

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« Nermine / CHAARI »

Thèse dirigée par « **David/RODNEY** » et

Co-encadrée par « **Emmanuel/CLOUET** »

préparée au sein du **Service de Recherches de Métallurgie Physique**

dans le **Commissariat à l'Energie Atomique Saclay**

Modélisation ab initio de la plasticité dans les métaux hexagonaux : zirconium et titane purs et effet de l'oxygène

Thèse soutenue publiquement le « **14 septembre 2015** », devant le jury composé de :

Mr, David, RODNEY

Professeur, ILM Lyon, directeur de thèse

Mr, Emmanuel, CLOUET

Ingénieur chercheur, CEA Saclay, co-encadrant de thèse

Mr, Alexandre, LEGRIS

Professeur, UMET université de Lille 1, Président

Mr, Joseph, MORILLO

Professeur, CEMES Toulouse, Rapporteur

Mme, Sandrine, BROCHARD

Professeur, Université de Poitier, Rapporteur

Mr, Marc, FIVEL

Directeur de recherches CNRS, SIMAP INP Grenoble, Membre

Mr, Shigehisa, NAKA

Directeur de recherches ONERA, ONERA, Membre



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

**Modélisation ab initio de la plasticité dans les métaux
hexagonaux purs, zirconium et titane, et effet de l'oxygène**

THÈSE

préparée au **Service de Recherches de Métallurgie Physique**
CEA Saclay

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'INP Grenoble

présentée par

Nermine Chaari

soutenue le 25 septembre 2015

Jury

Mme. Sandrine Brochard,	Rapporteur
M. Joseph Morillo,	Rapporteur

M. Marc Fivel,	Examineur
M. Alexandre Legris,	Examineur
M. Shigehisa Naka,	Examineur

M. Emmanuel Clouet,	Co-encadrant de thèse
M. David Rodney,	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je souhaite adresser un grand merci à mon encadrant Emmanuel Clouet. Merci de m'avoir soutenue tout au long de cette thèse et de m'avoir guidée en particulier dans les moments difficiles comme la rédaction de mon premier article ou ma première conférence internationale. Tes conseils et enseignements ont été très enrichissants pour moi. Merci beaucoup aussi à mon directeur de thèse David Rodney. Merci pour ton encadrement, tes conseils et tes encouragements notamment lors de la préparation de ma soutenance. Ta rigueur et ta disponibilité m'ont beaucoup rassurée au cours de cette thèse. Travailler avec vous était une chance, une expérience inoubliable et marquante tant sur le plan professionnel que personnel. Dans ce contexte, je remercie aussi le chef du SRMP, François Willaime, de m'avoir donné la chance de faire cette thèse.

Je voudrais remercier aussi les membres du jury, Alexandre Legris en tant que président, Sandrine Brochard et Joseph Morillo en tant que rapporteurs, ainsi que Marc Fivel et Shigehisa Naka comme examinateurs. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail, ainsi que pour vos questions et commentaires lors de ma soutenance.

Je remercie également tous mes collègues du SRMP pour les discussions enrichissantes qu'on a eu, les sérieuses et les délirantes aussi. Merci à Bernard, Cosmin, Fabien Bruneval, Fabien Onimus, Jean-Paul, Laurent, Manuel, Olivier Leseigneur et Patrick, pour le cadre de travail agréable dont j'ai bénéficié. Un merci particulier à Patricia, ma super-héros des procédures administratives.

Merci à mes collègues-amis pour tous les beaux souvenirs que je garde de ces trois belles années. Merci à Céline, Érin, Daniel, Arun, Shradha, Olivier, Bérengère et Nesrine. Merci particulièrement à Caroline, Lucile et Thomas pour tous les moments partagés "à la dieppoise"! Je suis très contente de vous avoir rencontrés! Un grand merci à Asma, Jihed et Salma pour votre soutien et votre bonne humeur. Je suis contente de vous avoir à mes côtés.

Rédiger ce manuscrit était une tâche délicate que j'ai partagée avec une personne très chère. Merci Tamtoun pour ton soutien et ton optimisme motivants, tu as rendu cet exercice agréable et inoubliable. J'ai de la chance de t'avoir à mes côtés.

Enfin, cette thèse je la dédie à mes parents. Mon succès est le fruit de vos encouragements et j'en suis très reconnaissante. Je vous remercie de m'avoir transmis

la rigueur et l'amour de la science et de m'avoir soutenue pour poursuivre mes rêves.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1 Synthèse bibliographique	7
1 Plasticité des cristaux hexagonaux compacts	7
1.1 Cristallographie du réseau hexagonal compact	7
1.2 Modes de déformation des cristaux hexagonaux	8
1.3 Influence des éléments d'alliage	20
2 Plasticité du zirconium et du titane	22
2.1 Plans et mécanismes de glissement des dislocations vis	22
2.2 Fautes d'empilement et structures de cœur de la dislocation	25
2.3 Durcissement par ajout des éléments d'alliages	29
2 Outils de Modélisation	35
1 Simulations atomiques	35
1.1 Calculs ab initio	35
1.2 Calculs en potentiel empirique	36
1.3 Types de simulations	36
1.4 Techniques de calculs utilisées	38
2 Calculs de faute d'empilement généralisée	39
2.1 Faute d'empilement généralisée dans le plan prismatique	41
2.2 Faute d'empilement généralisée dans le plan basal	42
3 Modélisation des dislocations	43
3.1 Conditions aux limites périodiques	44
3.2 Méthodes de visualisation de la structure de cœur d'une dislocation	47
3 Glissement pyramidal dans le zirconium	51
1 Faute d'empilement généralisée dans le plan pyramidal	52
1.1 Cristallographie du plan π_1	52
1.2 γ -surface dans le plan π_{1L}	53
1.3 γ -Surface dans le plan π_{1D}	55

1.4	Faute d'empilement stable dans le plan π_{1D}	58
2	Glissement dévié dans le plan pyramidal	61
2.1	Cristallographie de la boîte de simulation	62
2.2	Calculs en potentiel EAM	63
2.3	Calculs ab initio	64
2.4	Mécanisme de glissement	66
3	Configuration métastable de la dislocation vis	67
3.1	Structure de cœur	68
3.2	Énergie de cœur	71
4	Glissement de la dislocation vis dans le plan pyramidal	72
4	Glissement basal dans le zirconium	77
1	Barrière d'activation du glissement basal	78
2	Comparaison entre le glissement basal et le glissement pyramidal	80
2.1	Mécanisme de glissement	80
2.2	Positions de la dislocation	81
2.3	Contraintes de Peierls	84
5	Durcissement du zirconium par ajout d'oxygène	87
1	Oxygène en solution solide dans le Zr	88
2	Interaction entre oxygène et fautes d'empilement	89
2.1	Faute d'empilement prismatique	90
2.2	Faute d'empilement pyramidale	95
3	Interaction entre oxygène et dislocation vis	99
3.1	Interaction élastique	99
3.2	Calculs ab initio	102
4	Durcissement du zirconium par l'oxygène	115
4.1	Durcissement par ségrégation de l'oxygène	115
4.2	Scénarios de durcissement	119
6	Glissement des dislocations vis dans le titane	123
1	Propriétés des dislocations vis dans le titane pur	123
1.1	Structure de cœur de la dislocation vis dans le titane pur	124
1.2	Mobilité de la dislocation vis dans le titane pur	126
2	Interaction des dislocations vis avec l'oxygène	127
2.1	Oxygène en solution solide dans le titane	129
2.2	Configurations pyramidales	129
2.3	Configuration prismatique	135
	Conclusions et perspectives	139
	Bibliographie	145

DANS l'industrie nucléaire, le zirconium et ses alliages figurent parmi les principaux matériaux de structure utilisés dans le cœur des réacteurs nucléaires à neutrons thermiques. Ils sont d'utilité notamment pour le gainage du combustible dans les réacteurs à eau pressurisée [1]. Ce choix est déterminé par deux avantages majeurs du zirconium : une faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques et une bonne résistance en milieu corrosif.

Dans ce domaine d'utilisation, les alliages de zirconium sont soumis à des conditions spécifiques de fonctionnement, notamment des sollicitations mécaniques, thermiques et chimiques (corrosion sous contrainte, très hautes températures, fatigue). Ces conditions d'utilisation ainsi que l'exposition à l'irradiation entraînent des changements dans la micro-structure ainsi que dans les propriétés mécaniques du matériau. Ces alliages doivent assurer une bonne intégrité structurale dans les conditions normales d'utilisation ainsi que les conditions accidentelles. Afin de répondre aux besoins industriels, le développement des alliages de zirconium pouvant résister à ces conditions de fonctionnement et qui soient faciles à usiner, tout en préservant leur efficacité neutronique est un enjeu particulièrement important pour l'industrie nucléaire. Une telle tâche nécessite donc la connaissance des propriétés du matériau hors irradiation à l'état pur et allié.

Le zirconium est un métal de transition appartenant au groupe IVB du tableau périodique. Il existe sous forme de deux variétés allotropiques : une phase cubique centrée appelée β , stable à des températures supérieures à 860°C, et une phase hexagonale compacte α , stable à des températures inférieures. Dans les conditions normales d'utilisation dans les centrales nucléaires, le zirconium est utilisé dans sa phase α . La plasticité des alliages de zirconium- α a été largement étudiée dans la littérature. Le comportement mécanique et plastique des matériaux cristallins est régi principalement par les dislocations. Dans le Zr pur, ces dislocations peuvent glisser facilement et de façon athermique. De nombreux travaux expérimentaux complétés par des études en simulation numérique ont été effectués pour prédire le comportement des dislocations, notamment déterminer le mode de glissement principal des dislocations dans le zirconium pur et comprendre son mécanisme. Cependant, des questions fondamentales quant aux glissements secondaires demeurent toujours non résolues. Expérimentalement, notamment en microscopie, on observe l'activation de

modes de glissement secondaires dans le zirconium. Mais les mécanismes de ces glissements à l'échelle de la dislocation ne sont pas encore compris, point sur lequel les simulations atomiques peuvent apporter un éclairage.

L'amélioration des propriétés mécaniques et chimiques du zirconium nécessite l'ajout des éléments d'alliage. Les éléments les plus utilisés sont l'étain, l'oxygène et le niobium. De nos jours, l'influence de ces éléments sur le comportement des dislocations n'est pas bien comprise, en particulier l'oxygène. Des évidences expérimentales montrent que le glissement des dislocations devient beaucoup plus difficile et doit être activé thermiquement, en particulier pour les dislocations vis, dès qu'un faible taux d'éléments d'alliage comme l'oxygène est présent dans le métal. La détermination du mécanisme responsable de ces changements nécessite des simulations à l'échelle atomique. Mon travail s'inscrit dans la suite des études menées sur le comportement des dislocations dans les métaux hexagonaux purs et alliés, en particulier dans le zirconium- α et le titane- α , un métal de transition se situant sur la même colonne du tableau périodique que le zirconium et qui présente une structure et des propriétés très similaires à celles du zirconium.

Expérimentalement, dans le zirconium pur et à basse température, on observe principalement des dislocations vis de vecteur de Burgers $1/3 \langle 1\bar{2}10 \rangle$ glissant dans les plans prismatiques de la maille hexagonale du zirconium [2–4]. Ces dislocations se distinguent par des lignes droites, montrant une mobilité plus faible que celle des dislocations coins dont les lignes sont courbées. À des températures plus élevées, en plus du glissement prismatique, on observe expérimentalement des déviations dans les plans pyramidaux de première espèce et dans les plans basaux [3, 5]. Ces déviations sont plus fréquentes en présence des impuretés d'oxygène dans le matériau [6, 7]. De plus, l'ajout d'une faible teneur d'oxygène induit un durcissement important du matériau, comme le montre la figure 1. Par exemple, l'ajout de 1000 ppm d'oxygène entraîne l'augmentation de la limite d'élasticité de l'alliage de zirconium jusqu'à 300 MPa [1]. Un mécanisme reposant sur une interaction entre l'atome d'oxygène et la dislocation a été proposé [6, 8]. Cette interaction n'est pas de nature élastique [9], et sa caractérisation nécessite donc une étude à l'échelle atomique.

Le même comportement plastique a été identifié également dans les alliages de titane [11, 12]. Les observations montrent un glissement principal des dislocations vis dans les plans prismatiques de la maille hexagonale. Cependant ce glissement est discontinu et présente des périodes où la dislocation rencontre une forte friction du réseau. Pour expliquer ce comportement, un glissement suivant le mécanisme locking/unlocking a été suggéré [13]. De plus, une configuration d'équilibre non planaire de la dislocation vis, où cette dernière est dissociée dans les deux plans prismatique et pyramidal en même temps, a été proposée pour expliquer le glissement dévié des dislocations vis des plans prismatiques vers les plans pyramidaux de première espèce observé dans le titane [12]. Une interaction entre cette structure de cœur et l'atome d'oxygène peut être à l'origine du durcissement des alliages de titane [14]. Le glissement de la dislocation vis dans le matériau pur ainsi que son interaction avec les éléments d'alliages sont donc intimement liés à sa structure de cœur.

Les méthodes théoriques tels que les modèles élastiques permettent l'étude des

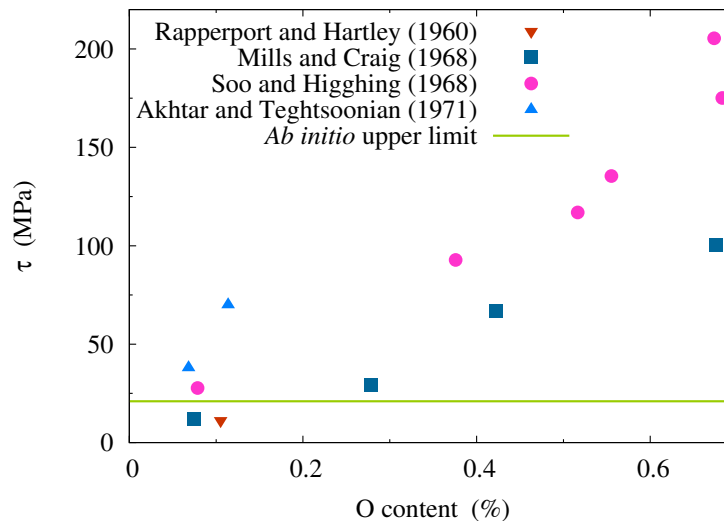


FIGURE 1 – Limite élastique du zirconium extrapolée à 0 K déterminée expérimentalement pour différentes teneurs en oxygène. La ligne verte correspond à la borne supérieure de la limite élastique calculée *ab initio* dans le zirconium pur. La figure est issue de la référence [10]

propriétés de la dislocation ainsi que ses interactions avec les défauts à longue portée, là où les déplacements atomiques sont suffisamment petits pour rester dans l'approximation d'un milieu élastique continu. Dans la zone du cœur de la dislocation, les déplacements atomiques sont très grands et l'étude des propriétés de la dislocation ainsi que les interactions à courte portée nécessite des méthodes prenant en compte la discrétisation du réseau cristallin. La détermination de la structure de cœur de la dislocation par microscopie est limitée par les difficultés techniques. Les simulations numériques à l'échelle atomique présentent donc un outil efficace permettant une étude là où l'élasticité échoue. Les calculs *ab initio* permettent une description réaliste des propriétés de la dislocation et de sa structure de cœur, en partant de la structure électronique du matériau et moyennant quelques approximations. Cependant ces méthodes sont lourdes et coûteuses en temps de calcul, et se limitent souvent à des systèmes ayant un nombre d'atomes restreint. Les potentiels empiriques présentent alors un compromis, permettant des calculs plus rapides avec des systèmes plus grands. Par contre, il s'agit de modèles énergétiques contenant des paramètres ajustables et les résultats dépendent de la paramétrisation du potentiel utilisé.

Les travaux existant en simulations numériques sur la plasticité du zirconium sont en accord avec les observations décrites ci-dessus. Notamment, les simulations *ab initio* montrent qu'une dislocation vis $\langle a \rangle$ se dissocie dans le plan prismatique en deux partielles et glisse facilement dans ce plan grâce à une très faible barrière de Peierls [10, 15]. La même structure de cœur a été mise en évidence aussi dans le titane [16, 17]. De plus, une deuxième structure de cœur non planaire a été également obtenue dans le titane, où la dislocation est étalée à la fois dans un plan pyramidal

et un plan prismatique [17–19]. Cependant, sa stabilité relative ainsi que sa facilité de glissement n’ont pas été évaluées.

Quant à l’effet de l’ajout de l’oxygène sur les propriétés des dislocations vis $\langle a \rangle$, aucune étude n’a été faite en simulations atomiques dans le zirconium et le titane.

L’ensemble des études précédentes nous permettent de dégager trois idées principales :

- Les expériences ainsi que la simulation fournissent une bonne description du glissement prismatique, le mode de glissement principal de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane purs. Néanmoins, il reste encore à clarifier l’origine de la friction de réseau mise en évidence en particulier dans le titane pur.
- En ce qui concerne le glissement secondaire dans les plans pyramidaux et basaux dans le zirconium et le titane, on dispose de très peu d’informations. Les observations expérimentales témoignent de l’activation de ces deux modes de glissement pour des températures et des niveaux de déformations importants. Le mécanisme à l’origine de ces deux glissements secondaires est pour l’instant inconnu.
- Actuellement, le mécanisme conducteur du durcissement de ces deux métaux de transition par l’ajout des éléments d’alliages en particulier l’oxygène n’est pas connu. Jusqu’au début de cette thèse, aucune étude en simulations numériques à l’échelle atomique n’avait été faite pour expliquer ce durcissement et vérifier les hypothèses basées sur les observations expérimentales, d’où l’intérêt de ce projet de thèse.

Ce travail consiste à étudier en modélisation *ab initio* la plasticité dans les métaux hexagonaux, en particulier, le glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane purs et l’effet de l’oxygène sur les propriétés de ces dislocations.

La démarche a consisté dans un premier temps à mettre en évidence l’origine et le mécanisme du glissement dévié pyramidal afin d’expliquer comment une dislocation peut glisser hors de son plan d’étalement. Nous avons choisi de commencer par ce mode de glissement parce qu’il s’agit du glissement secondaire le plus fréquent d’après la littérature [20]. Pour cela nous avons calculé la faute d’empilement généralisée dans le plan pyramidal afin de déterminer la facilité du cisaillement de ce plan et mettre en évidence l’existence d’une faute d’empilement stable pouvant donner lieu à une dissociation de la dislocation vis dans le plan pyramidal. Nous avons effectué ensuite des calculs de la barrière d’énergie s’opposant au glissement de la dislocation dans le plan pyramidal à partir de sa configuration d’équilibre prismatique. À partir du chemin obtenu, nous avons déterminé le mécanisme élémentaire de glissement dévié dans le plan pyramidal. Cette même démarche est appliquée dans un deuxième temps au glissement basal, mode de glissement en compétition avec le glissement pyramidal. Nous avons développé dans cette partie une méthode pour extraire le chemin physique suivi par la dislocation durant les deux glissements. À partir des chemins obtenus, une comparaison des mécanismes contrôlant le glissement de la dislocation dans les deux plans a été possible. Ces deux premières parties du travail ont donné lieu à deux articles correspondants aux références [21, 22].

La troisième étape de cette étude a consisté à étudier l'effet durcissant de l'oxygène dans les alliages de zirconium. L'objectif de cette partie du travail était de caractériser les interactions entre l'oxygène et la dislocation vis dans le zirconium, afin d'expliquer le durcissement attribué à l'ajout de l'oxygène dans les alliages de zirconium. Pour cela nous avons d'abord considéré l'interaction entre l'oxygène et les fautes d'empilement stables dans les différents plans de glissement de la dislocation vis $\langle a \rangle$, afin de nous guider dans la suite de la démarche. Au vu des résultats, nous avons ensuite calculé l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis en considérant les différentes configurations possibles de sa structure de cœur. Les résultats obtenus ont permis par la suite de proposer un scénario pour expliquer le durcissement du matériau par solution solide.

Enfin, la dernière étape de ce travail correspond à l'extension au titane. Le but de cette partie était d'identifier l'origine du glissement dévié dans le plan pyramidal observé dans les alliages de titane, et de déterminer le mécanisme à l'origine du durcissement de ses alliages par l'oxygène. Pour cela nous avons commencé d'abord par déterminer les différentes configurations possibles de la dislocation vis dans le Ti, ainsi que leur rôle dans les différents modes de glissement observés expérimentalement. Ceci a donné lieu à un article correspondant à la référence [23]. Ensuite, nous avons calculé l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis $\langle a \rangle$, en considérant ses différentes configurations possibles obtenues dans ce travail. Dans cette dernière partie du travail nous avons comparé les deux métaux de transition pour expliquer les ressemblances et différences constatées expérimentalement dans le comportement de la dislocations vis dans le zirconium et le titane.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CE premier chapitre a pour but de présenter la plasticité du zirconium et du titane, les deux métaux de transition étudiés dans ce manuscrit, à travers les données scientifiques issues des travaux précédant cette thèse. Ce chapitre est composé de deux parties. Dans une première partie, nous introduisons quelques notions essentielles à la compréhension de ce travail. Nous procédons d'abord à quelques rappels de notions générales de cristallographie de la structure hexagonale compacte, afin d'introduire les directions et les plans cristallographiques de cette structure ainsi que les différents modes de déformation qu'elle présente. Ensuite, nous faisons un rappel sur les propriétés des dislocations, leurs mécanismes de glissement et leurs interactions avec les défauts ponctuels dans un réseau hexagonal compact. Dans la deuxième partie, nous synthétisons les différentes données expérimentales ainsi que les résultats des simulations numériques des travaux existants dans la littérature, afin de dresser un bilan de connaissances sur le glissement des dislocations ainsi que leurs interactions avec les éléments d'alliages dans le zirconium et le titane.

1 Plasticité des cristaux hexagonaux compacts

Dans cette première partie, nous introduisons la cristallographie de la structure hexagonale compacte ainsi que quelques notions sur la plasticité des métaux hexagonaux.

1.1 Cristallographie du réseau hexagonal compact

Le cristal Hexagonal Compact HCP est un empilement compact de plans atomiques denses, parallèlement au plan de base, de type ABABA (fig.1.1).

La maille primitive de la structure HCP contient deux atomes. Elle est définie par deux paramètres : son côté a dans le plan de base et sa hauteur c . Le rapport c/a correspondant à un empilement parfait de sphères dures vaut $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Cependant aucun métal ne possède la compacité idéale. Généralement les métaux hexagonaux sont classés suivant deux catégories : ceux possédant un rapport c/a

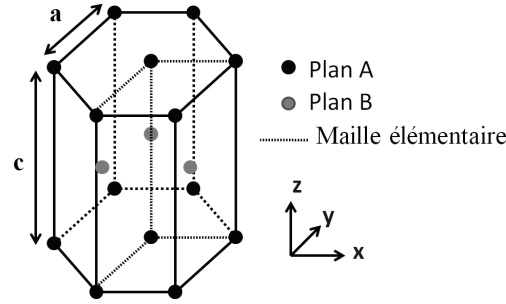


FIGURE 1.1 – Structure du réseau hexagonal compact montrant l’empilement AB. Les traits discontinus correspondent à la maille élémentaire.

inférieur à $\sqrt{8/3}$ comme par exemple le zirconium (1.593) et le titane (1.583), et ceux possédant un rapport c/a supérieur à $\sqrt{8/3}$ comme le zinc et le cadmium. Ce rapport peut varier légèrement avec la température.

La structure HCP est décrite dans un réseau hexagonal de Bravais avec trois vecteurs $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{c}$ associés à trois indices qu’on appelle indices de Miller-Bravais. Cependant cette notation à trois indices n’est en général pas très appréciée. En effet, afin de mettre en évidence la symétrie particulière que présente la structure hexagonale, on préfère travailler avec une notation à quatre indices. Un réseau hexagonal est alors décrit par trois vecteurs appartenant au plan de base et vérifiant la relation suivante : $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = \vec{0}$ (voir figure 1.2), et un vecteur $\vec{c}$ qui leur est perpendiculaire. Les vecteurs $\vec{a}_i$ sont donc de module a chacun, le côté de l’hexagone, et sont séparés par un angle de 120° .

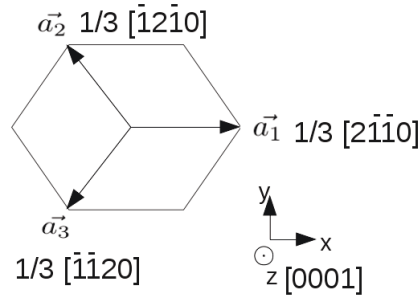


FIGURE 1.2 – Vecteurs $\vec{a}_i$ du réseau hexagonal compact.

Une direction notée $[uvw]$ est alors colinéaire au vecteur $V = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 + t\vec{c}$ avec $w = -(u+v)$. De même, un plan $\{ijkl\}$ est un plan qui intercepte l’axe $\vec{a}_1$ en a/i , l’axe $\vec{a}_2$ en a/j , l’axe $\vec{a}_3$ en a/k et l’axe $\vec{c}$ en c/l .

1.2 Modes de déformation des cristaux hexagonaux

Dans cette section nous rappelons quelques propriétés des dislocations et les différents mécanismes pilotant leurs mouvements dans un métal hexagonal compact.

1.2.1 Définitions et rappels

La plasticité d'un matériau cristallin est régie par deux phénomènes majeurs : le mouvement des dislocations et le maclage.

Le maclage est le phénomène produit lorsqu'une région d'un cristal subit un déplacement collectif conduisant à la formation du cristal original, mais dans une nouvelle orientation présentant une symétrie miroir par rapport au cristal original. Géométriquement, il s'agit d'un mouvement de cisaillement homogène et orienté, ne se produisant que pour une sollicitation dans un sens déterminé. Ce phénomène est très important dans les hexagonaux, étant un mode d'accommodation des déformations dans la direction $\vec{c}$ [24]. Il peut être déclenché suite à une déformation plastique subie par le matériau et est favorisé pour des vitesses de sollicitation élevées et des basses températures. Il existe deux types de systèmes de macles : les macles de traction et les macles de compression.

Les dislocations correspondent aux frontières d'une surface cristalline qui a été cisailée suivant un vecteur $\vec{b}$ appelé vecteur de Burgers. Elle peut être également créée soit par ajout ou enlèvement d'un atome du réseau cristallin. Le vecteur de Burgers est défini comme le vecteur de fermeture du circuit de Burgers (voir figure 1.3(a)), un circuit ayant comme pas la distance entre deux atomes voisins et formant une boucle fermée dans un cristal parfait comme le montre le circuit MNOP sur la figure 1.3 (b). Dans un cas général, une dislocation est définie par son vecteur de Burgers $\vec{b}$ et son vecteur ligne $\vec{l}$, vecteur tangent à la ligne de dislocation. On distingue de ce fait deux cas particuliers :

- La dislocation vis : lorsque le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation.
- La dislocation coin : lorsque le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de la dislocation.

Dans le cas où le vecteur ligne est quelconque par rapport au vecteur de Burgers, on parle de dislocation mixte.

On distingue également deux types de mouvement des dislocations : le glissement et la montée.

Le glissement est un mouvement conservatif où les dislocations glissent sans qu'il y ait besoin d'enlever ou d'ajouter des atomes. Le plan de glissement d'une dislocation est défini comme le plan contenant le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation. Une dislocation vis peut donc glisser dans des plans atomiques d'orientations différentes, puisque son vecteur de Burgers est colinéaire à la ligne de dislocation. Au contraire, une dislocation non vis, qu'elle soit coin ou mixte, ne peut avoir qu'un seul plan de glissement.

Lorsque le mouvement de la dislocation est non conservatif, on parle de la montée. Les dislocations bougent perpendiculairement à leur plan de glissement et pour ceci il faut qu'il y ait ajout ou enlèvement de matière. Ce mouvement de montée nécessite donc de la diffusion. Il est activé à des températures suffisamment hautes ou/et sous irradiation.

Dans le cadre de ce travail, nous nous focalisons dans ce qui suit sur le glissement des dislocations dans les métaux hexagonaux.

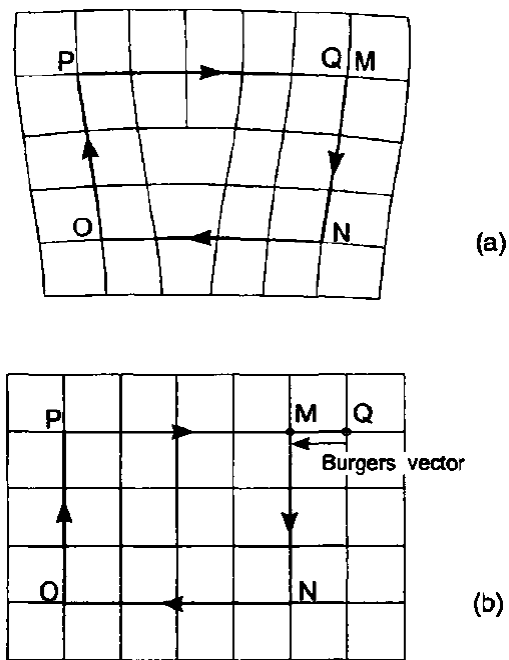


FIGURE 1.3 – Circuit de Burgers (a) dans un cristal contenant une dislocation coin et (b) dans un cristal parfait (figure issue de la réf. [25]). Le vecteur $\vec{QM}$ sur la figure (b) correspond au surplus résultant de l'ajout d'un plan atomique dans le cas de la figure (a) et est appelé vecteur de Burgers.

1.2.2 Propriétés élastiques de la dislocation

La présence d'une dislocation de vecteur de Burgers b entraîne une distorsion du cristal qui la contient. Une dislocation rectiligne génère une déformation élastique qui peut être décrite en théorie élastique par une fonction qui décroît en $1/r$ [26]. Une telle fonction s'étend à longue distance et permet une description du champ élastique loin de la dislocation. Proche de la dislocation, les déplacements des atomes sont trop importants pour être décrits par la théorie élastique. Pour décrire une dislocation rectiligne, on définit donc deux cylindres : une zone cylindrique autour de la ligne de dislocation limitée par un rayon de coupure r_c , isolant le cœur de la dislocation, et un cylindre extérieur de rayon R_∞ limitant la zone caractéristique à étudier pour éviter la divergence de l'énergie élastique. L'énergie totale résultant de la présence de la dislocation peut donc s'écrire comme la somme de deux composantes, une élastique et l'autre représentant l'énergie stockée dans le cœur de la dislocation (équ. 1.1).

$$E_{total} = E_{core} + E_{elastic} \quad (1.1)$$

où l'énergie élastique est donnée par l'expression suivante :

$$E_{elastic} = \frac{1}{2} b_i K_{ij} b_j \ln \left(\frac{R_\infty}{r_c} \right) + E_c^{elas} \quad (1.2)$$

avec K_{ij} la matrice de Stroh dépendant uniquement des constantes élastiques. Le terme E_c^{elas} désigne l'énergie élastique associée au champ de traction du cœur de la dislocation [27]. La contribution de ce terme est concentrée proche de la ligne de dislocation et devient négligeable à longue distance. Les différents termes d'énergie sont exprimés par unité de longueur.

Lorsque le vecteur de Burgers de la dislocation est un vecteur de périodicité du réseau, la dislocation est dite parfaite. Le cristal conserve son empilement parfait après le passage de la dislocation. Dans le cas contraire, la dislocation est dite partielle. Le passage d'une dislocation ayant un vecteur de Burgers partiel introduit une faute d'empilement dans le cristal. Lorsque la faute d'empilement résultante est stable, la dislocation initiale parfaite de vecteur de Burgers $\vec{b}$ peut se dissocier en deux composantes partielles de vecteurs de Burgers $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ vérifiant $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \vec{b}$. En effet, comme l'énergie élastique d'une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{b}$ est proportionnelle à b^2 [25], la comparaison des énergies élastiques des dislocations aboutit au critère suivant (critère de Frank) : lorsque $(b_1^2 + b_2^2) < b^2$ la dissociation de la dislocation produit un gain ΔE_{diss} en énergie élastique donné par l'expression suivante :

$$\Delta E_{diss}(d) = -b_i^{(1)} K_{ij} b_j^{(2)} \ln \left(\frac{d}{r_c} \right) + \gamma d \quad (1.3)$$

où d est la distance de dissociation de la dislocation et γ est l'énergie de faute d'empilement correspondante. La minimisation de $\Delta E_{diss}(d)$ permet de déterminer une distance d'équilibre de dissociation :

$$d_{eq} = \frac{b_i^{(1)} K_{ij} b_j^{(2)}}{\gamma} \quad (1.4)$$

Dans le cas contraire, $(b_1^2 + b_2^2) > b^2$, la recombinaison des dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ en une dislocation $\vec{b}$ est donc favorisée.

L'application d'une contrainte σ sur le cristal permet à la dislocation de se déplacer [26]. Lorsque un élément dl de la dislocation glisse d'une distance ds , le plan de glissement $\vec{A}$ est cisailé d'une distance égale à b . La force externe $A\sigma$ due à l'action de la contrainte produit un travail dW donné par :

$$dW = A\sigma \left(\frac{dsdl}{A} \right) b \quad (1.5)$$

Ce travail fait baisser l'énergie vue par la dislocation lors de son glissement lui permettant d'avancer (voir Fig. 1.4(b)). On en déduit la force de glissement de la dislocation, appelée Force de Peach-Koehler :

$$\vec{F} = (\sigma \cdot \vec{b}) \times \vec{l} \quad (1.6)$$

1.2.3 Propriétés du cœur de la dislocation

Bien que la théorie élastique parvienne parfaitement à modéliser une partie des propriétés des dislocations [28], notamment les interactions à longue distance, elle échoue lorsqu'il s'agit de modéliser le cœur de la dislocation. Cette dernière prédit une divergence de la contrainte et de la déformation au voisinage de la ligne de dislocation, ce qui pousse à définir une région de cœur où la théorie élastique ne s'applique pas. Dans cette région la nature atomique du cristal ne peut pas être ignorée.

Barrière et contrainte de Peierls

Peierls [29] et Nabarro [30] ont été les premiers à établir un modèle prenant en compte la discrétisation et la périodicité du réseau cristallin pour étudier les dislocations. Du fait de sa nature atomique, le réseau cristallin exerce une résistance s'opposant au glissement de la dislocation appelée friction du réseau. Cette dernière est matérialisée par ce qu'on appelle le potentiel de Peierls, l'énergie vue par la dislocation au cours de son glissement (Fig. 1.4(a)). Cette énergie possède donc la même périodicité que le réseau cristallin dans la direction correspondante. Elle possède des minima correspondant à des positions d'équilibre stable de la dislocation, qu'on appelle les vallées de Peierls, séparées par des maxima d'énergie qu'on appelle les barrières de Peierls. La hauteur de ces barrières ΔE_P dépend fortement de la structure de cœur de la dislocation le long de son mouvement.

La contrainte à partir de laquelle la barrière de Peierls s'annule est appelée la contrainte de Peierls τ_P (voir figure 1.4(b)). Cette contrainte permet le glissement de la dislocation le long d'une vallée de Peierls sans activation thermique. Elle correspond à la pente maximale du potentiel de Peierls hors contrainte.

À chaque plan de glissement correspond donc un potentiel de Peierls. La mobilité de la dislocation dépend de la contrainte ainsi que de la barrière de Peierls dans le plan de glissement, qui eux mêmes dépendent de la structure de cœur de la dislocation [20]. On distingue trois cas :

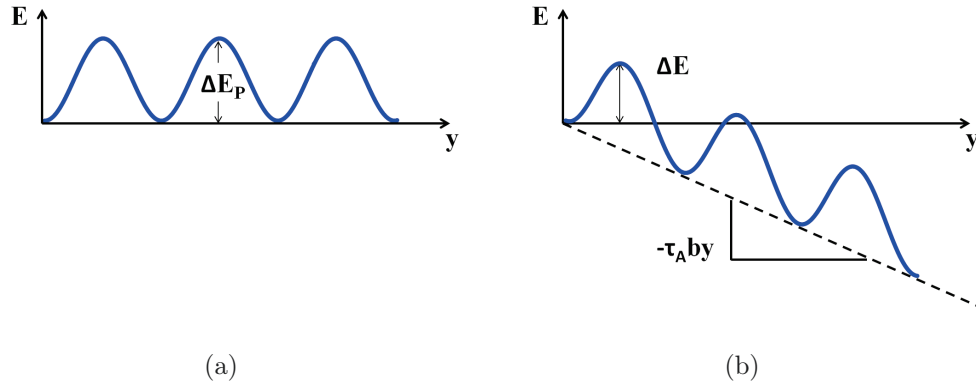


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du potentiel de Peierls dans un cristal (a) à contrainte nulle et (b) sous contrainte τ_A .

- Le cœur est dissocié dans le plan de glissement : la contrainte et la barrière de Peierls correspondante sont relativement faibles. Comme le cisaillement dans le plan de glissement est étalé dans ce même plan, il suffit d'un faible déplacement des atomes pour faire glisser la dislocation. Ceci conduit à un glissement facile de la dislocation le long de ce plan. La dislocation est dite glissile. Ceci est le cas du glissement des dislocations $1/2\langle 110 \rangle$ dans les métaux CFC par exemple [31].
- Le cœur est compact : la contrainte et la barrière de Peierls sont plus importantes. Ceci est par exemple le cas du glissement des dislocations vis $1/2\langle 111 \rangle$ dans les métaux BCC.
- Le cœur est non planaire ou dans un plan qui n'est pas le plan de glissement : la contrainte et la barrière de Peierls sont dans ce cas très importantes. La dislocation est donc peu mobile et dite sessile.

Une dislocation peut avoir plusieurs structures de cœur possibles. Dans les métaux HCP, ces structures de cœur peuvent être non équivalentes. On distingue dans ce cas une configuration de plus basse énergie appelée stable et une ou plusieurs de plus haute énergie appelées métastables. Cette description a été proposée pour la première fois par Régnier et Dupouy dans les hexagonaux, pour expliquer le glissement dévié du plan principal basal vers le plan prismatique dans le magnésium et le béryllium [32].

Structure de cœur d'une dislocation

Les déplacements entre les atomes dans la région du cœur étant très grands, la structure de cœur ne peut être décrite par l'élasticité linéaire. De plus la structure de cœur d'une dislocation dépend de la nature des liaisons atomiques [33]. La première méthode développée pour décrire la structure de cœur d'une dislocation est le modèle de Peierls-Nabarro [29, 30]. Bien qu'il soit efficace, permettant la détermination de la largeur de la dislocation et de son énergie de cœur, ce dernier se complique lorsqu'il s'agit d'étudier des dislocations où la structure de cœur est non planaire,

ou lorsqu'on veut inclure les effets de l'anisotropie cristalline. Dans ce contexte, différentes extensions du modèle de Peierls-Nabarro ont été proposées [34–36], mais le développement des calculs atomistiques a permis une description plus réaliste de la structure de cœur.

Les différentes méthodes de calculs atomistiques ainsi que les avantages et inconvénients liés à chaque méthode seront discutés dans le chapitre suivant. Ces méthodes ont témoigné d'une efficacité pour l'étude des propriétés des dislocations dans les métaux BCC, FCC, HCP ainsi que d'autres structures plus compliquées [31, 37–40], permettant ainsi une meilleure compréhension de la mobilité des dislocations. Dans ce travail, nous utilisons ces méthodes pour étudier les propriétés des dislocations dans le zirconium et le titane.

1.2.4 Mécanismes de glissement de la dislocation

Lorsque la barrière énergétique à franchir pour le glissement de la dislocation est importante par rapport à la température comme c'est souvent le cas dans les métaux HCP, il existe deux mécanismes principaux de glissement impliquant la structure de cœur de la dislocation [20]. Le mécanisme de propagation de paires de décrochements, dit aussi mécanisme de Peierls, décrit le mouvement de la dislocation entre vallées de Peierls voisines. Le mécanisme de Locking/Unlocking décrit le mouvement de la dislocation entre vallées de Peierls éloignées via un état thermiquement activé glissile. Le changement de la structure de cœur vers une autre structure métastable glissile conduit à un changement du potentiel de Peierls ressenti par la dislocation au cours de son glissement et donc à un glissement plus facile.

Lorsque la barrière de glissement est très faible, les mécanismes pilotant le mouvement des dislocations sont différents et ne seront pas détaillés dans ce manuscrit.

Glissement par propagation de paires de décrochements

Dans ce mécanisme, la dislocation se déplace entre deux vallées de Peierls voisines par la germination de paires de décrochements. Ce mécanisme se déroule en trois étapes [20]. D'abord, une courbure se forme dans la dislocation rectiligne au fond de la vallée de Peierls donnant lieu ensuite à deux marches de signes opposés, ce qu'on appelle paire de décrochements, lorsque le sommet de la courbure atteint la vallée de Peierls voisine. Lorsque ces deux marches s'éloignent l'une de l'autre, leur interaction élastique diminue jusqu'à ce qu'elles deviennent indépendantes. Ces dernières se séparent et glissent donnant lieu à un segment rectiligne de dislocation dans la vallée de Peierls voisine (voir description Fig. 1.5(a) et (b)). Dans les métaux, ces paires de décrochement glissent généralement très facilement permettant à la dislocation d'avancer. L'étape limitante pour le glissement de la dislocation est donc la germination des paires de décrochements [41].

Le mécanisme locking/unlocking

Une dislocation peut avoir plusieurs structures de cœur possibles avec des niveaux énergétiques différents conduisant à des mobilités différentes. Le passage d'une structure à une autre requiert une activation thermique ou un travail mécanique [20]. Ce

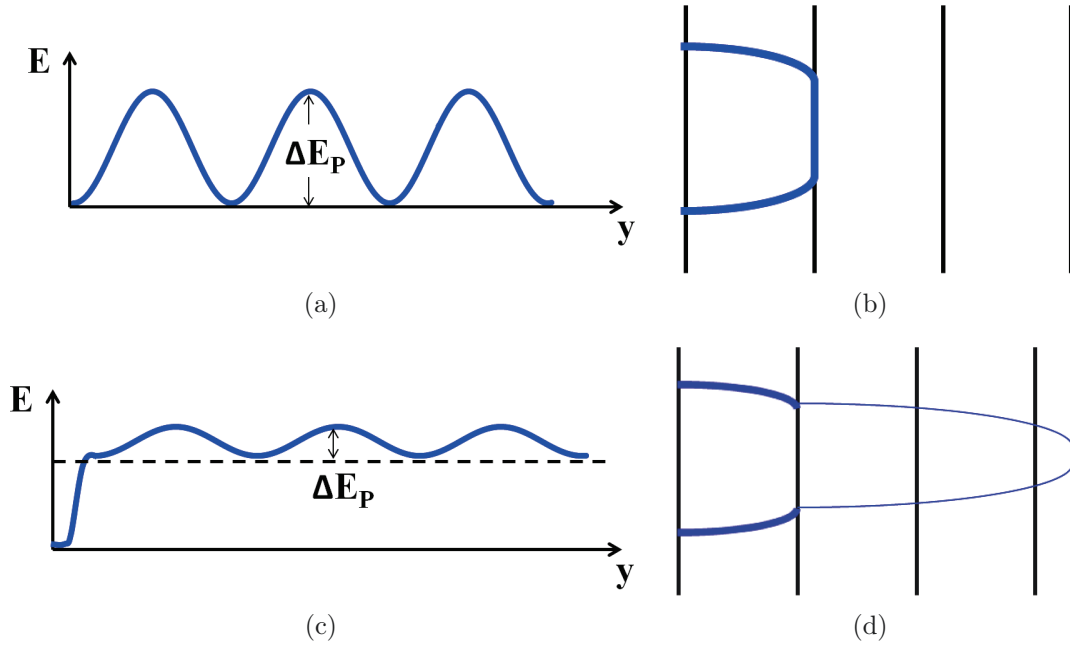


FIGURE 1.5 – Barrière de glissement de la dislocation dans le mécanisme (a) de germination de paires de décrochements et (c) dans le mécanisme Locking/Unlocking. (b) et (d) sont des représentations schématiques de la dislocation glissant suivant les deux mécanismes : (b) le mécanisme de germination de paires de décrochements où la dislocation se déplace d'une vallée de Peierls vers une autre vallée voisine par la germination et la propagation de paire de décrochements, (d) le mécanisme de locking/unlocking où la dislocation franchit une première barrière pour passer de la configuration sessile de plus basse énergie vers la configuration glissile de plus haute énergie, et glisse ensuite sur plusieurs vallées de Peierls dans le plan de glissement. Les lignes continues noires dans (b) et (d) représentent les vallées de Peierls dans le plan de glissement et la ligne épaisse continue bleue représente la dislocation dans sa configuration de plus basse énergie. La ligne fine bleue (d) représente la dislocation dans la configuration glissile de plus haute énergie.

changement peut se faire entre deux configurations glissiles, dans ce cas la dislocation passe simplement d'un plan de glissement à un autre comme dans le glissement dévié. Par contre lorsque le changement se fait d'une configuration glissile vers une configuration sessile, cette transition est appelée locking. La dislocation passe d'un état dissocié dans le plan de glissement vers un état moins mobile [42]. Le processus inverse est appelé unlocking. On passe d'un état où la dislocation est peu mobile dans le plan de glissement vers un état plus mobile.

Dans certains cas, la dislocation peut glisser par une alternance entre ces deux transitions. Ce mécanisme porte le nom locking/unlocking [13, 20, 32, 43, 44]. La structure de basse énergie est alors la structure sessile alors que celle de haute énergie est la glissile. Dans ce mécanisme, la dislocation, au lieu de se déplacer de vallée de Peierls en vallée voisine par propagation de double décrochements, adopte la configuration métastable glissile de plus haute énergie lui permettant un mouvement plus rapide et facile. Après avoir parcouru une certaine distance, la dislocation retombe dans sa configuration d'équilibre et se piège au fond d'une autre vallée de Peierls (voir description Fig. 1.5(c) et (d)). Ce mécanisme a été d'abord proposé par Duesbery et Hirsch pour décrire le glissement secondaire prismatique dans les hexagonaux dont le glissement principal est le basal [44]. Le mécanisme détaillé a été ensuite repris par Couret et Caillard dans le cas du béryllium [43].

Ce mécanisme nécessite donc une activation thermique. Mais lorsque la température augmente le parcours moyen de la dislocation diminue jusqu'à atteindre un minimum égal à la distance entre deux vallées de Peierls voisines. Dans ce cas le locking devient athermique et la dislocation glisse alors avec le mécanisme de nucléation des paires de décrochements.

Le mécanisme de paires de décrochements est alors favorable à haute température et se caractérise par un mouvement régulier de dislocations rectilignes. Tandis que le mécanisme locking/ unlocking est favorable à basse température et se caractérise par un mouvement saccadé des dislocations avec l'existence des segments rectilignes dans la configuration piégée. Chaque saut forme des macro paires de marches. La transition entre ces deux mécanismes se manifeste souvent par une discontinuité observée dans les paramètres d'activation en fonction de la contrainte ou de la température.

1.2.5 Mécanismes de glissement dévié

Du fait que son vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation, une dislocation vis peut changer de plan de glissement puisque son vecteur de Burgers et son vecteur ligne appartiennent à plusieurs plans cristallographiques à la fois.

Le glissement dévié ou le cross-slip a été d'abord étudié dans les métaux CFC et ensuite les HCP [26, 45]. Ce processus thermiquement activé est important, notamment dans les matériaux écrouis permettant au cristal de relâcher les contraintes internes stockées dans le matériau [26, 46].

Différents modèles ont été proposés pour expliquer le glissement dévié. Le glissement par locking/unlocking décrit ci-dessus est un des scénarios possibles suggéré principalement dans les métaux HCP [32]. Les modèles les plus courants ont été

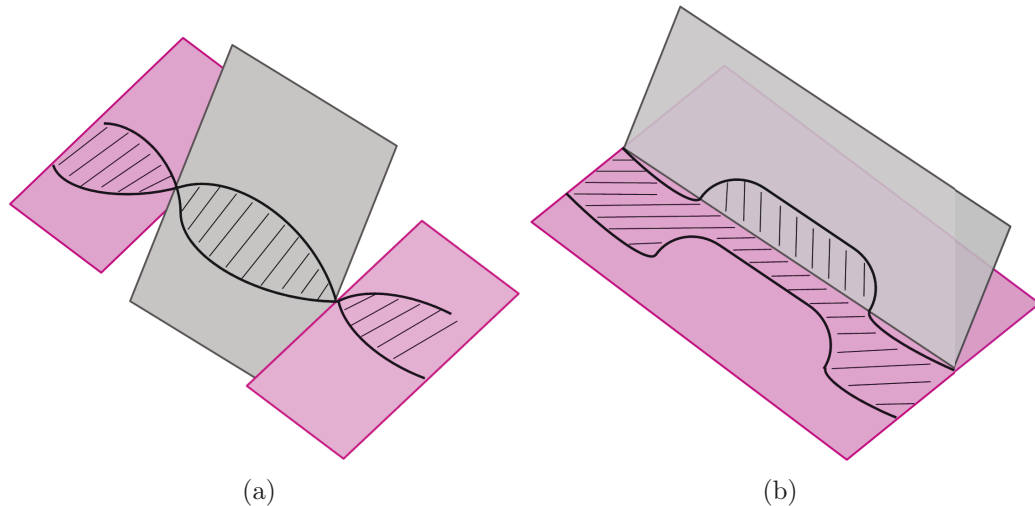


FIGURE 1.6 – Représentation schématique du glissement dévié suivant (a) le mécanisme de Friedel-Escaig et (b) le mécanisme de Fleisher. Le plan rose représente le plan principal de glissement tandis que le plan gris représente le plan de glissement dévié. La zone hachurée en noir représente le ruban de la faute d'empilement créée par la dislocation.

développés pour les métaux CFC :

Mécanisme de Friedel-Escaig

Le modèle original a été proposé d'abord par Friedel se basant sur une description de la structure de cœur en utilisant l'approximation de tension ligne [47]. Ce modèle a été développé plus tard par Escaig [48] donnant ainsi le mécanisme Friedel-Escaig illustré sur la figure 1.6 (a), un des scénarios les plus évoqués dans la littérature.

Ce mécanisme se base sur une étape cruciale qui consiste en la recombinaison de la dislocation dans le plan principal de glissement pour se dissocier plus tard dans le plan de déviation. Le modèle est schématisé sur la figure 1.6(a). La faute d'empilement due à l'étalement de la dislocation dans le plan principal de glissement se contracte, la dislocation se recombine et se courbe pour aller glisser dans un autre plan, le plan de glissement dévié. De nombreux travaux en simulations à l'échelle atomique [49,50] ont fait appel à ce mécanisme pour étudier notamment le glissement dévié dans les métaux FCC.

Mécanisme de Fleischer

Ce mécanisme a la particularité de suggérer que la recombinaison de la dislocation n'est pas nécessaire pour le glissement dévié [51]. En fait, selon Fleischer, la faute d'empilement générée par l'étalement de la dislocation se plie d'une façon continue du plan principal de glissement vers le plan de déviation comme le montre la figure 1.6 (b). À la ligne d'intersection entre les deux plans, il est nécessaire que la dislocation partielle ayant migré se dissocie en une nouvelle partielle et une dislocation appelée stair-rod pour stabiliser la faute pliée. Une représentation schématique du

mécanisme est donnée sur la figure 1.6(b). Ce scénario, se déroulant plutôt sous des contraintes plus importantes, a été identifié par exemple en simulation atomique. Les calculs avec un potentiel empirique de type EAM ont abouti à un mécanisme de glissement dévié où les dislocations partielles changent successivement de plans de glissement [52].

D'autres mécanismes moins fréquents ont été proposés sur la base de calculs atomistiques. On note par exemple le mécanisme observé dans l'iridium, un métal de structure CFC, impliquant une configuration métastable de la dislocation vis où cette dernière est étalée dans plusieurs plans à la fois [53].

