centré ferromagnétique pour le fer et le cubique faces centrées ferromagnétique pour le nickel), M (μ_B) le moment magnétique par atome. Y (GPa) est le module d’Young dans la direction (100). Pour les états AF et AFD ,cela correspond à la valeur dans la direction parallèle à l’empilement magnétique and Y² (GPa) est le module d’Young dans la direction perpendiculaire. B (GPa) est le module de compressibilité et G (GPa) est le module de cisaillement (perpendiculaire à l’empilement magnétique pour les états AF et AFD). Les propriétés des phases tétraogonales à faces centrées sont données pour comparaison. Les valeurs des travaux précédents sont données entre parenthèses.

thèse Liang Huang

en eV/at et en J/m^2 . Le résultat pour le nickel ferromagnétique est assez proche des résultats de la littérature. La super-cellule utilisée pour le calcul des surfaces contient 12 couches de matrice et au moins 10 \AA de vide.

Dans le cas des surfaces non-magnétiques, nous observons que l'énergie de surface est liée à la densité atomique des surfaces et ainsi corrélée au nombre de liaisons coupées. Dans le cas des surfaces magnétiques, un effet est observé sur les moments magnétiques. En effet, la diminution du nombre de liaisons chimiques pour les atomes de surface induit une augmentation de l'amplitude du moment magnétique. Cet effet est plus grand pour les surfaces les plus ouvertes (à faible densité). Nous savons que la perte des liaisons augmente l'énergie de surface mais cette diminution induit aussi une augmentation du moment magnétique qui engendre une diminution de l'énergie de surface. Donc dans le cas des surfaces magnétiques, la hiérarchie des énergies de surface ne dépendra pas seulement du nombre de liaisons coupées mais aussi de l'augmentation du moment magnétique des atomes surfaciques.

	$\gamma_{surf} (eV/at)$	$\gamma_{surf} (J/m^2)$	Previous works(J/m^2)
Fe FCC NM	1.23	3.32	1.95 [95], 2.13 [96]
Fe FCC AF	0.95	2.51	
Fe FCC PM	1.12	2.95	
Ni FCC NM	0.87	2.26	
Ni FCC FM	0.86	2.22	2.16[97], 2.42[98]

Tableau 2.2 – Les énergies de formation de surface du fer (100) et du nickel (100) pour quatre états magnétiques. Les données expérimentales [95] et les données calculées [96], [97], [98] sont aussi citées.

Tableau 2.2 – Formation energy of Fe(100) and Ni(100) surfaces for four magnetic states : the FM, NM, AF and the PM. Some previous experimental [95], and calculated data [96], [97], [98] are also given.

Sur la figure 2.6, nous observons la variation de la distance entre les couches et le moment magnétique en fonction de la proximité avec la surface. Nous remarquons que les propriétés du volume sont bien observées au centre du système. Donc, la convergence en terme de taille du système est bien atteinte. La variation des énergies de surface du fer CC ferromagnétique et du nickel ferromagnétique en fonction du nombre de couches peut être étudiée grâce aux tableaux 2.3 et 2.4). Nous pouvons noter que les énergies de surface ne dépendent pas du nombre de couches considérées, la taille de nos systèmes est suffisamment grande. Dans la suite de nos travaux, nous considérons douze couches de matrice métallique.

Couches	$\gamma_{surf} (J/m^2)$	magnetic moment (μ_B)
11	2.48	2.93
12	2.49	2.94
13	2.51	2.94
14	2.50	2.94

Tableau 2.3 – Variation de l'énergie de surface du fer CC FM et la variation du moment magnétique des atomes de surface en fonction du nombre de couches considérées

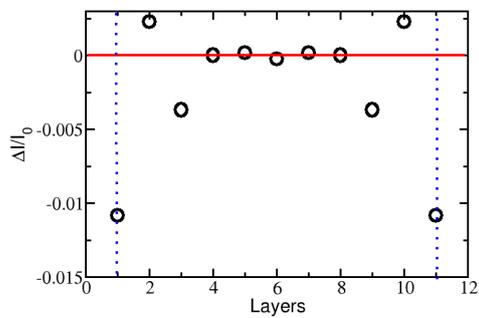
Tableau 2.3 – Variation of the surface energies of bcc iron and the variation of magnetic moment as a function of the number layers considered

Couches	$\gamma_{surf} (J/m^2)$	magnetic moment (μ_B)
11	2.22	0.75
12	2.22	0.74
14	2.22	0.75

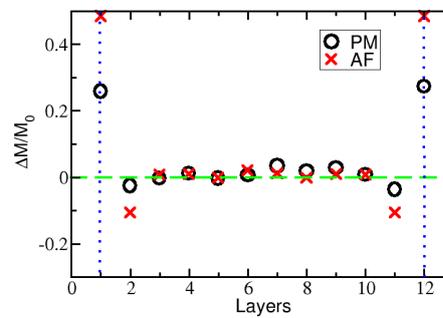
Tableau 2.4 – Variation de l'énergie de surface du nickel CFC FM et la variation du moment magnétique des atomes de surface en fonction du nombre de couches considérées

Tableau 2.4 – Variation of the surface energies of fcc nickel and the variation of magnetic moment as a function of the number layers considered

Nous pouvons constater que les états du fer anti-ferromagnétique et du fer paramagnétique présentent les mêmes tendances. Cette observation vient renforcer l'idée que l'état anti-ferromagnétique est peut-être une première approximation de l'état paramagnétique.



(a)



(b)

FIGURE 2.6 – a) la variation de la distance interatomique pour des surfaces de fer. b) la variation des moments magnétiques pour des surfaces de fer.

FIGURE 2.6 – Relative variation of properties with respect to the bulk values for different layers of the slab with two free surfaces : a) inter-layer distances ($\frac{\Delta I}{I_0}$) in the AF-Fe and b) local magnetic moments ($\frac{\Delta M}{M_0}$) in the AF and the PM Fe. Surface layers are indicated with vertical dotted lines.

Chapitre 3

Interface cohérente entre une matrice CFC et le carbure Cr_{23}C_6

Sommaire

3.1	Le carbure, Cr_{23}C_6	56
3.2	Construction des interfaces cohérentes	59
3.2.1	Positions relatives entre les atomes du carbure et ceux de la matrice	59
3.2.2	Prédictions des énergies de surface, d'interface et de Griffith	60
3.3	Paramètres et résultats du modèle UBER	66
3.3.1	Energie de Griffith	66
3.3.2	Module d'Young et l'épaisseur d'interface	67
3.3.3	Contrainte critique	69
3.3.4	Effet de la composition chimique du carbure sur le modèle UBER	70
3.4	Comparaison entre le modèle UBER et la simulation d'un essai de traction	74
3.4.1	Séparation par blocs sans relaxation	75
3.4.2	Séparation par bloc avec relaxation	75
3.4.3	Séparation par blocs incrémentale	79
3.4.4	Validation de l'hypothèse du modèle UBER	81

Résumé : *Les interfaces cohérentes entre une matrice CFC métallique et le carbure Cr_{23}C_6 sont étudiées. Nous faisons l'ordre magnétique (non*

magnétique, ferromagnétique et paramagnétique) et les espèces chimiques (nickel, fer). Un modèle basé sur les liaisons coupées et nouvellement établies est utilisé pour prédire les énergies de surface et d'interface. Il nous permettra par la suite de déterminer les interfaces de plus basses énergies sans effectuer des calculs DFT. Le modèle UBER validé sur le $Cr_{23}C_6$, est ensuite utilisé pour calculer la contrainte critique des interfaces à partir des propriétés locales de l'interface. Nous pouvons noter que l'état antiferromagnétique du fer FCC est une meilleure représentation du fer paramagnétique que le fer non magnétique, pour l'étude des propriétés mécaniques de l'interface. Puis, l'influence de la composition chimique du carbure sur la contrainte critique inter et intra-précipité est étudiée. Finalement, nous souhaitons valider le modèle UBER. Pour cela, un essai de traction par DFT est simulé en séparant l'interface en deux blocs puis en relaxant les positions atomiques et les contraintes perpendiculaires à l'axe de traction. En soustrayant les énergies élastiques contenues dans les volumes du carbure et de la matrice et en considérant seulement l'énergie et la séparation localisées dans la région interfaciale définie par le domaine où des liaisons du premier ordre vont être rompus, le modèle UBER prédit raisonnablement les courbes de traction. Enfin, l'hypothèse du modèle UBER sur la décroissance exponentielle de la charge entre les atomes interfaciaux est validée, ce qui permet de mieux comprendre sa relative validité.

Abstract : Coherent interfaces between an FCC metallic matrix and the $Cr_{23}C_6$ carbide are studied. We vary the magnetic ordering (non magnetic, anti-ferromagnetic, ferromagnetic and paramagnetic) and chemical species (nickel, iron). A model based on the cutting and newly established bonds is used to predict surface and interface energies. This model allows us to obtain the interface of lowest energy without costly DFT calculations. Then, the UBER model is used to calculate the critical stress from interface input parameters. We can note that the antiferromagnetic state of FCC iron is a better representation of paramagnetic iron than the non magnetic state for the study of mechanical properties. Then, the influence of the chemical composition of the carbide on the critical stress of intra-carbide and interfacial fractures is addressed. Finally, the UBER model is partially validated thanks to a DFT simulations of tensile tests by DFT. This simulation is realised by separation of interface by block and a relaxation of atomic positions and stresses perpendicular to the tensile axis. Subtracting elastic energies of both bulk and carbide and considering only the interfacial energy and separation, the UBER model predicts reasonably the tensile curves. The exponential decay decrease of the electronic density with respect to the opening is observed which may explain the partial validity of the UBER model.

3.1 Le carbure, Cr_{23}C_6

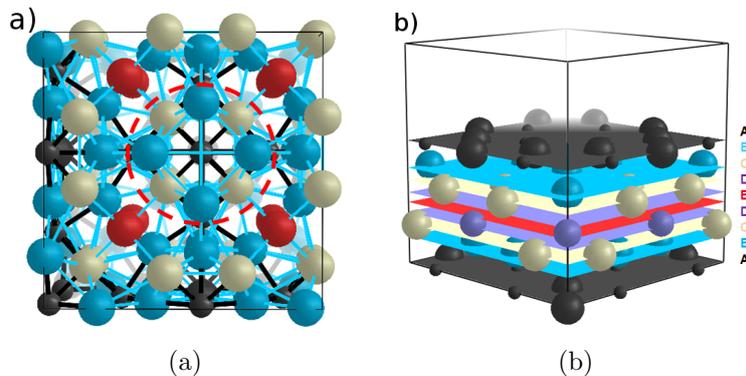


FIGURE 3.1 – a) la structure du carbure de chrome, chaque couleur correspond à un type d'atome et les petites sphères correspondent au carbone. Le cercle rouge permet de visualiser un site antiprismatique carré. b) l'empilement du carbure de chrome dans la direction (100) dont chaque couleur correspond à un plan atomique.

FIGURE 3.1 – a) Cubic unit cell of the Cr_{23}C_6 carbide where the small spheres are the C atoms, and big spheres of different colors represent the four symmetrically inequivalent types of Cr atoms. A C atom located at a squared anti-prismatic site with its eight Cr nearest neighbors is circled in red. b) The stacking of the Cr_{23}C_6 in a (100) direction, where successive atomic planes are denoted by different colors.

Le carbure M_{23}C_6 est un carbure représentatif souvent observé dans les aciers austénitiques [14], dans les aciers ferritiques [99] et dans les alliages à base nickel [6]. Nous étudions donc l'interface entre ce carbure et une matrice métallique, mais avant cette étude, nous devons comprendre la structure de ce carbure. Une simple représentation du carbure M_{23}C_6 , le carbure Cr_{23}C_6 est adoptée dans un premier temps car dans la majorité des cas, ce carbure est principalement composé d'atomes de chrome [100]. Les études DFT précédentes [101, 102, 103] et expérimentales [104] ont montré que le carbure Cr_{23}C_6 a une structure cristallographique CFC $Fm\bar{3}m$ avec une base de 23 atomes de chrome et 6 atomes de carbone à chaque site CFC. La structure cubique du carbure comprend donc 116 atomes dont 24 atomes de carbone et 92 atomes de chrome. Le paramètre de maille calculé dans les études précédentes [101, 102, 103] est compris entre 10.527 Å et 10.607 Å et celui calculé durant cette thèse est de 10.524 Å ce qui

Wyckoff positions	Expérimentale	DFT	Deviation in%
4a	0	0	0
8c	0.25	0.25	0
	0.75	0.75	0
32f	0.385	0.380	1.3
	0.615	0.619	0.6
48h	0.165	0.169	2.4
	0.835	0.830	0.6
	0	0	0
24e	0	0	0
	0.275	0.276	0.3
	0.725	0.723	0.3

Tableau 3.1 – Comparaison entre les positions atomiques fractionnelles expérimentales [105] et celles calculées par DFT dans le carbure $Cr_{23}C_6$.

Tableau 3.1 – Comparison between the experiment-based Wyckoff [105] and the DFT calculated fractional atomic positions with respect to lattice vectors of a simple-cubic unit cell) in the $Cr_{23}C_6$ carbide.

est en accord avec la littérature. Le paramètre de maille expérimental [104] du carbure $M_{23}C_6$ déterminé à température ambiante est de 10.659 Å. La différence entre les calculs DFT et les expériences peut être due en partie à la différence de composition chimique car, lors de ces expériences, le carbure n'est pas seulement composé de chrome et de carbone. Une autre explication peut être due à la dilatation thermique qui va éventuellement augmenter le paramètre de maille du carbure. De plus, comme les calculs DFT sont basés sur certaines approximations (la fonctionnelle d'échange et de corrélation et les pseudos-potentiels), le paramètre de maille calculé par DFT peut être affecté. Pour construire la maille, les positions de Wyckoff calculées par Xie *et al* [105] grâce à des expériences sont utilisées. Ces positions sont les positions 4a, 8c, 32f et 48h pour les atomes de chrome et 24e pour les atomes de carbone (tableau 3.1). Nous avons donc quatre différentes positions pour le chrome et une unique position pour le carbone. Chaque atome de carbone est localisé dans un site anti-prismatique carré et donc entouré de huit premiers voisins de chrome. Une représentation du carbure de chrome est réalisée en figure 3.1. Dans le tableau 3.1, un bon accord est montré entre les positions de Wyckoff et les positions calculées par DFT. Concernant le magnétisme du carbure de chrome, il est connu que les atomes de chrome ont tendance à être couplés de façon anti-ferromagnétique avec

leur premiers voisins de chrome. Mais dans ce carbure, un arrangement triangulaire est observé pour un groupe de trois atomes de chrome, ce qui induit une frustration magnétique. Le carbure devient non magnétique

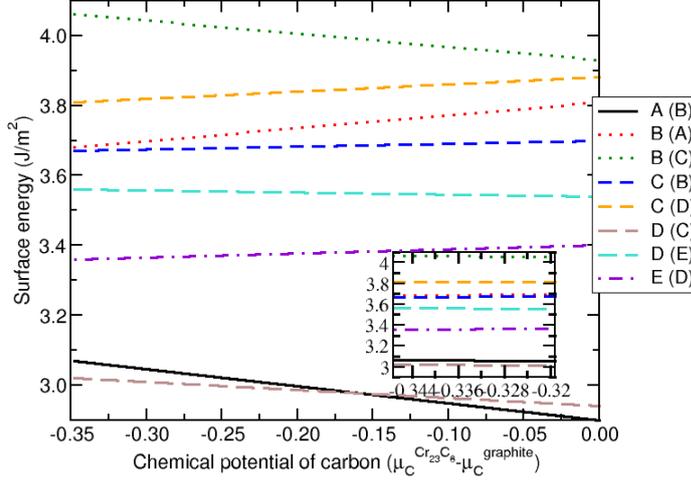


FIGURE 3.2 – Les énergies de surface du carbure de chrome dans la direction en fonction du potentiel chimique du carbone. La courbe incluse correspond aux énergies de surface considérant le prochain carbure dans le diagramme de phase.

FIGURE 3.2 – Surface energy of $Cr_{23}C_6$ in a (100) direction as a function of the chemical potential of carbon. The notation used for the different terminations is $\alpha(\beta)$, where α is the surface and β is the subsurface layer. The inset shows the surface energy variation in the reduced range of the chemical potential when considering the Cr_7C_3 carbide.

En ce qui concerne les propriétés de surface, nous nous concentrons sur la surface (100) qui permet de construire une interface cohérente avec la matrice CFC. La super-cellule utilisée pour créer ces surfaces contient au moins 10 \AA de vide et une épaisseur de carbure d'environ 11.5 \AA dans la direction perpendiculaire à la surface. Dans cette direction, nous obtenons 5 terminaisons différentes mais 8 surfaces différentes dues au sous couches (figure 3.1). La notation utilisée pour décrire les surfaces est $\alpha(\beta)$ avec α la terminaison et β la sous-couche qui lui est associée. Le schéma des couches est présenté sur la figure 3.1. Dans ce cas, pour calculer les énergies de surface, nous utilisons la méthode décrite dans le chapitre 2 (équation 2.37) :

$$\gamma_{surf} = \frac{1}{2A} (E_{slab} - \mu_{Cr_{23}C_6} (N^{Cr_{23}C_6} + \frac{N_{Cr}^{ex}}{23}) + 6\mu_C (\frac{N_C^{ex}}{6} - \frac{N_{Cr}^{ex}}{23})) \quad (3.1)$$

avec N_i^{ex} le nombre d'atomes en excès de l'espèce i , $N^{Cr_{23}C_6}$ le nombre de molécules $Cr_{23}C_6$, E_{slab} l'énergie du système contenant deux surfaces identiques, μ_i le potentiel chimique de l'espèce i . Sur la figure 3.2, deux références ont été considérées pour la variation du potentiel chimique du carbone. En utilisant la référence du graphite, les énergies ont une variation importante qui ne permet pas d'obtenir la stabilité relative de chaque surface. La seconde référence est le prochain carbure dans le diagramme de phase [80] en augmentant la concentration de carbone, le carbure Cr_7C_3 . En utilisant cette référence, nous obtenons une variation de l'énergie de surface inférieure à 1% ce qui permet précisément de calculer cette énergie. Les résultats des énergies sont donnés dans le tableau 3.2 et seront plus amplement commentés dans la section 3.2.2. Comme pour les énergies de surface métallique, une étude sur la convergence des énergies de surface du carbure est réalisée. En doublant la taille de la cellule du carbure, pour une surface A, une énergie de $3.07 J/m^2$ par rapport à $3.05 J/m^2$ est obtenue. Donc l'énergie de surface ne dépend plus de la taille du système.

3.2 Construction des interfaces cohérentes

3.2.1 Positions relatives entre les atomes du carbure et ceux de la matrice

Suite aux études volumiques et surfaciques, la construction des interfaces entre le carbure $Cr_{23}C_6$ et une matrice CFC métallique est réalisée. D'après l'article de Lim et al [106], l'orientation pour créer des interfaces cohérentes est (100) pour le carbure et (100) pour la matrice CFC. En considérant le paramètre de maille de la matrice et en le multipliant par 3, le paramètre de maille du carbure est obtenu avec une différence inférieure à 1% pour chaque matrice métallique considérée. L'objectif suivant est de connaître l'arrangement atomique optimal entre les atomes de carbure et les atomes de la matrice métallique. Dans ce cas, pour toutes les terminaisons possibles, trois configurations de hautes symétries observables à la figure 3.3 sont obtenues. La première configuration est la configuration "hollow" qui représente un atome de la matrice entre quatre atomes de chrome. La seconde configuration que nous nommons b est la configuration "bridge" qui représente un atome de fer de la matrice entre deux atomes de chrome. La dernière configuration est la configuration "top" où un atome de chrome est au-dessus d'un atome de la matrice. La configuration de plus basse énergie pour toutes les terminaisons est la configuration hollow. Dans la suite de cette étude, nous nous concentrons sur celle-ci. Nous avons donc construit nos interfaces cohérentes entre

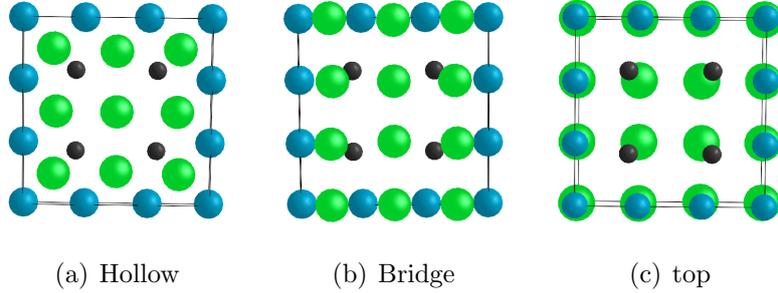


FIGURE 3.3 – Les trois configurations interfaciales de hautes symétries. Les atomes en bleu sont les atomes de chrome, les atomes en noir sont ceux de carbone et en vert ce sont les atomes de la matrice métallique (fer, nickel)
 FIGURE 3.3 – The three high symmetry configurations (top view) of the (100) interface between FCC iron (or nickel) and A-terminated $Cr_{23}C_6$ carbide. The blue, black and green spheres denote respectively Cr, C and the metal matrix atoms

la matrice et le carbure de chrome, mais nous souhaitons savoir si les propriétés du volume sont conservées au centre de chaque système. Pour cela, nous traçons la variation des propriétés magnétiques et de la distance entre les couches en fonction de l'interface. Ces résultats sont présentés en figure 3.4. Nous pouvons observer qu'au centre du carbure et de la matrice, les propriétés volumiques sont bien retrouvées, nos énergies sont donc convergées. Nous pouvons noter que la variation du moment magnétique pour l'état anti-ferromagnétique et l'état paramagnétique suivent la même tendance. La super-cellule utilisée pour l'interface contient 13 couches de fer et une épaisseur de carbure supérieure à 11.5 Å dans la direction perpendiculaire à l'interface.

3.2.2 Prédictions des énergies de surface, d'interface et de Griffith

Dans le paragraphe précédent, les interfaces cohérentes ont été construites. Ensuite, les énergies d'interface sont calculées en utilisant la méthode décrite dans le chapitre 2 grâce à l'équation suivante :

$$\gamma_{inter} = \frac{1}{2A} \left(E_{total}^{inter} - N_{Fe} \mu_{Fe} - \mu_{Cr_{23}C_6} \left(N^{Cr_{23}C_6} + \frac{N_{Cr}^{ex}}{23} \right) + 6 \mu_C \left(\frac{N_C^{ex}}{6} - \frac{N_{Cr}^{ex}}{23} \right) \right) \quad (3.2)$$

Avec A la section perpendiculaire à l'interface, E_{total}^{inter} l'énergie totale de l'interface, μ_i le potentiel chimique de l'espèce i , N_i le nombre d'atomes de

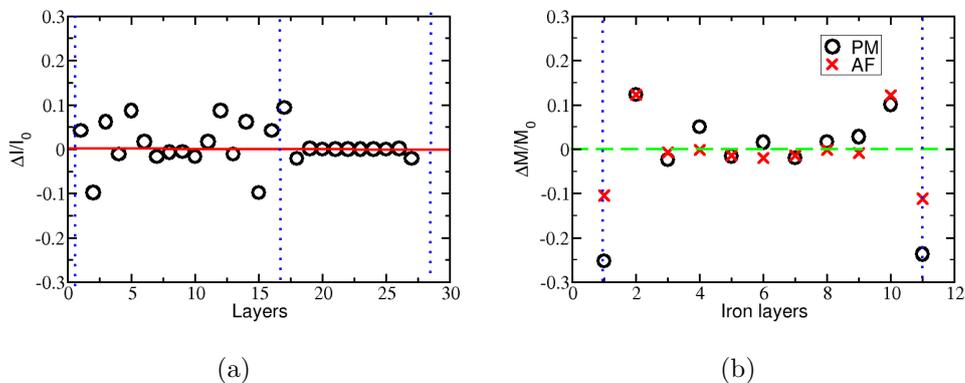


FIGURE 3.4 – (a), la variation de la distance interatomique pour des interfaces $\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Fe}$. (b), la variation des moments magnétiques pour des interfaces $\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Fe}$.

FIGURE 3.4 – Relative variation of properties for the interface system : with respect to the corresponding bulk values : (a) the inter-layer distance ($\frac{\Delta l}{l_0}$) in the AF-Fe case, (b) local Fe magnetic moments ($\frac{\Delta M}{M_0}$) for the case of AF and PM Fe

l'espèce i par rapport à la stoechiométrie et N_i^{ex} le nombre d'atomes en excès de l'espèce i .

Pour obtenir ces énergies de surface et d'interface, toutes les structures sont considérées. Dans cette section, nous allons décrire une méthode pour déterminer les surfaces et les interfaces de plus basses énergies en considérant les différentes terminaisons possibles du carbure. Celle-ci permettra d'optimiser les structures de surface et d'interface. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir définir les interfaces les plus stables sans passer par des calculs DFT et donc d'économiser les temps de calcul.

Dans un premier temps, nous nous concentrons sur la prédiction des énergies de surface du carbure de chrome. Pour cela, le nombre des liaisons coupées entre les premiers voisins du à la création des surfaces est considéré. Ces liaisons sont celles entre les atomes de chrome ou entre les atomes de chrome et de carbone. Ensuite, elles sont pondérées par la force des liaisons chimiques respectives, nous déterminons les forces des liaisons chrome-chrome et chrome-carbone grâce à l'analyse de la population de Mulliken obtenue en utilisant le code DFT-SIESTA [107]. En utilisant les éléments non diagonaux de la matrice de population de Mulliken, la charge entre les atomes, qui est proportionnelle à la force des liaisons (bond-order) entre les atomes, est re-

Surface	$\gamma_{surf} (J/m^2)$	liaisons Cr-Cr	liaisons Cr-C	$\Omega_{surf}(e^-)$
A (B)	3.05	32	8	5.36
B (A)	3.67	30	12	5.88
B(C)	4.05	31	16	6.76
C (B)	3.68	32	12	5.92
C (D)	3.8	36	12	6.6
D (C)	3.01	30	8	5.12
D (E)	3.56	36	8	5.84
E (D)	3.36	20	16	5.44

Tableau 3.2 – Les énergies de formation des surfaces du carbure (100), le nombre de liaisons coupées Cr-Cr et Cr-C pour différentes terminaisons, et Ω_{surf} , le résultat total des nombres de liaisons coupées pondéré par la force des liaisons : $0.19 e^-$ pour Cr-C et $0.12 e^-$ pour Cr-Cr. Dans la notation $\alpha(\beta)$, α représente la surface considérée et β la surface coupée.

Tableau 3.2 – Formation energy of the (100) carbide surface, the number of broken Cr-Cr and Cr-C bonds for the different terminations, and Ω_{surf} , the resulting total number of broken bonds weighted by the respective bond strength : $0.19 e^-$ for Cr-C and $0.12 e^-$ for Cr-Cr.

cueillie. Pour les liaisons carbone-chrome, nous obtenons $0.19 e^-$ et pour les liaisons entre atomes de chrome $0.12 e^-$. Grâce à cette analyse, nous calculons l'énergie nécessaire pour couper les liaisons qui doit être proportionnelle à l'énergie de surface. La formule de calcul est donc :

$$\Omega_{surf} = \sum_i^n N_i \times Q_i \quad (3.3)$$

avec Ω_{surf} le nombre des liaisons pondérées, N_i le nombre de liaisons i coupées et Q_i l'élément de Mulliken. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.2 et sur la figure 3.5. Nous observons qu'une droite peut passer entre les points et donc une relation linéaire entre le nombre des liaisons coupées pondérées et les énergies de surfaces calculées par DFT est obtenue. Cela permet de prédire les surfaces de plus basses énergies.

Ensuite, en utilisant une méthode similaire, les énergies d'interface sont prédites. Seulement cinq terminaisons sont étudiées qui sont celles du carbure en utilisant la sous-couche de plus basse énergie. La différence entre la prédiction des énergies de surface et celle des énergies de l'interface est la prise en compte des nouvelles liaisons établies avec les atomes de la matrice pour l'interface. La formule pour la prise en compte des nouvelles liaisons

interface	$\gamma_{inter} (J/m^2)$	liaisons Cr-Fe	liaisons C-Fe	$\Omega_{inter}(e^-)$
Fe-NM/A(B)	0.800	27	9	1.77
Fe-NM/B(A)	1.94	9	0	5.8
Fe-NM/C(B)	1.074	25	0	3.6
Fe-NM/D(C)	0.836	9	9	2
Fe-NM/E(D)	2.22	9	0	5.2

Tableau 3.3 – Énergie d'interface, nombres des liaisons Cr-Fe et C-Fe et Ω_{int} , le poids moyen des forces de liaisons perdues

Tableau 3.3 – Interface energy, number of interfacial Cr-Fe and C-Fe bonds, and Ω_{int} , the weighted number of broken and newly-formed bonds at the interface

établies avec la matrice et des liaisons perdues est :

$$\Omega_{int} = N_{Cr-Cr}^{old} \times Q_{Cr-Cr} + N_{Cr-C}^{old} \times Q_{Cr-C} + N_{Fe-Fe}^{old} \times Q_{Fe-Fe} - N_{Cr-Fe}^{new} \times Q_{Cr-Fe} - N_{C-Fe}^{new} \times Q_{C-Fe} \quad (3.4)$$

avec N^{old} le nombre de liaisons coupées, N^{new} le nombre des nouvelles liaisons établies dues à la formation de l'interface, $Q_{Cr-Cr} = 0.12e^-$, $Q_{Cr-C} = 0.19e^-$, $Q_{Fe-Fe} = 0.11e^-$, $Q_{Cr-Fe} = 0.10e^-$ et $Q_{C-Fe} = 0.18e^-$. Les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau 3.3 et la figure 3.5. Nous remarquons que pour les interfaces étudiées, une relation linéaire est aussi observée :

$$\gamma_{inter} = \Omega_{inter} \times 17.88 + 0.35 \quad (3.5)$$

Une prédiction peut être réalisée pour déterminer les interfaces de plus basses énergies sans passer par un calcul DFT. Nous souhaitons ensuite calculer l'énergie de Griffith, pour cela nous devons calculer les énergies de la surface métallique. En suivant la même méthode, les énergies de surface du carbure et de la matrice métallique (par exemple le fer CFC), basées sur le nombre de liaisons coupées peuvent s'écrire comme :

$$\gamma_{surf}^{Cr_{23}C_6} = 27.07 \times \Omega_{surf}^{Cr_{23}C_6} + 0.7 \quad (3.6)$$

$$\gamma_{surf}^{Fe} = 10.25 \times \Omega_{surf}^{Fe} + 3.1 \quad (3.7)$$

Pour l'énergie de Griffith, il est intéressant de noter que $\Omega_{Griffith}$ peut être obtenu avec l'expression suivante :

$$\Omega_{Griffith} = \Omega_{Surf}^{carbide} + \Omega_{Surf}^{matrix} - \Omega_{inter} \quad (3.8)$$

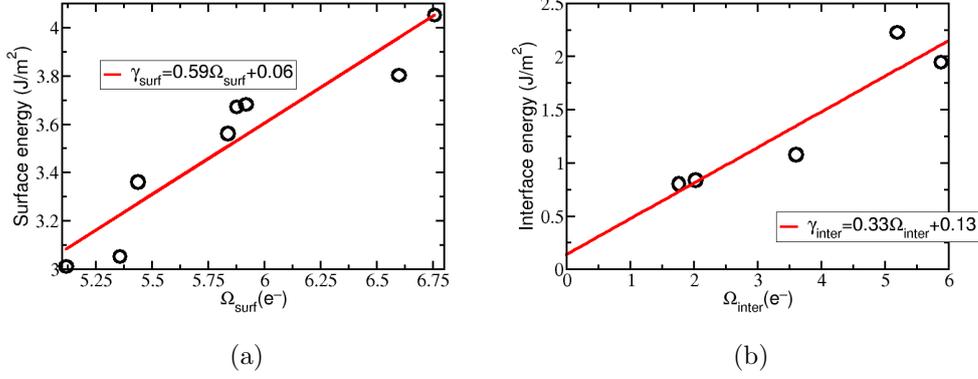


FIGURE 3.5 – a) les énergies de surface du carbure de chrome en fonction des liaisons coupées . b) les énergies d’interface entre une matrice de fer CFC NM et le carbure $Cr_{23}C_6$ en fonction des liaisons coupées.

FIGURE 3.5 – a)The surface energy of the carbide as a function of weighted number of broken bonds (Ω_{surf}) b) Interface formation energy between NM FCC Fe and the carbide as a function of weighted number of broken and newly-formed bonds (Ω_{inter})

Ensuite, en ajustant l’énergie de Griffith calculée par DFT et $\Omega_{Griffith}$ de différentes interfaces cohérentes (100) entre le carbure et la matrice CFC du fer, une simple expression est aussi obtenue :

$$\gamma_{Griffith} = 18.94 \times \Omega_{Griffith} + 3.68 \quad (3.9)$$

Pour vérifier l’expression de l’énergie de Griffith, nous déterminons aussi ses coefficients à partir des énergies de surface et d’interface en utilisant les équations 3.6, 3.7 et 3.5. L’expression est donnée par :

$$\gamma_{Griffith} = 18.441 \times \Omega_{Griffith} + 3.60 \quad (3.10)$$

La différence entre les coefficients des deux expressions est inférieure à 3% ce qui résulte des incertitudes d’ajustement. Sur la figure 3.6, nous montrons les résultats de l’énergie de Griffith. Nous observons une courbe linéaire en fonction de $\Omega_{Griffith}$, donc ce paramètre du modèle UBER peut être estimé grâce à la force des liaisons chimiques.

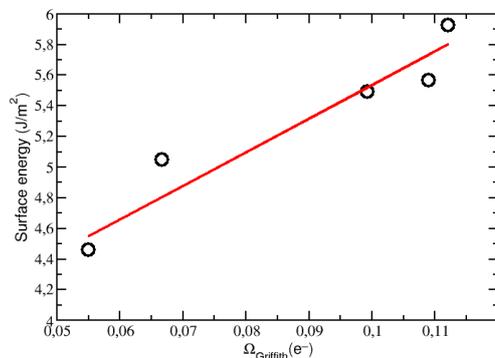


FIGURE 3.6 – L'énergie de Griffith en fonction du nombre de liaisons coupées et nouvellement établies pondérées par leurs forces pour du fer CFC NM
 FIGURE 3.6 – The Griffith energy as a function of the number of cut bond and the newly established bond for the fcc NM iron

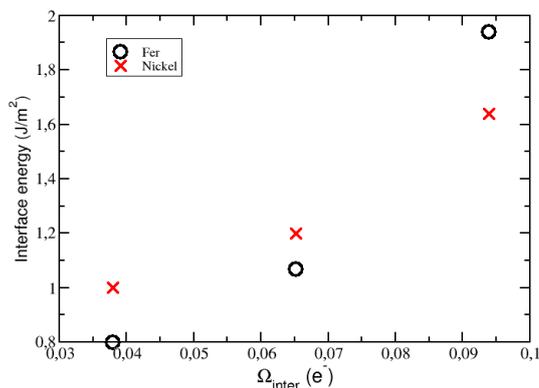


FIGURE 3.7 – Comparaison entre les énergies d'interface entre une matrice de fer CFC NM ou de Ni FM et le carbure Cr_{23}C_6 en fonction du nombre de liaisons coupées pondérées par leurs forces.
 FIGURE 3.7 – Comparison between the interface energies between a fcc iron or fcc nickel and the Cr_{23}C_6 carbide as a function of the number of cut bonds weighted by the strenght.

Pour vérifier la transférabilité de ce modèle pour différentes matrices métalliques, la comparaison entre les énergies d'interface pour du fer CFC non magnétique et du nickel CFC ferromagnétique est observée sur la fi-

gure 3.7. Nous pouvons noter que les énergies d'interface ont la même tendance quelque soit la matrice, ce qui peut être due aux éléments de Mulliken (force des liaisons) proches pour des liaisons de même nature. En effet, la variation des éléments non-orthogonaux de la matrice Mulliken pour les liaisons métalliques (Cr-Cr, M-Cr et M-M) est comprise entre 0.09 et 0.12 et celle pour les liaisons métal-carbone entre 0.18 et 0.20. Ce modèle permet ainsi de prédire les interfaces les plus stables indépendamment de la matrice métallique choisie.

3.3 Paramètres et résultats du modèle UBER

Dans cette section, les paramètres du modèle UBER (l'énergie de Griffith, l'épaisseur et le module d'Young) et la contrainte critique seront calculés et commentés en fonction des terminaisons choisies et des matrices. L'effet de la température sur le module d'Young sera discuté. Finalement, une étude de l'effet de la composition chimique du M_2C_6 sur la contrainte critique intra et inter précipité est réalisée.

3.3.1 Energie de Griffith

Le calcul de l'énergie de Griffith s'effectue grâce à l'énergie de surface et d'interface. C'est un paramètre important du modèle UBER qui permet de déterminer l'énergie nécessaire à la rupture de l'interface. De plus, il intervient dans le double critère de Leguillon [108] . Celui-ci indique que pour obtenir une décohésion de l'interface, l'énergie de fracture et la contrainte critique doivent être atteintes. Dans le tableau 3.4, les résultats de l'énergie de Griffith, des énergies d'interface et des énergies de surface sont présentés. Pour le fer, en considérant un système avec un ordre magnétique, nous observons une décroissance de l'énergie de Griffith due à la diminution des énergies de surface et d'interface en présence du magnétisme. Dans ce cas, comme la décroissance des énergies est plus importante que la décroissance de l'énergie d'interface, l'énergie de Griffith décroît, alors que pour le nickel, la diminution de l'énergie grâce à l'ordre magnétique est principalement due à l'augmentation de l'énergie d'interface. Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'effet du magnétisme pour les énergies de Griffith et d'interface. Nous pouvons noter que l'énergie de Griffith de l'état paramagnétique est plus proche de l'état anti-ferromagnétique.

interface	γ_{surf}^{metal}	$\gamma_{surf}^{carbure}$	γ_{inter}	$\gamma_{Griffith}$
Fe-NM/A(B)	3.32	3.05	0.800	5.57
Fe-AF/A(B)	2.51	3.05	0.740	4.82
Fe-PM/A(B)	2.95	3.05	0.910	5.09
Ni-NM/A(B)	2.26	3.05	0.970	4.34
Ni-FM/A(B)	2.22	3.05	1.09	4.18

Tableau 3.4 – Énergies de surface calculées pour le Fe(100), le Ni(100) et la terminaison A (100) du carbure, les énergies correspondantes d’interface et de Griffith en J/m^2 .

Tableau 3.4 – Calculated Fe(100), Ni(100), and A-terminated carbide (100) surface energies, the corresponding interface and the Griffith energies, in J/m^2 .

3.3.2 Module d’Young et l’épaisseur d’interface

Dans cette section, nous calculons le module d’Young qui est fortement lié à l’épaisseur de l’interface. Pour le critère de l’épaisseur de l’interface, nous considérons l’épaisseur contenant l’intégralité des premiers voisins de tous les atomes dans les premières couches interfaciales. La méthode pour calculer le module d’Young est d’utiliser une loi des mélanges décrite dans le chapitre 2.

$$Y^{inter} = f^{inter} \left(\frac{1}{Y^T} - \frac{f^M}{Y^M} - \frac{f^C}{Y^C} \right)^{-1} \quad (3.11)$$

avec Y le module d’Young, f la fraction du système, M la matrice, C le carbure et $inter$ l’interface. L’avantage d’utiliser la loi des mélanges est de pouvoir comparer le module d’Young pour différentes épaisseurs et pas seulement pour les premiers voisins sans avoir à effectuer d’autres calculs. Les résultats du module d’Young sont donnés dans le tableau 3.5. En considérant un autre critère sur l’épaisseur d’interface lié à la variation des propriétés de l’interface (la variation de distance entre les couches, variation du moment magnétique ...), l’épaisseur est située entre 4.05 \AA et 8.62 \AA . En utilisant ce second critère, nous obtenons un module d’Young pour le Fe-NM de 262 GPa au lieu de 202 GPa, ce qui est une variation significative, la variation sur la contrainte critique sera discutée à la section 3.3.3. Nous pouvons observer que le module d’Young diminue en fonction de l’ordre magnétique pour le fer et augmente pour le nickel. Il n’y a pas de tendance unique à ce sujet. A noter, que le module d’Young diminue avec la densité interfaciale des atomes en raison du plus faible nombre de liaisons chimiques dans l’épaisseur considérée. Pour

calculer la densité interfaciale, le nombre d'atomes contenus dans l'épaisseur interfaciale est divisé par l'aire perpendiculaire à l'interface.

Interface	densité (atome/Å ²)	Y^M (Gpa)	Y^C (GPa)	Y^{inter} (GPa)
Fe-NM/A(B)	0.1681	285	362	202
Fe-NM/C(B)	0.0748	285	362	148
Fe-NM/E(D)	0.0374	285	362	80
Fe-AF/A(B)	0.1644	165	362	167
Fe-PM/A(B)	0.1644	188	362	100
Ni-NM/A(B)	0.162	119	362	172
Ni-FM/A(B)	0.1615	156	362	162

Tableau 3.5 – Les modules d'Young de la matrice métallique, du carbure, de l'interface et la densité de la terminaison interfaciale du carbure.

Tableau 3.5 – Young's modulus of the metallic matrix, the carbide and the interface, and the density of the carbide interfacial layer for each carbide termination.

Une seconde méthode peut-être utilisée pour déterminer le module d'Young de l'interface. Elle consiste à calculer le module d'Young en déformant seulement l'épaisseur considérée de l'interface. Pour utiliser cette méthode, les couches non comprises dans l'épaisseur interfaciale sont gelées et ainsi les couches contenues uniquement dans l'épaisseur interfaciale sont déformées. Elle permet d'effectuer un calcul direct du module d'Young de l'interface sans utiliser une loi des mélanges . Nous obtenons donc l'énergie en fonction de la déformation interfaciale. Pour obtenir la contrainte, l'équation donnée par Pokluda *et al* [15] est utilisée :

$$\sigma = \frac{c}{V} \frac{\partial E}{\partial c} = \frac{1}{Ac_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \quad (3.12)$$

Avec E l'énergie du volume du système, A l'aire perpendiculaire à l'axe de traction, c le paramètre de maille parallèle à l'axe de traction, c₀ le paramètre d'équilibre et ε la déformation. Le module d'Young est donc le coefficient directeur de la courbe pour des petites déformations. Le module d'Young calculé pour l'interface Fe-NM/A est de 198 GPa alors qu'en utilisant la loi des mélanges il est de 202 GPa. Les deux méthodes obtiennent donc un résultat similaire.

3.3.3 Contrainte critique

Dans cette section, nous discuterons des effets des paramètres du modèle UBER sur la contrainte critique. La considération de paramètres physiques est un élément nouveau sur l'utilisation de ce modèle par rapport aux travaux précédents. Les paramètres et les résultats du modèle UBER sont donnés dans le tableau 3.6 dans lequel nous observons que la contrainte critique a une dépendance due principalement à la variation du module d'Young. L'énergie

interface	Y^{inter} (GPa)	$\gamma_{Griffith}$ (J/m^2)	d_0 Å	σ_c (GPa)
Fe-NM/A(B)	202	5.57	4.89	20
Fe-AF/A(B)	167	4.72	4.62	15.2
Fe-PM/A(B)	100	5.09	4.62	12.3
Ni-NM/A(B)	170	4.24	4.35	14.97
Ni-FM/A(B)	162	4.18	4.42	14.3

Tableau 3.6 – Paramètres du modèle UBER et résultats sur les contraintes critiques interfaciales.

Tableau 3.6 – Physical input parameters for the UBER model and the resulting critical stress for interfacial fracture.

de Griffith pour des terminaisons identiques mais des matrices différentes varie principalement en raison de la différence d'énergie de surface. Nous avons vu précédemment que pour une terminaison donnée, les valeurs prédites des énergies d'interface varient peu car les valeurs similaires de la matrice de population de Mulliken sont similaires pour des liaisons de même nature. Ainsi, la variation des énergies de Griffith en considérant des terminaisons identiques est due à la variation des énergies de surface. La variation des énergies n'est pas identique car l'augmentation du moment magnétique est beaucoup plus importante pour les surfaces que pour les interfaces. A noter, que le fer CFC à haute température est dans un état paramagnétique mais que l'état anti ferromagnétique se rapproche en terme de propriétés mécaniques. Comme première approximation du fer CFC, l'état AF peut être utilisé.

Les contraintes critiques calculées sont comprises entre 12 et 20 GPa alors que la contrainte critique du carbure est de 40 GPa (Chapitre 2). Une décohésion à l'interface est prédite plutôt que dans le carbure. Nous pouvons remarquer qu'en utilisant les deux critères (les premiers voisins ou la variation des propriétés volumiques) pour déterminer l'épaisseur de l'interface, la contrainte critique varie entre 15 et 20 GPa en considérant l'interface du Fe-NM avec la terminaison A du carbure. Cette variation est moins importante

que celles du module d'Young et de l'énergie de Griffith car ces deux paramètres ont une variation en racine carré ce qui minimise leurs impacts. Donc, la contrainte critique a une dépendance en fonction de l'épaisseur considérée mais les contraintes calculées ont le même ordre de grandeur (variation de 25%).

Les petites contraintes critiques de l'interface comparées à celles du carbure peuvent s'expliquer qualitativement et en partie par la différence entre le nombre de liaisons à l'interface et celles du carbure. Ces liaisons sont identiques à celles calculées dans la section 3.2.2 par Ω_{surf} pour les surfaces tandis que celles de l'interface sont données en fonction de Q_{Fe-Cr} et de Q_{Fe-C} par :

$$\Omega_{decohesion} = N_{Fe-C} \times Q_{Fe-C} + N_{Fe-Cr} \times Q_{Fe-Cr} \quad (3.13)$$

Les résultats montrent que le nombre de liaisons dans le carbure est plus grand que celui à l'interface. En effet, pour l'interface A entre le carbure et le métal, il y a 27 liaisons Fe-Cr et 9 liaisons Fe-C formées. La valeur de $\Omega_{decohesion} = 4.26e^-$ est plus petite que les valeurs de Ω_{Surf} (comprises entre $5.12e^-$ et $6.36e^-$).

Expérimentalement, seule la décohésion sur les interfaces incohérentes est observée dans les aciers austénitiques [14, 5] et dans les alliages à base nickel. Pour reproduire ces expériences, des calculs par éléments finis ont été réalisés par Liang Huang [1] et il estime la contrainte locale critique inférieure à 10 GPa pour les aciers austénitiques. Nos calculs ont des contraintes critiques plus hautes ce qui est en accord avec les observations expérimentales, la décohésion n'a pas lieu pour des interfaces cohérentes. Dans le chapitre 4, la prise en compte d'interfaces moins cohérentes est réalisée.

3.3.4 Effet de la composition chimique du carbure sur le modèle UBER

Dans les aciers austénitiques et martensitique, le carbure $M_{23}C_6$ n'est pas uniquement composé de chrome. Il est important de comprendre l'effet de la composition chimique du carbure sur la rupture intra-précipité et interfaciale pour savoir si la composition chimique influence le type de rupture. Par exemple, certains auteurs ont étudié la composition chimique de ce carbure et plus particulièrement les concentrations en chrome, fer et molybdène qui sont reportées dans le tableau 3.7 . Dans la suite de cette étude, seulement des compositions chimiques de fer et de chrome sont prises en compte pour le carbure $M_{23}C_6$.

Auteur	Cr	Fe	Mo
Sourmail [109]	38%	30%	10 %
Sourmail [109]	65%	4 %	11 %
Hofer <i>et al</i> [110]	20 %	50%	7 %
Zu <i>et al</i> [111]	47 %	36%	0 %
Bjarbo et Hatterstrand [112]	58 %	20 %	4%

Tableau 3.7 – Composition du carbure $M_{23}C_6$ pour des aciers austénitiques et martensitiques

Tableau 3.7 – Composition of $M_{23}C_6$ carbide for austenitic and ferritic steels

Dans un premier temps, les propriétés du carbure $Fe_{23}C_6$ sont étudiées puis comparées à celles du carbure, $Cr_{23}C_6$. Contrairement au carbure précédent, le carbure $Fe_{23}C_6$ est magnétique. En effet, le couplage entre les atomes de fer est de type ferromagnétique comme dans une matrice de fer CC. On peut noter que le moment magnétique du fer est proportionnel au volume de Voronoi (tableau 3.8) comme prédit par l'effet magnéto-volumique. Ensuite

Atomes	Volume de Voronoi (\AA^3)	Moment magnétique (μ_B)
4a	11.14	2.5
8c	12.8	2.8
32f	10.59	2.16
48h	10.06	1.7

Tableau 3.8 – Variation du volume de Voronoi et du moment magnétique pour les atomes de Fer dans le carbure $M_{23}C_6$.

Tableau 3.8 – Variation of Voronoi bulk and magnetic moment for the iron atoms in the carbide

l'évolution du moment magnétique moyen des atomes de Fer et de Chrome en fonction du pourcentage des atomes de chrome est tracée sur la figure 3.8. Une décroissance du moment magnétique moyen des atomes de chrome et de fer en fonction du pourcentage de chrome est observée. Ensuite, les propriétés mécaniques de ces carbures sont étudiées pour observer les modifications sur la rupture intra-granulaire. Une étude rapide sur l'élasticité anisotropie démontre que quelque soit la concentration de chrome ces carbures sont peu anisotropes (figure 3.9). Cette étude sur l'anisotropie est effectuée grâce au logiciel SC-EMA (Self-Consistent Elasticity of Multiphase Aggregates) développé par le Max Planck institut fur Eisenforschung GmbH.

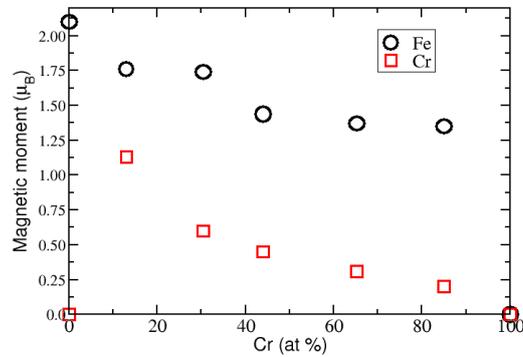
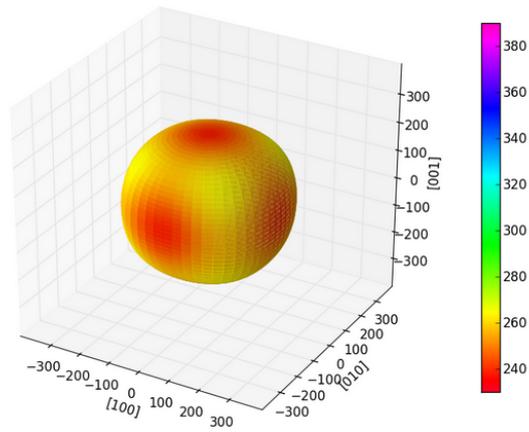


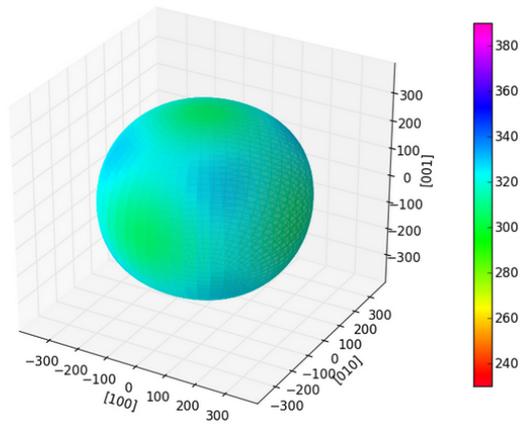
FIGURE 3.8 – Variation du moment magnétique du carbure $M_{23}C_6$ en fonction de la concentration de chrome

FIGURE 3.8 – Variation of magnetic moment of $M_{23}C_6$ carbide as a function of chromium concentration

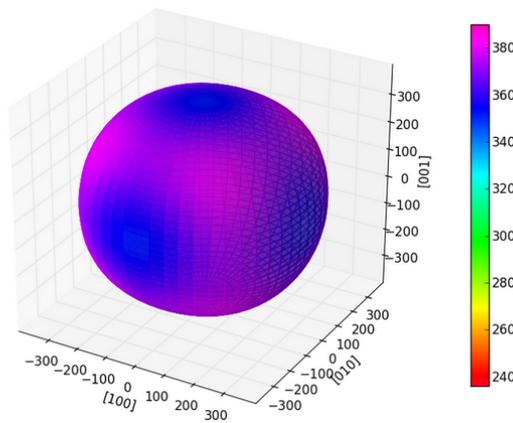
Par contre, nous pouvons noter que le module d'Young varie en fonction du pourcentage de chrome dans le carbure. En effet, sur la figure 3.10, une augmentation de 50% est observée entre le carbure contenant du fer pur et le carbure contenant du chrome pur. Finalement, pour appliquer le modèle UBER sur le carbure, une étude de l'énergie en fonction de la concentration de chrome est effectuée. Pour cela, trois différentes compositions sont étudiées : celle pure en chrome, celle pure en fer et une composition intermédiaire à 45% de chrome. Dans le tableau 3.9, les résultats du modèle UBER en fonction de la composition sont donnés. Nous observons une augmentation du module d'Young, de l'énergie de Griffith et de la contrainte critique en fonction de la concentration de chrome. Un écart de l'ordre de 40% est trouvé entre la contrainte critique pure de chrome et la contrainte critique pure de fer. En conclusion, la concentration de chrome augmente la rupture intra-précipité du $M_{23}C_6$. Nous pouvons noter que la variation de la composition chimique ne change pas le type de rupture, car la rupture intra-précipité la plus basse est de 25.5 GPa alors que la rupture interfaciale la plus haute est de 20 GPa. La décohésion interfaciale est prédite.



(a) Fe_{23}C_6



(b) $\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{10}\text{C}_6$



(c) Cr_{23}C_6

FIGURE 3.9 – Visualisation de l'anisotropie du module d'Young de différentes compositions du M_{23}C_6

FIGURE 3.9 – Visualisation of anisotropy of Young's modulus for different composition of M_{23}C_6 carbide

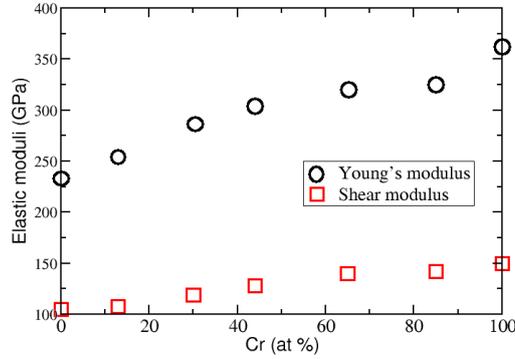


FIGURE 3.10 – Variation du module d'Young et du module de cisaillement en fonction de la concentration de chrome pour le carbure $M_{23}C_6$.

FIGURE 3.10 – Variation of Young's modulus and shear modulus as a function of the concentration of $M_{23}C_6$ carbide

Carbure	Y^{inter} (GPa)	$\gamma_{Griffith}$ (J/m^2)	d_0 (Å)	σ_c (GPa)
$Fe_{23}C_6$	233	5.23	2.53	25.5
$Fe_{13}Cr_{10}C_6$	304	6.02	2.52	31.28
$Cr_{23}C_6$	362	7.68	2.54	38.8

Tableau 3.9 – Paramètres du modèle UBER et résultat sur la contrainte critique intra-precipité en fonction de la composition chimique du carbure $M_{23}C_6$.

Tableau 3.9 – Parameters of UBER model and intra-precipitate critical stress as a function of chemical composition of $M_{23}C_6$ carbide

3.4 Comparaison entre le modèle UBER et la simulation d'un essai de traction

Dans cette section, nous cherchons à valider le modèle UBER grâce à une comparaison entre le modèle UBER et une simulation d'un essai de traction par DFT en utilisant trois méthodes différentes. La validation du modèle UBER est une étape importante car dans la littérature, elle n'a été obtenue que pour des matériaux purs. L'extension de ce modèle permettra aussi de considérer des systèmes plus complexes comme des interfaces métal-carbure incohérentes. Plusieurs méthodes vont être considérées pour valider ou in-

firmer le modèle UBER. Elles ont des conditions d'utilisation différentes et vont permettre de savoir pour quel type de chargement mécanique le modèle UBER fonctionne.

3.4.1 Séparation par blocs sans relaxation

La méthode 1 consiste en une séparation de l'interface en deux blocs rigides. Dans ce cas, aucune relaxation n'est appliquée. Cette méthode est détaillée dans le chapitre 2. En l'utilisant, nous obtenons la courbe énergie volume. Sur cette courbe (figure 3.11), nous observons que l'énergie de Griffith est atteinte en considérant les surfaces non relaxées. Dans ce cas, pour calculer le module d'Young, la pente à l'origine est considérée pour la courbe traction séparation (figure 3.11). Nous obtenons un très bon accord entre le modèle UBER et la courbe de traction simulée par DFT. Par contre, la contrainte critique obtenue est proche de 50 GPa alors que la contrainte critique du carbure est proche de 40 GPa, un désaccord entre les essais de fluage et les prédictions des calculs est observé car une rupture intra-précipité est prédite au lieu d'une rupture interfaciale. Ce désaccord s'explique car la simulation est infiniment rapide ce qui peut correspondre à un choc brutal alors que durant les expériences de fluage, la déformation s'effectue sur un temps plus long. Cette méthode n'est donc pas appropriée pour l'étude de la décohésion de l'interface durant du fluage ou une déformation plastique non brutale.

3.4.2 Séparation par bloc avec relaxation

Dans cette méthode, nous effectuons la même séparation que dans la méthode 1 mais nous relaxons les positions atomiques proches de l'interface (seulement 4 couches sont gardées fixes loin de l'interface et 28 couches sont relaxées) et les contraintes perpendiculaires à l'axe de traction pour prendre en compte les effets de type poissons. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure 3.12. Dans l'état final, l'énergie de Griffith est bien obtenue. Par contre, une discontinuité énergétique à 2.5\AA est observée. Un changement de régime à la même séparation est observée dans la courbe de variation de la coordonnée Z (axe de traction) en fonction de la séparation. En effet sur cette courbe, un comportement linéaire est observé jusqu'à 2.5\AA puis une augmentation brutale de la déformation et finalement une asymptote à l'énergie de Griffith. Dans cette figure, le premier régime correspond à un régime réversible. En effet, dans cette zone le relâchement des contraintes permet à la structure de revenir dans son état le plus stable. Dans le second régime nommé irréversible, le relâchement des contraintes ne permet pas de

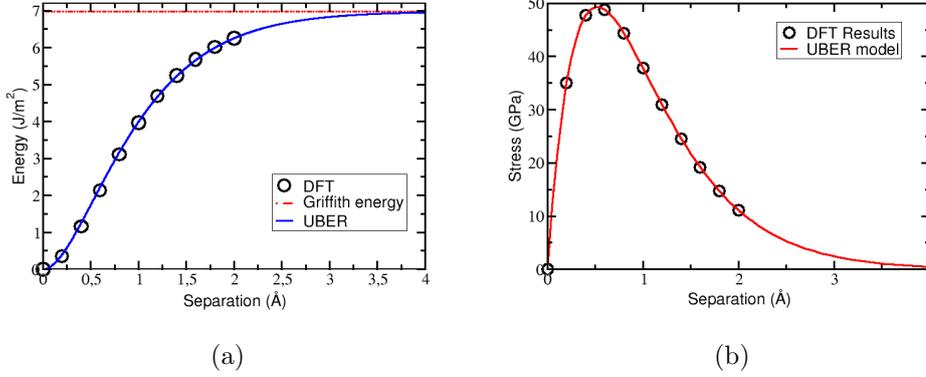


FIGURE 3.11 – a), l'énergie en fonction de la séparation en utilisant la méthode 1 (traction sans relaxation). (b), la contrainte en fonction de la séparation en utilisant la méthode 1 (traction sans relaxation) pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et du fer CFC NM

FIGURE 3.11 – Energy-separation (a, and stress-separation (b) curves resulting from DFT tensile test with the unrelaxed method applied to the coherent (100) interface between the Cr_{23}C_6 and the fcc NM-Fe matrix. The same curves from UBER are shown for comparison.

revenir à la structure stable et une décohésion est toujours observée. Dans les études précédentes, les auteurs étudient différents systèmes comme celui des hydrures de carbure [59] et celui des métaux purs [60, 113] dans lesquels cette discontinuité est aussi observée. Dans ces travaux, les auteurs ont ajusté la courbe de traction avec le modèle UBER ou le modèle développé par Hayes *et al.* [58]. Ce modèle est basé sur la théorie de l'élasticité et peut être écrit comme :

$$E = \min\left(\frac{Y}{2N}d^2, \gamma_{fract}\right) \quad (3.14)$$

Avec Y le module d'Young, N le nombre de couches, d la séparation et γ_{fract} l'énergie de fracture.

Dans ce modèle, deux régimes sont considérés ce qui induit une discontinuité dans la courbe de contrainte-séparation. De plus, les propriétés (comme la contrainte) dépendent explicitement du nombre de couches considéré, ce qui n'est pas physique car la contrainte doit être indépendante de la taille du système considéré.

Cette discontinuité pose un problème de compréhension physique du fait de la diminution brutale de la contrainte. En effet, lors d'essais de fluage ou de traction, cette diminution brutale n'est pas réaliste.

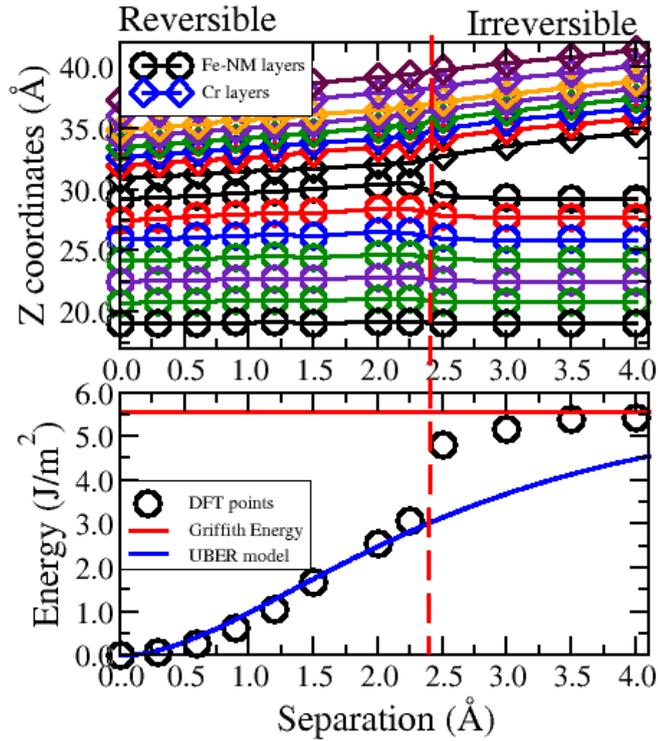


FIGURE 3.12 – En haut, l'énergie en fonction de la séparation en utilisant la méthode 2 (traction avec relaxation). En bas, la variation des positions atomiques dans le sens de la traction (la direction z) en fonction de la séparation imposée pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et du fer CFC NM.

FIGURE 3.12 – DFT tensile test on the coherent (100) carbide-metal (fcc NM-Fe) interface by the relaxed method : variation of the z atomic coordinates, along the tensile axis (upper panel), and variation of the system total energy (lower panel) versus the imposed interfacial separation.

Mais cette discontinuité peut-être expliquée car dans ce cas l'énergie et la déformation de tout le système sont considérées alors que le modèle UBER a été développé pour des ruptures des liaisons atomiques. Enrique et Van der Cen [56, 16, 57] soustraient les énergies élastiques contenues dans le volume. En suivant cet exemple, nous effectuons une soustraction de l'énergie élastique du carbure et de la matrice. L'énergie est séparée en trois parties :

$$E_{total} = E_m + E_c + E_i \quad (3.15)$$

avec E l'énergie, i l'interface, c le carbure et m la matrice. Et l'expression de l'énergie élastique est :

$$E_\alpha = \frac{1}{2} Y_\alpha H_\alpha \varepsilon_\alpha^2 \quad (3.16)$$

Avec E l'énergie, Y le module d'Young, ε la déformation, H la longueur dans la direction de traction et α la matrice ou le carbure. Finalement en utilisant les équations (3.15) et (3.16), l'énergie seulement due à l'interface est obtenue.

Après la soustraction des énergies élastiques contenues dans le volume (parties du carbure et de la matrice), les énergies d'interface et les contraintes en fonction de la séparation sont tracées sur la figure 3.14 pour trois matrices métalliques différentes. Nous pouvons noter que la discontinuité en énergie n'est plus présente et que la courbe en énergie peut être ajustée en utilisant les paramètres du modèle UBER donnés dans la section 3.3.3. A partir de la figure 3.14, un accord raisonnable en termes d'énergie et de contrainte est obtenu entre les données DFT et les prédictions du modèle UBER en utilisant différentes matrices. Pour les différents systèmes, un écart sur la contrainte critique compris entre 15 et 30 % est obtenu. Le modèle UBER tend à sous estimer la contrainte critique mais à sur estimer la séparation critique. Ces deux paramètres sont nécessaires à la construction d'un modèle de zone cohésive. L'énergie asymptotique est identique dans les deux cas ce qui correspond à l'énergie de Griffith. Par la suite, seulement les énergies et les séparations locales sont considérées.

Pour vérifier l'effet de l'épaisseur, la dépendance des courbes de traction DFT en fonction de l'épaisseur choisie, nous avons tracé en figure 3.14 les courbes "énergie-séparation" en fonction de différentes épaisseurs d'interface. Il est intéressant de noter qu'une épaisseur trop faible (deux couches) ne permet pas de définir une courbe cohérente. Mais si l'épaisseur est assez large (contenant au moins les premiers voisins), les courbes "énergie séparation" ne sont pas très différentes les unes des autres. Par exemple, la contrainte critique montre une variation inférieure à 25 %.

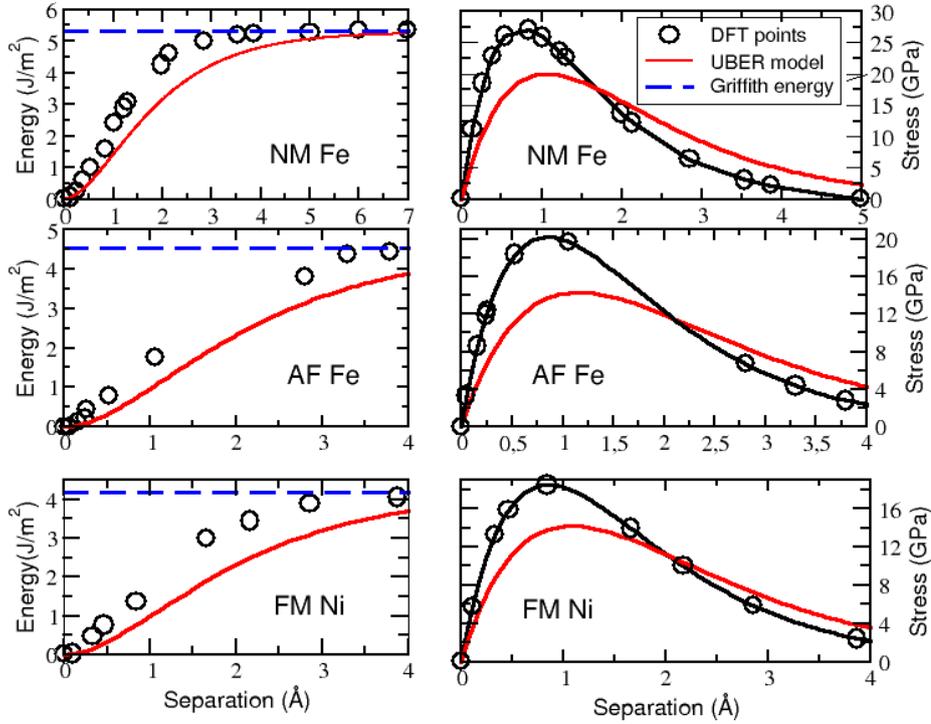


FIGURE 3.13 – Résultats d'un essai de traction pour différents métaux et ordres magnétiques en utilisant les propriétés locales pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et une matrice CFC métallique

FIGURE 3.13 – DFT tensile-test and UBER results for the coherent (100) metal-carbide interfaces : variation of local interfacial energy (left) and stress (right) a functions of the local interfacial separation. Data are shown for NM-Fe, AF-Fe and FM-Ni matrices.

3.4.3 Séparation par blocs incrémentale

La différence entre la méthode 2 et la méthode 3 est la position initiale de chaque pas. En effet dans la méthode 3, les positions atomiques sont obtenues à partir des positions du pas précédent alors que dans la méthode 2 chaque pas a les mêmes positions de départ. Dans cette section, toutes les courbes "énergie séparation" et "contrainte séparation" sont tracées en utilisant les propriétés locales. Sur la figure 3.15, nous notons que les contraintes critiques entre les deux méthodes sont similaires mais que les énergies de Griffith sont différentes. Cela peut s'expliquer par la différence des positions atomiques lors des états finaux. En effet, si nous observons les deux premières images de la figure 3.16, on voit bien que ces états ne sont pas identiques. Pour

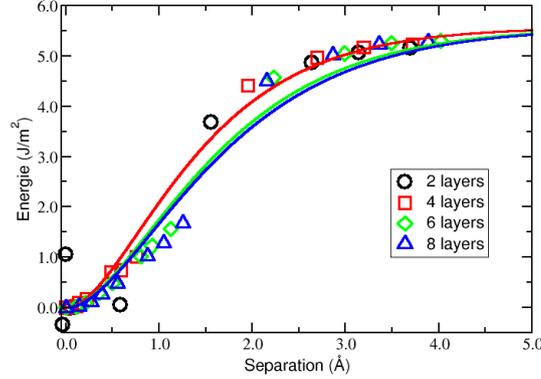


FIGURE 3.14 – Comparaisons entre les courbes d'énergies locales obtenues par un essai de traction DFT sur une interface cohérente (100) carbure-métal (NM-Fe), en adoptant différentes épaisseurs d'interfaces de 2 à 8 couches atomiques.

FIGURE 3.14 – Comparison between local energy-separation curves, resulting from the DFT tensile test on the coherent (100) carbide-metal (NM-Fe) interface, adopting various interfacial thickness, from 2 to 8 atomic layers.

la méthode 2, les surfaces sont sans défaut alors que pour la méthode 3 un atome de fer est présent dans la surface du carbure. Cet état peut augmenter l'énergie de façon significative. Une transition énergétique entre les positions atomiques de la méthode 2 et de la méthode 3 peut être réalisée en utilisant une petite perturbation de la structure. Pour cela, l'atome piégé dans la surface est bougé de 0.2 \AA . Le calcul de ce mouvement est effectué à 2.5 \AA de la séparation globale. En effectuant ce mouvement, l'atome piégé revient dans la configuration de la méthode 2. Donc, si une énergie thermique est considérée, l'atome revient dans la configuration de la méthode 2. Le bon chemin est donc celui de la méthode 2.

Sur la figure 3.15, la différence entre les résultats de ces deux méthodes est montrée. Ces deux méthodes obtiennent la même contrainte critique mais une énergie différente due au piégeage d'un atome de la matrice. Nous avons effectué une petite perturbation pour définir le bon chemin. Nous pouvons conclure que grâce à la perturbation, le système soumis à une énergie thermique considérera le second chemin plutôt que le troisième.

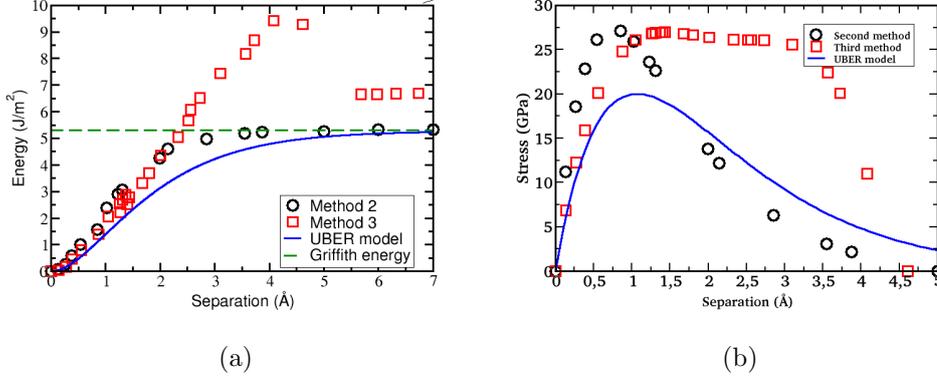


FIGURE 3.15 – Comparaison entre un essai de traction avec relaxation (méthode 2) et un essai de traction incrémentale (méthode 3) : (a) l'énergie locale en fonction de la séparation locale, (b) la contrainte locale en fonction de la séparation locale pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et du fer CFC NM

FIGURE 3.15 – DFT tensile test results on the coherent interface between Cr_{23}C_6 and the fcc NM-Fe matrix using either the relaxed (second) method or the relaxed with incremental initial state (third) method.

3.4.4 Validation de l'hypothèse du modèle UBER

Dans cette section, nous souhaitons valider l'hypothèse du modèle UBER. Dans des précédents travaux [61], les auteurs émettent l'hypothèse que le modèle UBER provient de la décroissance exponentielle de la charge entre les atomes. Pour vérifier le comportement de notre système, nous observons la densité de charge entre les atomes du carbure et de la matrice métallique en fonction de la séparation. Dans cet objectif, nous utilisons les informations contenues sur la figure 3.17 où on observe la densité de charge pour un même plan en fonction de la séparation. Nous prenons la densité de charge au trait rouge qui est le plan équidistant entre les couches du carbure et de la matrice. Ensuite, nous traçons cette densité en fonction de la séparation imposée et locale (figure 3.18). Pour la séparation imposée, la décroissance n'est pas exponentielle. Mais si la séparation locale est prise en compte, une décroissance exponentielle est alors observée ce qui valide l'hypothèse du modèle UBER. On peut conclure que le modèle UBER fonctionne seulement si on considère les propriétés locales. Il est intéressant de noter que la fonction exponentielle est presque indépendante du système considéré.

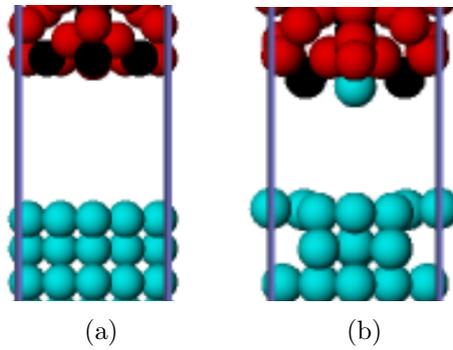


FIGURE 3.16 – Comparaison entre les positions atomiques entre la méthode 2 et la méthode 3 pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et du fer CFC NM : (a) état final de la méthode 2, (b) état final de la méthode 3. Les atomes rouges sont les atomes de chromes, les atomes noirs sont les atomes de carbone et les atomes bleus sont les atomes de fer.

FIGURE 3.16 – Final configurations resulting from DFT tensile tests on the coherent interface between Cr_{23}C_6 and the fcc NM-Fe matrix using either the relaxed (a) method or the relaxed with incremental initial state (b) method. Red, black and blue spheres denote respectively Cr, C and Fe atoms.

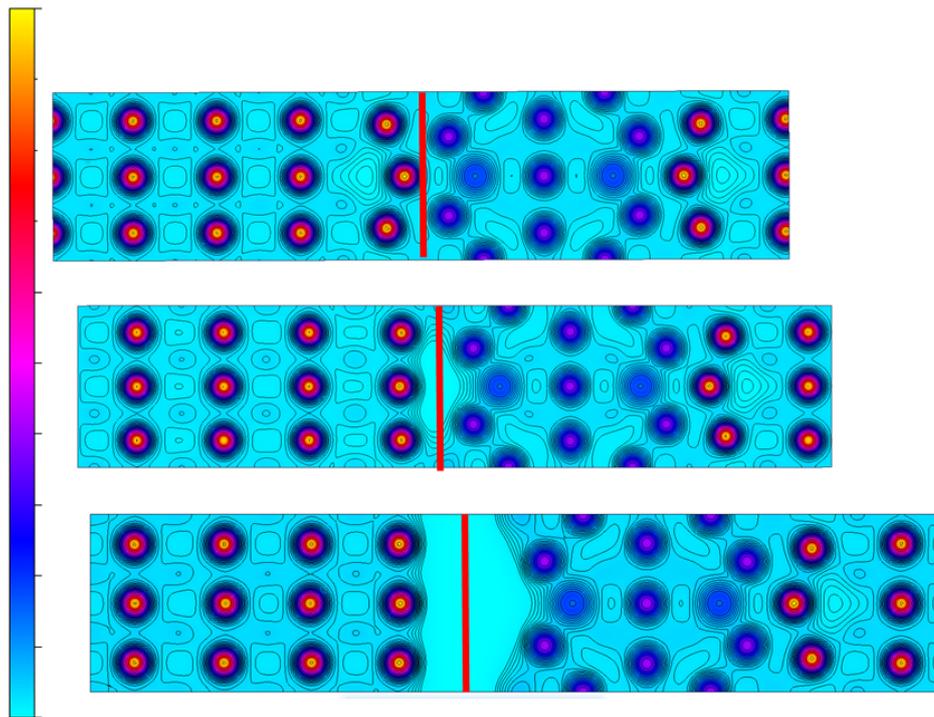


FIGURE 3.17 – Visualisation des densités de charge pour l'état initial, une séparation intermédiaire et l'état final. Le trait rouge représente l'interface entre la matrice et le carbure pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et du fer CFC AF.

FIGURE 3.17 – Visualisation of charge densities for initial state, a middle separation and a final state. The red line represents the interface between the iron CFC and the Cr_{23}C_6 carbide for coherent interface.

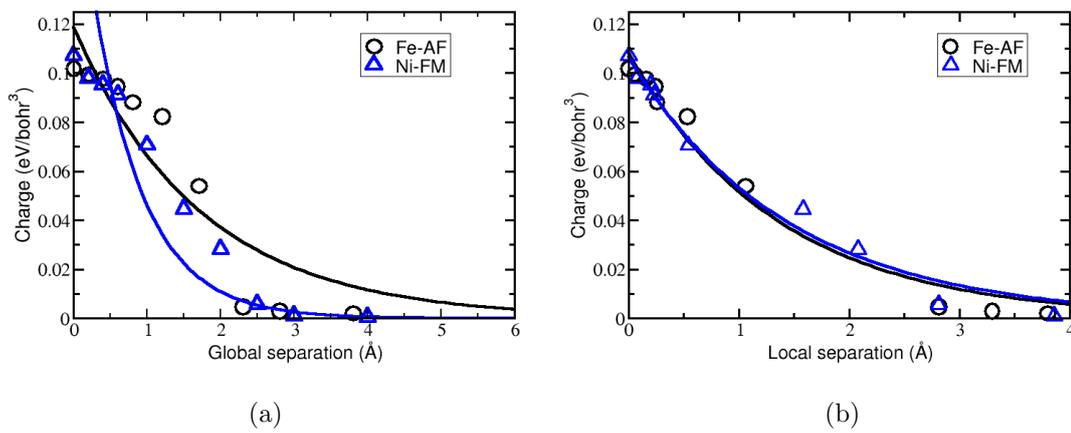


FIGURE 3.18 – Charge en fonction de la séparation : (a) en utilisant les propriétés globales, (b) en utilisant les propriétés locales pour une interface cohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et une matrice métallique.

FIGURE 3.18 – Charges as a function of the separation : (a) using the global properties and (b) using the local properties for coherent interface between the Cr_{23}C_6 carbide and a FCC metal.

Chapitre 4

Interfaces incohérentes entre une matrice métallique CFC et le carbure Cr_{23}C_6

Sommaire

4.1	Joints de grains métalliques dans une matrice CFC de fer ou de nickel	86
4.2	Construction des interfaces incohérentes	88
4.3	Formation du carbure Cr_{23}C_6 aux joints de grains CFC	89
4.4	Prédiction des énergies d'interface et de Griffith	91
4.5	Résultats et comparaison avec les interfaces cohérentes	95

Résumé : *Les propriétés mécaniques des interfaces incohérentes sont étudiées car la décohésion est observée expérimentalement pour ces interfaces. Nous savons que le carbure Cr_{23}C_6 est présent aux joints de grains dans les aciers austénitiques et les alliages à base nickel. Or les joints de grains tilt symétriques $\Sigma 3$ (111) et $\Sigma 9$ (211) sont fréquemment observés dans ces alliages. Nous construisons donc le carbure Cr_{23}C_6 le long des joints de grains métalliques $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$ définis précédemment. Pour prendre en considération seulement les interfaces de plus basses énergies, un modèle basé sur les liaisons coupées et les liaisons nouvellement établies à l'interface est utilisé. Ensuite, le modèle UBER est utilisé pour comparer les propriétés mécaniques des interfaces cohérentes, incohérentes, les joints de grains et les joints de grains en présence de carbone ségrégué. Les interfaces cohérentes ont une contrainte critique plus élevée que les joints de grains. La présence du carbure aux joints les fragilise, contrairement au carbone ségrégué qui renforce le joint de grains.*

La décohésion est observée pour les interfaces incohérentes plutôt que sur les interfaces cohérentes en accord avec les observations expérimentales.

Abstract : *In chapter 4, the mechanical properties of incoherent interfaces are studied because the decohesion is observed mainly at these interfaces. We know that the $Cr_{23}C_6$ carbide is localised at grain boundaries in the austenitic steels and based nickel alloys. But $\Sigma 3(111)$ and $\Sigma 9(211)$ tilt symmetric grain boundaries are frequently observed in these alloys. Therefore, we build the $Cr_{23}C_6$ carbide at $\Sigma 3$ and $\Sigma 9$ metallic grain boundaries. To take into account only the interface of lowest energy, a model based on cut and newly established bonds at the interface is used. Then, the UBER model is used to compare mechanical properties of coherent interface, incoherent interface, clean grain boundaries and grain boundaries with segregated carbon atoms. We conclude that the metal-carbide decohesion is then predicted first of all at incoherent interfaces along located at metal GBs. In addition, the $Cr_{23}C_6$ carbides are predicted to be a GB embrittler, significantly reducing the intergranular critical stress. At variance, we find that the GB segregation of carbon atoms, without the formation of any carbide, enhances the grain boundary cohesion.*

4.1 Joints de grains métalliques dans une matrice CFC de fer ou de nickel

Dans la section précédente, nous avons considéré uniquement des interfaces cohérentes. Mais les ruptures sont localisées sur les interfaces incohérentes [14, 5]. Dans les études expérimentales précédentes, le carbure $Cr_{23}C_6$ est plus particulièrement observé aux joints de grains. En effet, Hong et al [5] montrent la précipitation des carbures aux joints $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et aux joints généraux (figure 4.1). Dans notre cas, nous nous concentrons sur les joints $\Sigma 3(111)[110]$ and $\Sigma 9(221)[110]$ car ils sont souvent observés dans les matrices CFC. Dans cette nomenclature, (a b c) correspond au plan du joint de grains et [a b c] correspond à l'axe de flexion de ce joint. Les angles de désorientation de ces structures sont 16.5 pour le joint $\Sigma 3$ et 36.5 pour le joint $\Sigma 9$. Les structures simulées de ces joints de grains sont représentées sur la figure 4.1. Il est nécessaire d'étudier dans un premier temps, leurs propriétés et la validité du modèle UBER sur la décohésion de ces grains. Dans le tableau 4.1, les énergies de formation et de Griffith du joint de grains $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$ sont montrées pour des matrices CFC du fer et du nickel, en prenant en compte différents états magnétiques pour le fer. Le calcul des énergies de

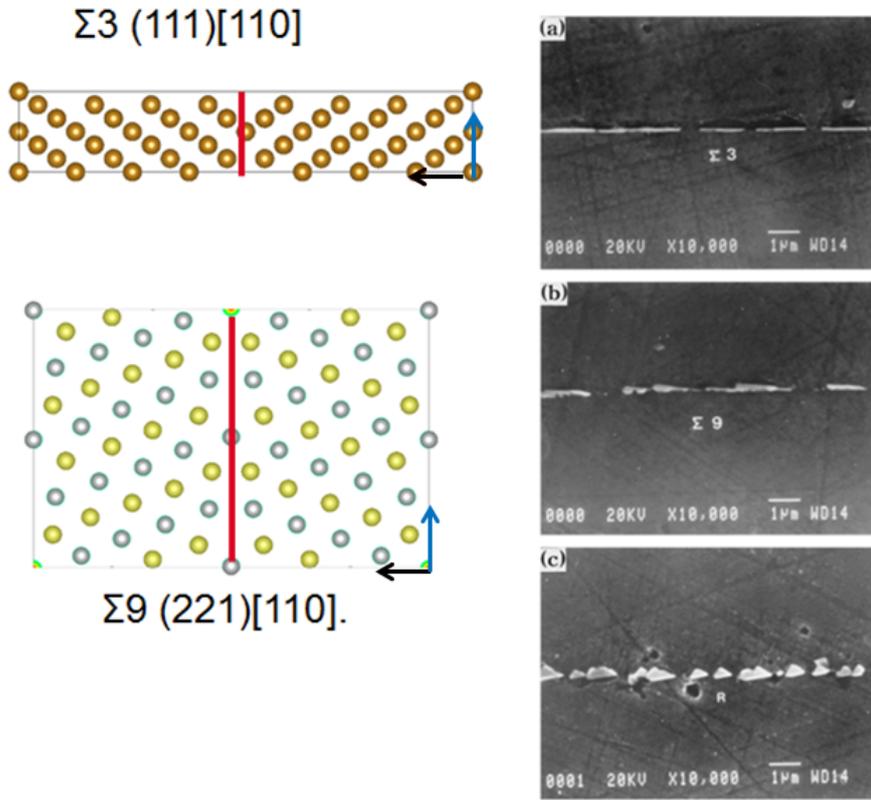


FIGURE 4.1 – Joints de grain $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$ étudiés. Observations expérimentales (réalisées par Hong et al [5]) de la présence de carbure au joints de grains $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et générale. Dans le cas du joint $\Sigma 3$ la flèche noire représente la direction (100) et la flèche bleue la direction (110). Dans le cas du joint $\Sigma 9$ la flèche noire représente la direction (221) et la flèche bleue la direction (110).