Dans les métaux HCP, il existe un seul système de glissement principal basal ou prismatique. Le glissement dévié dans un métal HCP signifie donc l'activation d'un système de glissement secondaire. Nous présentons ci-dessous les différents systèmes de glissement des dislocations dans les métaux hexagonaux compacts.

1.2.6 Systèmes de glissement des dislocations vis dans les hexagonaux

La direction principale de glissement dans un cristal correspond normalement à la direction la plus dense. Dans un hexagonal compact, c'est la direction $[11\bar{2}0]$. Expérimentalement on observe majoritairement des dislocations de vecteur de Burgers $1/3[1\bar{2}10]$ dites aussi de type $\langle a \rangle$ et exceptionnellement de vecteur de Burgers $1/3[1\bar{2}13]$ dites de type $\langle c + a \rangle$ [24]. Les dislocations $\langle c + a \rangle$ sont importantes dans la plasticité des hexagonaux car elles permettent la déformation du cristal dans la direction $\langle c \rangle$.

On définit un système de glissement comme une combinaison d'un vecteur de Burgers et d'un plan de glissement. Les différents plans de glissement sont présentés dans la figure 1.7. Cinq systèmes de glissement ont été observés expérimentalement par microscopie électronique [24] :

- Le glissement basal : $1/3[1\bar{2}10]$ $\{0001\}$.
- Le glissement prismatique : $1/3[1\bar{2}10]$ $\{10\bar{1}0\}$.
- Le glissement dans le plan pyramidal de première espèce π_1 de type $\langle a \rangle$ $1/3[1\bar{2}10]$ $\{10\bar{1}1\}$ ou de type $\langle c + a \rangle$ $1/3[1\bar{2}13]$ $\{10\bar{1}1\}$.
- Le glissement pyramidal de deuxième espèce de type $\langle c + a \rangle$ $1/3[1\bar{2}13]$ $\{11\bar{2}2\}$.

Un métal hexagonal possède en général un système de glissement facile par rapport aux autres, appelé mode de glissement principal. Ce mode n'est pas le même pour tous les hexagonaux. Les autres sont dits modes de glissement secondaires.

Dans un hexagonal compact, le plan principal de glissement est dans tous les cas soit le plan basal $\{0001\}$ soit le plan prismatique $\{10\bar{1}0\}$. Les plans pyramidaux de première et seconde espèce apparaissent plutôt comme des plans de glissement secondaires.

Dans la littérature, le rapport c/a a été souvent considéré comme caractère de détermination du plan de glissement principal :

- Pour $c/a > \sqrt{8/3}$, le plan le plus dense est le plan de base.
- Pour $c/a < \sqrt{8/3}$ le plan le plus dense est le plan prismatique comme c'est le cas dans le zirconium et le titane.

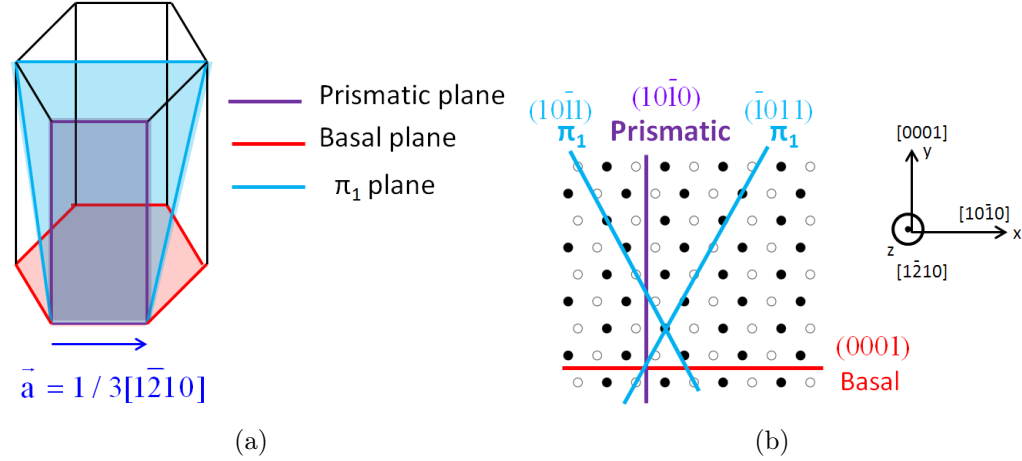


FIGURE 1.7 – (a) Les différents plans cristallographiques de glissement dans la structure hexagonale. (b) projection des plans cristallographiques dans la direction $[1\bar{2}10]$. On note l'existence de plusieurs variants pour chaque plan cristallographique, notamment pour les plans pyramidaux de première espèce π_1 indiqués par des lignes bleues.

Cependant ce critère présente plusieurs exceptions notamment pour le béryllium [32]. Legrand a montré que le choix du plan de glissement principal est régi par le rapport R des énergies de faute d'empilement dans les deux plans prismatique et basal :

$$R = (C_{66} \times FB) / (C_{44} \times FP) \quad (1.7)$$

FB et FP sont les énergies de faute d'empilement dans le plan basal et prismatique respectivement et C_{66} et C_{44} sont les constantes élastiques du cristal. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, l'énergie de la faute prismatique est suffisamment faible et le glissement prismatique est facile et vice versa. Il a également montré que ces énergies de fautes d'empilement sont contrôlées par la structure électronique, en particulier le remplissage de la couche d dans les métaux de transitions [54]. Un glissement facile d'une dislocation dans un plan donné, est souvent le résultat d'une dissociation de la dislocation dans le plan de glissement grâce à l'existence d'une faute d'empilement stable dans le même plan.

Dans le zirconium et le titane ou leurs alliages, et en présence d'impuretés, les dislocations vis sont considérées comme les éléments contrôlant la plasticité. Ceci est dû au fait que le mouvement des dislocations vis dans ces métaux est plus difficile que celui des autres orientations [20]. Notre étude se focalisera donc principalement sur ce type de dislocations.

La connaissance des propriétés des dislocations dans un cristal pur n'est souvent pas suffisante pour prédire leur mouvement, puisque ces propriétés sont influencées par la présence des éléments d'alliages et les impuretés dans le matériaux.

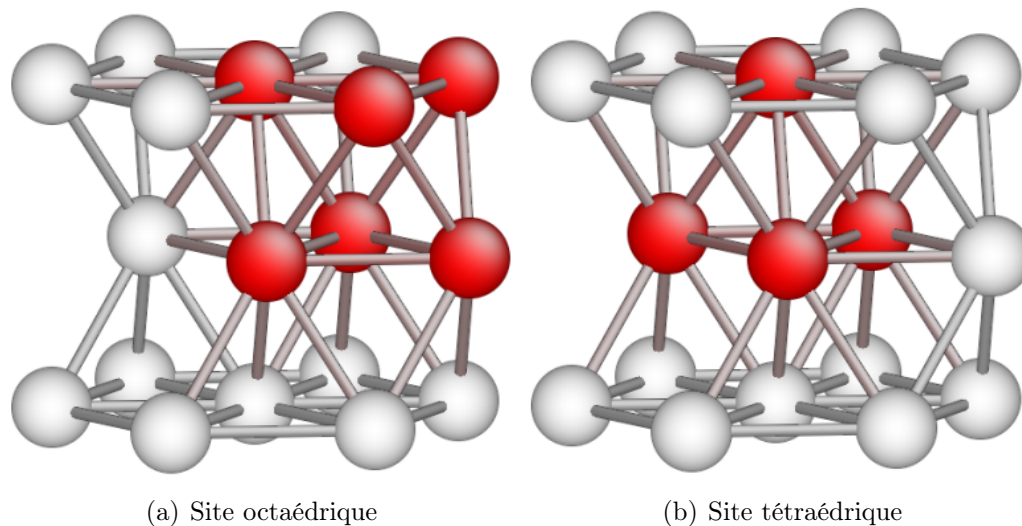


FIGURE 1.8 – Les sites interstitiels octaédrique et tétraédrique de la structure HCP

1.3 Influence des éléments d'alliage

Le réseau d'un matériau cristallin est souvent loin d'être parfait et contient des défauts qui peuvent être ponctuels tels les impuretés souvent présentes en solution solide dans le matériau, linéaires tels les dislocations, à 2D tels les joints de grains ou à 3D tels les précipités.

Les impuretés peuvent être naturellement présentes dans les cristaux qui sont difficiles à purifier, ou alors introduites d'une manière intentionnelle pour diverses propriétés notamment le durcissement par solution solide. Ceci est notamment le cas dans les alliages commerciaux. Ces solutés peuvent être de type substitutionnel, occupant la place d'un atome du cristal principal, ou de type interstitiel, occupant les sites interstitiels du réseau.

Les impuretés interstitielles occupent souvent les sites octaédriques dans un cristal HCP (voir Fig. 1.8 a), ayant un volume suffisamment grand pour accueillir un soluté, notamment l'oxygène, le carbone, l'azote et le soufre. Les sites tétraédriques (voir Fig. 1.8 b) présentent par contre un volume interstitiel plus petit et abritent souvent les petits atomes, notamment l'hydrogène.

La présence de ces impuretés entraîne un effet durcissant dans le matériau grâce à une interaction avec les dislocations [26, 28]. Une des premières études du durcissement par ajout des éléments d'alliage a été établie par Cottrell afin d'expliquer le durcissement dans le fer par l'ajout du carbone [55]. Ce dernier a remarqué que les atomes interstitiels de carbone ségrègent autour des dislocations et tendent à les immobiliser. Ceci nécessite donc une force plus importante pour libérer la dislocation et la faire glisser. La théorie de Cottrell dans le fer a été ensuite étendue par Cocharadt dans les métaux bcc et une estimation de l'énergie d'interaction entre un soluté et une dislocation vis ou coin a été donnée [56].

L'interaction de la dislocation avec les solutés peut être :

- **De nature élastique** : due à un effet de taille (misfit), un effet de module

ou de tétragonalisation.

L'effet de taille provient de la différence entre le paramètre de maille du soluté et celui de la matrice. Lorsqu'un soluté est placé dans le cristal un champ de pression est créé autour de lui [57]. Ce champ élastique interagit avec le champ de pression des dislocations coins et le champ de dilatation dû aux effets de cœur non linéaires des dislocations vis, générant ainsi une énergie d'interaction [58]. L'effet de module est dû à la différence de module élastique entre soluté et matrice [59].

Grâce aux travaux de Fleisher [60], une corrélation a pu être établie entre la force d'obstacle calculée élastiquement et le taux de durcissement des métaux. La caractérisation d'une telle interaction fait appel à la théorie élastique. Ceci est valable pour les interactions à longue distance, loin du cœur de la dislocation. Pour les interactions se produisant dans le cœur de la dislocation, cette théorie n'est plus valable.

- **De nature chimique** : due à des effets de structure électronique, ce qui entraîne souvent une modification de la structure de cœur de la dislocation. Ce type d'interaction a été mis en évidence expérimentalement [61]. Ces interactions ne peuvent pas être traitées par la théorie élastique et nécessitent une approche prenant en compte la structure électronique des matériaux, notamment les calculs *ab initio*. Plusieurs modèles ont été proposés récemment combinant les calculs *ab initio* et la théorie élastique afin d'expliquer le durcissement dans les alliages d'aluminium-magnésium [62].

Ces différentes interactions entraînent donc différents mécanismes de durcissement selon le domaine de température d'application et le type du soluté. Pour les faibles températures les impuretés sont immobiles. Le durcissement se produit lorsque les dislocations en mouvement viennent rencontrer les obstacles. Dans la littérature, il existe différentes théories statistiques permettant de calculer la Contrainte résolue critique CRSS (Critical Resolved Shear Stress) correspondante. Cette contrainte peut être aussi déduite à partir des mesures expérimentales par une extrapolation à température nulle. Le principe de ces modèles de champ moyen est globalement le même. Il consiste à définir une configuration critique d'ancrage de la dislocation et lui associer une statistique d'interaction et une distance moyenne caractéristique entre les obstacles. Ces modèles reposent sur l'hypothèse d'une solution solide idéale où les solutés sont répartis de manière complètement aléatoire, et d'une dislocation non dissociée. La contrainte critique est alors déduite de l'équilibre entre la force de Peach-Koehler exercée sur la dislocation sous contrainte et la force d'ancrage le long de la distance caractéristique. On cite comme exemples le modèle de Fleisher-Friedel [60], le modèle de Mott-Nabarro-Labusch [63], le modèle de Friedel-Mott-Suzuki [26] et le modèle de Butt-Feltham [64].

À des températures plus importantes, le durcissement est souvent corrélé au vieillissement dynamique du matériau. Les impuretés ne sont plus immobiles et diffusent dans le cristal. Ces dernières ségrègent autour de la dislocation formant ainsi des zones enrichies en solutés présentant un ordre à courte distance (des atmosphères) [57, 65]. La dislocation en mouvement est donc temporairement arrêtée par les solutés. Dans d'autres cas ces impuretés peuvent aussi ségréger sur la faute

d'empilement créée par la dislocation [24, 66].

2 Plasticité du zirconium et du titane

Nous nous intéressons dans cette section à la plasticité du zirconium et du titane, les deux métaux de transition de structure hexagonale compacte au cœur de cette étude. Nous commençons par présenter ci-dessous une synthèse des différentes données expérimentales dans la littérature sur le glissement des dislocations dans le zirconium et le titane. Nous les analysons ensuite avec les résultats des calculs numériques de structure de cœur et de fautes d'empilement disponibles dans la littérature, effectués dans ces deux métaux de transition. Enfin, nous présentons un bilan des travaux réalisés sur l'influence de l'ajout des éléments d'alliages sur la plasticité des alliages de zirconium et de titane.

2.1 Plans et mécanismes de glissement des dislocations vis

Dans le zirconium et le titane, les observations microscopiques des premiers essais mécaniques montrent trois plans différents de glissement et quatre systèmes principaux de maclage. On observe des traces de glissement dans les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$, les plans pyramidaux de première espèce $\{10\bar{1}1\}$, et plus rarement les plans basaux $\{0001\}$. Quant au maclage on observe deux macles de traction $\{10\bar{1}2\}$ et $\{11\bar{2}1\}$ et deux macles de compression $\{11\bar{2}2\}$ et $\{10\bar{1}1\}$ [2, 11, 67–69].

Les observations microscopiques réalisées dans des monocristaux de zirconium [2] et de titane [11] montrent que la direction principale de glissement est la direction $\vec{a} = [1\bar{2}10]$. À basses températures, on distingue les composantes vis des dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{a} = [1\bar{2}10]$, dites dislocations de type $\langle a \rangle$, par de long segments rectilignes (voir Fig. 1.9) tandis que les composantes mixtes et coins sont observées dans leur état d'équilibre comme lignes courbées. Ceci s'explique par le fait que la friction interne opposant le mouvement des composantes vis est plus importante, ce qui rend ces dislocations beaucoup moins mobiles que les dislocations mixtes et coins [2, 11, 20, 70]. Pour cette raison, la plasticité du zirconium et du titane α à basse température est principalement contrôlée par le mouvement des dislocations vis $\langle a \rangle$.

Le plan principal de glissement est le plan prismatique $\{10\bar{1}0\}$, où les dislocations vis $\langle a \rangle$ glissent plus facilement grâce à une contrainte de cisaillement critique résolue CRSS beaucoup plus faible que dans les plans basaux et les plans pyramidaux [2–4, 70, 72, 73].

Les expériences montrent que la facilité du glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques par rapport aux autres plans de glissement est fortement influencée par la température [4, 14, 20].

De nombreuses études en microscopie électronique sur des monocristaux de Zr et de Ti ont tenté de déterminer le mécanisme contrôlant ce glissement prismatique et d'expliquer cette dépendance en température. Dans le zirconium, Akhtar observe que la CRSS pour le glissement principal prismatique diminue en augmentant la

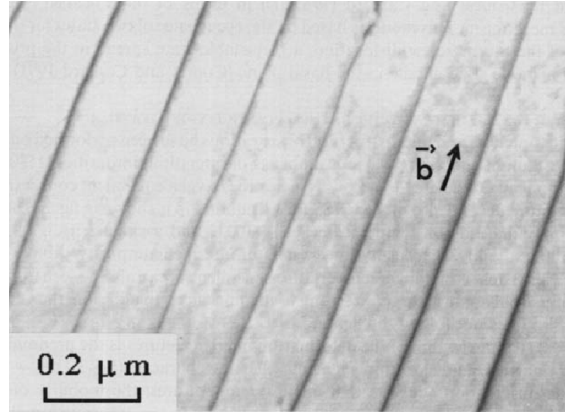


FIGURE 1.9 – Segments rectilignes des dislocations vis glissant dans le plan prismatique dans le titane (Fig. issue de la référence [71]).

température [4]. Pour décrire ce glissement, il propose le mécanisme de germination et de propagation des paires de décrochements le long des barrières de Peierls.

Dans le titane, les études ont montré un comportement semblable. Pour des basses températures $T \leq 300$ K, on observe des dislocations rectilignes glissant dans les plans prismatiques dont la CRSS présente une forte dépendance en température [12, 14, 74], laissant suggérer un mécanisme thermiquement activé [75]. Ensuite, les travaux de Biget et Saada sur des monocristaux de Ti ont montré que le glissement prismatique ne suit pas le mécanisme de germination de paires de décrochements, mais révèle plutôt un courbement de ligne de dislocation [76]. Ce n'est que plus tard que Farenc et al. proposent le mécanisme locking/unlocking pour expliquer le mouvement saccadé de la dislocation vis observé à basse température [13]. Les observations MET in situ montrent que le glissement se produit par des sauts sur des distances variables, longues à basse température suivant le mécanisme Locking/Unlocking, et courtes à haute température suivant le mécanisme classique de Peierls de germination et propagation de paires de décrochements [77].

En plus du glissement prismatique, on observe aussi dans le zirconium comme dans le titane d'une manière fréquente du glissement dévié de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans les plans pyramidaux de première espèce π_1 [3, 12, 14, 75, 78]. Ces déviations sont favorisées par l'activation thermique. Pour des températures comprises entre 300 K et 600 K, on observe que les lignes de dislocations deviennent extrêmement onduleuses [75]. Ce mouvement onduleux est accompagné par l'apparition de dipôles de dislocations coins et parfois des boucles de dislocations. Ces observations ont été attribuées à un double cross-slip ayant lieu entre les plans prismatiques et les plans pyramidaux [12]. Le glissement dévié a été observé dans du zirconium et du titane purs mais aussi alliés et il est difficile de déterminer s'il s'agit d'une propriété intrinsèque du métal pur ou d'un effet des éléments d'alliage.

Pour des niveaux de contrainte et de déformation plus importants, on rapporte aussi l'activation du glissement basal des dislocations vis $\langle a \rangle$ [5, 79–81]. Ce glissement se présente comme le résultat d'un durcissement du glissement prismatique. Ceci entraîne une évolution de la microstructure favorisant le glissement dans les plans

basaux. Le glissement basal est donc important à température ambiante pour des hautes déformations et contraintes.

Les trois modes de glissements présentés, glissement prismatique, pyramidal et basal partagent la même direction $\langle a \rangle$. Bien qu'ils soient faciles, ils ne permettent que la déformation du matériau parallèlement à la direction $\langle a \rangle$. Pour accommoder une déformation hors du plan de base, dans la direction $\langle 0001 \rangle$, d'autres modes de déformation interviennent notamment le maclage et le glissement des dislocations de vecteur de Burgers $\langle c + a \rangle = 1/3[1\bar{2}13]$, pour des températures et des niveaux de déformation plus hauts [5, 69, 78, 82]. Ces deux modes de déformation ont souvent été couplés dans la littérature du fait que le glissement $\langle c + a \rangle$ est important pour évacuer la contrainte générée dans la matrice par le maclage [83]. Dans le zirconium comme dans le titane, le glissement des dislocations $\langle c + a \rangle$ a été mis en évidence dans les plans pyramidaux de première espèce π_1 et de seconde espèce π_2 [69, 83, 84]. Ce mode de glissement est important dans les métaux HCP et plusieurs études approfondies sur le sujet existent dans la littérature [83, 85–87].

Quant au maclage, la plasticité provenant du maclage dans les deux métaux de transition est due principalement aux fines macles $\{11\bar{2}1\}$. Les macles $\{11\bar{2}2\}$ sont observées surtout à basse température tandis que les macles $\{10\bar{1}1\}$ sont favorisées à plus hautes températures [88]. Tout comme le glissement des dislocations $\langle c + a \rangle$, le maclage, bien qu'il participe d'une manière très faible à la déformation plastique dans ces deux matériaux [89], joue un rôle important du fait qu'il permet une déformation hors de la direction $\langle a \rangle$ [90–94]. Il permet en outre une rotation du cristal conduisant à l'activation des systèmes de glissement plus faciles.

Pour expliquer la facilité du glissement prismatique par rapport au glissement basal dans le Zr et le Ti, contrairement à de nombreux métaux HCP, plusieurs descriptions de la structure de cœur de la dislocation ont été proposées. Le choix du plan de glissement ainsi que la structure de cœur de la dislocation est souvent gouverné par la possibilité plus ou moins grande pour une dislocation de s'étaler dans ce plan, et donc par l'existence d'une faute d'empilement stable dans ce plan et par son énergie [54]. Une faute d'empilement stable intrinsèque à la structure HCP, existe dans le plan basal [95]. Un modèle de dissociation de la dislocation $\langle a \rangle$ en partielles de Shockley dans le plan basal a donc été proposé [31]

$$\frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle = \frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle + \frac{1}{3}\langle 0\bar{1}10 \rangle \quad (1.8)$$

Cependant cette dissociation ne permet pas d'expliquer le glissement facile prismatique dans le zirconium et le titane. Dans le plan prismatique, aucune faute d'empilement stable ne peut être déduite par symétrie [31]. Plusieurs schémas de dissociation ont été proposés, notamment celui de Tyson déduit à partir d'un modèle de sphères dures [9] :

$$\frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle = \frac{1}{18}\langle 2\bar{6}4\bar{3} \rangle + \frac{1}{18}\langle 4\bar{6}23 \rangle \quad (1.9)$$

L'énergie de cette faute d'empilement n'a pas été calculée, et sa détermination nécessite des calculs atomistiques. En comparant le ruban de faute prismatique à une

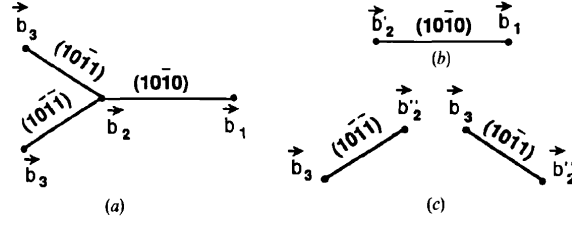


FIGURE 1.10 – Modèle de dissociation de la dislocation vis $\langle a \rangle$ proposé par Naka [14]. (a) configuration sessile, (b) configuration glissile dans le plan prismatique, (c) configurations glissiles dans le plan pyramidal π_1 .

structure cubique centrée, Regnier et Dupouy ont également proposé une dissociation de la dislocation $\langle a \rangle$ dans le plan prismatique suivant l'équation suivante [32] :

$$\frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle = \frac{1}{9}\langle 1\bar{2}10 \rangle + \frac{2}{9}\langle 1\bar{2}10 \rangle \quad (1.10)$$

Cependant, l'existence d'une telle faute stable n'a jamais été démontrée. Un autre modèle de dissociation a été proposé pour prendre en compte l'activation du glissement pyramidal π_1 et le glissement basal [96]. Ce modèle suppose l'existence d'une configuration sessile où la dislocation possède une structure de cœur non planaire dissocié simultanément en trois partielles dans le plan prismatique et basal ou prismatique et pyramidal. Afin d'expliquer le glissement facile prismatique ainsi que le glissement dévié des dislocations vis $\langle a \rangle$ du plan prismatique vers le plan pyramidal π_1 observés dans le titane, Naka suggère également une structure de cœur sessile (voir Fig. 1.10(a)), pouvant se transformer facilement en une configuration glissile soit dans le plan prismatique (voir Fig. 1.10(b)), soit dans les plans pyramidaux π_1 (voir Fig. 1.10(c)) [14]. Le scénario est en accord avec les observations microscopiques [13, 76], cependant le schéma de dissociation n'a jamais été démontré.

Une tentative de détermination de la structure de cœur des dislocations $\langle a \rangle$ prismatiques en microscopie à haute résolution a été possible pour les dislocations de type coin et a montré une structure de cœur plutôt plane [97]. Cependant l'observation des dislocations vis n'a pas été possible du fait de leur faible contraste. De plus, aucune faute d'empilement stable n'a pu être observée expérimentalement dans le plan prismatique, d'où la nécessité d'une vérification de l'existence d'une telle faute ainsi qu'une détermination exacte de la structure de cœur des dislocations vis $\langle a \rangle$ grâce aux calculs atomistiques.

2.2 Fautes d'empilement et structures de cœur de la dislocation

Parmi les premiers calculs atomistiques de la structure de cœur de la dislocation vis $\langle a \rangle$ on cite les travaux de Bacon et Martin [98] dans les métaux HCP. À partir d'un potentiel de type Lennard-Jones ils obtiennent la structure de cœur basale correspondant à la dissociation en partielles de Shockley prédite par les énergies de

faute d'empilement. De plus, une autre structure de cœur non planaire de la dislocation $\langle a \rangle$, où cette dernière s'étend à la fois dans le plan prismatique et le plan basal est obtenue. Cependant, ces résultats n'expliquent pas le glissement facile des dislocations vis dans les plans prismatiques. Les études montrent que ce potentiel ainsi que tous les potentiels du type interaction de paires et du type forces centrales (par exemple le potentiel de Finnis-Sinclair, les potentiels EAM) sous-estiment l'énergie de faute d'empilement basale et sont incapables de prédire une faute prismatique plus stable que la faute basale [99–101]. Ceci est dû au fait que ces potentiels ne prennent pas en compte le caractère non central de l'interaction atomique dans les métaux de transition en général et dans le Ti et le Zr en particulier, émanant de la contribution significative des électrons de la couche d [33].

En utilisant un potentiel issu du modèle de liaisons fortes dans le Ti, Legrand obtient une dislocation vis $\langle a \rangle$ étalée dans le plan prismatique [102]. L'énergie de la faute d'empilement basale obtenue avec ce modèle étant relativement élevée, la dislocation préfère donc s'étaler dans le plan prismatique [54]. Cependant la structure de cœur obtenue est non planaire présentant toujours un petit étalement dans le plan basal. D'autres travaux ont suivi ensuite, utilisant des potentiels issus également d'un modèle de liaisons fortes développé pour le titane [103, 104] et ont conduit à un étalement prismatique de la dislocation vis plus stable que la dissociation en partielles de Shockley dans le plan basal du fait de l'énergie élevée de la faute d'empilement basale stable. L'avantage d'un tel modèle énergétique est qu'il prend en compte le caractère angulaire de la liaison interatomique contrairement aux autres modèles présentés auparavant [40, 107]. Le fait que les interactions atomiques soient non centrales émane de la contribution des électrons de la couche d dans les métaux de transition. Toutefois, la structure de cœur prismatique de la dislocation obtenue présente toujours un caractère non planaire dû à un étalement partiel dans le plan basal, et ne permet donc pas d'expliquer le glissement prismatique supposé facile des dislocations vis $\langle a \rangle$.

Le développement de la méthode de l'atome immergé (Embedded Atom Method) [105] a donné lieu à plusieurs calculs atomistiques récents pour le Zr. Ces travaux ont permis l'obtention d'une structure de cœur prismatique plane de plus basse énergie résultant d'une faute d'empilement prismatique plus stable que la faute intrinsèque basale avec un rapport énergétique acceptable [10, 15, 106]. Le potentiel EAM prédit néanmoins une dissociation basale aussi mais elle est métastable avec une énergie plus haute que la dissociation prismatique. Dans le cas du titane, les calculs effectués en utilisant des potentiels inter-atomiques de type EAM à force centrale et de type EAM modifié conduisent à des résultats différents, où les potentiels employés échouent à prédire une faute d'empilement prismatique de plus basse énergie et à fournir une bonne description des constantes élastiques dans le métal de transition [17, 107].

C'est avec le développement des calculs *ab initio* qu'on a pu accéder à une description précise de la structure de cœur de la dislocation ainsi qu'une étude approfondie des fautes d'empilement stables dans les différents plans cristallographiques de la structure HCP dans le Zr et le Ti. Les calculs *ab initio* révèlent une structure de cœur de plus basse énergie de la dislocation vis $\langle a \rangle$ ayant un étalement

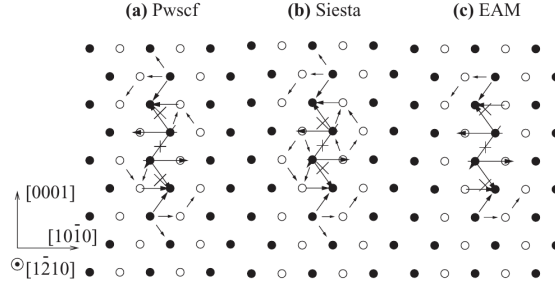


FIGURE 1.11 – Structure de coeur de la dislocation vis $\langle a \rangle$ étalée dans le plan prismatique calculée en ab initio avec (a) PWSCF et (b) Siesta et (c) avec un potentiel empirique EAM [10].

purement prismatique (voir Fig. 1.11) dans le Zr et le Ti [10, 16–18, 107]. Cette structure planaire découle de l’existence d’une faute prismatique stable permettant la dissociation de la dislocation en deux partielles vis de vecteur de Burgers $\vec{a}/2$ chacune [10, 15, 17, 107, 108]. Dans le zirconium comme dans le titane, la faute d’empilement prismatique présente une énergie ($13.1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ pour le zirconium et $15.6 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ pour le titane) voisine de celle de la faute intrinsèque basale ($13.2 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ dans le Zr et $16.1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ pour le Ti) [10, 17, 107]. Cependant, la structure de cœur basale de la dislocation se révèle non stable en ab initio dans les deux métaux de transition, contrairement aux résultats obtenus par les potentiels inter-atomiques [10, 18]. Une telle configuration est donc un artefact des potentiels, résultant des interactions à force centrale. Cette description de la structure de cœur est en accord avec les observations microscopiques dans le zirconium et dans le Ti [20]. La dissociation de la dislocation conduit à une faible friction du réseau permettant d’expliquer le glissement facile de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques. La barrière de Peierls pour le glissement prismatique a été calculée dans le zirconium et vaut en effet $0.4 \text{ meV}/\text{\AA}$ [10].

La structure de coeur de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dépend de la position initiale d’introduction du champ de déplacements atomiques. En effet, les calculs atomistiques ab initio et avec un potentiel empirique pour le titane révèlent une possibilité de l’existence d’une configuration métastable de la dislocation où cette dernière a un cœur non planaire avec un étalement dans plusieurs plans à la fois, en fonction de la position initiale de la dislocation [16–19].

Conclusion

Les calculs atomistiques dans le zirconium et le titane purs sont en accord avec les travaux expérimentaux confirmant un glissement principal facile prismatique grâce à une structure de cœur planaire complètement étalée dans le plan prismatique. Les expériences montrent aussi un glissement dévié possible dans les plans pyramidaux π_1 thermiquement activé ainsi qu'un glissement basal plus difficile. Cependant, les travaux de simulation existants ne permettent pas d'expliquer ces deux glissements. Ceci fera donc l'objet des chapitres 3 et 4. Ces observations expérimentales sont valables pour le zirconium et le titane purs. Néanmoins, l'expérience montre que l'addition des éléments d'alliage dans le matériau modifie le comportement des dislocations.

2.3 Durcissement par ajout des éléments d'alliages

Les expériences montrent que la présence d'impuretés notamment l'oxygène, le soufre, l'azote, l'étain et l'hydrogène dans le zirconium et le titane affecte les modes de déformation du matériau modifiant ainsi ses propriétés mécaniques [1, 6, 8, 46, 70, 109]. Ces impuretés peuvent être de type substitutionnel comme l'étain et le niobium, ou interstitiel comme l'oxygène, l'azote, le soufre et l'hydrogène. L'ajout ou l'élimination de ces éléments est souvent un moyen pour améliorer les propriétés d'un matériau donné. Dans le zirconium par exemple, les concentrations des éléments comme le Hf, Cd, W et Co doivent être contrôlées du fait de leur impact sur les propriétés nucléaires du matériau. Par contre les éléments comme O, Sn, S et Nb sont employés pour améliorer la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques du matériau [1].

L'étain est un élément substitutionnel qui, en plus de son utilité pour limiter l'effet dégradant de l'azote sur la résistance à la corrosion dans les alliages de Zr, présente un effet durcissant [110–112]. Ceci a été mis en évidence dans quelques travaux montrant que l'ajout de l'étain diminue la vitesse du fluage et augmente la limite d'écoulement dans le Zr. Cependant cet effet durcissant est plus marqué à haute température et reste moins fort que le durcissement par l'oxygène.

L'ajout des éléments interstitiels (O, C, N et S) influence fortement le comportement plastique du zirconium et du titane [20, 113, 114]. Dans le titane, le durcissement est souvent attribué à l'ajout combiné du carbone, de l'azote et de l'oxygène [72, 115, 116]. On définit souvent une concentration équivalente ($O + 2N + 0.75C$) pour décrire la variation du durcissement en fonction de la teneur en impuretés. Contrairement à ce qu'on peut déduire de cette relation, certains travaux montrent néanmoins que l'effet durcissant de l'azote dans le titane est plus important que celui de l'oxygène [72]. Cette différence a été remarquée dans le zirconium aussi [72, 116]. L'effet durcissant du carbone a été beaucoup moins étudié dans le zirconium [117]. Quant au soufre, son effet durcissant a été découvert récemment dans le zirconium [118–121] et représente déjà un grand intérêt dans l'industrie nucléaire [122].

Dans les alliages industriels de zirconium, l'ajout de l'azote affecte sévèrement la résistance du matériau à la corrosion, une propriété importante dans l'industrie nucléaire [1]. Sa teneur dans ces alliages doit être donc contrôlée. L'oxygène est ainsi un bon suppléant pour le durcissement du matériau par solution solide.

Les alliages de zirconium et de titane sont capables de dissoudre jusqu'à 30 % *at* d'oxygène en solution interstitielle où les atomes d'oxygène occupent les sites octaédriques [123]. L'ajout d'une grande teneur d'oxygène réduit la ductilité du matériau. Par conséquent, dans les alliages commerciaux de zirconium la teneur en oxygène, souvent, ne dépasse pas les 1500 ppm. L'ajout d'une faible quantité d'oxygène (1%*at*) entraîne un effet durcissant très marqué dans le matériau (50 MPa) [72]. Ce durcissement se produit par une interaction entre les dislocations et les atomes d'oxygène.

Les observations microscopiques des monocristaux de zirconium et de titane contenant différentes teneurs en oxygène (allant jusqu'à 6000 ppm) et à des températures différentes allant jusqu'à 600 K montrent que l'ajout de l'oxygène augmente considérablement la dépendance en température de la limite élastique du matériau

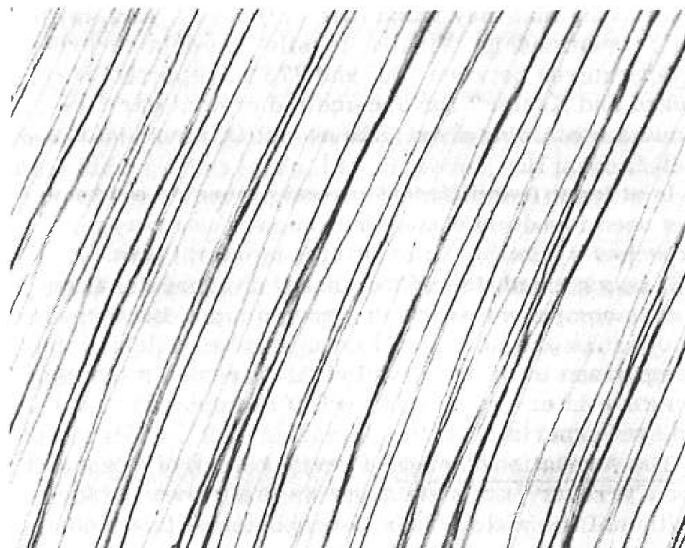


FIGURE 1.12 – Traces onduleuses du glissement prismatique des dislocations vis dans du zirconium contenant 4.2 at % d'oxygène et déformé à 300 K. La figure est issue de la référence [6].

spécialement à basse température [8, 124, 125]. En dessous de 300 K, la déformation plastique est gouvernée par l'interaction entre les dislocations et les atomes interstitiels d'oxygène. Dans le cas du zirconium, le mécanisme suggéré est thermiquement activé où la dislocation en mouvement franchit l'atome d'oxygène. Une énergie d'activation de 1 eV a été estimée [124]. Au-dessus de 600 K, on a remarqué que les atomes d'oxygène deviennent transparents au passage des dislocations [8].

En accord avec ces observations, le même comportement a été aussi noté dans des monocristaux d'alliages commerciaux de zirconium et de titane [72, 125, 126]. Un mécanisme de durcissement a été proposé pour les alliages de zirconium consistant en une augmentation de la barrière de formation des paires de décrochements due à l'ajout de l'oxygène. Les dislocations glissent en franchissant la barrière de Peierls [109, 127, 128]. En accord avec les études des monocristaux de zirconium, une énergie d'activation en dessous de 300 K a été estimée de 1.1 eV [128]. Cette énergie d'activation a été montrée indépendante de la concentration d'oxygène dans le matériau [109].

Des investigations semblables faites sur des polycristaux de Zr et de Ti avec différentes teneurs d'oxygène ainsi que des polycristaux d'alliages commerciaux de zirconium et de titane indiquent également que l'ajout de l'oxygène affecte le mode de déformation [6, 7, 11]. En effet, les observations microscopiques montrent que les traces rectilignes du glissement prismatique se transforment en traces onduleuses (voir Fig. 1.12), indiquant du glissement dévié dans les plans π_1 de plus en plus fréquents lorsque la teneur en oxygène dans le matériau augmente. De plus, on observe aussi l'activation plus fréquente des glissements secondaires pyramidal π_1 (voir Fig. 1.13) et basal, tandis que le durcissement sur le glissement prismatique s'accroît en augmentant la concentration de l'oxygène [13, 46, 70, 109, 129, 130].

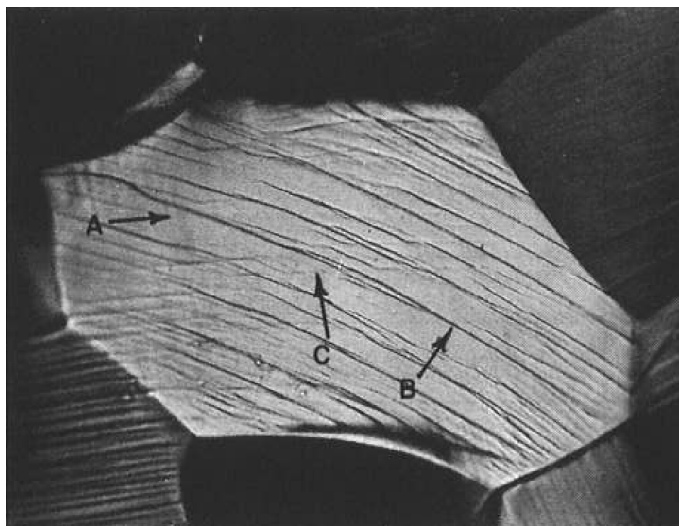


FIGURE 1.13 – Traces de glissement des dislocations vis dans du zirconium contenant 4.2 at % d'oxygène. B indique le glissement dans les plans prismatiques ($10\bar{1}0$), tandis que A et C indiquent le glissement dans les plans pyramidaux ($\bar{1}101$) et ($10\bar{1}1$) respectivement. La figure est issue de la référence [6].

Une première explication analytique a été donnée pour rationaliser ce glissement dévié pyramidal dans le cas du titane, basée sur une interaction répulsive entre la dislocation et l'atome d'oxygène [11]. En effet, le parcours moyen de la dislocation dans un plan pyramidal est plus long que celui dans le plan prismatique et basal en présence de l'oxygène. Ceci résulte du fait que seulement la moitié des sites interstitiels octaédriques sont présents dans le plan pyramidal tandis que dans le plan basal et le plan prismatique tous les sites interstitiels sont présents. Les atomes d'oxygène gênent le passage de la dislocation dans ces deux plans favorisant ainsi le glissement dévié dans les plans π_1 . De plus, lorsque la dislocation passe par un atome d'oxygène, ce dernier se retrouve sur une arête d'un site octaédrique hautement énergétique ce qui défavorise cet événement limitant ainsi la mobilité de la dislocation.

En accord avec ces observations, d'autres travaux faits sur des monocristaux de titane montrent l'existence de dipôles de dislocations coins, indices d'un glissement dévié double dans les plans pyramidaux π_1 [12, 14]. En se basant sur le modèle de Naka pour la dissociation de la dislocation $\langle a \rangle$ dans le Ti décrit dans la section précédente, une deuxième explication consistant en une interaction de nature chimique entre l'atome d'oxygène et la dislocation a été proposée pour des faibles concentrations d'oxygène à basses températures [12–14]. Celle-ci génère ainsi un changement de la structure de cœur. La structure de la faute prismatique dans un cristal HCP a été souvent comparée à une structure BCC [31]. Naka et al. suppose que l'oxygène étant un élément α -stabilisateur, s'oppose à la dissociation prismatique et favorise la dissociation pyramidale. Ceci explique l'observation d'une friction du réseau plus large pour le glissement prismatique à des concentrations en oxygène supérieures à 1500 ppm [71]. Simultanément, la configuration sessile pyramidale devenue plus favorable facilite ainsi le glissement dévié pyramidal.

Pour des teneur en oxygène plus importante et à hautes températures, on constate qu'un ordre local s'établit entre les atomes d'oxygène [128,131]. Dans le cas du zirconium, il a été observé que les atomes d'oxygène peuvent s'associer en paires qui vont interagir avec les dislocations vis et coins entraînant ainsi un durcissement [132]. Dans ce contexte, Elssner et Ruano ont étudié le durcissement par solution solide d'oxygène dans les alliages de zirconium et ils ont distingué deux mécanismes différents. Au-dessous de 300 K, la déformation est contrôlée par l'interaction entre la dislocation et les atomes d'oxygène en solution solide. Au-dessus de 300 K, la limite élastique est déterminée par le franchissement d'amas d'oxygène de diamètre 6 nm séparés par 76 nm dans le plan de glissement [128].

Dans le cas du titane, en utilisant le modèle de Naka pour la dissociation de la dislocation $\langle a \rangle$, Sob a proposé deux modèles de durcissement en fonction de la température. Le premier est décrit par l'interaction de la dislocation avec un seul oxygène en interstitiel favorisé à basse température tandis que le deuxième est décrit par l'interaction de la dislocation avec une rangée d'atomes d'oxygène interstitiels [96].

Le durcissement par solution solide a toujours été lié dans la littérature au vieillissement dynamique [1]. Le vieillissement par écrouissage est souvent associé à la formation d'une structure cellulaire de dislocations. Ceci a été observé dans les alliages de zirconium-oxygène [132]. Le vieillissement se produit par la ségrégation des atomes d'oxygène dans les murs de la structure cellulaire développée dans les matériaux écrouis à des températures entre 520 et 720 K, ce qui limite le mouvement des dislocations. Ainsi la densité des dislocations produites est proportionnelle à la quantité d'oxygène existant dans le matériau [127, 132, 133]. Les études postulent aussi que les dislocations peuvent être saturées en oxygène même à très basse concentration. Une concentration critique d'oxygène a été estimée à 30 ppm [133]. On a observé également que les traces de glissement des dislocations deviennent onduleuses dans les domaines vieillis par écrouissage indiquant du glissement dévié. Aucune étude n'a cependant évoqué l'existence de l'effet de Portevin-Le Chatelier dans les alliages de zirconium, ce qui laisse penser que l'interaction entre la dislocation et les impuretés d'oxygène est faible [127].

Dans les alliages de titane-oxygène, un durcissement très important noté dans des monocristaux à hautes teneurs en oxygène (6960 ppm) a été attribué aussi au vieillissement dynamique, dû à la ségrégation des solutés d'oxygène et du carbone dans les dislocations [71].

Comme la déformation plastique dans les matériaux cristallins est principalement produite soit par le glissement des dislocations soit par le maclage, l'influence de l'oxygène en soluté sur l'activité du maclage a été étudiée aussi dans la littérature. Les observations montrent que dans le zirconium comme dans le titane, l'oxygène a un effet inhibiteur sur l'activation des macles [130,134]. Cet effet inhibiteur est moins marqué pour certains systèmes de maclage, notamment pour les macles $\{11\bar{2}1\}$, que pour d'autres [135,136]. Cependant cette influence n'est pas très significative pour expliquer le durcissement dans les deux alliages [137].

Conclusion

En se basant sur les observations ci-dessus, on peut conclure que le durcissement s'explique dans tous les cas par une interaction entre la dislocation et l'atome d'oxygène qui est a priori de nature chimique affectant la structure de cœur et non pas de nature élastique [72, 75]. Une meilleure caractérisation de cette interaction fait donc appel à des calculs atomistiques prenant en compte ces effets électroniques.

L'effet des impuretés sur le mouvement des dislocations a déjà été étudié en simulation atomique. On cite notamment les travaux de Domain et al. pour déterminer l'effet de l'hydrogène sur le glissement des dislocations dans le Zr [15, 138].

Quant à l'oxygène, des calculs atomistiques étudiant l'effet durcissant de l'oxygène dans les alliages de zirconium et de titane n'ont jamais été faits pour l'instant. Ceci fera l'objet des chapitres 5 et 6.

DANS ce travail, nous avons fait appel à deux modèles énergétiques pour modéliser à l'échelle atomique la plasticité des métaux hexagonaux. Nous présentons dans ce chapitre ces deux modèles énergétiques ainsi que les différents outils de modélisation mis en œuvre pour effectuer ce travail.

1 Simulations atomiques

La modélisation d'un défaut à l'échelle atomique se base principalement sur des simulations atomiques de systèmes contenant N atomes de positions X_n chacune connues. La modélisation des interactions atomiques peut se faire suivant deux approches différentes : soit une approche classique, reposant sur un potentiel empirique, en partant d'un modèle simple d'interactions inter-atomiques, soit une approche quantique *ab initio*, en partant de la description de la structure électronique de l'élément étudié. La minimisation de l'énergie potentielle du système par rapport aux positions atomiques permet alors d'obtenir la structure d'équilibre ainsi que l'énergie du défaut étudié.

1.1 Calculs *ab initio*

Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique du système étudié et son énergie totale en tenant compte uniquement de la nature des atomes et sans aucun paramètre ajustable, d'où le nom *ab initio*. Le principe des calculs repose sur la résolution simplifiée de l'équation de Schrödinger (éq. 2.1) :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

avec ψ la fonction d'onde du système et H l'Hamiltonien du système.

Ceci étant un problème à N corps qui ne peut pas être résolu, il est donc nécessaire d'appliquer quelques approximations. La première est celle de Born-Oppenheimer permettant de réduire le nombre de variables en séparant les variables qui évoluent

rapidement (les électrons) des variables qui varient très lentement (les noyaux). L'Hamiltonien total est donc décomposé en deux Hamiltoniens effectifs pour les ions et les électrons respectivement. L'introduction de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité par Hohenberg et Kohn [139] ramène ensuite la résolution du problème à N électrons à la résolution d'un problème à une seule variable, qui est la densité d'état électronique. Grâce aux travaux de Kohn et Sham [140], le problème est donc reformulé de manière à traiter les électrons indépendamment les uns des autres, en supposant que chaque électron est placé dans un potentiel effectif qui dépend uniquement de la densité électronique. Le problème étant simplifié, il est donc possible de le résoudre numériquement.

Les méthodes *ab initio* permettent de traiter typiquement une centaine d'atomes, et dépassent rarement un millier d'atomes. Bien qu'ils soient précis, il s'agit de calculs lourds nécessitant en général un grand nombre de processeurs, et coûteux en temps de calcul. De plus ce modèle énergétique fait appel à plusieurs approximations dont le choix doit être validé en fonction du problème traité.

1.2 Calculs en potentiel empirique

Comme les calculs *ab initio* sont relativement coûteux et limités en nombre d'atomes, les potentiels empiriques représentent des modèles moins sophistiqués permettant le traitement d'un nombre d'atomes plus grand. Un potentiel empirique inter-atomique est un modèle énergétique simple décrivant les interactions inter-atomiques, obtenu par l'ajustement d'un certain nombre de paramètres sur des grandeurs connues, notamment le paramètre de maille et les constantes élastiques. Il existe différents types de modèles pour modéliser les interactions atomiques dont on cite par exemple le modèle de la force centrale [100, 141], le modèle de la liaison forte [142, 143] ou encore le Modèle de l'Atome Entouré EAM [105], qui sera utilisé dans ce travail. Bien que les potentiels empiriques permettent des calculs rapides et pour un nombre d'atomes beaucoup plus considérable, la précision des résultats dépend fortement du modèle choisi pour décrire les interactions inter-atomiques et de l'ajustement du potentiel.

1.3 Types de simulations

1.3.1 Statique moléculaire

Dans ce type de simulations les calculs se font à 0 K. Aucune énergie thermique n'est apportée au système. La minimisation de l'énergie potentielle par rapport à la position des atomes permet de trouver la structure atomique de l'état d'équilibre du système, minimisant l'énergie. L'algorithme de minimisation le plus courant est le gradient conjugué [37] car il est rapide et efficace. Mais, cet algorithme permet de trouver seulement le minimum local le plus proche de l'état initial et il ne conduit pas nécessairement au minimum absolu correspondant à l'état fondamental.

Cette méthode peut être utilisée avec un potentiel empirique comme en *ab initio*.

1.3.2 Calcul de barrière

Ces calculs se font en général en utilisant la méthode de statique moléculaire. Il s'agit de déterminer la barrière d'énergie à franchir pour qu'un système passe d'un puits d'énergie potentielle correspondant à une configuration stable, à un autre puits voisin. Par exemple, cette méthode permet de calculer la barrière de Peierls, celle qu'une dislocation doit franchir pour glisser le long d'un plan atomique. On peut ensuite déduire de cette barrière la contrainte de Peierls, contrainte à appliquer pour annuler la barrière et permettre ainsi à la dislocation de glisser sans activation thermique. Plusieurs méthodes sont possibles dont deux qui sont les plus courantes : la méthode de relaxation sous contrainte (drag method) et la méthode NEB (Nudged Elastic Band) [144]. Les deux méthodes nécessitent un état d'équilibre initial et final bien définis.

La méthode Drag

C'est la méthode la plus simple et intuitive. Elle consiste à fixer une direction correspondant à un degré de liberté qui définit la coordonnée de réaction, et minimiser l'énergie du système dans l'hyper-plan qui lui est orthogonal [37]. On définit la coordonnée de réaction ($0 \leq \zeta \leq 1$) comme une interpolation linéaire des positions atomiques entre l'état initial et l'état final donnée par :

$$\zeta(\vec{X}) = \frac{(\vec{X} - \vec{X}_i) \cdot (\vec{X}_F - \vec{X}_i)}{\|\vec{X}_F - \vec{X}_i\|^2} \quad (2.2)$$

où $\vec{X}$ est un vecteur de dimension $3N$ définissant les positions atomiques si N désigne le nombre d'atomes dans le système. Cette méthode part d'un état initial et final en équilibre et construit un chemin initial par interpolation linéaire entre ces deux états. Le choix de la coordonnée de réaction doit être judicieux et peut décider de la validité du calcul. Un mauvais choix de la coordonnée de réaction peut mener à des résultats aberrants, notamment des discontinuités le long du chemin final obtenu. La méthode n'est alors pas applicable dans tous les cas.

La méthode NEB

Cette méthode est plus lourde mais elle permet généralement d'éviter le problème de discontinuité évoqué pour la méthode Drag. Elle consiste à créer une série d'images entre un état initial et un état final, connectées entre elles par des ressorts dans l'espace des configurations [144]. La première et la dernière image correspondant à l'état initial et final en équilibre sont fixées, tandis qu'un algorithme de minimisation est utilisé pour ajuster le reste des images intermédiaires. Cette méthode assure la continuité de la barrière, contrairement à la méthode Drag, par la projection des forces des ressorts reliant les images sur la direction du chemin. Connaissant approximativement la tangente au chemin trouvé pour chaque image, elle ne considère que la composante parallèle des forces des ressorts et la composante perpendiculaire des forces issue du modèle énergétique.

La méthode NEB donne non seulement la valeur exacte de la barrière, mais permet aussi de tracer le profil complet de l'énergie le long du chemin révélant ainsi tous les points col et les minimums qui existent. Cependant, comme toute méthode simple de minimisation, cette méthode donne le minimum local le plus proche du chemin initial choisi et ne garantit pas qu'il s'agit du chemin de plus basse énergie.

1.4 Techniques de calculs utilisées

En se basant sur une étude bibliographique, nous avons choisi de mener notre étude avec deux modèles énergétiques différents que nous comparerons par la suite : les simulations *ab initio* et avec un potentiel empirique.

1.4.1 Les calculs *Ab initio*

Nous utilisons pour les calculs *ab initio* le code PWSCF (Plane-Wave Self Consistent Field) qui fait partie de la suite QUANTUM ESPRESSO [145]. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité où les électrons de valence sont décrits par une base d'ondes planes. Notre choix du code PWSCF est basé sur la comparaison établie par Clouet [10] entre ce code et le code SIESTA où les électrons de valence sont décrits par une base localisée simple correspondant à une combinaison linéaire d'orbitales pseudo-atomiques. Ces travaux montrent que PWSCF permet une meilleure précision et présente une meilleure parallélisation.

Nos calculs ont été faits dans l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). Nous avons préféré l'utilisation de la GGA plutôt que la LDA (Approximation de la Densité Locale) du fait que cette approximation aboutit à un meilleur accord avec l'expérience pour la prédiction des constantes élastiques et des paramètres de maille [146].

Nous utilisons l'approximation du pseudo-potentiel pour les électrons de cœur tandis que les électrons de valence sont décrits à l'aide d'une base d'ondes planes en utilisant une énergie de coupure de 28 Ry dans le cas du zirconium et de 48 Ry dans le cas du titane. Les pseudo-potentiels utilisés pour modéliser l'oxygène, le zirconium et le titane sont de type ultra-doux de Vanderbilt avec les électrons de la couche 3s et 3p dans le cas du titane et 4s et 4p dans le cas du zirconium, traités comme semi-cœur. Ces pseudo-potentiels ont donné un bon accord avec l'expérience pour l'étude des dislocations dans le zirconium [10] et pour l'étude de la diffusion de l'oxygène dans le titane [147].

Pour la densité d'états électroniques, nous utilisons une fonction d'élargissement de type Methfessel-Paxton avec un élargissement de 0.3 eV. Tous les calculs sont faits avec un maillage de points k de $14 \times 14 \times 8$ pour la cellule primitive et avec une densité de points k équivalente pour les boîtes de simulation de taille plus grande. Les atomes sont relaxés jusqu'à ce que toutes les composantes des forces atomiques soient inférieures à 10 meV/Å voire 2 meV/Å pour les calculs nécessitant une convergence stricte. L'influence de ce critère de convergence sera discutée plus tard pour certains calculs. Ces différents paramètres de calculs ont été optimisés pour l'étude de la dislocation vis dans le zirconium dans de précédents travaux [10].

1.4.2 Les calculs en potentiel empirique

Pour les calculs effectués en potentiel empirique dans le zirconium, nous utilisons le potentiel de Mendeleev # 3 [148]. Ce potentiel est dérivé de la méthode EAM (pour Embedded Atom Method) développée par Daw et Baskes [105]. Il s'agit d'un potentiel dit à plusieurs corps où les forces d'interaction entre deux atomes dépendent de la distance entre ces deux atomes mais aussi de l'environnement local au travers d'une fonction d'immersion non-linéaire. Les paramètres de ce potentiel ont été ajustés pour reproduire entre autres les valeurs ab initio des énergies de fautes d'empilement prismatique et basale dans le zirconium calculées par Domain et al. [149].

Les calculs ont été faits avec un critère d'arrêt sur les forces de 0.1 meV/Å. On utilise un algorithme de minimisation du type "gradient conjugué" pour tous les calculs sauf les calculs de barrières réalisés avec la méthode NEB où cette dernière fait appel à un algorithme de minimisation du type "trempe".

TABLE 2.1 – Propriétés d'un cristal parfait de zirconium calculées par différents modèles énergétiques de simulations atomiques et comparées aux résultats expérimentaux : paramètre de maille a , rapport c/a de la maille hexagonale, constantes élastiques relaxées C_{ij} [150] et contribution élastique interne aux constantes élastiques δC_{12} [10].

	Zr			Ti	
	Expt.	EAM	PWSCF	Expt.	PWSCF
a (Å)	3.232	3.234	3.230	2.951	2.936
c/a	1.603	1.598	1.601	1.585	1.583
C_{11} (GPa)	155.	142.	140.	176.1	168.7
C_{33} (GPa)	172.	168.	168.	190.5	191.9
C_{12} (GPa)	67.	75.	70.	86.9	89.3
C_{13} (GPa)	65.	76.	65.	68.3	77.3
C_{44} (GPa)	36.	44.	26.	50.8	42.5
C_{66} (GPa)	44.	33.5	35.	44.6	44.6
δC_{12} (GPa)		5.33	11.5		

Avant de commencer, ces deux méthodes ont été testées pour calculer les constantes élastiques et les paramètres de maille du zirconium dont les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

2 Calculs de faute d'empilement généralisée

Le but des calculs de faute d'empilement généralisée dans un plan cristallographique quelconque est d'abord d'étudier la possibilité de dissocier une dislocation dans ce plan, grâce à l'existence d'une faute d'empilement stable dans ce même plan. De plus, la détermination de l'énergie de faute permet une description approchée

du cœur de la dislocation ainsi que de la contrainte de Peierls pour le glissement dans le plan étudié grâce au modèle de Peierls-Nabarro [151]. Ainsi, les γ -surfaces peuvent permettre une comparaison des différents systèmes de glissement potentiels ainsi qu'une prédiction du système le plus facile à activer.

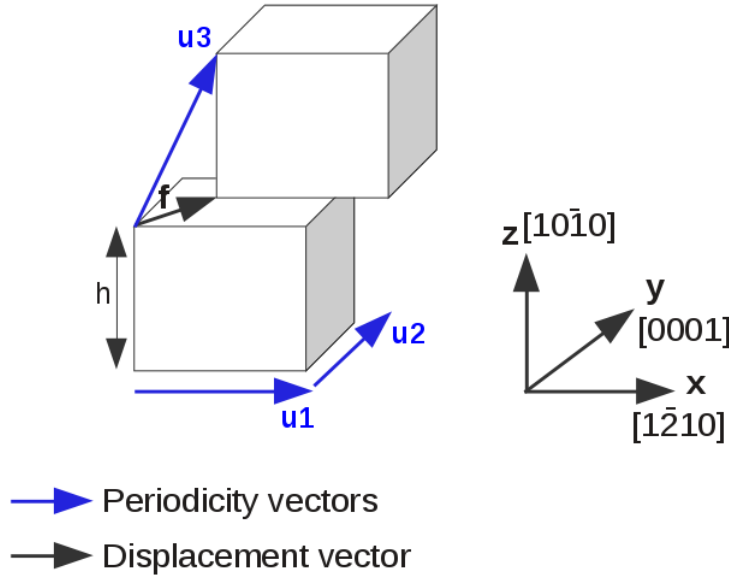


FIGURE 2.1 – Modèle de construction des boîtes de simulation pour les calculs de faute d'empilement généralisée. Les vecteurs de périodicité minimale $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ définissent la surface de la faute. Le vecteur $\vec{u}_3$ définit la périodicité des boîtes de simulation hors du plan de la faute. La hauteur h est la distance qui sépare deux plans de faute. Le repère (x,y,z) correspond au repère utilisé pour la faute prismatique.

Cette méthode a été développée initialement pour l'étude des fautes d'empilement stables dans les BCC [152]. La notion d'une surface γ repose sur la construction du profil de l'énergie d'une faute d'empilement généralisée dans un plan donné. La construction de cette surface se fait comme décrit sur la figure 2.1. En partant d'un cristal parfait, on définit un plan de coupe, et on fait glisser suivant ce plan les deux blocs l'un par rapport à l'autre suivant un vecteur de translation $\vec{f}$ [31]. Ce vecteur $\vec{f}$, appelé vecteur faute, sera une fraction d'un vecteur du réseau. Afin de maintenir le cristal dans la structure de la faute, la relaxation des atomes n'est permise que selon la direction perpendiculaire au plan de la faute. En répétant la même procédure pour différents vecteurs faute $\vec{f}$ on arrive à tracer une surface qui représente l'énergie de faute d'empilement par unité de surface pour un plan de coupe donné. Cette surface est appelée surface γ . Afin de pouvoir appliquer les conditions aux limites périodiques en n'introduisant qu'une seule faute dans la cellule, le vecteur de périodicité hors du plan de la faute sera modifié de la même quantité que le vecteur faute appliqué (voir Fig. 2.1). Ceci permet de ne pas introduire des surfaces libres dans la boîte de simulation. Les conditions aux limites périodiques entraînent une succession d'images périodiques de plans de fautes séparés par une distance h

les uns des autres, où h correspond à la hauteur de la cellule. Cette hauteur doit être optimisée afin d'éviter les interactions éventuelles entre la faute et ses images périodiques sans conduire à un système contenant un très grand nombre d'atomes.

Afin de mieux comprendre l'usage et l'utilité de cette technique, deux exemples seront décrits ci-dessous où le plan prismatique et le plan basal seront étudiés dans le zirconium pur. Ces deux plans correspondent aux plans principaux de glissement observés dans les métaux HCP [20, 31].

2.1 Faute d'empilement généralisée dans le plan prismatique

La γ -surface prismatique a été déjà calculée dans la littérature en *ab initio* et avec des potentiels empiriques [10, 15, 106, 108]. La figure 2.2 présente une comparaison entre la γ -surface calculée en *ab initio* et celle calculée avec le potentiel empirique de Mendelev que nous utiliserons par la suite. La méthode et les paramètres de calculs sont fournis dans les travaux de Clouet [10].

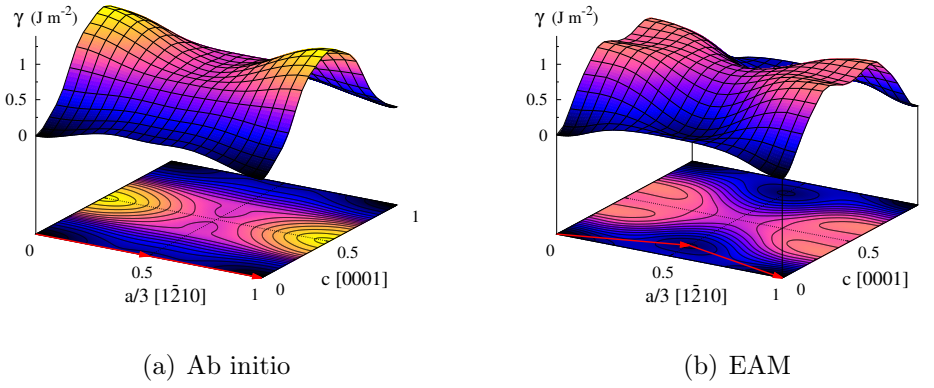


FIGURE 2.2 – Faute d'empilement généralisée dans le plan prismatique ($10\bar{1}0$) calculée (a) en *ab initio* et (b) en potentiel empirique EAM [10]. Les flèches indiquent le vecteur de Burgers des dislocations partielles correspondant à une dissociation dans le plan prismatique. Les lignes de niveau dans la projection sont séparées de 75 mJ.m^{-2} .

La γ -surface calculée en *ab initio* (Fig. 2.2(a)) montre un minimum local d'énergie correspondant au vecteur faute $\vec{f} = a/6[1\bar{2}10]$. Il s'agit d'une faute d'empilement stable [10], dont l'énergie a été déjà calculée dans la littérature [15, 153] (voir Tab. 2.2). Les travaux de Domain et al. [15] prédisent une énergie de faute plus faible que les travaux de Clouet [10] et de Udagawa et al. [153]; ce qui s'explique par un effet de taille de la boîte de simulation [153]. Cette faute stable indique la possibilité de dissociation de la dislocation de vecteur de Burgers $a/3[1\bar{2}10]$ en deux partielles de vecteur de Burgers $a/6[1\bar{2}10]$ chacune. Cette dissociation a été en effet démontrée stable pour la dislocation vis $\langle a \rangle$ en simulations atomiques dans des travaux précédents [10, 15], expliquant ainsi le glissement principal facile prismatique des dislocations vis observé dans le zirconium [20].

TABLE 2.2 – Énergies de fautes d'empilement prismatique et basale calculées en ab initio.

	EAM [10]	PWSCF [10]	VASP [153]	VASP [15]
γ_P (mJ m ⁻²)	135.	211.	197.	145.
γ_b (mJ m ⁻²)	198.	213.	227.	200.

La γ -surface calculée avec le potentiel EAM présente quelques différences. Cette dernière prédit une faute d'empilement stable légèrement décalée de la position de la faute obtenue en ab initio, dont le vecteur faute est $a/6[1\bar{2}10] + \alpha c[0001]$ avec $\alpha = 0.14$. Un tel minimum conduit à une dissociation de la dislocation $\langle a \rangle$ en partielles présentant une composante orthogonale au vecteur de Burgers de la dislocation parfaite. Ceci est un artefact de tous les potentiels à force centrale [31, 106], du fait que ces potentiels ne prennent pas en compte le caractère angulaire de l'interaction inter-atomique dans le Zr. De plus, le potentiel de Mendelev sous-estime l'énergie de cette faute d'empilement prismatique stable, donnant une valeur $E = 135$ mJ m⁻² plus basse que celle obtenue en ab initio $E = 211$ mJ m⁻². Ceci est dû au fait que le potentiel a été ajusté sur les résultats ab initio de Domain et al. qui sous-estiment eux aussi l'énergie de faute prismatique [15].

2.2 Faute d'empilement généralisée dans le plan basal

En se basant sur les mêmes travaux [10], nous comparons maintenant la faute d'empilement généralisée dans le plan basal calculée en ab initio et celle calculée avec le potentiel empirique de Mendelev présentées sur la figure 2.3.

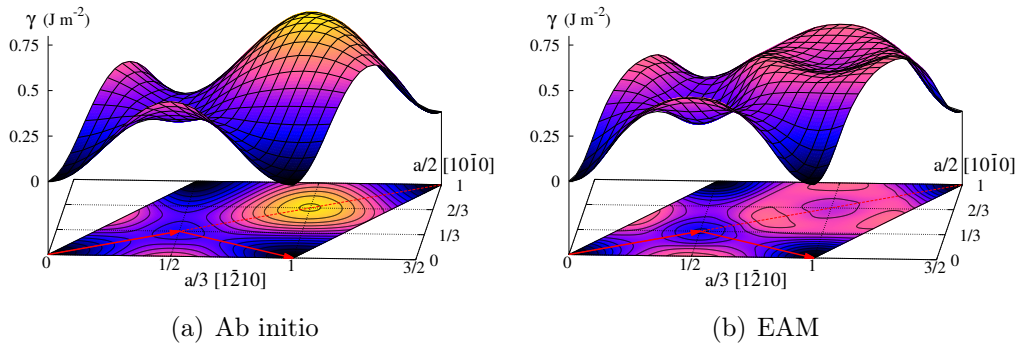


FIGURE 2.3 – Faute d'empilement généralisée dans le plan basal (0001) calculée (a) en ab initio et (b) en potentiel empirique EAM [10]. Les flèches indiquent le vecteur de Burgers de dislocations partielles correspondant à une dissociation dans le plan basal et la ligne discontinue indique la direction $[1\bar{1}00]$. Les lignes de niveau dans la projection sont séparées de 50 mJ.m⁻².

Les γ -surfaces montrent l'existence d'un minimum local d'énergie correspondant

à un vecteur faute $1/3[1\bar{1}00]$. Ce minimum d'énergie est plus profond dans le cas des résultats EAM [10]. Cette faute stable correspond à la faute intrinsèque I_2 du plan basal prédite par symétrie dans les matériaux HCP [31]. L'existence d'une telle faute traduit la possibilité de dissociation de la dislocation en partielles de Shokley dans le plan basal. Cette dissociation a été obtenue pour la dislocation vis $\langle a \rangle$ avec les calculs en potentiels empiriques [10, 15, 106]. Cependant les résultats *ab initio* montrent qu'il s'agit d'un artefact du potentiel et que cette configuration basale de la dislocation vis $\langle a \rangle$ n'est pas stable. De plus, le potentiel de Mendelev prédit aussi un deuxième minimum d'énergie sur la direction $[1\bar{1}00]$ qui correspond à un maximum d'énergie dans le cas des résultats *ab initio*.

À travers ces deux exemples nous avons mis en évidence l'utilité des calculs de surfaces γ pour l'étude de la structure de cœur des dislocations. Ces calculs ont permis d'expliquer la facilité du glissement prismatique des dislocations vis dans le zirconium par l'existence d'une faute d'empilement stable dans le plan prismatique entraînant la dissociation de la dislocation en deux partielles de structure de cœur plane prismatique. Les γ -surfaces ont confirmé aussi l'existence de la faute basale intrinsèque aux métaux HCP dans le zirconium, mais avec une énergie de faute plus haute que celle de la faute prismatique (voir Tab. 2.2). De plus, ces deux exemples ont permis de montrer les capacités et les limites du potentiel empirique EAM de Mendelev. Ce dernier prédit la stabilité de la faute prismatique par rapport à la faute basale, par contre il manque de précision quant à la position et la valeur des extrema prédits. Par conséquent, les résultats de ce potentiel seront considérés avec précaution dans les travaux qui suivent.

Bien que les calculs de faute d'empilement généralisée soient un moyen éclaircisseur sur la facilité du glissement dans les plans étudiés, une modélisation atomique de la structure de cœur de la dislocation est nécessaire, du fait que les γ surfaces ne permettent pas de tout expliquer.

3 Modélisation des dislocations

Le glissement d'une dislocation est intimement lié à sa structure de cœur. Bien que la théorie de l'élasticité permette d'étudier les propriétés des dislocations [28], notamment les interactions à longues distances, cette dernière est inapplicable pour l'étude de la région du cœur là où les déformations sont plus importantes. Les méthodes de simulation atomique représentent donc un outil complémentaire permettant une modélisation là où la théorie de l'élasticité ne s'applique pas.

Modéliser les dislocations, qu'elles soient de type vis ou coin, en utilisant les techniques de simulations atomiques, nécessite certains soins particuliers, notamment pour le choix des conditions aux limites, à cause de deux caractéristiques principales de la dislocation. La première est que l'insertion d'une dislocation dans une cellule de simulation introduit une discontinuité dans le cristal correspondant à son vecteur de Burgers. Cette discontinuité pose des problèmes de raccordement pour appliquer les conditions aux limites périodiques, comme le montre par exemple la figure 2.4(a) représentant une dislocation coin. On voit que le demi plan supplémentaire empêche

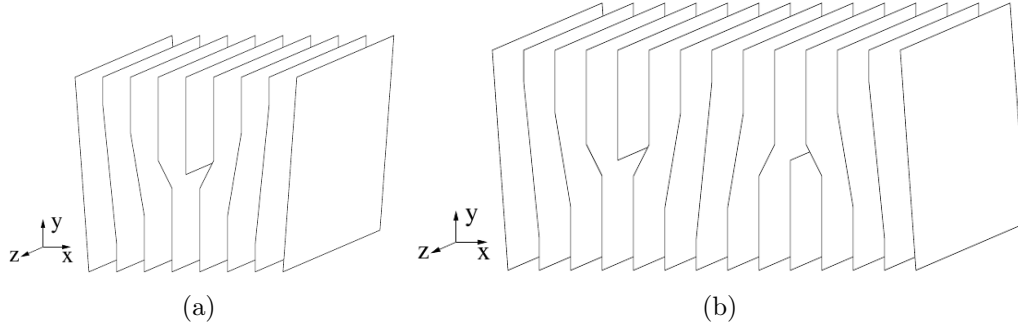


FIGURE 2.4 – Représentation schématique (a) d'une dislocation coin isolée et (b) d'un dipole de dislocations coins.

de raccorder périodiquement la boîte de simulation dans la direction $\vec{y}$ sans créer d'autres défauts. La deuxième propriété est que la dislocation génère une déformation élastique à longue distance s'atténuant suivant une fonction qui varie en $1/r$. Ce champ élastique contribue à l'énergie totale du système et ne peut être négligé dans les simulations atomiques, notamment en *ab initio* où les boîtes de simulation sont petites.

Différentes méthodes ont été développées pour résoudre ce problème lié au choix des conditions aux limites optimales pour modéliser des dislocations [154, 155]. Une manière simple pour résoudre ce problème est d'introduire des surfaces dans la boîte de simulation. Pour simuler une dislocation rectiligne isolée une boîte cylindrique infinie est utilisée dont on maintient les atomes de bord fixés et on ne relaxe que la zone centrale contenant la dislocation. Cette méthode néglige cependant les effets de la structure de cœur de la dislocation sur le champ élastique en fixant les atomes de bord. Une deuxième méthode a été donc développée [155] utilisant des bords flexibles où les atomes de bord seront gérés par la fonction de Green élastique [156]. Cette méthode a permis d'étudier les cœurs de dislocations et de calculer correctement la contrainte de Peierls avec un nombre limité d'atomes compatibles avec les simulations *ab initio* [157, 158].

Bien qu'elle soit efficace et prenne en compte correctement la réponse du continuum élastique, cette méthode présente cependant plusieurs inconvénients liés surtout à la présence d'une surface dans la cellule. L'interaction des atomes de surfaces avec le vide perturbe la structure électronique en particulier dans le cas des calculs *ab initio*. De plus, l'énergie du système obtenue avec cette méthode contient deux contributions, celle du défaut et celle de la surface qu'il est impossible de séparer à cause de la non localité de l'énergie [18].

Pour remédier à ces effets de surface, on utilise souvent les conditions aux limites périodiques dans les trois directions du cristal.

3.1 Conditions aux limites périodiques

Pour pouvoir complètement s'affranchir des effets de surface, nous utiliserons des conditions aux limites tri-périodiques. Dans ce cas, il est impossible d'introduire une

seule dislocation dans la boîte de simulation pour les raisons expliquées ci-dessus. La solution est donc d'introduire un dipôle de dislocations de signes opposés ce qui conduit à un vecteur de Burgers total nul dans la cellule permettant ainsi le raccordement périodique de la boîte de simulation dans les trois directions (voir Fig. 2.4(b)). Il existe différents arrangements possibles de dislocations. La figure 2.5 montre par exemple deux variétés d'un arrangement quadripolaire de dipôles de dislocations [10]. Dans ce type d'arrangement le vecteur reliant les deux dislocations du dipôle est $\vec{D} = 1/2(\vec{U}_1 + \vec{U}_2)$, où les vecteurs $\vec{U}_i$ sont les vecteurs de périodicité utilisés pour l'arrangement des dislocations. L'avantage de cet arrangement est qu'il confère une symétrie centrale au réseau de dislocations formé. Grâce aux propriétés de symétrie du champ élastique de Volterra, cet arrangement garantit donc la minimisation des contraintes créées par les images périodiques des dislocations au centre de chaque dislocation. Dans le premier exemple (Arrangement O Fig. 2.5 (a)), les dislocations de vecteurs de Burgers opposés peuvent se trouver dans le même plan prismatique ou basal (plans horizontaux et verticaux de la cellule). Dans le deuxième exemple d'arrangement qui sera utilisé dans le cadre de notre travail (Arrangement S Fig. 2.5 (b)) seules les dislocations de même vecteur de Burgers peuvent se trouver dans le même plan prismatique ou basal.

L'introduction d'un dipôle de dislocations dans la boîte de simulation génère une discontinuité dans le cristal. Le vecteur $\vec{A}$ définit la surface de coupe du dipôle de dislocations, lieu de la discontinuité. La présence de cette discontinuité peut représenter un problème notamment lors des calculs des barrières. Lorsque les positions des dislocations ne sont pas les mêmes dans l'état initial et final, il est important de construire l'état final de manière à maintenir la discontinuité dans la même position que l'état initial afin d'éviter toute incohérence dans les positions atomiques entre les deux états.

L'avantage d'un arrangement quadripolaire est que les champs élastiques de Volterra créés par les images périodiques des dislocations s'annihilent au centre de chaque dislocation grâce à la symétrie centrale du réseau de dislocations.

La configuration initiale des dislocations est construite en appliquant aux atomes les déplacements correspondant au champ élastique prédit par la théorie élastique anisotrope [159–161]. L'introduction d'un dipôle de dislocations dans la boîte de simulation produit une déformation plastique [37]

$$\epsilon_{ij}^0 = -\frac{b_i A_j + b_j A_i}{2V} \quad (2.3)$$

où le vecteur $\vec{A}$ définit la surface de coupe générée par le dipôle et V est le volume de la boîte de simulation. L'application d'une déformation homogène ϵ_{ij} à la boîte de simulation entraîne une contribution à l'énergie élastique de :

$$\Delta E = \frac{1}{2} V C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} - b_i A_j \epsilon_{ij} \quad (2.4)$$

La contrainte homogène présente dans la boîte de simulation est donc donnée par l'expression :

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \frac{\delta E}{\delta \epsilon_{ij}} = C_{ijkl} (\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^0) \quad (2.5)$$

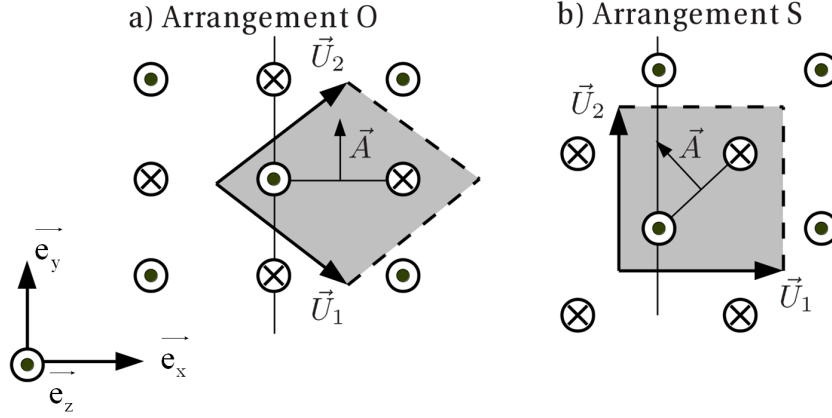


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des deux arrangements quadripolaires possibles des dipôles de dislocations dans les conditions aux limites périodiques [10]. $\vec{A}$ est le vecteur surface définissant la coupe du dipôle.

Afin de minimiser l'énergie élastique contenue dans la boîte de simulation, les calculs atomistiques sont effectués à contrainte nulle. Une déformation $\varepsilon_{ij} = \epsilon_{kl}^0$ correspondant à la déformation plastique induite par le dipôle de dislocations est donc imposée aux vecteurs de périodicité [161, 162]. Une fois le système construit, tous les atomes seront relaxés pour minimiser l'énergie potentielle.

Outre les positions atomiques, cette méthode nous fournit l'énergie d'excès due à la présence du dipôle de dislocations dans la boîte, sans que cette dernière ne soit masquée par d'autres contributions de surfaces. En effet, l'énergie totale du système s'écrit de la manière suivante :

$$E_{tot} = 2E_{core} + E_{dip} + E_{img} \quad (2.6)$$

où E_{core} et E_{dip} représentent l'énergie de cœur de chaque dislocation et l'énergie élastique d'interaction entre les deux dislocations du dipôle principal respectivement. E_{img} est l'énergie élastique d'interaction entre le dipôle et toutes ses images périodiques. Il est possible en utilisant la théorie élastique d'évaluer les deux termes E_{dip} et E_{img} afin d'extraire l'énergie de cœur de la dislocation et d'isoler ses propriétés intrinsèques [161–163]. Cependant lorsqu'il s'agit d'évaluer la différence d'énergie entre deux configurations d'une même dislocation dont la position reste inchangée, cette opération n'est plus nécessaire si on considère que le champ élastique créé par chaque dislocation est inchangé, ce qui est vrai en ne considérant que la contribution principale correspondant au champ de Volterra et en négligeant le champ élastique à plus courte distance créé en particulier par la dissociation du cœur de la dislocation.

Il est également possible d'effectuer des calculs sous contrainte en appliquant à partir de l'équation 2.5, une déformation équivalente sur la boîte de simulation en plus de la déformation ϵ_{kl}^0 , notamment pour la détermination de la contrainte de Peierls i.e. la contrainte à partir de laquelle la dislocation glisse sans activation thermique. Il est nécessaire dans ce cas aussi de tenir compte des effets de la deuxième dislocation du dipôle présente dans la boîte de simulation ainsi que les

images périodiques du dipôle [161, 164].

Le développement des outils de travail avec des conditions aux limites périodiques a donné lieu à de nombreuses études de la structure de cœur des dislocations permettant l'accès à l'énergie de cœur et remédiant à l'effet des surfaces libres rencontré dans les autres types de conditions aux limites. Cependant, l'obligation de travailler avec un dipôle de dislocations dans la boîte de simulation nécessite des traitements supplémentaires. Dans le cas des calculs en potentiel empirique, on travaille souvent avec des boîtes de simulation de taille suffisamment grande pour s'affranchir des effets de taille. Dans le cas des calculs *ab initio*, le nombre d'atomes dans la boîte de simulation étant souvent limité, il est inévitable de vérifier que le résultat ne dépend pas trop de la taille du système.

3.2 Méthodes de visualisation de la structure de cœur d'une dislocation

La structure de cœur de la dislocation est déterminée par le déplacement local des atomes au voisinage de la ligne de dislocation.

Pour mieux la visualiser, Vitek a proposé une représentation graphique (Fig. 2.6(a)) consistant à projeter le cristal dans le plan perpendiculaire à la ligne de dislocation [151, 165]. La figure 2.6(a) montre un exemple de carte de Vitek pour une dislocation vis étalée dans un plan prismatique du cristal hexagonal projeté dans la direction vis, celle de la ligne de dislocation. Les ronds correspondent aux rangées d'atomes dans leurs positions dans un cristal parfait et les couleurs noir et blanc désignent l'ordonnée des atomes le long de la direction de projection $z = 0$ et $z = 0.5$ respectivement. Les flèches sont proportionnelles à la différence de déplacement entre les rangées d'atomes dans la direction vis i.e. celle de la ligne de dislocation, et leur sens est lié au signe de cette différence. Un seuil peut être fixé et les flèches dont la longueur est au-dessous du seuil ne seront pas affichées afin de faciliter la lecture de la figure.

Ainsi l'arrangement des flèches dans le cristal décrit la structure de cœur de la dislocation. Dans le cas de la figure 2.6(a), la succession des flèches le long du plan vertical, correspondant dans ce cas à un plan prismatique de la maille hexagonale, signifie l'étalement de la dislocation dans ce même plan. Les cartes de Vitek constituent donc une représentation du champ de déformation créé par la dislocation.

Différentes méthodes ont été développées plus tard afin de permettre une meilleure analyse de la structure de cœur, notamment dans le cas d'une dissociation en plusieurs partielles. Nous avons choisi de présenter ici la méthode des tenseurs de Nye qui sera utilisée plus tard. Cette méthode a été développée par Hartley et al. afin de permettre la caractérisation de la structure de cœur des dislocations [166]. Cette dernière calcule la densité de vecteur de Burgers dans une direction donnée à partir du tenseur local de déformation. Ceci est déduit de la variation de la position des atomes premiers voisins correspondant à chaque atome. La présentation des composantes du tenseur de Nye dans un plan perpendiculaire à la ligne de dislocation révèle tous les détails du cœur de la dislocation. La figure 2.6(b) montre la carte de

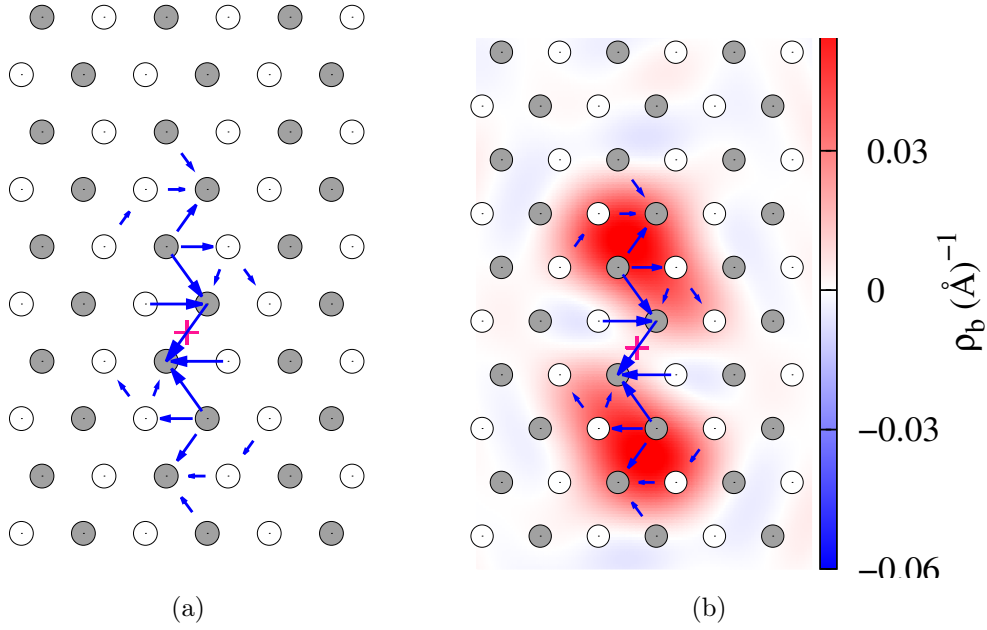


FIGURE 2.6 – Structure de cœur d’une dislocation vis. (a) Carte de Vitek d’une dislocation vis : projection du cristal dans la direction de la ligne de dislocation. Les ronds correspondent aux rangées d’atomes dans leurs positions dans un cristal parfait et les couleurs noir et blanc désignent l’ordonnée des atomes le long de la direction de projection $z = 0$ et $z = 0.5$ respectivement. Les flèches sont proportionnelles à la différence de déplacement entre les rangées d’atomes et leur sens est lié au signe de cette différence. Les flèches dont la largeur est inférieure à $0.1b$ ne sont pas représentées sur la figure. (b) La carte de Vitek est superposée à la distribution de densité de vecteur de Burgers schématisée par le dégradé de couleur rouge et bleu.

Vitek présentée sur la figure 2.6(a) et décrite précédemment, superposée à la densité de vecteur de Burgers le long de la direction de projection, la direction de la ligne de dislocation. Le dégradé de couleur montre deux pics dans le plan prismatique (le plan vertical de l'étalement de la dislocation), indiquant la dissociation de la dislocation en deux partielles dans ce même plan. Cette méthode est efficace et ne nécessite pas une pré-connaissance du vecteur de Burgers de la dislocation à visualiser. Par contre l'utilisation de la méthode fait appel à une valeur seuil de l'écart angulaire entre la liaison atomique dans le cristal parfait et celle dans le cristal déformé, qui doit être ajustée en fonction du matériau étudié.

CHAPITRE 3

GLISSEMENT PYRAMIDAL DES DISLOCATION VIS DANS LE ZIRCONIUM PUR

NOTRE étude bibliographique a montré que le mode de glissement principal dans le zirconium pur est le glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques $(10\bar{1}0)$ [2]. La facilité de ce mode de glissement a été expliquée par la dissociation de la dislocation en deux partielles dans le plan prismatique grâce à une faute d'empilement stable dans ce même plan [10, 15, 153]. Les observations microscopiques dans le Zr pur montrent en plus du glissement principal prismatique, du glissement secondaire plus ou moins fréquent des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan pyramidal de première espèce π_1 [2, 3], apparaissant souvent comme un glissement dévié du glissement principal prismatique. Le but de ce chapitre est de mettre en évidence l'origine de ce glissement secondaire des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan pyramidal π_1 et de déterminer le mécanisme qui le contrôle.

Comme cela a été expliqué dans le chapitre 1, la facilité du glissement de la dislocation est intimement liée aux énergies de fautes d'empilement dans le plan de glissement [54] car, l'existence d'une faute d'empilement stable dans le plan de glissement peut induire une dissociation de la dislocation dans le même plan. Ceci conduit à une structure de cœur planaire qui permet à la dislocation de glisser facilement dans son plan de dissociation, comme par exemple le cas du glissement prismatique des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium. Une des premières étapes pour étudier le glissement d'une dislocation dans un plan donné est donc la détermination de l'énergie de faute d'empilement dans ce plan. Dans le chapitre précédent, nous avons discuté les résultats de quelques travaux précédents, ayant étudié la faute d'empilement généralisée dans le plan prismatique ainsi que le plan basal en simulations atomiques. Dans ce chapitre nous étudions la faute d'empilement généralisée dans le plan pyramidal. Notre étude aura donc la démarche suivante :

- Déterminer le profil de l'énergie de faute d'empilement généralisée dans le plan pyramidal de première espèce π_1 .
- Évaluer l'énergie d'activation du glissement pyramidal pour une dislocation vis dans son état fondamental, c'est-à-dire dissociée dans un plan prismatique, et déterminer le mécanisme de ce glissement.

1 Faute d'empilement généralisée dans le plan pyramidal

Afin d'élucider l'origine du glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan pyramidal π_1 , nous commençons d'abord par calculer la faute d'empilement généralisée dans ce même plan π_1 . Ceci nous renseignera sur la facilité du glissement de la dislocation dans le plan π_1 ainsi que sur l'existence potentielle d'une faute stable permettant la dissociation de la dislocation dans ce plan. La méthode de calcul est détaillée dans le chapitre précédent.

1.1 Cristallographie du plan π_1

Le plan pyramidal π_1 est un plan qui contient à la fois un vecteur de type $\langle a \rangle$, correspondant dans ce cas à $1/3[1\bar{2}10]$ et un vecteur de type $\langle c + a \rangle$, correspondant dans ce cas à $1/3[2\bar{1}\bar{1}3]$ (voir fig. 3.1 (a)). Ce plan est rugueux. Il existe donc deux façons pour couper un cristal HCP suivant un plan π_1 , comme le montre la figure 3.1 (b) : soit dans la région entre deux plans rugueux espacés conduisant au plan π_{1L} (L pour "Loose", voir ligne bleue foncé Fig. 3.1 (b)), soit à l'intérieur d'un plan rugueux conduisant au plan π_{1D} (D pour "Dense", voir ligne bleue claire Fig. 3.1 (b)). Contrairement aux travaux existant dans la littérature où on ne considère que le plan π_{1L} [17, 108, 167], nous allons considérer ces deux types de plans séparément tout au long de notre étude.

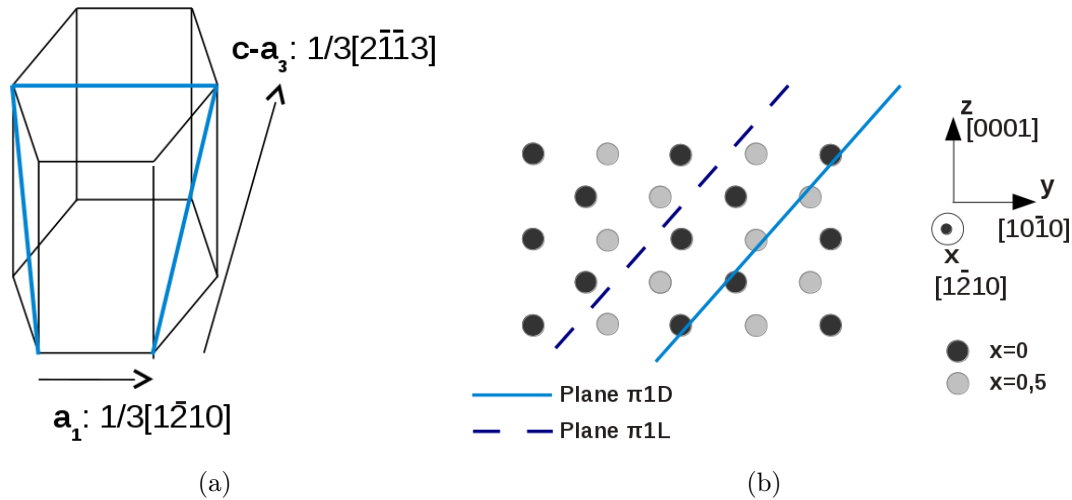


FIGURE 3.1 – (a) Plan pyramidal de première espèce π_1 , (b) Projection de la structure hexagonale compacte dans la direction $[1\bar{2}10]$ montrant les deux plans π_1 possibles : le plan dense π_{1D} et le plan espacé π_{1L} . Les atomes en gris sombre se trouvent à $x=0$ et les atomes en gris clair à $x=0.5$.

Les vecteurs de périodicité définissant le plan de la faute sont $\vec{U}_1 = 1/3[1\bar{2}10]$ et $\vec{U}_2 = 1/2[10\bar{1}2]$. On note que la cellule élémentaire du réseau contient quatre atomes et que la hauteur ζ de cette cellule est donnée par l'expression suivante :

$\zeta = (3a^2/4 + c^2)^{1/2}$. Cette hauteur est égale à 5.878Å en potentiel empirique et à 5.879Å en ab initio. La hauteur de la boîte de simulation est $h = z * \zeta$, avec z le nombre de plans atomiques qui séparent deux plans de faute successifs. Cette valeur z sera optimisée en EAM afin de trouver la valeur minimale nous permettant de réaliser les calculs ab initio en minimisant au maximum les interactions entre la faute et ses images périodiques.

1.2 γ -surface dans le plan π_{1L}

Dans cette section, on s'intéresse au plan pyramidal espacé π_{1L} correspondant au plan de coupe entre deux plans rugueux. Pour étudier la dissociation éventuelle des dislocations dans ce plan, on détermine le profil de l'énergie de faute d'empilement dans le système décrit ci-dessus en fonction du vecteur de faute introduit. Les valeurs d'énergie sont calculées pour des vecteurs fautes appartenant à des grilles 10 par 10 en abinitio et 20 par 20 en potentiel empirique, et sont ensuite interpolées par séries de Fourier.

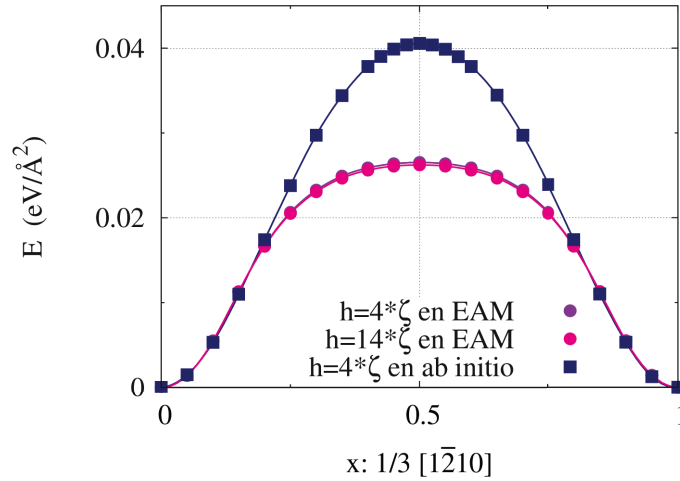


FIGURE 3.2 – Influence de la hauteur h de boîte de simulation sur l'énergie de faute d'empilement dans le plan pyramidal π_{1L} pour un vecteur faute colinéaire au vecteur $1/3[1\bar{2}10]$. Les points correspondent aux résultats des simulations atomiques et les lignes à leur interpolation en série de Fourier.

Avant l'analyse des résultats, il est pertinent de vérifier l'influence de la hauteur h de la boîte de simulation utilisée sur l'énergie de faute d'empilement. On rappelle que cette hauteur représente la distance qui sépare deux plans de faute successifs. Pour ceci, comme les calculs en potentiel empirique sont relativement rapides, on choisit de faire la vérification avec le potentiel EAM. On trace donc l'énergie obtenue pour des hauteurs h différentes, en fonction du vecteur faute introduit le long de la ligne $y = 0$ correspondant à un vecteur faute colinéaire à $1/3[1\bar{2}10]$. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.2.

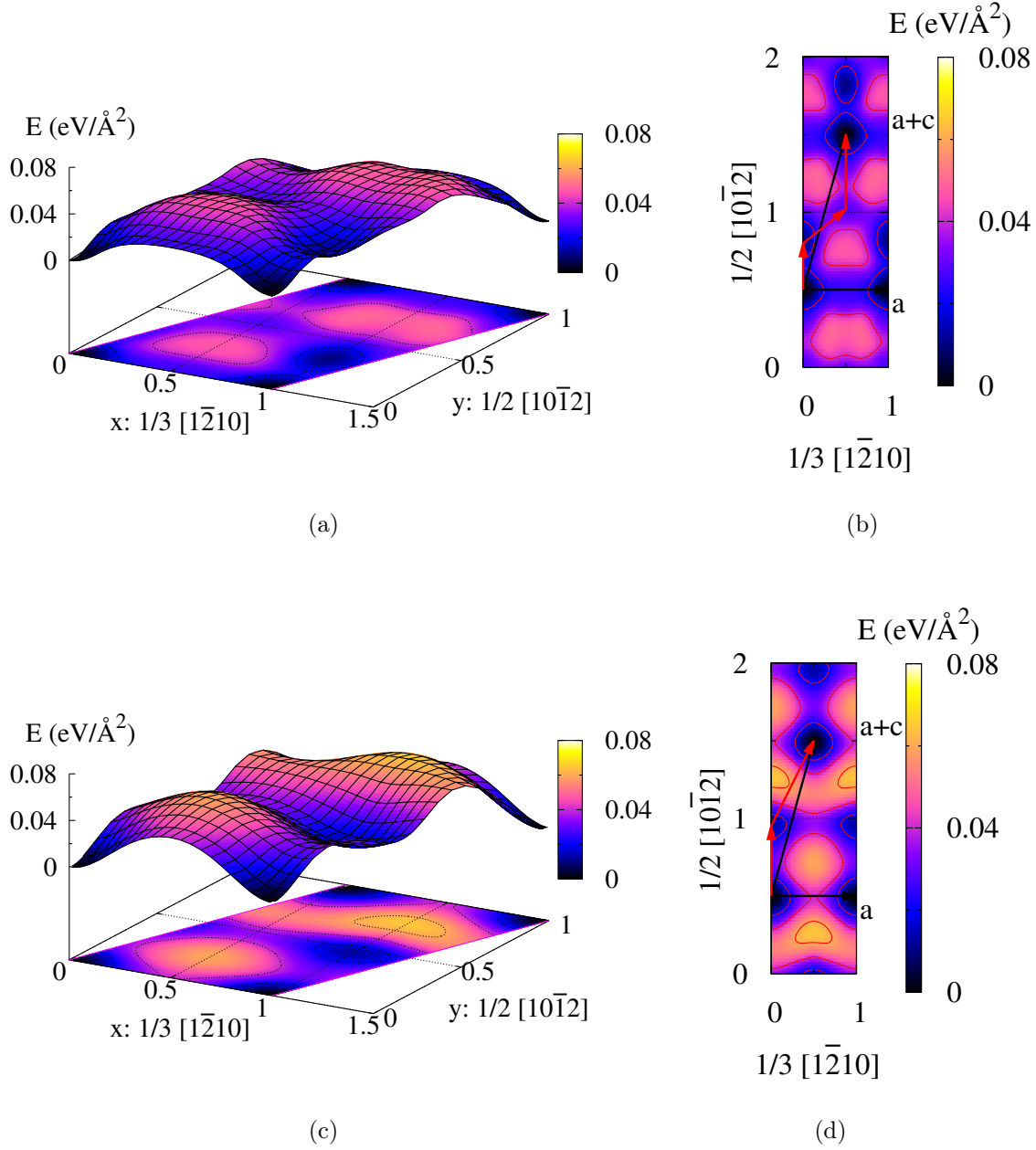


FIGURE 3.3 – γ -surfaces calculées dans le plan π_{1L} en (a) EAM et (c) en ab initio et leurs projections respectives (b) et (d) dans le plan de la faute. Les flèches noires indiquent les directions $\langle a \rangle = 1/3[1\bar{2}10]$ et $\langle c+a \rangle = [2\bar{1}\bar{1}3]$, tandis que les flèches rouges indiquent les minimums d'énergie correspondant à des fautes métastables. Les lignes de niveau énergétique sont tracées tout les $20 \text{ meV}/\text{\AA}^2$.

La différence en énergie entre ces deux boîtes est inférieure à $1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, ce qui est acceptable. Par conséquent, pour les résultats présentés par la suite en ab initio, on garde toujours la hauteur minimale $h = 4 * \zeta$.

Sur la figure 3.2, on note que la valeur de l'énergie de faute obtenue pour $x = 0.5$

(soit un vecteur faute $1/6[1\bar{2}10]$) est presque deux fois plus importante en ab initio que celle obtenue en potentiel empirique : $\gamma = 40 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ en ab initio et $\gamma = 25 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ en EAM.

On considère maintenant les deux surfaces γ complètes obtenues dans ce plan en potentiel empirique et en ab initio (voir figure 3.3 (a) et (c)). Afin de mieux voir les reliefs de la surface et pour mieux examiner les bords de la zone, on trace aussi la projection des deux cartes répétées sur une période selon les deux axes, $\vec{x}$ et $\vec{y}$ (voir fig. 3.3 (b) et (d)). Une première observation nous permet de voir que pour tout vecteur faute et pas seulement la direction $[1\bar{2}10]$, l'énergie de faute d'empilement obtenue en ab initio est plus importante que celle obtenue en EAM.

L'observation de ces deux surfaces révèle la présence d'un unique minimum en ab initio $\gamma=13.6 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ en $\alpha 1/2[10\bar{1}2]$ avec $\alpha = 0.46$ (fig. 3.3), prédit aussi en potentiel empirique $\gamma = 10.5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ en $\alpha = 0.299$. Par contre en potentiel empirique, on obtient un minimum supplémentaire moins marqué $\gamma = 27.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ en $\alpha = 1.519$. Vu la position de ces deux minima (voir flèches rouges fig. 3.3), une dislocation de vecteur de Burgers $\langle c + a \rangle$ peut probablement se dissocier dans ce plan. Ceci est à vérifier. Par contre, pour une dislocation de type $\langle a \rangle$, ces minima sont peu importants.

Théoriquement, en se basant sur les résultats obtenus, une dislocation de type $\langle a \rangle$ ne peut pas se dissocier dans le plan pyramidal π_{1L} car il n'y a pas de faute stable au voisinage de cette direction $\langle a \rangle$. Les mêmes calculs de γ -surfaces ont été effectués également dans le titane dans le cadre du stage de A. prier, et les γ -surfaces obtenues dans le plan π_1 présentent une allure semblable.

Le profil énergétique obtenu en ab initio le long de la direction $1/3[1\bar{2}10]$ est en accord avec celui calculé précédemment par Domain et al. en utilisant le code ab initio VASP [167]. La même allure de la γ -ligne suivant la direction $\langle a \rangle$ a été obtenue également dans le titane [17,108]. On note également que les deux γ -surfaces calculées dans le plan π_{1L} dans le Zr sont semblables à celles obtenues dans le magnésium [168].