FIGURE 4.1 – $\Sigma 3$ and $\Sigma 9$ grain boundaries. Experimental observations (realised by Hong *et al.* [5]) of carbide localised at $\Sigma 3$ and $\Sigma 9$ grain boundaries. In the case of $\Sigma 3$ grain boundary, the black arrow represent the (100) direction ad the blue arrow represent the (110) direction. In the case of $\Sigma 9$ grain boundary, the black arrow represent the (221) direction ad the blue arrow represent the (110) direction.

formation du joint de grains s'effectue grâce à la formule suivante :

$$E_{formation}^{GB} = \frac{1}{2A}(E_{Fe}^{GB} - 2N^{Fe}\mu_{Fe}) \quad (4.1)$$

avec E_{Fe}^{GB} l'énergie du système contenant deux joints de grains, μ_{Fe} le potentiel chimique du fer, N^{Fe} le nombre d'atomes de fer dans un grain et A la

section parallèle au grain. Nous pouvons noter que l'état anti-ferromagnétique et le non-magnétique du fer ont une énergie de formation négative pour le joint de grain $\Sigma 3$, en accord avec les résultats théoriques précédents [114]. Ces résultats indiquent une instabilité de ces systèmes par rapport à la création de ces défauts étendus. Au contraire l'état paramagnétique du fer, qui est relativement plus proche de la représentation du fer CFC à haute température, a une énergie de formation positive. La construction du paramagnétisme du fer s'effectue en utilisant la méthode SQS magnétique [84] comme dans la section 2.5. La suite de cette étude se concentrera uniquement sur l'état paramagnétique du fer et l'état ferromagnétique du nickel pour le joint $\Sigma 3$. Pour le joint de grains $\Sigma 9$, nous considérons seulement l'état ferromagnétique du nickel. Dans ce cas, l'énergie du joint de grains est $1.7 J/m^2$ et l'énergie de Griffith est $2.64 J/m^2$.

interface	$\gamma_{inter} (J/m^2)$	$\gamma_{Griffith} (J/m^2)$
Fe NM $\Sigma 3$	-0.15	5.6
Fe AF $\Sigma 3$	-0.5	5.3
Fe PM $\Sigma 3$	0.38	4.6
Ni FM $\Sigma 3$	0.43	4.4
Ni FM $\Sigma 9$	1.7	2.64

Tableau 4.1 – Les énergies de formation du joint de grains métallique et son énergie de Griffith correspondante.

Tableau 4.1 – Formation energy of metal grain boundaries and the corresponding Griffith energy

Sur la figure 4.2, la variation de l'énergie et la contrainte en fonction de la séparation intergranulaire sont calculées pour le joint $\Sigma 3$ du nickel ferromagnétique. On peut noter que la méthode de traction avec relaxation et le modèle UBER prédisent des contraintes similaires. Une sous-estimation de la contrainte critique de l'ordre de 15% est observée en utilisant le modèle UBER alors que l'énergie de Griffith est l'énergie finale obtenue. En se basant sur cette comparaison et sur le comportement du modèle UBER pour des interfaces cohérentes, ce modèle est capable d'obtenir une première estimation raisonnable de la courbe de traction d'un carbure présent à un joint de grains.

4.2 Construction des interfaces incohérentes

Dans le paragraphe précédent, les joints de grains permettant la formation

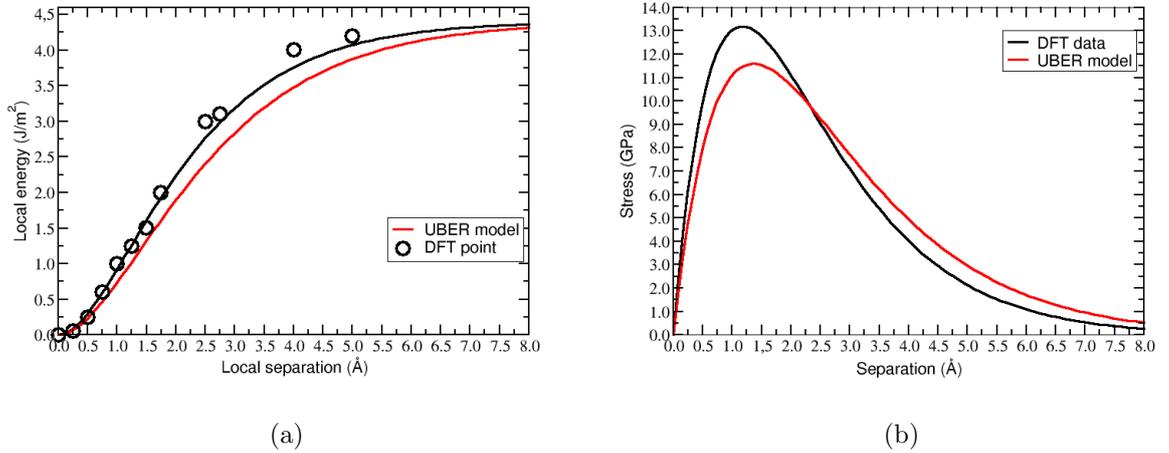


FIGURE 4.2 – Validation du modèle UBER pour le joint de grain $\Sigma 3$ du nickel ferromagnétique (a) énergie vs séparation , (b) contrainte vs séparation

FIGURE 4.2 – Local energy and stress variation versus the local separation for the FM-Ni $\Sigma 3(111)[110]$ GB : comparison between the DFT tensile-test results and the UBER model prediction.

d'interfaces incohérentes métal-carbure ont été étudiés. Maintenant, nous souhaitons simuler un carbure à un joint de grains. En utilisant une approche bi-cristal, nous créons le joint de grains, puis un des cotés de ce joint est remplacé par le carbure (figure 4.3). Cette construction, nous permet donc de modéliser la présence du carbure, Cr_{23}C_6 aux joints de grains. Ensuite, le modèle UBER et les calculs DFT sont utilisés pour obtenir les propriétés de cette nouvelle interface. Pour la simulation du joint $\Sigma 3$, 422 atomes sont utilisés avec une épaisseur d'environ 46 Å dans la direction perpendiculaire de l'interface en utilisant environ 19 Å pour le carbure et 27 Å pour la matrice. Pour la simulation du joint $\Sigma 9$, 437 atomes sont utilisés avec une épaisseur d'environ 30 Å dans la direction perpendiculaire de l'interface avec approximativement 16 Å pour le carbure et 14 Å pour la matrice.

4.3 Formation du carbure Cr_{23}C_6 aux joints de grains CFC

Il est observé expérimentalement que le carbure $\text{M}_2\text{3C}_6$ est principalement localisé aux joints de grains de la matrice CFC métallique. Il est connu que

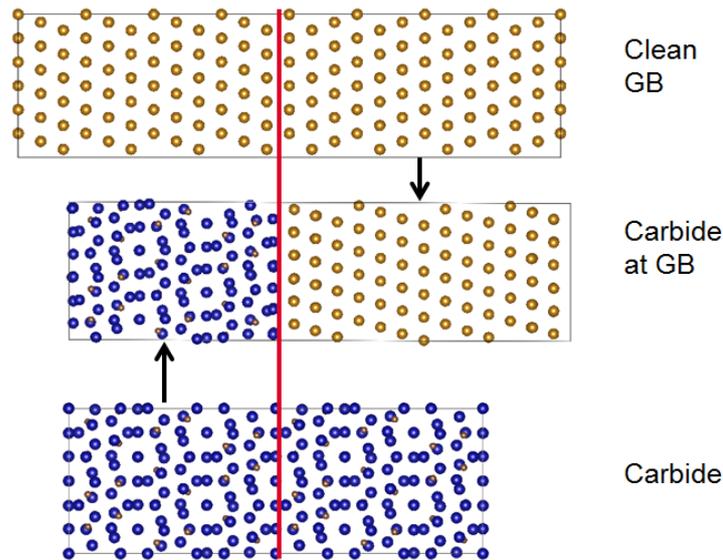


FIGURE 4.3 – Création d’une interface incohérente. Vu de coté de la supercellule représentant le joint de grain $\Sigma 3(111)[110]$. Le carbure Cr_{23}C_6 à un joint de grain $\Sigma 3(111)[110]$ en utilisant une approche bi-cristal. Le carbure Cr_{23}C_6 pur dans l’orientation du joint de grains. Les sphères jaunes, bleues et marron représentent respectivement la matrice métallique, le chrome et le carbone. La ligne rouge indique l’interface et les flèches indiquent la localisation du métal et du carbure dans le bi-cristal.

FIGURE 4.3 – Creation of an incoherent interface. Side view of the supercells representing the clean $\Sigma 3(111)[110]$ GB (top). the Cr_{23}C_6 . Carbide at a metal $\Sigma 3(111)[110]$ GB, using a bi-crystal approach (middle) and the carbide (bottom) are shown. Yellow, blue and brown spheres denote respectively the matrix metal, chromium and carbon atoms. The red line indicates the interface, and the arrows indicate the localization of the metal and the carbide in the bi-crystal.

le carbure a une germination plus facile aux joints de grains que dans le grain. Mais, il est intéressant d'étudier aussi l'énergie de formation relative du carbure aux joints et dans le volume. L'énergie de formation du carbure dans le grain en utilisant une approche bi-cristal peut se calculer comme :

$$E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{bulk} = E_{total}^{bulk} - N^M \mu_M - N^{\text{Cr}} \mu_{\text{Cr}}^{bcc} - N^{\text{C}} \mu_{\text{C}}^{graph} \quad (4.2)$$

Avec E_{total}^{bulk} l'énergie totale de la super-cellule contenant le carbure dans le grain, μ_M le potentiel chimique d'un atome de la matrice dans le volume (Ni FM ou Fe PM), μ_{Cr}^{CC} le potentiel chimique d'un atome de chrome dans CC AF Cr, μ_{C}^{graph} le potentiel chimique d'un atome de carbone dans le graphite, et N^{Cr} , N^{C} et N^M sont respectivement les nombres d'atomes de Cr, de C et de la matrice. De la même façon, l'énergie de formation du carbure aux joints de grains est donnée par :

$$E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{GB} = E_{total}^{GB} - N^M \mu_M - N^{\text{Cr}} \mu_{\text{Cr}}^{bcc} - N^{\text{C}} \mu_{\text{C}}^{graph} - 2E_{formation}^{GB}(\text{M}) \quad (4.3)$$

avec E_{total}^{GB} l'énergie totale du système contenant le carbure aux joints de grains., $E_{formation}^{GB}(\text{M})$ l'énergie de formation du joint de grains pur correspondant, définie dans l'équation 4.1. Si le même nombre d'atomes de chrome, carbone et de matrice est considéré dans les deux systèmes, la différence entre les énergies de formation peut s'écrire comme :

$$\Delta E = E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{GB} - E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{bulk} \quad (4.4)$$

$$= E_{total}^{GB} - E_{total}^{bulk} - 2E_{formation}^{GB}(\text{M}) \quad (4.5)$$

En utilisant l'équation 4.5, le résultat de ΔE est -0.32 eV pour le nickel ferromagnétique $\Sigma 3$ et -0.24 eV pour le fer paramagnétique. En nous basant sur ces résultats, nous suggérons que le carbure Cr_{23}C_6 doit être énergétiquement plus stable dans le joint de grains qu'à l'intérieur du grain, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales.

4.4 Prédiction des énergies d'interface et de Griffith

Dans cette section, nous prédisons les énergies d'interface de plus basses énergies et celles de Griffith en fonction des nombres de liaisons coupées et nouvellement établies générées par la création de l'interface. Les équations permettant d'obtenir cette prédiction sont d'après la section 3.2.2 :

$$\gamma_{inter} = \Omega_{inter} \times 17.88 + 0.135 \quad (4.6)$$

$$\gamma_{Griffith} = 18.94 \times \Omega_{Griffith} + 3.68 \quad (4.7)$$

Dans les tableaux 4.2 et 4.3 , les données nécessaires aux calculs des énergies d'interfaces sont montrées. La figure 4.4 montre l'énergie de formation en fonction de Ω_{inter} pour les interfaces cohérentes, les interfaces aux joints de grains $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$ pour du fer non-magnétique CFC. Les valeurs prédites par l'équation 4.6 sont comparées avec certains points calculés par DFT. En effet, des calculs utilisant les énergies d'interface DFT ont été effectués pour un carbure au joint de grains $\Sigma 3$, en utilisant deux terminaisons différentes (étoiles sur la figure 4.4). Les résultats de ces énergies sont 2.15 et $1.42 J/m^2$, tandis que le modèle prédit des énergies de 2.26 et $1.31 J/m^2$. Le détail des calculs des liaisons coupées et nouvellement établies, Ω_{inter} et des énergies d'interface est donnée dans les tableaux 4.2 et 4.3.

La nomenclature présente dans les tableaux des surfaces est identique à celle utilisée dans la section 3.2.2. En effet, dans la notation $\alpha(\beta)$, α représente la surface considérée et β la surface coupée.

interface	liaisons Cr-Cr	liaison Cr-C	liaisons Cr-Fe	liaisons Cr-C	Ω_{inter} (e^-)	γ_{inter} (J/m^2)
A (B)	40	14	21	2	0.119	2.26
B (A)	20	6	4	4	0.101	1.94
B (C)	41	12	14	3	0.125	2.37
C (B)	26	2	30	4	0.066	1.31
C (D)	42	12	4	3	0.139	2.62
D (C)	42	0	30	3	0.081	1.58
D (E)	18	6	20	5	0.078	1.52
E (D)	12	12	12	5	0.093	1.80
E (F)	66	30	18	2	0.187	3.47
F (E)	30	18	20	4	0.117	2.22

Tableau 4.2 – Nombre des liaisons coupées Cr-Cr et Cr-C, nombre des liaisons interfaciales Fe-Cr et Fe-C, Ω_{inter} et les énergies d'interface prédites pour le carbure à un joint de grains $\Sigma 3$. Le nombre des liaisons coupées Fe-Fe est 54 pour chaque interface dans une matrice de fer CFC NM.

Tableau 4.2 – Number of broken bonds between chromium atoms and between the chromium atoms and carbon atoms, number of interfacial Cr-Fe and C-Fe bonds, Ω_{int} , the weighted number of broken and newly-established bonds at the interface and the predicted interface energy for the carbide at $\Sigma 3$ grain boundaries. The number of iron broken bonds is 54 for each interface

interface	liaisons Cr-Cr	liaison Cr-C	liaisons Cr-Fe	liaisons Cr-C	Ω_{inter} (e^-)	γ_{inter} (J/m^2)
A (B)	56	16	23	14	0.087	1.68
B (A)	64	27	11	3	0.128	2.42
B(C)	71	21	7	5	0.127	2.40
C (B)	63	24	7	4	0.125	2.38
C (D)	66	19	5	8	0.119	2.25
D (C)	62	21	18	6	0.111	2.11
D (E)	56	19	19	5	0.104	1.99
E (D)	70	24	11	0	0.133	2.50

Tableau 4.3 – Nombre des liaisons coupées Cr-Cr et Cr-C, nombre des liaisons interfaciales Fe-Cr et Fe-C, Ω_{inter} et les énergies d’interface prédites pour le carbure à un joint de grains $\Sigma 9$. Le nombre des liaisons coupées Fe-Fe est 83 pour chaque interface dans une matrice de fer CFC NM

Tableau 4.3 – Number of broken bonds between chromium atoms and between the chromium atoms and carbon atoms, number of interfacial Cr-Fe and C-Fe bonds, Ω_{int} , the weighted number of broken and newly-established bonds at the interface and the predicted interface energy for the carbide at $\Sigma 9$ grain boundaries. The number of iron broken bonds is 83 for each interface

Les résultats des énergies d’interface et de Griffith sont donnés sur la figure 4.4. Nous pouvons noter que les énergies d’interface augmentent en fonction de la misorientation du joint de grains. En effet, pour l’interface cohérente, l’énergie d’interface de plus basse énergie est d’environ $0.800 J/m^2$, celle pour l’interface $\Sigma 3$ est de $1.31 J/m^2$ et celle pour l’interface $\Sigma 9$ est de $1.68 J/m^2$. L’énergie de Griffith décroît aussi en fonction de l’incohérence de l’interface ce qui est en accord avec les observations expérimentales qui montrent une décohésion pour les interfaces les moins cohérentes, si seul le critère énergétique est considéré. Ces expressions énergétiques sont obtenues à partir des interfaces entre le carbure et le fer non magnétique, mais nous assumons une variation similaire pour différentes matrices métalliques. En effet, la variation des éléments non diagonaux de la matrice de Mulliken est faible pour des liaisons de même type (par exemple Cr-C et C-Fe ou Fe-Fe, Cr-Cr et Cr-Fe) et donc la tendance des énergies d’interface est identique en fonction de la matrice considérée comme le montre la figure 3.7 dans la section 3.2.2.

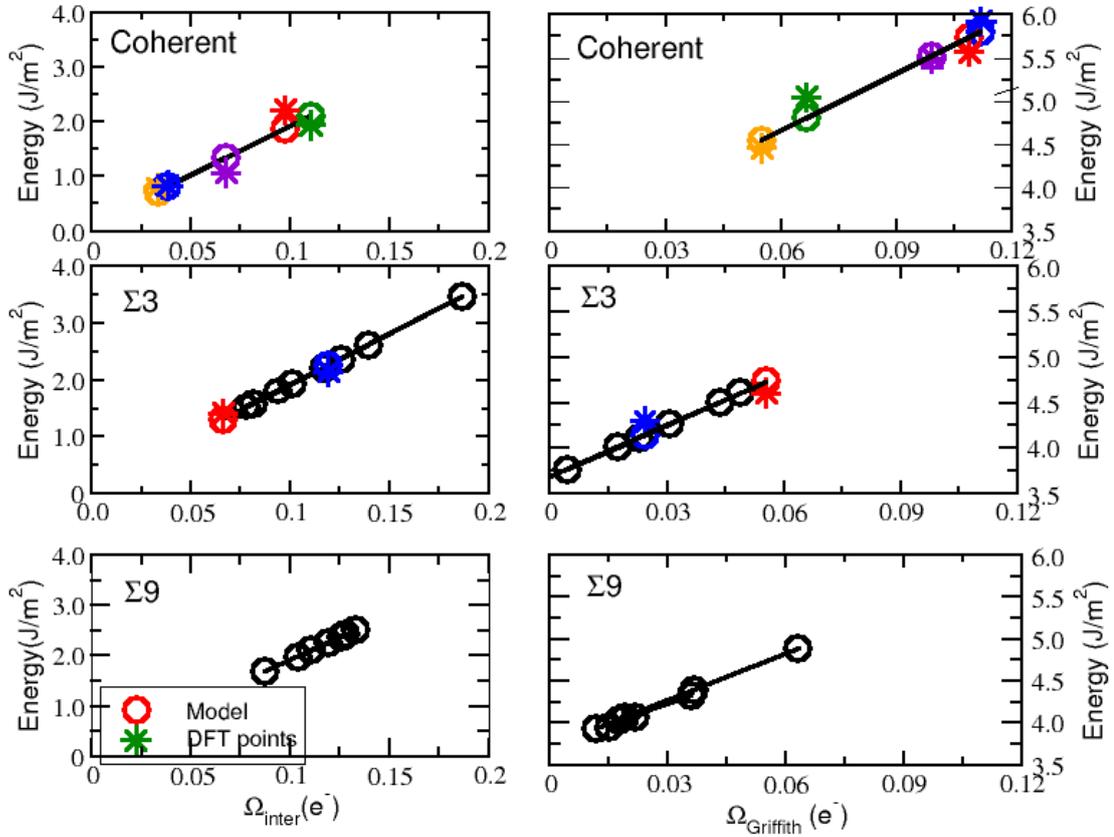


FIGURE 4.4 – A gauche) prédiction du modèle (cercles) et calculs DFT (stars) des énergies d’interface pour les interfaces cohérentes, et les interfaces dues à la présence de carbure aux joints $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$ étudiée. La même couleur est utilisée pour une paire de données prédite-calculée. La matrice métallique est du fer CFC non magnétique. A droite) Idem pour l’énergie de Griffith

FIGURE 4.4 – Left) Model predicted (circles) and DFT calculated (stars) interface formation energies for coherent metal-carbide interfaces with various carbide terminations (different Ω_{inter}), and metal-carbide interfaces at $\Sigma 3(111)[110]$ and $\Sigma 9(221)[110]$ grain boundaries. The same color is used for a pair of predicted-calculated data. The metal matrix is the fcc NM-iron. Right) Idem for the corresponding Griffith energy

4.5 Résultats et comparaison avec les interfaces cohérentes

Dans cette section, nous discutons des propriétés de fracture pour les interfaces incohérentes entre la matrice métallique et le carbure localisé aux joints de grains $\Sigma 3$ et $\Sigma 9$. Ces résultats sont comparés aux propriétés correspondantes pour un joint de grains sans impureté, un joint contenant des atomes de carbone isolés et une interface cohérente entre la matrice et le carbure. Les matrices considérées sont le nickel ferromagnétique et le fer paramagnétique.

interface	Y^{inter} (GPa)	$\gamma_{Griffith}$ (J/m^2)	d_0 (\AA)	σ_c (GPa)
Interface cohérente	162	4.18	4.42	14.4
Joint de grain pur $\Sigma 3$	200	3.6	8.02	11.02
Joint de grains $\Sigma 3$ avec 0.42% de carbone	211	3.98	8.15	11.8
Joint de grains $\Sigma 3$ avec 4.16% de carbone	250	4.18	8.4	13
Joint de grains $\Sigma 3$ avec carbure	72	3.86	7.32	7.2
Joint de grains $\Sigma 9$ avec carbure	65	3.52	8.32	6.1

Tableau 4.4 – Résultats et paramètres du modèle UBER comme l'épaisseur de l'interface, le module d'Young et l'énergie de Griffith pour du nickel ferromagnétique

Tableau 4.4 – Input data computed by DFT, such as interface thickness (d_0), Young's modulus (Y^{inter}), and Griffith energy, for applying the UBER model and the deduced critical stress is added for various interfaces in an fcc FM-Ni matrix

Sur la figure 4.5 et les tableaux 4.4 et 4.5, les résultats pour les différentes interfaces et joints de grains sont présentés. Pour les deux systèmes métalliques, les joints de grains ont une contrainte critique plus faible que les interfaces cohérentes ce qui implique que ces dernières sont moins fragiles que les joints de grains. Si le carbure est localisé à un joint de grains, celui-ci devient encore plus fragile. Ces résultats montrent une contrainte critique largement plus basse sur les interfaces incohérentes [1, 14].

De plus, les contraintes critiques prédites à ces interfaces (6.1 à 7.5 GPa) sont totalement cohérentes avec les résultats obtenus par des calculs éléments finis en considérant un précipité ($M_{23}C_6$) à un joint de grains dans un acier

interface	Y^{inter} (GPa)	$\gamma_{Griffith}$ (J/m^2)	d_0 (\AA)	σ_c (GPa)
Interface cohérent interface	100	5.09	4.62	12.3
Joint de grain pur $\Sigma 3$	152	4.6	8.02	10.7
Joint de grains $\Sigma 3$ avec carbure	72	4.4	7.32	7.5

Tableau 4.5 – Résultats et paramètres du modèle UBER comme l'épaisseur de l'interface, le module d'Young et l'énergie de Griffith pour du fer paramagnétique.

Tableau 4.5 – Input data computed by DFT, such as interface thickness (d_0), Young's modulus (Y^{inter}), and Griffith energy, for applying the UBER model and the deduced critical stress is added for various interfaces in an fcc PM-Fe

austénitique (Huang *et al* [1]). Ces calculs considèrent une contrainte macroscopique de 250 MPa sur le système et ils obtiennent des contraintes locales maximales sur des interfaces incohérentes comprises entre 2 et 10 GPa. En nous basant sur ce scénario, les contraintes critiques prédites par DFT peuvent amener à une rupture de l'interface grâce aux contraintes calculées grâce aux éléments finis (Plus de détails sont données dans le chapitre 7). Une question se pose sur la propagation de la fissure. En effet, dans ce cas, nous supposons que si l'initiation s'effectue à l'interface, nous nous demandons dans quels cristaux elle se propage. Pour répondre à cette question, l'énergie de Griffith est analysée ce qui correspond à la propagation dans un milieu fragile. Nous négligeons la propagation de la matrice due à la plasticité. Dans ce cas, la propagation de la fracture s'effectue dans l'interface plutôt que dans le carbure en accord avec les observations expérimentales. E, cas de (visco)plasticité notable dans les grains, la fissure verrait sa forme géométrique évoluer sous l'effet de la croissance par visco(plasticité). A haute température et temps longs, la diffusion inter-granulaire des lacunes modifie et fait croître les embryons d'endommagements.

Nous avons aussi étudié l'impact de la ségrégation de carbone sur la décohésion du joint de grains. Pour cette étude, le cas du joint $\Sigma 3$ dans du nickel est considéré. Nous avons utilisé deux concentrations de carbone différentes définies par l'épaisseur intergranulaire (d_0 : avec respectivement 0.42% et 4.16% des sites quasi-octaédriques occupés dans la région du joint de grains). Tous les atomes de carbone sont arrangés avec une distance C-C similaire à la distance C-C du carbure. Pour les deux joints de grains, nous trouvons une tendance à la ségrégation, et l'énergie de ségrégation par atome de carbone est respectivement de -0.165 et de -0.128 eV. Nous pouvons noter dans le tableau 4.4 que la contrainte intergranulaire augmente avec le nombre

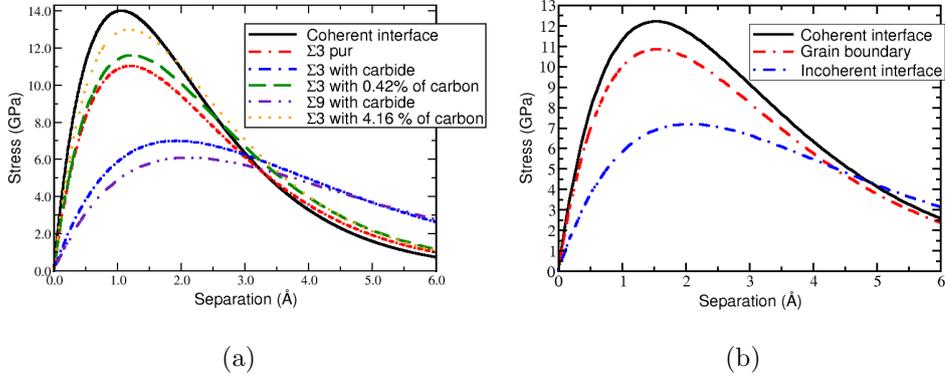


FIGURE 4.5 – Comparaison entre les interfaces cohérentes, les joints de grains purs, les joints de grains avec carbone et le carbure aux joints de grains en utilisant le modèle UBER : (a) nickel ferromagnétique, (b) paramagnétique
 FIGURE 4.5 – Stress versus separation curves predicted by the UBER model for various interfaces : coherent metal-carbide interface, clean GB ($\Sigma 3(111)[110]$ or $\Sigma 9(221)[110]$), GB with segregated carbon, and metal-carbide interface at a GB for the fcc FM-Ni (a) and the fcc PM-Fe matrix (b).

d'atomes de carbone ségrégué. Le carbone a tendance à renforcer le joint de grains contrairement au carbure. Cet effet du carbone a été mentionné dans des études précédentes [115, 116, 117, 118].

Pour mieux comprendre les différents impacts de la décohésion dus à la présence du carbure ou des atomes de carbone, nous avons remplacé tous les atomes de chrome par des atomes de fer dans le carbure localisé dans un joint de grain du nickel $\Sigma 3(111)[110]$. Le carbure Fe_{23}C_6 a un paramètre de maille de 10.454 \AA . Nous avons donc un misfit pour la matrice de nickel CFC FM toujours inférieur à 1%. En utilisant le modèle UBER, pour l'interface incohérente du carbure Fe_{23}C_6 , nous trouvons une contrainte critique de 6.8 GPa, au lieu 7.2 GPa pour la même interface contenant le carbure Cr_{23}C_6 . Cette petite différence suggère que l'effet de fragilisation sur le joint de grains contenant le carbure est dû à la structure atomique et à la coordination des atomes, mais est peu sensible à la composition chimique de l'interface.

Chapitre 5

Comparaison entre les comportements mécaniques des carbures Cr_{23}C_6 et Fe_3C dans une matrice de fer cubique centré ferromagnétique

Sommaire

5.1	Le carbure Cr_{23}C_6 dans une matrice de fer cubique centré ferromagnétique	99
5.1.1	Construction d'une interface entre une matrice CC de fer et le carbure Cr_{23}C_6	99
5.1.2	Contrainte critique interfaciale	101
5.2	La cémentite	102
5.2.1	Construction	103
5.2.2	Contrainte critique intra-précipité	103
5.2.3	Contrainte critique interfaciale	107
5.3	Comparaison entre les deux carbures	109

Résumé : *Dans ce chapitre 5, la comparaison entre le carbure Cr_{23}C_6 et la cémentite dans une matrice de fer CC ferromagnétique est présentée. Dans le cas de la cémentite, nous observons que l'initiation de la rupture intra-précipité est plus probable qu'interfacialement pour une direction (101). Nous prédisons donc une initiation de rupture intra-précipité pour la cémentite. Contrairement à la cémentite, le carbure Cr_{23}C_6 a une contrainte critique interfaciale plus faible que celle intra-précipité ce qui suggère que la rupture*

est plus probable à l'interface, mais une prédiction des contraintes locales en fonction du temps est nécessaire pour confirmer la prédiction. Par contre, les calculs par éléments finis montrent que la contrainte maximum obtenue est concentrée à l'interface que ce soit pour une inclusion de cémentite ou du carbure $Cr_{23}C_6$. En considérant les calculs par éléments finis, une initialisation de de la rupture à l'interface est obtenue. Une question se pose alors sur la propagation de la fissure. Si nous considérons le critère de Griffith sur la propagation de la fissure, la cémentite a une propagation intra-précipité et le carbure $Cr_{23}C_6$ a une propagation interfaciale en accord avec les calculs par éléments finis et les observations expérimentales.

Abstract : *In the chapter 5, the comparison between the $Cr_{23}C_6$ carbide and the cementite in the BCC ferromagnetic iron is presented. In the case of the cementite, we observe that the initiation of intra-precipitate fracture is most probable that the interfacial fracture for the (101) plane. The $Cr_{23}C_6$ carbide has an interfacial critical stress lower than intra-precipitate fracture. These results suggest that the fracture is most probable at the interface, but a distribution of local stresses as function of time is needed to confirm the prediction. If we consider the Griffith criteria for the crack propagation, the cementite has an intra-precipitate propagation and the $Cr_{23}C_6$ carbide has an interfacial propagation in agreement with experimental observation.*

5.1 Le carbure $Cr_{23}C_6$ dans une matrice de fer cubique centré ferromagnétique

5.1.1 Construction d'une interface entre une matrice CC de fer et le carbure $Cr_{23}C_6$

Le carbure $M_{23}C_6$ est aussi souvent présent dans les aciers ferritiques et martensitiques et plus précisément dans les aciers contenant un pourcentage significatif de chrome [119, 99, 120]. Dans ces aciers, ces carbures sont présents aux joints de grains comme dans les aciers austénitiques [121, 122]. Avant d'étudier les propriétés mécaniques, nous avons besoin de représenter les interfaces carbure-métal de notre cellule de simulation. Dans cette étude, nous construisons deux interfaces différentes. La première est une interface cohérente dans le grain. La seconde est une interface incohérente localisée à un joint de grains. La construction du carbure a été détaillée dans le chapitre 3. Pour les positions atomiques des atomes à l'interface, nous utilisons la configuration hollow décrite dans le chapitre 3. Pour la simulation d'un acier ferritique, nous considérons une matrice de fer cubique centré ferro-

magnétique. Selon des observations expérimentales [121], les orientations relatives de la matrice et du carbure afin de construire les interfaces cohérentes sont :

$$(111)_{Cr_{23}C_6} \parallel (110)_\alpha \quad (5.1)$$

$$[\bar{1}10]_{Cr_{23}C_6} \parallel [\bar{1}11]_\alpha \quad (5.2)$$

Dans ce cas, pour obtenir une interface cohérente, les angles dans le plan de l'interface sont différents de 90° . Dans le cas du carbure, les deux directions sont $\bar{1}10$ et $1\bar{1}0$ dont les angles sont de 120° et 60° . Pour la matrice, les directions du plan sont $\bar{1}11$ et $1\bar{1}1$ dont les angles sont 110° et 70° . Nous obtenons donc une désorientation d'angle de 10° . Ces désorientations d'angles impliquent un cisaillement des parties volumiques, et donc une augmentation de l'énergie totale du système en raison de l'énergie élastique stockée. Ces énergies élastiques stockées sont considérées comme des énergies volumiques (pas d'influence sur l'énergie d'interface), donc les différences d'énergies lors des calculs des énergies de surfaces, d'interfaces ou de Griffith auront comme volume de référence, le volume contenant ces désorientations. Concernant le misfit dû à la différence des longueurs des paramètres de maille, nous obtenons un misfit de 1.17%. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur relevée pour l'interface cohérente entre une matrice CFC et le carbure $Cr_{23}C_6$.

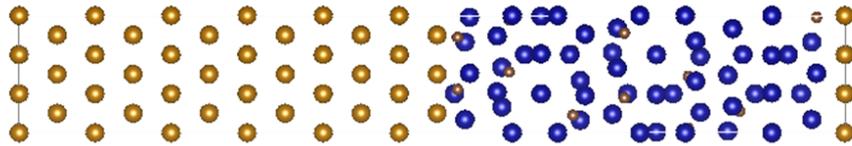


FIGURE 5.1 – Visualisation de l'interface entre le carbure $Cr_{23}C_6$ et la matrice de fer CC FM. Les atomes bleus sont ceux de chrome, les atomes jaunes sont ceux du fer et les petites atomes marron sont ceux du carbone.

FIGURE 5.1 – Visualisation of interface between the $Cr_{23}C_6$ carbide and the iron bcc FM. Blue atoms are chromium atoms, yellow atoms are iron atoms and small atoms are carbon atoms.

Maintenant, nous détaillons la construction d'une interface incohérente entre la matrice de fer CC FM et le carbure $Cr_{23}C_6$ localisée à un joint de grains. Pour cela, nous utilisons la même méthode que dans le chapitre 4. En effet, nous créons le joint de grains puis nous remplaçons un des grains par le carbure. Grâce à l'approche bi-cristal, une interface incohérente est obtenue.

Nous savons que les matrices ferritiques et martensitiques présentent des joints de grains spéciaux symétriques $\Sigma 5$ (310)[001], d'après des résultats expérimentaux et théoriques [123, 124, 125]. Ces joints ont une énergie de formation de 0.475 J/m^2 . Nous obtenons donc une interface incohérente entre le carbure Cr_{23}C_6 et la matrice ferritique localisée près d'un joint de grains $\Sigma 5$ (310)[001]. Dans ce cas, le système considéré contient une épaisseur d'environ 15 \AA de carbure et d'environ 20 \AA de matrice dans la direction perpendiculaire à l'interface. Dans tous ces cas, pour déterminer les surfaces du carbure considéré, un modèle basé sur les liaisons chimiques décrit dans l'annexe C et dans le chapitre 3 est utilisé.

5.1.2 Contrainte critique interfaciale

Dans cette section, nous calculons les propriétés des interfaces cohérentes et incohérentes entre une matrice de fer CC FM et le carbure Cr_{23}C_6 . Ensuite le modèle UBER sera utilisé pour obtenir les courbes de traction du carbure et de l'interface. Les données utilisées sont l'épaisseur de l'interface, l'énergie de Griffith et le module d'Young de l'interface. Les détails des calculs de ces paramètres sont donnés dans le chapitre 2. Les paramètres et

Type de système	Y^{inter} (GPa)	γ_{fract} (J/m^2)	d_0 (\AA)	σ_c (GPa)
Carbure (100)	362	5.57	2.1	40
Carbure (111)	390	6	2.2	38
Interface cohérente	300	3.64	4.05	19.1
Interface incohérente	220	3.04	7.43	11.03
Joints de grain pur $\Sigma 5$	171	4.42	4.80	14.6

Tableau 5.1 – Résultat et paramètres du modèle UBER pour des interfaces entre une matrice de fer CC et le carbure Cr_{23}C_6 .

Tableau 5.1 – Result and parameters of UBER model for interfaces between iron bcc and the Cr_{23}C_6 carbide

résultats du modèle UBER sont donnés dans le tableau 5.1. Pour la rupture intra-précipité du carbure Cr_{23}C_6 , nous considérons la valeur dans la direction (111) où la contrainte critique nécessaire à la rupture intra-précipité du carbure (38 GPa) est très proche de celle dans la direction (100) (40 GPa). Cette observation s'explique car le carbure Cr_{23}C_6 est presque isotrope (facteur d'anisotropie=0.93) et la différence entre les directions (100) et (111) correspond à la plus grande variation possible du module d'Young. De plus, le nombre de liaisons coupées proportionnel à l'énergie de Griffith est simi-

laire dans ces deux directions. Dans ce carbure, l'effet de la direction sur la contrainte critique intra-précipité est négligeable. Nous pouvons noter que l'interface cohérente a une contrainte critique plus faible que celle du carbure pur. La décohésion est plutôt interfaciale que intra-précipité. De plus, l'interface incohérente investiguée a une contrainte critique encore plus faible que celle de l'interface cohérente. Donc la décohésion est à priori prédite sur des interfaces incohérentes. Nous pouvons noter aussi que la présence de carbure au joint de grains symétrique $\Sigma 5(310)[001]$ fragilise ce joint. Une rupture interfaciale entre le carbure et la matrice est ainsi prédite avant la rupture du joint de grains pur. Une similarité est obtenue pour une interface entre le carbure Cr_{23}C_6 et une matrice de fer CFC. Nous pouvons noter que dans le cas de la matrice CC de fer, la contrainte critique calculée à l'interface incohérente est un peu plus élevée (20%) (chapitre 4).

Par la suite, nous avons calculé la différence d'enthalpie de formation du carbure Cr_{23}C_6 dans le volume et dans le joint de grains pour une matrice de fer CC FM. Pour cela, nous utilisons la formule développée dans le chapitre 4 :

$$\Delta E = E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{GB} - E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{bulk} \quad (5.3)$$

$$= E_{total}^{GB} - E_{total}^{bulk} - 2E_{formation}^{GB}(M) \quad (5.4)$$

En utilisant cette équation, une différence d'énergie de -0.07 eV par atome de carbone est obtenue. En nous appuyant sur le résultat obtenu pour ce joint de grains, nous pensons que la formation du carbure serait plutôt localisée à un joint de grains que dans le volume compatible avec les observations expérimentales. Ce résultat est similaire au résultat pour le carbure Cr_{23}C_6 dans une matrice CFC. Par contre, l'énergie est plus haute dans ce cas. En considérant la même énergie dans les deux matrices, le carbure Cr_{23}C_6 sera plus présent dans le volume pour la matrice CC que pour la matrice CFC.

5.2 La cémentite

La cémentite est un carbure fréquemment observé dans la majorité des aciers ferritiques et martensitiques [126, 127, 128]. Sa composition est M_3C et dans la majorité des cas, elle contient principalement des atomes fer. Dans la suite de cette étude, seulement le carbure Fe_3C sera considéré. De plus, ce carbure est très présent dans les diagrammes de phases à faible fraction de carbone [129]. Il joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des aciers [26, 27, 127]. Il est utile de l'étudier car contrairement au carbure M_{23}C_6 , la cémentite présente majoritairement une rupture intra-précipité [26, 27], qu'il sera intéressant d'expliquer.