1.3 γ -Surface dans le plan π_{1D}

Considérons maintenant le plan π_{1D} . En procédant de la même manière, on vérifie d'abord en EAM l'influence de la hauteur h de la boîte de simulation sur l'énergie de faute d'empilement le long de la ligne $y=0$ (correspondant aux vecteurs faute colinéaires à la direction $1/3[1\bar{2}10]$) (Fig. 3.4). Les courbes obtenues sont presque superposées. L'augmentation du nombre de plans atomiques entre les plans de faute entraîne une diminution de l'énergie de l'ordre du $\text{meV}/\text{\AA}^2$ comme dans le plan π_{1L} . De même que précédemment, comme les calculs ab initio sont lents et couteux on garde la hauteur minimale $h = 4 * \zeta$.

Les calculs ont permis de tracer les γ -surfaces obtenues en potentiel empirique et en ab initio pour le plan π_{1D} ainsi que leurs projections dans le plan de la faute (voir fig. 3.5). Les énergies de faute d'empilement obtenues en ab initio et en EAM sont du même ordre de grandeur (voir Fig. 3.4 et 3.5). En EAM, la figure 3.5 révèle un puits d'énergie anormalement bas en son centre qui est absent dans les calculs ab initio. Ceci est un artefact du potentiel de Mendelev. En effet, le glissement dans ce plan entraîne un rapprochement très fort de certains atomes. Le potentiel utilisé,

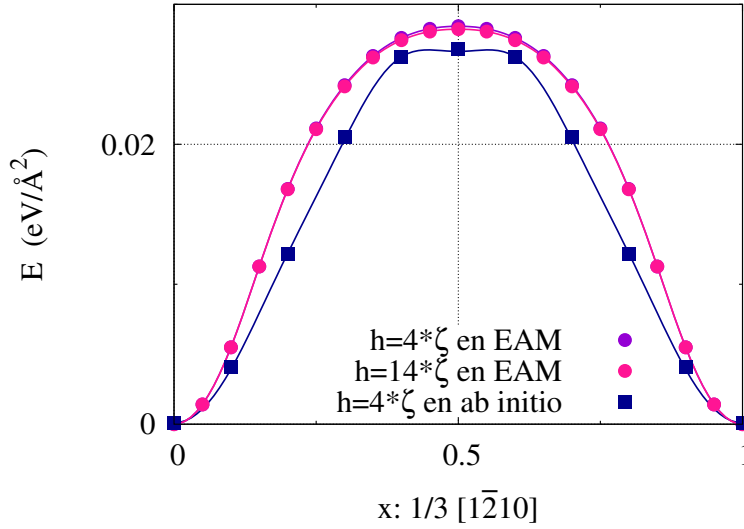


FIGURE 3.4 – Influence de la hauteur h de la boîte de simulation sur l'énergie de faute d'empilement dans le plan pyramidal π_{1D} pour un vecteur faute colinéaire au vecteur $1/3[\bar{1}210]$. Les points correspondent aux simulations atomiques et les lignes à leur interpolation en séries de Fourier.

n'étant pas adapté pour ce type d'interactions à très courtes distances, conduit à un minimum très marqué qui n'a pas de signification physique. C'est pourquoi, aucun minimum d'énergie n'est obtenu avec les calculs ab initio. On note que le profil énergétique illustré dans le cas des résultats EAM est très bruité. Ceci est un artefact de l'interpolation avec les séries de Fourier, provenant du puits énergétique présent sur la γ -surface.

D'un point de vue général, les γ -surfaces (Fig. 3.5 et 3.3) montrent que le cisaillement du plan π_{1L} coûte moins d'énergie, et est donc plus facile que celui dans le plan π_{1D} . Ceci est la conséquence du fait que les atomes sont proches les uns des autres dans le plan dense, et le cisaillement les rapproche encore plus ce qui augmente considérablement l'énergie de faute. Mais ce profil énergétique n'est exploré que lorsqu'on s'intéresse à une faute avec une composante le long de la direction $[10\bar{1}2]$. Si on s'intéresse par contre à la direction $[\bar{1}210]$, qui est la direction importante pour le glissement des dislocations $\langle a \rangle$, les γ -surfaces respectives des deux plans montrent une vallée de basse énergie dans cette direction. Pour comparer les deux plans dans cette direction, on considère les figures 3.2 et 3.4. On remarque que si on considère les calculs obtenus en EAM, cisailier le cristal dans un plan pyramidal suivant la direction $[\bar{1}210]$ est aussi facile dans le plan dense qu'espacé. Par contre, les calculs ab initio prédisent que le cisaillement dans le plan π_{1D} est plus facile. Le cisaillement dans un plan dense π_{1D} apparaît donc aussi facile voire même plus facile que celui dans un plan espacé π_{1L} pour le glissement des dislocations $\langle a \rangle$. Ce constat contraste avec les précédents calculs de γ -surfaces où seul le plan π_{1L} avait été considéré [17, 108, 169].

Pour conclure, les γ -surfaces obtenues dans les deux plans montrent qu'aucun

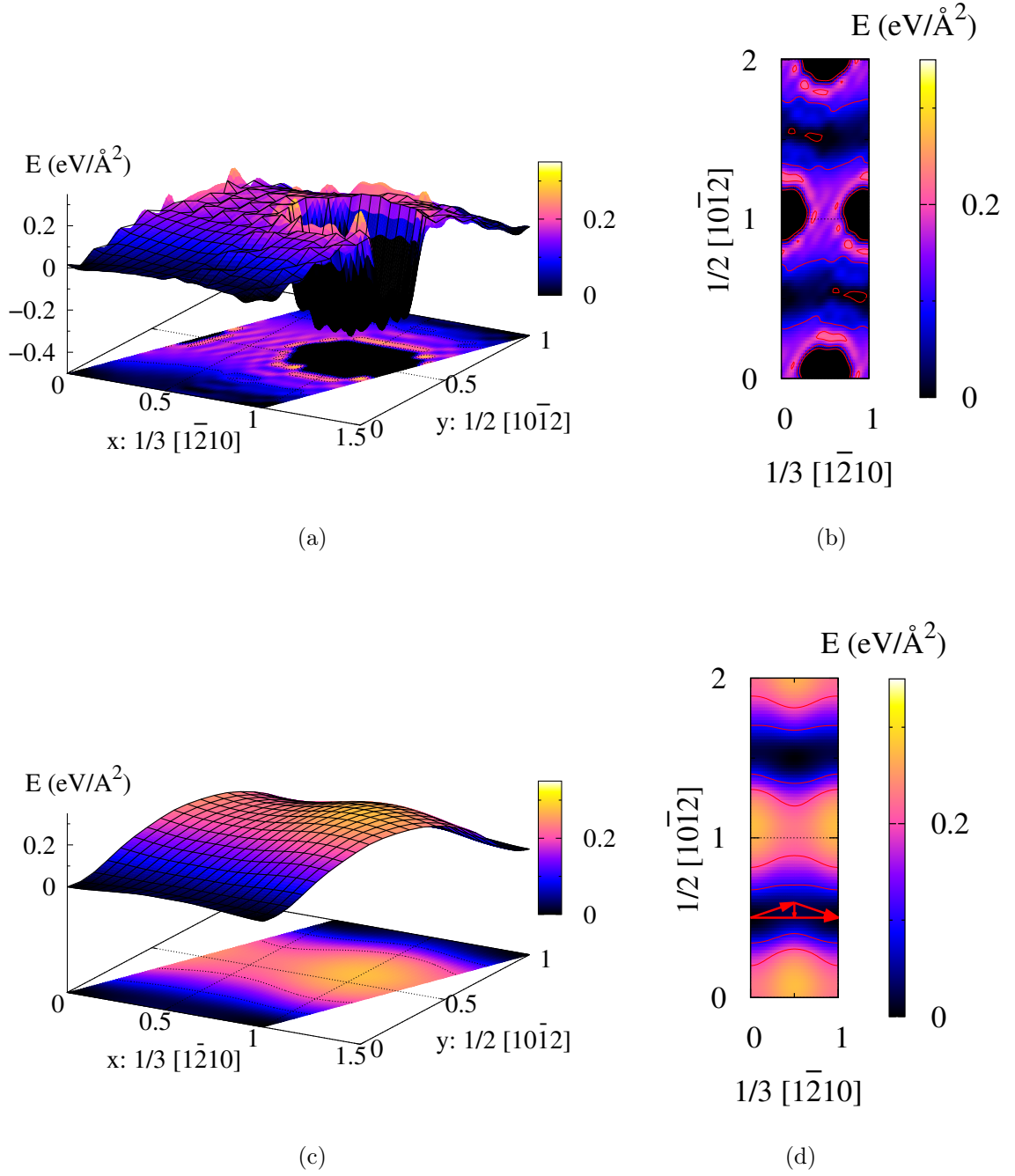


FIGURE 3.5 – γ -surface calculée dans le plan π_{1D} en (a) potentiel empirique et en (c) ab initio. (b) et (d) sont leurs projections respectives dans le plan de faute π_{1D} . Les lignes de niveau énergétique sont tracées tout les $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Les flèches rouges indiquent la position de la faute métastable dans le plan π_{1D} obtenue après relaxation totale des atomes.

minimum d'énergie n'a été obtenu ni sur la direction $[\bar{1}210]$ ni dans son voisinage. Ceci est vrai pour les calculs ab initio et les calculs EAM. On note que ces calculs ont

été réalisés en relaxant les atomes uniquement perpendiculairement au plan de la faute afin de préserver la faute dans le plan cisailé, ce qui correspond à la méthode habituelle de calcul de γ -surface. Cependant, une relaxation totale des atomes dans toutes les directions permet aux atomes un certain "shuffling", et révèle un minimum d'énergie correspondant à une faute d'empilement métastable dans le plan pyramidal π_{1D} . Le vecteur faute correspondant indiqué par une flèche rouge sur la figure 3.5 est donné par l'équation suivante : $\vec{f} = 1/2\vec{a} + \vec{b}_e$ avec $\vec{a} = 1/3[1\bar{2}10]$ et $\vec{b}_e$ est une composante orthogonale à $\vec{a}$ qui sera détaillée dans le paragraphe suivant. Cette faute stable est obtenue en ab initio et avec le potentiel EAM. Il s'agit d'une faute épaisse qui s'étend sur plusieurs plans atomiques ce qui explique le fait qu'une simple relaxation des atomes uniquement perpendiculairement au plan de la faute ne permet pas de la voir. Pour le plan π_{1L} aucun minimum d'énergie n'est obtenu même après une relaxation totale des atomes.

1.4 Faute d'empilement stable dans le plan π_{1D}

Les calculs de faute d'empilement généralisée dans le plan pyramidal π_{1D} révèlent l'existence d'une faute d'empilement stable, correspondant au vecteur faute $\vec{f} = 1/2\vec{a} + \vec{b}_e$ illustré par des flèches rouges sur la figure 3.5. Ce vecteur faute peut donc conduire à une dissociation de la dislocation $\langle a \rangle$ dans le plan π_{1D} en deux partielles présentant une petite composante coin orthogonale à son vecteur de Burgers.

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des énergies de fautes d'empilement stables dans les plans pyramidal π_{1D} , prismatique et basal dans le Zr [10] et le Ti.

Plan	γ	Zr		Ti
		PWSCF meV/Å ²	EAM meV/Å ²	PWSCF
π_{1D}	$1/6[1\bar{2}10] + \beta/2[10\bar{1}2]$	10.2 ($\beta = 0.18$)	15.2 ($\beta = 0.18$)	14.1
Pr.	$1/3[1\bar{1}00] + \varepsilon[0001]$	13.1 ($\varepsilon = 0$)	8.4 ($\varepsilon = 0.14$)	15.9
B.	$1/6[1\bar{2}10]$	13.2	12.3	-

La même faute d'empilement est obtenue également dans le titane. L'énergie de cette faute ainsi que l'énergie des fautes d'empilement stables dans les deux plans prismatique et basal sont résumées sur le tableau 3.1. On voit que l'énergie de la faute stable dans le plan π_{1D} est plus basse que l'énergie de la faute prismatique et de la faute basale en considérant les résultats des calculs ab initio. Les calculs EAM donnent un ordre de stabilité inversé. Ceci s'explique par le fait que le potentiel de Mendelev utilisé sous-estime l'énergie de la faute prismatique (voir section 2.1 page 41), et également surestime l'énergie de la faute pyramidale qui n'avait pas été prise en compte dans son ajustement puisqu'elle n'était pas connue.

On s'intéresse maintenant à la structure atomique de la faute métastable pyramidale, représentée sur la figure 3.6. La carte des déplacements correspondant à la faute montre que dans la direction du cisaillement $[1\bar{2}10]$, les atomes en dessous du

plan du cisaillement S ont leurs couleurs interverties ce qui indique un déplacement de $a/2$ dans cette même direction. Le cisaillement est donc parfaitement localisé dans le plan S . Perpendiculairement à la direction du cisaillement, les flèches bleues montrent un déplacement collectif de tous les atomes en dessous du plan S suivant le vecteur $\vec{b}_e$. Ce même vecteur correspond à la composante orthogonale du vecteur faute $\vec{f}$ introduit précédemment. De plus, les flèches montrent aussi le shuffling des atomes qui s'étend sur plusieurs plans atomiques de part et d'autre du plan de cisaillement S . Geler les relaxations atomiques dans les directions parallèles au plan de la faute empêche ce mouvement collectif des atomes ce qui explique l'absence de faute métastable dans les résultats des calculs habituels de γ -surface, où les positions atomiques ne sont relaxées que perpendiculairement au plan de la faute.

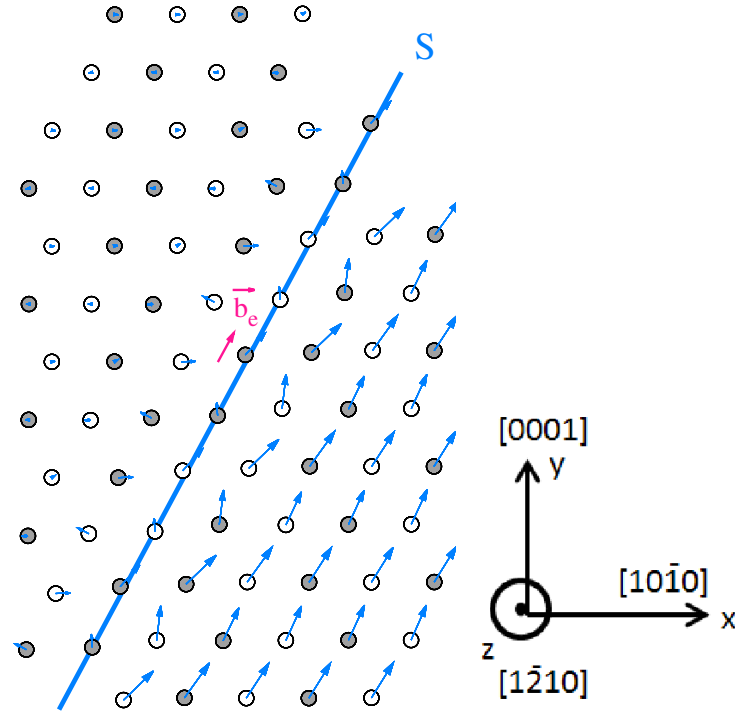


FIGURE 3.6 – Projection de la faute métastable pyramidale dans le plan $(\bar{1}210)$. Les flèches bleues sont proportionnelles aux déplacements des atomes parallèlement au plan $(\bar{1}210)$. Les ronds gris et blancs indiquent la positions des atomes le long de la direction $[\bar{1}210]$. La ligne continue bleue indique le plan initial de cisaillement de la faute S . Le vecteur $\vec{b}_e$ est amplifié 3 fois.

L'analyse de cette structure atomique métastable montre qu'il s'agit d'une nanomacle élémentaire pyramidale $\{10\bar{1}1\}$ d'une épaisseur de deux plans atomiques, limitée par deux plans miroirs M et M' comme le montre la figure 3.7. On voit sur la figure que l'orientation des plans atomiques dans le cristal parent, notamment les plans basaux illustrés par des lignes discontinues noires, subissent une symétrie par rapport aux plans miroirs M et M' et adoptent une orientation différente dans la zone maclée comme le montrent les lignes discontinues roses.

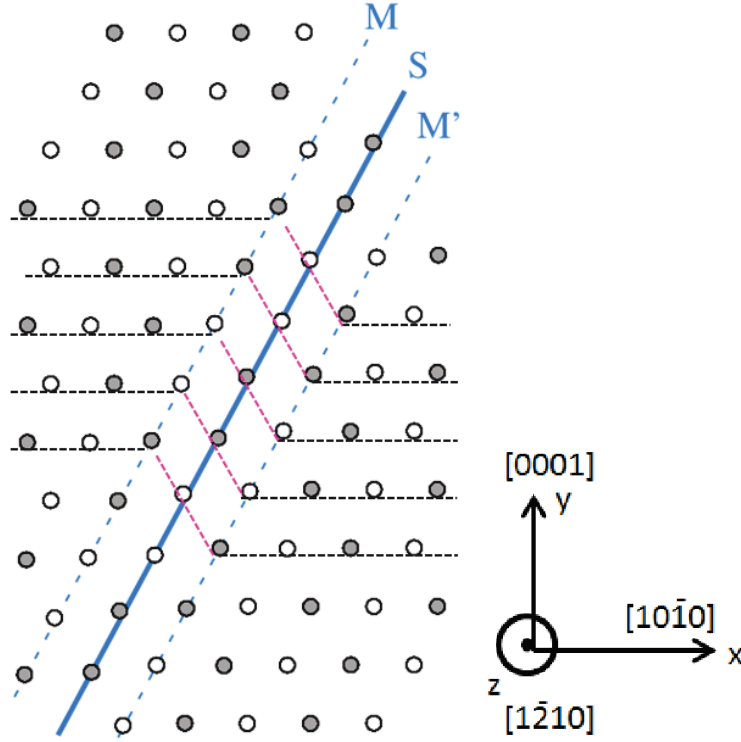


FIGURE 3.7 – Projection de la faute métastable pyramidale dans le plan $(\bar{1}210)$. Les ronds gris et blancs indiquent la position des atomes le long de la direction $[\bar{1}210]$. La ligne continue bleue indique le plan initial S de cisaillement de la faute et les lignes interrompues bleues indiquent les deux plans miroirs M et M' limitant les bords de la macle élémentaire. Les lignes interrompues noires illustrent les plans basaux dans le cristal parent tandis que les lignes interrompues rouges illustrent les mêmes plans basaux dans le cristal maclé.

Pour analyser cette structure nous avons étudié la variation des positions angulaires des atomes premiers voisins pour chaque atome correspondant de la cellule. Dans une structure hexagonale compacte, chaque atome possède 12 atomes premiers voisins formant le motif spécifique à la structure HCP illustré sur la figure 3.8(a) (cristal parent). Dans la structure maclée, la position des premiers voisins subit une opération de symétrie miroir générant ainsi le même motif mais dans une orientation différente de celle du motif du cristal parent (voir motifs macles $(\bar{1}011)$ Fig. 3.8(a)). Pour visualiser le cristal maclé sur la figure 3.8(b), les atomes appartenant à un motif correspondant au cristal parent sont indiqués par des ronds et les atomes appartenant à un motif correspondant à la macle pyramidale sont indiqués par des diamants. On peut voir sur la figure 3.8(b) la zone maclée localisée entre deux plans miroirs ayant une épaisseur de deux plans atomiques. La macle peut se produire par le glissement de deux disconnections d'une hauteur de deux plans atomiques ayant un vecteur de Burgers correspondant au vecteur faute $\vec{f} = \frac{1}{2}\vec{a} + \vec{b}_e$ où la composante coin $\vec{b}_e$ de la disconnection (voir Fig. 3.8(b)) est définie par l'expression

$b_e = a(4\gamma^2 - 9)/2\sqrt{3 + 4\gamma^2}$, (γ représente le rapport c/a) [170, 171].

Ce type de disconnection est connu pour être stable dans les macles pyramidales [170, 171]. Cette macle pyramidale a été obtenue aussi dans le titane [21] et dans le magnésium [172]. Il s'agit a priori d'une faute d'empilement épaisse intrinsèque aux métaux HCP puisque son vecteur faute est déterminé par la géométrie du cristal.

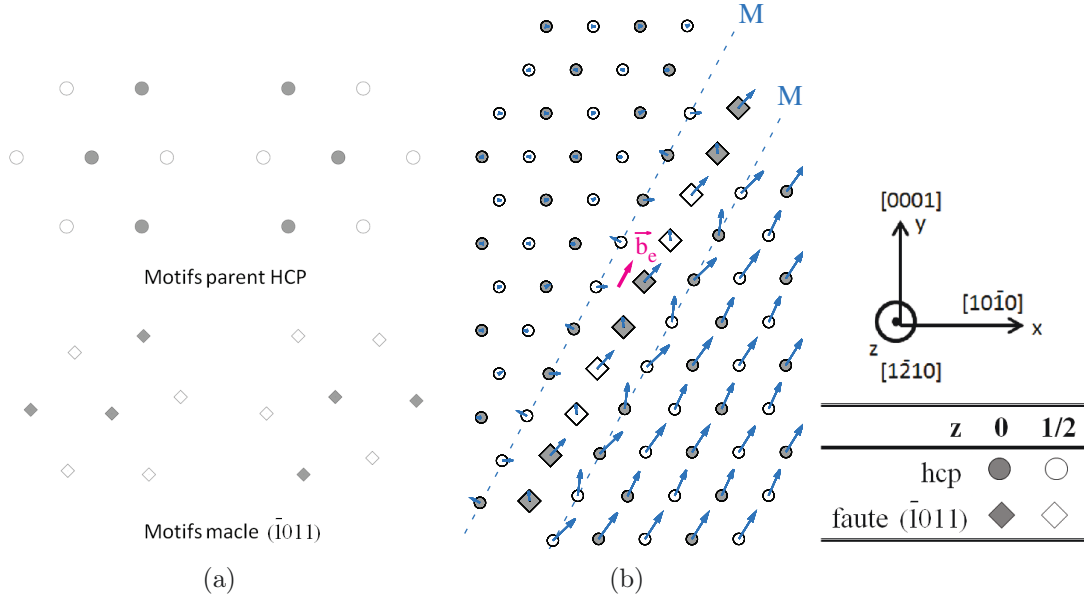


FIGURE 3.8 – (a) Projection dans le plan $(1\bar{2}10)$ des motifs spécifiques à la structure HCP dans un cristal parent et dans une macle $(\bar{1}011)$. (b) Projection de la faute métastable pyramidale dans le plan $(1\bar{2}10)$. Les flèches bleues sont proportionnelles aux déplacements des atomes parallèlement au plan $(1\bar{2}10)$. Les couleurs grises et blanches indiquent la positions des atomes le long de la direction $[1\bar{2}10]$. Les ronds correspondent à des atomes appartenant à un motif du cristal parfait tandis que les diamants correspondent à des atomes appartenant au motif du cristal maclé. Les lignes interrompues bleues indiquent les deux plans miroirs M et M' limitant les bords de la macle élémentaire. $\vec{b}_e$ correspond à la composante coin de la disconnection au bord de la macle.

2 Glissement dévié dans le plan pyramidal

Les calculs ab initio de faute d'empilement généralisée ont montré que le cisaillement du cristal dans la direction $\langle a \rangle$ est plus facile dans un plan π_{1D} que dans un plan π_{1L} . De plus, les calculs révèlent l'existence d'une faute d'empilement stable dans le plan π_{1D} susceptible d'entraîner la dissociation de la dislocation vis $\langle a \rangle$ en deux dislocations partielles dans ce même plan. Nous avons donc conclu qu'il serait pertinent d'inclure les deux types de plan pyramidal π_{1D} et π_{1L} dans notre étude.

Afin de déterminer l'origine du glissement des dislocations $\langle a \rangle$ dans les plans pyramidaux observé expérimentalement, nous étudions dans cette section la pos-

sibilité de faire glisser une dislocation vis $\langle a \rangle$, initialement dans sa configuration stable étalée dans un plan prismatique, dans un plan pyramidal de première espèce en considérant les deux types de plan π_1 décrits ci-dessus. Les paramètres de calculs sont détaillés dans la section 1.4 page 38.

2.1 Cristallographie de la boîte de simulation

Pour étudier le glissement des dislocations, nous avons choisi de travailler avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions du cristal en introduisant un dipôle de dislocations dans la boîte de simulation suivant l'arrangement quadripolaire décrit dans la section 3.1 page 44.

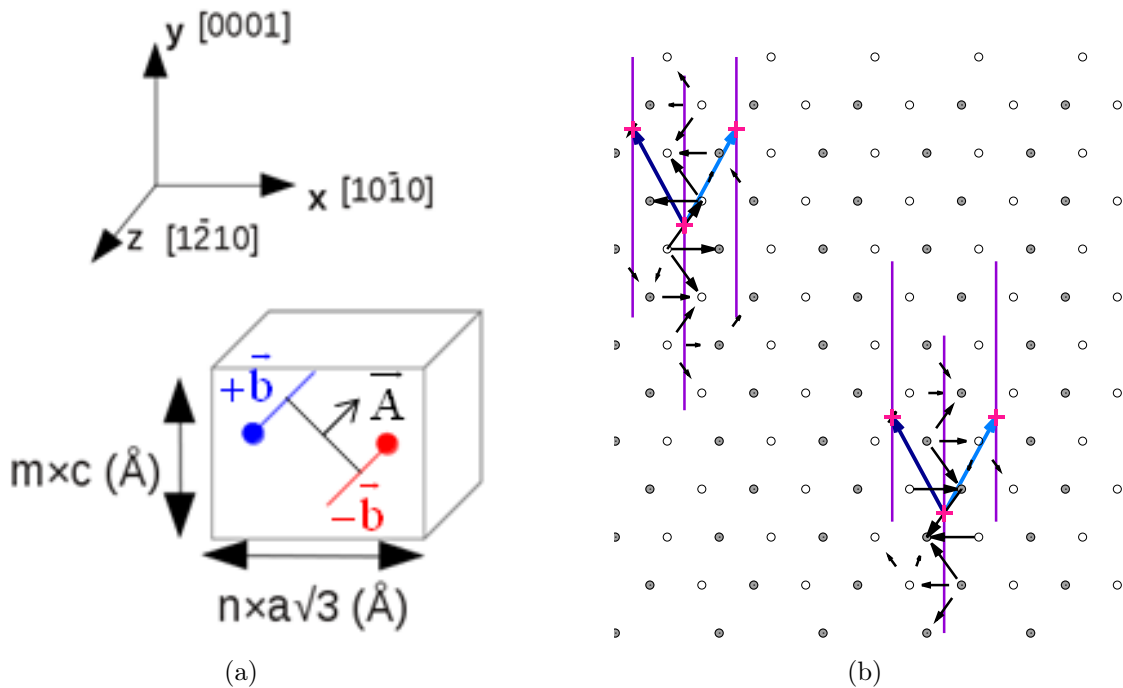


FIGURE 3.9 – (a) Représentation schématique de la boîte de simulation utilisée pour modéliser les dislocations. Les lignes rouge et bleue indiquent le dipôle de dislocations de signes opposés. Les paramètres m et n sont deux entiers définissant les dimensions de la boîte de simulation. (b) Carte de Vitek montrant la projection de la boîte de simulation dans le plan $(1\bar{2}10)$. Les lignes violettes montrent les plans prismatiques. Les flèches en bleu clair indiquent le glissement de la dislocation dans un plan pyramidal π_{1D} tandis que les flèches en bleu foncé indiquent le glissement de la dislocation dans un plan π_{1L} . Les croix roses indiquent les positions initiale et finale de chaque dislocation lors de son glissement.

On utilise les vecteurs de périodicité orthogonaux $\vec{U}_1 = na/2[10\bar{1}0]$, $\vec{U}_2 = mc[0001]$ et $\vec{U}_3 = a/3[1\bar{2}10]$ où $\vec{U}_3$ est le plus petit vecteur possible le long de la ligne de dislocation correspondant à son vecteur de Burgers et m et n sont des entiers. La cellule élémentaire contient quatre atomes et les dimensions de la boîte

sont définies par les deux paramètres m et n comme le montre la figure 3.9(a). Le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation est égal à $4 \times m \times n$.

On rappelle que le réseau de dislocations est construit de manière à ce que le vecteur reliant les deux dislocations qui composent le dipôle primitif soit $\vec{D} = 1/2(\vec{U}_2 - \vec{U}_1)$. Cet arrangement présente l'avantage de garantir une contrainte nulle à la position de chaque dislocation. Par contre, pour aboutir à des résultats cohérents il faut faire attention au choix des dimensions de la boîte de simulation. En effet, il faut que la longueur m soit paire afin de pouvoir placer les deux dislocations du dipôle dans deux plans π_1 parallèles du même variant comme le montre la figure 3.9(b).

2.2 Calculs en potentiel EAM

En partant d'une dislocation dans son état d'équilibre, étalée dans un plan prismatique (Fig. 3.9 (b)), nous avons calculé la barrière énergétique à franchir pour que la dislocation parcourt une vallée de Peierls dans le plan pyramidal et arrive dans un état final d'équilibre où la dislocation est étalée dans le plan prismatique voisin (les flèches bleues Fig. 3.9 (b)). On fait glisser les deux dislocations du dipôle en même temps et dans le même sens afin de maintenir leur arrangement quadripolaire. Nous utilisons la méthode NEB décrite dans la section 1.3.2 pour calculer la barrière d'énergie pour le glissement pyramidal dans les deux plans π_{1L} (flèches en bleu foncé Fig. 3.9(b)) et π_{1D} (flèches en bleu clair Fig. 3.9(b)) en utilisant le potentiel EAM. Le chemin initial de migration est obtenu par une interpolation linéaire entre les états initial et final tout en prenant soin d'introduire le cisaillement dû au glissement de la dislocation dans le plan pyramidal souhaité. Ce calcul a été fait pour différentes tailles de boîte de simulation dans les deux plans afin de s'assurer de la convergence de nos résultats et de s'affranchir des effets de taille.

La figure 3.10 (a) résume les barrières obtenues pour différentes tailles de boîtes testées dans le plan π_{1D} . On voit que la convergence des résultats est satisfaisante même pour des petites boîtes de simulation ($n \times m = 7 \times 14$ correspondant à 2352 atomes).

En utilisant la même méthode décrite ci-dessus, mais en imposant cette fois-ci le cisaillement dans le plan π_{1L} on obtient la barrière illustrée sur la figure 3.11. On remarque que la barrière d'énergie calculée dans le plan π_{1L} est deux fois plus haute que celle calculée dans le plan π_{1D} . Le potentiel EAM montre donc que le glissement de la dislocation vis est plus facile dans le plan π_{1D} que dans le plan π_{1L} . Ce résultat va dans le même sens que les calculs de faute d'empilement généralisée, montrant que les deux plans π_{1D} et π_{1L} sont aussi faciles à cisailier dans la direction $\langle a \rangle$.

La barrière obtenue dans le plan π_{1D} présente un minimum local d'énergie à mi-chemin de la migration. Ce minimum d'énergie traduit l'existence d'une configuration métastable de la dislocation vis $\langle a \rangle$ intervenant lors du glissement. Cette configuration illustrée dans la figure 3.10 (c) présente un étalement partiel dans le plan pyramidal et sera étudiée dans une section suivante.

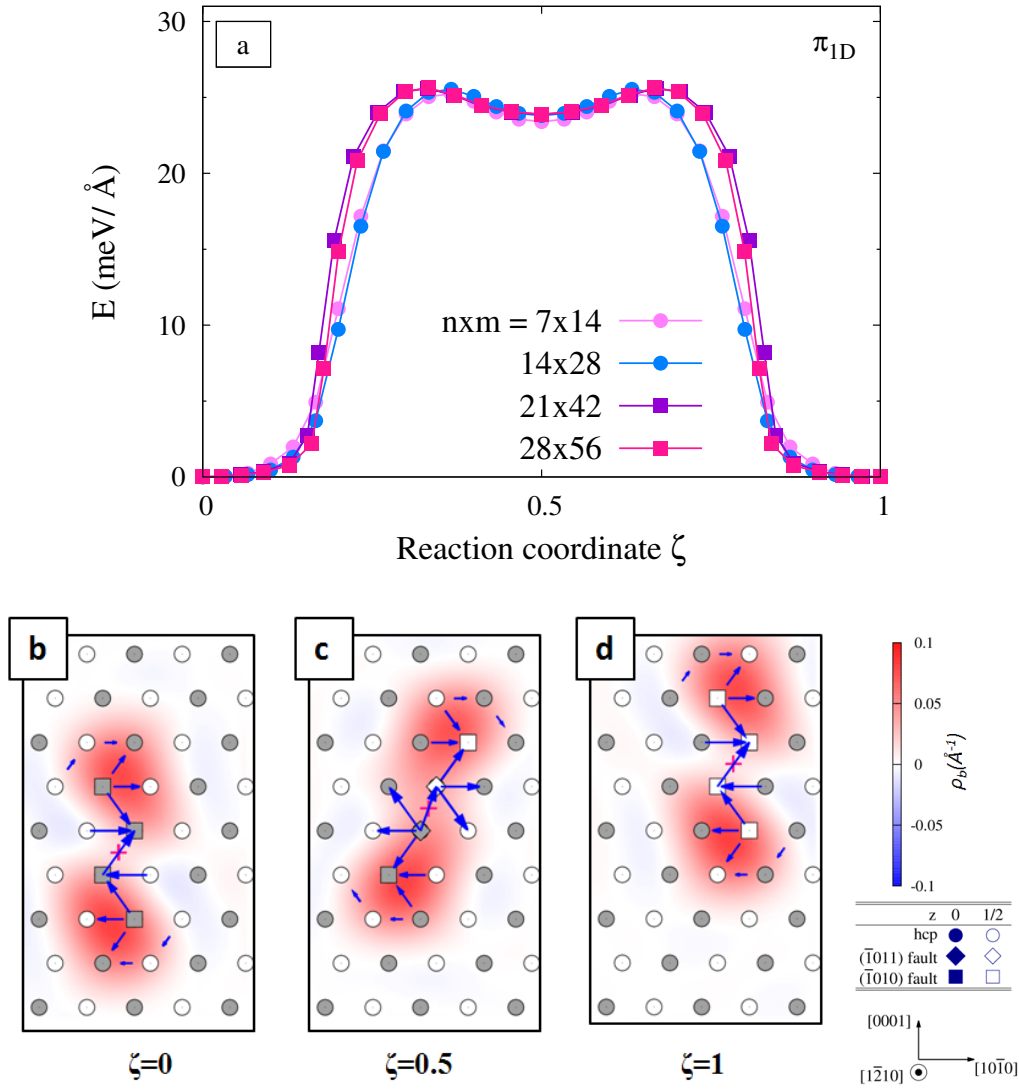


FIGURE 3.10 – (a) Barrière d’énergie à surmonter pour faire glisser la dislocation dans un plan π_{1D} calculée pour différentes tailles de boîtes de simulations $n \times m$ avec le potentiel EAM. Structure de cœur de la dislocation le long du chemin de la migration : (b) état initial ($\zeta = 0$), (c) état intermédiaire ($\zeta = 0.5$) et (d) état final ($\zeta = 1$). Les cartes de Vitek obtenues en EAM pour une boîte de simulation de dimensions $n \times m = 40 \times 40$ sont superposées à la densité de vecteur de Burgers représentée par le dégradé de couleurs rouge et bleu.

2.3 Calculs ab initio

En procédant de la même manière qu’en potentiel EAM, nous avons effectué les mêmes calculs en ab initio. Dans cette section, on ne considère que le glissement de la dislocation dans le plan dense π_{1D} . Ce choix est motivé d’abord par les résultats en potentiel EAM montrant que le glissement de la dislocation vis $\langle a \rangle$ est plus facile dans le plan π_{1D} que dans le plan π_{1L} . De plus, les calculs ab initio de faute

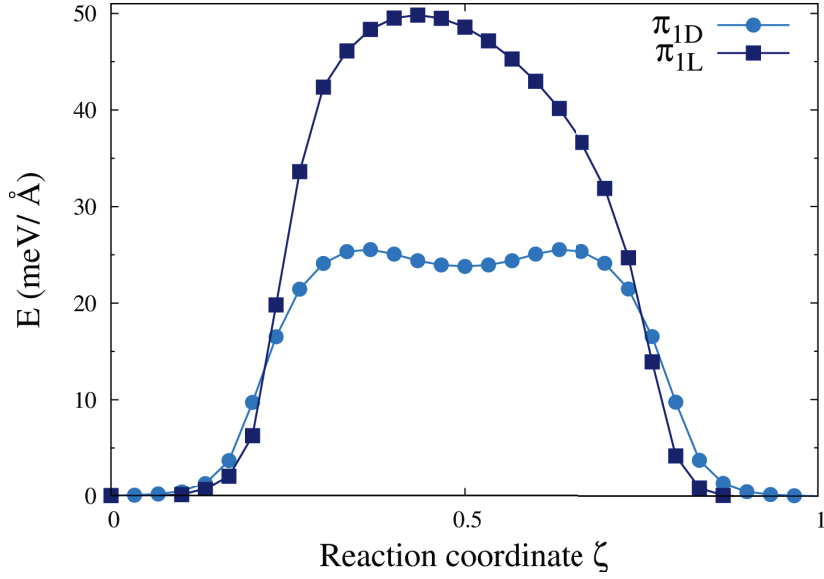


FIGURE 3.11 – Comparaison entre la barrière d'énergie calculée avec le potentiel EAM pour le glissement dans le plan π_{1D} et le plan π_{1L} . Les barrières sont obtenues pour des boîtes de simulation de taille $n \times m = 14 \times 28$.

d'empilement généralisée montrent que le cisaillement du cristal dans la direction $[1\bar{2}10]$ correspondant à celle du vecteur de Burgers est plus facile dans le plan π_{1D} . On s'attend donc à une facilité de glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan π_{1D} encore plus marquée en ab initio.

En suivant la même démarche qu'en EAM nous calculons la barrière d'énergie pour le glissement dans le plan π_{1D} en partant d'une configuration initiale prismatique (voir Fig. 3.12 (b)) pour arriver à une configuration finale dans le plan prismatique voisin (voir Fig. 3.12 (d)). Les chemins d'énergie minimale obtenus pour les différentes tailles de boîte de simulation sont tracés sur la figure 3.12 (a). Toutes les courbes montrent un minimum local d'énergie à mi-chemin de la migration ce qui est en accord avec les résultats du potentiel EAM. Ce minimum correspond à la même configuration métastable de la dislocation vis (Fig. 3.12 (c)) obtenue avec le potentiel EAM. La figure 3.12(a) montre également que la hauteur de la barrière varie en fonction de la taille et de la forme de la boîte de simulation. Comme les calculs ab initio sont très coûteux, nous n'avons pas réussi à atteindre un nombre d'atomes suffisamment grand pour obtenir un résultat convergé et s'affranchir de ces effets de taille. Cependant toutes les barrières obtenues sont en accord qualitativement et aboutissent à la même configuration métastable de la dislocation vis.

On remarque que les barrières ab initio sont deux fois plus basses que celles obtenues avec le potentiel EAM. La différence en énergie entre les deux modèles énergétiques est liée au fait que le potentiel de Mendelev surestime l'énergie de la faute pyramidale (voir Tab. 3.1 page 58). Par conséquent, le potentiel EAM conduit à une barrière énergétique plus importante lorsque la dislocation glisse dans le plan pyramidal.

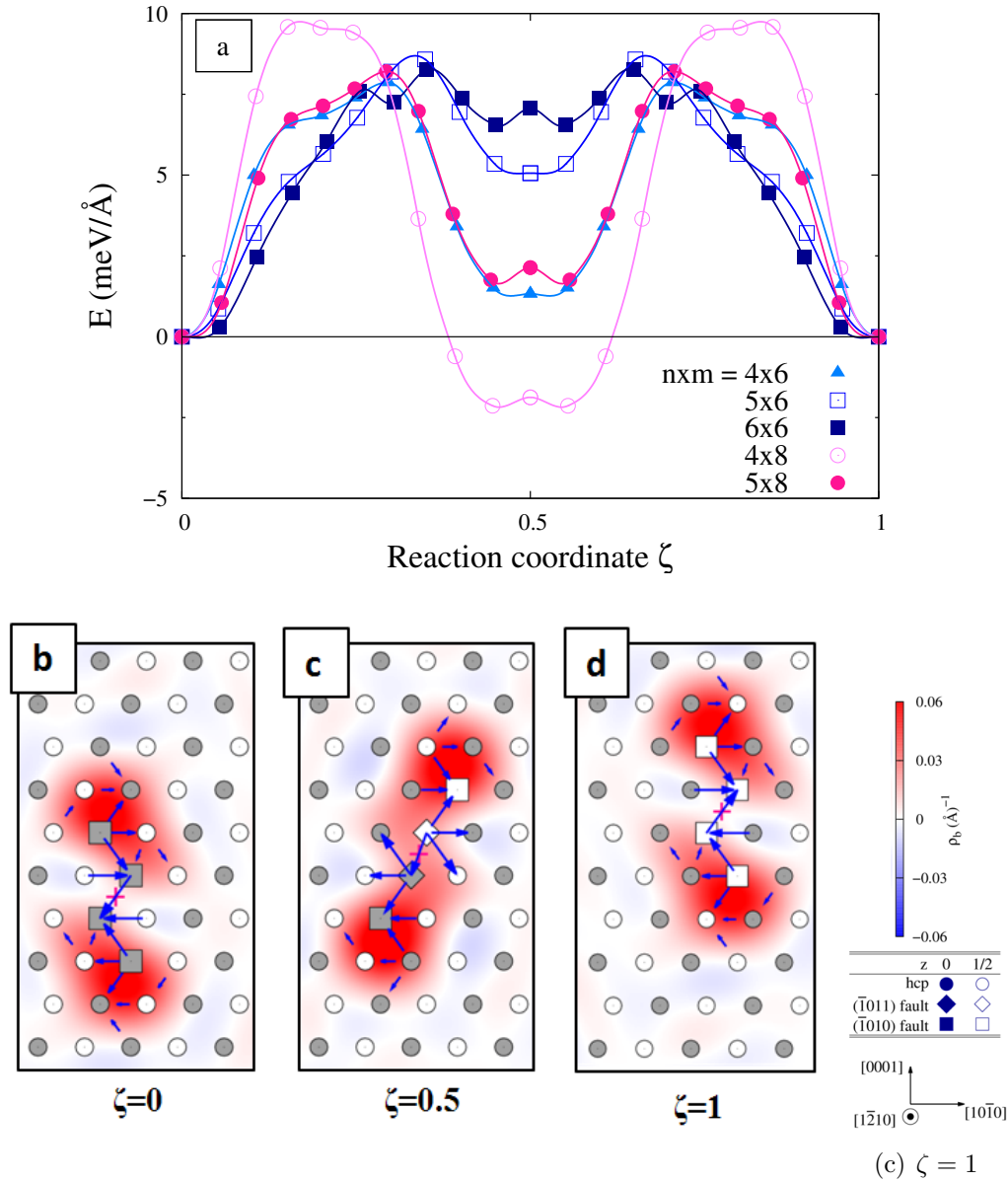


FIGURE 3.12 – (a) Barrière d'énergie à surmonter pour faire glisser la dislocation dans le plan π_{1D} calculée pour différentes tailles de boîtes de simulations $n \times m$ en ab initio. Structure de coeur de la dislocation dans sa configuration (b) initiale, (c) intermédiaire métastable et (d) finale le long du chemin de la migration. Le dégradé de couleur représente la densité de vecteurs de Burgers.

2.4 Mécanisme de glissement

Compte tenu des calculs de faute d'empilement et des barrières énergétiques d'activation du glissement pyramidal, nous avons conclu que la dislocation préfère glisser dans le plan π_{1D} grâce à une configuration métastable de la dislocation vis où cette dernière est partiellement étalée dans le plan pyramidal.

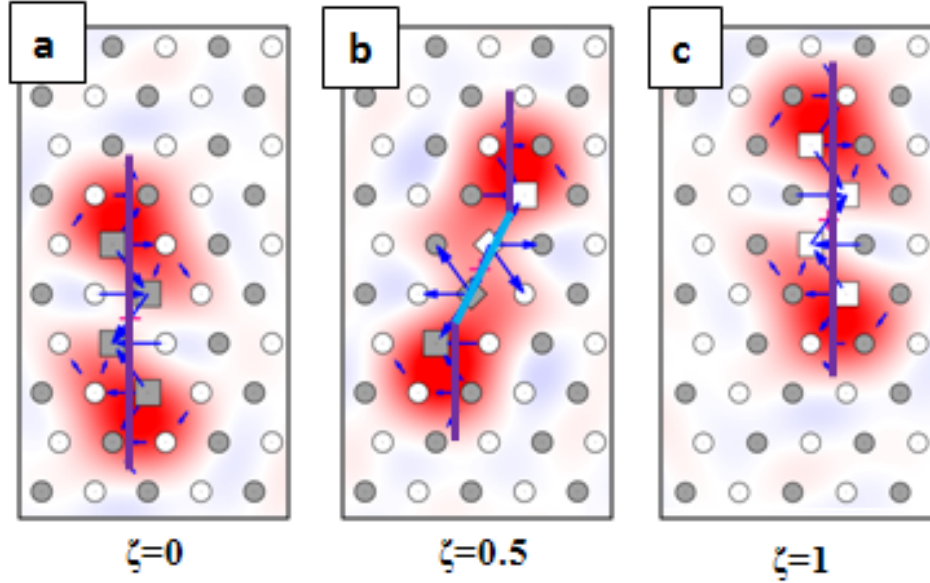


FIGURE 3.13 – Mécanisme de glissement de la dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan π_{1D} : cartes de Vitek de la dislocation dans la position (a) initiale, (b) intermédiaire et (c) finale. Les lignes violettes indiquent les plans prismatiques et les lignes bleues indiquent les plans pyramidaux π_{1D} .

À partir des données fournies par les barrières obtenues avec le potentiel EAM et avec les calculs ab initio nous avons réussi à déterminer le mécanisme conducteur de l'activation du glissement dévié dans le plan pyramidal. Ce dernier peut être déduit des figures 3.13. On remarque que le mécanisme se déroule en deux temps : d'abord la première partielle de la dislocation dissociée dans le plan prismatique migre vers le plan prismatique voisin (voir lignes violettes Fig. 3.13(a) et (b)) et génère ainsi la configuration métastable en cisillant le plan π_{1D} (voir ligne bleue Fig. 3.13(b)). Ensuite, la deuxième partielle de la dislocation suit le même processus et migre elle aussi vers le plan prismatique voisin. On obtient ainsi l'état final, la configuration d'équilibre de la dislocation prismatique (Fig. 3.13(c)).

La particularité de ce mécanisme est que les dislocations partielles se déplacent perpendiculairement à leur plan d'étalement entraînant avec elles la faute d'empilement. Aucune recombinaison de la dislocation n'est nécessaire. De plus, ce mécanisme fait intervenir une configuration intermédiaire métastable de la dislocation vis. Ce mécanisme est original et différent des mécanismes typiques du glissement dévié dans les métaux FCC décrits dans la littératures [26, 48, 51, 52].

3 Configuration métastable de la dislocation vis

Les calculs ab initio ainsi que les calculs avec le potentiel EAM ont montré que le glissement pyramidal fait intervenir une configuration métastable de la dislocation vis. Cette section a pour but de caractériser cette configuration.

3.1 Structure de cœur

La figure 3.14 montre la structure de cœur des deux configurations possibles de la dislocation vis calculées en *ab initio* et en potentiel EAM : la structure stable correspondant à une dissociation planaire dans un plan prismatique (Fig. 3.14(a) et (c)) ainsi que la nouvelle configuration métastable apparaissant à mi-chemin au cours du glissement pyramidal (Fig. 3.14(b) et (d)). Les cartes de Vitek ont été superposées à la distribution des tenseurs de Nye calculés suivant la méthode de Hartley et Mishin [166]. Seules les composantes vis ont été présentées sur la carte dans les deux configurations.

Dans la figure 3.14, les atomes appartenant à un motif correspondant à une faute d'empilement prismatique sont représentés par des carrés, tandis que les atomes appartenant à un motif correspondant à la faute pyramidale décrite dans la section 1.4 sont présentés par des diamants. Les ronds présentent les atomes appartenant à un motif d'un cristal parfait. On peut remarquer sur la figure 3.14 que les calculs en potentiel EAM sont en accord avec les calculs *ab initio* donnant les mêmes structures de cœur stable et métastable dans les deux cas.

La configuration d'équilibre de la dislocation vis (Fig. 3.14(a) et (c)) montre un étalement dans le plan prismatique en accord avec la littérature [10, 15, 106]. La dissociation de la dislocation en deux partielles est illustrée par la présence de deux extrema locaux dans la distribution des tenseurs de Nye. La dissociation entraîne la création d'un ruban de faute prismatique entre les deux dislocations partielles. La faute prismatique dans le cristal est mise en évidence par les carrés marquant les atomes inclus dans la faute. La figure 3.15(a) montrent une représentation schématique de ce ruban de faute illustré par un ruban violet limité par deux dislocations partielles vis de vecteur de Burgers $\vec{b}/2$ chacune.

L'analyse de la structure de cœur métastable (Fig. 3.14(b) et (d)) montre que la dislocation est dissociée en deux partielles vis dans deux plans prismatiques adjacents (voir les deux extrema de densité de vecteur de Burgers) séparé par un étalement sur trois plans cristallographiques différents. Au centre de la structure de cœur, la dislocation est étalée dans un plan pyramidal π_{1D} , tandis que les extrémités témoignent plutôt d'un étalement dans deux plans prismatiques voisins. Les deux atomes centraux indiqués par deux diamants noir et blanc témoignent de la présence du motif correspondant à la faute pyramidale, tandis que les carrés indiquent un cisaillement local dans le plan prismatique. Les plans d'étalement prismatiques (lignes violettes) et pyramidal (ligne bleue) sont illustrés sur la figure 3.15(b).