5.2.1 Construction

La cémentite se cristallise dans une structure orthorhombique (Pnma) [130]. La maille contient donc trois paramètres de maille différents mais perpendiculaires entre eux. Les positions de Wyckoff [131] de cette structure sont 8d et 4c pour les atomes de fer et 4c pour les atomes de carbone et les positions dans la structure sont données dans le tableau 5.2. Dans ce cas, les trois paramètres de maille sont $a=5.058$, $b=6.703$ et $c=4.506$. Lors de la création d'interfaces cohérentes et incohérentes, la variation entre les paramètres de maille n'excède pas 4%. Pour la prise en compte de la désorientation dans le calcul des énergies, le système de référence considéré est le système déformé. Mais une seconde méthode de calcul existe qui utilise l'élasticité linéaire. Dans ce cas, nous obtenons des ordres de grandeurs similaires entre les deux méthodes dont la différence maximum est de 25%

Position	x	y	z
8d (Fe)	0.1816	0.0666	0.3374
4c (Fe)	0.0367	0.250	0.8402
4c (C)	0.877	0.250	0.444

Tableau 5.2 – Position de Wyckoff de la cémentite
Tableau 5.2 – Wyckoff position of the cementite

La cémentite est représentée dans la figure 5.2 à l'aide de différents plans d'observation. Nous pouvons noter que dans ce cas, le carbone se situe dans un site triangulaire prismatique alors que le site du $M_{23}C_6$ est un site anti-prismatique carré. Dans le cas de la cémentite, les atomes fer ont un couplage ferromagnétique entre eux avec un moment magnétique de $1.85 \mu_B$ pour les positions 8d et de $1.94 \mu_B$ pour les positions 4c. Les atomes de carbone ont un léger couplage anti-ferromagnétique avec les atomes de fer de $0.11 \mu_B$. Il est intéressant d'observer la variation du module d'Young de la cémentite en fonction des différentes directions (figure 5.3). Nous pouvons noter que les propriétés élastiques de la cémentite sont fortement anisotropes car le module d'Young varie entre 60 et 300 GPa. Pour étudier la rupture intra-précipité, nous nous concentrons sur les trois directions principales et sur la direction du module d'Young la plus faible qui correspond à la direction (101).

5.2.2 Contrainte critique intra-précipité

D'après les observations expérimentales, la cémentite connaît une rupture intra-précipité [25, 26]. Nous étudions la rupture intra-précipité de ce

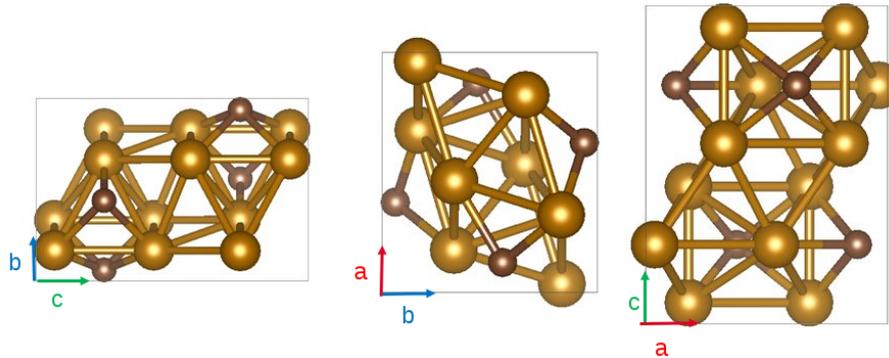


FIGURE 5.2 – Visualisation de la structure orthorhombique de la cémentite avec différents plans. $a=5.058$, $b=6.703$ et $c=4.506$. Les grands atomes sont ceux de fer et les petits atomes sont ceux de fer

FIGURE 5.2 – Visualisation of orthorhombic structure of the cementite with different planes.. $a=5.058$, $b=6.703$ et $c=4.506$. Big atoms are iron atoms and small atoms are carbon atoms

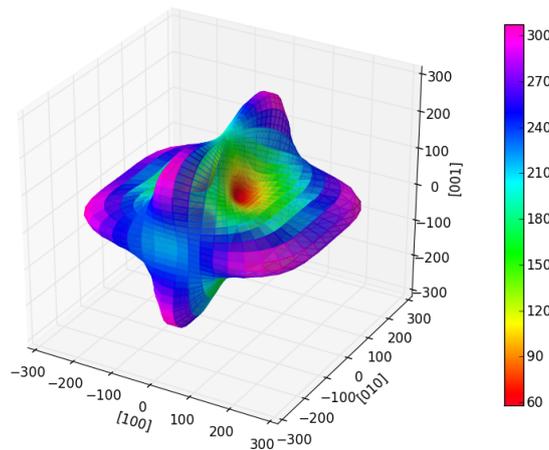


FIGURE 5.3 – Module d'Young dans différentes directions pour la cémentite. Visualisation grâce au logiciel SC-EMA (Self-Consistent Elasticity of Multi-phase Aggregates)

FIGURE 5.3 – Young's modulus for different directions of the cementite. Visualisation thanks to software SC-EMA (Self-Consistent Elasticity of Multi-phase Aggregates)

carbure dans différentes directions de traction, afin de la comparer ensuite à la rupture interfaciale. Dans ce cas, nous calculons les contraintes grâce à la méthode homothétique. Nous obtenons ainsi l'énergie en fonction de la

déformation puis nous dérivons cette énergie pour obtenir la contrainte qui est ainsi donnée par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{Ac_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \quad (5.5)$$

avec σ la contrainte, A la section perpendiculaire à l'axe de traction, c_0 la longueur initiale parallèle à l'axe de traction, E l'énergie du système et ε la déformation du système. Dans cette section, nous nous sommes concentrés dans les directions (100), (010), (001) et (011). Sur la figure 5.4, nous observons que les contraintes dans les directions (100), (010) et (001) sont grandes et des ruptures intra-précipité ne s'observeront pas dans ces directions. Par contre dans la direction (101), la contrainte critique est inférieure à 10 GPa et donc une rupture intra-précipité peut être observée. Ensuite, nous calculons

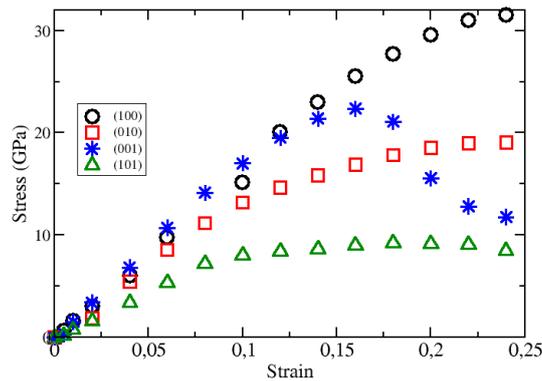


FIGURE 5.4 – Courbes de traction simulées par DFT pour différents axes de traction de la cémentite, méthode de sollicitation homothétique

FIGURE 5.4 – Traction curves simulated by DFT for different direction of the cementite with homothetic method.

les contraintes critiques grâce au modèle UBER. Les paramètres du modèle UBER nécessaires au calcul sont l'énergie de Griffith, l'épaisseur entre les premiers voisins dans la direction de sollicitation et le module d'Young dans la direction choisie. Nous avons utilisé la méthode de séparation homothétique pour vérifier la validité du modèle UBER sur la cémentite. Les paramètres du modèle UBER et la comparaison entre les deux méthodes sont présentés dans le tableau 5.3.

Notons que les résultats issus du modèle UBER et de la méthode de traction homothétique menée jusqu'à rupture sont similaires. Nous pouvons

Direction	Y (GPa)	γ_{fract} (J/m^2)	d_0 (\AA)	σ_c (GPa) UBER	σ_c (GPa) traction
(100)	240	3.76	2.53	22	23
(010)	300	5.38	2.60	29	31
(001)	180	2.85	2.25	18	20
(101)	60	2.76	3.56	8	9.2

Tableau 5.3 – Paramètres du modèle UBER et la contrainte de rupture déduite, puis comparaison avec la contrainte critique calculée par la simulation d’un essai de traction uni-axiale pour de la cémentite.

Tableau 5.3 – Parameters of the UBER model and the critical calculated by this model, then comparison between the critical stress calculated by tensile test simulation and calculated by the UBER model.

conclure que le modèle UBER est valide pour la cémentite. Dans ce cas, on prédit une rupture dans la direction (101). Dans les expériences menées par Inoue *et al.* [26], les directions de cleavage sont (001), (101), (102) et (103). Les directions (001) et (101) sont des directions de cleavage. Pour la direction (101), le cleavage est prédit par DFT. Par contre pour la direction (001), la contrainte critique est haute donc le cleavage ne semble pas être prédit. Mais, nous pouvons remarquer que la direction (001) a la contrainte critique la plus basse par rapport aux directions (100) et (010), il existe donc peut-être un mécanisme qui fragilise cette direction comme une accumulation de lacunes ou d’autres défauts du matériau. Dans le tableau 5.4, la variation $\Omega_{Griffith}$,

Direction	Y (GPa)	γ_{fract} (J/m^2)	σ_c (GPa) UBER	$\Omega_{Griffith}$ (e^-)
(100)	240	3.76	22	0.042
(010)	300	5.38	29	0.071
(001)	180	2.85	18	0.026
(101)	60	2.76	8	0.024

Tableau 5.4 – Valeurs du module d’Young, de l’énergie de Griffith, de la contrainte critique et $\Omega_{Griffith}$

Tableau 5.4 – Values of Young’s modulus, Griffith energy, the critical stress and $\Omega_{Griffith}$

définie dans le chapitre 3, en fonction du module d’Young, de l’énergie de Griffith et de la contrainte critique peut être observée. Nous pouvons no-

ter que l'augmentation de la contrainte critique, du module d'Young et de l'énergie de Griffith coïncide avec l'augmentation de $\Omega_{Griffith}$. Nous supposons donc que ces valeurs dépendent du nombre de liaisons et de leur nature dans la région interfaciale. Ces résultats sont plus détaillés dans l'annexe B. Par la suite, nous avons calculé la différence d'enthalpie de formation de la cémentite dans le volume et dans le joint de grains. Pour cela, nous utilisons la formule développée dans le chapitre 4 :

$$\Delta E = E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{GB} - E^f(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)_{bulk} \quad (5.6)$$

$$= E_{total}^{GB} - E_{total}^{bulk} - 2E_{formation}^{GB}(\text{M}) \quad (5.7)$$

En utilisant cette équation, une différence d'énergie de -0.18 eV par atome de carbone est trouvée entre les deux structures. On prédit donc une formation aux joints de la cémentite plutôt qu'une formation dans le volume. En nous appuyant sur les résultats présentés, nous suggérons que la force motrice thermodynamique pour l'énergie de formation de la cémentite aux joints de grains semble être plus forte que celle du carbure Cr_{23}C_6 . Ce fait suggère que la germination des précipités est cinétiquement plus simple aux joints de grains. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales car la cémentite est systématiquement localisée aux joints de grains alors que le carbure Cr_{23}C_6 dépend de la composition et du traitement thermique.

5.2.3 Contrainte critique interfaciale

Précédemment les contraintes critiques intra-précipité ont été calculées. Maintenant, il est intéressant de calculer les contraintes critiques interfaciales entre la matrice de fer CC et de la cémentite. Nous savons que les matrices ferritiques et martensitiques présentent des joints de grains $\Sigma 5$ (310). Pour construire les interfaces cohérentes et incohérentes, nous utilisons exactement la même approche que dans le chapitre 4. Les axes de l'interface de la matrice sont les axes (031) en x, (100) en y, ($\bar{0}13$) en z et ceux du carbure sont les axes (001) en x, (110) en y et ($\bar{1}10$) en z pour les interfaces cohérentes, dans ce cas l'interface est perpendiculaire à l'axe z. Pour l'interface incohérente, nous remplaçons le dernier axe de la matrice par l'axe ($\bar{0}1\bar{3}$). Pour obtenir les interfaces de plus basses énergies, nous utilisons le modèle développé dans le chapitre 3, basé sur le nombre de liaisons chimiques à l'interface. Pour placer les atomes, nous continuons les colonnes atomiques présentes dans la matrice de fer CC FM dans le carbure comme le montre la figure 5.5. Ces systèmes contiennent une épaisseur de 15 Å pour la matrice et le carbure dans la direction perpendiculaire à l'interface. En utilisant le modèle

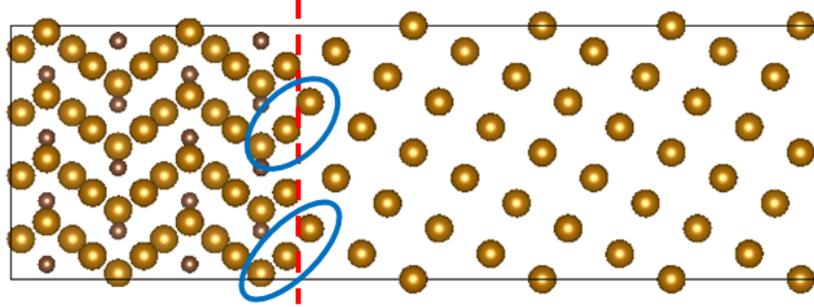


FIGURE 5.5 – Visualisation de l’interface cohérente entre la cémentite et la matrice de fer CC FM. Les gros atomes représentent le fer et les petits atomes le carbone. Le trait rouge représente l’interface et les cercles bleus la continuité entre les atomes de fer et ceux de la cémentite.

FIGURE 5.5 – Visualisation of coherent interface between the cementite and the BCC iron. Big atoms are irons atoms, small atoms are carbon atoms. The blue circle represents the continuity between the bcc iron and the cementite. The red line is the interface.

UBER, nous obtenons les contraintes critiques présentées dans le tableau 5.5. Notons que la contrainte critique du joint est comprise entre l’interface

Type d’interface	Y^{inter} (GPa)	γ_{fract} (J/m^2)	d_0 (Å)	σ_c (GPa) (UBER)
Fe ₃ C Cohérente	166	3.92	3.86	15
Fe ₃ C incohérente	140	3.54	4.02	13
Joints de grain pur $\Sigma 5$	171	4.42	4.80	14.6
(101)	60	2.76	3.56	8

Tableau 5.5 – Résultat et paramètres du modèle UBER pour des interfaces entre une matrice de fer CC et de la cémentite et du joint de grains $\Sigma 5$.

Tableau 5.5 – Result and parameters of the UBER model for interface between a bcc iron and the cementite, and of $\Sigma 5$ grain boundaries.

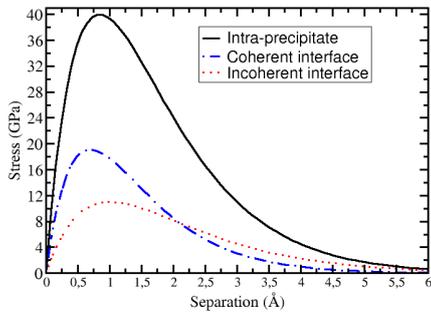
cohérente et incohérente comme le M₂₃C₆. Il y a donc une décohésion sur le joint avec une décohésion sur des interfaces cohérentes. Mais la rupture de la cémentite dans la direction (101) s’effectue pour une contrainte plus basse que la décohésion aux interfaces et les joints de grains. Dans ce cas, une rup-

ture intra-précipité est plus probable qu’une rupture interfaciale mais une distribution des contraintes locales en fonction du temps est nécessaire pour permettre de conclure. Dans des travaux précédents, McEniry *et al.* [132] ont étudié une interface cohérente entre de la cémentite et une matrice de fer FM CC mais en considérant une orientation différente. Ils ont effectué une simulation d’un essai de traction en considérant la méthode homothétique grâce à laquelle, le résultat de la contrainte critique est comprise entre 15 et 17 GPa. Or, la contrainte critique obtenue avec le modèle UBER est de 15 GPa ce qui correspond à l’ordre de grandeur obtenu dans cet article.

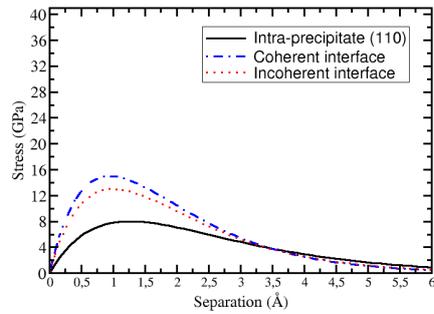
5.3 Comparaison entre les deux carbures

Dans cette section, la comparaison entre les deux carbures est effectuée. Les courbes de traction sont présentées sur la figure 5.6. Dans cette figure, nous observons que pour la cémentite, dans la majorité des cas, les courbes de traction intra-précipité sont supérieures aux courbes de traction interfaciales, sauf pour la courbe de traction intra-précipité (101). Par contre dans le cas du carbure $M_{23}C_6$, les courbes de rupture intra-précipité sont largement supérieures aux courbes de traction interfaciales. En conclusion, le carbure $M_{23}C_6$ a une contrainte critique interfaciale plus faible contrairement à la cémentite qui a une contrainte critique intra-précipité plus faible. Ces résultats suggèrent que les deux carbures ont des initiations de fracture différentes, si une distribution uniforme des contraintes locales est appliquée dans le matériau au même moment. Cette probable différence d’initiation de fracture peut s’expliquer car les nombres des liaisons coupées pondérées par la force de liaisons ($\Omega_{Griffith}$) nécessaire à la rupture intra-précipité sont plus faibles dans la cémentite (compris entre $0.024 e^-$ et $0.071 e^-$) que dans le carbure $Cr_{23}C_6$ (compris entre $0.09 e^-$ et $0.11 e^-$). Plus de détails sur ces comparaisons sont donnés en annexe C. Nous pouvons noter que la différence entre les contraintes critiques pour les ruptures intra-précipité et interfaciales est moins importante pour la cémentite que pour le carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.

!



(a)



(b)

FIGURE 5.6 – Comparaison entre les ruptures intra-précipité et interfaciales en utilisant le modèle UBER : (a) Cr_{23}C_6 , (b) cémentite

FIGURE 5.6 – Comparison between intra-precipitate fracture and interfacial fracture using the UBER model : (a) Cr_{23}C_6 , (b) cementite

Chapitre 6

Effet de la stœchiométrie du carbure de titane sur les propriétés de fracture

Sommaire

6.1	Le carbure de titane, TiC	112
6.1.1	Construction du carbure TiC	112
6.1.2	Construction des différentes phases	115
6.1.3	Propriétés des différentes phases	117
6.2	Les contraintes critiques intra-précipité	119
6.3	Migration des atomes de carbone	120
6.4	Interface entre le TiC et la matrice CFC du nickel ferromagnétique	122
6.4.1	Construction des interfaces entre le carbure de titane et une matrice de nickel ferromagnétique . . .	122
6.4.2	Contraintes critiques interfaciales	123

Résumé : *Le carbure de titane a été l'étude expérimentale et sa rupture se produit à travers le précipité. Néanmoins le carbure de titane a une contrainte de rupture élevée en comparaison avec celle de la cémentite et avec les contraintes critiques interfaciales entre une matrice CFC et le carbure $Cr_{23}C_6$. Mais il est bien connu que la composition du carbure de titane varie entre TiC et Ti_2C . Nous avons donc étudié les propriétés mécaniques de ces phases et nous avons observé que la diminution de la concentration relative de carbone dégrade les propriétés mécaniques. Nous avons donc comparé les contraintes critiques intra-précipité et interfaciales des carbures TiC et Ti_2C . Dans ce dernier cas, une contrainte critique interfaciale plus basse*

que la contrainte critique intra-précipité est prédite excepté pour une phase métastable. Ensuite, des calculs par éléments finis ont été effectués, nous observons que les contraintes critiques sont plus fortes à l'interface que dans le carbure. Mais, expérimentalement, la fissure traverse le carbure de titane donc une question se pose sur la différence de l'initiation et de la propagation de la fissure. Nous faisons l'hypothèse que la propagation est plus importante que l'initiation. Si nous considérons la propagation de la fissure grâce à l'énergie de Griffith, une propagation intra-précipité est prédite pour les différentes phases du carbure de titane.

Abstract : *Recent observations carried out at CEA Saclay showed that fracture occurs in the carbide. Nevertheless, the titanium carbide has critical stress higher than the cementite one or those of incoherent interfaces between $Cr_{23}C_6$ carbide and a FCC matrix. But it is well known that the composition of titanium carbide is varied between TiC and Ti_2C . We study the mechanical properties of different phases and we observe that the decrease of carbon atom fraction deteriorates the mechanical properties. Then, we compare critical intra-precipitate or interfacial stresses of one different phases. In these cases, an interfacial critical stress lower than the intra-precipitate critical stress is obtained except for the metastable phase. Finally, we study crack propagation. If we consider the Griffith criterion for crack propagation, we can predict an intra-precipitate propagation for the titanium carbide which is confirmed by experimental observation.*

6.1 Le carbure de titane, TiC

6.1.1 Construction du carbure TiC

Les carbures de titane TiC sont souvent observés dans les alliages métalliques à base nickel [133, 134]. Expérimentalement, ce carbure présente une rupture intra-précipité comme la cémentite [135, 136]. Il a une structure de type NaCl dont une visualisation est proposée sur la figure 6.1. Avant d'étudier les propriétés intra-précipité, nous devons déterminer le nombre d'électrons de valence à considérer pour les atomes de titane dans les potentiels PAW. Nous faisons cette étude uniquement pour les atomes de titane car pour les atomes de carbone, elle a déjà été effectuée dans le cas du carbure $M_{23}C_6$. Les différentes propriétés en fonction du nombre d'électrons de valence considérés sont données dans le tableau 6.1. Nous pouvons noter que dans ce tableau, les électrons 3p 4s 3d sont suffisants pour décrire les propriétés du TiC. D'après nos calculs, ce carbure a un paramètre de maille de 4.335 Å avec un module d'Young dans la direction $\langle 100 \rangle$ de 466 GPa ce qui est en accord avec les

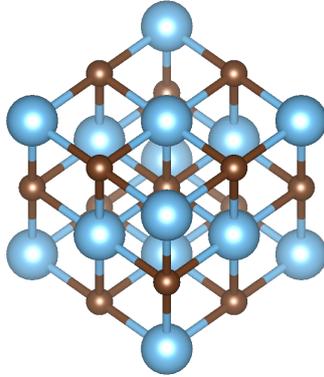


FIGURE 6.1 – Structure de type NaCl du carbure TiC
 FIGURE 6.1 – Structure of NaCl for the carbide titanium.

mesures [137, 138] et d'autres calculs DFT tout électron [139] (tableau 6.1). La variation du module d'Young dans différentes orientations est représentée

	3d 4s	3p 4s 3d	3s 3p 4s 3d	Exp [137, 138]	Théorie [139]
a (Å)	4.339	4.335	4.331	4.420	4.411
B (GPa)	267	248	249	241, 242	221
Y < 100 > (GPa)	487	466	473	476, 477	453
ν < 100 >	0.20	0.19	0.19	0.17, 0.17	0.17

Tableau 6.1 – choix des électrons de valence pour le titane
 Tableau 6.1 – Choice of valence electrons for the titanium.

sur la figure 6.2. D'après cette figure, le comportement mécanique du carbure TiC est plutôt isotrope. L'initiation de la fracture de ce carbure, en fonction de l'orientation, dépendra peu du module d'Young. Les contraintes critiques du TiC ont été calculées grâce au modèle UBER développé dans le chapitre 2. Pour valider le modèle UBER dans le cadre du carbure de titane, nous effectuons un essai de traction homothétique dont la courbe de décohésion est donnée sur la figure 6.3, où nous observons une contrainte critique de 32.5 GPa alors que celle calculée grâce au modèle UBER est de 29 GPa. Ces valeurs sont proches, ce qui valide le modèle UBER pour le carbure de titane en chargement de contrainte uniaxiale.

Les contraintes critiques obtenues grâce à ce modèle sont comprises entre 23 et 29 GPa (tableau 6.2) dans les directions (100), (110) et (111). Ces contraintes sont beaucoup trop élevées pour mener à une rupture intra-précipité so nous nous référons aux contraintes intra-précipité habituellement

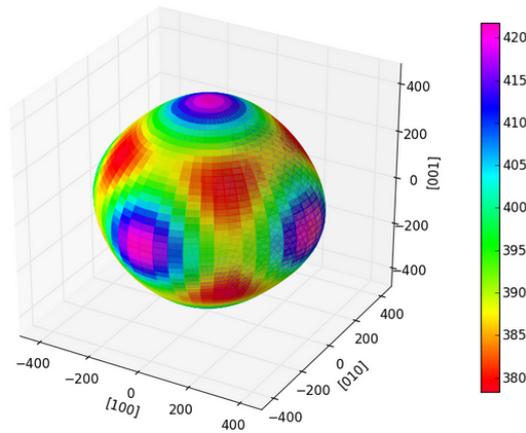


FIGURE 6.2 – Visualisation du module d'Young dans toutes les directions et de l'anisotropie du carbure de titane, le TiC.

FIGURE 6.2 – Visualisation of the Young's modulus in all directions for the TiC carbide.

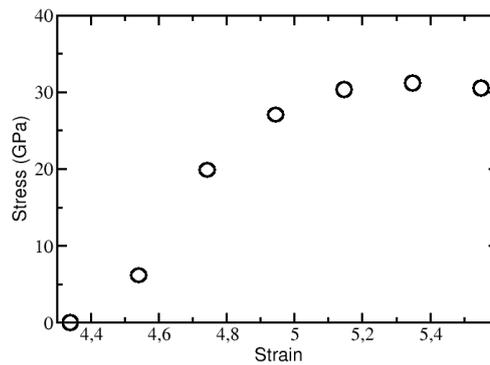


FIGURE 6.3 – Essai de traction homothétique du carbure de titane TiC dans la direction (100)

FIGURE 6.3 – Simulations of homothetic tensile curve for the titanium carbide in the (100) direction.

calculées par éléments fins [1, 13, 14]. Contrairement à la cémentite, l'anisotropie élastique très faible du carbure ne permet pas d'expliquer l'initiation de la fracture intra-précipité du carbure. De plus, ces résultats sont en accord avec d'autres résultats DFT [140] dans lesquels les contraintes sont du même ordre de grandeur et toujours hautes par rapport aux calculs par éléments finis.

6.1.2 Construction des différentes phases

D'après les observations expérimentales, il existe des carbures de titane sous-stœchiométriques [20, 141]. En effet, la stœchiométrie de ce carbure est comprise entre TiC_{1-x} avec x compris entre 0.45 et 1. Par contre, la structure est toujours de type NaCl avec des lacunes de carbone. Il existe donc différents types de systèmes contenant des lacunes comme des systèmes ordonnés ou désordonnés en lacune de carbone. Différents systèmes ordonnés ont été construits par Hugosson *et al* [19]. Sur la figure 6.4, différentes structures ordonnées du TiC sont observables, les cercles blancs représentent le carbone, les cercles noirs le titane et les carrés les lacunes de carbone. Les structures TiC ordonnées sont nommées avec un "o" devant. Ces structures

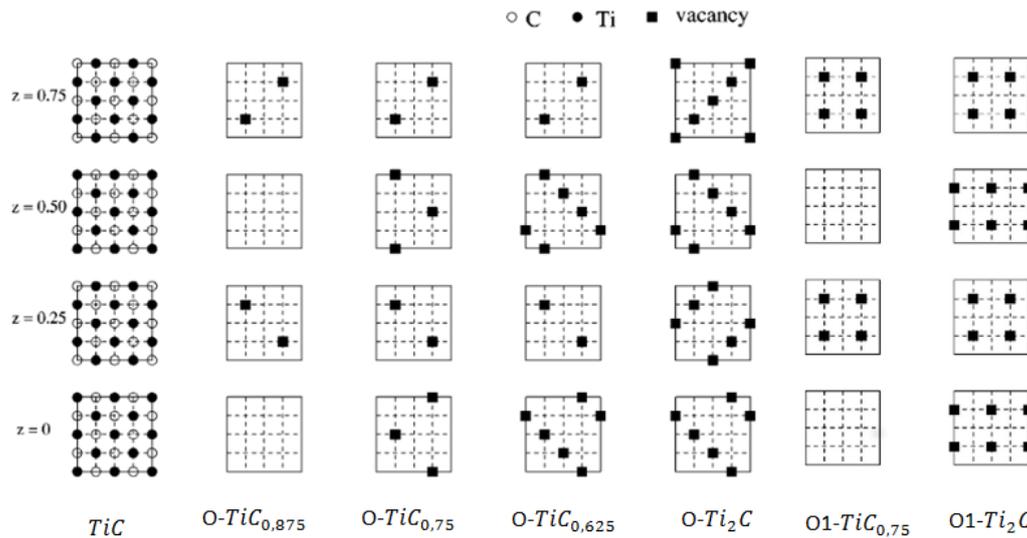


FIGURE 6.4 – Structure de lacunes ordonnées d'après l'article de Hugosson *et al.*[19]

FIGURE 6.4 – Structure of ordered vacuum [19]

ordonnées sont étudiés et sont comparés aux structures désordonnées grâce à une répartition aléatoire des lacunes dans les sites de carbone du matériau, ces structures désordonnées seront nommées avec un 'd' devant. Une dernière structure sera étudiée qu'on nommera f- Ti_2C . Cette structure est étudiée pour diminuer la contrainte critique en considérant un plan (100) du carbure de titane appauvri localement en carbone. Cette structure est représentée sur la figure 6.5. Dans cette figure, nous considérons la phase o- Ti_2C , dont un plan atomique perpendiculaire à la direction (100) ne présente plus aucun carbone.

Ces carbones se retrouvent dans les couches supérieures et inférieures au plan appauvri en carbone. La migration de ces atomes et la barrière énergétique associée sera représentée dans la suite de cette étude. En effet, nous cher-

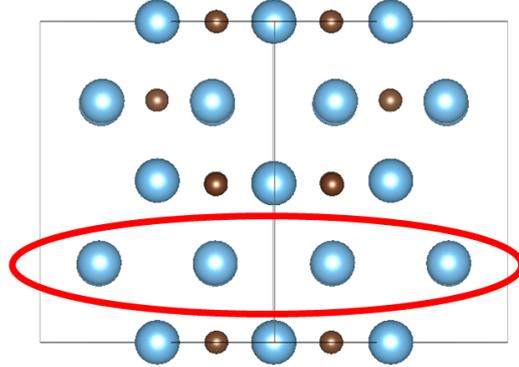


FIGURE 6.5 – Visualisation du f-Ti₂C, les atomes bleus représentent le titane et les atomes marron le carbone. Le cercle rouge entoure la couche atomique sans atome de carbone.

FIGURE 6.5 – Visualisation of f-Ti₂C, blue atoms are titanium atoms and brown atoms are carbon atoms. The red circle is localised for the layer without carbon atoms

chons à obtenir l'énergie de formation de chaque structure. Pour cela, nous utilisons la formule suivante :

$$\Delta H_0^F(TiC_{1-x}) = (E_{TiC_{1-x}} - (N_C)\mu_C^P + N_{Ti}\mu_{Ti}^P)/(N_C) \quad (6.1)$$

avec N_i le nombre d'atomes de l'espèce i , μ_i le potentiel chimique d'un atome de l'espèce i dans le système pur de référence qui est la structure hexagonale compacte pour le titane et le graphite pour le carbone et $E_{TiC_{1-x}}$ qui est l'énergie du carbure. Grâce à cette équation, nous pouvons observer sur la figure 6.6 la variation de l'enthalpie de formation en fonction de la stœchiométrie du système. Nous notons que la structure la plus stable énergétiquement reste le TiC, mais que toutes les structures construites (ordonnées, désordonnées et fragiles) ont une enthalpie de formation négative. Toutes ces structures seront ainsi potentiellement formées en fonction du procédé de fabrication du matériau [142]. Dans cette figure, nous observons également que le paramètre de maille varie très peu selon la stœchiométrie du carbure, la structure reste donc de type NaCl avec un paramètre de maille très proche entre les différentes stœchiométries et en accord avec les observations expérimentales [142].

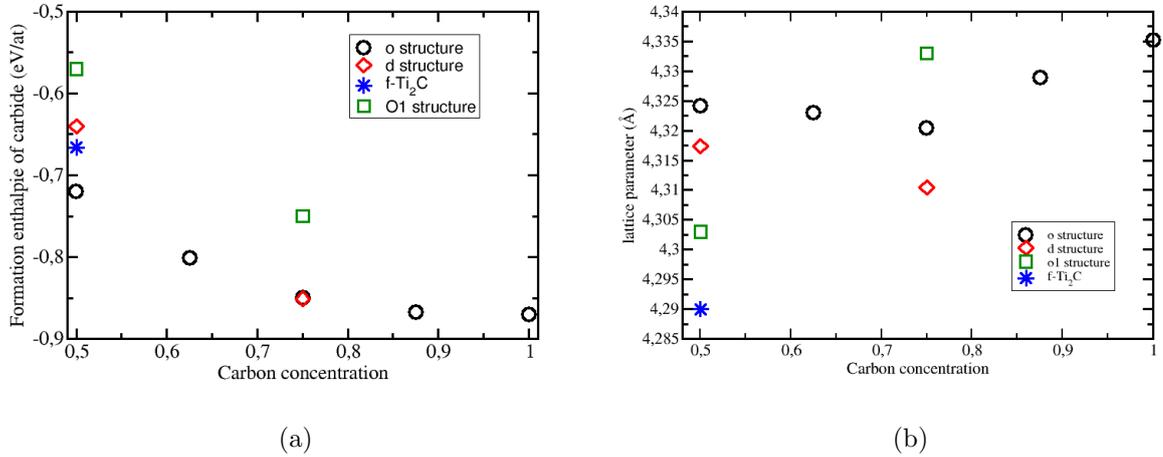


FIGURE 6.6 – (a) Enthalpie de formation du carbure de titane en fonction de la concentration de carbone pour différentes phases. (b) variation du paramètre de maille du carbure de titane

FIGURE 6.6 – (a) Formation enthalpy of titanium carbide as a function of the carbon concentration for different structures. (b) variation of lattice parameter of titanium carbide.

6.1.3 Propriétés des différentes phases

Dans la section précédente, nous avons construit des carbures de titane avec différentes stœchiométries. Maintenant, nous étudions leurs propriétés mécaniques. Sur la figure 6.7, les variations du module de compressibilité et du module d'Young dans les directions de type (100) sont tracées pour les structures ordonnées. Dans les deux cas, nous observons une diminution des modules élastiques en fonction de la stœchiométrie plus ou moins importante. Cette diminution varie pour une stœchiométrie donnée en fonction de la structure considérée (différentes structures ordonnées ou désordonnées). Sur la figure 6.8, nous observons la variation du module d'Young en fonction des différentes directions pour le carbure o-Ti₂C. Nous pouvons noter que contrairement à la structure TiC, la structure o-Ti₂C est plus anisotrope et ses modules d'Young sont plus faibles. D'après le modèle UBER, ceci peut faciliter la rupture. Pour le carbure f-Ti₂C, les propriétés du carbure ne sont pas homogènes. En effet, ce carbure du plan sans carbone a des propriétés mécaniques variables en fonction de ses plans. Ensuite, nous concentrons l'étude uniquement sur les propriétés (Energie de Griffith, module d'Young) du plan sans carbone.

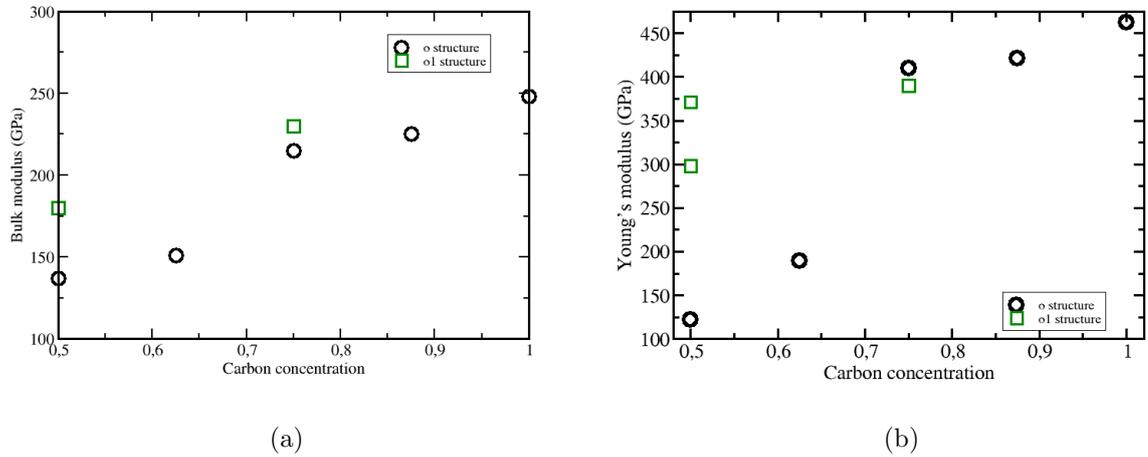


FIGURE 6.7 – Variation des propriétés mécaniques du carbure de titane en fonction de la concentration de carbone : (a) le module de compressibilité, (b) le module d'Young dans la direction (100)

FIGURE 6.7 – Variation of mechanical properties of titanium carbide as a function of carbon concentration : (a) the bulk modulus, (b) the Young's modulus.

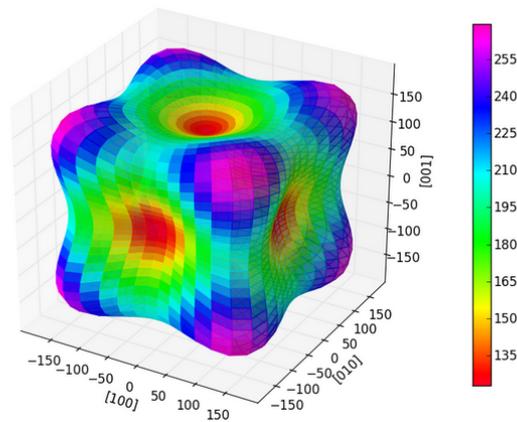


FIGURE 6.8 – Visualisation du module d'Young dans toutes les directions du carbure de titane : le Ti_2C

FIGURE 6.8 – Visualisation of Young's modulus in all directions for the titanium carbide : Ti_2C

6.2 Les contraintes critiques intra-précipité

Dans cette section, nous détaillons les contraintes critiques pour les structures o-Ti₂C, f-Ti₂C et TiC. Nous obtiendrons donc les différentes propriétés entre les deux phases extrêmes de ces carbures de titane. Si nous considérons une stœchiométrie entre les deux carbures, nous admettons que les propriétés de rupture se situent entre ces deux extrémités, d'après les tendances des propriétés mécaniques comme les modules d'Young et de compressibilité. Cette dégradation des propriétés mécaniques due à la présence des lacunes de carbone s'explique car les atomes de carbone ont des liaisons covalentes avec les atomes de titane qui sont plus dures à rompre que les liaisons métalliques. Donc la diminution des atomes de carbone dans le carbure de titane dégrade les propriétés mécaniques du carbure. Pour calculer le module d'Young du f-Ti₂C, un essai de traction a été effectué en déformant seulement le plan de rupture le plus faible sans atomes de carbone. En effet lors de ces simulations les plans ne contenant pas les premiers voisins des atomes du plan fragile sont fixés, puis l'essai de traction est réalisé. Nous obtenons une variation de l'énergie seulement de l'épaisseur contenant peu d'atome de carbone et donc le module d'Young associé à celle-ci.

Type de plans	Y^{inter} (GPa)	γ_{fract} (J/m ²)	d_0 (Å)	σ_c (GPa)
TiC (100)	420	3.38	2.16	29
TiC(110)	390	3.02	3.06	23
TiC(111)	375	3.05	2.50	25
TiC(211)	400	3.16	2.68	25.5
o-Ti ₂ C (100)	125	4.05	2.15	17
o-Ti ₂ C(110)	210	3.76	3.05	18
o-Ti ₂ C(111)	265	3.48	2.49	25
o-Ti ₂ C(211)	196	3.68	2.42	20
f-Ti ₂ C(100)	91	3.50	4.30	10
f-Ti ₂ C(110)	96	3.60	4.00	11
f-Ti ₂ C(111)	110	3.80	3.50	12
f-Ti ₂ C(211)	103	3.65	3.9	10.5

Tableau 6.2 – Comparaison des contraintes critiques du carbure de titane en fonction de la stœchiométrie en utilisant le modèle UBER.

Tableau 6.2 – Comparison between critical stress of titanium carbide as a function of the stoichiometry using the UBER model

Les résultats des contraintes critiques sont présentés dans le tableau 6.2

et la figure 6.9. Dans ce cas, nous observons que la variation de la contrainte critique est expliquée d'avantage par la variation du module d'Young que par celle de l'énergie de Griffith, bien que cette dernière ne soit pas négligeable.

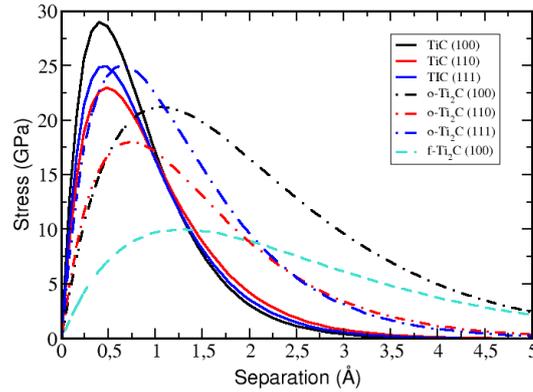


FIGURE 6.9 – Comparaison des courbes de cohésion du carbure de titane
 FIGURE 6.9 – Comparison of critical stresses of titanium carbides depending on the tensile direction and carbide structure.

Nous notons que la structure $o\text{-Ti}_2\text{C}$ a une contrainte critique plus faible que celle du TiC en considérant la même direction. Mais ces contraintes comparées à celles obtenues par des calculs par éléments finis sont toujours hautes. De plus, la contrainte critique nécessaire pour fracturer le plan fragile du $f\text{-Ti}_2\text{C}$ est environ deux fois plus basse que la contrainte critique de $o\text{-Ti}_2\text{C}$. Un carbure contenant des défauts plus complexes pourrait éventuellement se fracturer avec des contraintes en accord avec les calculs par éléments finis. La figure 6.10 montre la comparaison entre le modèle UBER et la courbe de traction du Ti_2C . Nous notons que le modèle UBER fonctionne bien, même avec un matériau composé de lacunes. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la validation du modèle UBER ne dépend pas particulièrement de l'environnement local dû aux liaisons chimiques.