L'étalement pyramidal au centre de la structure du cœur (voir Fig. 3.15(b)) s'explique par la faute d'empilement métastable dans le plan π_{1D} mise en évidence dans la section 1.4, ayant un vecteur faute $\vec{f} = \frac{1}{2}\vec{a} + \vec{b}_e$. La partie centrale de la structure de cœur correspond alors à une macle élémentaire d'une épaisseur de deux plans atomiques et d'une largeur d'une vallée de Peierls dans le plan π_{1D} . Comme la composante vis $1/2 \vec{a}$ est identique dans la faute pyramidale ainsi que dans la faute prismatique, aucune discontinuité n'existe à l'intersection des deux fautes dans la direction vis. La faute pyramidale est donc limitée à ses intersections avec la faute prismatique par deux disconnections coins de vecteurs $\pm\vec{b}_e$ tandis que les fautes

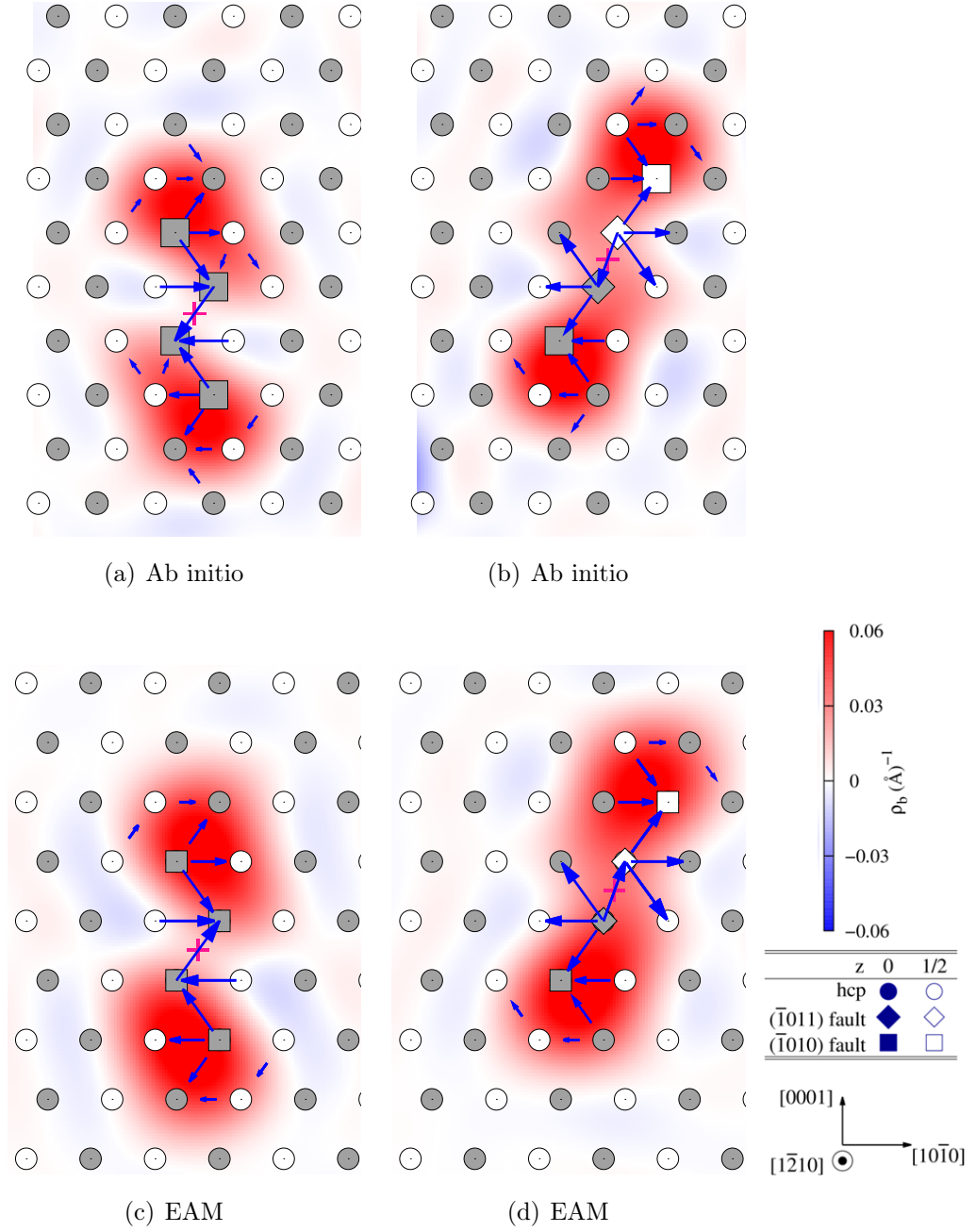


FIGURE 3.14 – Structure de cœur de la dislocation dans sa configuration (a) et (c) prismatique et (b) et (d) métastable calculées en *ab initio* et avec le potentiel EAM respectivement. Les croix roses désignent le centre de la dislocation.

prismatiques finissent par deux dislocations partielles vis de vecteurs de Burgers $1/2\vec{a}$ chacune, comme le montre la représentation schématique Fig. 3.15(b).

Ainsi, on peut décrire la structure de cœur métastable comme étant deux dislocations partielles étalées dans deux plans prismatiques adjacents et séparées par deux fautes d'empilement prismatiques et une nano macle pyramidale au centre. Les deux

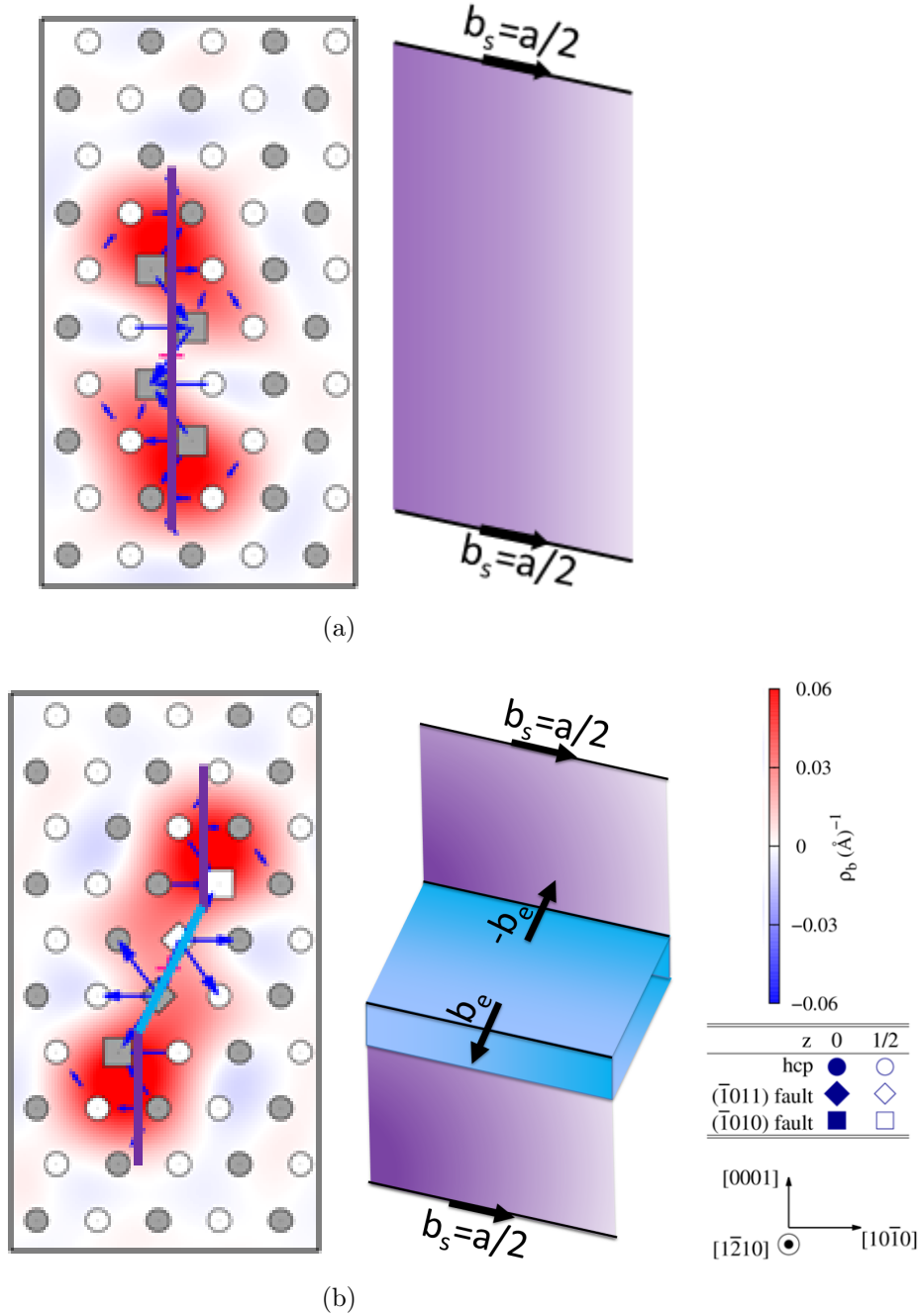


FIGURE 3.15 – Représentation schématique de la structure de cœur de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans sa configuration (a) stable prismatique et (b) métastable pyramidale calculées ab initio. Les rubans violets désignent l'étalement de la dislocation dans un plan prismatique tandis que le volume bleu désigne la macule élémentaire pyramidale au cœur de la dislocation.

fautes prismatiques sont liées à la macule élémentaire par des "stair-rods" formant un dipôle de disconnections $\vec{b}_e$. La décomposition totale du vecteur de Burgers est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{3} a[1\bar{2}10] \rightarrow \frac{1}{6} a[1\bar{2}10] + \frac{b_e}{\sqrt{3+4\gamma^2}}[10\bar{1}2] - \frac{b_e}{\sqrt{3+4\gamma^2}}[10\bar{1}2] + \frac{1}{6} a[1\bar{2}10],$$

où γ est le rapport c/a de la structure hexagonale.

On note que la position de la dislocation dans cette configuration est différente de la position habituelle d'équilibre, et située dans un plan pyramidal π_{1D} entre deux atomes de couleurs différentes (voir croix rose Fig. 3.14 (b)). Une configuration semblable a été observée pour la même position dans le titane [16,17,19]. Cependant, peu d'informations existaient pour caractériser cette configuration, donner sa stabilité relative et son rôle dans la plasticité du matériau.

3.2 Énergie de cœur

La figure 3.16 résume l'énergie de cœur obtenue pour la configuration métastable pour chaque taille de boîte de simulation. Cette énergie de cœur est obtenue en évaluant l'énergie d'excès de cette configuration métastable par rapport à la référence choisie, dans notre cas la configuration prismatique d'équilibre. Les calculs avec le potentiel EAM (Fig. 3.16 (a)) montrent que cette énergie est toujours positive confirmant qu'il s'agit d'une configuration métastable moins favorable que la configuration prismatique. La convergence des résultats avec le potentiel EAM est obtenue pour des boîtes de simulation contenant au moins 2000 atomes avec une différence d'énergies de cœur $\Delta E = 24$ meV/Å. On note que les formes des cellules de simulation choisies conduisent à des tendances de convergence différentes. Pour les petites cellules, nous déterminons une limite supérieure pour l'énergie de cœur donnée par des cellules ayant une forme définie par $m = n$, et une limite inférieure donnée par les cellules de formes définies par $m = 2n$.

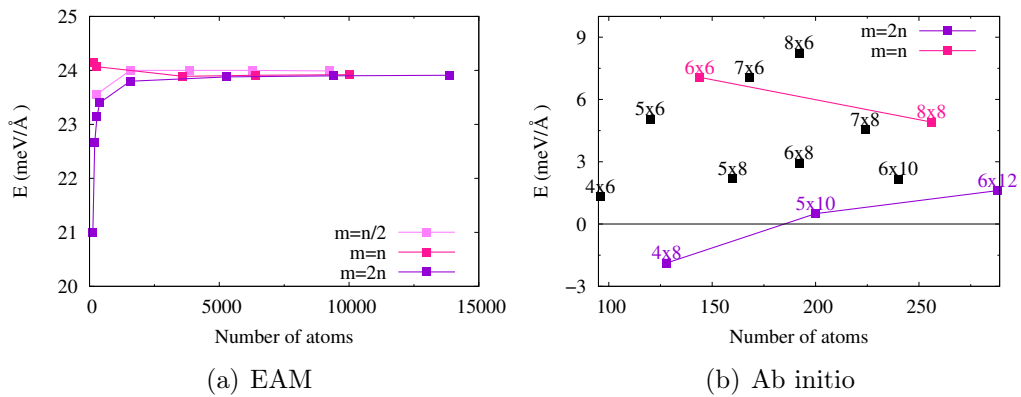


FIGURE 3.16 – Énergie d'excès de la structure métastable calculée par rapport à la configuration prismatique pour différentes tailles de boîte de simulation en EAM et en ab initio.

Les calculs ab initio (Fig. 3.16 (b)) conduisent à une énergie de cœur plus faible. Une inversion de l'ordre de stabilité a été observée pour les boîtes de simulation

de très petite taille (la cellule de dimensions 4×8 contenant 128 atomes). Cependant les autres cellules de taille plus grande donnent des énergies de cœur positives confirmant qu'il s'agit d'une configuration métastable tel que prédit par le potentiel EAM. Comme les calculs *ab initio* impliquent des systèmes limités en nombre d'atomes, la convergence de l'énergie de cœur n'a pas été atteinte pour les calculs *ab initio*. Cependant, nous avons observé la même tendance de convergence remarquée pour les résultats du potentiel EAM. Une borne supérieure de l'énergie de cœur de la configuration métastable sera donc donnée par les cellules de forme définie par $m = n$ et une borne inférieure sera donnée par les cellules de forme définie par $m = 2n$. Nous estimons cette énergie de cœur à $\Delta E = 3.2 \pm 1.6$ meV/Å.

4 Glissement de la dislocation vis dans le plan pyramidal

Les précédents calculs ont montré que bien que le glissement principal de plus basse énergie est prismatique, la dislocation vis $\langle a \rangle$ peut dévier vers des plans pyramidaux de première espèce grâce à une configuration métastable où la dislocation est partiellement étalée dans le plan pyramidal. Le but de cette section est de vérifier si la dislocation étant dans sa configuration métastable, donc partiellement étalée dans le plan pyramidal, peut glisser d'une façon continue dans le plan pyramidal sans retomber dans son état de plus basse énergie, i.e. la configuration prismatique.

Pour répondre à cette question, nous avons procédé de la même manière que précédemment. En partant d'une dislocation dans sa configuration métastable (Fig. 3.17(c)), nous avons calculé la barrière d'énergie à surmonter pour que la dislocation glisse d'une vallée de Peierls dans le plan pyramidal π_{1D} et arrive à un état final correspondant à la même configuration métastable mais décalée d'une vallée de Peierls dans le même plan pyramidal (Fig. 3.17(e)). Ce calcul de barrière est fait en utilisant la méthode NEB avec le potentiel EAM et en *ab initio* pour différentes tailles de boîte de simulation.

Les barrières obtenues avec les modèles énergétiques sont données sur la figure 3.17 (a) et (b). Le potentiel EAM (Fig. 3.17(a)) donne un chemin passant par l'état d'équilibre de la dislocation étalée dans le plan prismatique. Ce résultat montre que la dislocation vis $\langle a \rangle$ est incapable de glisser continuellement dans un plan pyramidal. Son mouvement dans le plan π_1 se produit par des sauts élémentaires d'une vallée de Peierls d'un plan prismatique vers un autre, où la dislocation doit passer par sa configuration prismatique. Ce résultat n'est pas étonnant. En effet, le glissement de la dislocation dans le plan pyramidal nécessite le passage de cette dernière par sa position d'équilibre (voir croix rose Fig. 3.17(d)) conduisant à la configuration prismatique. Comme le potentiel de Mendelev sous-estime l'énergie de faute prismatique, ce dernier stabilise trop la configuration prismatique par rapport à une configuration étalée dans un plan π_1 (voir Fig. 3.16) conduisant à un chemin de plus basse énergie qui passe par la dislocation prismatique.

Considérons maintenant les barrières obtenues avec les calculs *ab initio* données sur la figure (Fig. 3.17(b)) pour les différentes tailles de cellules testées. On remarque

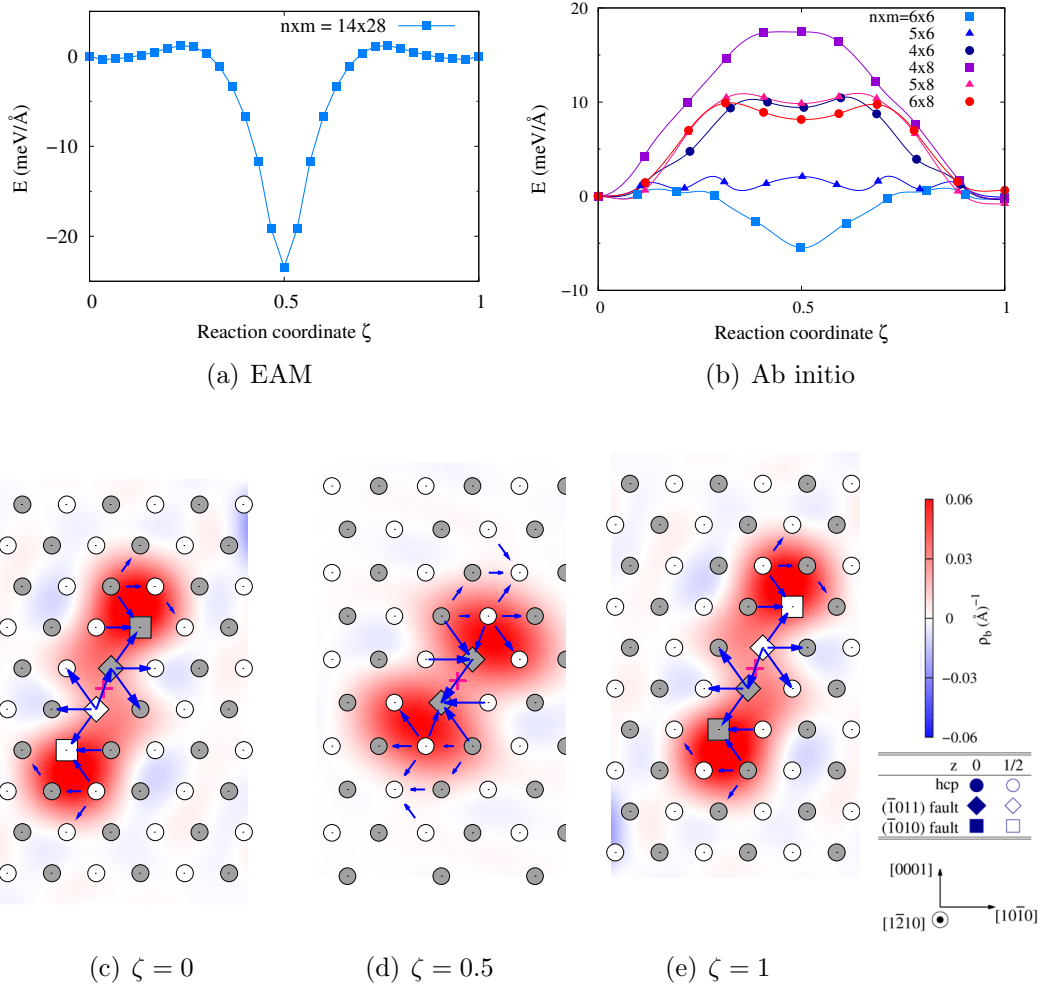


FIGURE 3.17 – Barrière du glissement pyramidal calculée pour différentes tailles de boîte de simulation (a) en EAM et (b) en ab initio. (c), (d) et (e) Structures de cœur de la dislocation vis le long de la barrière de migration calculées en Ab initio pour une boîte de dimensions $n \times m = 6 \times 8$: état initial ($\zeta = 0$), état intermédiaire ($\zeta = 0.5$) et état final ($\zeta = 1$) respectivement.

que la hauteur de ces barrières dépend de la taille de boîte de simulation utilisée. On note que pour la boîte de taille 5×6 , on obtient un profil énergétique plat ce qui montre qu'on atteint les limites de précision de la méthode. Pour la boîte de taille 6×6 , on obtient un chemin qui passe par la configuration prismatique stable de la dislocation.

Concernant les cellules de tailles 4×6 , 4×8 , 5×8 et 6×8 , un minimum local d'énergie plus ou moins profond apparaît à mi-chemin de la migration. Ce minimum correspond au passage de la dislocation par un deuxième état métastable dont la structure de cœur est complètement étalée dans le plan pyramidal, comme le montre la figure 3.17(d). Dans cette configuration métastable, la position de la dislocation correspond à la même position donnant lieu à la configuration prismatique de plus

basse énergie. Comme cette configuration est d'une énergie plus haute, il est difficile de la stabiliser sans tomber dans le puits énergétique de la configuration prismatique comme c'était le cas pour la boîte de taille 6×6 en *ab initio* ainsi que pour les calculs avec le potentiel EAM. Cette configuration est cependant vérifiée métastable pour toutes les autres boîtes de simulation testées en *ab initio*. L'énergie d'excès de cette configuration calculée par rapport à celle de la configuration prismatique est estimée à $\Delta E = 9.5 \pm 0.5$ meV/Å. Cette configuration a été également obtenue pour le titane comme le montrent les résultats présentés dans le chapitre 6, ce qui va dans le sens de son existence dans le zirconium. Dans le cas du titane, il s'agit de la configuration de plus basse énergie de la dislocation vis, et elle est même plus stable que la configuration prismatique.

Pour conclure, ces deux configurations métastables pyramidales permettent le glissement de la dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan pyramidal π_{1D} . Cependant ce glissement est nettement plus difficile que le glissement prismatique du fait de la barrière énergétique de glissement obtenue, et nécessite donc une activation thermique.

Ces résultats sont en accord avec des observations microscopiques récentes faites dans le Zr pur, montrant qu'en dessous de la température ambiante, on n'observe que du glissement prismatique [23]. Cependant, pour des températures au-dessus de l'ambiante, on observe l'activation du glissement dans les plan pyramidaux ainsi que dans les plans basaux [3, 5]. Pour cette raison, l'objectif du prochain chapitre sera d'étudier le glissement basal et déterminer son mécanisme moteur.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élucidé l'origine du glissement dévié dans les plans pyramidaux de première espèce ainsi que le mécanisme contrôlant ce glissement.

Nos calculs ont révélé l'existence d'une nouvelle configuration métastable de la dislocation vis présentant un étalement partiel dans le plan π_{1D} . Cette configuration est rationalisée par une faute d'empilement stable dans ce même plan pyramidal. L'originalité de cette faute d'empilement réside dans le fait qu'elle correspond structurellement à une macule élémentaire d'une épaisseur de deux plans atomiques.

Grâce à cette configuration métastable, la dislocation peut dévier de son plan d'étalement prismatique vers le plan pyramidal en surmontant une faible barrière d'activation. Ce glissement dévié suit un mécanisme original où la dislocation se déplace aussi perpendiculairement à son plan d'étalement entraînant avec elle la faute d'empilement. Aucune recombinaison n'est nécessaire.

Sous une activation thermique plus importante, la dislocation peut continuer à glisser dans le plan pyramidal grâce à une deuxième configuration métastable de la dislocation vis où cette dernière est complètement étalée dans le plan pyramidal. L'activation thermique est donc nécessaire pour le glissement pyramidal de la dislocation vis $\langle a \rangle$.

CHAPITRE 4

GLISSEMENT BASAL DES DISLOCATIONS VIS DANS LE ZIRCONIUM PUR

Nous avons étudié dans le chapitre précédent le glissement pyramidal de première espèce des dislocations vis dans le zirconium pur. Les résultats ont permis d'expliquer l'origine du glissement dévié pyramidal ainsi que le mécanisme qui le gouverne. Cependant les observations microscopiques montrent aussi du glissement basal [5]. Ce glissement est le glissement principal dans plusieurs métaux HCP (Mg, Co, ...) [20]. Dans le zirconium et le titane il s'agit d'un glissement secondaire activé pour des températures et des niveaux de contraintes importants [80, 81]. Le but de ce chapitre est d'étudier l'origine de ce glissement ainsi que le mécanisme qui le contrôle.

En procédant de la même manière que pour le glissement pyramidal, on connaît déjà l'existence d'une faute d'empilement stable dans le plan basal correspondant à la faute intrinsèque de la structure HCP [95]. Cette faute démontrée stable par les calculs *ab initio* [10, 15, 106] a été discutée dans la section 2.2. L'existence d'une telle faute laisse envisager une dissociation de la dislocation en deux partielles de Shockley dans le plan basal. Bien que l'énergie de la faute basale ne soit pas très élevée par rapport à celle de la faute prismatique, les calculs *ab initio* ont montré qu'une telle dissociation n'est pas possible pour une dislocation vis de vecteur de Burgers $1/3[1\bar{2}10]$ [10]. Ceci contraste avec la règle classique où l'existence d'une faute d'empilement stable dans le plan de glissement entraîne une dissociation de la dislocation dans ce même plan.

Pour étudier le glissement basal de la dislocation vis $\langle a \rangle$ nous suivons donc la même démarche choisie pour l'étude du glissement pyramidal et nous commençons directement par évaluer l'énergie d'activation du glissement basal à partir d'une dislocation prismatique. Nous déterminons ensuite le mécanisme de ce glissement.

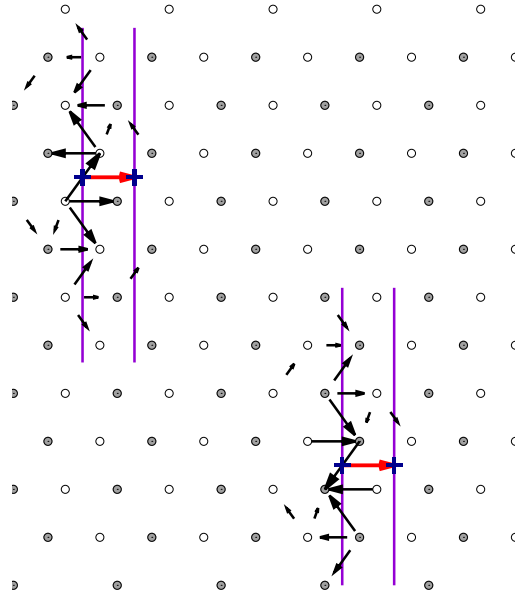


FIGURE 4.1 – Carte de Vitek montrant la projection de la boîte de simulation dans le plan $(1\bar{2}10)$. Les lignes violettes montrent les plans prismatiques, et les flèches rouges indiquent le glissement de la dislocation dans un plan basal. Les croix bleues indiquent les positions initiale et finale de chaque dislocation lors de son glissement.

1 Barrière d'activation du glissement basal

Nous étudions dans cette section la possibilité de faire glisser dans un plan basal une dislocation vis $\langle a \rangle$, initialement dans sa configuration stable étalée dans un plan prismatique. Les calculs sont faits en ab initio et avec le potentiel EAM et les paramètres de calculs sont détaillés dans la section 1.4 page 38. Nous avons utilisé exactement la même boîte de simulation employée pour l'étude du glissement pyramidal dont la description est fournie dans la section 2.1.

En partant d'une dislocation dans son état d'équilibre étalée dans un plan prismatique (Fig. 4.1), nous avons calculé la barrière énergétique nécessaire pour que la dislocation parcoure une vallée de Peierls dans le plan basal comme le montrent les flèches rouges sur la figure 4.1, et arrive dans un état final d'équilibre où la dislocation est étalée dans le plan prismatique voisin. Nous avons utilisé la méthode NEB décrite dans la section 1.3.2 page 37 pour calculer cette barrière d'énergie pour le glissement basal. Le chemin initial de migration est obtenu par une interpolation linéaire entre l'état initial et final en introduisant le cisaillement dû au glissement de la dislocation cette fois-ci dans le plan basal. Ce calcul a été fait pour différentes tailles de boîte de simulation avec le potentiel EAM afin de s'assurer de la convergence de nos résultats et de s'affranchir des effets de tailles.

La figure 4.2 (a) résume les barrières obtenues pour différentes tailles de boîtes testées avec le potentiel EAM et en ab initio. L'augmentation de la taille de la boîte de $n \times m = 5 \times 6$ à $n \times m = 21 \times 42$ dans le cas des calculs avec le potentiel EAM change la hauteur de la barrière de $0.6 \text{ meV}/\text{\AA}$. La convergence des résultats du

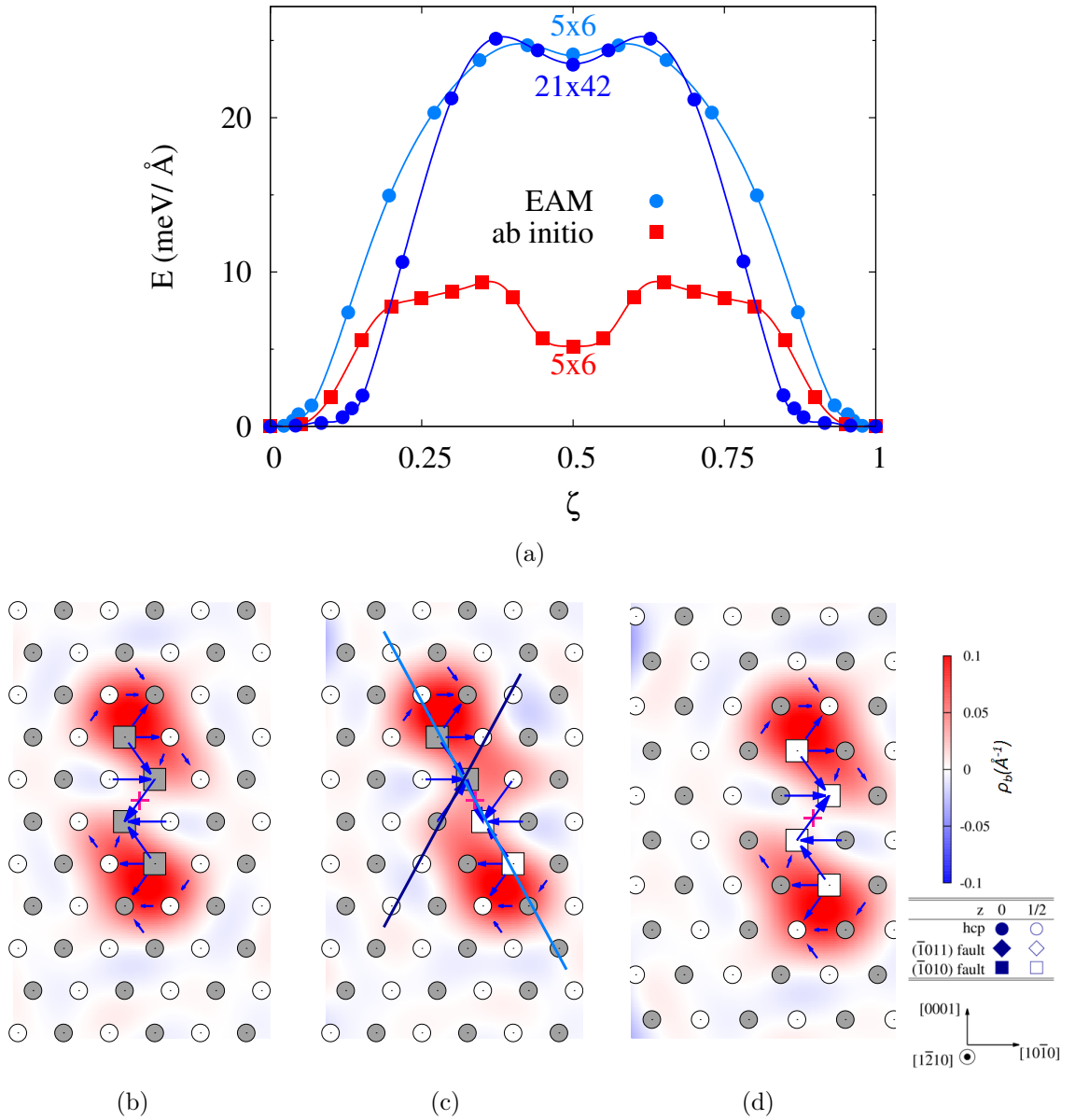


FIGURE 4.2 – (a) Barrière d'énergie à surmonter pour faire glisser la dislocation dans un plan basal calculée pour différentes tailles de boîtes de simulations $n \times m$ avec le potentiel EAM en ab initio ($n \times m = 5 \times 6$). Structure de cœur de la dislocation le long du chemin de la migration calculée en ab initio avec une boîte de simulation de dimension $n \times m = 5 \times 6$: (b) état initial ($\zeta = 0$), (c) état intermédiaire ($\zeta = 0.5$) et (d) état final ($\zeta = 1$). Les cartes de Vitek sont superposées à la densité de vecteur de Burgers représentée par un dégradé de couleurs.

potentiel EAM est donc satisfaisante.

La barrière calculée en ab initio est deux fois plus basse que celle calculée avec le potentiel EAM. La hauteur de la barrière évaluée correspond à la même hau-

teur obtenue pour le glissement dévié pyramidal dans le cas des calculs *ab initio* (avec $\Delta E = 9.3 \text{ meV}/\text{\AA}$ pour une boîte de dimensions $n \times m = 5 \times 6$) comme dans le cas du potentiel EAM (avec $\Delta E = 25.1 \text{ meV}/\text{\AA}$ pour une boîte de dimensions $n \times m = 21 \times 42$). De plus, toutes les barrières obtenues témoignent d'un minimum local d'énergie apparaissant à mi-chemin et qui correspond à une configuration intermédiaire de la dislocation vis dont la structure de cœur est illustrée sur la figure 4.2(c). Cette configuration est métastable avec les calculs *ab initio* et avec le potentiel EAM et possède exactement la même énergie d'excès que la configuration métastable impliquée dans le glissement pyramidal. L'analyse de cette structure de cœur métastable (Fig. 4.2(c)) montre qu'il s'agit en fait de la même configuration métastable de la dislocation vis décrite dans la section 3. La seule différence est que la configuration obtenue pour le glissement basal (Fig. 4.2(c)) présente un étalement partiel dans un plan pyramidal dense π_{1D} correspondant au plan $(10\bar{1}1)$ (voir ligne en bleu clair Fig. 4.2(c)), tandis que la configuration obtenue pour le glissement pyramidal (Fig. 3.10(c)) présente un étalement dans un plan pyramidal dense π_{1D} correspondant au plan $(\bar{1}011)$ (voir ligne en bleu foncé Fig. 4.2(c)). Cependant, il s'agit de deux variants de la même configuration métastable de la dislocation vis $\langle a \rangle$. La dislocation passe donc par le même état métastable lorsqu'elle glisse dans un plan basal ou dans un plan pyramidal π_1 .

2 Comparaison entre le glissement basal et le glissement pyramidal

Afin de comprendre l'origine de cette similitude entre la barrière énergétique pour les glissements basal et pyramidal, nous avons d'abord comparé le mécanisme de glissement obtenu pour le glissement basal avec celui décrit dans le chapitre précédent pour le glissement pyramidal. Ensuite, nous avons vérifié ce mécanisme en déterminant la position de la dislocation le long du chemin suivi pour les deux glissements. Enfin, nous avons déterminé la contrainte de Peierls pour les deux modes de glissement.

2.1 Mécanisme de glissement

Les structures de cœur de la dislocation vis $\langle a \rangle$ le long du chemin de migration montrée sur la figure 4.3 témoignent d'un mécanisme en deux étapes similaire à celui déduit pour le glissement pyramidal. La première partielle de la dislocation dissociée dans le plan prismatique migre vers le plan prismatique voisin et génère la configuration intermédiaire métastable (lignes violettes Fig. 4.3(a) et (b)). La différence entre cette étape et la première étape du glissement pyramidal, est que le processus est entamé par la partielle de dessous de la dislocation donnant ainsi lieu au deuxième variant de la configuration métastable situé sur le plan basal de glissement. Ensuite, la partielle du dessus répète le même processus générant ainsi la configuration stable de la dislocation étalée dans le plan prismatique voisin.

Afin d'expliquer cette ressemblance entre les deux mécanismes de glissement

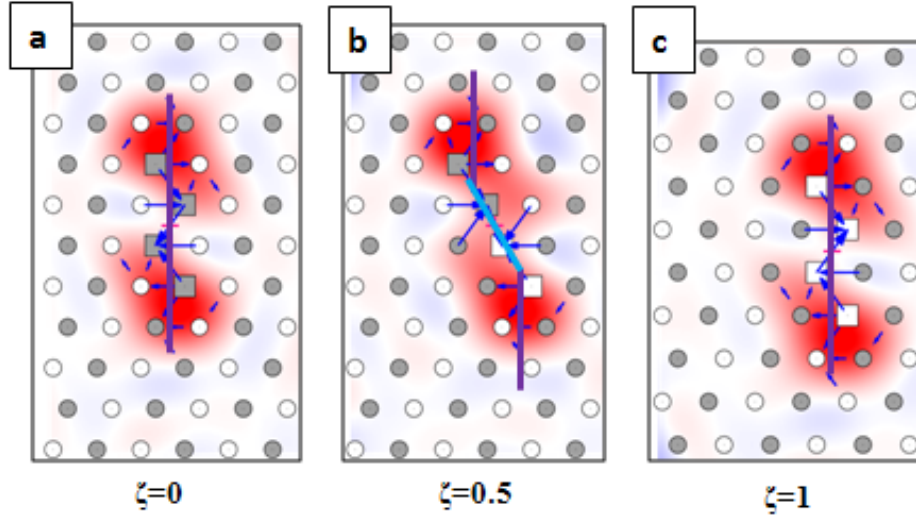


FIGURE 4.3 – Mécanisme de glissement de la dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le plan basal : cartes de Vitek de la dislocation dans la position (a) initiale, (b) intermédiaire et (c) finale. Les lignes violettes indiquent les plans prismatiques et la ligne bleue indique le plan pyramidal π_{1D} .

basal et pyramidal, nous avons étudié la position de la dislocation le long du chemin de migration pour les deux glissements basal et pyramidal.

2.2 Positions de la dislocation

2.2.1 Méthode de détermination de la position de la dislocation

Il s'agit de déterminer la position de la dislocation pour chacune des images NEB le long du chemin correspondant à la barrière du glissement pyramidal (Fig. 3.10) et du glissement basal (Fig. 4.2(a)).

La position de la dislocation est déduite de la variation de la contrainte mesurée dans la boîte de simulation le long du chemin, comme expliqué dans la section 3.1 du Chapitre 2. En effet, la contrainte totale mesurée pour une cellule contenant un dipôle de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}$ dans un réseau périodique est décrite en théorie élastique par [162] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \left(\varepsilon_{kl} + \frac{b_k A_l + b_l A_k}{2V} \right) \quad (4.1)$$

où S est l'aire de la cellule de simulation perpendiculairement à la ligne de dislocation, C_{ijkl} sont les constantes élastiques du cristal parfait et ε_{kl} est la déformation homogène appliquée à la cellule. Le vecteur $\vec{A}$ correspondant au vecteur de la surface de coupe du dipôle de dislocations est directement lié aux positions relatives des deux dislocations constituant le dipôle. Dans notre cas, la ligne de dislocation est portée par le vecteur $\vec{z}$. On note (x_1, y_1) et (x_2, y_2) les positions respectives des

deux dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}$ et $-\vec{b}$ du dipôle. Ces positions sont liées au vecteur $\vec{A}$:

$$A_x = y_1 - y_2 \quad (4.2)$$

$$A_y = x_2 - x_1 \quad (4.3)$$

$$A_z = 0 \quad (4.4)$$

La variation de la position de la dislocation lors de son glissement entraine donc une variation du vecteur $\vec{A}$ ce qui génère à son tour une variation de la contrainte mesurée dans la boîte de simulation donnée par l'équation 4.1. Comme les vecteurs de périodicité sont maintenus constants lors des calculs, la déformation ε_{kl} est maintenue constante le long du chemin de la dislocation et toute variation de σ_{ij} est attribuée au déplacement des dislocations. À partir de l'équation 4.1, les positions relatives des dislocations peuvent donc être déduites de la variation de la contrainte mesurée dans la boîte de simulation le long du chemin de plus basse énergie obtenu pour les deux glissements pyramidal et basal.

Pour ceci, nous avons calculé toujours avec la méthode NEB et de la même manière que précédemment la barrière énergétique pour le glissement basal mais en faisant bouger les deux dislocations dans deux sens opposés cette fois afin de générer une variation de $\vec{A}$ et de pouvoir mesurer la variation de la contrainte dans la boîte de simulation. Dans le cas du glissement basal, nous avons réussi à faire ce calcul *ab initio* et avec le potentiel EAM. Par contre pour le glissement pyramidal, le mouvement des dislocations dans deux sens opposés dans un plan pyramidal génère une contrainte ayant une composante résolue dans le plan prismatique. Comme la barrière du glissement prismatique est très faible, cette contrainte provoque le glissement de la dislocation dans le plan prismatique. Générer une composante négligeable dans le plan prismatique nécessite l'utilisation d'une boîte de simulation suffisamment grande, ce qui n'était pas possible dans le cas des calculs *ab initio*. Pour ce glissement les calculs ont été faits seulement en potentiel EAM.

2.2.2 Résultats

Les chemins obtenus pour le glissement pyramidal et basal de la dislocation calculés avec les deux modèles énergétiques sont illustrés sur la figure 4.4. On note que les calculs prédisent les bonnes positions initiale, intermédiaire et finale de la dislocation pour les deux glissements, basal et pyramidal (voir carrés roses Fig 4.4).

Le chemin de la dislocation calculé avec le potentiel EAM lorsqu'elle glisse dans le plan π_1 (Fig. 4.4(a)) correspond au chemin le plus court cisillant le cristal dans un plan pyramidal dense π_{1D} . Dans le cas du glissement basal, le chemin calculé avec le potentiel EAM (Fig. 4.4(b)) n'est pas direct et peut être décomposé en trois étapes : la dislocation glisse d'abord dans un plan prismatique, ensuite dans un plan pyramidal π_{1D} et enfin dans un plan prismatique. Comparant les deux chemins obtenus avec le potentiel EAM, on remarque que la deuxième étape du glissement basal sur la figure 4.4(b) est identique à une opération de symétrie près à un bout du glissement pyramidal de la figure 4.4(a). Comme la barrière énergétique pour le glissement prismatique est très faible (inférieure à 0.4meV/Å en EAM [10]), le

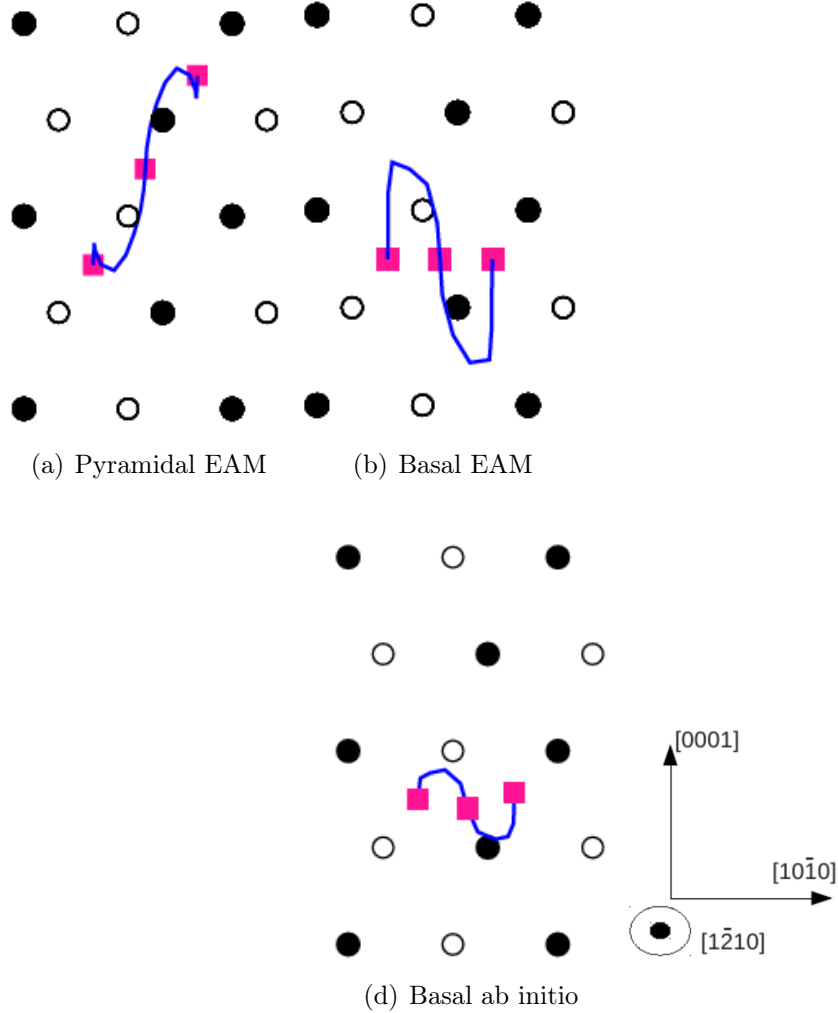


FIGURE 4.4 – Positions de la dislocation dans le plan $(\bar{1}210)$ calculées avec le potentiel EAM lors de son glissement (a) dans un plan pyramidal π_1 et (b) dans un plan basal. (c) Positions de la dislocations dans le plan $(\bar{1}210)$ calculées en ab initio lors de son glissement dans le plan basal. Les carrés roses correspondent à la position de la dislocation dans l'état initial, intermédiaire et final.

glissement basal et le glissement pyramidal sont finalement limités par le même processus correspondant au saut élémentaire le long d'une vallée de Peierls dans le plan π_1 . Ceci conduit à une même barrière énergétique pour le glissement basal et pyramidal et un seul et même mécanisme de glissement. Le même mécanisme mais moins marqué peut être déduit également du chemin obtenu en *ab initio* (voir Fig. 4.4(c)). Cette analogie entre les deux systèmes de glissement était complètement inattendue.

2.3 Contraintes de Peierls

Dans cette partie nous avons déterminé la contrainte de glissement dans les deux plans basal et pyramidal i.e. la contrainte critique pour laquelle la barrière du glissement s'annule.

2.3.1 Méthode de détermination de la contrainte de Peierls

Pour déterminer la contrainte de Peierls pour le glissement basal et pyramidal, nous avons calculé la contrainte à partir de laquelle la barrière s'annule permettant que la dislocation glisse infiniment. Une déformation correspondant à la contrainte souhaitée est appliquée à la boîte de simulation et la barrière énergétique est calculée avec la méthode NEB de la même manière que précédemment pour le glissement basal et pyramidal respectivement.

L'application d'une contrainte sur la boîte de simulation contenant un dipôle de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}$ et $-\vec{b}$ respectivement génère une force de Peach-Koehler F_{PK} et $-F_{PK}$ respectivement sur chaque dislocation avec :

$$F_{PK} = b \begin{pmatrix} \tau_{yz} \\ -\tau_{xz} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Afin d'éviter que la dislocation ne s'échappe dans le plan prismatique où la contrainte de Peierls est très faible (22 MPa [106]), la déformation appliquée a été choisie de manière à garantir $\tau_{xz} = 0$. Ainsi la composante de la force de Peach-Koehler entraînant la dislocation dans la direction $\vec{y}$ correspondant au plan prismatique est nulle. Pour les deux modes de glissement, les dislocations ont été bougées dans deux sens opposés afin de garantir pour chaque dislocation un glissement cohérent avec la direction de sa force de Peach-Koehler. Nous avons donc effectué les calculs seulement avec le potentiel EAM afin de pouvoir utiliser des cellules de simulation de tailles suffisamment grandes pour négliger la variation de l'énergie élastique dans la cellule, au fur et au mesure que les dislocations glissent et s'écartent de leur arrangement quadripolaire.

2.3.2 Résultats

Les barrières calculées avec le potentiel EAM en fonction de la contrainte appliquée pour le glissement pyramidal et basal sont présentées sur la figure 4.5. Les deux

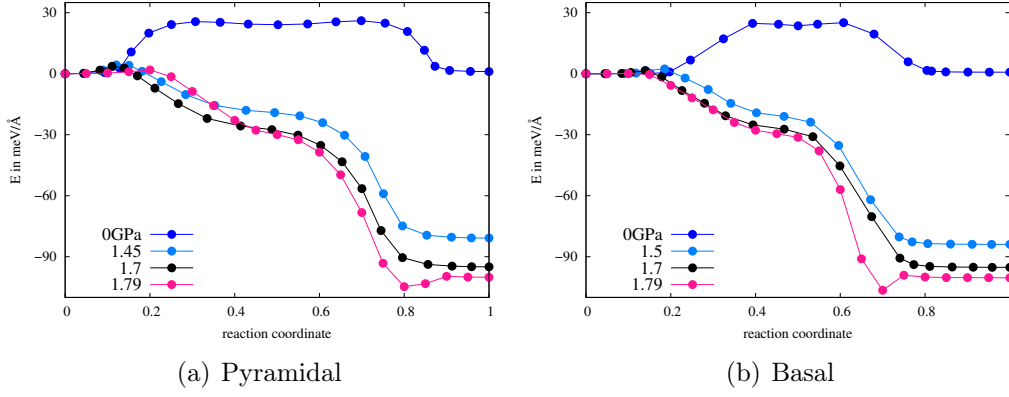


FIGURE 4.5 – Barrière énergétique calculée avec le potentiel EAM pour le glissement (a) pyramidal et (b) basal en fonction de la contrainte appliquée. Les deux barrières s'annulent pour une contrainte appliquée de 1.79 GPa.

barrières s'annulent pour la même contrainte appliquée, $\tau_{yz} = 1.79$ MPa. On rappelle que pour le glissement pyramidal, la contrainte appliquée n'est pas résolue dans le plan de glissement. La contrainte mesurée constitue donc une borne supérieure de la contrainte de Peierls pour le glissement pyramidal. Comme le potentiel EAM surestime la barrière énergétique pour le glissement pyramidal (voir Fig. 3.10(a) et Fig. 3.12(a)) et le glissement basal (voir Fig. 4.2(a)), on s'attend à mesurer une contrainte de glissement plus faible *ab initio* pour les deux glissements. Cependant la contrainte reste trop importante pour permettre un glissement basal facile sans activation thermique.

Ces résultats permettent de conclure que les glissements basal et pyramidal sont contrôlés par le même mécanisme, correspondant à un glissement dévié qui fait intervenir une configuration intermédiaire métastable de la dislocation vis où cette dernière présente un étalement dans le plan pyramidal.

Comme le glissement basal nécessite le mouvement de la dislocation dans deux sens opposés lors du même processus, on s'attend à ce que ce glissement soit plus difficile que le glissement pyramidal. De plus, comme la contrainte de Peierls τ est inversement proportionnelle à la largeur de la vallée de Peierls λ , et qu'une vallée de Peierls λ_{π_1} dans un plan pyramidal π_1 est plus large qu'une vallée de Peierls λ_B dans un plan basal on s'attend à :

$$\tau_{\pi_1} \frac{\Delta E_P}{\lambda_{\pi_1}} < \frac{\Delta E_P}{\lambda_B} \tau_B \quad (4.6)$$

et donc un glissement pyramidal plus facile que le glissement basal. ΔE_P étant la barrière énergétique de glissement calculée dans les deux plans basal et pyramidal. Ces résultats sont en accord avec les observations microscopiques montrant un glissement basal peu fréquent, nécessitant des températures et des contraintes d'activation plus importantes [3, 5, 130].

Conclusion

Nous avons réussi à expliquer l'origine du glissement basal et le mécanisme responsable de ce glissement. Les résultats montrent que les deux glissements basal et pyramidal sont contrôlés par presque la même contrainte de Peierls et le même mécanisme faisant intervenir une configuration intermédiaire métastable de la dislocation vis. Le glissement basal est en fait une combinaison de glissement facile prismatique et de glissement pyramidal. Ces deux glissements sont thermiquement activés. Le glissement pyramidal continu est possible sous une activation thermique grâce à une deuxième configuration métastable de la dislocation décrite dans le chapitre précédent. Cependant, on s'attend à un glissement basal continu plus difficile à cause d'une contrainte de Peierls plus importante que celle du glissement pyramidal. De plus, le mécanisme du glissement basal nécessite que la dislocation se déplace dans deux orientations opposées, pas forcément cohérentes avec la direction du glissement basal.

CHAPITRE 5

DURCISSEMENT DU ZIRCONIUM PAR AJOUT D'OXYGÈNE

LES travaux présentés dans les deux chapitres précédents ont permis de tracer le profil énergétique complet de la dislocation vis dans le zirconium pur. Les résultats mettent en évidence l'existence d'une faute d'empilement stable dans le plan pyramidal de première espèce π_1 qui est à l'origine d'une configuration métastable de la dislocation vis partiellement étalée dans le plan pyramidal. Cette configuration est responsable du glissement dévié des dislocations vis dans le plan pyramidal π_1 et le plan basal observé dans le zirconium pur ainsi que ses alliages [3, 5].

Comme le comportement de la dislocation est perturbé par l'existence des impuretés dans le matériau, ce profil énergétique risque d'être modifié par l'ajout des éléments d'alliages. Dans le zirconium, les études expérimentales montrent que l'ajout de l'oxygène dans les alliages de zirconium entraîne un durcissement considérable du matériau [7, 72]. Cet effet durcissant est la conséquence d'une interaction entre l'atome d'oxygène et les dislocations vis $\langle a \rangle$. Les observations microscopiques dans le zirconium montrent que le glissement pyramidal des dislocations vis $\langle a \rangle$ devient de plus en plus fréquent [6, 7], tandis que le durcissement sur le glissement prismatique s'accroît, lorsque la teneur en oxygène augmente dans le matériau [46, 109]. Le but de ce chapitre est d'étudier en simulation *ab initio* cet effet durcissant de l'oxygène dans le zirconium et de déterminer ses conséquences sur le comportement des dislocations vis $\langle a \rangle$, l'élément moteur de la déformation plastique du zirconium.