6.3 Migration des atomes de carbone

Dans cette section, nous détaillons la barrière de migration d'un atome de carbone dans la structure de $o\text{-Ti}_2\text{C}$ vers le site lacunaire libre le plus proche et cette distance de migration est de 3.065 Å. Cette barrière de migration a été calculée grâce à la technique NEB (Nudged Elastic Band) implémentée

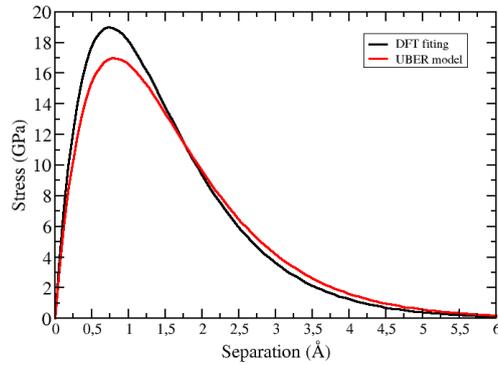


FIGURE 6.10 – Comparaison entre la courbe de cohésion du carbure Ti_2C dans la direction $[100]$ et la courbe prédite par le modèle UBER
 FIGURE 6.10 – Comparison between the cohesion curve of Ti_2C carbide in the $[100]$ direction predicted by DFT and the curve predicted by the UBER model.

dans VASP [143, 144, 145, 146, 147]. Dans ce cas, 6 images ont été créées puis des relaxations atomiques et du volume de la cellule sont effectuées pour chaque image. La relaxation volumique est essentielle car le déplacement des atomes affecte fortement les contraintes internes du carbure de titane. La

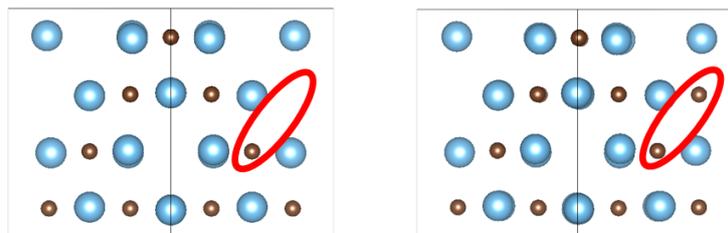


FIGURE 6.11 – Visualisation du chemin parcouru dans la NEB effectué dans le carbure f- Ti_2C . Les atomes bleus représentent le titane et les atomes marrons le carbone. Le cercle rouge entoure le chemin de migration.
 FIGURE 6.11 – Visualisation of the path in the NEB performed in the f- Ti_2C carbide. Blue atoms are titanium atoms and brown atoms are carbon atoms. The migration path is underlined by the red circle.

figure 6.11 montre un schéma représentatif de cette migration. Sur la figure

6.12, la barrière énergétique est observable et a une énergie maximum de 3.88 eV dans un sens et de 2.63 eV dans l'autre sens. C'est une énergie assez élevée, du même ordre de grandeur que celle calculée dans la littérature pour une structure TiC contenant une lacune de carbone et une lacune de titane côte à côte [148, 149]. En effet dans ces articles la barrière de migration du carbone dans le carbure de titane est proche de 2.5 eV. Des chemins de migrations sont possibles en déplaçant quelques atomes collectivement ce qui pourrait diminuer la barrière [149] et devrait être étudié mais ce sujet est en dehors de la thèse.

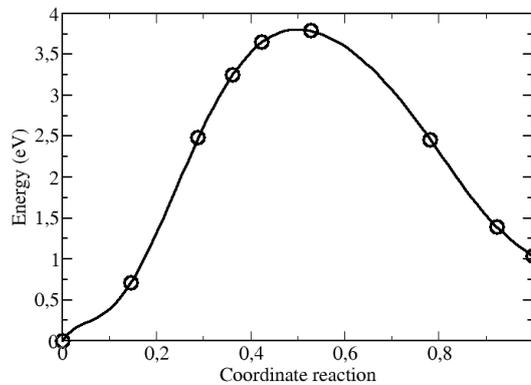


FIGURE 6.12 – Barrière de migration des atomes de carbone dans le carbure Ti_2C

FIGURE 6.12 – Barrier of migration of carbon atoms in the Ti_2C carbide.

En pratique, cette barrière de migration n'aura pas lieu à basse température mais plutôt à haute température.

6.4 Interface entre le TiC et la matrice CFC du nickel ferromagnétique

6.4.1 Construction des interfaces entre le carbure de titane et une matrice de nickel ferromagnétique

Dans la section précédente, nous avons détaillé les propriétés mécaniques pour les différentes stœchiométries du carbure de titane. Maintenant, nous souhaitons comparer les propriétés à rupture intra-précipité et interfaciales.

Pour cela, nous devons construire les interfaces, nous avons besoin de deux directions cristallographiques pour le nickel et pour le titane. Pour l'interface cohérente, les premières directions sont les directions (111) du nickel et (110) du TiC. Pour les secondes directions du plan l'interface, la direction (110) est considérée pour le nickel et (111) pour le carbure. Ces directions assument un misfit inférieur à 1% entre elles. Des angles existent entre les deux directions considérées pour créer ces interfaces mais ils sont identiques dans les deux cas avec une valeurs de 54 °. Des dernières directions doivent être considérées perpendiculaire à l'interface pour construire le système, ces directions sont (211) pour le carbure et (211) pour le nickel. Nous avons donc défini des interfaces cohérentes. Nous construisons maintenant nos interfaces incohérentes. Pour cela, nous utilisons la même méthode que dans les précédents chapitres. Nous construisons un joint de grains, puis nous remplaçons un des cristaux du grain par le carbure de titane. Le joint de grain utilisé dans ce cas est un joint tilt symétrique $\Sigma 9$ (112)[110] avec une énergie de joints de 0.618 J/m², il est donc stable. Pour ces interfaces des épaisseurs de 11 Å pour le carbure et le nickel sont considérées. Par la suite, nous calculons la différence d'enthalpie de formation du carbure TiC dans le volume et dans le joint de grains pour une matrice de nickel CFC FM. Pour cela, nous utilisons la formule développée dans le chapitre 4 :

$$\Delta E = E^f(TiC)_{GB} - E^f(TiC)_{bulk} \quad (6.2)$$

$$= E_{total}^{GB} - E_{total}^{bulk} - 2E_{formation}^{GB}(M) \quad (6.3)$$

En utilisant cette équation, une différence d'énergie de -0.02 eV par atome de carbone est obtenue. Donc la formation du carbure est plutôt localisée à un joint de grains que dans le volume ce qui est en désaccord avec les observations expérimentales. Un calcul similaire est effectué pour le carbure o-Ti₂C. Dans ce cas une énergie de 0.03 eV par atome de carbone est obtenue. Donc, le carbure o-Ti₂C est prédit plutôt dans le volume qu'aux joints de grains et ceci en accord avec les observations expérimentales. En fonction de la stœchiométrie du carbure titane, la prédiction de la localisation de la précipitation n'est pas la même.

6.4.2 Contraintes critiques interfaciales

Dans cette section, nous calculons les contraintes critiques à rupture des interfaces qui ont été calculées grâce au modèle UBER développé dans les sections précédentes. Le tableau 6.3 donne les paramètres du modèle UBER calculé par DFT et les contraintes critiques. Nous notons que les contraintes critiques pour les interfaces des carbures TiC et o-Ti₂C sont proches et

plus faibles que les contraintes critiques intra-précipité de ces mêmes structures. En considérant seulement ces structures, une décohésion interfaciale est à priori prédite. Par contre, en considérant la structure désordonnée f-TiC₂(100), une contrainte critique plus faible est calculé sur le plan de rupture pour des interfaces cohérentes. Dans ce cas, une rupture intra-précipité est prédite. Pour la propagation de la fissure, nous regardons la variation de l'énergie de Griffith. Nous observons qu'en fonction des directions cristallographiques, la fissure se propage de façon intra-précipité ou interfaciale ce qui va dépendre de l'axe de traction. Comme le carbure est souvent présent dans le volume avec une forme cubique, nous pouvons supposer que les interfaces sont cohérentes avec la matrice. Pour arriver à une conclusion définitive sur l'initiation, une information sur la distribution des contraintes locales est nécessaire qui peut être calculé par les calculs éléments finis cristallins.

Système	Y^{inter} (GPa)	γ_{fract} (J/m ²)	d_0 (Å)	σ_c (GPa)
Interface cohérente TiC	180	4.08	4.02	16
Interface incohérente TiC	138	3.78	6.10	10.7
Interface cohérente o-Ti ₂ C	140	4.48	3.98	14.5
Interface incohérente o-Ti ₂ C	110	3.98	6.03	10
Joint de grains	110	4.05	7.2	9.13
f-TiC ₂	91-110	3.50-3.80	3.50-4.30	10-12
o-TiC ₂	125-265	3.48-4.05	2.15-3.05	17-25
TiC	375-420	3.02-3.38	2.16-3.06	23-29

Tableau 6.3 – Comparaison entre les contraintes critiques interfaciales entre du carbure de titane et une matrice de nickel CFC. Les différentes valeurs pour les carbures intra-précipité correspond aux différentes orientations cristallographiques

Tableau 6.3 – Comparison of the critical stresses of the some interfaces between titanium carbide and FCC nickel. The different values for the intra-precipitate fracture correspond to the different crystallographic orientations

Chapitre 7

Calcul par éléments finis cristallins

Dans ce chapitre, le lien entre les calculs par éléments finis et les calculs DFT sont détaillés. Pour établir ce lien, une comparaison entre les calculs effectuées par Liang Huang [1] pour du carbure Cr_{23}C_6 situé le long d'un joint de grains dans un acier austénitique et les résultats obtenues sur ce carbure et développés durant cette thèse est réalisée. Ensuite, la comparaison entre les contraintes critiques calculées pour un carbure de titane dans le chapitre 6 et des calculs effectués par éléments finis pendant cette thèse est discutée.

7.1 Calculs effectués par Liang Huang pour précipités de carbure de chrome localisé sur des joints de grains aléatoires [1]

Les travaux de Liang Huang ont porté sur les interfaces entre un acier austénitique et un carbure Cr_{23}C_6 . Il considère les carbures localisés aux joints de grains. Lors de ces calculs, il représente le carbure entouré de deux grains, lui-même entouré d'une matrice isotrope. Pour la matrice isotrope, des lois de fluage primaire et secondaire sont utilisées. Lors de la thèse de Liang Huang, les paramètres de fluage sont ajustés pour une contrainte macroscopique de 220 MPa et pour une température de 600 °C. Pour les grains métalliques, une loi elasto-viscoplastique cristalline très simple est utilisée tenant compte de l'effet d'orientation du grain à l'aide des différents systèmes de glissement plastiques des structures CFC $\{111\}\langle 110 \rangle$ (12 systèmes). Cette loi a certains paramètres ajustés sur des expériences, grâce à un calcul polycristallin ne considérant aucune texture. Pour le carbure, une loi élastique

isotrope est utilisée avec un module d'Young de 342 GPa et un coefficient de poisson de 0.3 [1, 14]. Ces paramètres sont en accord avec les résultats DFT et montrent que ce carbure est peu anisotrope et donnent des valeurs de module d'Young et de coefficient de poisson très proches en fonction des directions cristallographiques. En accord avec les résultats de Lee and Mear, le module d'Young du précipité et le coefficient de poisson influencent peu le champ des contraintes locales [1, 14]. Liang Huang a considéré différents angles, α_{GB} entre le joint et l'axe de traction, en effectuant la majorité des calculs sous l'hypothèse des contraintes planes. Pour un angle α_{GB} fixé, Liang Huang a effectué des tirages au sort d'orientations aléatoires pour les deux grains voisins, ce qui fournit les trois degrés de liberté complets pour définir chaque joint. Il a été montré que trente ou soixante orientations donnent des distributions proches. Ces résultats sont présentés sur la figure 7.1 pour un joint de grains parallèle à l'axe de traction.

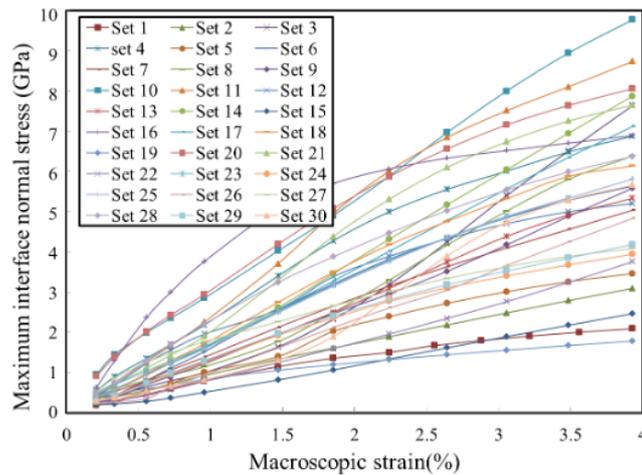


FIGURE 7.1 – Exemple de résultats des calculs par éléments finis cristallins réalisés par Liang Huang [1] sur les contraintes perpendiculaire à l'interface.
 FIGURE 7.1 – Example of results of FEM calculation realised by Liang Huang on the maximum stress perpendicular to the interface

Sur cette figure, la contrainte maximale perpendiculaire à l'interface calculée pour chaque couple d'orientations cristallines en fonction de la déformation macroscopique est appliquée. Nous observons que les contraintes obtenues sur ces figures sont comprises entre 2 et 10 GPa pour une déformation de 4%. Ces résultats suggèrent qu'avec une contrainte macroscopique appliquée, une rupture interfaciale est possible pour des interfaces incohérentes dont la

contrainte critique calculée précédemment par DFT est comprise entre 6 et 8 GPa. Un effet de ségrégation ou de considération d'un alliage peut diminuer la contrainte critique obtenue par DFT et obtenir des contraintes comparables. Dans ce cas, grâce à la comparaison des calculs par éléments finis et des calculs par DFT, une rupture interfaciale, comme observée dans les expériences, est prédite.

7.2 Nouveaux calculs appliqués aux carbures de titane noyés dans un grain d'alliage à base nickel

7.2.1 Le matériau

Le matériau étudié est un alliage 800 contenant différents éléments d'alliages présentés dans le tableau 7.1. Ce matériau a été réalisé grâce à différentes étapes. La première étape est un formage à chaud, la seconde est un traitement thermique entre 980 et 1025 °C. La troisième étape est un laminage à froid et la dernière est un traitement thermique à 980 °C. Nous obser-

Atome	C	S	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Al-Ti
wt (%)	0.07	0.007	0.97	30.94	21.29	0.49	0.39	0.88

Tableau 7.1 – Composition chimique de l'alliage étudié durant cette thèse.
Tableau 7.1 – Chemical composition for the alloys studied during this thesis.

vons que sur la figure 7.2, une rupture intra-précipité pour les deux carbures est observée. Ensuite, nous comparerons donc les ruptures intra-précipité et interfaciales de ces carbures de titane.

7.2.2 Les lois de comportement

Dans la suite de cette étude, des calculs par éléments finis sont effectués pour simuler la rupture du carbure de titane intra-précipité. Dans ces calculs, nous modélisons le carbure de titane par un carré entouré d'un grain métallique, lui-même entouré d'une matrice isotrope. La microstructure est représentée schématiquement sur la figure 7.4.

Avant de pouvoir lancer les calculs par éléments finis, nous devons déterminer les lois de comportement des trois phases utilisées lors de ces calculs. Les éléments finis du carbure de titane obéissent à l'élasticité cubique avec deux

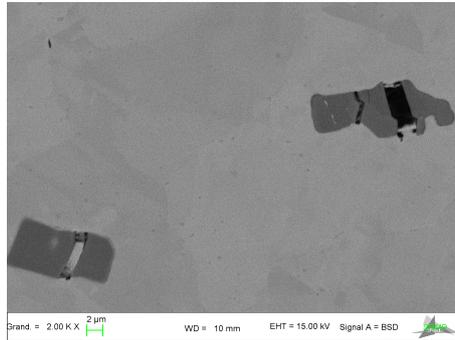


FIGURE 7.2 – Visualisation d’une image MEB réalisée par P. Bonnaille d’un carbure de titane dans un alliage 800

FIGURE 7.2 – Visualisation of SEM pictures realised by P. Bonnaille of a titanium carbide in the 800 alloy.

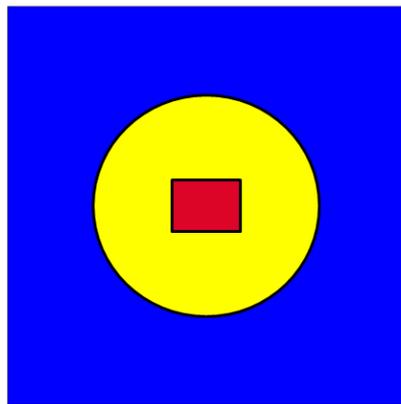


FIGURE 7.3 – Schéma représentatif des calculs par éléments finis. En rouge le carbure de titane, en jaune le grain d’un alliage 800 et en bleu la matrice elasto-viscoplastique isotrope.

FIGURE 7.3 – Diagram representative of finite elements calculations. In red , the titanium carbide, in yellow the grain of 800 alloys and in blue the elasto-viscoplastic istrope matrix.

jeux de constantes élastiques différents entre le TiC et $\alpha\text{-Ti}_2\text{C}$ calculées par DFT. Ces constantes élastiques sont données dans le tableau 7.2. Pour la matrice métallique isotrope polycristal sans texture dans laquelle le grain est noyé, deux lois de fluage classique sont étudiées : la loi d’Andrade pour le fluage primaire et la loi de Norton pour le fluage secondaire. En effet,

Système	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
TiC	510	117	169
o-Ti ₂ C	198	107	116

Tableau 7.2 – constantes élastiques du TiC et O-Ti₂C nécessaires à la construction du modèle élastique utilisé dans les calculs par éléments finis.

Tableau 7.2 – Cubic elastic constants of TiC and o-Ti₂C carbides used in finite elements calculations.

la déformation de fluage des métaux et alliages polycristallins se caractérise par une phase non stationnaire pendant laquelle la vitesse de déformation diminue à contrainte macroscopique fixée. Cette phase est appelée phase primaire. Puis la vitesse devient quasi-stationnaire et ce stade est appelé state secondaire. L'équation utilisée pour le fluage primaire s'écrit :

$$\varepsilon_{fp} = C_1 t^{C_2} \sigma^{n_1} \quad (7.1)$$

$$t_{fp} = C_3 \sigma^{n_3} \quad (7.2)$$

avec ε_{fp} la déformation lors du fluage primaire atteinte sous une contrainte σ au temps t et à la température T , t_{fp} le temps de fin du fluage primaire. Les coefficients C_1 , C_2 et n_1 sont dépendants de la température. La déformation finale de fluage primaire est donnée par

$$\varepsilon_{ffp}(\sigma) = C_1 t_{fp}^{C_2} \sigma^{n_1} \quad (7.3)$$

Lorsque le temps devient supérieur au temps du fluage primaire, un modèle prenant en compte le fluage secondaire est nécessaire :

$$\varepsilon_f(t) = \varepsilon_{ffp} + C \sigma^n (t - t_{fp}) \quad (7.4)$$

Dans ce cas, la vitesse de fluage secondaire est donnée par la loi de Norton :

$$\dot{\varepsilon}_s = C \sigma^n \quad (7.5)$$

avec $\dot{\varepsilon}_s$ la vitesse de déformation du fluage secondaire. Dans notre cas, nous ajustons ces paramètres sur de l'Incoloy 800 à 873 K soumis à une contrainte de 300 MPa. Pour ajuster ces paramètres, nous appliquons les mêmes conditions sur le matériau. Les paramètres ajustés sont donnés dans le tableau 7.3. Le cristal d'alliage 800 qui contient le carbure, obéit à des lois elasto-viscoplastiques du CFC décrites dans des travaux précédents [1, 150, 151].

C_1 ($\text{Pa}^{-n_1 \cdot s^{C_2}}$)	C_2	n_1	C_3 ($\text{Pa}^{-n_3 \cdot s}$)	n_3	C ($\text{Pa}^{-n \cdot s^{-1}}$)	n
$4.3 \cdot 10^{-40}$	0.42	4.33	$2.18 \cdot 10^{81}$	-8.02	$4.03 \cdot 10^{-72}$	8.5

Tableau 7.3 – Valeurs des coefficients des lois de fluage
Tableau 7.3 – Values of the parameters of the macroscopic creep laws

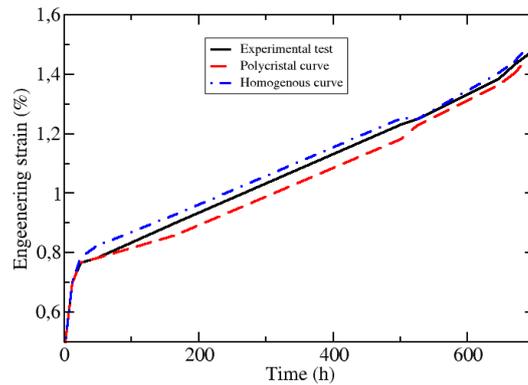


FIGURE 7.4 – Courbes expérimentales et simulations des courbes de fluage. La simulation par éléments finis effectuée sur un volume (Andrade et Norton) est tracée en bleu. La courbe simulée sur un agrégat en rouge avec l’aide des lois viscoplastiques cristallins.

FIGURE 7.4 – Experimental and simulated creep curves . The homogeneous label corresponds to the simulations carried out using isotropic creep laws , and the ‘Polycrystal’ label corresponds to the simulations carried out using the large scale aggregate .

Ces lois sont implémentées dans une subroutine umat.eso utilisée par le code CAST3M et prend en compte les systèmes de glissement des dislocations, la contrainte de cisaillement effective et l’interaction des dislocations avec le carbure de titane dépendant de l’orientation cristallographique. Pour ce modèle, nous considérons les systèmes de glissement $\{111\}[110]$ et chacun d’entre eux est défini dans la procédure d’intégration des lois visco-plastiques. Les douze glissements visco-plastiques et les densité des dislocations sont les principales variables internes. Aucune distinction est effectuée entre les dislocations vis et les dislocations coins. Une même loi d’activation thermique est utilisée pour tous les systèmes de glissement. Quand le système de glissement s’active, la contrainte de cisaillement s’exprime en deux termes. Le premier terme est la

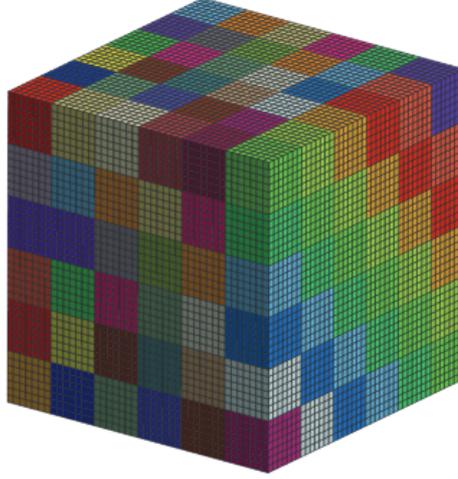


FIGURE 7.5 – Agrégat polycristallin contenant 216 grains avec des orientations cristallographiques aléatoires, les couleurs affichées des différents grains sont indépendantes de l'orientation cristallographique.

FIGURE 7.5 – Polycrystalline aggregate containing 216 grains of random crystallographic orientations, the displayed colors of the different grains are independent of the random crystallographic orientations.

contrainte de cisaillement effective τ^i pour surmonter la friction du réseau. Le second terme est l'interaction avec le précipité qui peut être modélisée par un cisaillement τ_0 . Pour activer le glissement, le cisaillement critique (τ_c) doit être atteint et sa formule est :

$$\tau_c = \tau_0 + \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (7.6)$$

avec b le vecteur de burger, ρ la densité de dislocation, G le module de cisaillement et α le facteur de Taylor dont la valeur est de l'ordre de 0.3 pour les métaux CFC. Les glissements des dislocations sont activés thermiquement et leurs équation est 0 si $\tau^i \leq \tau_c^i$. Si l'inégalité n'est pas vérifiée l'équation est :

$$\dot{\gamma}^i = 2\nu_D b^2 \rho \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{V}{k_B T}(\tau^i - \tau_c^i)\right) \quad (7.7)$$

avec ν_D la fréquence de Debye dont la valeur est $10^{13} s^{-1}$, Q l'énergie d'activation dont la valeur est 3 eV, V le volume d'activation dont la valeur sera ajustée ultérieurement, k_B la constante de Boltzmann. Dans ce modèle, différents paramètres ajustés sont nécessaires comme le volume d'activation

et la densité de dislocations indépendante de la direction cristallographique. Pour ajuster ces paramètres, un polycristal contenant 6^3 grains cubiques et 7^3 éléments finis par grain est utilisé (figure 7.5) avec un volume d'activation de $150b^3$.

7.2.3 Résultats en contrainte et en déformation planes

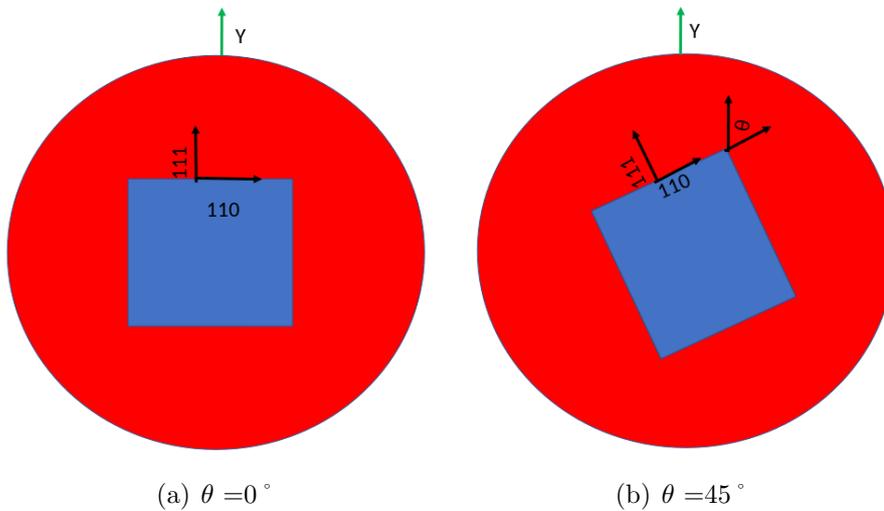


FIGURE 7.6 – Visualisation des directions cristallographiques. La direction de traction est noté Y. L'axe perpendiculaire au plan de la feuille est (112)
 FIGURE 7.6 – Visualisation of the crystallographic direction. The tensile direction is noted Y. The axis perpendicular to the sheet is (112)

Les lois constitutives ayant été définies et leurs paramètres évalués, nous simulons des essais de fluage macroscopiques permettant de simuler des champs de contrainte autour et à l'intérieur du carbure. Un temps de 480 000 secondes soit 8 000 heures a été utilisé, ce qui correspond à l'essai considéré. Les paramètres ont été ajustés et les micro-ruptures ont été observées dans les carbures grâce à cet essai. Dans la suite ces calculs sont effectués en contrainte plane sauf indication contraire. Dans la figure 7.6, la visualisation des orientations cristallographiques de la matrice est observée en fonction de l'angle du carbure considéré. Durant cette thèse, nous avons fait varier l'angle θ entre 0 et 90° . Nous pouvons observer que sur la figure 7.7, les évaluations des contraintes obtenues à l'intérieur du carbure en fonction de la distance à l'interface sont constantes. Une contrainte deux fois plus élevée est mise en évidence proche de l'interface par rapport au centre du carbure.

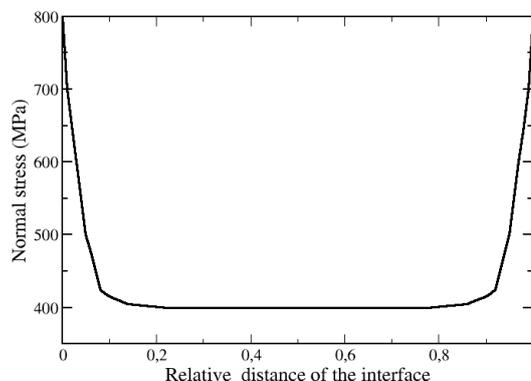
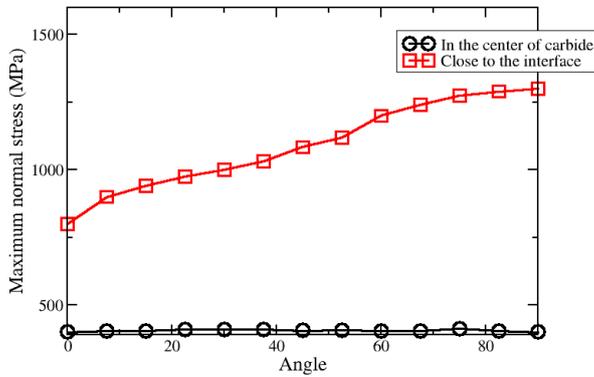


FIGURE 7.7 – Variation de la contrainte normale du carbure en fonction de la distance à l’interface normalisée pour $\theta = 0^\circ$. Pour $x=0$, le point se trouve contre l’interface de gauche, pour $x=1$, le point se trouve sur l’interface de droite

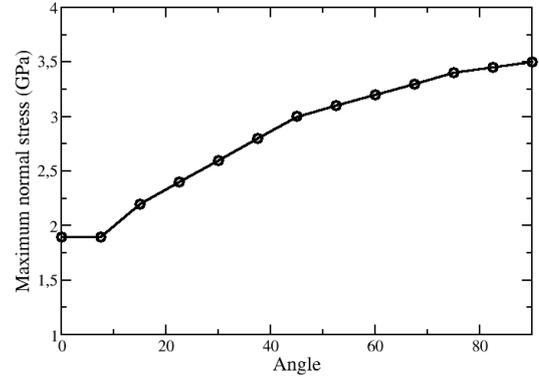
FIGURE 7.7 – Variation of carbide stresses perpendicular to the interface as a function of the interface distance for $\theta = 0^\circ$. For $x=0$, the point is localised on the left interface, for $x=1$ the point is localised on the right interface.

Afin d’étudier différentes configurations entre la matrice et le carbure, une rotation du carbure de titane a été appliquée. Elle permettra d’observer l’effet de l’orientation sur la contrainte perpendiculaire à l’interface, proches de l’interface et au centre du carbure (figure 7.8). Une étude similaire est effectuée pour la contrainte parallèle à l’interface (figure 7.9) et la contrainte de cisaillement (figure 7.10) de cette même interface. Nous avons utilisé qu’une variation d’angle comprise entre 0° et 90° . Nous pouvons observer que la contrainte la plus faible est prévue pour 0° et la plus forte pour 90° . Ces calculs ont été effectués pour le carbure α - Ti_2C .

La comparaison entre les calculs DFT et les calculs par éléments finis est donnée dans le tableau 7.4. Nous pouvons noter que les contraintes maximales obtenues par les éléments finis sont toujours plus basses que les contraintes critiques obtenues par DFT. Si on considère le carbure de titane β - Ti_2C , la contrainte critique calculée par éléments finis est sensiblement la même si nous supposons que les plans sans carbone sont rares. La différence entre les calculs par éléments finis et les calculs par DFT peut s’expliquer par un effet de température. Par contre, les contraintes maximales à l’intérieur du carbure sont toujours plus basses que celles à l’interface d’au moins un facteur



(a) carbide (half height)



(b) interface

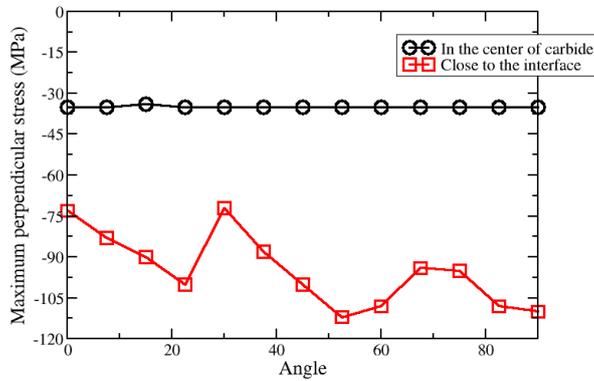
FIGURE 7.8 – Variation des contraintes maximales obtenues en fonction de l'angle entre l'axe de traction et la direction [111] pour la contrainte normale à l'interface.

FIGURE 7.8 – Variation of maximum stresses calculated as a function of the angles between the traction axis and the [111] direction for the stress perpendicular to the interface.

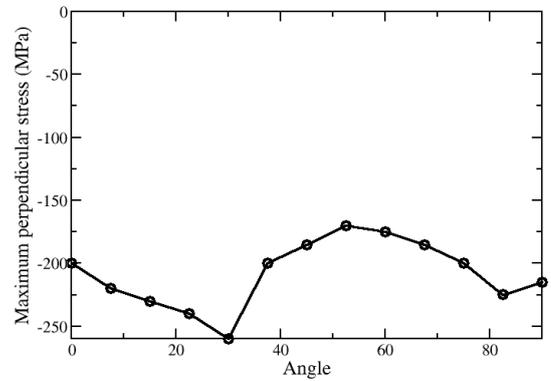
5. D'après les calculs effectués par éléments finis, il est peu probable d'obtenir une rupture intra-précipité. Par contre, comme dans le cas de la cémentite si nous considérons la propagation fissure grâce à l'énergie de Griffith, une propagation intra-précipité est prédite que ce soit dans le cas du TiC ou du Ti₂C. D'après ces résultats sur le carbure de titane, sur la cémentite et sur le carbure M₂₃C₆, une initiation de fracture interfaciale est prédite dans tous les cas mais la propagation sera intra-précipité ou interfaciale en fonction des carbures considérés, ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Dans la suite, une contrainte critique pour la propagation de fissure intra-précipité est calculée grâce à la formule utilisée pour le critère de Griffith :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\gamma_{fract} Y}{\pi a}} \quad (7.8)$$

avec a la longueur de la fissure. Dans le tableau 7.5, les contraintes nécessaires à la propagation de la fissure sont données. D'après les calculs par éléments finis pour une fissure de 10 nm, cette propagation est possible car les contraintes calculées pour ce modèle simple en considérant une contrainte homogène proche de la fissure sont du même ordre de grandeur que les calculs par



(a) carbide (half height)



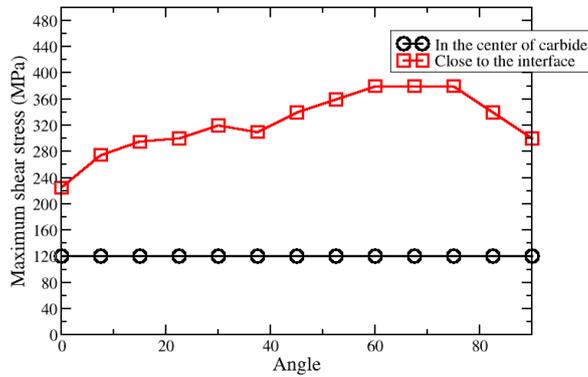
(b) interface

FIGURE 7.9 – Variation des contraintes maximales obtenues en fonction de l'angle entre l'axe de traction et l'axe $[111]$ pour la contrainte parallèle à l'interface

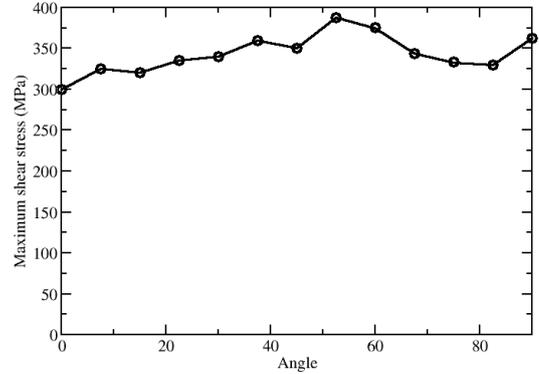
FIGURE 7.9 – Variation of maximum stresses calculated as a function of the angles between the traction axis and the $[111]$ direction for the shear stress of the interface.

éléments finis. Dans ce cas, une initiation de la fissure est prédite à l'interface et se propage à l'intérieur du carbure.

Des calculs en déformations planes ont été effectués pour deux angles différents. Le tableau 7.6 permet de comparer les contraintes obtenues en contraintes ou en déformations plane. Nous pouvons observer que pour la déformation plane, les contraintes maximales obtenues sont plus grandes que dans le cas des contraintes planes.



(a) interface



(b) carbide (half height)

FIGURE 7.10 – Variation des contraintes maximales obtenues en fonction de l'angle entre l'axe de traction et l'axe [111] pour la contrainte de cisaillement à l'interface.

FIGURE 7.10 – Variation of maximum stresses calculated as a function of the angles between the traction axis and [111] direction for the stress parallel to the interface.

7.2.4 Discussion

Un effet de température doit être aussi pris en compte pour comparer les calculs DFT et les calculs par éléments finis. D'après la littérature, le module d'Young en considérant un carbure de titane polycristallin sans texture varie de 400 GPa à 360 GPa entre 0 et 1000 K [152]. Si nous supposons une variation similaire dans toutes les directions et que les énergies de surface sont constantes comme le suggèrent les travaux précédents [153, 154, 155], tant que la température est éloignée de la température de fusion, dans ce cas et grâce au modèle UBER, nous estimons que la contrainte critique de la direction la plus faible du f-Ti₂C à 873K s'élève à 9.5 GPa. La variation de la contrainte critique du carbure de titane due à la variation de la température est peu importante.

D'après les calculs de Liang Huang [1], des calculs 3D permettraient d'augmenter les contraintes obtenues par les calculs par éléments finis (figure 7.11)

La considération d'un alliage métallique (Fe-Ni-Cr) devrait être prise en compte pour obtenir les contraintes critiques calculées par DFT. Un effet de ségrégation interfaciale pourrait en fonction des atomes ségrégés diminuer ou

Système	γ_{fract} (J/m^2)	σ_c (DFT)	σ_{max} (FEM)
TiC interface (100)	4.08	16 GPa	2.3
TiC carbure (100)	3.02	23 GPa	600 MPa
Ti ₂ C interface (100)	3.98	10 GPa	1.9 GPa
o-Ti ₂ C carbure (100)	4.05	17 GPa	800 MPa
f-Ti ₂ C carbure (100)	3.50	10 GPa	800 MPa
TiC interface (111)	4.08	11 GPa	3.5 GPa
TiC carbure (111)	3.05	25 GPa	1.5 GPa
o-Ti ₂ C interface (111)	4.48	15 GPa	3.5 GPa
o-Ti ₂ C carbure (111)	3.68	25 GPa	1.3 GPa
f-Ti ₂ C carbure (111)	3.80	12 GPa	1.3 GPa

Tableau 7.4 – Comparaison des contraintes entre les contraintes critiques calculées par DFT et les contraintes normales prédites par les éléments finis pour les carbures de titane.

Tableau 7.4 – Comparison of stresses between DFT calculations and calculation by finite element methods.

a	σ_p (TiC)	σ_p (Ti ₂ C)
1 nm	20 GPa	15.1 GPa
10 nm	6.3 GPa	4.7 GPa
100 nm	2 GPa	1.5 GPa
1 μ m	0.6 GPa	0.5 GPa

Tableau 7.5 – Contraintes nécessaires à la propagation fragile d'une fissure de longueur a en fonction de sa taille pour les carbures de titane TiC et Ti₂C dans la direction (100).

Tableau 7.5 – Stresses necessary to the brittle crack propagation as a function of crack size for the carbide titanium in the (100) direction : TiC and Ti₂C

augmenter la contrainte critique.

Des observations MEB-EBSD devraient être prise en compte pour obtenir des interfaces observées expérimentalement.

En se basant sur ces résultats, nous pouvons discuter des propriétés de fracture et de la propagation dans une matrice ferritique pour des carbures de cémentite et de Cr₂₃C₆. Nous savons que dans le cas du carbure Cr₂₃C₆ dans une matrice ferritique, les contraintes critiques interfaciales et intra-précipité sont proches de celles obtenues pour une matrice CFC. Nous pouvons sup-

Structure	σ CP	σ DP
Intra-precipitate (0°)	800 MPa	900 MPa
Intra-precipitate (45°)	1.2 GPa	1.6 GPa
Interfacial (0°)	1.9 GPa	2.3 GPa
Interfacial (45°)	3 GPa	3.75 GPa

Tableau 7.6 – Comparaison entre des contraintes maximum locales pour des contraintes et des déformations planes.

Tableau 7.6 – Comparison between the maximum stresses for plane stresses and strain.

poser que ces interfaces ont initiation de fissures interfaciales. Par contre dans le cas de la cémentite, les contraintes critiques intra-précipité sont plus basses que celles interfaciales, il est donc nécessaire d'effectuer des calculs par éléments finis grâce au modèle développé dans les travaux de Lim [156] pour obtenir une distribution locale des contraintes.

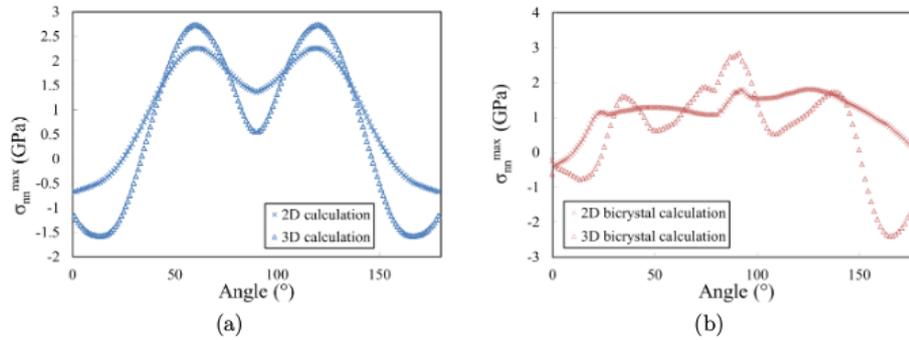


FIGURE 7.11 – Comparaison entre les distributions normales à l'interface 3D et 2D pour une inclusion réalisée par Liang Huang [1]. (a) directement entouré d'une matrice isotrope (b) le long d'une ligne de jonction triple.