Pour atteindre ces objectifs, l'étude est structurée de la manière suivante :

- D'abord nous étudions l'interaction entre un atome d'oxygène et les fautes d'empilement prismatique et pyramidale.
- Au vu des résultats, nous caractérisons ensuite l'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis en considérant les trois configurations possibles de la dislocation.
- Enfin, les effets de l'oxygène obtenus sont discutés afin de proposer un mécanisme de durcissement.

Tous les calculs atomistiques effectués dans ce chapitre ont été faits en *ab initio* dans le cadre de la DFT suivant les paramètres indiqués dans le Chapitre 2.

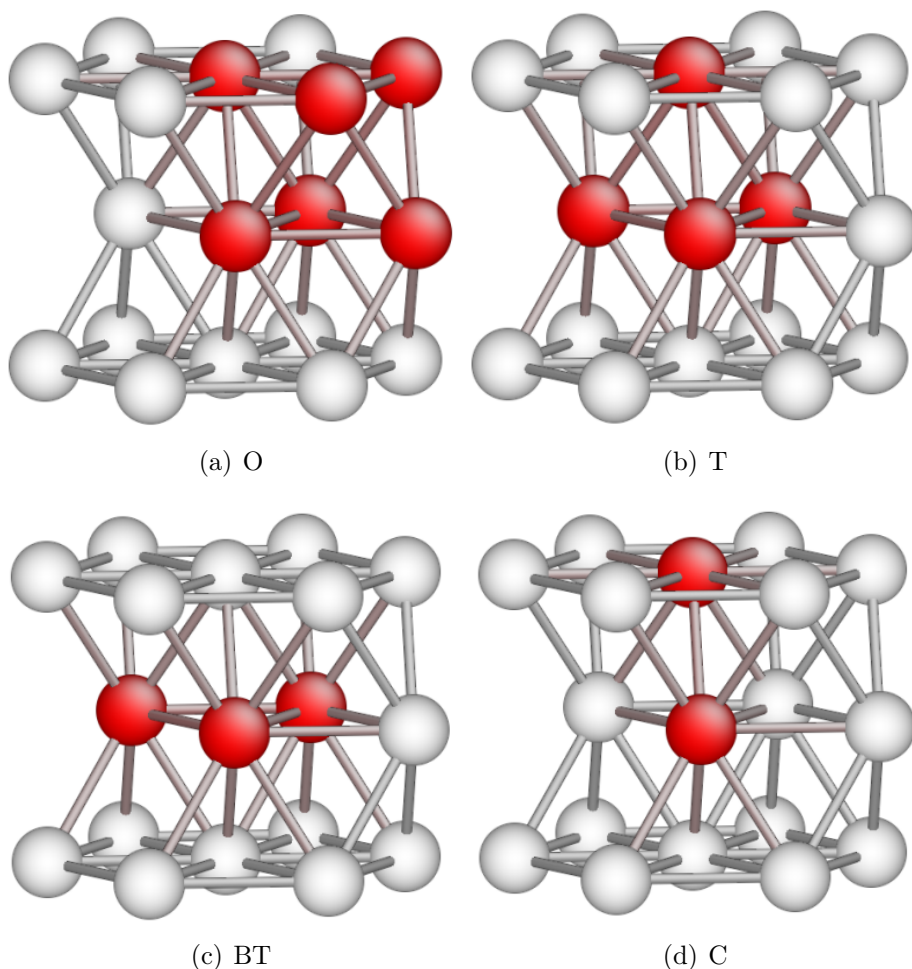


FIGURE 5.1 – Sites interstitiels de la structure HCP : (a) octaédrique O (b) tétraédrique T (c) basal tétraédrique BT correspondant à la projection d'un site T dans le plan de base et (d) crowding C correspondant au milieu de l'arrête d'un tétraèdre.

1 Oxygène en solution solide dans le Zr

Avant d'étudier l'interaction entre l'oxygène et les défauts (fautes d'empilement et dislocations) dans le cristal HCP, nous vérifions d'abord les propriétés de l'oxygène en solution solide dans le zirconium pur, afin de valider nos paramètres de modélisation *ab initio*.

On introduit sur la figure 5.1 les différents sites interstitiels de la maille hexagonale compacte considérés pour l'atome d'oxygène. On distingue les sites octaédriques O, se situant entre six atomes de zirconium premiers voisins (Fig. 5.1a), les sites tétraédriques T, se situant entre quatre atomes premiers voisins de zirconium (Fig. 5.1b), les sites basaux tétraédriques BT correspondant à la projection d'un site T dans le plan basal de la structure HCP (Fig. 5.1c) et enfin les sites crowding C se situant sur l'arrête d'un tétraèdre hors plan de base (Fig. 5.1d). On dénombre dans la maille primitive d'un cristal hexagonal compact deux sites octaédriques et quatre

TABLE 5.1 – Variation de l'énergie de mise en solution de l'oxygène par rapport à celle de la position la plus stable (les sites octaédriques O) dans le zirconium calculées en *ab initio*.

ΔE (eV)	Octaédrique	Tétraédrique	BT	C
PWSCF (200 atomes)	0	0.84	0.87	1.91
PWSCF (96 atomes)	0	0.87	0.90	1.90
PWSCF (36 atomes)	0	0.89	0.93	1.82
PWSCF (320 atomes)	0	0.90	0.94	1.90
VASP (36 atomes) [167]	0	-	0.86	1.89

sites tétraédriques.

Nos calculs *ab initio* montrent que la position la plus stable pour l'oxygène est le site octaédrique O. L'insertion de l'oxygène dans un site de type T entraîne une différence de l'énergie d'occupation $\Delta E = 0.84$ eV par rapport au site O, tandis que dans les sites BT la différence de l'énergie d'occupation est $\Delta E = 0.87$ eV. Le site C conduit à l'écart en énergie d'occupation le plus haut $\Delta E = 1.91$ eV. Ces valeurs sont obtenues avec une boîte de simulation cubique dans le repère cartésien habituel de la maille hexagonale, contenant 200 atomes. Les mêmes calculs ont été faits également avec la même boîte pour différentes tailles (36 atomes et 96 atomes), ainsi qu'avec la boîte de simulation utilisée pour la modélisation des dislocations, dont les dimensions sont $n \times m \times 2 = 5 \times 8 \times 2$ et contenant 320 atomes de Zr. Les résultats sont résumés sur le tableau 5.1.

On voit que l'énergie d'occupation varie peu en fonction de la taille de boîte. Un faible effet de taille est noté, en particulier, pour la boîte de simulation utilisée pour modéliser les dislocations (contenant 320 atomes). Bien qu'il s'agisse de la plus grande taille de boîte testée, cette boîte présente une faible hauteur $2b$ séparant l'atome d'oxygène de ses images périodiques, conduisant ainsi à une interaction entre ces derniers. Les mêmes stabilités relatives de l'oxygène dans les différents sites interstitiels sont obtenues pour toutes les tailles de boîtes testées. Le tableau montre que nos valeurs *ab initio* sont en accord avec celles de C. Domain calculées avec le code *ab initio* VASP [167]. Néanmoins, on note que l'oxygène est stable dans les sites tétraédriques T, contrairement aux résultats de Domain où l'atome d'oxygène étant instable dans les sites T, relaxait vers les sites BT.

2 Interaction entre oxygène et fautes d'empilement

La structure de cœur de la dislocation ainsi que son mouvement dans un plan donné sont gouvernés par l'énergie de faute d'empilement dans le plan de glissement. Pour comprendre l'effet durcissant de l'oxygène dans le zirconium, la présente étude commence d'abord par la caractérisation de l'interaction entre l'oxygène et les fautes d'empilement. On considère uniquement les fautes prismatique et pyramidale π_1 . Ce choix est motivé d'abord par les observations microscopiques montrant que l'ajout de l'oxygène dans le zirconium pur perturbe principalement le glissement prismatique

et le glissement pyramidal des dislocations vis [3]. De plus, les résultats des chapitres précédents montrent que ces deux modes de glissement sont liés à l'existence d'une configuration métastable de la dislocation vis faisant intervenir dans sa structure de cœur la faute prismatique et la faute pyramidale. Quant à la faute basale, aucune structure de cœur stable n'a pu être associée à cette faute. Cette dernière ne sera donc pas étudiée.

Pour chacune des fautes on calcule ab initio l'énergie d'interaction E_{int} pour différents sites d'insertion de l'oxygène. Cette énergie correspond à la variation d'énergie lorsque l'oxygène et la faute d'empilement, initialement isolés, sont mis proches l'un de l'autre. Elle est donnée par l'expression :

$$E_{int} = E_{SF-O} - E_{SF} - E_O + E_{Bulk} \quad (5.1)$$

avec E_{SF-O} l'énergie totale de la boîte contenant une faute d'empilement stable et un atome d'oxygène, E_{SF} et E_O l'énergie totale de la boîte contenant seulement une faute d'empilement et un atome d'oxygène respectivement. E_{Bulk} est l'énergie de la même boîte correspondant à un cristal parfait.

Les boîtes de simulations sont construites de la même manière que dans la Section 2 du Chapitre 2 : une seule faute d'empilement et/ou un seul atome d'oxygène sont introduits dans la cellule. L'oxygène est directement introduit dans la position souhaitée autour ou dans la faute stable préalablement relaxée. Une relaxation totale des atomes dans les trois directions du cristal est ensuite effectuée après insertion de l'oxygène.

2.1 Faute d'empilement prismatique

Le mode de glissement principal dans le zirconium est le glissement prismatique. Ce glissement se produit grâce à une structure de cœur de la dislocation vis étalée dans le plan prismatique, rationalisée par une faute d'empilement stable dans ce même plan. Nous commençons donc par caractériser l'interaction entre l'oxygène et la faute d'empilement prismatique.

Nous utilisons une boîte de simulation dont les vecteurs de périodicité sont $qa/3[1\bar{2}10]$, $rc[1000]$ et $sa/2[10\bar{1}0]$ avec q , r et s des entiers. La hauteur de la boîte est donnée par $h = s \times a\sqrt{3}$ avec a le paramètre de maille et s le nombre de plans atomiques séparant deux fautes d'empilement successives. Le plan de la faute est défini par les deux vecteurs $qa/3[1\bar{2}10]$ et $rc[0001]$. La cellule élémentaire contient quatre atomes. Le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation est donc donné par $4 \times q \times r \times s$.

2.1.1 Cristallographie de la faute prismatique

L'oxygène occupe naturellement les sites interstitiels octaédriques de la structure HCP. La figure 5.2 montre l'exemple d'un site octaédrique O_0 dans la structure HCP parfaite dans deux perspectives différentes (c) et (e), où les atomes rouges indiquent les six premiers voisins formant le site octaédrique. Le cisaillement du cristal dans un plan prismatique dû à la faute d'empilement, entraîne une déformation des sites interstitiels existants dans le plan de la faute et la création de nouveaux sites :

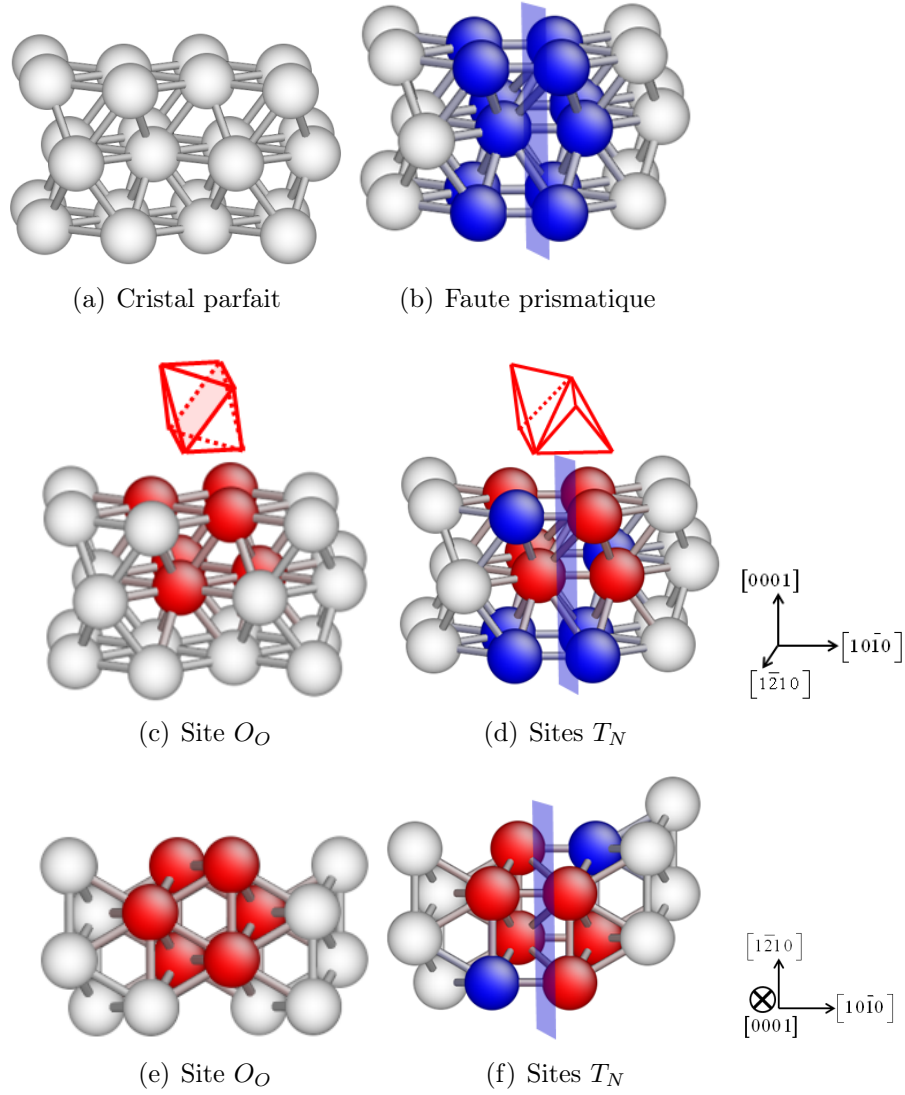


FIGURE 5.2 – (a) Cristal parfait de structure hexagonale compacte HCP. (b) Faute d'empilement prismatique dans un cristal HCP. (c) Site octaédrique dans une structure HCP parfaite. (d) Le même site octaédrique après le cisaillement du cristal par la faute d'empilement prismatique. Ce site octaédrique se transforme en deux sites tétraédriques T_N nouveaux ayant une cote commune. Le plan prismatique de la faute est indiqué par un ruban bleu. Les ronds bleus indiquent les atomes qui ont perdu la coordinence parfaite de la structure HCP à cause du cisaillement de la faute et les ronds rouges indiquent les six atomes premiers voisins qui forment le site octaédrique original. Les ronds gris indiquent des atomes du cristal parfait. (e) et (f) sont les projections dans le plan (0001) des cristaux (c) et (d) respectivement.

- Dans le plan de la faute prismatique indiqué par le plan bleu sur les figures 5.2(d) et (f), on voit d'une part, que le cisaillement des atomes dû à la faute entraîne la déformation du volume interstitiel correspondant au site octaédrique O_0 original de la structure HCP, et donc la disparition de ce site, se transformant en deux nouveaux sites tétraédriques T_N .
- D'autre part, on constate que tous les sites tétraédriques originaux du cristal parfait, se situant dans le plan de la faute disparaissent, donnant lieu à un nouveau type de site octaédrique comme le montrent les figures 5.3 (a) et (b). En effet, le cisaillement dû à la faute d'empilement génère des sites octaédriques O_b , dont le centre est situé dans un plan basal.
- Les figures 5.3 (c) et (d) montrent également l'apparition d'un nouveau site interstitiel T_F , se situant dans la face commune entre un site tétraédrique original de la structure HCP et un site tétraédrique T_N nouveau, créé par la faute d'empilement.

Pour l'étude de l'interaction oxygène-faute d'empilement prismatique, on considère les deux sites octaédriques O_0 et O_b ainsi que le nouveau site tétraédrique T_N et le nouveau site T_F , se situant dans le plan de la faute. Tous les sites interstitiels étudiés sont résumés sur la figure 5.4(a). L'influence de la faute prismatique sur les atomes d'oxygène placés dans les sites octaédriques O_1 et O_2 , se situant dans les plans prismatiques premier et second voisins respectivement a aussi été étudiée (voir Fig. 5.4(a)).

2.1.2 Résultats

Pour caractériser l'interaction entre l'oxygène et la faute d'empilement prismatique, en partant d'une faute prismatique stable, on calcule ab initio l'énergie d'interaction due à l'ajout d'un atome d'oxygène dans les différentes positions décrites ci-dessus. Les calculs sont faits pour différentes tailles de boîte de simulation. Les résultats sont résumés sur le tableau de la Fig. 5.4(b). Les calculs effectués avec des boîtes de simulation trop petites ($4 \times 2 \times 2$ voir Fig. 5.4(b)) conduisent à une interaction attractive avec des énergies anormalement basses pour les deux sites O_0 et O_b . Ceci est un effet de taille dû à l'interaction forte entre l'atome d'oxygène et ses images périodiques. La convergence des résultats est obtenue pour des boîtes de simulation dont la taille minimale est définie par $q = r = s = 4$.

D'un point de vue général, le tableau montre que l'introduction d'un atome d'oxygène dans le plan de la faute prismatique ou dans les plans voisins résulte en une énergie d'interaction positive. Ceci traduit une interaction répulsive entre l'oxygène et la faute d'empilement prismatique. Cette interaction n'est pas localisée dans le plan de la faute mais s'étend aussi aux plans premier et second voisins à la faute comme l'indique l'énergie d'interaction non nulle obtenue pour les atomes d'oxygène placés dans les sites octaédriques O_1 et O_2 (Fig. 5.4(b)). Cependant l'énergie d'interaction obtenue pour ces deux sites octaédriques est faible par rapport aux énergies calculées pour les autres sites interstitiels testés. On note que lorsque l'oxygène est initialement introduit dans un site O_1 ou O_2 , ce dernier reste stable dans sa position de départ après relaxation. On en déduit que l'influence de la faute d'empilement prismatique sur les sites octaédriques voisins est faible et ne génère aucun change-

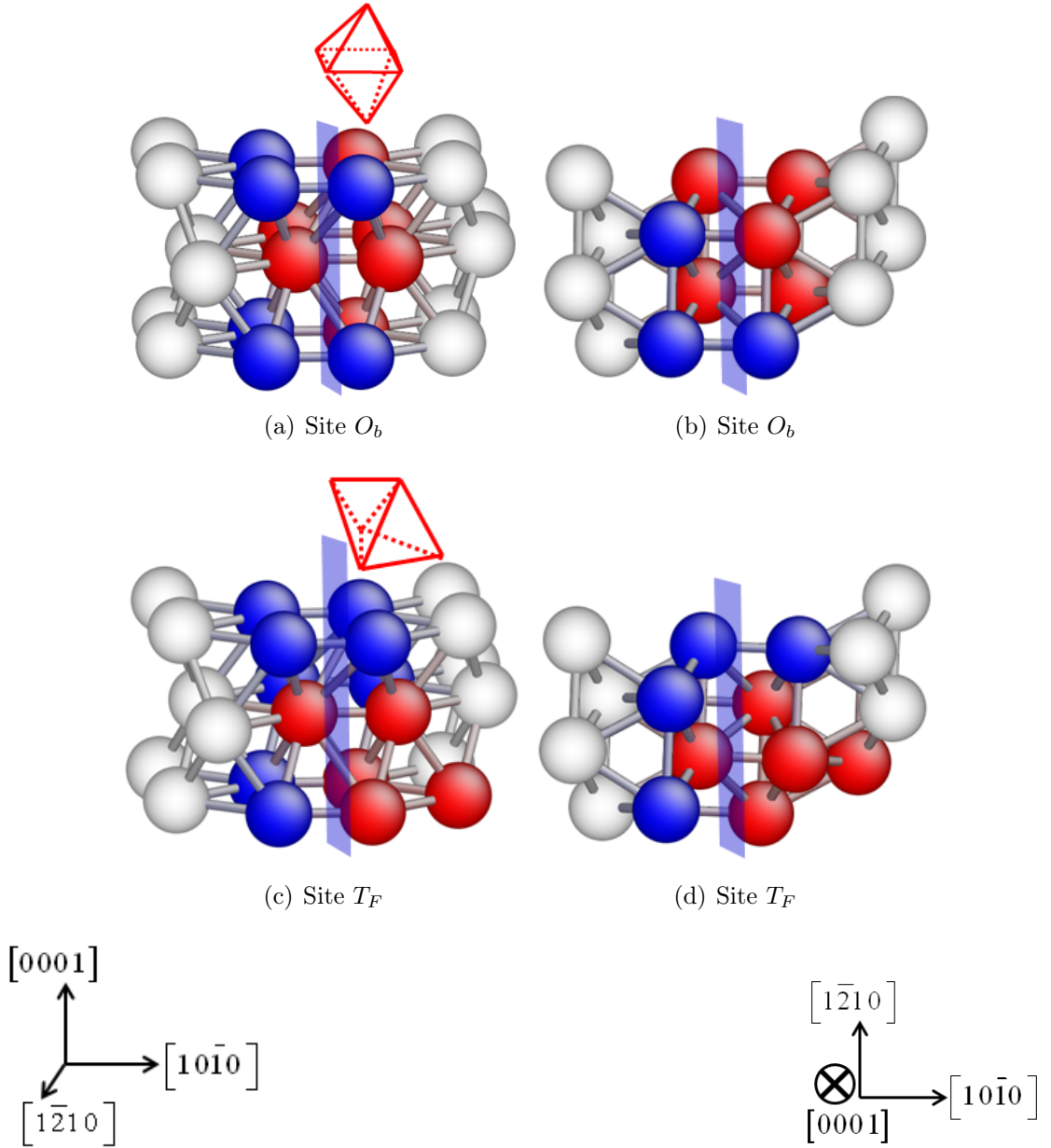
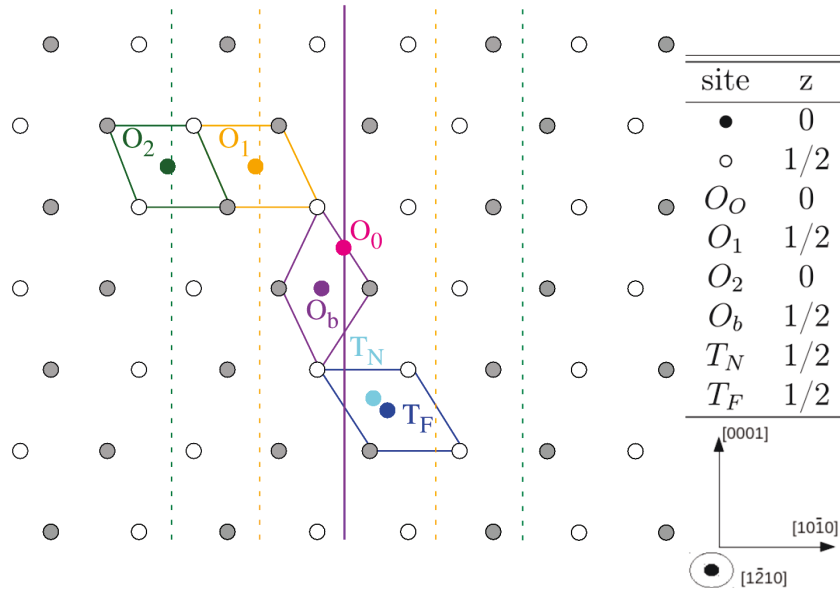


FIGURE 5.3 – (a) et (b) Site octaédrique O_b généré par la faute d'empilement prismatique dont le centre est situé dans un plan basal, montré sous deux perspectives différentes. (c) et (d) Site interstitiel T_F généré par la faute prismatique, se situant dans la face commune entre un site tétraédrique original du cristal parfait et un site tétraédrique généré par la faute, représenté sous deux perspectives différentes. Le plan prismatique de la faute est indiqué par un ruban bleu. Les ronds rouges indiquent les atomes qui forment les sites interstitiels et les ronds bleus indiquent les atomes qui n'ont plus la coordinence de la structure HCP parfaite à cause de la faute. Les ronds gris indiquent des atomes du cristal parfait.



(a) Positions de l'oxygène

site	3x4x4	4x2x4	4x4x2	4x4x4	4x5x5
O ₀	→ O _b	→ O _b	→ O _b	→ O _b	-
O _b	164	188	166	161	-
T _F	-	949	969	933	929
T _N	-	→ T _F	-	→ T _F	-
O ₁	33	-	-	26	26.8
O ₂	44	-	-	40	40.5

(b) Énergie d'interaction (meV)

FIGURE 5.4 – (a) Sites d'insertion de l'oxygène testés pour l'étude de l'interaction entre l'oxygène et la faute prismatique, placés sur une projection d'un cristal contenant une faute prismatique dans la direction $[1\bar{2}10]$. Les ronds noirs et blancs indiquent les atomes de Zr, à $z = 0$ et $z = 0.5$ respectivement. Les ronds colorés indiquent les positions de l'atome d'oxygène. O_0 : site octaédrique du cristal parfait hautement perturbé par la faute prismatique. O_b : nouveau site octaédrique vertical créé par la faute prismatique où l'oxygène est placé dans un plan basal. T_F : site d'insertion se situant dans la face commune entre un site tétraédrique original de la structure HCP et un site tétraédrique T_N nouveau, créé par la faute d'empilement. O_1 et O_2 : sites octaédriques ordinaires du cristal parfait se situant respectivement dans les plans premier et second voisin au plan de la faute. La ligne violette continue indique le plan de cisaillement de la faute prismatique. Les lignes discontinues orange et verte indiquent respectivement les plans prismatiques premier et second voisin de la faute. (b) Énergies d'interaction correspondant aux différents sites d'insertion de l'oxygène, calculées en ab initio pour différentes tailles de boîte de simulation. La colonne en gras correspond aux valeurs convergées.

ment structural. Pour cette raison, nous arrêtons les calculs aux sites octaédriques dans les plans prismatiques seconds voisins de la faute, et nous n'allons pas au delà.

On considère maintenant l'oxygène placé dans le site octaédrique O_0 Fig. 5.4(a). Cette position correspond à un site octaédrique original du cristal parfait se situant dans le plan de cisaillement de la faute prismatique. Après relaxation, on constate que l'atome d'oxygène a migré vers le site O_b généré par la faute. Comme le site octaédrique O_0 se trouve dans le plan de la faute, son volume est réduit et sa symétrie est détruite par le cisaillement du cristal comme l'explique la figure 5.2, ce qui entraîne la déstabilisation de l'oxygène. Ce dernier migre donc vers le site interstitiel le plus proche, le site O_b .

Dans le cas où l'oxygène est initialement inséré dans un site O_b , l'atome d'oxygène reste stable après relaxation dans sa position initiale et aucun changement de la structure de la faute n'a été remarqué. Ce dernier conduit à une énergie d'interaction répulsive comme le montre le tableau 5.4(b).

L'oxygène est instable dans le nouveau site tétraédrique T_N . Ce dernier relaxe vers le site T_F , le centre de la face commune entre le nouveau site tétraédrique T_N et un ancien site tétraédrique de la structure HCP. En comparant les énergies d'interaction obtenues, on remarque que le site T_F présente une énergie d'excès extrêmement haute. Cette énergie est du même ordre de grandeur que l'écart en énergie d'occupation entre un site T_F et un site octaédrique du cristal parfait, donné sur le tableau 5.1. Il s'agit du site d'insertion le moins favorable et il sera donc exclu dans la suite de l'étude.

Pour conclure, une interaction répulsive est obtenue entre l'oxygène et la faute prismatique, avec une énergie d'interaction relativement importante. Cette répulsion s'étend même aux sites octaédriques premiers et seconds voisins à la faute, et s'explique par une déformation significative des sites octaédriques du cristal parfait déstabilisant ainsi l'oxygène interstitiel. Ce dernier lorsqu'il se trouve dans le plan de la faute, migre vers les nouveaux sites octaédriques verticaux O_b générés par la faute. Des calculs récents en *ab initio* effectués dans le titane montrent un résultat semblable. Les auteurs rapportent que l'atome d'oxygène migre de son site octaédrique initial perturbé par la faute prismatique vers un site octaédrique O_b généré par la faute et conduit à une augmentation de l'énergie de la faute [173]. Cette interaction répulsive a été obtenue également dans d'autres travaux pour les deux sites O_b et O_O dans le titane, cependant dans ce cas, l'oxygène reste stable dans son site octaédrique original du cristal HCP et ne migre pas vers les nouveaux sites O_b [79].

2.2 Faute d'empilement pyramidale

Nous nous intéressons maintenant à la faute stable pyramidale mise en évidence dans le chapitre 3. Ceci est motivé par le fait que cette faute pyramidale est à l'origine d'une configuration métastable de la dislocation vis, apparaissant au cours de son glissement dans le plan pyramidal. De plus, les observations microscopiques dans la littérature montrent que l'ajout de l'oxygène favorise le glissement dévié dans les plans pyramidaux [6].

Nous utilisons une boîte de simulation dont la hauteur est donnée par $h = t \times \zeta$ avec $\zeta = 5.879$ la hauteur de la cellule élémentaire et t le nombre de plans atomiques

séparant deux fautes d'empilement successives. Le plan de la faute est défini par les deux vecteurs de périodicité $ua\frac{1}{3}[\bar{1}210]$ et $va\frac{1}{2}[10\bar{1}2]$ où u et v sont des entiers. Une cellule élémentaire contient donc 4 atomes et le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation est donné par $4 \times t \times u \times v$.

2.2.1 Cristallographie de la faute pyramidale

La structure de la faute pyramidale est plus complexe que celle de la faute prismatique. Ceci est dû au fait que cette dernière correspond à une nano-macle limitée par les deux plans miroirs M et M' . Ces deux plans sont illustrés par les deux rubans bleus sur la figure 5.5. Le plan de cisaillement de la faute est le plan situé entre les deux plans miroirs. Le cisaillement du cristal dans un plan pyramidal entraîne d'une part les mêmes conséquences que la faute prismatique, à savoir la transformation des sites octaédriques O_0 , se situant dans la macle, en sites tétraédriques T_N et en sites T_F (Fig. 5.5a) et la génération de nouveaux sites octaédriques verticaux O_b (Fig. 5.5b). D'autre part, on remarque que le volume correspondant à un site tétraédrique du cristal parent se transforme en un site octaédrique O_N dans le cristal maclé (Fig. 5.5c). D'une manière générale, comme la macle est symétrique au cristal parent par rapport au plan pyramidal, elle transforme tous les sites interstitiels tétraédriques, se situant en son centre, en sites octaédriques et inversement. Par contre, elle entraîne les mêmes conséquences que la faute prismatique sur les sites interstitiels se situant dans les plans miroirs M et M' . Par conséquent, on distingue dans la faute pyramidale trois types de sites octaédriques, les sites O_0 , O_b et O_N , ainsi que les nouveaux sites tétraédriques T_N et les nouveaux sites T_F .

Au vu des résultats de la faute prismatique, comme l'oxygène est instable dans les sites O_0 et T_N , et que les sites T_F sont hautement répulsifs, on considère uniquement les deux sites O_b et O_N . Comme il s'agit d'une faute épaisse, nous avons considéré en plus des deux sites d'insertion indiqués ci-dessus trois autres sites d'insertion adjacents à la faute. Il s'agit de trois sites octaédriques du cristal parfait O_i , $i^{\text{ème}}$ voisin au plan de faute. Les différents sites testés sont illustrés sur la figure 5.6(a).

2.2.2 Résultats

Les énergies d'interaction entre l'oxygène et la faute pyramidale calculées ab initio pour différentes tailles de boîte de simulation sont résumées dans le tableau de la figure 5.6(b). Les valeurs obtenues présentent une dépendance en fonction des dimensions de la boîte utilisée. La taille minimale pour laquelle les résultats sont convergés correspond au paramètres $t \times u \times v = 4 \times 2 \times 4$.

Le tableau de la figure 5.6(b) montre des énergies d'interaction uniquement positives comme dans le cas de la faute prismatique. Ceci traduit donc une interaction répulsive entre l'oxygène et la faute pyramidale. On remarque également que cette interaction est localisée dans la macle et s'étend uniquement aux sites octaédriques premiers voisins de la faute O_1 , situés dans la macle élémentaire. Ceci se manifeste par une énergie d'interaction nulle obtenue pour les sites octaédriques O_2 et O_3 loin de la faute. On déduit que la présence de la faute d'empilement pyramidale n'a aucun effet sur l'oxygène lorsqu'il est loin de la faute.

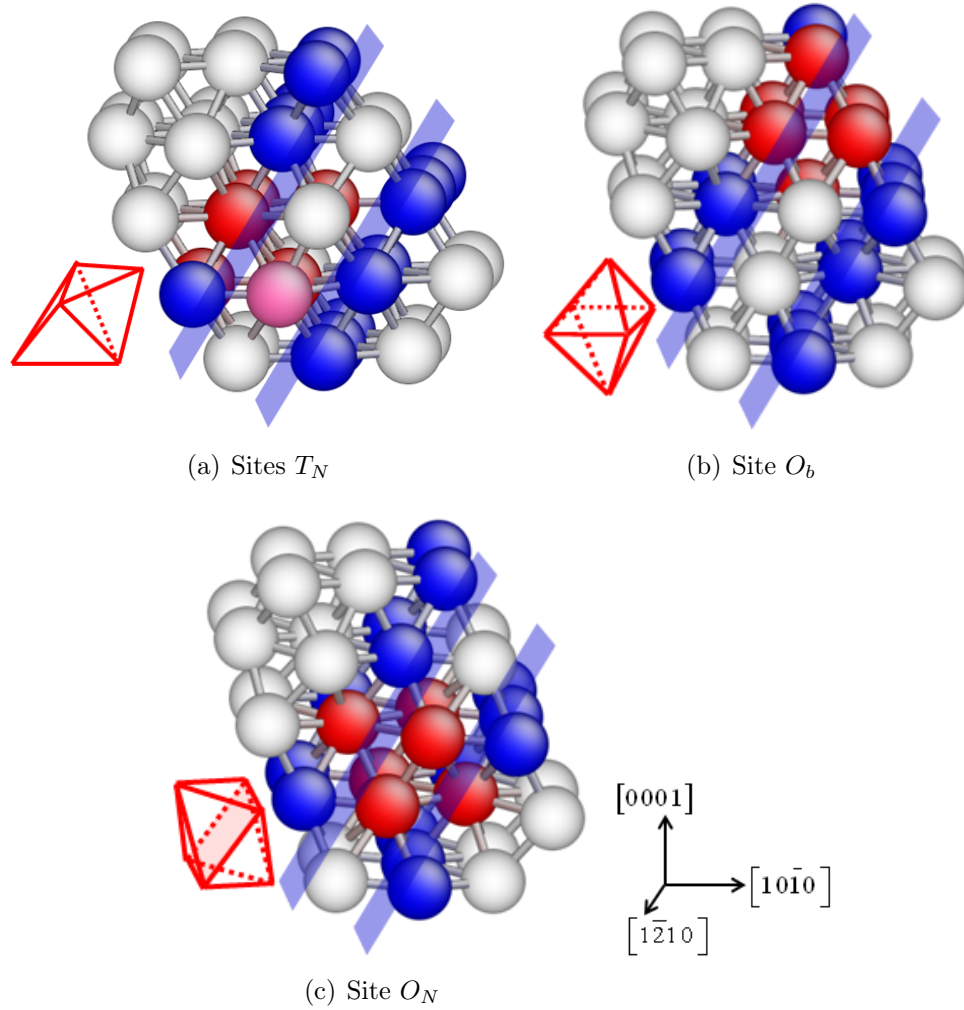
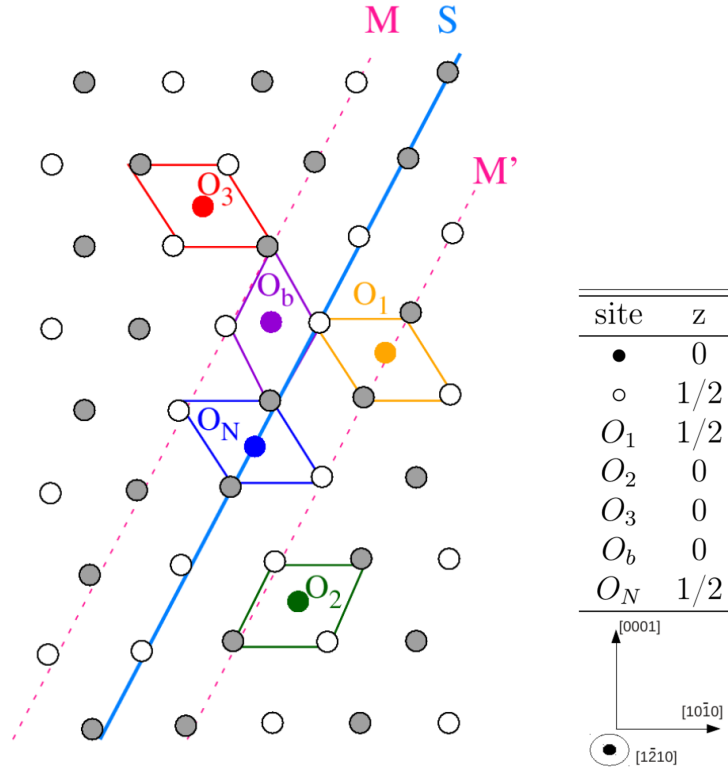


FIGURE 5.5 – (a) Site octaédrique original du cristal parfait, transformé par le cisaillement pyramidal de la macle en deux sites tétraédriques T_N et un nouveau site T_F , correspondant au centre de la face commune entre les deux tétraèdres T_N . (b) Site octaédrique O_b créé par le cisaillement pyramidal dans la macle élémentaire pyramidale. (c) Site octaédrique O_N de la structure HCP créé dans la macle élémentaire pyramidale. Les rubans bleus indiquent les plans miroirs limitant la macle élémentaire pyramidale. Les ronds bleus indiquent les atomes appartenant aux plans miroirs, ayant perdu la coordinence parfaite de la structure HCP. Les ronds rouges indiquent les atomes qui forment les sites interstitiels et les ronds gris indiquent les atomes du cristal parfait. La boule rose dans (a) indique un atome de zirconium appartenant au site octaédrique original O_O , mais pas aux sites tétraédriques T_N formés par la faute.



(a) Positions de l'oxygène

site	2x2x4	4x2x4	4x3x4	6x3x4	4x3x5
O_b	91	130	129	131	123
O_N	36	30	22	29	-
O_1	75	75	72	77	34
O_2	24	0	0	0	10
O_3	-11	0	0	0	0

(b) Énergies d'interaction (meV)

FIGURE 5.6 – (a) Les différents sites d'insertion de l'oxygène testés pour l'étude de l'interaction entre l'oxygène et la faute pyramidale, placés sur une projection d'un cristal contenant une faute pyramidale dans la direction $[1\bar{2}10]$. Les ronds noirs et blancs indiquent les atomes de Zr à $z = 0$ et $z = 0.5$ respectivement. Les ronds colorés indiquent la position de l'oxygène. O_b : nouveau site octaédrique vertical créé par la faute pyramidale où l'oxygène est placé dans un plan basal. O_N : nouveau site octaédrique horizontal créé dans le plan de cisaillement de la faute pyramidale. O_1 , O_2 et O_3 : sites octaédriques ordinaires du cristal parfait respectivement premier, second et troisième voisin au plan de la faute. La ligne continue bleue indique le plan de cisaillement de la faute tandis que les lignes discontinues roses indiquent les deux plans miroirs délimitant la macle élémentaire correspondante. (b) Les énergies d'interaction correspondant aux sites d'insertion de l'oxygène décrits en (a), calculées pour différentes tailles de boîte de simulation. La colonne en gras indique la taille minimale pour la convergence.

En comparant les énergies d'interaction obtenues pour les différents sites, on constate que le site O_b présente une énergie d'interaction beaucoup plus importante que celles obtenues pour les sites O_N et O_1 . Il s'agit donc du site le moins favorable pour contenir l'oxygène.

Le site O_N conduit à l'énergie d'interaction la plus faible. Placer un oxygène dans le site O_N situé au centre de la macle pyramidale est donc plus favorable que dans un site O_1 , se situant dans le plan miroir de la macle.

On note que pour toutes les positions testées, l'atome d'oxygène reste stable dans sa position initiale d'introduction après relaxation des atomes et aucun changement de structure de la faute n'a été obtenu.

Pour conclure, les résultats montrent une interaction répulsive entre l'oxygène et la faute pyramidale avec une énergie d'interaction du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la faute prismatique. Considérant les résultats pour les deux fautes d'empilement, on en déduit que l'oxygène ne peut pas ségréger ni dans la faute prismatique ni dans la faute pyramidale. On s'attend donc à une interaction répulsive entre la dislocation vis et l'oxygène lorsque ce dernier est situé dans le cœur de la dislocation.

3 Interaction entre oxygène et dislocation vis

Les calculs *ab initio* ont montré une interaction répulsive entre l'oxygène et les fautes d'empilement prismatique et pyramidale. Ceci laisse prédire également une interaction répulsive entre l'oxygène et le cœur de la dislocation vis dans ses configurations prismatique et pyramidales. Le but de cette section est de vérifier ce constat en étudiant l'effet de l'oxygène sur les propriétés de la dislocation vis. L'interaction entre la dislocation et un atome interstitiel peut être de nature chimique ou élastique. Les études expérimentales effectuées sur les alliages de titane-oxygène favorisent plutôt une interaction de nature chimique induisant un changement de la structure de cœur [12]. Nous commençons donc par évaluer l'énergie d'interaction élastique entre l'oxygène et la dislocation vis dans ses deux configurations prismatique et pyramidale dans le zirconium. Ensuite, nous étudions en simulations *ab initio* l'influence de l'ajout de l'oxygène sur les différentes structures de cœur de la dislocation vis.

3.1 Interaction élastique

Pour déterminer la nature de l'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis, nous avons commencé par calculer leur énergie d'interaction élastique en utilisant la théorie élastique. En partant des résultats des calculs *ab initio* pour les deux structures de cœur de la dislocation prismatique et pyramidale, on calcule l'énergie d'interaction de l'oxygène avec la dislocation dans tous les sites octaédriques originaux présents dans la cellule.

3.1.1 Calcul de l'énergie d'interaction élastique

Avant de calculer les énergies d'interaction, nous introduisons d'abord le modèle élastique utilisé.

Description du modèle élastique

On considère dans un cristal parfait un défaut ponctuel quelconque, pouvant être intrinsèque de type lacune ou auto-interstitiel, ou extrinsèque de type soluté. La présence du défaut dans un centre O génère une perturbation dans le cristal qui le contient. Cette perturbation peut être modélisée par une distribution équilibrée de forces $\vec{F}_n$ s'appliquant en divers points $\vec{a}_n$, appelées les forces de Kanzaki et vérifiant $\sum_n \vec{F}_n = \vec{0}$ et $\sum_n \vec{a}_n \wedge \vec{F}_n = \vec{0}$. Ces forces sont à l'origine du champ élastique créé par le défaut. Loin du défaut, le champ élastique est simplement déterminé par le dipôle élastique du défaut, donné par l'expression $P_{ij} = \sum_n a_i^n F_j^n$ [174]. Un défaut ponctuel est donc caractérisé par son dipôle élastique P . Lorsque le défaut est placé dans un champ élastique extérieur ε_{ij}^{ext} , l'énergie d'interaction élastique entre le défaut situé à l'origine et le champ extérieur est donnée par l'expression [174] :

$$E_{inter} = -P_{ij}\varepsilon_{ij}^{ext}(\vec{0}) \quad (5.2)$$

où $\varepsilon_{ij}^{ext}(\vec{0})$ est la déformation élastique créée par le champ extérieur au point où se trouve le défaut ponctuel. Ce champ élastique extérieur peut être créé par un autre défaut, par exemple une dislocation.

Lorsque le champ élastique du défaut ponctuel est isotrope, son dipôle élastique P_{ij} est une matrice diagonale dont les trois composantes sont égales et le défaut est donc un centre de dilatation ou de compression du cristal. On retrouve alors dans ce cas l'interaction dite d'effet de taille introduite par Cottrell et Bilby [55]. Dans un cas plus général, le tenseur P du dipôle élastique présente des composantes supplémentaires, correspondant à la contribution des effets dits de forme du défaut introduite par Cocharadt [56].

Ce modèle est équivalent au modèle d'inclusion d'Eshelby [59,175], en considérant un volume infinitésimal V de l'inclusion, où l'énergie d'interaction entre le défaut ponctuel et le champ élastique d'une dislocation est donnée par

$$E_{inter} = -V\varepsilon_{ij}^t\sigma_{ij}^{ext}. \quad (5.3)$$

ε_{ij}^t est la déformation totale propre du défaut ponctuel et σ_{ij}^{ext} est la contrainte créée par la dislocation au niveau du défaut ponctuel. Les deux expressions éq. 5.2 et éq. 5.3 de l'énergie d'interaction issues des deux modèles sont liées par $P_{ij} = VC_{ijkl}\varepsilon_{kl}$ où C_{ijkl} sont les constantes élastiques de la matrice.

Paramétrisation du modèle

Pour calculer l'énergie d'interaction entre l'atome d'oxygène et la dislocation à partir du modèle élastique décrit ci-dessus, on a besoin d'évaluer d'abord le dipôle élastique du défaut.

Dipôle élastique

Le dipôle élastique d'un défaut ponctuel placé dans un cristal parfait peut être déduit des calculs *ab initio* suivant la méthode suivante [176,177]. La relaxation des positions atomiques dans une boîte de simulation dont les vecteurs de périodicité sont maintenus fixes et contenant un atome interstitiel d'oxygène dans un site octaédrique, génère une contrainte $\sigma_{ij} = -1/V P_{ij}$ dans la boîte, où V est le volume du système (la cellule de simulation) et P_{ij} est le dipôle élastique de l'atome d'oxygène. À partir de nos calculs *ab initio*, la mesure de cette contrainte nous permet de déduire le dipôle élastique de l'oxygène

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} 2.7 & 0 & 0 \\ 0 & 2.7 & 0 \\ 0 & 0 & 1.9 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

exprimé en eV dans le repère $(\vec{U}_1, \vec{U}_2, \vec{U}_3)$ habituel de la maille hexagonale, où $\vec{U}_3$ est suivant la direction $\langle c \rangle$. Le tenseur obtenu est une matrice diagonale. Le champ élastique créé par l'atome d'oxygène ne présente aucun terme de couplage avec le champ élastique de Volterra d'une dislocation vis comme cela a été démontré auparavant dans la littérature [9], et ceci est vrai même en prenant en compte l'anisotropie élastique. Aucune interaction de nature élastique n'existe donc dans ce cas entre l'oxygène et la dislocation vis.

Comme la structure de cœur réelle de la dislocation vis est étalée dans les plans prismatique et pyramidal, le champ élastique créé par la dislocation est différent du champ de Volterra. Cette différence doit donc être prise en compte puisqu'elle pourrait conduire à une interaction élastique avec le défaut.

Champ de déformation de la dislocation

Afin de prendre en compte la dissociation du cœur de la dislocation, le champ élastique réel créé par la dislocation est extrait de nos simulations atomiques *ab initio* par la méthode suivante [166]. L'introduction d'une dislocation dans un cristal parfait génère un champ élastique local transformant un point O quelconque en son image O' . Le voisinage de O , défini par la matrice R contenant les positions de l'ensemble des atomes voisins, est transformé également en un voisinage défini par la matrice R'

$$O \text{ et } R = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \\ \dots & & \end{pmatrix} \longrightarrow O' \text{ et } R' = \begin{pmatrix} x'_1 & y'_1 & z'_1 \\ x'_2 & y'_2 & z'_2 \\ x'_3 & y'_3 & z'_3 \\ \dots & & \end{pmatrix}$$

Le tenseur du champ de déformation correspondant s'écrit : $\varepsilon = 1/2(F^T F - Id)$. Id est la matrice identité et F est le gradient de déformation en ce même point O qu'on peut calculer grâce à l'expression suivante : $F = (R' R^T) (R R^T)^{-1}$, issue d'un ajustement moindres carrés. Connaissant les positions atomiques avant et après déformation, on peut donc déduire le tenseur de déformation. Ces positions atomiques

peuvent être extraites de nos calculs *ab initio* de relaxation d'une dislocation dans un cristal parfait. Connaissant le tenseur réel de déformation de la dislocation ainsi que le dipole élastique de l'oxygène, nous calculons l'énergie d'interaction élastique entre l'oxygène et la dislocation à partir de l'équation 5.2.

Différentes tailles de boîtes ont été utilisées. Les résultats montrent qu'aucune interaction de nature élastique n'existe entre l'oxygène et la dislocation prismatique dans tous les sites octaédriques testés autour du cœur (voir Fig. 5.7(a)). Lorsque l'oxygène est placé dans le plan d'étalement de la dislocation on observe une interaction répulsive. Cette zone désignant le cœur de la dislocation est cependant hors du domaine de validité de la méthode puisque les déplacements atomiques sont trop grands, et son étude nécessite donc des calculs atomistiques. Les mêmes résultats ont été obtenus pour la configuration métastable pyramidale de la dislocation vis (voir Fig. 5.7(b)).

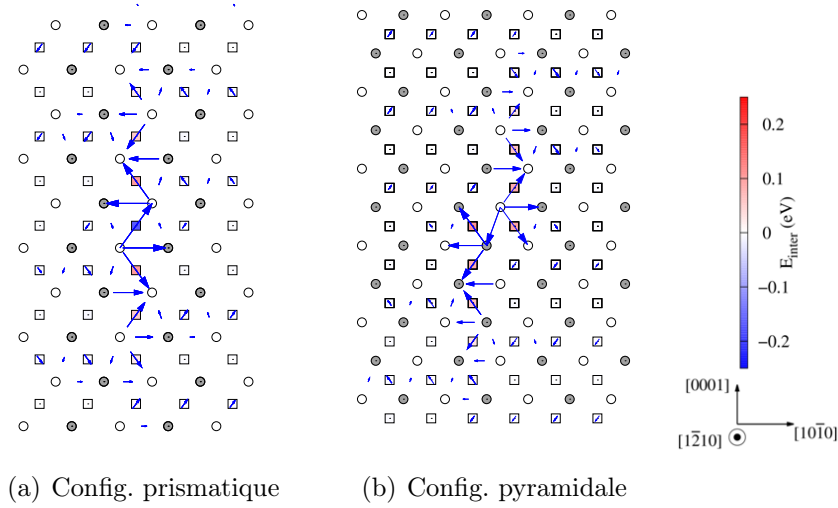


FIGURE 5.7 – Énergies élastiques d'interaction entre l'oxygène et la dislocation dans sa configuration (a) prismatique et (b) pyramidale, calculées pour une dislocation relaxée en *ab initio* pour une boîte de simulation de dimensions $n \times m = 5 \times 8$. Les énergies indiquées par des carrés en dégradé de couleur rouge et bleu sont superposées à la carte de Vitek de la dislocation correspondante.

On déduit donc qu'il n'y a pas d'interaction de nature élastique entre l'oxygène et la dislocation comme cela a été suggéré dans la littérature [9]. Pour caractériser cette interaction, nous avons donc fait appel à des simulations *ab initio*.

3.2 Calculs *ab initio*

Au vu des résultats de la théorie élastique, on constate que l'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis n'est pas de nature élastique et concerne principalement la zone du cœur de la dislocation. Dans cette partie nous avons donc étudié

cette interaction en simulations *ab initio* en considérant les trois configurations stable et métastables possibles de la dislocation vis $\langle a \rangle$.