FIGURE 7.11 – Comparison between 3D and 2D normal stress distribution along the interface for an inclusion realised by Liang Huang [1] (a) directly embedded in the homogeneous matrix and (b) along the triple junction lines where the two grains and the particles are in common, $E_v p = 4\%$

Conclusions et Perspectives

Nos travaux de thèse ont porté sur l'étude numérique et analytique des propriétés mécaniques des carbures et des interfaces métal-carbure observées dans les alliages métalliques comme les aciers ferritiques, martensitiques revenu, austénitiques ainsi que les alliages à base nickel.

Du point de vue méthodologique, le modèle UBER (Universal Binding Energy Relation), dont les paramètres d'entrée reposent sur les propriétés effectives locales comme le module uniaxial, l'épaisseur définie pour la zone de fracture et l'énergie de fracture, permet de prédire analytiquement des courbes de traction. Il a été validé sur des systèmes complexes (métaux, carbure, joints de grains, interfaces cohérentes) en référence à des courbes de traction simulées jusqu'à rupture par DFT (code VASP). Nous avons montré que lors de ces simulations de traction, il est nécessaire de considérer uniquement les énergies locales associées à l'interface en soustrayant les énergies élastiques contenues dans les parties volumiques du système. Cette localisation permet d'obtenir des courbes déplacements énergies locales plus complètes permettant une dérivation raisonnable et d'évaluer la contrainte critique. L'utilisation de ce modèle UBER paramétré par DFT, permet de déterminer les courbes de décohésion des interfaces plus complexes sans avoir recours aux très longs calculs DFT, permettant ainsi de diminuer considérablement la puissance et le temps de calcul nécessaire.

Un modèle simple permettant de déterminer les surfaces et les interfaces de plus basses énergies est proposé. Ce modèle est basé sur le nombre des liaisons chimiques pondérées par leurs forces et ajusté grâce à des calculs DFT. Ces forces de liaison ont été calculées par les éléments non-diagonaux de la matrice de Mulliken, évalués par DFT (code SIESTA). Par la suite, ce modèle a été étendu à la prédiction des énergies de Griffith, des modules d'Young et des contraintes critiques. La considération de toutes les liaisons premiers voisins à travers la surface de rupture envisagée permet de définir l'épaisseur à considérer. Notre définition de l'épaisseur à prendre en compte est confronté par le calcul des liaisons pondérées (en pratique une ou trois distance inter-plans). Donc d'après ce modèle de premiers voisins, nous pouvons

ainsi déterminer les interfaces et les plans des différents carbures intéressants à étudier pour la rupture.

Ensuite, différents résultats sur des carbures ($M_{23}C_6$, Fe_3C , TiC , Ti_2C), des joints de grains métalliques purs, des interfaces cohérentes et incohérentes ont été obtenus. Nous avons tout d'abord comparé les propriétés de rupture du carbure $Cr_{23}C_6$, des joints des grains d'une matrice CFC, des interfaces cohérentes et incohérentes entre une matrice CFC et le carbure $M_{23}C_6$. Nous avons vu que l'effet de la composition chimique du carbure ou de la matrice influence peu la rupture (intra-précipité ou interfaciale) et dans ce cas, le carbure $Cr_{23}C_6$ a une contrainte critique interfaciale plus faible que celle intra-précipité. Un résultat similaire est obtenu pour l'énergie de Griffith qui pilote la propagation fragile de la fissure. Le carbure a une initiation et une propagation interfaciale de la fracture plutôt qu'intra-précipité. De plus, l'initiation de la fracture est localisée sur les interfaces incohérentes plutôt que sur les interfaces cohérentes. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales [1, 14]. Pour la comparaison avec les joints de grains, nous constatons que le carbone ségrégué renforce les joints de grains métalliques considérés alors que le carbure $Cr_{23}C_6$ les fragilise. La fracture se localise donc sur les interfaces carbure-métal incohérentes plutôt que sur les joints de grains métalliques.

Ensuite, nous avons comparé les propriétés de rupture de la cémentite et du carbure $Cr_{23}C_6$ dans une matrice de fer CC. Cette comparaison est importante pour valider nos prédictions car la cémentite présente une rupture intra-précipité et le carbure $Cr_{23}C_6$ présente une rupture interfaciale d'après les observations expérimentales. Pour la cémentite, les contraintes critiques intra-précipité sont plus faibles que les contraintes critiques interfaciales. Au contraire, pour le carbure $Cr_{23}C_6$, les contraintes critiques interfaciales sont bien plus faibles. Ces résultats suggèrent que dans les aciers ferritiques et martensitiques revenus, l'initiation de la fracture est intra-précipité pour la cémentite et interfaciale pour les carbures $Cr_{23}C_6$. Dans le cas de la cémentite, un calcul de distribution des contraintes locales est nécessaire pour parvenir à une conclusion définitive. Dans le cas d'une observation expérimentale d'une fissure intra-précipité, l'énergie de Griffith intra-précipité est toujours plus faible que son équivalent interfaciale. En conséquence, dans le cas d'une propagation de fissure fragile qui serait prédite à l'aide de l'énergie de Griffith, la propagation s'effectuera dans la cémentite mais le long des interfaces incohérentes des carbures $Cr_{23}C_6$, en accord avec les observations expérimentales rapportées dans la littérature.

Une étude couplant approche par DFT et calculs par éléments finis cris-

tallins a ensuite été réalisée pour le carbure de titane dont les ruptures expérimentales sont intra-précipité. Les calculs DFT-UBER mettent en évidence des contraintes critiques interfaciales et intra-précipité proches. Mais les calculs par éléments finis mettent en évidence des contraintes maximales plus fortes aux interfaces que dans la partie centrale des carbures de titane. Pour la propagation de la fissure, l'énergie de Griffith est une variable essentielle. En considérant les propriétés de propagation et les propriétés d'initiation, un scénario compatible avec les observations expérimentales basées sur la littérature, les calculs DFT et des calculs par éléments finis est proposé. Ce scénario prédit l'initiation de la fracture à l'interface pour tout les carbures étudiés mais une propagation intra-précipité ou interfaciale en fonction de l'énergie de Griffith intra-précipité de chaque carbure. Nous avons validé ce scénario pour les carbures $TiC_{et} M_{23}C_6$.

Plusieurs facteurs pas encore pris en compte pourrait expliquer la différence quantitative (facteur 2 ou 3 pour le carbure de titane) entre les contraintes critiques à partir de la DFT et les contraintes maximales prédits par éléments finis cristallins. La première hypothèse est l'effet de température qui joue un rôle sur les propriétés de l'interface comme la diminution du module d'Young, ce qui diminue la contrainte critique calculée par DFT à 0K et extrapolé par le modèle UBER en température. Dans les calculs DFT, une idéalisation de la matrice métallique et de l'interface est effectuée ce qui peut aussi expliquer l'écart entre ces calculs en raison des effets de ségrégations.

Concernant la confrontation des calculs avec les observations expérimentales dans la littérature, les carbures $Cr_{23}C_6$ présentent bien toujours une rupture interfaciale quelque soit la matrice métallique. Les interfaces incohérentes sont les premières concernées ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Pour la cémentite, une rupture et une initiation intra-précipité sont prédites mais des calculs d'une distribution locale des contraintes doivent être effectués pour valider cette prédiction DFT. Pour les carbures de titane en fonction de la stœchiométrie une rupture intra-précipité ou interfaciale est prédite par les calculs DFT mais la distribution locale des contraintes semble indiquer une décohésion interfaciale. La propagation fragile à l'intérieur du carbure est prédite pour la cémentite et le carbure de titane compatible avec les observations expérimentales.

En perspective de ces travaux, une étude sur la ségrégation d'impuretés comme des atomes de carbone, des atomes de soufre ou des atomes métalliques à l'interface ou à l'intérieur du carbure qui peuvent fragiliser les matériaux et d'obtenir un accord avec les calculs par éléments finis, est envisagée. De plus, une simulation d'une interface avec un alliage de Fe-Ni-Cr

dans la matrice peut être également prévue. Des calculs plus réalistes en 3D par éléments finis permettrait d'obtenir des niveaux de contraintes maximales à l'interface et intra-précipité plus réalistes. Les effets de confinement 3D et des effets de coins augmenteraient certainement les contraintes interfaciales et intra-précipité d'un facteur deux ou trois. Puis, des observations de MEB en traction in-situ sur des aciers austénitiques peuvent être réalisées afin d'observer l'initialisation et la propagation des fissures. Et des études EBSD permettraient d'obtenir des informations sur les différentes orientations du carbure de titane pour lesquels la fissuration a été observée. Pour permettre une confrontation rigoureuse avec l'expérience dans le cas d'une matrice CC, des calculs par éléments finis pourront être effectués. Une implémentation d'un modèle de zones cohésives basé sur les résultats DFT pourrait permettre de prédire directement l'initiation et la propagation des fissures prenant en compte implicitement les critères en contraintes et en énergies. Cette implémentation permettrait de prédire la rupture de carbure interfaciale et intra-précipité et la propagation des fissures. Ces calculs couplés avec des calculs par éléments finis cristallins permettent de prédire les distributions des contraintes interfaciales permettant déjà d'expliquer l'initiation des nanofissures en fluage long termes des aciers austénitiques et de retrouver le modèle empirique de Dyson avec des coefficients proches de ceux mesurés [14].

Bibliographie

- [1] Liang Huang. *Micromechanical simulation and experimental investigation of the creep damage of stainless austenitic steels*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017.
- [2] Peilin Liao and Emily A. Carter. Ab initio dft + u predictions of tensile properties of iron oxides. *J. Mater. Chem.*, 20 :6703–6719, 2010.
- [3] Joachim Menzel, Walter Kirschner, and Gerald Stein. High nitrogen containing ni-free austenitic steels for medical applications. *ISIJ International*, 36(7) :893–900, 1996.
- [4] B. Weiss and R. Stickler. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions*, 3(4) :851–866, 1972.
- [5] H.U. Hong, B.S. Rho, and S.W. Nam. Correlation of the m23c6 precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering : A*, 318(1–2) :285–292, 2001.
- [6] GA YOUNG, TE CAPOBIANCO, MA PENIK, BW MORRIS, and JJ MCGEE. The mechanism of ductility dip cracking in nickel-chromium alloys : Subsolidus cracking results from global stresses produced during fusion welding and local stresses generated when coherent or partially coherent second phases form. *Welding journal*, 87(2), 2008.
- [7] Rui Hu, Guanghai Bai, Jinshan Li, Jingqing Zhang, Tiebang Zhang, and Hengzhi Fu. Precipitation behavior of grain boundary m23c6 and its effect on tensile properties of ni–cr–w based superalloy. *Materials Science and Engineering : A*, 548 :83 – 88, 2012.
- [8] X.Z. Qin, J.T. Guo, C. Yuan, J.S. Hou, and H.Q. Ye. Precipitation and thermal instability of m23c6 carbide in cast ni-base superalloy k452. *Materials Letters*, 62(2) :258 – 261, 2008.

- [9] A.M Davidson and D Regener. A comparison of aluminium-based metal-matrix composites reinforced with coated and uncoated particulate silicon carbide. *Composites Science and Technology*, 60(6) :865 – 869, 2000.
- [10] A Ureña, M.D Escalera, and L Gil. Influence of interface reactions on fracture mechanisms in tig arc-welded aluminium matrix composites. *Composites Science and Technology*, 60(4) :613 – 622, 2000.
- [11] Ch. Just, E. Badisch, and J. Wosik. Influence of welding current on carbide/matrix interface properties in mmcs. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(2) :408 – 414, 2010.
- [12] B. F. Dyson and D. McLean. A new method of predicting creep life. *Metal Science Journal*, 6(1) :220–223, 1972.
- [13] Rattanak Lim. *Numerical and experimental study of creep of Grade 91 steel at high temperature*. Theses, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Dec 2011.
- [14] Y. Cui, M. Sauzay, C. Caes, P. Bonnaillie, and B. Arnal. Modeling and experimental study of long term creep damage in austenitic stainless steels. *Procedia Materials Science*, 3 :122–128, 2014.
- [15] J. Pokluda, M. Cerný, M. Sob, and Y. Umeno. Ab initio calculations of mechanical properties : Methods and applications. *Progress in Materials Science*, 73 :127 – 158, 2015.
- [16] Raúl A. Enrique and Anton Van der Ven. Solute embrittlement of sic. *Journal of Applied Physics*, 116(11) :113504, 2014.
- [17] James R. Rice and Jian-Sheng Wang. Poceedings of the symposium on interfacial phenomena in composites : Processing characterization and mechanical properties embrittlement of interfaces by solute segregation. *Materials Science and Engineering : A*, 107 :23 – 40, 1989.
- [18] J. H. Rose, John Ferrante, and John R. Smith. Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :675–678, Aug 1981.
- [19] Håkan W. Hugosson, Pavel Korzhavyi, Ulf Jansson, Börje Johansson, and Olle Eriksson. Phase stabilities and structural relaxations in sub-stoichiometric tic_{1-x} . *Phys. Rev. B*, 63 :165116, Apr 2001.

- [20] J. B. Holt and Z. A. Munir. Combustion synthesis of titanium carbide : Theory and experiment. *Journal of Materials Science*, 21(1) :251–259, Jan 1986.
- [21] V Richter and M.v Ruthendorf. On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17(1) :141 – 152, 1999.
- [22] H.C. Lee and J. Gurland. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering*, 33(1) :125 – 133, 1978.
- [23] Chieh Fan, Ming-Che Chen, Chia-Ming Chang, and Weite Wu. Microstructure change caused by (cr,fe)₂₃c₆ carbides in high chromium fe–cr–c hardfacing alloys. *Surface and Coatings Technology*, 201(3) :908 – 912, 2006.
- [24] Tseng C. C., Shen Y., Thompson S. W., Mataya M. C., and Krauss G. Fracture and the formation of sigma phase, m₂₃c₆, and austenite from delta-ferrite in an als1 304l stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25(6) :1147–1158, Jun 1994.
- [25] Kazuki Shibamura, Shuji Aihara, and Katsuyuki Suzuki. Prediction model on cleavage fracture initiation in steels having ferrite–cementite microstructures – part i : Model presentation. *Engineering Fracture Mechanics*, 151 :161 – 180, 2016.
- [26] Akihisa Inoue, Tsugio Ogura, and Tsuyoshi Masumoto. Microstructures of deformation and fracture of cementite in pearlitic carbon steels strained at various temperatures. *Metallurgical Transactions A*, 8(11) :1689–1695, Nov 1977.
- [27] C.J McMahan and Morris Cohen. Initiation of cleavage in polycrystalline iron. *Acta Metallurgica*, 13(6) :591 – 604, 1965.
- [28] M.H Lewis and B Hattersley. Precipitation of m₂₃c₆ in austenitic steels. *Acta Metallurgica*, 13(11) :1159 – 1168, 1965.
- [29] F.R Beckitt and B.R Clark. The shape and mechanism of formation of m₂₃c₆ carbide in austenite. *Acta Metallurgica*, 15(1) :113 – 129, 1967.
- [30] R.A. Carolan and R.G. Faulkner. Grain boundary precipitation of m₂₃c₆ in an austenitic steel. *Acta Metallurgica*, 36(2) :257 – 266, 1988.
- [31] Hermann Riedel. *Fracture Mechanisms*, pages 1–150. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

- [32] Rishi Raj. Nucleation of cavities at second phase particles in grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 26(6) :995 – 1006, 1978.
- [33] B.F. Dyson. Continuous cavity nucleation and creep fracture. *Scripta Metallurgica*, 17(1) :31 – 37, 1983.
- [34] B.A. Senior, F.W. Noble, and B.L. Eyre. The nucleation and growth of voids at carbides in 9 cr-1 mo steel. *Acta Metallurgica*, 34(7) :1321 – 1327, 1986.
- [35] Dominique François, André Pineau, and André Zaoui. *Mechanical behaviour of materials. Vol 2 : Fracture mechanics and damage*. Solid Mechanics and Its Applications, Vol. 58. Springer, 2013.
- [36] M. Kikuchi, K. Shiozawa, and J.R. Weertman. Void nucleation in astroloy : theory and experiments. *Acta Metallurgica*, 29(10) :1747 – 1758, 1981.
- [37] Q.Z. Chen, C.N. Jones, and D.M. Knowles. The grain boundary microstructures of the base and modified rr 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties. *Materials Science and Engineering : A*, 385(1) :402 – 418, 2004.
- [38] HY Bor, CG Chao, CY Ma, et al. The influence of magnesium on carbide characteristics and creep behavior of the mar-m247 superalloy. *Scripta materialia*, 38(2) :329–335, 1997.
- [39] E.T. Wessel. State of the art of the wol specimen for kic fracture toughness testing. *Engineering Fracture Mechanics*, 1(1) :77 – 103, 1968.
- [40] Wikipedia. Ki fracture, 2018.
- [41] A. P. Kfoury and K. J. Miller. Crack separation energy rates in elastic-plastic fracture mechanics. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 190(1) :571–584, 1976.
- [42] Naoyuki Nagasako, Michal Jahnátek, Ryoji Asahi, and Jürgen Hafner. Anomalies in the response of v , nb , and ta to tensile and shear loading : Ab initio density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 81 :094108, Mar 2010.
- [43] D.M Clatterbuck, D.C Chrzan, and J.W Morris. The ideal strength of iron in tension and shear. *Acta Materialia*, 51(8) :2271 – 2283, 2003.

- [44] Yue-Lin Liu, Ying Zhang, Hong-Bo Zhou, Guang-Hong Lu, and Masanori Kohyama. Theoretical strength and charge redistribution of fcc ni in tension and shear. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(33) :335216, 2008.
- [45] M Cerny, M Å ob, J Pokluda, and P Å andera. Ab initio calculations of ideal tensile strength and mechanical stability in copper. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(7) :1045, 2004.
- [46] Yun-Jiang Wang and Chong-Yu Wang. Influence of the alloying element re on the ideal tensile and shear strength of ni3al. *Scripta Materialia*, 61(2) :197 – 200, 2009.
- [47] H.Z. Zhang, L.M. Liu, and S.Q. Wang. First-principles study of the tensile and fracture of the al/tin interface. *Computational Materials Science*, 38(4) :800 – 806, 2007.
- [48] Zeying Bao, Xiancong Guo, and Fulin Shang. An atomistic investigation into the nature of fracture of ni/al2o3 interface with yttrium dopant under tension. *Engineering Fracture Mechanics*, 150 :239 – 247, 2015.
- [49] Guang-Hong Lu, Shenghua Deng, Tianmin Wang, Masanori Kohyama, and Ryoichi Yamamoto. Theoretical tensile strength of an al grain boundary. *Phys. Rev. B*, 69 :134106, Apr 2004.
- [50] Xiancong Guo and Fulin Shang. Reinvestigation of the tensile strength and fracture property of ni(111)/al2o3(0001) interfaces by first-principle calculations. *Computational Materials Science*, 50(5) :1711 – 1716, 2011.
- [51] Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, and Gerardo Rubiolo. Adhesion energy of the fe(bcc)/magnetite interface within the dft approach. *Procedia Materials Science*, 8 :1066 – 1072, 2015.
- [52] Sergey V. Dmitriev, Nobuhiro Yoshikawa, Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Rui Yang, Yoshihisa Tanaka, and Yutaka Kagawa. Modeling interatomic interactions across cu/al2o3 interface. *Computational Materials Science*, 36(3) :281 – 291, 2006.
- [53] A M Tahir, R Janisch, and A Hartmaier. Ab initio calculation of traction separation laws for a grain boundary in molybdenum with segregated c impurities. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(7) :075005, 2013.

- [54] S. Tanaka, R. Yang, and M. Kohyama. First-principles study of the adhesive and mechanical properties of the o-terminated al₂o₃(0001)/cu(111) interfaces. *Philosophical Magazine*, 86(32) :5123–5135, 2006.
- [55] Raúl A. Enrique and Anton Van der Ven. Traction curves for the decohesion of covalent crystals. *Applied Physics Letters*, 110(2) :021910, 2017.
- [56] Raúl A. Enrique and Anton Van der Ven. Decohesion models informed by first-principles calculations : The ab initio tensile test. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 107(Supplement C) :494 – 508, 2017.
- [57] A. Van der Ven and G. Ceder. The thermodynamics of decohesion. *Acta Materialia*, 52(5) :1223 – 1235, 2004.
- [58] Robin L. Hayes, Michael Ortiz, and Emily A. Carter. Universal binding-energy relation for crystals that accounts for surface relaxation. *Phys. Rev. B*, 69 :172104, May 2004.
- [59] Pär A.T. Olsson, Matous Mrovec, and Martin Kroon. First principles characterisation of brittle transgranular fracture of titanium hydrides. *Acta Materialia*, 118 :362 – 373, 2016.
- [60] Aarti Srirangarajan, Aditi Datta, Appala Naidu Gandhi, U Ramamurty, and U V Waghmare. Universal binding energy relation for cleaved and structurally relaxed surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(5) :055006, 2014.
- [61] Amitava Banerjea and John R. Smith. Origins of the universal binding-energy relation. *Phys. Rev. B*, 37 :6632–6645, Apr 1988.
- [62] P. Lazar and R. Podloucky. Cleavage fracture of a crystal : Density functional theory calculations based on a model which includes structural relaxations. *Phys. Rev. B*, 78 :104114, Sep 2008.
- [63] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [64] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.

- [65] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45 :13244–13249, Jun 1992.
- [66] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [67] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, Nov 1979.
- [68] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, Apr 1990.
- [69] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.
- [70] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561, Jan 1993.
- [71] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [72] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40 :3616–3621, Aug 1989.
- [73] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [74] J. Ferrante and J. R. Smith. Theory of the bimetallic interface. *Phys. Rev. B*, 31 :3427–3434, Mar 1985.
- [75] T. Hong, J.R. Smith, and D.J. Srolovitz. Theory of metal—ceramic adhesion. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(7) :2721 – 2730, 1995.
- [76] Krzysztof Rapcewicz, Bin Chen, Boris Yakobson, and J. Bernholc. Consistent methodology for calculating surface and interface energies. *Phys. Rev. B*, 57 :7281–7291, Mar 1998.
- [77] Donald J Siegel, Louis G Hector Jr., and James B Adams. Adhesion, stability, and bonding at metal/metal-carbide interfaces : Al/wc. *Surface Science*, 498(3) :321 – 336, 2002.

- [78] Antje Dannenberg, Markus E. Gruner, Alfred Hucht, and Peter Entel. Surface energies of stoichiometric fept and copt alloys and their implications for nanoparticle morphologies. *Phys. Rev. B*, 80 :245438, Dec 2009.
- [79] Eric K. K. Abavare, Jun-Ichi Iwata, Abu Yaya, and Atsushi Oshiyama. Surface energy of si(110)- and 3c-sic(111)-terminated surfaces. *physica status solidi (b)*, 251(7) :1408–1415, 2014.
- [80] Jan-Olof Andersson. Thermodynamic properties of cr-c. *Calphad*, 11(3) :271 – 276, 1987.
- [81] Daniel J. Rasky and Frederick Milstein. Pseudopotential theoretical study of the alkali metals under arbitrary pressure : Density, bulk modulus, and shear moduli. *Phys. Rev. B*, 33 :2765–2780, Feb 1986.
- [82] CEA. Logiciel cast3m, 2018.
- [83] Liang Huang. *Private communication, CEA/DEN/DMN/SRMA/LC2M, Saclay, France.*
- [84] N. Sandberg, Z. Chang, L. Messina, P. Olsson, and P. Korzhavyi. Modeling of the magnetic free energy of self-diffusion in bcc fe. *Phys. Rev. B*, 92 :184102, Nov 2015.
- [85] G. Y. Guo and H. H. Wang. Gradient-corrected density functional calculation of elastic constants of fe, co and ni in bcc, fcc and hcp structures. *Chinese Journal of Physics*, 38(5) :949–961, Oct 2000.
- [86] H. C. Herper, E. Hoffmann, and P. Entel. Ab initio. *Phys. Rev. B*, 60 :3839–3848, Aug 1999.
- [87] T. P. C. Klaver, D. J. Hepburn, and G. J. Ackland. Defect and solute properties in dilute fe-cr-ni austenitic alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 85 :174111, May 2012.
- [88] Hualei Zhang, Börje Johansson, and Levente Vitos. Density-functional study of paramagnetic iron. *Phys. Rev. B*, 84 :140411, Oct 2011.
- [89] K. Harste, T. Suzuki, and K. Schwerdtfeger. Thermomechanical properties of steel : viscoplasticity of gamma iron and ga fe–c alloys. *Materials Science and Technology*, 8(1) :23–33, 1992.

- [90] S.L. Shang, A. Saengdeejing, Z.G. Mei, D.E. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang, and Z.K. Liu. First-principles calculations of pure elements : Equations of state and elastic stiffness constants. *Computational Materials Science*, 48(4) :813 – 826, 2010.
- [91] E A Owen, E L Yates, and A H Sully. An x-ray investigation of pure iron-nickel alloys. part 4 : the variation of lattice-parameter with composition. *Proceedings of the Physical Society*, 49(3) :315, 1937.
- [92] J. Crangle and M. J. C. Martin. Magnetic moments and electron transfer in nickel-rich binary alloys. *Philosophical Magazine*, 4(45) :1006–1012, 1959.
- [93] Kotaro HONDA and Yuki SHIRAKAWA. On young’s modulus of elasticity of single crystals of nickel and cobalt. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, 1 :9–15, 1949.
- [94] G.A. Alers, J.R. Neighbours, and H. Sato. Temperature dependent magnetic contributions to the high field elastic constants of nickel and an fe-ni alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 13(1) :40 – 55, 1960.
- [95] J. P. Hirth and J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Wiley, New-York, 1982.
- [96] Jun Yu, Xin Lin, Junjie Wang, Jing Chen, and Weidong Huang. First-principles study of the relaxation and energy of bcc-fe, fcc-fe and aisi-304 stainless steel surfaces. *Applied Surface Science*, 255(22) :9032 – 9039, 2009.
- [97] Dmytro Kandaskalov, Daniel Monceau, Claude Mijoule, and Damien Connétable. First-principles study of sulfur multi-absorption in nickel and its segregation to the ni(100) and ni(111) surfaces. *Surface Science*, 617 :15 – 21, 2013.
- [98] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollár. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1–2) :186 – 202, 1998.
- [99] J. A. Francis, W. Mazur, and H. K. D. H. Bhadeshia. Review type iv cracking in ferritic power plant steels. *Materials Science and Technology*, 22(12) :1387–1395, 2006.

- [100] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 17(1) :1–14, 2001.
- [101] K. O. E. Henriksson, N. Sandberg, and J. Wallenius. Carbides in stainless steels : Results from ab initio investigations. *Applied Physics Letters*, 93(19), 2008.
- [102] Z.Q. Lv, F. Dong, Z.A. Zhou, G.F. Jin, S.H. Sun, and W.T. Fu. Structural properties, phase stability and theoretical hardness of $\text{Cr}_{23}(\text{M}-\text{x})\text{M}_6$ (M = Mo, W; x = 0–3). *Journal of Alloys and Compounds*, 607 :207 – 214, 2014.
- [103] J J Han, C P Wang, X J Liu, Y Wang, and Zi-Kui Liu. First-principles calculation of structural, mechanical, magnetic and thermodynamic properties for gamma M_{23}C_6 (M = Fe, Cr) compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(50) :505503, 2012.
- [104] A Westgren. Crystal structure and composition of cubic chromium carbide. *Jernkontorets Annaler*, 117 :501–512, 1933.
- [105] Jiaying Xie, Li-Dong Teng, Nan-Xian Chen, and Seshadri Seetharaman. Atomistic simulation on the structural properties and phase stability for Cr_{23}C_6 and Mn_{23}C_6 . *Journal of Alloys and Compounds*, 420(1-2) :269–272, 2006. QC 20100928.
- [106] Yun Soo Lim, Joung Soo Kim, Hong Pyo Kim, and Hai Dong Cho. The effect of grain boundary misorientation on the intergranular M_{23}C_6 carbide precipitation in thermally treated alloy 690. *Journal of Nuclear Materials*, 335(1) :108 – 114, 2004.
- [107] Chu-Chun Fu and F. Willaime. Ab initio. *Phys. Rev. B*, 72 :064117, Aug 2005.
- [108] Dominique Leguillon. Strength or toughness ? a criterion for crack onset at a notch. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 21(1) :61 – 72, 2002.
- [109] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 17(1) :1–14, 2001.
- [110] P. Hofer, M. K. Miller, S. S. Babu, S. A. David, and H. Cerjak. Atom probe field ion microscopy investigation of boron containing martensitic 9 pct chromium steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(3) :975–984, Mar 2000.

- [111] Naqiong Zhu, Yanlin He, Wenqing Liu, Lin Li, Shuigen Huang, Jef Vleugels, and Omer Van der Biest. Modeling of nucleation and growth of m23c6 carbide in multi-component fe-based alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 27(8) :725 – 728, 2011.
- [112] Anders Bjärbo and Hättestrand. Complex carbide growth, dissolution, and coarsening in a modified 12 pct chromium steel—an experimental and theoretical study. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(1) :19–27, Jan 2001.
- [113] A M Tahir, R Janisch, and A Hartmaier. Ab initio calculation of traction separation laws for a grain boundary in molybdenum with segregated c impurities. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(7) :075005, 2013.
- [114] Yaojun A. Du, Lars Ismer, Jutta Rogal, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, and Ralf Drautz. First-principles study on the interaction of h interstitials with grain boundaries in α - and γ -fe. *Phys. Rev. B*, 84 :144121, Oct 2011.
- [115] A.M. Tahir, R. Janisch, and A. Hartmaier. Hydrogen embrittlement of a carbon segregated $\sigma_5(310)[001]$ symmetrical tilt grain boundary in α -fe. *Materials Science and Engineering : A*, 612 :462 – 467, 2014.
- [116] HongBo Zhou, Shuo Jin, Ying Zhang, and GuangHong Lu. First-principles study of carbon effects in a tungsten grain boundary : site preference, segregation and strengthening. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 54(12) :2164–2169, Dec 2011.
- [117] Jingliang Wang, Rebecca Janisch, Georg K.H. Madsen, and Ralf Drautz. First-principles study of carbon segregation in bcc iron symmetrical tilt grain boundaries. *Acta Materialia*, 115 :259 – 268, 2016.
- [118] C.J. McMahon. Brittle fracture of grain boundaries. *Interface Science*, 12(2) :141–146, Apr 2004.
- [119] M. Vardavoulias, G. Papadimitriou, and D. Pantelis. Effect of m7c3 m23c6 transformation on fracture behaviour of cast ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 9(8) :711–717, 1993.
- [120] V. Knezevic, G. Sauthoff, J. Vilks, G. Inden, A. Schneider, R. Agamennone, W. Blum, Y. Wang, A. Scholz, C. Berger, J. Ehlers, and L. Singheiser. Martensitic, ferritic super heat-resistant 650 ° ; c steels

- design and testing of model alloys. *ISIJ International*, 42(12) :1505–1514, 2002.
- [121] PR Howell, JV Bee, and RWK Honeycombe. The crystallography of the austenite-ferrite/carbide transformation in fe-cr-c alloys. *Metallurgical Transactions A*, 10(9) :1213–1222, 1979.
- [122] Yuantao Xu, Xiyang Zhang, Yubo Tian, Chu Chen, Yujing Nan, Huan He, and Mingjia Wang. Study on the nucleation and growth of m23c6 carbides in a 10martensite ferritic steel after long-term aging. *Materials Characterization*, 111 :122 – 127, 2016.
- [123] Elisaveta Hristova, Rebecca Janisch, Ralf Drautz, and Alexander Hartmaier. Solubility of carbon in α -iron under volumetric strain and close to the $\sigma_5(310)[001]$ grain boundary : Comparison of dft and empirical potential methods. *Computational Materials Science*, 50(3) :1088 – 1096, 2011.
- [124] Yaojun A. Du, Lars Ismer, Jutta Rogal, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, and Ralf Drautz. First-principles study on the interaction of h interstitials with grain boundaries in α - and γ -fe. *Phys. Rev. B*, 84 :144121, Oct 2011.
- [125] Hao Jin, Ilya Elfimov, and Matthias Militzer. Study of the interaction of solutes with $\sigma_5(013)$ tilt grain boundaries in iron using density-functional theory. *Journal of Applied Physics*, 115(9) :093506, 2014.
- [126] N. J. Petch. The orientation relationships between cementite and α -iron. *Acta Crystallographica*, 6(1) :96, Jan 1953.
- [127] M.R. Daymond and H.G. Priesmeyer. Elastoplastic deformation of ferritic steel and cementite studied by neutron diffraction and self-consistent modelling. *Acta Materialia*, 50(6) :1613 – 1626, 2002.
- [128] C.H. Toh, P.R. Munroe, and D.J. Young. The role of cementite in the metal dusting of fe-cr and fe-ni-cr alloys. *Materials at High Temperatures*, 20(4) :527–534, 2003.
- [129] Guy MURRY. Aciers. généralités. *Techniques de l'ingénieur Propriétés et usages des aciers et des fontes*, base documentaire : TIB349DUO.(ref. article : m300), 1993.
- [130] Wun C Chiou and Emily A Carter. Structure and stability of fe3c-cementite surfaces from first principles. *Surface Science*, 530(1) :88 – 100, 2003.

- [131] E. J. Fasiska and G. A. Jeffrey. On the cementite structure. *Acta Crystallographica*, 19(3) :463–471, Sep 1965.
- [132] Eunan J. McEniry, Tilmann Hickel, and Jörg Neugebauer. Ab initio simulation of hydrogen-induced decohesion in cementite-containing microstructures. *Acta Materialia*, 150 :53 – 58, 2018.
- [133] Robert G Lee. Titanium carbide alloy, mar 30 2010. US Patent 7,687,023.
- [134] M Sireesha, V Shankar, Shaju K Albert, and S Sundaresan. Microstructural features of dissimilar welds between 316ln austenitic stainless steel and alloy 800. *Materials Science and Engineering : A*, 292(1) :74 – 82, 2000.
- [135] R. Dehmolaei, M. Shamanian, and A. Kermanpur. Microstructural characterization of dissimilar welds between alloy 800 and hp heat-resistant steel. *Materials Characterization*, 59(10) :1447 – 1454, 2008.
- [136] LE Toth. Transition metal carbides and nitrides (academic, new york, 1971). *Google Scholar*, page 188, 1992.
- [137] Ralph WG Wyckoff. Crystal structures (interscience, new york, 1963), vol. 1. *Google Scholar*, pages 796–797, 1965.
- [138] Sydney O’Hara. The metastable solid—liquid phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 37(10) :3783–3786, 1966.
- [139] R Ahuja, O Eriksson, JM Wills, and B Johansson. Structural, elastic, and high-pressure properties of cubic tic, tin, and tio. *Physical review B*, 53(6) :3072, 1996.
- [140] David L. Price, Bernard R. Cooper, and John M. Wills. Full-potential linear-muffin-tin-orbital study of brittle fracture in titanium carbide. *Phys. Rev. B*, 46 :11368–11375, Nov 1992.
- [141] AG Akopyan, SK Dolukhanyan, and IP Borovinskaya. Interaction of titanium, boron, and carbon in the combustion regime. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 14(3) :327–331, 1978.
- [142] DANIEL B. MIRACLE and HARRY A. LIPSITT. Mechanical properties of fine-grained substoichiometric titanium carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(8) :592–597.

- [143] Graeme Henkelman, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :9901–9904, 2000.
- [144] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :9978–9985, 2000.
- [145] Daniel Sheppard, Penghao Xiao, William Chemelewski, Duane D. Johnson, and Graeme Henkelman. A generalized solid-state nudged elastic band method. *The Journal of Chemical Physics*, 136(7) :074103, 2012.
- [146] Daniel Sheppard and Graeme Henkelman. Paths to which the nudged elastic band converges. *Journal of Computational Chemistry*, 32(8) :1769–1771.
- [147] Daniel Sheppard, Rye Terrell, and Graeme Henkelman. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 128(13) :134106, 2008.
- [148] P. A. Korzhavyi, L. V. Pourovskii, H. W. Hugosson, A. V. Ruban, and B. Johansson. Ab initio study of phase equilibria in TiC_x . *Phys. Rev. Lett.*, 88 :015505, Dec 2001.
- [149] Vsevolod I. Razumovskiy, Andrei V. Ruban, Joakim Odqvist, and Pavel A. Korzhavyi. Vacancy-cluster mechanism of metal-atom diffusion in substoichiometric carbides. *Phys. Rev. B*, 87 :054203, Feb 2013.
- [150] P.F. Giroux, F. Dalle, M. Sauzay, C. Caës, B. Fournier, T. Morgeneyer, and A.F. Gourgues-Lorenzon. Influence of strain rate on p92 microstructural stability during fatigue tests at high temperature. *Procedia Engineering*, 2(1) :2141 – 2150, 2010. Fatigue 2010.
- [151] Yangzhen Liu, Yehua Jiang, Jiandong Xing, Rong Zhou, and Jing Feng. Mechanical properties and electronic structures of m23c6 ($m = \text{Fe, Cr, Mn}$)-type multicomponent carbides. *Journal of Alloys and Compounds*, 648 :874 – 880, 2015.
- [152] J. B. WACHTMAN and D. G. LAM. Young’s modulus of various refractory materials as a function of temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(5) :254–260.

- [153] P. Sautet M. Corral Valero, M. Digne and P. Raybaud. Dft study of the interaction of a single palladium atom with gamma-alumina surfaces : the role of hydroxylation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*,, 61 :535–545, 2006.
- [154] Farid Taherkhani, Hamed Akbarzadeh, and Hamed Rezania. Chemical ordering effect on melting temperature, surface energy of copper–gold bimetallic nanocluster. *Journal of Alloys and Compounds*, 617 :746 – 750, 2014.
- [155] P. M. Oliver, G. W. Watson, and S. C. Parker. Molecular-dynamics simulations of nickel oxide surfaces. *Phys. Rev. B*, 52 :5323–5329, Aug 1995.
- [156] Rattanak Lim. *Numerical and experimental study of creep of Grade 91 steel at high temperature*. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Sauzay, Maxime et Gourgues-Lorenzon, Anne-Françoise Sciences et génie des matériaux Paris, ENMP 2011.
- [157] J Turley and G Sines. The anisotropy of young’s modulus, shear modulus and poisson’s ratio in cubic materials. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 4(2) :264, 1971.
- [158] F. C. Nix and D. MacNair. The thermal expansion of pure metals : Copper, gold, aluminum, nickel, and iron. *Phys. Rev.*, 60 :597–605, Oct 1941.
- [159] J. Crangle an GM. Goodman. The magnetization of pure iron and nickel. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 321(1547) :477–491, 1971.
- [160] Sidney Siegel and S. L. Quimby. The variation of young’s modulus with magnetization and temperature in nickel. *Phys. Rev.*, 49 :663–670, May 1936.
- [161] Rex B. Farraro, R.and Mclellan. Temperature dependence of the young’s modulus and shear modulus of pure nickel, platinum, and molybdenum. *Metallurgical Transactions A*, 8(10) :1563–1565, Oct 1977.
- [162] D. H. Chung and W. R. Buessem. The voigt reuss hill approximation and elastic moduli of polycrystalline mgo, caf₂, zns, znse, and cdte. *Journal of Applied Physics*, 38(6) :2535–2540, 1967.

Annexe A

Calculs des différentes orientations du module d'Young pour de l'élasticité cubique

Les propriétés élastiques des matériaux sont souvent anisotropes. Il est intéressant de pouvoir étudier les propriétés élastique comme le module d'Young et le coefficient de poisson en fonction des différentes orientations cristallographiques. Pour cela, nous utilisons les constantes élastiques calculées par DFT. Les coefficients mécaniques dans la direction (100) sont donnés par l'équation suivante dans le cas d'un matériau cubique ($M_{23}C_6$, TiC, Ti_2C , CFC, CC ...):

$$Y = C_{11} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}} \quad (A.1)$$

$$G = C_{44} \quad (A.2)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (A.3)$$

Avec Y le module d'Young, ν le coefficient de poisson et G le module de cisaillement. Pour obtenir les modules d'Young dans la direction (110) et (111), la matrice des souplesses qui est l'inverse de la matrice des raideurs est utilisée avec $S_{11} = 1/Y$, $S_{12} = -\nu/E$ et $S_{44} = 1/\mu$. Ensuite, la formule énoncée dans l'article de Turley et Sines [157] est utilisée :

$$Y' = \frac{1}{S_{11} + 0.5 \times S_{44} + (1 - 2a) \times \alpha_s} \quad (A.4)$$

avec $\alpha_s = S_{11} - S_{12} - 0.5 \times S_{44}$. Dans ce même papier, le coefficient α pour la direction (110) est de 0.25 et pour la direction (111) ce coefficient est de 0.33. Grâce à ces équations, nous pouvons calculer le module d'Young dans différentes directions.