3.2.1 Calcul de l'énergie d'interaction

Pour calculer l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation nous avons utilisé la même boîte de simulation que celle utilisée pour la modélisation des dislocations, décrite dans les chapitres précédents, mais dupliquée deux fois dans la direction du vecteur de Burgers ($h = 2b$). Ceci est nécessaire pour minimiser les interactions entre l'atome d'oxygène et ses images périodiques le long de la ligne de dislocation. Une étude de convergence en fonction de la taille de boîte de simulation sera discutée plus tard dans ce chapitre. On rappelle que la boîte de simulation contient un dipôle de dislocations et que ses dimensions sont définies par les paramètres $n \times m \times 2$. Un seul atome d'oxygène est introduit dans la boîte afin d'étudier son effet sur une des deux dislocations du dipôle. Nous avons néanmoins fait les calculs pour certaines positions avec deux atomes d'oxygène, un pour chaque dislocation du dipôle, et les résultats sont discutées dans les paragraphes suivants.

L'énergie d'interaction est donnée par l'expression suivante :

$$E_{int} = E_{D-O} - E_O - E_D + E_{Bulk} \quad (5.5)$$

E_D et E_O correspondent à l'énergie totale de la boîte contenant seulement un dipôle de dislocations ou un atome d'oxygène respectivement. E_{D-O} est l'énergie totale de la cellule contenant simultanément un dipôle de dislocations et un atome d'oxygène et E_{Bulk} correspond à l'énergie d'un cristal parfait pour la même boîte de simulation.

En partant d'une dislocation initialement dans la configuration souhaitée, on place l'atome d'oxygène dans différentes positions dans le cœur de la dislocation ou autour et on calcule l'énergie d'interaction. Dans une première étape, ces calculs ont été faits avec la boîte de simulation de dimensions $n \times m = 5 \times 8$. Ce choix découle de l'étude de la configuration métastable de la dislocation vis Section 3.2 du Chapitre 3. Cette étude montre que la boîte de dimension $n \times m = 5 \times 8$ donne une énergie d'excès de la configuration métastable la plus proche de la moyenne estimée à $\Delta E = 3.6 \pm 1.5$ meV/Å (voir figure 3.16(b)).

3.2.2 Configuration prismatique stable

Le glissement principal des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium est le glissement dans les plans prismatiques. Ce glissement possède une faible barrière de Peierls grâce à une configuration stable de la dislocation vis où cette dernière est dissociée dans le plan prismatique de glissement. Les observations microscopiques témoignent d'un durcissement de ce glissement facile prismatique sous l'effet de l'oxygène [70, 109]. Nous commençons donc par étudier l'interaction entre l'oxygène et la dislocation dans sa configuration stable prismatique.

Cristallographie de la structure de cœur de la dislocation

La structure de cœur prismatique de la dislocation est la configuration de plus basse énergie où la dislocation est dissociée dans un plan prismatique générant un

ruban de faute d'empilement prismatique entre les deux parties. L'analyse de cette structure de cœur, illustrée dans la figure 5.8, montre qu'on retrouve les deux types de sites interstitiels O_0 et O_b discutés précédemment dans la faute d'empilement prismatique. Le site O_0 est un site octaédrique original de la structure HCP se situant au cœur de la dislocation et hautement perturbé par cette dernière, tandis que le site O_b est un nouveau site octaédrique créé au cœur de la dislocation par le cisaillement prismatique de cette dernière. Ces deux sites interstitiels ainsi que d'autres sites octaédriques voisins au cœur de la dislocation seront donc pris en considération pour l'étude de l'interaction oxygène-dislocation prismatique.

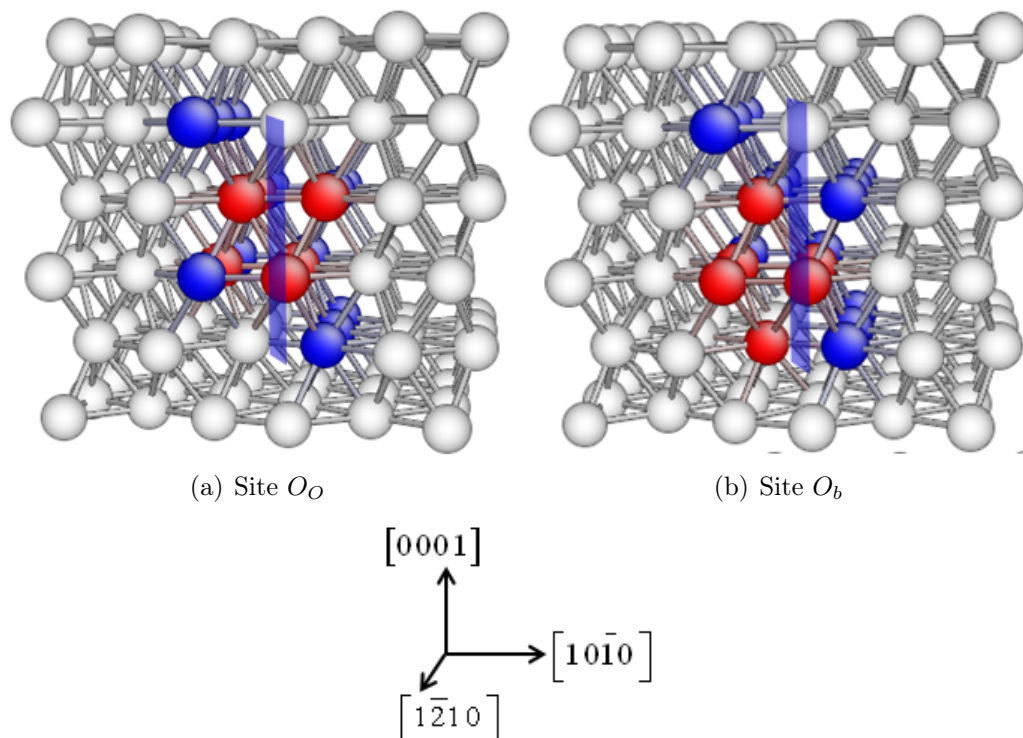


FIGURE 5.8 – Sites interstitiels dans la configuration prismatique de la dislocation vis : (a) site octaédrique O_O original de la structure HCP, se transformant en deux sites tétraédriques à cause du cisaillement de la dislocation. (b) site octaédrique O_b généré par la dislocation. Le plan d'étalement de la dislocation est indiqué par un ruban bleu. Les boules bleues indiquent les atomes ayant une coordinence différente de celle de la structure HCP parfaite. Les boules rouges désignent les atomes premiers voisins constituant le site interstitiel et les boules grises désignent les atomes du cristal parfait.

Énergie d'interaction

Les énergies d'interaction obtenues pour les différents sites testés dans la configuration prismatique sont résumées dans la figure 5.9.

Une première observation permet de constater que toutes les positions testées conduisent à une énergie d'interaction positive témoignant d'une interaction répul-

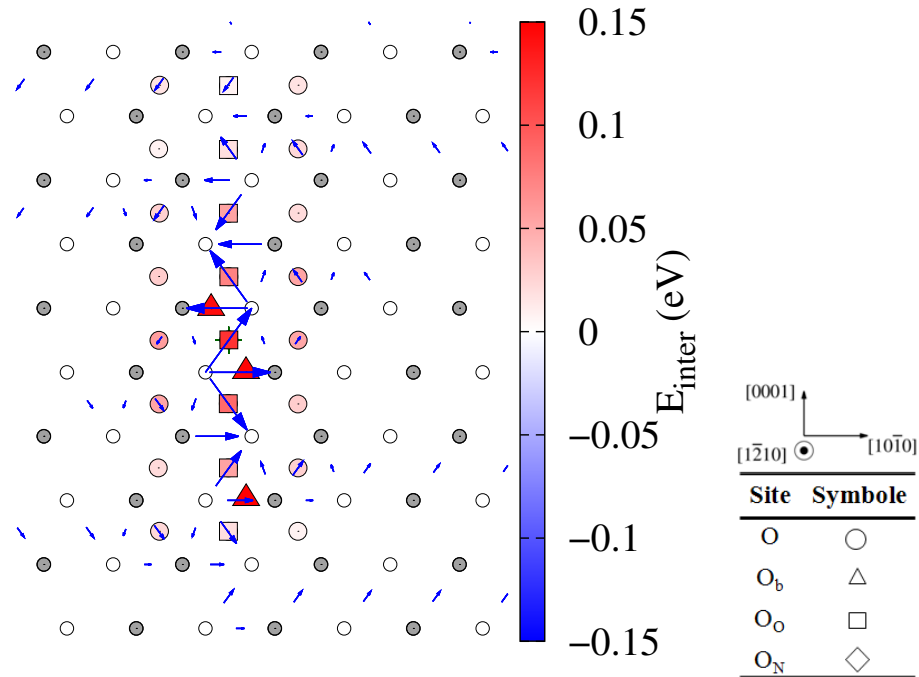


FIGURE 5.9 – Énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis prismatique calculée pour différentes positions de l'atome d'oxygène. L'énergie illustrée par un dégradé de couleur rouge et bleu est superposée à la carte de Vitek de la dislocation dans sa configuration prismatique, avant introduction de l'oxygène.

sive entre l'oxygène et la dislocation. Comme dans le cas de la faute prismatique, l'interaction entre l'oxygène et la dislocation n'est pas localisée dans le plan d'étalement de la dislocation mais s'étend aussi aux sites interstitiels présents dans les plans prismatiques voisins comme le montrent les ronds rouges sur la figure 5.9. Cependant, il s'agit d'une interaction à courte portée qui décroît très rapidement en s'éloignant du cœur de la dislocation. Dans tous les sites octaédriques O originaux du cristal parfait, se situant autour du cœur de la dislocation (ronds rouges Fig. 5.9), l'oxygène reste stable dans sa position de départ après relaxation et aucun changement de la structure de cœur n'a été noté. On déduit que loin du cœur de la dislocation, l'interaction entre l'oxygène et la dislocation est faible et n'implique aucun changement structural.

Lorsque l'oxygène est placé dans un site octaédrique O_o dans le plan d'étalement de la dislocation (les carrés Fig 5.9), la position de l'oxygène reste inchangée mais la structure de cœur de la dislocation change considérablement comme le montre la figure 5.10. L'atome d'oxygène se trouvant dans un site O_o octaédrique hautement perturbé par le cisaillement généré par la dislocation prismatique, repousse cette dernière partiellement vers le plan prismatique voisin et on obtient la configuration illustrée sur la figure 5.10 pour chaque site octaédrique dans le cœur de la dislocation. Dans cette configuration, les deux parties de la dislocation initiale sont étalées dans deux plans prismatiques adjacents. Dans les cas illustrés sur les figures

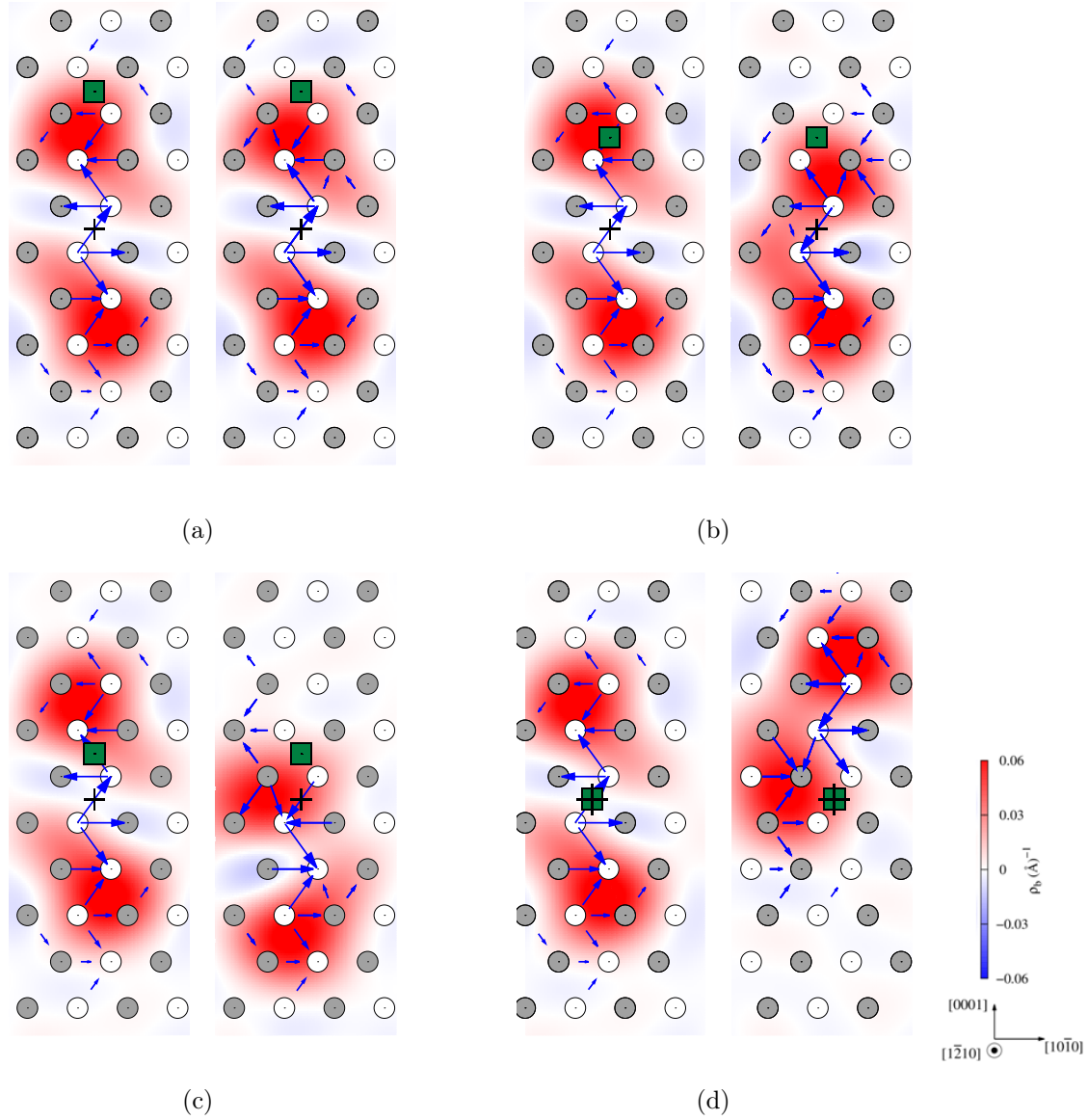


FIGURE 5.10 – Carte de Vitek de la structure de cœur de la dislocation avant et après relaxation lorsqu'un atome d'oxygène est placé dans différents sites interstitiels O_0 le long du cœur de la dislocation. Le carré vert désigne l'atome d'oxygène tandis que la croix noire indique le centre initial de la dislocation.

5.10(c) et (d), la relaxation de cette configuration sans l'atome d'oxygène montre qu'il s'agit de la configuration métastable de la dislocation vis dans le zirconium. Cette configuration étudiée dans le Chapitre 3 est responsable du glissement pyramidal π_1 de la dislocation vis. On en déduit que dans le cœur de la dislocation, l'interaction de la dislocation avec l'atome de l'oxygène est répulsive et implique un changement de la structure de cœur.

Une comparaison des énergies obtenues pour les différents sites interstitiels testés montre que les sites octaédriques O_b générés par la dislocation dans son plan

d'étalement prismatique, indiqués par des triangles sur la figure 5.9, conduisent à des énergies plus hautes, et donc plus répulsives que les autres sites testés. On note que dans ce site, la position de l'atome d'oxygène ainsi que la structure de cœur de la dislocation restent inchangées après relaxation des atomes. Ceci est semblable aux résultats obtenus pour les mêmes sites dans la faute prismatique donnant des énergies d'interaction du même ordre de grandeur que pour la dislocation. Comme ce site est généré par la faute, l'atome d'oxygène ne peut pas s'y trouver naturellement. Étant donné l'interaction répulsive obtenue pour ce site, la migration de l'oxygène dans ce site O_b n'est pas favorable énergétiquement. Ceci contraste avec les observations microscopiques récentes effectuées dans le titane, témoignant d'une ségrégation de l'oxygène dans un site interstitiel qui pourrait être le nouveau site octaédrique O_b [79].

Ces résultats permettent de conclure que l'interaction entre l'oxygène et la dislocation prismatique est d'abord de nature chimique, et concerne principalement la zone du cœur de la dislocation. Cette interaction est répulsive et génère un changement de la structure de cœur lorsque l'oxygène se retrouve dans le plan prismatique de glissement de la dislocation. Le même comportement a été mis en évidence par des travaux *ab initio* récents dans le titane, montrant un changement de la structure de cœur de la dislocation vis induit par la présence de l'atome d'oxygène [79].

La configuration métastable de la dislocation vis $\langle a \rangle$ générée par la présence de l'oxygène est sessile, ce qui explique le durcissement pour le glissement prismatique sous l'effet de l'oxygène rapporté dans la littérature. De plus, cette même configuration métastable est responsable de l'activation du glissement dévié dans les plans pyramidaux π_1 . On en conclut donc que l'oxygène favorise le glissement dévié pyramidal π_1 , ce qui est en accord avec les observations microscopiques dans les alliages de zirconium [6].

3.2.3 Configurations pyramidales métastables

Les calculs précédents ont révélé que la présence de l'oxygène dans le plan de glissement prismatique de la dislocation conduit à une modification de sa structure de cœur vers la configuration métastable de la dislocation vis partiellement étalée dans le plan pyramidal. L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de l'oxygène sur cette configuration métastable qui intervient lors du glissement de la dislocation vis dans le plan pyramidal.

Cristallographie de la structure de cœur de la dislocation

La configuration métastable de la dislocation vis dans le zirconium présente un étalement dans le plan pyramidal π_1 au centre de la zone du cœur. De la même manière que pour la dislocation prismatique, l'analyse de cette structure de cœur métastable, illustrée sur la figure 5.11 montre qu'on retrouve les mêmes sites interstitiels octaédriques O_N , O_b et O_0 décrits dans la faute pyramidale précédemment. Ces trois sites interstitiels ainsi que d'autres sites octaédriques voisins au cœur de la dislocation seront donc pris en considération pour l'étude de l'interaction oxygène-dislocation pyramidale.

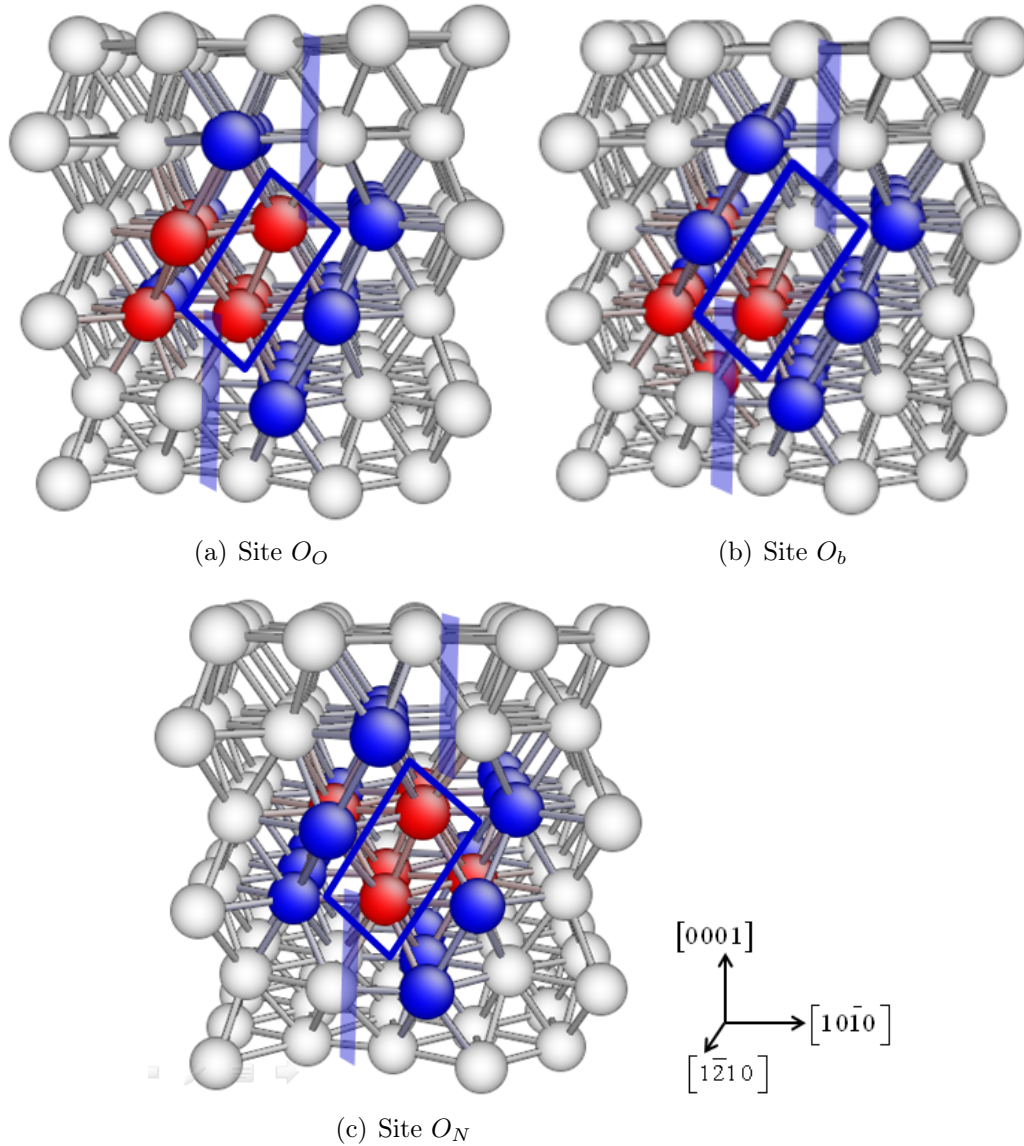


FIGURE 5.11 – Sites interstitiels dans la configuration pyramidale métastable de la dislocation vis dans le Zr : (a) site octaédrique O_O original de la structure HCP, se transformant en deux sites tétraédriques à cause du cisaillement de la dislocation. (b) site octaédrique O_b généré par la dislocation. (c) site octaédrique O_N généré au centre de la structure de cœur. Les plans prismatiques d'étalement de la dislocation sont indiqués par des rubans bleus et la macle élémentaire pyramidale au centre du cœur est indiquée par un rectangle bleu. Les boules bleues indiquent les atomes ayant une coordination différente de celle de la structure HCP parfaite. Les boules rouges désignent les atomes premiers voisins constituant le site interstitiel et les boules grises désignent les atomes du cristal parfait.

Énergie d'interaction

En suivant la même démarche que pour la dislocation prismatique, nous avons calculé l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation pyramidale métastable

pour différentes positions de l'oxygène. Les énergies obtenues sont résumées sur la figure 5.12.

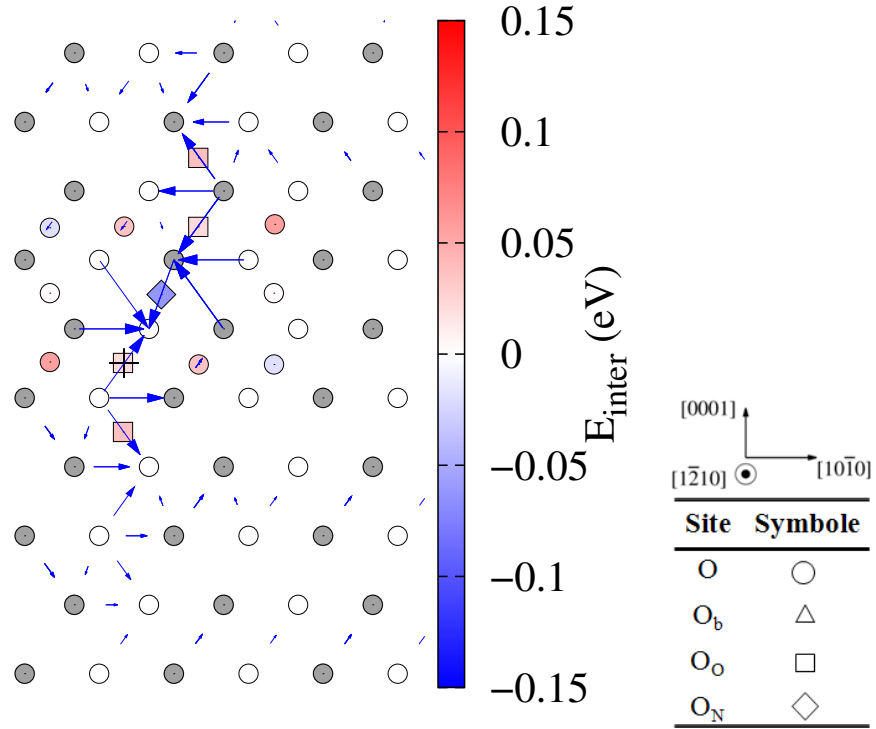


FIGURE 5.12 – Énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis pyramidale métastable calculée pour différentes positions de l'atome d'oxygène. L'énergie illustrée par un dégradé de couleur rouge et bleu est superposée à la carte de Vitek de la dislocation dans sa configuration métastable pyramidale. Les énergies d'interaction sont calculées par rapport à la configuration métastable.

Une première observation de la carte sur la Fig. 5.12 montre l'existence d'un site unique présentant une énergie d'interaction négative au centre de la dislocation témoignant d'une interaction attractive entre l'oxygène et la dislocation vis. Pour toutes les autres positions testées, l'énergie est positive et l'interaction est donc répulsive.

Les extrémités de la structure de cœur sont constituées de deux fautes d'empilement prismatiques (voir Section 1.4 du Chapitre 3). On y trouve donc les sites O_0 et les sites O_b . Le comportement observé lorsque l'oxygène est placé dans cette zone périphérique est semblable à celui obtenu pour la dislocation prismatique. Lorsque l'oxygène est placé dans les sites de type O_0 , correspondant aux positions naturelles de l'oxygène dans le réseau HCP, ce dernier conduit à un changement de la structure de cœur de la dislocation comme le montre la figure 5.13. L'oxygène placé dans un site octaédrique hautement perturbé par la dislocation, repousse cette dernière vers le plan prismatique voisin en glissant dans son plan pyramidal π_1 d'étalement et la dislocation se retrouve dans ce cas dans sa configuration stable prismatique.

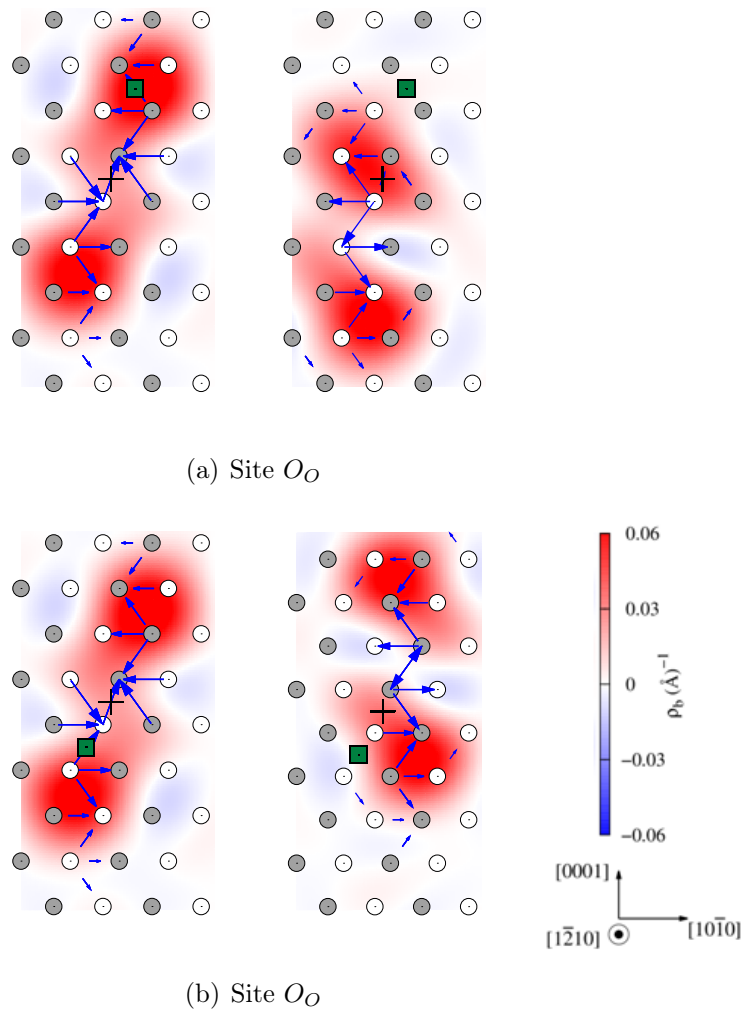


FIGURE 5.13 – Carte de Vitek de la structure de cœur de la dislocation obtenue après relaxation lorsqu'un atome d'oxygène est initialement placé dans un site O_O au cœur de la dislocation. Le carré vert désigne l'atome d'oxygène tandis que la croix noire indique le centre initial de la dislocation.

On en déduit que l'interaction entre la dislocation et l'atome d'oxygène dans la zone d'étalement prismatique du cœur de la dislocation, est répulsive et implique le changement de la structure de cœur, tout comme dans le cas de la dislocation prismatique. Lorsque l'oxygène est placé dans les sites O_b , ce dernier reste stable dans sa position de départ et aucun changement de la structure de cœur de la dislocation n'est remarqué. La comparaison des énergies obtenues montre que les sites O_b conduisent à la plus haute énergie d'interaction, du même ordre de grandeur que l'énergie calculée pour les mêmes sites dans la configuration prismatique de la dislocation. Il s'agit donc du site d'insertion le plus répulsif, et la migration de l'oxygène vers ce site est donc énergétiquement défavorable.

Dans la zone centrale de la structure de cœur, la dislocation présente un étalement

ment local dans le plan pyramidal π_1 . Cette zone correspond à la macule élémentaire pyramidale décrite dans la Section 1.4 du Chapitre 3. On y retrouve donc le nouveau site octaédrique de type O_N décrit précédemment dans la faute pyramidale. Lorsque l'oxygène est placé dans ce site, ce dernier reste stable dans sa position de départ et la structure de cœur reste inchangée. L'ajout de l'oxygène dans ce site conduit à une énergie d'interaction $E_{int} = -62$ meV, et donc à une interaction attractive qui stabilise la configuration métastable de la dislocation vis. Ce résultat est inattendu puisque ce même site correspond à une interaction répulsive dans la faute pyramidale. On en déduit que dans la zone centrale du cœur de la dislocation, correspondant à la macule élémentaire pyramidale, la déformation créée par la dislocation conduit à une interaction attractive entre l'oxygène placé dans les sites octaédriques O_N et la dislocation. La ségrégation de l'oxygène dans ce site octaédrique attractif est donc favorable énergétiquement.

En conclusion, une interaction répulsive existe entre l'oxygène, se trouvant naturellement dans les sites octaédriques originaux du cristal, et la dislocation vis dans sa configuration pyramidale métastable. Cette interaction implique un changement de la structure de cœur lorsque l'oxygène se trouve dans les plans d'étalement de la dislocation. Ce comportement est cohérent avec le comportement obtenu pour la dislocation dans sa configuration prismatique stable. Cependant, un nouveau site octaédrique attractif généré par la dislocation a été identifié dans la zone centrale du cœur, la zone correspondant à la macule élémentaire pyramidale. Ce site peut donc attirer l'atome d'oxygène lors de la migration de la dislocation dans le plan π_1 , stabilisant ainsi la dislocation dans cette configuration métastable. Ce résultat nous motive à étudier l'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis dans sa deuxième configuration métastable pyramidale dans le zirconium. On rappelle que cette configuration apparaît sur le chemin du glissement de la dislocation vis dans le plan pyramidal π_1 .

Pour cette configuration seulement deux positions initiales potentiellement importantes, se situant dans le cœur de la dislocation, ont été testées, comme l'indique la figure 5.14.

Les deux positions initiales testées conduisent à un changement de la structure de cœur de la dislocation vers la première configuration métastable pyramidale, avec l'atome d'oxygène situé dans le même site attractif que décrit précédemment. Lorsque l'oxygène est initialement placé dans un site O_0 indiqué par un carré sur la figure 5.14(a), ce dernier se trouve dans une position correspondant à un site octaédrique original de la structure HCP, hautement perturbé par la dislocation. Après relaxation, l'oxygène migre vers le site attractif O_N généré par la dislocation et la structure de cœur de la dislocation évolue vers la première configuration métastable de la dislocation, où elle est partiellement étalée dans le plan pyramidal comme le montre la figure 5.14(a).

Lorsque l'oxygène est initialement placé dans un site O_N indiqué par un triangle (Fig. 5.14 b), ce dernier se trouve dans le site octaédrique créé par le cisaillement pyramidal de la dislocation. L'oxygène reste donc stable dans cette position et la dislocation glisse dans le plan pyramidal et adopte la première configuration métastable, étudiée ci-dessus, comme le montre la figure 5.14(b).

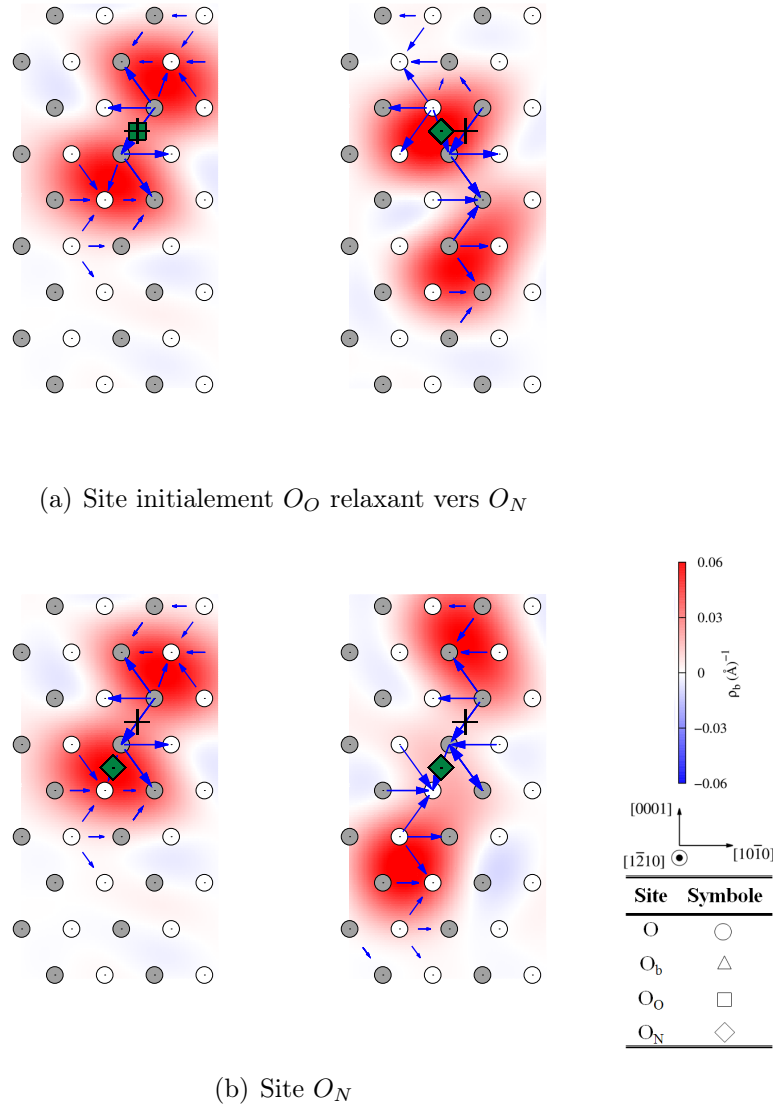


FIGURE 5.14 – Cartes de Vitek de la dislocation vis $\langle a \rangle$ initialement dans sa configuration métastable où elle est entièrement étalée dans le plan pyramidal π_1 , montrant sa structure de cœur avant et après relaxation, lorsqu'un atome d'oxygène est placé dans différents sites interstitiels dans le cœur de la dislocation : (a) site O_O et (b) site O_N . La croix noire indique le centre initial de la dislocation. Les carrés et diamants verts indiquent l'atome d'oxygène.

Dans les deux cas, on témoigne d'un piégeage de la dislocation dans sa configuration sessile métastable, par l'atome d'oxygène placé ou migrant vers le site octaédrique attractif O_N .

On conclut que dans les deux configurations métastables pyramidales de la dislocation vis, la présence de l'oxygène dans la zone d'étalement pyramidal du cœur de la dislocation entraîne l'épingleage de cette dernière dans sa configuration pyramidale sessile. Ceci résulte d'une interaction attractive entre la dislocation et l'oxygène

lorsqu'il est placé dans le site octaédrique O_N généré par le cisaillement pyramidal de la dislocation. La convergence de l'énergie d'interaction attractive calculée pour ce site O_N est étudiée dans le paragraphe suivant.

3.2.4 Énergie d'interaction attractive

Afin d'étudier les effets de la taille et de la forme de la boîte de simulation ainsi que les effets du dipôle de dislocations, une étude de convergence de l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation a été effectuée. Nous choisissons de faire cette étude sur l'énergie d'interaction obtenue pour l'oxygène placé dans le site octaédrique attractif O_N de la première configuration métastable de la dislocation vis. Ce choix est motivé par le fait que ce cas particulier ne présente aucune reconstruction de la dislocation ni de migration de l'oxygène. Nous évitons ainsi les variations d'énergie élastique dues à un changement de la structure de cœur, ou des positions relatives des dislocations du dipôle, dans la boîte de simulation.

Le calcul de l'énergie d'interaction entre la dislocation et l'oxygène placé dans le site O_N a été effectué d'abord avec la même taille de boîte que précédemment, mais, en introduisant deux atomes d'oxygène dans la cellule (un oxygène pour chaque dislocation du dipôle principal). Après relaxation, on obtient la même structure de cœur avec la position de l'oxygène inchangée, exactement comme le cas avec un seul atome d'oxygène, avec une énergie d'interaction $E_{inter} = -53$ meV. L'interaction obtenue est légèrement moins attractive que celle obtenue avec un seul atome d'oxygène dans la boîte de simulation dont l'énergie $E_{inter} = -62$ meV. Cependant la différence énergétique est faible et n'affecte pas le caractère attractif du site d'insertion.

En introduisant deux atomes d'oxygène dans la boîte de simulation comme précédemment, on effectue cette fois le même calcul d'énergie d'interaction pour différentes tailles de boîte de simulation. Les énergies obtenues sont illustrées sur la figure 5.15. Afin d'éliminer la contribution énergétique de l'interaction élastique entre les deux atomes d'oxygène présents dans la boîte, ainsi qu'avec leurs images périodiques, cette contribution a été calculée en utilisant le code *Aneto* développé par C. Varvenne [177], pour les différentes boîtes de simulation utilisées. Ensuite, la contribution correspondante est retranchée de l'énergie obtenue pour chaque boîte de simulation. Ainsi, nous corrigeons les deux énergies intervenant dans la définition de l'énergie d'interaction : les énergies obtenues pour les boîtes de simulation contenant seulement deux atomes d'oxygènes, et les énergies obtenues pour les boîtes contenant deux atomes d'oxygènes et un dipôle de dislocations en même temps. Les énergies d'interaction corrigées élastiquement sont également illustrées sur la même figure 5.15.

La figure 5.15(a) présente une étude de la convergence de l'énergie d'interaction dans la direction $\vec{z}$ de la ligne de dislocation. Cette figure montre la variation de E_{int} en fonction de la hauteur $h = n_b \times b$ pour différentes valeurs de n_b . Les corrections élastiques abaissent les énergies d'interaction pour les différentes tailles de boîte testées, et révèlent l'existence d'une interaction persistante entre l'oxygène et ses images périodiques dans la direction $\vec{z}$, dans les boîtes de hauteur minimale $h = 2 \times b$. La convergence des résultats est obtenue pour une boîte de simulation de hauteur

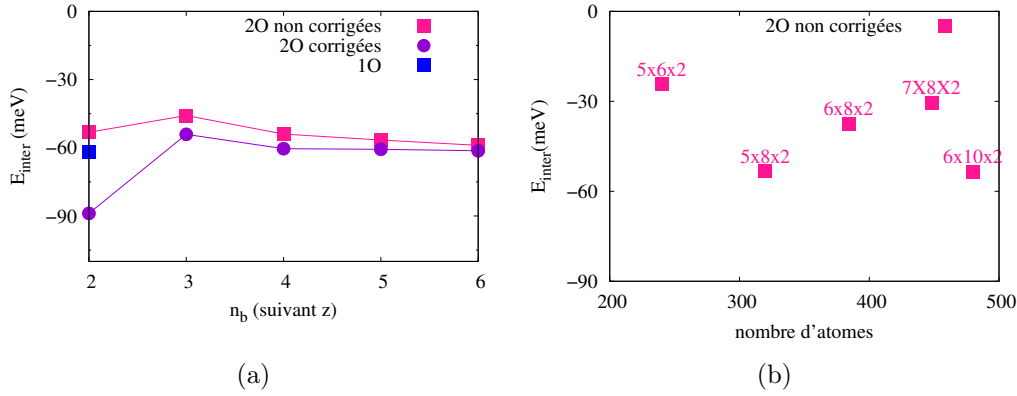


FIGURE 5.15 – Étude de la convergence de l'énergie d'interaction calculée pour le site O_N (a) le long de la ligne de dislocation en fonction du paramètre n_b et (b) dans la direction $\vec{x}$ et $\vec{y}$ de la boîte de simulation en fonction des paramètres n et m .

$h = 3 \times b$. À partir de cette taille, on voit que l'énergie d'interaction obtenue varie très peu en augmentant la hauteur de la boîte de simulation. On constate que le modèle élastique utilisé ne parvient pas à corriger l'énergie d'interaction obtenue avec les boîtes de hauteur $2b$. L'interaction persistante dans ces boîtes de simulation peut avoir plusieurs origines. Elle peut être due à la perturbation de la structure atomique induite par les images périodiques de l'oxygène, non prise en compte dans ce modèle de correction simple, ou alors notamment à une interaction électronique entre l'oxygène et ses images périodiques. Pour cette raison, nous avons choisi de présenter précédemment le long de toute cette étude uniquement des énergies non corrigées élastiquement.

L'étude de convergence de l'énergie d'interaction en fonction des paramètres n et m suivant les directions $\vec{x}$ et $\vec{y}$ respectivement est illustrée sur la figure 5.15(b). On note que l'énergie d'interaction varie en fonction des dimensions de la boîte de simulation dans les deux directions. Cette différence en énergie est probablement associée à un effet de taille de boîte sur la déformation du site O_N au cœur de la dislocation. On rappelle que pour cette configuration métastable de la dislocation vis, les effets de la taille et la forme de la boîte de simulation sur son énergie de cœur étaient marqués comme le montre l'étude de convergence dans la Section 3.2 du Chapitre 3.

Comme les calculs ab initio sont coûteux, il n'a pas été possible d'atteindre des boîtes de simulation suffisamment grandes pour s'affranchir de ces effets. Cependant, l'interaction demeure attractive pour toutes les dimensions testées, et les résultats restent inchangés qualitativement.

À partir de cette étude ab initio, on conclut que l'oxygène possède deux effets majeurs sur la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium :

- Il favorise le glissement dévié dans les plans pyramidaux π_1 en générant la configuration métastable de la dislocation vis dans le zirconium. Ceci permet d'expliquer les observations reportées dans la littérature signalant que le glis-

sement dévié pyramidal devient de plus en plus fréquent lorsque la teneur en oxygène augmente dans le zirconium [6].

- Il bloque la dislocation vis dans sa configuration métastable sessile. Ceci peut être à l'origine d'un durcissement par ségrégation de l'oxygène dans la dislocation. La vérification de cette hypothèse est l'objectif de la section suivante.

Les deux effets expliquent néanmoins qualitativement le durcissement pour le glissement prismatique sous l'effet de l'oxygène observé dans la littérature [109].

4 Durcissement du zirconium par l'oxygène

Le durcissement du zirconium par l'ajout de l'oxygène est souvent lié aux phénomènes de vieillissement dans la littérature. Les résultats *ab initio* présentés ci-dessus montre l'existence d'un site attractif où l'oxygène piège la dislocation dans sa configuration métastable. Ceci implique la possibilité d'un durcissement par vieillissement où les atomes d'oxygène ségrègent sur la dislocation et la piègent dans sa configuration métastable sessile, limitant ainsi sa mobilité.

4.1 Durcissement par ségrégation de l'oxygène

Pour étudier la possibilité d'un durcissement par ségrégation de l'oxygène sur les dislocations, nous utilisons un modèle thermodynamique classique de durcissement par solution solide [28, 178] dans l'approximation du champ moyen [179] dont la description est donnée ci-dessous.

4.1.1 Énergie de ségrégation

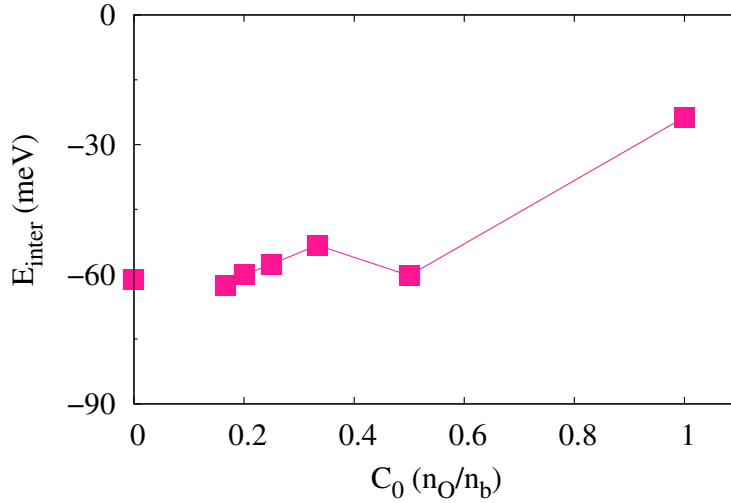
On présente sur la figure 5.16 la variation de l'énergie d'interaction correspondant à ce site attractif en fonction de la concentration de l'oxygène le long de la ligne de dislocation. Cette figure est déduite des résultats de l'étude de convergence suivant la direction $\vec{z}$, discutée ci-dessus. En utilisant des boîtes de simulation de hauteurs $h = n_b \times b$ différentes, nous avons calculé l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation par rapport à l'énergie de solution d'un atome d'oxygène obtenue pour une boîte de simulation cubique de 200 atomes dans le repère cartésien. Comme il existe un seul site octaédrique sur une hauteur de $1b$ le long de la ligne de dislocation, on obtient ainsi l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation pour différentes concentration de l'oxygène dans la ligne de dislocation.

La figure montre que dans le cas où la dislocation est entièrement saturée en oxygène, i. e. lorsqu'on place un atome d'oxygène dans chaque plan atomique, on obtient une augmentation de l'énergie d'interaction, se rapprochant donc de zéro. Ceci témoigne d'une interaction répulsive entre les atomes d'oxygène premiers voisins le long de la dislocation. Pour les concentrations le long de la dislocation $C_O \leq 0.5$, l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation varie peu, indiquant donc que les atomes d'oxygène le long de la ligne de dislocation interagissent peu entre eux.

D'une manière générale, la figure 5.16 montre que l'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation est toujours négative et donc l'interaction oxygène-dislocation

obtenue pour le site O_N est toujours attractive, quelle que soit la fraction d'oxygène sur la ligne de dislocation.

À partir de l'énergie obtenue pour la concentration la plus faible considérée ($C_O = 1/6$), on déduit l'énergie d'interaction pour un atome d'oxygène isolé $E_{int} = -60$ meV. Cette énergie est déduite en appliquant les corrections élastiques suivant la méthode décrite précédemment, afin de soustraire la contribution énergétique de l'interaction élastique entre l'oxygène et ses images périodiques.



(a)

FIGURE 5.16 – Étude de la variation de l'énergie d'interaction calculée pour le site O_N en fonction de la concentration de l'oxygène dans la ligne de dislocation. L'énergie est calculée par rapport à celle de la configuration métastable pour une boîte de simulation de dimensions $n \times m = 5 \times 8$.

Ces résultats nous motivent donc à étudier le durcissement du zirconium par ségrégation de l'oxygène sur la dislocation. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons établi un modèle thermodynamique de ségrégation pour expliquer le durcissement du zirconium par l'ajout de l'oxygène.

4.1.2 Modèle thermodynamique de ségrégation

Pour étudier la ségrégation de l'oxygène sur les dislocations dans le zirconium d'un point de vue thermodynamique, nous considérons une dislocation vis de vecteur de Burgers $\vec{b} = 1/3a[1\bar{2}10]$ où a est le paramètre de maille. Nous considérons également une solution solide diluée d'oxygène, où les atomes d'oxygène occupent les sites octaédriques. La concentration nominale de l'oxygène dans tout le système est c_n . Cette concentration correspond au nombre de sites octaédriques occupés par rapport au nombre total de sites octaédriques dans le cristal. On définit les concentrations suivantes :

$$c_d = \frac{N_d^0}{N_d} \text{ et } c_b = \frac{N_b^0}{N_b} \quad (5.6)$$

où c_d est la concentration de l'oxygène ségrégué sur la ligne de dislocation, et c_b est la concentration de l'oxygène restant en solution dans le cristal. N_b^0 et N_d^0 correspondent au nombre d'atomes d'oxygène en solution dans le cristal et ségrégués le long de la ligne de dislocation respectivement. N_b et N_d sont le nombre total de sites octaédriques dans le cristal et le long de la ligne de dislocation respectivement. La conservation du nombre total d'oxygène impose :

$$(N_b + N_d)c_n = N_dc_d + N_bc_b \quad (5.7)$$

Comme nous avons deux sites octaédriques par cellule élémentaire dans la structure HCP, ce qui signifie un site octaédrique par atome, on écrit $N_b = 4V/(\sqrt{3}a^2c)$ et $N_d = \rho V/a$ où ρ est la densité de dislocation, V est le volume considéré et c sont les paramètres de la maille HCP. Dans la limite d'une faible densité de dislocations où $N_d \ll N_b$, on obtient :

$$c_n = \frac{\sqrt{3}}{4}ac\rho \quad c_d + c_b \quad (5.8)$$

Pour calculer l'énergie de ségrégation de l'oxygène, on écrit l'énergie libre du système :

$$\begin{aligned} F(c_d, c_b) = & N_dc_dE_{int}(c_d) + k_BT N_d[c_d \ln c_d + (1 - c_d) \ln(1 - c_d)] \\ & + k_BT N_b[c_b \ln c_b + (1 - c_b) \ln(1 - c_b)] \end{aligned} \quad (5.9)$$

À partir de l'équation 5.8 on a :

$$\frac{\partial}{\partial c_d} = -\frac{\sqrt{3}}{4}ac\rho \frac{\partial}{\partial c_b} \quad (5.10)$$

D'autre part, on sait que

$$\frac{\partial}{\partial x} [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] = \ln \left(\frac{x}{1 - x} \right) \quad (5.11)$$

La minimisation de l'énergie libre $\frac{dF}{dc_d} = 0$ amène donc à :

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dc_d} = & N_dE_{int}(c_d) + N_dc_d \frac{\partial E_{int}(c_d)}{\partial c_d} \\ & + k_BT N_d \ln \left(\frac{c_d}{1 - c_d} \right) - k_BT N_d \ln \left(\frac{c_b}{1 - c_b} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5.12)$$

Ce qui donne [28] :

$$\frac{c_d}{1 - c_d} = \frac{c_b}{1 - c_b} \exp \left(-\frac{E_{int}(c_d) + c_d \frac{\partial E_{int}(c_d)}{\partial c_d}}{k_BT} \right) \quad (5.13)$$

ayant la forme suivante :

$$\frac{c_d}{1 - c_d} = \frac{c_b}{1 - c_b} \exp \left(-\frac{E_{seg}(c_d)}{k_B T} \right) \quad (5.14)$$

où l'énergie de ségrégation est donnée par :

$$E_{seg}(c_d) = E_{int}(c_d) + c_d \frac{\partial E_{int}(c_d)}{\partial c_d} \quad (5.15)$$

4.1.3 Ségrégation de l'oxygène

On suppose que les atomes d'oxygène en solution sont dispersés d'une manière homogène dans le cristal et le long du segment rectiligne de la dislocation. Dans ce modèle, seulement les interactions entre deux oxygènes premiers voisins seront prises en compte. La ségrégation de l'oxygène sur la dislocation implique le changement de la structure de cœur de la dislocation vis qui adopte sa configuration métastable pyramidale. L'énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis, calculée en prenant comme référence pour la dislocation son état le plus stable c'est à dire sa configuration prismatique, est :

$$E_{int}(c_d) = E_{int}^0 + \Delta E_{Pr-\pi} \frac{b}{c_d} + c_d V_{oo} \quad (5.16)$$

$\Delta E_{Pr-\pi}$ est la différence d'énergie entre la configuration métastable et la configuration stable prismatique de la dislocation et E_{int}^0 est l'énergie d'interaction attractive entre l'oxygène et la dislocation calculée par rapport à la configuration métastable pour un oxygène isolé. Cette dernière est déduite du paragraphe précédent $E_{int}^0 = -60$ meV. On ne considère ici que l'interaction O-O entre deux oxygènes premiers voisins V_{oo} . Cette interaction est déduite à partir de nos résultats ab initio précédents :

$$V_{oo} = E_{int}(C_O = 1) - E_{int}^0 = 36 \text{ meV} \quad (5.17)$$

En utilisant un algorithme de type Newton-Raphson, on résout l'équation 5.14 et on trace les graphes sur la figure 5.17 montrant l'évolution de la concentration en oxygène le long de la ligne de dislocation en fonction de la température. Comme les concentrations nominales en oxygène dans les alliages de zirconium dépassent rarement les 1000 ppm [1], on se contente d'explorer uniquement des faibles concentrations.