Pour calculer les constantes élastiques, nous utilisons le code VASP qui permet, en utilisant les paramètres $ISIF \geq 3$ et $IBRION=6$, d'obtenir directement les constantes élastiques dans le fichier OUTCAR. Malheureusement, dans le cas des matériaux plus complexes, le calcul des constantes élastiques est trop coûteux en temps de calcul. Dans ce cas une méthode directe du calcul du module d'Young est réalisée. Pour cela, nous déformons le système de façon homothétique avec un pas de 0.05 puis nous relaxons les positions atomiques et les contraintes perpendiculaires à l'axe de traction. Pour relaxer les contraintes perpendiculaires dans le code VASP, le fichier *constr_cell_relax.F* doit être modifié. Ces relaxations permettent de simuler un essai de traction. En utilisant cette méthode, on obtient l'énergie en fonction de la séparation. Ensuite, pour obtenir la contrainte nous dérivons l'énergie en fonction de la séparation en utilisant la formule de Pokluda *et al*[15] :

$$\sigma = \frac{1}{Ac_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \quad (\text{A.5})$$

avec A la section perpendiculaire à l'axe de traction, c_0 la longueur initiale parallèle à l'axe de traction, E l'énergie et ε la déformation. Pour les petites déformations, on obtient une droite linéaire dont le coefficient directeur est le module d'Young. En utilisant la méthode de calcul par les constantes élastiques, un module d'Young de 284 GPa est obtenue pour le fer CFC NM et en utilisant l'essai de traction, un module d'Young de 288 GPa pour du fer CFC NM est obtenue. Nous pouvons noter que ces deux valeurs sont très proches et donc que les deux méthodes obtiennent le même résultat. Grâce à la déformation perpendiculaire et parallèle à l'axe de traction, nous pouvons obtenir le coefficient de poisson grâce à cette équation :

$$\nu = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \quad (\text{A.6})$$

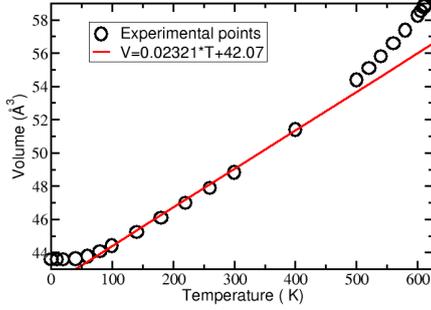
Pour obtenir, le module d'Young dans différentes directions pour des systèmes plus complexe comme des systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique, un code développé par la Max Planck institut dont l'adresse du site est : <http://scema.mpie.de/>.

Annexe B

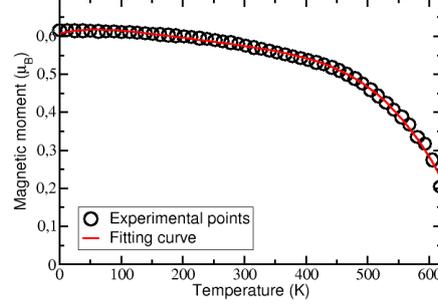
Effet de la température sur le module d'Young

Nos calculs DFT sont effectués à 0 K électronique, mais il est intéressant de savoir comment les paramètres du modèle UBER peuvent évoluer en fonction de la température. Ces informations permettront éventuellement d'extrapoler ces données lors d'essai avec un chargement thermique. Dans cette section, nous souhaitons évaluer l'effet de température sur le module d'Young. Il est connu que la température a un effet sur le magnétisme et augmente le volume (effet de dilatation thermique). La variation du module d'Young en fonction de la température sera calculée en fonction des directions cristallographiques. La prise en compte des différentes orientations cristallographiques sont détaillés dans l'annexe A.

Grâce aux expériences de Crangle et Goodman [159] sur la variation du magnétisme en fonction de la température et les expériences de Nix et MacNair [158] sur la dilatation thermique, nous obtenons la dépendance du volume et du moment magnétique par atome en fonction de la température (figure B.1). Dans les expériences sur le magnétisme de Crangle et Goodman, la magnétisation moyenne de la structure est mesurée sous un champ magnétique. Dans le régime ferromagnétique du nickel, cette mesure est équivalente à la mesure de la magnitude moyenne du moment magnétique de chaque atome. De plus, dans cette étude, nous stoppons l'interpolation à 400 K ce qui est bien avant la transition magnétique. Dans cette section, nous nous concentrons sur la partie linéaire, les variations non linéaires sont dues à l'approche de la température de Curie pour les hautes températures et à des effets quantiques pour les basses températures. Ensuite, nous souhaitons obtenir la variation du module d'Young en fonction du moment magnétique



(a)



(b)

FIGURE B.1 – a) La variation du volume de nickel ferromagnétique en fonction de la température [158]. b) la variation du moment magnétique du nickel ferromagnétique en fonction de la température [159]. La température de curie du nickel est autour de 600K

FIGURE B.1 – a) The variation of lattice parameter of nickel ferromagnetic as a function of the temperature [158]. b) The variation of magnetic moment of ferromagnetic nickel as a function of temperature. The curie temperature of nickel is above of 600K

et du volume. Pour cela, nous supposons que l'équation est :

$$Y = \alpha M + \beta V + \gamma MV + \delta \quad (\text{B.1})$$

Les paramètres β et δ sont calculés en considérant le moment magnétique nul. Les paramètres α et γ sont calculés en dérivant le module d'Young en fonction du volume :

$$\frac{\partial Y}{\partial M} = \alpha + \gamma V \quad (\text{B.2})$$

Pour vérifier les valeur obtenues, la dérivée du module d'Young en fonction du moment magnétique permet de calculer les paramètres β et γ

$$\frac{\partial Y}{\partial V} = \beta + \gamma M \quad (\text{B.3})$$

Les résultats des dérivées sont présentés dans le figure B.2. Nous observons bien des droites linéaires, donc l'hypothèse sur l'équation B.1 est vérifiée. Les équations trouvées sont :

$$Y(100) = 339\text{GPa}/\mu_B \times M - 28\text{GPa}/\text{Å}^3 \times V - 27\text{GPa}/\text{Å}^3 \mu_B \times VM + 438\text{GPa} \quad (\text{B.4})$$

$$Y(110) = 454\text{GPa}/\mu_B \times M - 60\text{GPa}/\text{\AA}^3 \times V - 36\text{GPa}/\text{\AA}^3 \mu_B \times VM + 887\text{GPa} \quad (\text{B.5})$$

$$Y(111) = 341\text{GPa}/\mu_B \times M - 89\text{GPa}/\text{\AA}^3 \times V - 30\text{GPa}/\text{\AA}^3 \mu_B \times VM + 1276\text{GPa} \quad (\text{B.6})$$

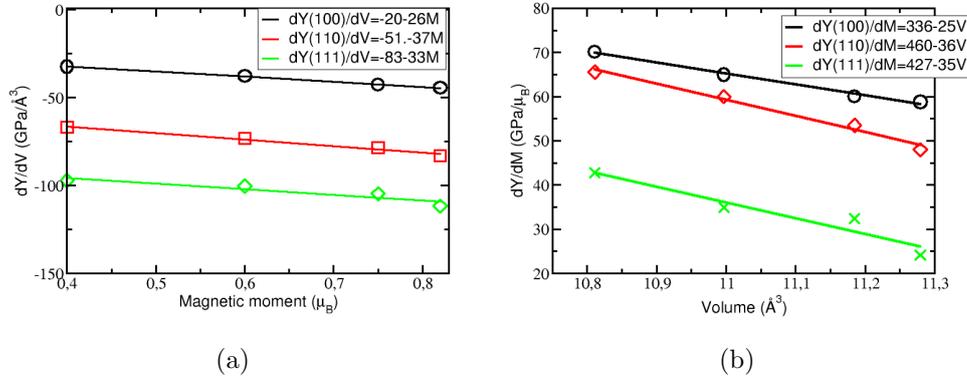


FIGURE B.2 – a) la variation du module d'Young du nickel ferromagnétique en fonction du volume. b) la variation du module d'Young du nickel ferromagnétique en fonction du moment magnétique. Sur cette figure, le coefficient directeur est GPa/K et l'ordonnée à l'origine en GPa .

FIGURE B.2 – The variation of the Young's modulus of ferromagnetic nickel as a function of bulk. b) The variation of the Young's modulus of ferromagnetic nickel as a function of magnetic moment

Finalement, pour obtenir l'effet de température, nous associons chaque moment magnétique et chaque volume à une température donnée. La figure B.3 représente donc la dépendance du module d'Young en fonction de la température. Ensuite ces courbes, sont comparées aux expériences de Siegel et al. [160]. Nous observons que le coefficient directeur de la droite expérimental (0.24) a une valeur similaire à celui obtenu dans la direction (100) (0.25) avant la transition magnétique. Une observation similaire est faite dans les expériences de Farraro et Mclellan [161] où la pente est comprise entre 0.2 et 0.25 suivant les traitements thermiques. Par contre, nous observons que les valeurs obtenues sont proches des valeurs dans la direction (111). Cette méthode peut permettre d'estimer la variation du module

d'Young à température finie. Des modèles permettant de calculer un module moyen du système calculé ont été développés par Hayes Voigth et Hill [162]

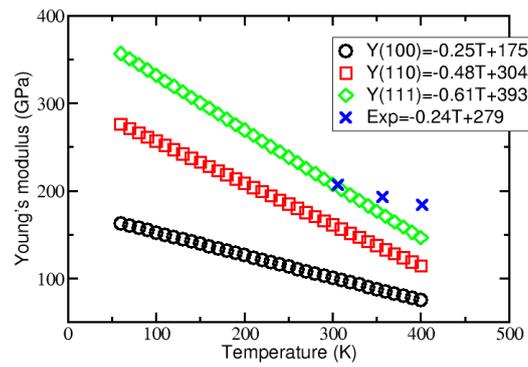


FIGURE B.3 – Comparaison entre l'expérience et les calculs DFT du module d'Young en fonction de la température pour du nickel ferromagnétique

FIGURE B.3 – Comparison between the experience and DFT calculations of Young's modulus as function of the temperature for ferromagnetic nickel

Annexe C

Lien entre la contrainte critique et la force des liaisons.

Dans cette partie, le lien entre les propriétés mécaniques et la force des liaisons de différentes structure comme le module d'Young, et la contrainte critique est observé. Pour le calcul de $\Omega_{Griffith}$, l'expression suivante est utilisée :

$$\Omega_{Griffith} = \Omega_{Surf1} + \Omega_{Surf2} - \Omega_{inter} \quad (C.1)$$

Avec Ω_{Surf} , le nombre de liaisons coupées pondérées par le type de liaisons et Ω_{inter} le nombre de liaisons nouvellement établies à la création de l'interface. Pour les calculs de Ω_{Surf} et Ω_{inter} , nous utilisons les éléments non-diagonaux de la matrice de la population de Mulliken calculés par le code DFT SIESTA [107]. L'expression de Ω_{surf} est donnée par :

$$\Omega_{surf} = \sum_i^n N_i \times Q_i \quad (C.2)$$

avec Ω_{surf} le nombre des liaisons pondérées, Q_i le nombre de liaisons i coupé et MP_i l'élément de Mulliken et l'expression de Ω_{inter} par :

$$\Omega_{int} = \sum_i^n N_i^{old} \times Q_i - \sum_i^n N_i^{New} \times Q_i \quad (C.3)$$

avec N^{old} est le nombre de liaisons coupées, N^{new} est le nombre des nouvelles liaisons établies dues à la formation de l'interface. Dans toute cette étude, nous considérons seulement les liaisons entre les atomes premiers voisins. Différents calculs ont été pour obtenir les valeurs de Q_i en fonction des différents systèmes étudiés. Nous avons pu observer que les valeurs de Q_i entre les liaisons métalliques sont proche et compris entre $0.09 e^-$ et $0.12 e^-$ et que

les valeurs de Q_i des liaisons entre les atomes de carbones et métalliques sont aussi proche et comprise entre $0.18 e^-$ et $0.20 e^-$. Par contre une différence d'au moins 50% est observé entre les différents type de liaisons. Pour les énergie de surface, nous obtenons cette équation :

$$\gamma_{surf}^{Cr_{23}C_6} = 27.07 \times \Omega_{surf}^{Cr_{23}C_6} + 0.7 \quad (C.4)$$

celle pour l'interface

$$(C.5)$$

et celle pour l'énergie de Griffith

$$\gamma_{Griffith} = 18.94 \times \Omega_{Griffith} + 3.68 \quad (C.6)$$

Sur la figure C.1, la variation du module d'Young en fonction de $\Omega_{Griffith}$ est présentée. Nous pouvons noter dans cette figure que le module d'Young de chaque système augmente en fonction de $\Omega_{Griffith}$, et qu'une relation linéaire entre les systèmes sont obtenues. La variations des différents valeurs du modules d'Young pour un même système dépend de la direction considérée. Les détails de ces valeurs sont données dans le tableau C.1. Dans la suite de

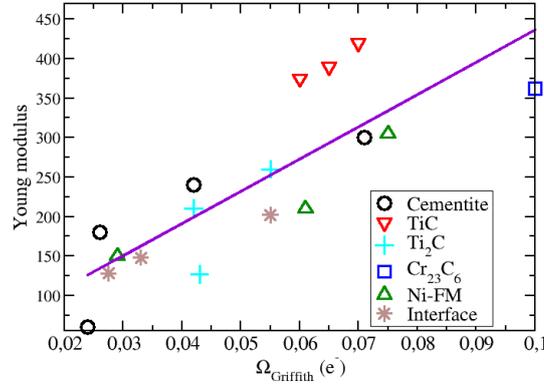


FIGURE C.1 – Variation du module d'Young de différentes structure en fonction de $\Omega_{Griffith}$

FIGURE C.1 – Variation of Young's modulus of different structures as a function of $\Omega_{Griffith}$

cette étude, nous traçons la contrainte critique en fonction de $\Omega_{Griffith}$ (figure C.2) grâce au modèle UBER. Les différentes contraintes critiques pour un même système dépendent de l'orientation choisi. Nous observons que pour

chaque système la contrainte critique augmente en fonction de $\Omega_{Griffith}$ et la contrainte critique a une variation linéaire en fonction de $\Omega_{Griffith}$ pour différents systèmes comme le module d'Young. Dans ce cas, les systèmes sont corrélés les uns aux autres. Grâce à cette courbe, les contraintes critiques peuvent être prédites et comparées en fonction des systèmes étudiés. Le détail de ces données sont présentés dans le tableau C.1.

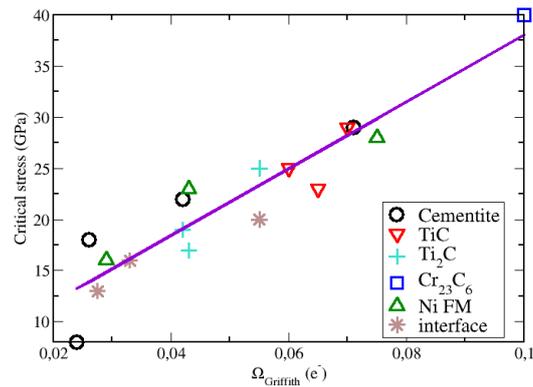


FIGURE C.2 – Variation de la contrainte critique de différentes structures en fonction de $\Omega_{Griffith}$

FIGURE C.2 – Variation of the critical stress of different structures as a function of $\Omega_{Griffith}$

Structure	$\Omega_{Griffith}$ (e^-)	Y (GPa)	σ_c (GPa)
Fe ₃ C (100)	0.042	240	22
Fe ₃ C (010)	0.071	300	29
Fe ₃ C (001)	0.026	180	18
Fe ₃ C (101)	0.024	60	8
TiC (100)	0.035	420	29
TiC (110)	0.029	390	23
TiC (111)	0.03	375	25
Ti ₂ C (100)	0.043	127	17
Ti ₂ C (110)	0.042	210	19
Ti ₂ C (111)	0.055	260	25
Cr ₂₃ C ₆ (111)	0.1	362	40
Ni FM (100)	0.029	150	16
Ni FM (110)	0.061	210	23
Ni FM (111)	0.075	305	28
Interface A/Fe-NM	0.055	202	20
Interface C/Fe-NM	0.033	148	16
Interface E/Fe-NM	0.027	128	13

Tableau C.1 – Module d’Young, module d’Young et $\Omega_{Griffith}$ et contraintes critiques en fonction de différentes structures

Tableau C.1 – Young’s modulus, $\Omega_{Griffith}$ and critical stresses as a function of different structures

Annexe D

Articles

- *Fracture of coherent interfaces between an fcc metal matrix and the $Cr_{23}C_6$ carbide precipitate from first principles*
E. Barbé, C. C. Fu and M. Sauzay
Physical Review Materials **2**, 023605, (2018)
- *Interfaces between a metal matrix and the $Cr_{23}C_6$ carbide : tensile test from first principles and effective models*
E. Barbé, C. C. Fu and M. Sauzay (submitted)
- *Comparison of fracture (intra-precipitate and interfacial) between the $Cr_{23}C_6$ carbide and the cementite in the matrix of bcc iron from first principles* (in preparation)

Fracture of coherent interfaces between an fcc metal matrix and the Cr_{23}C_6 carbide precipitate from first principles

Elric Barbé,^{1,2} Chu-Chun Fu,¹ and Maxime Sauzay²

¹*DEN-Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*

²*DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*



(Received 22 December 2017; published 27 February 2018)

It is known that microcrack initiation in metallic alloys containing second-phase particles may be caused by either an interfacial or an intraprecipitate fracture. So far, the dependence of these features on properties of the precipitate and the interface is not clearly known. The present study aims to determine the key properties of carbide-metal interfaces controlling the energy and critical stress of fracture, based on density functional theory (DFT) calculations. We address coherent interfaces between a fcc iron or nickel matrix and a frequently observed carbide, the $M_{23}C_6$, for which a simplified chemical composition Cr_{23}C_6 is assumed. The interfacial properties such as the formation and Griffith energies, and the effective Young's modulus are analyzed as functions of the magnetic state of the metal lattice, including the paramagnetic phase of iron. Interestingly, a simpler antiferromagnetic phase is found to exhibit similar interfacial mechanical behavior to the paramagnetic phase. A linear dependence is determined between the surface (and interface) energy and the variation of the number of chemical bonds weighted by the respective bond strength, which can be used to predict the relative formation energy for the surface and interface with various chemical terminations. Finally, the critical stresses of both intraprecipitate and interfacial fractures due to a tensile loading are estimated via the universal binding energy relation (UBER) model, parametrized on the DFT data. The validity of this model is verified in the case of intraprecipitate fracture, against results from DFT tensile test simulations. In agreement with experimental evidences, we predict a much stronger tendency for an interfacial fracture for this carbide. In addition, the calculated interfacial critical stresses are fully compatible with available experimental data in steels, where the interfacial carbide-matrix fracture is only observed at incoherent interfaces.

DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.2.023605](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.023605)

I. INTRODUCTION

The presence of precipitates, for instance carbides, in metal alloys has a strong impact on the mechanical properties of the materials [1–3]. So far, several experiments have shown an interfacial decohesion between second-phase particles and the metallic lattice in, for example, steels [4–7] and nickel-based alloys [8]. Also, some other precipitates show an intraprecipitate fracture [9–11].

The occurrence of either an interfacial or an intraprecipitate decohesion mainly depends on the characteristics of the precipitates, such as chemical configuration, the precipitate and the interfacial structure, and the size of the precipitates [12]. For example, it is known by experiments that an interfacial fracture occurs for the case of the $M_{23}C_6$ in both ferritic and austenitic steels, whereas an intraprecipitate fracture tends to occur for the M_3C in steels [13]. Also, Gammage *et al.* [14] have observed that inhomogeneity in the precipitate distributions causes local concentration of stress which is certainly responsible for interfacial heterogeneous fracture initiation.

Understanding the mechanisms of precipitate-matrix decohesion is necessary to improve the prediction of creep and ductile damage evolution, to obtain a more accurate estimate of material lifetimes. Previously, to simulate and interpret the interfacial decohesion, two models have been developed. The first one is the Raj model [15], which is a model that

explains the interfacial decohesion by vacancy agglomeration. However, Lim *et al.* [16] has shown that the Raj model does not correctly predict the dependence of properties of interfacial decohesion as a function of temperature and applied stress. The second model [17] considers rather the microcrack initiation at the interface assuming a brittle fracture. Then, the Dyson law [18], which takes into account the interfacial fracture, could be used to simulate the damage at a larger spatial scale. Previously, this law was frequently applied to obtain microcrack initiation from reversed identification [19] or experimental measurements [17]. Based on an accurate prediction of microcrack initiation, the Dyson law is expected to correctly predict the damage evolution [17]. The objective of this paper is to predict the interfacial fracture energy and the critical stress, which is the first step toward the prediction of microcrack initiation.

We aim at predicting these interfacial properties based on first-principles calculations and the universal binding energy relation (UBER) model [20], without the use of experimental or fitting parameters. The UBER model [21] is originally based on an exponential decay of electronic density as a function of the distance between two atomic planes in a pure metal system. Previous authors have used the original formulation of this model to fit tensile curves obtained by atomistic simulations of tensile tests [22–31]. These atomistic simulations may be very computationally demanding if performed at a first-principles

level and if complex systems are considered. Recently, Enrique *et al.* [32] have shown a good agreement between results from the UBER model and from density functional theory (DFT) tensile test simulations in bulk Al.

The present study focuses on coherent interfaces between a fcc metallic matrix (Fe, Ni) and a representative carbide in steels and in Ni alloys, $M_{23}C_6$. In most cases, $M_{23}C_6$ carbide contains chromium as the major metal component [2]. We therefore consider here $Cr_{23}C_6$ carbide as a first representation of $M_{23}C_6$. We also aim at investigating the effects of interfacial structural and chemical configuration, and of the magnetic ordering and disordering of the metallic lattice. In particular, the paramagnetic fcc Fe is represented by a magnetic special quasirandom (MSQS) configuration. Special attention is paid to the correlation between electronic, magnetic, energetic, elastic, and fracture properties.

II. METHODOLOGY

A. Density functional theory calculations

1. Computational methods

DFT [33,34] calculations are performed to determine structural, elastic, and energetic properties of the metal and the carbide bulk, surfaces, and interfaces.

The Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) [35,36] code is used. All the calculations are spin polarized within the collinear magnetism scheme and employ the generalized gradient approximation (GGA) [37] with the Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) scheme [38]. The interaction between ions and electrons is described by projector augmented wave (PAW) potentials. As valence electrons, $3d$ and $4s$ electrons are considered for iron, nickel, and chromium, and $2s$ and $2p$ electrons are considered for carbon. We verified that the properties of interest are sufficiently converged by adopting plane-wave basis sets with an energy cutoff of 500 eV. For the Brillouin-zone sampling, the Methfessel–Paxton [39] smearing function of a 0.3 eV width is used. Concerning the K points, the Monkhorst–Pack scheme [40] is used and the K -point grid is $12 \times 12 \times 12$ in the fcc unit cell (29 atoms) of the carbide and $16 \times 16 \times 16$ for the cubic unit cell (four atoms) of a fcc metallic (Fe or Ni) system. We used a cutoff condition of 10^{-6} eV for the electronic convergence loops and of 0.02 eV/Å on the residual forces for the structural optimizations. Three-dimensional periodic boundary conditions are applied. We performed constant-volume calculations unless otherwise mentioned.

2. Surface-formation energy

The slab method allows us to calculate the surface energy with periodic boundary conditions. A supercell then contains two free surfaces and at least 10Å of vacuum. For a one-element system, the surface-formation energy can be obtained as

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - E_0}{2A}, \quad (1)$$

where E_{slab} is the total energy of the slab with two free surfaces, E_0 is the total energy of the reference bulk system containing the same number of atoms as in the slab, and A is the surface area. For a compound; for instance, carbide, Eq. (1) enables

us to calculate the formation energy of a given surface if the slab remains stoichiometric. However, a $Cr_{23}C_6$ slab showing two identical surfaces is generally nonstoichiometric. For this case, we adopted the approach described by Rapcewicz *et al.* [41] based on a chemical-potential analysis. Other authors also applied this method to determine surface and interface energies [42–44]. Within this approach, equilibrium between the bulk and the surface is assumed. A generalized expression for the surface energy can be written as

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A} \left(E_{\text{slab}} - \sum_{i=0}^n N_i \mu_i \right), \quad (2)$$

where A is the surface area, E_{slab} is the total energy of the system including two free surfaces, N_i is number of atoms of species i , μ_i is the corresponding chemical potential of species i in the system, and n is the number of species. The chemical potential of a unit formula of $Cr_{23}C_6$ can be written as

$$\mu_{Cr_{23}C_6} = N_{Cr} \mu_{Cr} + N_C \mu_C = N_{Cr} \mu_{Cr}^P + N_C \mu_C^P + \Delta H_0^F, \quad (3)$$

with ΔH_0^F being the carbide enthalpy of formation of the stoichiometric carbide, and μ_i^P being the chemical potential of species i in the respective reference pure bulk system. Because the compound is thermodynamically stable, the chemical potential of each species must be lower than the corresponding chemical potential of the pure systems; that is, graphite for C and bcc Cr:

$$\mu_{Cr} \leq \mu_{Cr}^P \text{ and } \mu_C \leq \mu_C^P. \quad (4)$$

Using Eq. (3), we can rewrite Eq. (2), and the resulting surface energy is a function of only one variable, the chemical potential of carbon:

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{slab}} - \mu_{Cr_{23}C_6} \left(N^{Cr_{23}C_6} + \frac{N_{Cr}^{\text{ex}}}{23} \right) + 6\mu_C \left(\frac{N_C^{\text{ex}}}{6} - \frac{N_{Cr}^{\text{ex}}}{23} \right) \right], \quad (5)$$

with N_i^{ex} being the atom number of species i in excess (with respect to the stoichiometric ratio) and $N^{Cr_{23}C_6}$ being the number of unit formulas of $Cr_{23}C_6$. Using Eq. (4), the range of the carbon chemical potential is

$$\frac{\Delta H_0^F}{N_C} \leq \mu_C - \mu_C^P \leq 0.$$

It is possible to give a more precise estimate of the surface energy by further limiting the variation of the carbon chemical potential with the consideration of the next carbide in the phase diagram, which is Cr_7C_3 (Fig. 1). Therefore the new range for the chemical potential becomes

$$\frac{\Delta H_0^F(Cr_{23}C_6)}{N_C} \leq \mu_C - \mu_C^P \leq \frac{\Delta H_0^F(Cr_7C_3)}{N_C}. \quad (6)$$

3. Interface-formation energy

Supercells are used to represent metal-carbide interfaces. To determine the interface-formation energy with a given carbide termination, two identical interfaces are included in each

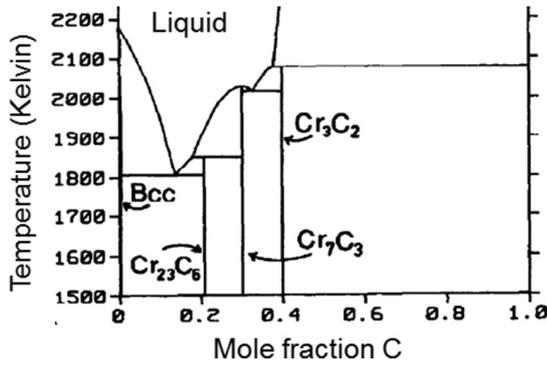


FIG. 1. Partial chromium-carbon phase diagram from Andersson [45].

supercell. If the carbide subsystem remains stoichiometric, the interface energy can be written as

$$E_{\text{inter}} = \frac{E_{\text{total}}^{\text{inter}} - E_{\text{carbide}} - E_{\text{matrix}}}{2A}, \quad (7)$$

with $E_{\text{total}}^{\text{inter}}$ being the total energy of the supercell including two identical interfaces, E_{carbide} being the total energy of the carbide bulk containing the same number of Cr and C atoms as in the interface system, and E_{matrix} being the total energy of the metal (Fe or Ni) bulk system.

Generally, a deviation from stoichiometry occurs if two identical interfaces are created. In the present study, interdiffusion and interface roughness are neglected. Then, assumptions similar to those for the nonstoichiometric carbide surfaces can be adopted.

The resulting interface energy can be written as

$$E_{\text{inter}} = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{total}}^{\text{inter}} - N_{\text{Fe}} \mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Cr}_23\text{C}_6} \left(N_{\text{Cr}_23\text{C}_6} + \frac{N_{\text{Cr}}^{\text{ex}}}{23} \right) + 6\mu_{\text{C}} \left(\frac{N_{\text{C}}^{\text{ex}}}{6} - \frac{N_{\text{Cr}}^{\text{ex}}}{23} \right) \right]. \quad (8)$$

In this equation, the interface energy is given as a function of the carbon chemical potential in the Cr_{23}C_6 . The same notation as for Eq. (5) is adopted.

4. Fracture energy and Griffith energy

As a first approximation, the fracture energy is assumed to be the Griffith energy. The Griffith energy is defined as the energy required for a perfect brittle fracture:

$$\gamma_{\text{Griffith}} = \gamma_{\text{Surf}_1} + \gamma_{\text{Surf}_2} - \gamma_{\text{inter}}, \quad (9)$$

where γ_{Surf_i} is the surface-formation energy of system i and γ_{inter} is the interface energy. Therefore, the Griffith energy γ_{Griffith} is the energy difference between a system containing two free surfaces and a system with the initial interface. Please note that, were the number of atoms of each species identical in the interface and the surface systems, the Griffith energy would become independent of the chemical potentials:

$$E_{\text{Griffith}} = E_{\text{slab}}^{\text{carbide}} + E_{\text{slab}}^{\text{metal}} - E_{\text{total}}^{\text{inter}}. \quad (10)$$

B. Universal binding energy relation (UBER) model for critical-stress calculations

Rice and Wang [46] developed an expression for the critical stress of fracture based on the original UBER model [20]. The critical stress is written as a function of the interfacial fracture energy (γ_{fract}), an interfacial thickness (d_0), and an effective Young's modulus associated with the interfacial region (Y^{inter}):

$$\sigma_c = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{fract}} Y^{\text{inter}}}{d_0}}. \quad (11)$$

Note that this expression enables a direct estimate of the critical stress, while if applying the original formulation of Rose *et al.* [20], several total-energy calculations with distinct interfacial separations are required to obtain the energy and the stress curves. In this study, all the parameters for this Rice and Wang UBER model are obtained via DFT calculations.

It is worth mentioning that, within this model, the interface is considered as a three-dimensional object, and there is no a unique way to determine the called interfacial thickness. For instance, one plausible criterion is to consider as the interfacial region where relevant atomistic properties such as the interatomic distances and the local magnetic moments differ significantly from the corresponding values in the bulk. This criterion clearly implies certain arbitrariness. Another possibility is to take the region that includes all the first nearest neighbors ($1nn$) of all the atoms of the first interfacial layer. For simplicity, we adopted the latter criterion in this study. Some discussion of the dependence of the critical stress on the interfacial thickness is given below.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In this section we determine and analyze the fracture properties of the Cr_{23}C_6 carbide and of the carbide-metal interfaces based on atomic-scale properties obtained by DFT calculations. We pay particular attention to the correlation between the electronic, magnetic, energetic, elastic, and fracture properties. We start with the relevant bulk and surface properties of fcc Fe and Ni as functions of the magnetic state. Then, the bulk and surface structures of the carbide are described. Finally, we discuss the metal-carbide interfacial properties, the fracture energy, and the critical stress under a uniaxial tensile strain.

A. Bulk and surface properties of fcc Fe and Ni

Various properties of fcc iron and nickel are studied as reference data for the study of surfaces and interfaces. The fcc iron and nickel are chosen as first representations of the austenitic steels and Ni-based alloys, respectively, where the $M_{23}C_6$ carbides are frequently observed.

Calculated lattice parameters, elastic moduli, and local magnetic moments are shown in Table I for Fe and Ni. The elastic moduli are determined from the DFT calculated elastic constants. For the ordered magnetic states, many DFT data are available in literature [47–50]. All the present values for Fe are in good agreement with the previous DFT results, except for the bulk modulus of the antiferromagnetic (AF) state, for which we predict a value 25% larger. Note that the magnetic

TABLE I. Bulk properties of Fe and Ni at various magnetic states: the antiferromagnetic (AF), the ferromagnetic (FM), the nonmagnetic (NM), double-layer antiferromagnetic (AFD), and the paramagnetic (PM) state, where a_0 denotes the lattice constant, ΔE is the relative energy with respect to the reference states (the bcc-FM state for iron and fcc-FM state for Ni), M is the local magnetic-moment magnitude, and Y is the (100) Young's modulus. For the AF and AFD states, it is the value of the direction of the magnetic stacking, Y^2 is the Young's modulus along one of the perpendicular directions, B is the bulk modulus, and G is the shear modulus (perpendicular to the magnetic stacking axis for AF and AFD Fe). The properties for two FCT phases are also shown for comparison. Values from previous studies are given in parentheses.

Metal	a_0 (Å)	c/a	ΔE (eV)	M (μ_B)	Y (GPa)	Y^2 (GPa)	B (GPa)	G (GPa)
Fe bcc FM	2.831	1	0	2.2	180		200	103
Guo <i>et al.</i> [53]	(2.84)			(2.2)	(185)		(186)	(99)
Fe fcc NM	3.446	1	0.16	0	285		282	222
Herper <i>et al.</i> [47]				(0)			(290)	
Fe fcc AF	3.487	1	0.12	1.3	165	215	240	207
Herper <i>et al.</i> [47]				(1.3)			(188)	
Fe fcc FM	3.636	1	0.15	2.6	-365		180	-106
Guo <i>et al.</i> [53]	(3.63)			2.55	(-270)		(182)	
Fe fcc AFD	3.537	1	0.10	1.9	-12	-40		
Klaver <i>et al.</i> [54]	(3.527)			(1.8)	(32)	(10)		
Fe fcc PM	3.487	1	0.14	1.6	188		130	230
Zhang <i>et al.</i> [55]	(3.506)			(1.42)			(131)	(213)
Harste <i>et al.</i> [56]					(230)			
Fe fct AF	3.433	1.051	0.10	1.47	218	176		
Klaver <i>et al.</i> [54]	(3.423)	(1.069)		(1.5)	(213)	(154)		
Fe fct AFD	3.449	1.095	0.081	2.05	169	1		
Klaver <i>et al.</i> [54]	(3.447)	(1.088)		(1.99)	(170)	(2)		
Ni fcc NM	3.512	1	0.05	0	128		197	123
Guo <i>et al.</i>	(3.51)			(0)	(129)		(207)	(40)
Ni fcc FM	3.519	1	0	0.65	156		199	129
Shang <i>et al.</i> [48]	(3.521)				(157)		(198)	
Experimental	(3.517 [57])			(0.6 [49])	(138 [58])		(188 [50])	

ground state of fcc Fe is a spin spiral. But, within a collinear-magnetism approximation, the double-layer antiferromagnetic (AFD) is the lowest-energy magnetic state. The antiferromagnetic (AF) is also a low-energy local minimum. Concerning the elastic moduli, at least one of the Young moduli for the AFD and the fcc ferromagnetic high-spin (FM) iron is negative or almost zero. These states are expected to be mechanically unstable and are therefore not considered in the following. Both austenitic (Fe-Ni-Cr) alloys and the fcc iron exhibit a paramagnetism (PM) for a wide range of temperatures of technological interests. To mimic the PM state of fcc iron, we adopted a magnetic quasirandom structure (MSQS) using a supercell containing 108 atoms. A MSQS state consists of a state with zero total magnetization and a minimum of magnetic short-range order [51,52]. All the atoms are fixed on their positions of a perfect fcc lattice; that is, forces caused by the inequivalence of local magnetic environments are ignored, as assumed in Ref. [51]. It is interesting to note that it has also a low energy; for instance, compared with the FM and the NM (nonmagnetic) states. Concerning fcc Ni, the calculated properties for the magnetic ground state, the ferromagnetic, and the NM are in good agreement with available experimental and DFT data.

It is worth mentioning that the calculated elastic moduli for the PM Fe are closer to those of the AF Fe compared with those of the NM Fe. As known experimentally along the thermal expansion, the elastic moduli strongly depend on the

atomic volume. On the other side, they are also very sensitive to the change of the magnitude of local Fe moments, and the latter depend on the atomic volume dictated by the well-known magneto-volume effect. We are therefore interested in determining the Young's modulus as a function of both atomic volume V and local magnetic-moment magnitude M as variables. Based on the data shown in Figs. 2(b) and 2(c), an expression for Y can be proposed as

$$Y = \alpha V + \beta M + \gamma VM + \varepsilon, \quad (12)$$

where the greek letters denote the fitting parameters, with $\alpha = -70.47 \text{ GPa}/\text{Å}^3$, $\beta = -152.94 \text{ GPa}/\mu_B$, $\gamma = 10.98 \text{ GPa}/(\text{Å}^3 \mu_B)$, and $\varepsilon = 1010 \text{ GPa}$, assuming the AF state of fcc iron. It is worth noting that both α and β are negative. The sign of the former is consistent with the experimentally observed decrease of elastic moduli versus temperature for metals. The magnitude of β is larger than that of α , suggesting a stronger decrease of Y with increasing magnitude of the Fe moment.

For the metallic surfaces, we focus on the (100) orientation (for the AF fcc Fe, it is parallel to the magnetic stacking direction), which allows the formation of the lowest-index coherent interface with the Cr_{23}C_6 carbide, also along a (100) direction [2,59]. Indeed, in this case, the misfit between the lattice constant of the carbide and three times the lattice constant of any of the metallic systems is lower than 1.1%,

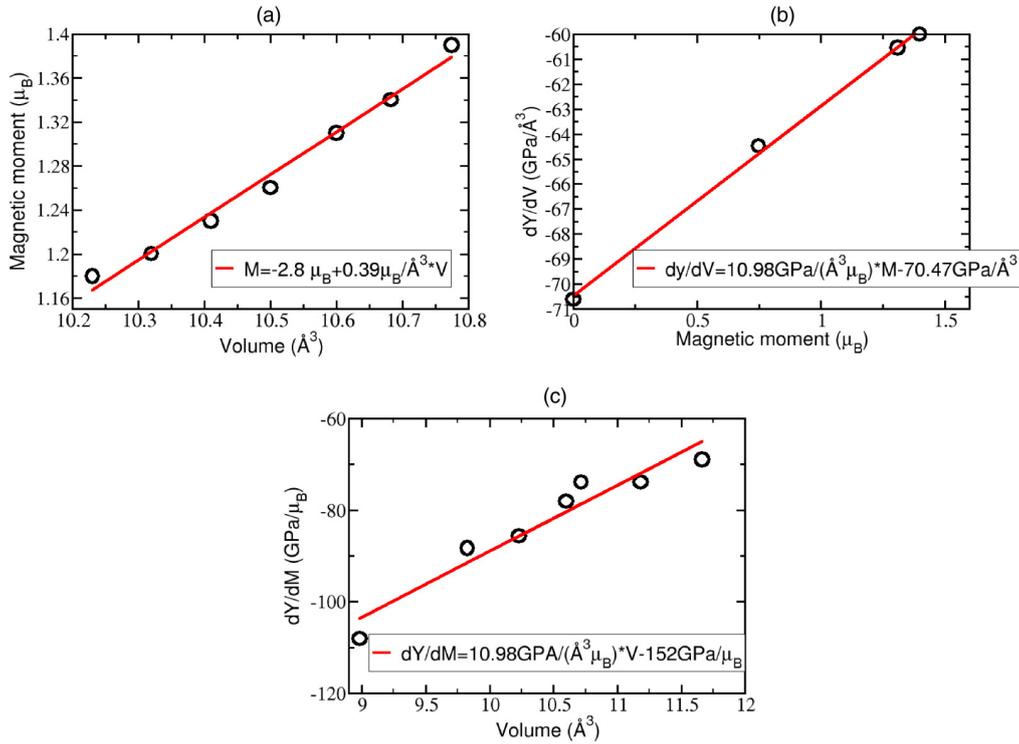


FIG. 2. (a) Variation of magnetic moment as a function of atomic volume. (b) Volume derivative of Young's modulus at fixed magnetic moment. (c) Magnetic-moment derivative of Young's modulus at fixed volume, for fcc AF iron.

which is comparable to the case of coherent precipitate-matrix interfaces in concentrated Fe-Cr alloys, observed experimentally [60]. To investigate properties of the metal surfaces, the slab method is used [Eq. (1)] with 12 atomic layers in the direction perpendicular to the surface, and at least 10 Å of vacuum along the same direction.

For both Fe and Ni, a significant variation of the surface energies is observed depending on the magnetic ordering (Table II). As expected, the presence of magnetism stabilizes the [100] surface. Therefore, the surface energy decreases if the system is magnetic. As in the case of fcc bulk iron, the surface energy of PM iron is estimated by using a slab with a MSQS configuration. To ensure the magnetic disorder at the surface, the slab contains 18 Fe atoms per layer parallel to the surfaces. The relaxed atomic positions of an equivalent slab with an AF ordering are adopted. Again, as in the bulk case, this approximation provides a simplified way to consider the adiabaticity, by assuming that the characteristic time for magnons is much shorter than that for atomic relaxations.

TABLE II. Formation energy of Fe(100) and Ni(100) surfaces for four magnetic states: the FM, NM, AF, and the PM. Some previous experimental [61], and calculated data [62–64] are also given.

	E_{surface} (eV/atom)	E_{surface} (J/m ²)	Previous work (J/m ²)
Fe fcc NM	1.23	3.32	1.95 [61], 2.13 [62]
Fe fcc AF	0.95	2.51	1.95 [61], 2.13 [62]
Fe fcc PM	1.12	2.95	
Ni fcc NM	0.87	2.26	
Ni fcc FM	0.86	2.22	2.16 [63], 2.42 [64]

Within this frame, it is necessary to exclude forces caused by inequivalent local magnetic environments. No further structural optimization is performed. In Fig. 3, bulk-like properties are found at the center of the slab with a relative difference lower than 1%. This indicates a reasonable convergence of the calculated surface energies as a function of the slab thickness. In Fig. 3(b), we also note that a coordination fault induces an increase of magnetism at the surfaces for both paramagnetic (PM) and antiferromagnetic (AF) cases [65].

B. Bulk and surface properties of the Cr₂₃C₆ carbide

1. Cr₂₃C₆ bulk

M₂₃C₆ is a representative carbide observed in the austenitic steels [17] in Fe-Cr-based ferritic steels [1], and in Ni-based alloys [8]. In this study, a simple representation of M₂₃C₆, Cr₂₃C₆, is adopted, because in many cases chromium is the major metal component of this carbide [2]. Previous DFT results [66–68] showed that Cr₂₃C₆ has a fcc structure $Fm\bar{3}m$ with a basis of 23 Cr atoms and 6 C atoms at each fcc site. The calculated lattice constant ranges from 10.527 Å to 10.607 Å. The lattice constant found in this work (10.524 Å) is in good agreement with the previous DFT values. On the other hand, the experimental lattice constant for the M₂₃C₆ determined at room temperatures is 10.659 Å. The calculated-experimental difference may be mostly due to a difference of chemical composition. Indeed, experimentally, the carbide is not only composed of chromium and carbon.

The Wyckoff atomic positions are computed by Xie *et al.* [69] based on experiments, and these positions are $4a$, $8c$, $32f$, and $48h$ for the chromium atoms and $24e$ for the carbon atoms

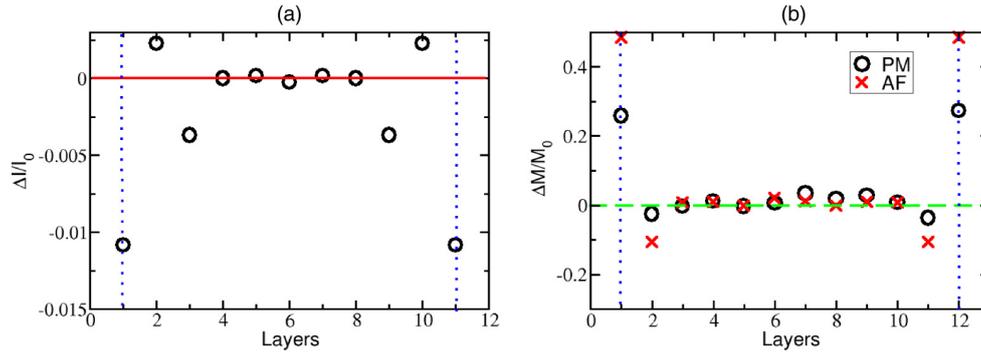


FIG. 3. Relative variation of properties with respect to the bulk values for different layers of the slab with two free surfaces: (a) interlayer distances ($\frac{\Delta l}{l_0}$) in the AF-Fe and (b) local magnetic moments ($\frac{\Delta M}{M_0}$) in the AF and the PM Fe. Surface layers are indicated with vertical dotted lines.

(Table III); that is, there are four symmetrically different types of Cr atoms while all the C atoms are equivalent. Each C atom is located at the so-called squared antiprismatic site, with eight 1nn Cr atoms. Table III shows a good agreement between the Wyckoff and the DFT calculated positions. A side view of the atomic structure of the chromium carbide can be seen in Fig. 4(a).

Concerning the magnetic state of the carbide, it is known that Cr atoms tend to display an antiferromagnetic ordering. But in this carbide, a triangular arrangement is found for groups of three Cr atoms, inducing a magnetic frustration. The carbide becomes therefore nonmagnetic. However, it is known that if Fe atoms are included in $M_{23}C_6$, a nonzero magnetization is induced [68].

2. Carbide surfaces

As in the case of the metallic surfaces, we only focus on the [100] surface of the carbide in this study. The stacking of atomic layers in the (100) direction is shown in Fig. 4(b). There are five distinct surface layers but eight possible surface terminations accounting for the subsurface layer. To optimize the surface structure, we have calculated and compared the surface energy of all the possible terminations. Slabs composed of at least 16 atomic layers (10.524 Å) and 10 Å of vacuum are used. Note that the slab system becomes nonstoichiometric

TABLE III. Comparison between the experiment-based [69] and the DFT-calculated fractional atomic positions with respect to lattice vectors of a simple-cubic unit cell in $Cr_{23}C_6$ carbide.

Wyckoff positions	Experiment	DFT	Deviation in %
4a	0	0	0
8c	0.25	0.25	0
8c	0.75	0.75	0
32f	0.385	0.380	1.3
32f	0.615	0.619	0.6
48h	0.165	0.169	2.4
48h	0.835	0.830	0.6
48h	0	0	0
24e	0	0	0
24e	0.275	0.276	0.3
24e	0.725	0.723	0.3

if creating two identical surfaces. The approach described in Sec. II A 2 is therefore adopted. As shown in Fig. 5, the variation of the surface energies is significant within the total range of the carbon chemical potential [Eqs. (4) with (5)]: $\frac{\Delta H_0^F}{N_C} \leq \mu_C - \mu_C^B \leq 0$. But it becomes negligible if a reduced range of the chemical potential is considered, accounting for the next carbide in the phase diagram, Cr_7C_3 (see inset in Fig. 5). As a result, a rather precise estimation of the surface energy for each termination can be obtained by using the respective averaged value. The obtained surface energies are given in Table IV. The notation used for the description of carbide terminations is $\alpha(\beta)$ where α is the surface and β is the subsurface layer.

To rationalize the relative stability of the various terminations, the surface energies are plotted as a function of the weighted number of broken bonds (Fig. 6). To calculate the latter, the following expression is used:

$$\Omega_{\text{surf}} = \sum_i^n N_{bi} Q_i, \quad (13)$$

where N_b is the number of broken bonds due to the surface creation, and Q_i is the off-diagonal elements of the Mulliken population matrix obtained with complementary calculations using the localized basis set of the DFT-SIESTA code [70]. These elements provide the amount of electronic charge accumulation between two neighboring atoms, which is proportional to

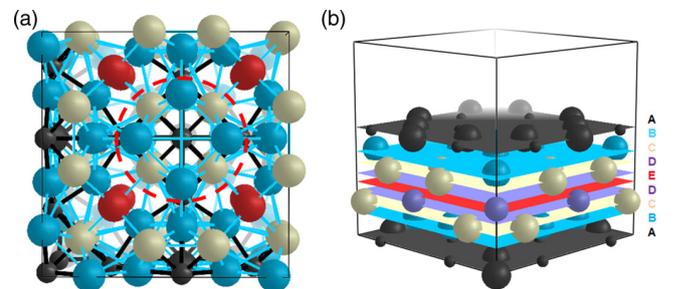


FIG. 4. (a) Cubic unit cell of $Cr_{23}C_6$ carbide where the small spheres are C atoms, and the big spheres of different colors represent the four symmetrically inequivalent types of Cr atoms. A C atom located at a squared antiprismatic site with its eight Cr nearest neighbors is circled in red. (b) Stacking of $Cr_{23}C_6$ in (100) direction, where successive atomic planes are denoted by different colors.

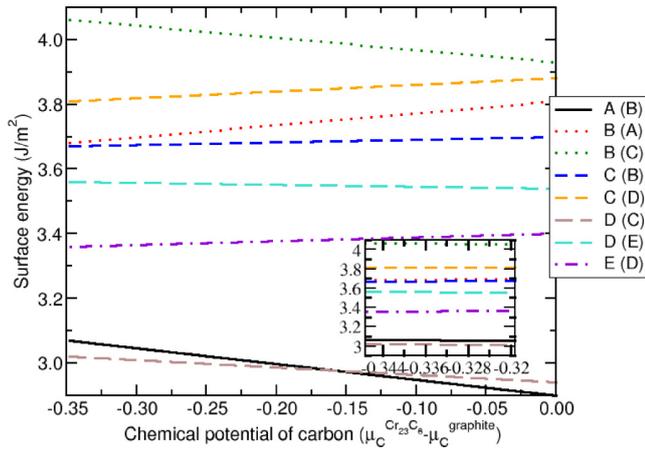


FIG. 5. Surface energy of Cr_{23}C_6 in a (100) direction as a function of the chemical potential of carbon. The notation used for the different terminations is $\alpha(\beta)$, where α is the surface and β is the subsurface layer. The inset shows the surface-energy variation in the reduced range of the chemical potential when considering Cr_7C_3 carbide.

the bond strength. Here i denotes the type of the chemical bond (Cr-C or Cr-Cr). We note that only $1nn$ bonds are relevant. The surface energy is reasonably described by a linear function of Ω_{surf} as shown in Fig. 6, which can be written as $\gamma_S = (0.59 \frac{\text{J}}{\text{m}^2 e^-})\Omega_{\text{surf}} + 0.06 \text{ J/m}^2$. In Table IV, the surface energy and the corresponding number of broken Cr-C and Cr-Cr bonds and the resulting Ω_{surf} are given. As expected, the Cr-C bond strength ($0.19e^-$) is stronger than the Cr-Cr bond strength ($0.12e^-$) due to the covalent character of the former. Therefore, the number of broken Cr-C bonds has a dominant effect on the surface energy. However, there are generally more broken bonds of the Cr-Cr type. Their global effect may be not negligible. It is worth mentioning that such a simple linear relationship is useful for a first prediction of the relative surface energies of distinct terminations for a given surface orientation, providing that there is not an especially strong structural relaxation or reconstruction at the surface.

C. Metal-carbide interfaces

Properties of the metal-carbide interfaces such as the interface structure, the interface and the Griffith energies, and

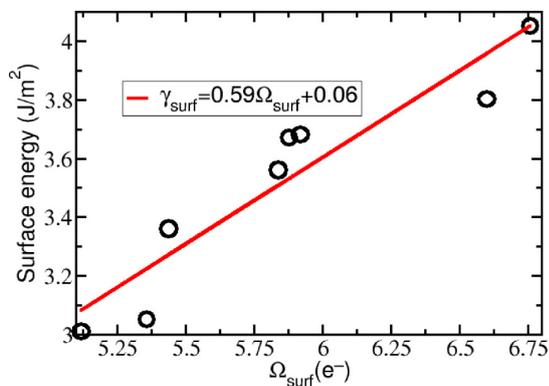


FIG. 6. Surface energy of carbide as a function of weighted number of broken bonds (Ω_{surf}).

TABLE IV. Formation energy of the (100) carbide surface, the number of broken Cr-Cr and Cr-C bonds for the different terminations, and Ω_{surf} , the latter which is the resulting total number of broken bonds weighted by the respective bond strength: $0.19e^-$ for Cr-C and $0.12e^-$ for Cr-Cr.

Surface	E_{surface} (J/m ²)	Cr-Cr bonds	Cr-C bonds	Ω_{surf} (e ⁻)
A (B)	3.05	32	8	5.36
B (A)	3.67	30	12	5.88
B(C)	4.05	31	16	6.76
C (B)	3.68	32	12	5.92
C (D)	3.8	36	12	6.6
D (C)	3.01	30	8	5.12
D (E)	3.56	36	8	5.84
E (D)	3.36	20	16	5.44

the effective interfacial Young's modulus are discussed in this section. We focus on the coherent (100) interfaces and the fcc Fe and Ni as the metallic matrix.

1. Interface structure and energy

For the construction of the interfaces, it is also necessary to optimize the interface structures in terms of the interface energy. The latter is calculated following the methodology described in Sec. II A 3, similar to the case of carbide surfaces. Supercells containing two identical interfaces each are used for this purpose. The length of the supercells in the direction perpendicular to the interface is around 30 \AA , including 12 \AA of the carbide and 18 \AA of the metal. The supercells contain between 166 and 200 atoms depending on the carbide termination. We have verified that bulk-like properties are found in the middle between the two interfaces. For example, as shown in Fig. 7, a deviation less than 3% is noted for the magnetic-moment magnitudes for the AF and the PM iron matrix and a deviation less than 2% is noted for the interlayer distance for the AF. Besides, at variance with the metallic surfaces, a decrease of the Fe-moment magnitude at the interface is noted following by an increase at the subinterface layer.

The resulting interface layer is the lowest for the A interface, formed with the (100) surface of the metal and the A-terminated (100) carbide surface. In the following, our discussion will mainly focus on this interface. To further optimize the interface structure, we note that, for all eight distinct interfaces, three high-symmetry interfaces can be identified by rigidly shifting the metal and the carbide blocks. To give an illustration, they are schematically represented in Fig. 8 for the interface between an A-terminated carbide surface and a metallic matrix. The configuration of Fig. 8(a) is called hollow configuration where each Cr atom is surrounded by four metallic atoms, while the configuration of Fig. 8(b) is a bridge configuration where a Cr atom is located between two matrix atoms, and Fig. 8(c) shows a top configuration where a surface Cr atom is on top of one matrix atom. In the following, we only consider the hollow configuration because it is the lowest-energy configuration of all the cases.

As for the carbide surfaces, an analysis in terms of the bond strength is also performed for the interfaces. In Table V, Ω_{int} is the weighted number of broken bonds (Cr-C, Cr-Cr, and

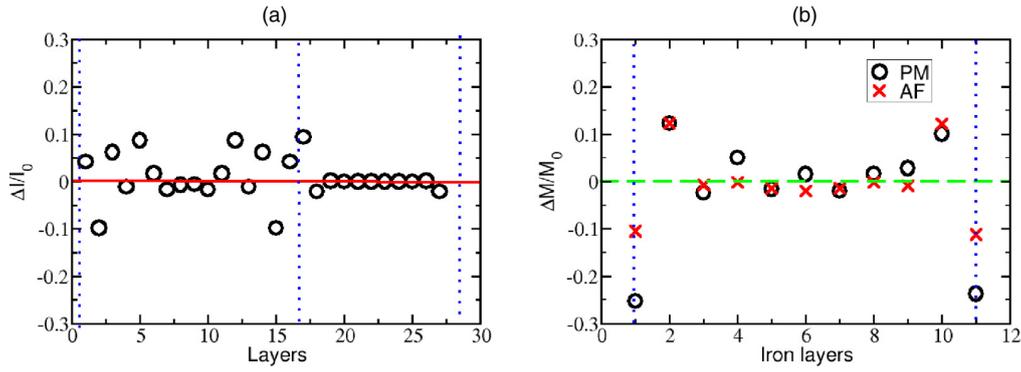


FIG. 7. Relative variation of properties for the interface system with respect to the corresponding bulk values: (a) the interlayer distance ($\frac{\Delta l}{l_0}$) in the AF-Fe case, (b) local Fe magnetic moments ($\frac{\Delta M}{M_0}$) for the case of AF and PM Fe.

Fe-Fe) and of newly established (C-Fe and Cr-Fe) bonds for a Fe-carbide interface:

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{int}} = & N_{\text{Cr-Cr}}^{\text{old}} Q_{\text{Cr-Cr}} + N_{\text{Cr-C}}^{\text{old}} Q_{\text{Cr-C}} + N_{\text{Fe-Fe}}^{\text{old}} Q_{\text{Fe-Fe}} \\ & - N_{\text{Cr-Fe}}^{\text{new}} Q_{\text{Cr-Fe}} - N_{\text{C-Fe}}^{\text{new}} Q_{\text{C-Fe}}, \end{aligned} \quad (14)$$

where N^{old} is the number of broken bonds, N^{new} is the number of new bonds due to the interface-formation, with $Q_{\text{Cr-Cr}} = 0.12e^-$, $Q_{\text{Cr-C}} = 0.19e^-$, $Q_{\text{Fe-Fe}} = 0.11e^-$, $Q_{\text{Cr-Fe}} = 0.10e^-$, and $Q_{\text{C-Fe}} = 0.18e^-$.

Figure 9 shows the interface energies versus Ω_{int} . As for the carbide surfaces, the results show again a rather linear behavior, which can be expressed as $\gamma_{\text{interface}} = (0.33 \frac{\text{J}}{\text{m}^2 e^-}) \Omega_{\text{int}} + 0.13 \text{ J/m}^2$.

2. Griffith energy

The Griffith energy is the energy required to break the interface which is also an important parameter controlling mechanical properties. Indeed, the occurrence of interfacial fracture is actually dictated by both the Griffith energy and the critical stress [71]. The Griffith energy is determined by the energy difference between the initial interface (initial state) and the final state exhibiting two noninteracting surfaces [Eq. (9)].

The computed surface, interface, and the Griffith energies are given in Table VI for the case of Fe and Ni with various magnetic configurations and carbide terminations. We note that the variation of the Griffith energy is mainly due to

the difference in the metal surface energy. In particular, the emergence of magnetism decreases the Griffith energy caused by the same effect on the metal surface energy. It is interesting to note that the energetic values with the AF-Fe are much closer to those in the PM-Fe case, in spite of the magnetic disordering in the latter. On the other hand, the NM state is clearly not representative of the PM state.

3. Young's modulus

To apply the UBER model to predict the critical stress of fracture, another important physical parameter is the Young's modulus associated with the interface. Within this model, an effective constant Young's modulus is attributed to the interface region. To estimate this Young's modulus, a uniform uniaxial stress is assumed through the whole system composed of the metal and the carbide bulk and the (100) interface region in between. Next, the rule of mixture [72] is applied:

$$\varepsilon^{\text{T}} = f^{\text{M}} \varepsilon^{\text{M}} + f^{\text{inter}} \varepsilon^{\text{inter}} + f^{\text{C}} \varepsilon^{\text{C}}, \quad (15)$$

where f^{α} is the volume fraction of the phase α , ε^{α} is the average strain in the α phase, with $\alpha = \text{M}, \text{C}$ denoting respectively the metal matrix and the carbide. By using Young's law ($\sigma = Y\varepsilon$) in the case of uniaxial stress and for small deformations, Eq. (15) becomes

$$\frac{\sigma}{Y^{\text{T}}} = \frac{f^{\text{M}} \sigma}{Y^{\text{M}}} + \frac{f^{\text{inter}} \sigma}{Y^{\text{inter}}} + \frac{f^{\text{C}} \sigma}{Y^{\text{C}}}. \quad (16)$$

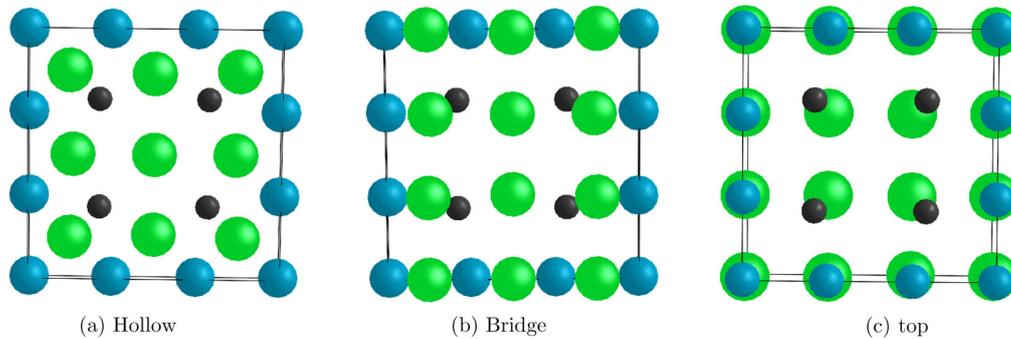


FIG. 8. The three high-symmetry configurations (top view) of the (100) interface between fcc iron (or nickel) and A-terminated Cr_{23}C_6 carbide. The blue, black, and green spheres denote respectively Cr, C, and the metal matrix atoms.

TABLE V. Interface energy, number of interfacial Cr-Fe and C-Fe bonds, and Ω_{inter} , the weighted number of broken and newly formed bonds at the interface.

Interface	Interface energy J/m ²	Cr-Fe bonds	C-Fe bonds	$\Omega_{\text{inter}} (e^-)$
Fe-NM/A(B)	0.800	27	9	1.77
Fe-NM/B(A)	1.94	9	0	5.8
Fe-NM/C(B)	1.074	25	0	3.6
Fe-NM/D(C)	0.836	9	9	2
Fe-NM/E(D)	2.22	9	0	5.2

At equilibrium, by assuming a uniform stress through the system, the equation can be rewritten as

$$\frac{1}{Y^T} = \frac{f^M}{Y^M} + \frac{f^{\text{inter}}}{Y^{\text{inter}}} + \frac{f^C}{Y^C}. \quad (17)$$

Finally the interface Young's modulus results as

$$Y^{\text{inter}} = f^{\text{inter}} \left(\frac{1}{Y^T} - \frac{f^M}{Y^M} - \frac{f^C}{Y^C} \right)^{-1}. \quad (18)$$

To calculate the Young's modulus of the whole system (Y^T) containing the interface, DFT simulations of an uniaxial tensile test are performed, limited to small deformations. Tensile strains ε are imposed perpendicularly to the interface, while the stresses in directions parallel to the interface are fully relaxed. Then, the expression by Rasky and Milstein [73] is used to calculate the tensile stress:

$$\sigma = \frac{c}{V} \frac{\partial E}{\partial c} = \frac{1}{Ac_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon}, \quad (19)$$

where E is the energy of the volume of the system, A is the cross-sectional area, c is the lattice parameter measured along the tensile direction, c_0 is the equilibrium lattice parameter, and ε is the engineering axial strain ($\varepsilon = \frac{c-c_0}{c_0}$). The global Young's modulus Y^T can be obtained as the slope of the stress-versus-strain function.

The computed values of the interfacial Young's modulus are listed in Table VII. To analyze the dependence of the Young's modulus on the interfacial structure, we considered three carbide terminations presenting the lowest [E(D)], the

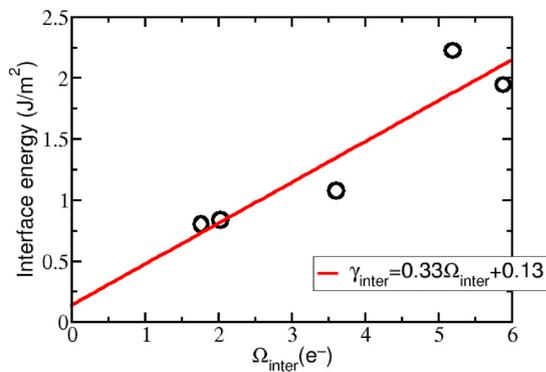


FIG. 9. Interface-formation energy between NM fcc Fe and the carbide as a function of weighted number of broken and newly formed bonds (Ω_{inter}).

TABLE VI. Calculated Fe(100), Ni(100), and A-terminated carbide (100) surface energies, the corresponding interface and the Griffith energies, in J/m².

Interface	$\gamma_{\text{surf}}^{\text{metal}}$	$\gamma_{\text{surf}}^{\text{carbide}}$	γ_{inter}	γ_{Griffith}
Fe-NM/A(B)	3.32	3.05	0.800	5.57
Fe-AF/A(B)	2.51	3.05	0.740	4.82
Fe-PM/A(B)	2.95	3.05	0.910	5.09
Ni-NM/A(B)	2.26	3.05	0.970	4.34
Ni-FM/A(B)	2.22	3.05	1.09	4.18

highest [C(B)], and an intermediate [A(B)] Griffith energy. We noted a strong variation of the Young's modulus on the interface structure; in particular, it increases with increasing density of the interfacial layer dictated by the distinct carbide terminations. Indeed, the higher-density interface contains overall a larger number of interfacial (Cr-Fe, C-Fe) bonds (see Table V). The interface is therefore more rigid against the applied tensile stress. It is also interesting to note that the interfacial Young's modulus decreases if the metallic Fe lattice is magnetic, where the Young's modulus of the fcc Fe decreases. However, both the metal and the interfacial Young's moduli are rather not sensitive to the disordering of the Fe magnetic moments. For example, their values are similar in the AF- and the PM-iron cases.

To confirm the validity of the rule of mixture for the interfacial Young's modulus, a second method is also used. It consists of a DFT simulation of tensile test, similar to the approach described above, but with strain localized only in the interface region; that is, only atoms near the interface as identified based on the definition of the interfacial thickness are allowed to move. As a result, the interfacial Young's modulus can be directly derived. We have verified that results from this method are in very good agreement with the values from the rule of mixture. For example, for the interface between the A-terminated carbide and the NM-Fe, this method gives an interfacial Young's modulus of 198 GPa whereas the value calculated by rule of mixtures is 202 GPa.

D. Critical stress predicted by universal binding energy relation (UBER) model

The interfacial critical stress is a key parameter for the study of the microcrack initiation and the subsequent cavity growth at

TABLE VII. Young's modulus of metallic matrix, carbide, and interface, and the density of the carbide interfacial layer for each carbide termination.

Interface	Density (atom/Å ²)	Y^M (GPa)	Y^C (GPa)	Y^{inter} (GPa)
Fe-NM/A(B)	0.1681	285	362	202
Fe-NM/C(B)	0.0748	285	362	148
Fe-NM/E(D)	0.0374	285	362	80
Fe-AF/A(B)	0.1644	165	362	167
Fe-PM/A(B)	0.1644	188	362	100
Ni-NM/A(B)	0.162	119	362	172
Ni-FM/A(B)	0.1615	156	362	162

TABLE VIII. Physical input parameters for the UBER model and the resulting critical stress for interfacial fracture.

Interface	Y^{inter} (GPa)	γ_{Griffith} (J/m ²)	d_0 (Å)	σ_c (GPa)
Fe-NM/A(B)	202	5.57	4.89	20
Fe-NM/C(B)	148	6.14	3.68	18
Fe-NM/E(D)	128	4.37	4.2	13.3
Fe-AF/A(B)	167	4.72	4.62	14.2
Fe-PM/A(B)	100	5.09	4.62	12.3
Ni-NM/A(B)	170	4.24	4.35	14.97
Ni-FM/A(B)	162	4.18	4.42	14.3

the interface. At variance with previous works, we estimate the critical stress for a complex metal-carbide interface by using the UBER model, fully parametrized by DFT data.

The critical stress for interfacial fracture is computed for seven distinct interfaces via the UBER model. The resulting values are given in Table VIII. A dominant dependence of the stress is found on the interfacial Young's modulus, which is itself a function of the interfacial structure, chemical composition, and magnetic state, as discussed above. Please note that the interfacial thickness is the most empirical input parameter for the UBER model. As discussed in Sec. IIB, if the other criterion for the interface thickness is considered, its value becomes about two times larger, with a consequent change of the interfacial Young's modulus. However, the critical stress always remains the same order of magnitude. For example, the A-carbide/AF-Fe interface has 11 GPa using the present criterion but 14 GPa using the other criterion. None of the conclusions of this work is changed due to the choice criterion of the thickness.

It is known that fcc iron is generally paramagnetic; however, it is interesting to mention that the interfacial critical stress found with the PM-Fe matrix is much closer to that with the AF-Fe matrix (relative to the NM-Fe matrix), which is also the case for the Griffith energy and the Young's modulus. We therefore suggest that considering the AF iron to represent the PM fcc iron could be an acceptable first approximation for the prediction of the interfacial fracture behavior. Calculations with the former magnetic phase are definitely less demanding computationally.

For interfaces between the carbide and both the Fe and the Ni lattices, the critical stresses obtained are all much (about two times) smaller than the intraprecipitate critical stress for the carbide (Fig. 10), the latter being above 35 GPa. Details of the calculation of the latter is given in Sec. IIIE. We have also performed additional calculations to determine the critical stress of interfacial fracture between the carbide (with the same A termination) and the bcc FM iron. The value obtained of 19 GPa by the UBER model (with parameters $d_0 = 4.05\text{Å}$, $Y^{\text{inter}} = 300\text{ GPa}$, and $\gamma_{\text{fract}} = 3.64\text{ J/m}^2$) is also significantly smaller than the critical stress of intraprecipitate fracture. These predictions are in excellent agreement with experimental evidence showing interfacial rather than intraprecipitate decohesion for the $M_{23}C_6$ carbides in both austenitic and ferritic steels and in Ni alloys [1,8,17]. A smaller interfacial critical stress compared with the intracarbide stress can be qualitatively explained by the difference between the weighted number of

interfacial bonds and the weighted number of interlayer bonds in the carbide. The latter is actually identical to the Ω_{surf} (Sec. IIIB 2), while the former can be calculated as a function of $Q_{\text{Fe-Cr}}$ and $Q_{\text{Fe-C}}$ as

$$\Omega_{\text{decohesion}} = N_{\text{Fe-C}} Q_{\text{Fe-C}} + N_{\text{Fe-Cr}} Q_{\text{Fe-Cr}}. \quad (20)$$

The resulting number of the intracarbide bonds are all larger than the number of interfacial bonds. For instance, for the A-carbide/metal interface, 27 Fe-Cr bonds and 9 Fe-C bonds formed. And the value of $\Omega_{\text{decohesion}}$ is $4.26e^-$, which is indeed lower than the value of Ω_{surf} (ranging from $5.12e^-$ to $6.36e^-$).

Finally, experimentally, only decohesion of incoherent but not coherent interfaces are observed [17,74] for these carbides in steels and in Ni-based alloys. To reproduce the experimental data, crystalline finite-elements calculations were carried out by Huang [75], who estimated a critical stress of around 5 GPa for austenitic steels. Our higher critical stresses calculated for the coherent interfaces are therefore consistent with these findings. For a quantitative experimental-modelling comparison, further studies, beyond the scope of this paper, should be performed considering the effects of incoherency, of solute segregation, and of biaxial loading.

E. Validation of universal binding energy relation (UBER) model for carbide

To the best of our knowledge, no previous studies has applied the UBER model, fully parametrized on DFT results, to predict the critical stress of complex interfaces. Previous authors have rather used the original formulation of this model to fit the tensile curves obtained by atomistic simulations of tensile tests [22]. To give a first validation of the UBER model, we estimated the critical stress of the Cr_{23}C_6 carbide due to tensile strain along a (100) direction with two methods: The first method consists of a homothetic strain with optimization of atomic positions and relaxation of stress perpendicular to the tensile axis [76]. The stress is calculated from the total energy of the system by using Eq. (19). The second method consists of a series of rigid separations of the carbide into two blocks. Similar atomic and stress relaxations as for the first method are applied, but keeping atoms in the foremost four layers of the fracture plane fixed for a given separation. To choose the fracture plane within the carbide, the variation of interlayer distances under the homothetic strain is analyzed. The distance between the consecutive B and C layers is found to be the largest, the fracture plane is therefore set between these two layers for the second method. With the second method, we consider the metal and the carbide bulk under an elastic strain. To obtain the local strain energy and the local stress around the interface, an elasticity correction is used:

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{total}} - E_{\text{metal}} - E_{\text{carbide}}, \quad (21)$$

where E_{total} is the total energy of the whole system, E_{metal} and E_{carbide} are the elastic energy for the metal and the carbide, respectively. The elastic energy is given by

$$E_i = \frac{1}{2} Y_i h_i \varepsilon_i^2, \quad (22)$$

where Y_i is the Young's modulus of the i subsystem, h_i the subsystem dimension parallel to the tensile axis, and ε is the

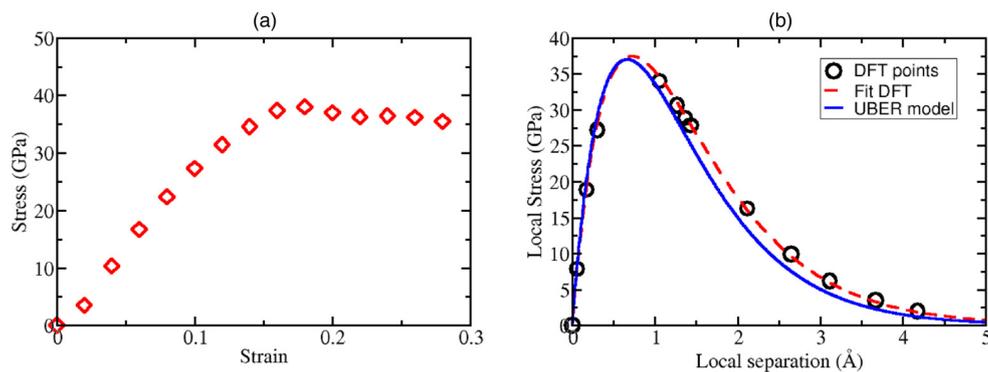


FIG. 10. Comparison between stress caused by uniaxial strain applied to the carbide based on three methods: (1) DFT simulation of homothetic deformation [panel (a)], and (2) DFT simulation with a rigid separation of the carbide, and (3) the UBER model [panel (b)].

strain of i subsystem. After subtracting the bulk elastic energy, the interfacial stress can be derived from the local energy versus separation curve as shown in Fig. 10(b).

To apply the UBER model, the parameters used are the Griffith energy between the B and C terminations (7.73 J/m^2), the Young's modulus of the carbide (362 GPa), and the thickness including the first neighbors (2.5 \AA) of atoms at the B and the C layers

As shown in Fig. 10, a very good agreement is found between the critical stress obtained from the two methods and that predicted by the UBER model, supporting the validity of the UBER model for the present predictions concerning the metal- Cr_{23}C_6 interfaces.

IV. CONCLUSIONS

By means of density functional theory calculations, we investigated various electronic, magnetic, structural, and energetic properties, dictating interfacial and intraprecipitate fracture for the Cr_{23}C_6 carbide in a Fe or Ni matrix. This carbide is taken as a first representation of $M_{23}\text{C}_6$, which is frequently observed in steels and in Ni-based alloys. At variance with previous studies dealing with interfaces and grain boundaries, we have applied the UBER model, fully parametrized on the obtained DFT results, to predict the critical stress for fracture under a uniaxial tensile strain. To the best of our knowledge, such an approach has never been applied to complex interfaces so far.

To estimate the Griffith energy, the surface and interface structures of the carbide are optimized by determining the corresponding formation energies with various carbide terminations. Both stoichiometric and nonstoichiometric structures are considered. For the latter, an analysis based on chemical potentials of the components is performed. A linear relationship is obtained between the surface (interface) energy and the number of broken (broken and newly established) chemical

bonds weighted by the respective bond strength, this simple linear law could be used to predict the relative formation energy between various terminations of the surface or interface of any orientation.

All of the relevant interfacial properties (i.e., the formation and Griffith energies and the effective Young's modulus) are analyzed as functions of the magnetic state of the metal lattice. A magnetic special quasirandom configuration in fcc iron is also considered as a first approximation of the paramagnetic phase. Interestingly, a simpler antiferromagnetic phase is found to exhibit similar interfacial properties to the paramagnetic phase. At variance, the nonmagnetic state is not a good representation of the PM state of fcc iron. In particular, the Young's modulus appears to be more sensitive to the variation of the magnitude of the Fe local magnetic moments rather than the ordering of the moments directions.

Finally, the critical stresses of both intraprecipitate and interfacial fracture due to a uniaxial tensile strain are estimated via the UBER model. The validity of this model is verified in the case of intraprecipitate fracture, by means of DFT tensile-test simulations. In agreement with experimental evidence, we predict a much stronger tendency for an interfacial fracture than for an intraprecipitate fracture for this carbide, suggesting that the former may be the cause of the microcrack initiation during, for example, a ductile or a creep damage. In addition, the calculated interfacial critical stresses are fully compatible with available experimental data in austenitic steels, where the interfacial carbide-matrix fracture is only observed at incoherent interfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

The DFT calculations were made by using resources from DARI-GENCI under the A0030906020 project, and by using the CINECA-MARCONI supercomputer within the SISTEEL project in the framework of Eurofusion IREMEV programme.

- [1] J. A. Francis, W. Mazur, and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* **22**, 1387 (2006).
 [2] T. Sourmail, *Mater. Sci. Technol.* **17**, 1 (2001).
 [3] N. Lopez, M. Cid, and M. Puiggali, *Corros. Sci.* **41**, 1615 (1999).

- [4] A. S. Argon, J. Im, and R. Safoglu, *Metall. Trans. A* **6**, 825 (1975).
 [5] A. S. Argon and J. Im, *Metall. Trans. A* **6**, 839 (1975).
 [6] S. Goods and L. Brown, *Acta Metall.* **27**, 1 (1979).

- [7] J. Fischer and J. Gurland, *Metal Sci. J.* **6**, 211 (1981).
- [8] G. Young, T. Capobianco, M. Penik, B. Morris, and J. McGee, *Weld. J.* (Miami, FL, US) **87**, 31s (2008).
- [9] L. Babout, E. Maire, and R. Fougères, *Acta Mater.* **52**, 2475 (2004).
- [10] S. Deyber, F. Alexandre, J. Vaissaud, and A. Pineau, in *Super-alloys 718, 625, 706 and Derivatives*, edited by E. Loria (TMS, Pittsburgh, 2005), p. 14.
- [11] M. N. Shabrov, E. Sylven, S. Kim, and D. H. Sherman, *Metall. Mater. Trans. A* **35**, 1745 (2004).
- [12] A. Asserin-Lebert, J. Besson, and A. Gourgues, *Mater. Sci. Eng., A* **395**, 186 (2005).
- [13] T. Lindley, G. Oates, and C. Richards, *Acta Metall.* **18**, 1127 (1970).
- [14] J. Gammage, D. Wilkinson, Y. Brechet, and D. Embury, *Acta Mater.* **52**, 5255 (2004).
- [15] R. Raj, *Acta Metall.* **26**, 995 (1978).
- [16] R. Lim, Numerical and experimental study of creep of Grade 91 steel at high temperature, Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- [17] Y. Cui, M. Sauzay, C. Caes, P. Bonnaillie, and B. Arnal, *Procedia Mater. Sci.* **3**, 122 (2014).
- [18] B. Dyson, *Scr. Metall.* **17**, 31 (1983).
- [19] H. Riedel, Fracture mechanisms, *Materials Science and Technology* (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006), pp. 1–150.
- [20] J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 675 (1981).
- [21] A. Banerjee and J. R. Smith, *Phys. Rev. B* **37**, 6632 (1988).
- [22] P. A. Olsson, M. Mrovec, and M. Kroon, *Acta Mater.* **118**, 362 (2016).
- [23] A. M. Tahir, R. Janisch, and A. Hartmaier, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21**, 075005 (2013).
- [24] N. J. Mosey and E. A. Carter, *J. Mech. Phys. Solids* **57**, 287 (2009).
- [25] A. Srirangarajan, A. Datta, A. N. Gandhi, U. Ramamurty, and U. V. Waghmare, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 055006 (2014).
- [26] R. A. Enrique and A. V. der Ven, *J. Appl. Phys.* **116**, 113504 (2014).
- [27] R. Janisch, N. Ahmed, and A. Hartmaier, *Phys. Rev. B* **81**, 184108 (2010).
- [28] R. Yang S. Tanaka, and M. Kohyama, *Philos. Mag.* **85**, 2961 (2005).
- [29] M. Forti, P. Alonso, P. Gargano, and G. Rubiolo, *Procedia Mater. Sci.* **8**, 1066 (2015).
- [30] S. V. Dmitriev, N. Yoshikawa, M. Kohyama, S. Tanaka, R. Yang, Y. Tanaka, and Y. Kagawa, *Comput. Mater. Sci.* **36**, 281 (2006).
- [31] S. Tanaka, R. Yang, and M. Kohyama, *Philos. Mag.* **86**, 5123 (2006).
- [32] R. A. Enrique and A. V. der Ven, *J. Mech. Phys. Solids* **107**, 494 (2017).
- [33] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [34] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [35] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [36] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [40] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [41] K. Rapcewicz, B. Chen, B. Yakobson, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **57**, 7281 (1998).
- [42] D. J. Siegel, L. G. Hector, and J. B. Adams, *Surf. Sci.* **498**, 321 (2002).
- [43] A. Dannenberg, M. E. Gruner, A. Hucht, and P. Entel, *Phys. Rev. B* **80**, 245438 (2009).
- [44] E. K. K. Abavare, J.-I. Iwata, A. Yaya, and A. Oshiyama, *Phys. Status Solidi B* **251**, 1408 (2014).
- [45] J.-O. Andersson, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **11**, 271 (1987).
- [46] J. R. Rice and J.-S. Wang, *Mater. Sci. Eng., A* **107**, 23 (1989).
- [47] H. C. Herper, E. Hoffmann, and P. Entel, *Phys. Rev. B* **60**, 3839 (1999).
- [48] S. Shang, A. Saengdeejing, Z. Mei, D. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang, and Z. Liu, *Comput. Mater. Sci.* **48**, 813 (2010).
- [49] J. Crangle and M. J. C. Martin, *Philos. Mag. (1798–1977)* **4**, 1006 (1959).
- [50] G. Alers, J. Neighbours, and H. Sato, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 40 (1960).
- [51] N. Sandberg, Z. Chang, L. Messina, P. Olsson, and P. Korzhavyi, *Phys. Rev. B* **92**, 184102 (2015).
- [52] M. Levesque, E. Martínez, C.-C. Fu, M. Nastar, and F. Soisson, *Phys. Rev. B* **84**, 184205 (2011).
- [53] G. Y. Guo and H. H. Wang, *Chin. J. Phys.* **38**, 949 (2000).
- [54] T. P. C. Klaver, D. J. Hepburn, and G. J. Ackland, *Phys. Rev. B* **85**, 174111 (2012).
- [55] H. Zhang, B. Johansson, and L. Vitos, *Phys. Rev. B* **84**, 140411 (2011).
- [56] K. Harste, T. Suzuki, and K. Schwerdtfeger, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 23 (1992).
- [57] E. A. Owen, E. L. Yates, and A. H. Sully, *Proc. Phys. Soc.* **49**, 315 (1937).
- [58] K. Honda and Y. Shirikawa, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy **1**, 9 (1949).
- [59] Y. S. Lim, J. S. Kim, H. P. Kim, and H. D. Cho, *J. Nucl. Mater.* **335**, 108 (2004).
- [60] S. T. Purcell, W. Folkerts, M. T. Johnson, N. W. E. McGee, K. Jäger, J. van de Stegge, W. B. Zeper, W. Hoving, and P. Grünberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 903 (1991).
- [61] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [62] J. Yu, X. Lin, J. Wang, J. Chen, and W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9032 (2009).
- [63] D. Kandaskalov, D. Monceau, C. Mijoule, and D. Connétable, *Surf. Sci.* **617**, 15 (2013).
- [64] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver, and J. Kollár, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).
- [65] M. Aldén, H. L. Skriver, S. Mirbt, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2296 (1992).
- [66] K. O. E. Henriksson, N. Sandberg, and J. Wallenius, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191912 (2008).
- [67] Z. Lv, F. Dong, Z. Zhou, G. Jin, S. Sun, and W. Fu, *J. Alloys Compd.* **607**, 207 (2014).
- [68] J. J. Han, C. P. Wang, X. J. Liu, Y. Wang, and Z.-K. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 505503 (2012).

- [69] J. Xie, L.-D. Teng, N.-X. Chen, and S. Seetharaman, *J. Alloys Compd.* **420**, 269 (2006).
- [70] J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [71] D. Leguillon, *Eur. J. Mech., A* **21**, 61 (2002).
- [72] H. S. Kim, *Mater. Sci. Eng., A* **289**, 30 (2000).
- [73] D. J. Rasky and F. Milstein, *Phys. Rev. B* **33**, 2765 (1986).
- [74] H. Hong, B. Rho, and S. Nam, *Mater. Sci. Eng., A* **318**, 285 (2001).
- [75] L. Huang (private communication), DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France.
- [76] J. Pokluda, M. Cerný, M. Sob, and Y. Umeno, *Prog. Mater. Sci.* **73**, 127 (2015).