La figure 5.17 montre que pour une concentration nominale en oxygène $c_n = 0.1\%$, la concentration d'oxygène ségrégué dans la dislocation ne dépasse pas $c_d = 0.8$ quelle que soit la température, et chute à $c_d = 0.5$ pour une température d'environ 40 K. Ceci permet de conclure que la force de ségrégation n'est pas suffisante pour induire un enrichissement de la dislocation en oxygène dans une gamme de température pertinente. On déduit donc que le durcissement du zirconium sous l'effet de l'oxygène n'est pas le résultat d'un vieillissement du matériau. Ce constat est cohérent avec les données expérimentales existantes dans la littérature où l'effet de Portevin-Lechatelier n'a jamais été observé [127].

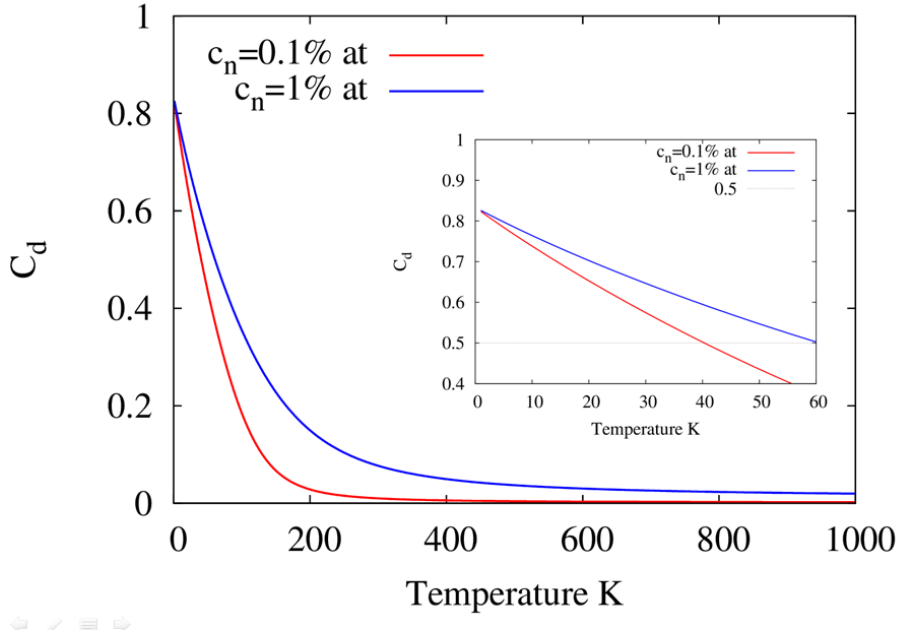


FIGURE 5.17 – Évolution de la concentration d'oxygène ségrégé le long de la ligne de dislocation dans sa configuration métastable sessile en fonction de la température entre 0 et 1000 K.

Cette conclusion nous amène alors à envisager un scénario de durcissement, où la dislocation en mouvement interagit avec un champ d'obstacles immobiles.

4.2 Scénarios de durcissement

Les résultats du modèle thermodynamique décrit ci-dessus montrent que l'enrichissement de la dislocation en oxygène n'est possible que pour des températures très basses (au-dessous de 50 K). Ceci nous permet de déduire que le durcissement du zirconium sous l'effet de l'oxygène n'est pas le résultat d'un vieillissement du matériau mais dû à une interaction entre la dislocation en mouvement et les atomes d'oxygène se trouvant dans la matrice. À partir de nos résultats *ab initio*, nous proposons différents scénarios possibles.

4.2.1 Premier scénario

On part d'une dislocation dans son état de plus basse énergie dissociée dans le plan prismatique. Si on suppose une contrainte glissile dans le plan prismatique, la dislocation glisse facilement dans son plan de dissociation prismatique sous l'effet de cette contrainte. Lorsque cette dernière rencontre un atome d'oxygène situé naturellement dans un site octaédrique dans son plan de glissement, la dislocation dévie vers le plan prismatique voisin comme le montre la figure 5.18. Cette déviation est assurée par un changement de la structure de cœur de la dislocation vers la configuration métastable pyramidale. Maintenant si on suppose que cette contrainte oblige la dislocation à continuer à glisser dans le plan prismatique, la dislocation

se détache de l'atome d'oxygène en migrant dans le plan prismatique voisin, et retrouve sa configuration d'équilibre prismatique pour glisser facilement dans ce même plan prismatique (voir Fig. 5.18). On témoigne donc dans ce scénario d'un double glissement dévié de la dislocation vis, d'abord, vers le plan pyramidal π_1 , ensuite vers le plan prismatique voisin. Ce premier scénario décrit un durcissement du glissement facile prismatique par un double glissement dévié fréquent dans les plans pyramidaux π_1 . Il n'implique pas la ségrégation de l'oxygène dans la dislocation.

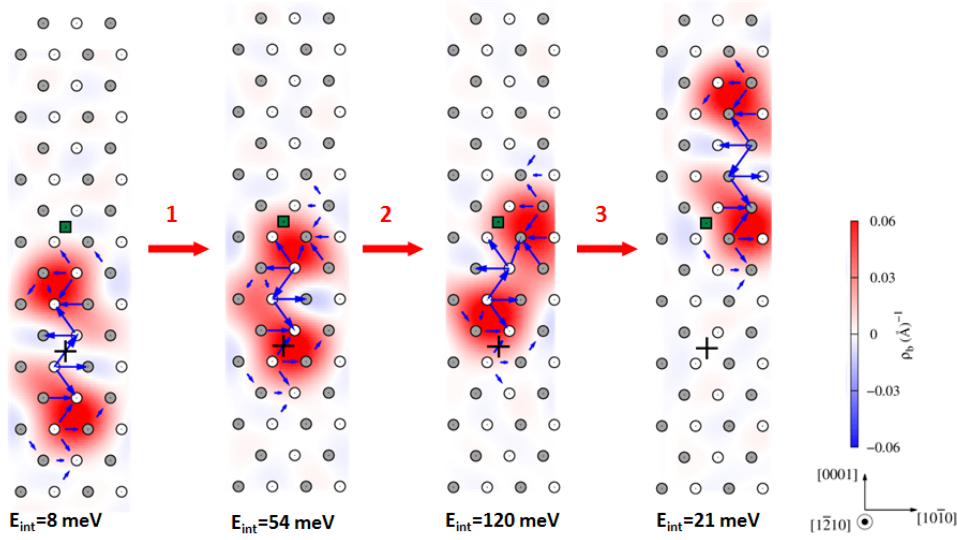


FIGURE 5.18 – Cartes de Vitek illustrant le glissement de la dislocation vis $\langle a \rangle$ en présence de l'oxygène. Le carré vert désigne l'atome d'oxygène et la croix noire désigne le centre initial de la dislocation.

4.2.2 Deuxième scénario

Dans ce cas on reprend les deux premières étapes du scénario 1 comme le montre la figure 5.19, étapes 1 et 2. Lorsque la configuration métastable est générée sous l'effet de l'oxygène ou lors d'un glissement pyramidal thermiquement ou mécaniquement activé, l'atome d'oxygène peut ségréger sur la dislocation et la piéger dans cette configuration métastable sessile grâce au site attractif décrit précédemment. Ceci correspond à l'étape 3 de la figure 5.19. Cette étape est contrôlée par la facilité ou non de la migration de l'oxygène dans le site attractif. Nous avons donc calculé ab initio la barrière énergétique de la migration de l'oxygène correspondant à l'étape 3 sur figure 5.19. Cette barrière est représentée sur la figure 5.20. Faute de temps, nous présentons sur la figure une barrière convergée à des forces de $123 \text{ meV}/\text{\AA}$. La convergence de cette barrière à $10 \text{ meV}/\text{\AA}$ est en cours. On obtient pour l'instant une énergie de migration $E_{mig} = 2.03 \text{ eV}$. Le durcissement du matériau par piégeage de la dislocation dans cette configuration sessile nécessite donc une activation thermique importante. Ce mécanisme est donc limité aux hautes températures.

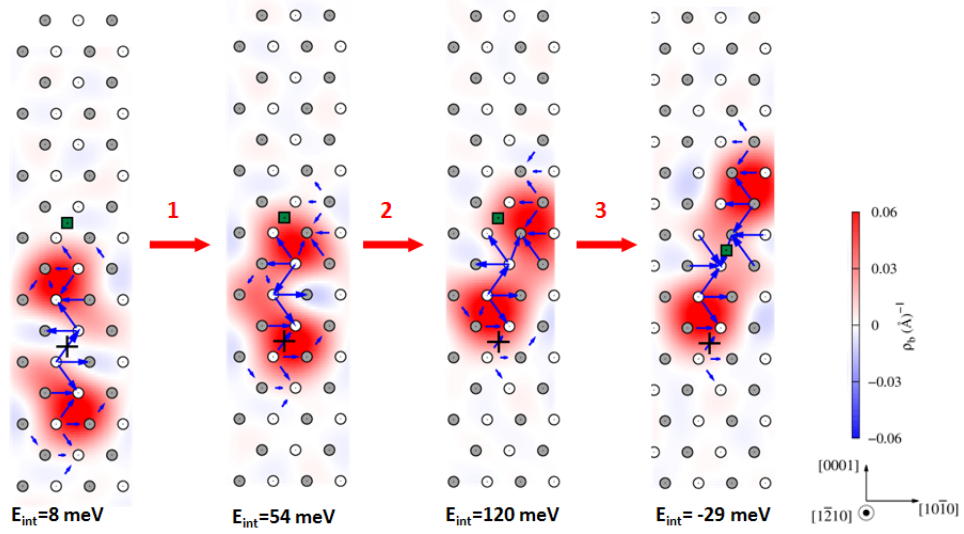


FIGURE 5.19 – Cartes de Vitek illustrant le glissement de la dislocation vis $\langle a \rangle$ en présence de l'oxygène. Le carré vert désigne l'atome d'oxygène et la croix noire désigne le centre initial de la dislocation.

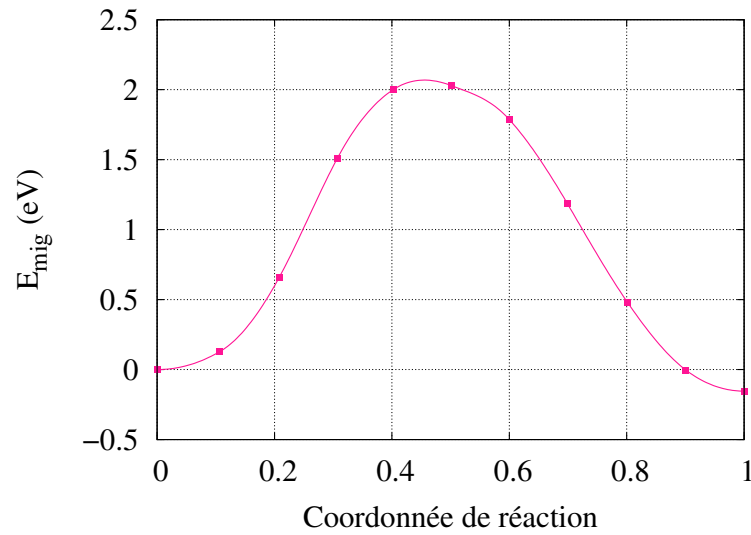


FIGURE 5.20 – Barrière de migration de l'oxygène d'un site octaédrique de la structure HCP vers le site octaédrique attractif au centre de la structure de coeur métastable pyramidale de la dislocation vis correspondant à l'étape 3 sur la figure 5.19.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé l'interaction de l'oxygène avec les fautes d'empilement prismatique et pyramidale ainsi qu'avec la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans ses différentes configurations stable et métastables.

Notre étude en simulation *ab initio* permet de distinguer principalement deux effets majeurs de l'oxygène sur les propriétés de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium. L'oxygène favorise d'abord le glissement dévié dans les plans pyramidaux π_1 en provoquant un changement de la structure de cœur de la dislocation. Lorsque l'oxygène est présent dans le plan de glissement de la dislocation, ce dernier entraîne le passage de la structure de cœur de la configuration prismatique vers la configuration pyramidale métastable, responsable du glissement dévié dans les plans π_1 . Cet effet conduit à un scénario de durcissement du matériau par inhibition du glissement prismatique facile et activation du glissement pyramidal plus difficile.

Lorsque cette configuration est activée thermiquement ou mécaniquement, ou encore sous l'effet de la présence de l'oxygène, l'atome d'oxygène peut migrer vers le site octaédrique attractif au centre de la dislocation et piège alors la dislocation dans cette configuration métastable sessile. On témoigne donc d'un deuxième scénario de durcissement par piégeage de la dislocation dans une configuration moins mobile que la configuration prismatique de plus basse énergie. Cependant, ce scénario est *a priori* moins favorable et limité à des températures importantes.

GLISSEMENT DES DISLOCATIONS VIS DANS LE TITANE ET DURCISSEMENT PAR AJOUT D'OXYGÈNE

DANS les chapitres précédents, nous avons réussi à tracer le profil énergétique complet de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium montrant les différentes configurations possibles de la dislocation au cours de ses différents modes de glissement ainsi que leurs niveaux de stabilité relatifs. Nous avons également étudié l'influence de l'ajout de l'oxygène dans le zirconium sur ce profil énergétique et donc sur le comportement de la dislocation vis. Enfin, les résultats obtenus ont permis d'expliquer l'origine du durcissement induit par l'ajout de l'oxygène dans le zirconium, et de proposer un scénario illustrant le mécanisme responsable de ce durcissement.

Comme le montre la synthèse bibliographique au premier chapitre, le titane, un métal de transition se situant sur la même colonne du tableau périodique que le zirconium, possède un glissement principal prismatique des dislocations vis tout comme le zirconium [20]. Le but de ce chapitre est d'étendre l'étude effectuée sur le zirconium, au titane. La démarche suivie pour le zirconium est donc adoptée pour le titane. Ce chapitre comporte alors deux parties : la première porte sur le comportement de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le titane pur. La deuxième partie présente une étude de l'effet durcissant de l'oxygène observé dans le titane.

1 Propriétés des dislocations vis dans le titane pur

On s'intéresse dans cette partie au mouvement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le titane pur. Les observations microscopiques montrent que dans le Ti pur, le système principal de glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ est le glissement dans les plans prismatiques ($1\bar{1}00$) [11]. Cependant, les traces de glissement de ces dislocations ne sont pas rectilignes et présentent des ondulations [75]. On parle aussi de mouvement saccadé des dislocations vis [43]. Des traces de glissement dévié dans les plans pyramidaux de première espèce ont été également remarquées en microscopie [12].

Les calculs *ab initio* montrent l'existence d'une configuration stable où la dislocation vis est étalée dans le plan prismatique comme dans le cas du zirconium [16, 17]. Néanmoins certains calculs en simulations atomiques montrent que la configuration de la dislocation vis dépend de sa position initiale dans le cristal et qu'il existe également une autre configuration possible de la dislocation vis où cette dernière est étalée partiellement dans le plan pyramidal [17–19]. Cependant les travaux existants ne permettent pas de connaître les niveaux énergétiques correspondants à ces deux configurations. Nos travaux dans le zirconium présentés dans les chapitres précédents montrent l'existence de trois configurations possibles de la dislocations vis $\langle a \rangle$, une prismatique de plus basse énergie et deux métastables pyramidales. L'intérêt de cette partie est de déterminer les propriétés de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le titane pur, afin d'expliquer le mouvement irrégulier de la dislocation vis dans les plans prismatiques ainsi que leur glissement dévié dans les plans π_1 . Au vu de nos résultats dans le Zr, on choisit de commencer d'abord par tester la stabilité des différentes configurations possibles de la dislocation vis $\langle a \rangle$ en effectuant des calculs *ab initio* dans le Ti pur. Ce travail a donné lieu à un article intitulé "Dislocation locking versus easy glide in titanium and zirconium", paru dans Nature Materials [23].

1.1 Structure de cœur de la dislocation vis dans le titane pur

Considérant les différentes configurations stable et métastables de la dislocation vis $\langle a \rangle$ obtenues dans le zirconium, on commence par étudier la stabilité de ces configurations dans le Ti pur. La dislocation est introduite initialement en différentes positions du cristal. Nous avons testé plusieurs cas, soit avec une dislocation parfaite, soit avec une dislocation initialement dissociée en deux partielles. La relaxation atomique conduit à différentes configurations de la structure de cœur de la dislocation vis, ce qui est en accord avec les calculs *ab initio* précédents dans le Ti [17, 18]. Les configurations obtenues sont similaires à celles obtenues dans le zirconium [21, 22]. La dislocation se dissocie dans un cas dans le plan pyramidal π_1 (voir Fig. 6.1 b et c), et dans un autre cas dans le plan prismatique (voir Fig. 6.1 d). On note que dans le cas où la dislocation est étalée dans le plan π_1 , deux configurations différentes de la dislocation vis sont obtenues (voir Fig. 6.1 b et c), en fonction de la position du centre de la dislocation dans le cristal. Ces dissociations sont rationalisées par l'existence de fautes d'empilement stables dans les deux plans prismatique et pyramidal π_1 , discutées dans le paragraphe 1.4 du chapitre 3 [21, 22]. Néanmoins, les stabilités énergétiques obtenues pour ces configurations dans le titane sont opposées à celles obtenues dans le zirconium. En effet, les calculs montrent que la configuration de plus basse énergie dans le cas du titane est celle où la dislocation est complètement étalée dans le plan pyramidal (Fig. 6.1 c), tandis que la configuration prismatique habituelle est métastable, avec une énergie d'excès $\Delta E = 5.7 \text{ meV}/\text{\AA}$. On note dans ce cas qu'il s'agit de deux configurations différentes avec deux niveaux énergétiques différents correspondant à la même position de la dislocation dans le cristal. La stabilisation de cette configuration pyramidale de plus basse énergie avec les calculs *ab initio* est délicate et nécessite un critère de convergence très fin (une tolérance sur les forces atomiques inférieure à $2 \text{ meV}/\text{\AA}$).

Ce résultat est contre-intuitif et inattendu. Bien que le glissement principal des

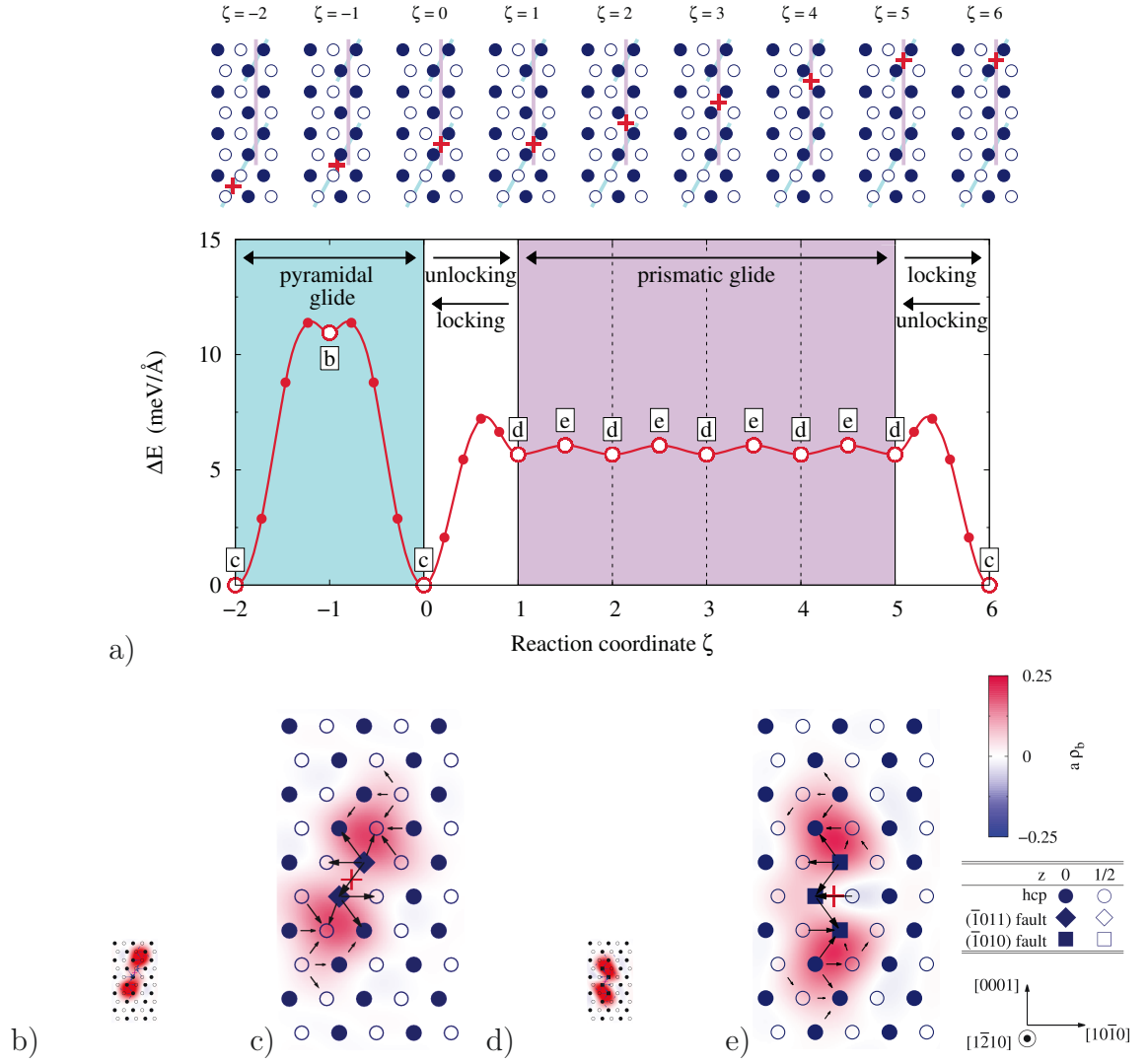


FIGURE 6.1 – (a) Barrière d'énergie rencontrée par la dislocation vis lorsqu'elle glisse dans un plan pyramidal ($\bar{1}011$) et quand elle dévie dans un plan prismatique ($\bar{1}010$). (b), (c), (d) et (e) sont les cartes de Vitek des structures de cœur de la dislocation pour différentes positions d'équilibre stables et instables le long du chemin de la barrière. Différents symboles sont utilisés pour indiquer les atomes en fonction de leur voisinage dans le cristal déformé. Les différences de déplacements inférieures à $0.1b$ ne sont pas montrées sur les cartes de Vitek. Le dégradé de couleur rouge et bleu indique la densité de dislocation ρ_b normalisée par l'inverse du paramètre de maille a . Les croix rouges indiquent la position de la dislocation.

dislocations vis soit prismatique, l'étalement de la dislocation dans le plan prismatique est métastable, et moins stable que l'étalement de la dislocation dans le plan pyramidal.

1.2 Mobilité de la dislocation vis dans le titane pur

Contrairement à la tendance habituelle, bien que le glissement principal dans le Ti pur soit le glissement prismatique, le paragraphe précédent montre que la configuration de plus basse énergie de la dislocation vis dans le Ti pur est celle où la dislocation est complètement étalée dans le plan pyramidal π_1 . Pour expliquer ce résultat original, on étudie la mobilité de ces différentes configurations en calculant les barrières d'énergie entre elles.

On considère d'abord la dislocation dans son état de plus basse énergie, étalée dans le plan pyramidal π_1 (structure de cœur Fig. 6.1 c). On calcule l'énergie nécessaire pour que la dislocation glisse d'une vallée de Peierls dans le plan pyramidal à partir d'un état d'équilibre vers l'état d'équilibre suivant (barrière correspondant aux coordonnées de réaction $-2 \leq \zeta \leq 0$ sur la figure 6.1 a). La dislocation étant étalée dans son plan de glissement, on s'attend à un glissement facile dans le plan pyramidal. Cependant, les résultats illustrés sur la figure 6.1(a) montrent une barrière énergétique importante pour ce glissement. Le glissement de la dislocation dans son plan d'étalement pyramidal est donc soumis à une forte friction de réseau et la configuration stable pyramidale glisse difficilement. On note que le glissement pyramidal nécessite le passage de la dislocation par la deuxième configuration métastable de la dislocation vis dans le Ti, où cette dernière est partiellement étalée dans le plan π_1 (structure de cœur Fig. 6.1 b). Cette même configuration a été obtenue également dans le cas du zirconium au cours du glissement de la dislocation vis dans le plan π_1 .

On considère ensuite le mode de glissement principal de la dislocation observé expérimentalement, le glissement prismatique. Le scénario imaginé dans ce cas est que la dislocation dévie de son plan d'étalement pyramidal vers un plan prismatique où elle adopte sa configuration métastable prismatique, et glisse ensuite dans ce même plan. La barrière d'activation nécessaire pour faire basculer la dislocation vis de son état fondamental étalé dans le plan pyramidal vers sa configuration métastable étalée dans le plan prismatique est illustrée sur la figure 6.1(a) pour $0 \leq \zeta \leq 1$. Cette barrière est plus basse que la barrière pour le glissement pyramidal : $\Delta E = 7.4$ meV/Å tandis que la barrière à franchir par la dislocation pour glisser dans le plan pyramidal est $\Delta E = 11.4$ meV/Å. Lorsque la dislocation est étalée dans le plan prismatique deux possibilités lui sont offertes : soit elle demeure dans la même configuration et glisse dans le plan prismatique, soit elle retombe dans sa configuration pyramidale de plus basse énergie. Les calculs ab initio montrent que le glissement prismatique présente une barrière énergétique très faible inférieure à 0.4 meV/Å (voir barrière pour $1 \leq \zeta \leq 5$ Fig. 6.1 a). La structure de cœur métastable prismatique est donc très mobile dans le plan prismatique. La barrière de glissement dans le plan prismatique est plus basse que la barrière à franchir par la dislocation pour retomber dans sa configuration fondamentale pyramidale $\Delta E = 1.5$ meV/Å (barrière correspondant aux coordonnées de réaction $5 \leq \zeta \leq 6$ Fig. 6.1). Cela signifie que si la dislocation dévie vers un plan prismatique, elle risque de rester dans la configuration métastable prismatique et de parcourir plusieurs vallées de Peierls dans ce même plan prismatique jusqu'à ce qu'elle retombe dans son état fondamental pyramidal sous l'effet de l'activation thermique.

Tous les résultats présentés sont obtenus pour une boîte de simulation de la même forme que celle utilisée pour modéliser les dislocations dans le zirconium, avec une taille définie par $n \times m = 6 \times 8$. Les mêmes résultats sont obtenus également avec d'autres tailles (6×6 et 8×8), avec des écarts énergétiques légèrement différents.

Ces résultats sont en accord avec des observations au microscope électronique à transmission réalisées sur du Ti pur [13, 23] (voir Fig. 6.2). Ils permettent en effet d'expliquer le mouvement saccadé de la dislocation observé expérimentalement. Les observations montrent une période où la dislocation est faiblement mobile et alignée le long de son vecteur de Burgers $\vec{b}$ (Fig. 6.2 a, b et c). Ceci témoigne d'un glissement difficile de la dislocation dans un plan pyramidal. Ce glissement correspond donc à celui de la dislocation vis dans son état fondamental, glissant dans son plan d'étalement pyramidal mis en évidence par nos simulations (Fig. 6.2 c, d et e). Ensuite, les observations montrent des dislocations courbées, témoignant d'un glissement facile qui s'étend sur des longues distances avec une très faible friction du réseau dans les plans prismatiques (Fig. 6.2 e et f). Ce glissement s'explique par le passage de la dislocation de sa configuration fondamentale pyramidale vers la configuration prismatique hautement mobile dans son plan d'étalement prismatique. Ces résultats confirment donc le mécanisme de locking/unlocking proposé pour expliquer le mouvement irrégulier des dislocations vis dans le Ti [13]. Le scénario est également en accord avec celui proposé par Naka pour expliquer le glissement dévié dans les plans π_1 observé dans les alliages de titane [14]. Néanmoins, la dissociation initialement proposée de la dislocation vis est différente de celle obtenue par nos calculs ab initio.

2 Interaction des dislocations vis avec l'oxygène

Les calculs ab initio présentés ci-dessus permettent d'établir le profil énergétique complet de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le Ti pur. Ces calculs démontrent que dans le titane, le glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ est contrôlé par le mécanisme locking/unlocking. Ceci explique le mouvement saccadé de la dislocation observé expérimentalement, avec un glissement facile principal dans les plans prismatiques et un glissement plus difficile dans les plans pyramidaux π_1 présentant une friction de réseau importante [23]. Le profil énergétique obtenu est néanmoins affecté par l'ajout des éléments d'alliage dans le matériau, notamment l'oxygène. Les observations microscopiques montrent que ce mouvement saccadé devient de plus en plus marqué lorsque la teneur en oxygène augmente dans le matériau [11]. De plus, l'ajout de l'oxygène dans le Ti entraîne un durcissement considérable du matériau [125]. Le but de ce chapitre est d'expliquer ces observations et de déterminer l'origine de l'effet durcissant de l'oxygène à partir des simulations ab initio.

Les résultats obtenus pour le zirconium révèlent deux effets majeurs de l'oxygène. L'oxygène favorise d'abord l'activation de la configuration pyramidale métastable de la dislocation vis dans le Zr et bloque la dislocation ensuite dans cette configuration métastable sessile. Nous décidons donc de vérifier ces deux effets dans le titane en suivant la même démarche choisie pour le zirconium. Nous calculons donc l'énergie d'interaction E_{int} correspondant à l'énergie d'excès due à l'interaction entre l'oxygène et la dislocation dans ses différentes configurations.

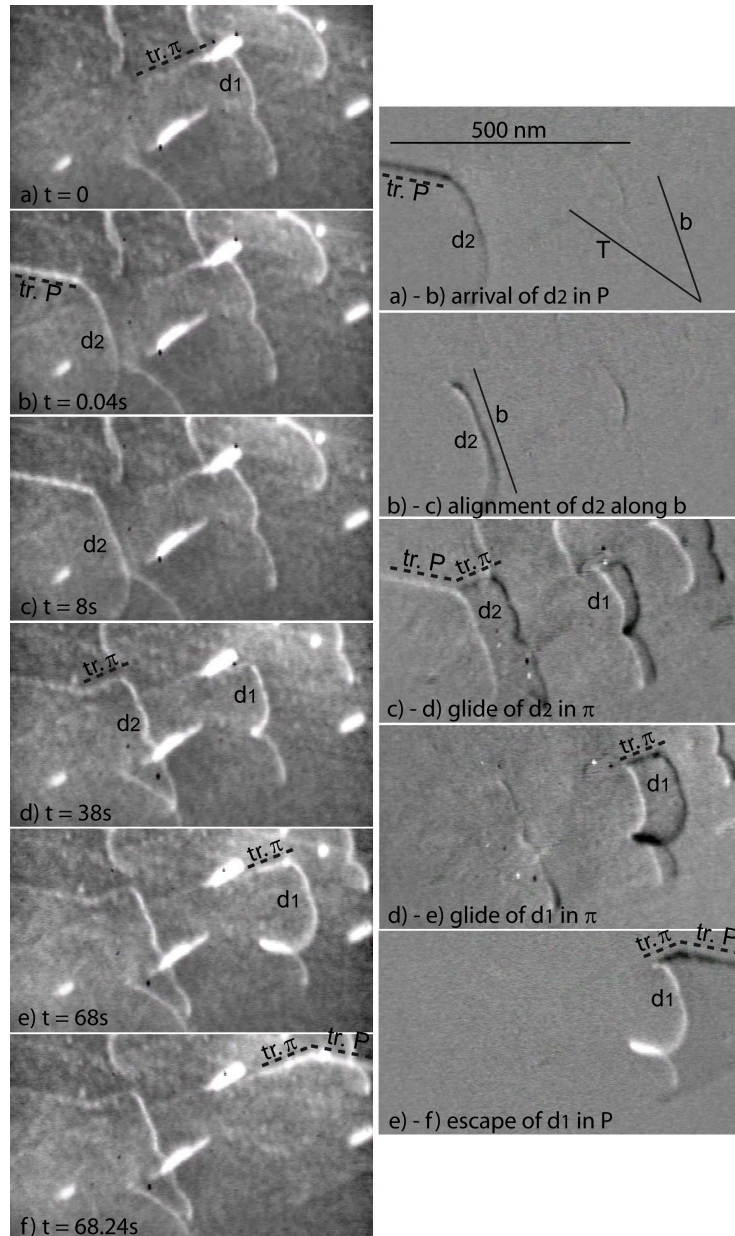


FIGURE 6.2 – Blocage et déblocage de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le Ti observé in situ au microscope électronique à transmission à 150 K. Les clichés allant de (a) jusqu'à (f) suivent le mouvement de deux dislocations notées d_1 et d_2 au cours du temps. Les images à droite montrent à chaque fois la différence entre deux clichés successifs afin de mettre en évidence l'avancement de la dislocation dans l'intervalle de temps correspondant. Les traces de glissement des dislocations dans le plan prismatique sont libellées "tr.P" tandis les traces de glissement dans les plan pyramidaux π_1 sont libellées "tr. π ". Cette figure est issue de la référence [23].

Dans le cas du titane, on utilise une boîte de simulation construite de la même manière que pour le zirconium, dupliquée trois fois dans la direction de la ligne

de dislocation et dont les dimensions sont $n \times m \times 3 = 6 \times 8 \times 3$. Ce choix est basé sur l'étude de convergence effectuée dans le zirconium dans la section 3.2.4 du chapitre 5, montrant que la boîte de dimensions $n \times m = 5 \times 8$ conduit à des résultats satisfaisants. Comme le rayon atomique du titane est plus faible que celui du zirconium, nous avons utilisé une boîte de simulation plus grande pour étudier le titane, afin de minimiser les interactions entre l'oxygène et ses images périodiques. Tous les calculs sont faits avec une tolérance sur les forces de 10 meV/Å. Les paramètres de calcul ab initio sont donnés dans le chapitre 2.

2.1 Oxygène en solution solide dans le titane

Dans le titane, l'oxygène occupe les sites interstitiels octaédriques de la structure HCP. Avant d'étudier l'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis dans le titane, nous vérifions d'abord les propriétés de l'oxygène en solution solide dans le titane pur, afin de valider nos paramètres de modélisations ab initio. Pour ceci, nous considérons les sites interstitiels octaédriques, tétraédriques, BT et C introduits dans la section 1 du chapitre 5. On rappelle qu'un site BT correspond à la projection d'un site tétraédrique dans le plan basal, et qu'un site C correspond au milieu de l'arrête hors plan basal d'un site tétraédrique, i. e. entre deux atomes de Ti.

Nos calculs ab initio montrent que la position la plus stable pour l'oxygène est le site octaédrique O. L'oxygène est instable dans les sites tétraédriques et retombe dans un site BT. L'insertion de l'oxygène dans un site de type BT ou C est beaucoup moins favorable que dans les sites octaédriques comme le montrent les écarts énergétiques résumés dans le tableau 6.1. Ces valeurs sont obtenues avec une boîte de simulation cubique, contenant 200 atomes, dans le repère habituel de la maille hexagonale. Les mêmes résultats sont obtenus également avec la boîte de simulation utilisée pour la modélisation des dislocations, dont les dimensions sont $n \times m \times 3 = 6 \times 8 \times 3$ et contenant 576 atomes de Ti comme le montre le tableau 6.1.

Nos valeurs ab initio sont en accord avec celles de H. Wu calculées avec le code ab initio VASP [147].

TABLE 6.1 – Énergie de mise en solution de l'oxygène dans le titane calculées en ab initio exprimé en eV.

ΔE_{ocp} (eV)	Octaédrique	Tétraédrique	BT	C
PWSCF (200 atomes)	0	-	1.127	1.833
PWSCF (576 atomes)	0	-	1.197	-
VASP (96 atomes) [147]	0	-	1.19	1.88

2.2 Configurations pyramidales

Dans le Ti, la configuration de plus basse énergie est la configuration pyramidale. Nous commençons donc par caractériser l'interaction entre l'oxygène et la dislocation

dans ses configurations pyramidales stables et métastables. Nous considérons ensuite la configuration métastable prismatique de la dislocation vis.

2.2.1 État fondamental

Dans cette partie, on considère la dislocation dans sa configuration de plus basse énergie, complètement étalée dans le plan pyramidal π_1 . En se basant sur la description de la faute pyramidale établie dans le chapitre précédent, on retrouve dans la configuration pyramidale stable de la dislocation vis dans le Ti les mêmes sites interstitiels octaédriques de type O_O , O_b et O_N . On rappelle que le site O_O correspond à un site octaédrique original du cristal parfait, qui a été déformé par le cisaillement de la dislocation. Le site O_b correspond à un site octaédrique nouveau généré par la dislocation, où le centre de ce site est situé dans un plan basal. Enfin, le site O_N est un site octaédrique de la structure HCP qui apparaît au cœur de la dislocation, dans la zone correspondant à la macule élémentaire. Ces sites sont illustrés sur la figure 6.3, où le site O_O est indiqué par un carré, le site O_b par un triangle et le site O_N par un diamant. On calcule ab initio l'énergie d'interaction E_{int} entre la dislocation et l'atome d'oxygène placé dans les différents sites identifiés dans le cœur de la dislocation pyramidale. Les résultats sont résumés sur la figure 6.3. Toutes les énergies d'interaction dans ce paragraphe sont calculées par rapport à l'énergie de la configuration fondamentale pyramidale.

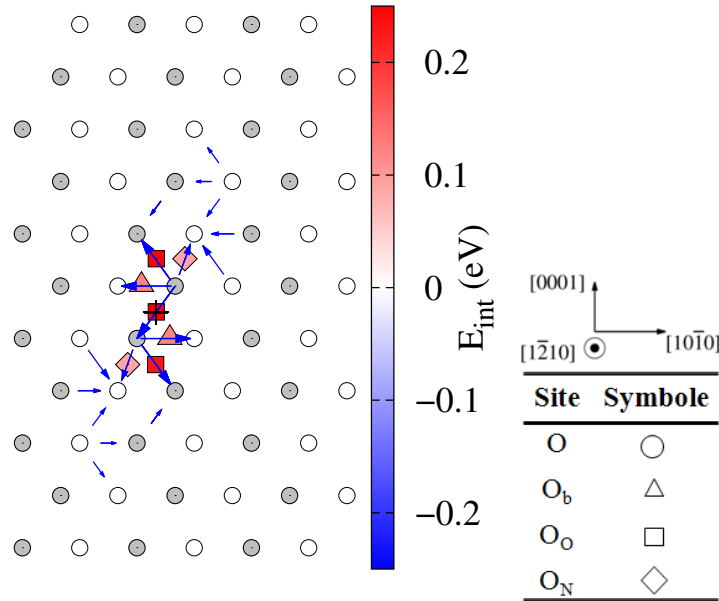


FIGURE 6.3 – Énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation pyramidale stable, calculée pour différents sites d'insertion. Les carrés, les diamants et les triangles indiquent les sites d'insertion de l'oxygène. La croix noire représente la position initiale de la dislocation.

D'une manière générale, on voit que l'ajout de l'oxygène conduit à une énergie

d'interaction positive (voir Fig. 6.3), traduisant une interaction répulsive entre la dislocation et l'oxygène lorsque celui ci est placé dans son plan d'étalement.

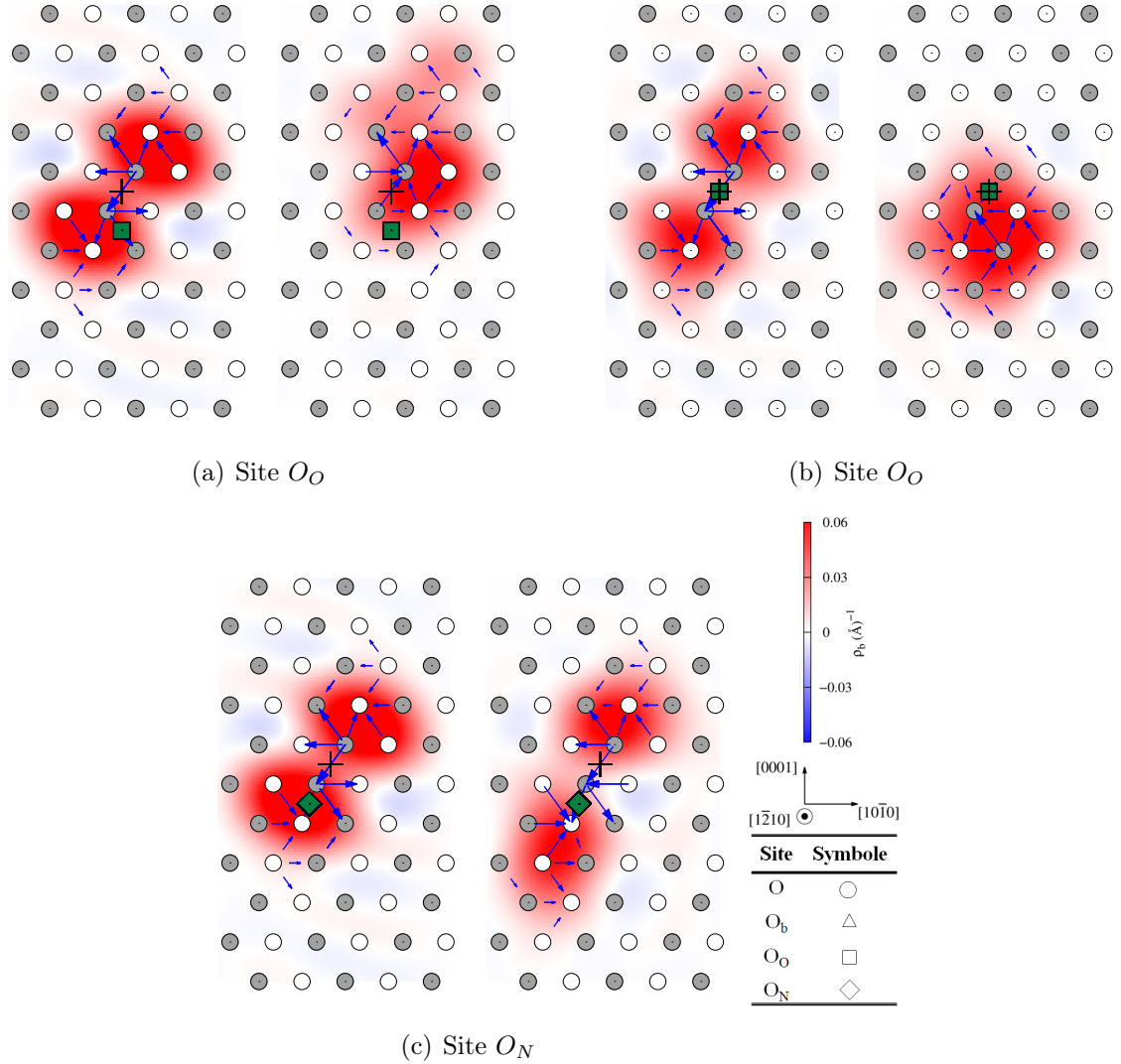


FIGURE 6.4 – Cartes de Vitek de la structure de cœur de la dislocation obtenues respectivement avant et après relaxation des atomes lorsque l'oxygène est initialement inséré (a) et (b) dans un site O_O et (c) dans un site O_N . Les carrés et diamants verts indiquent les sites d'insertion de l'oxygène, tandis que la croix noire indique la position initiale de la dislocation.

Avant l'arrivée de la dislocation, l'oxygène se trouve naturellement dans les sites O_O . Sur les figures 6.4(a) et (b), on voit que lorsque l'oxygène est placé dans un site octaédrique de type O_O , soit au centre de la dislocation, soit légèrement décalé, ce dernier conduit à une forte perturbation de la structure de cœur de la dislocation avec une énergie d'interaction très haute. La dislocation devient compacte et se trouve donc dans une configuration hautement énergétique. On note que cette structure est obtenue avec un critère de convergence sur les forces inférieur à 10 meV/Å.

On rappelle que lors de l'étude de la dislocation dans le titane pur, la stabilisation de cette configuration pyramidale a nécessité un critère de convergence plus fin (2 meV/Å par exemple). On en déduit qu'affiner le critère de convergence, permet probablement l'évolution des structures de cœur illustrées sur les figures 6.4(a) et (b), vers une structure plus stable. Comme les calculs *ab initio* sont très coûteux, il n'était pas possible de tester cette éventualité. On conclut que l'oxygène placé dans le site O_O a un effet déstabilisant sur la configuration fondamentale pyramidale de la dislocation vis dans le Ti, résultat d'une interaction répulsive entre l'oxygène et la dislocation.

En ce qui concerne le site O_N , ce dernier conduit également à une interaction répulsive entre l'oxygène et la dislocation. L'oxygène reste stable dans le site O_N et l'étalement de la dislocation dans le plan pyramidal s'élargit sans qu'il y ait changement de la structure de cœur 6.4(c). Ce comportement est différent du comportement obtenu dans le Zr, où la structure de cœur évolue vers la configuration métastable pyramidale de la dislocation vis. Contrairement au cas du zirconium, cette configuration pyramidale (Fig. 6.3) correspond à la configuration de plus basse énergie dans le titane. Ce comportement peut donc s'expliquer par le fait que l'évolution de la structure de cœur, en présence de l'oxygène, vers la configuration métastable pyramidale de plus haute énergie n'est pas favorable énergétiquement contrairement au cas du zirconium.

Lorsque l'oxygène est placé dans les sites octaédriques de type O_b , ce dernier reste stable dans sa position initiale après relaxation des atomes, et la structure de cœur de la dislocation reste également inchangée. On note que le site O_b conduit à une énergie d'interaction plus haute que celle obtenue pour le site O_N . Comme dans le cas du zirconium, il s'agit d'un site créé par la dislocation où l'oxygène ne peut pas se trouver naturellement. En comparant les énergies d'interaction obtenues pour les sites O_N ($E_{int} = 87.5$ meV) et O_b ($E_{int} = 121$ meV), on constate que la migration de l'oxygène dans les sites O_b est moins favorable énergétiquement que dans le site O_N . Ceci contraste avec des observations microscopiques récentes effectuées dans du titane dopé à l'oxygène, où les auteurs rapportent l'alignement des atomes d'oxygène dans la direction de la ligne de dislocation dans des sites interstitiels pouvant être les sites octaédriques basaux O_b [79].

On conclut que l'oxygène interagit d'une manière répulsive avec la dislocation dans sa configuration pyramidale stable. Cette interaction conduit à un changement de la structure de cœur de la dislocation lorsque l'oxygène est présent dans un site octaédrique O_O , original de la structure HCP situé dans le plan d'étalement de la dislocation.

2.2.2 Configuration métastable

On considère maintenant la configuration métastable pyramidale de la dislocation vis dans le titane.

Un comportement semblable à celui observé pour la configuration fondamentale, est observé également lorsqu'on considère la dislocation dans sa configuration pyramidale métastable. L'énergie d'interaction calculée entre la dislocation et l'oxygène placé dans les différents sites octaédriques décrits ci-dessus est illustrée sur la figure

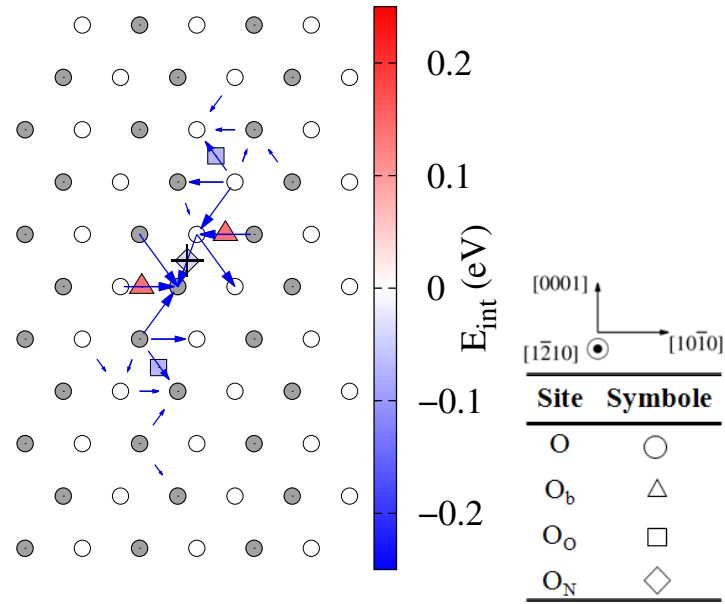


FIGURE 6.5 – Énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation pyramidale métastable, calculée pour différents sites d'insertions de l'oxygène. Les carrés, triangles et diamants indiquent les sites d'insertion de l'oxygène, tandis que la croix noire représente la position initiale de la dislocation.

6.5. Toutes les énergies d'interaction de ce paragraphe sont calculées par rapport à l'énergie de la configuration métastable pyramidale.

L'ajout de l'oxygène dans un site O_o entraîne une interaction répulsive avec la dislocation. L'oxygène se trouvant dans un site octaédrique hautement perturbé, repousse la dislocation de sa position initiale. Cependant dans ce cas, la dislocation glisse dans le plan pyramidal et adopte sa configuration de plus basse énergie, où la dislocation est complètement étalée dans le plan pyramidal (voir Fig. 6.6 a). Comme la configuration finale de la dislocation est de plus basse énergie que la configuration initiale, une énergie d'interaction négative est obtenue pour ce site d'insertion lorsqu'elle est calculée par rapport à l'énergie de la configuration métastable.

Quant au site de type O_b , on obtient exactement le même comportement observé avec la configuration stable. Ce site conduit à une interaction répulsive où la position initiale de l'oxygène ainsi que la structure de cœur de la dislocation restent inchangées.

En revanche, l'insertion de l'oxygène dans un site O_N entraîne une interaction attractive avec la dislocation pyramidale métastable. Ceci est illustré par une énergie d'interaction négative comme le montre le diamant bleu sur la figure 6.5. La position de l'oxygène ainsi que la structure de cœur de la dislocation restent inchangées (voir Fig. 6.6 b) et on note une énergie d'interaction $E_{int} = -40$ meV. On retrouve donc le même site attractif mis en évidence dans le cas du zirconium.

D'une manière générale, l'ajout de l'oxygène, occupant naturellement les sites

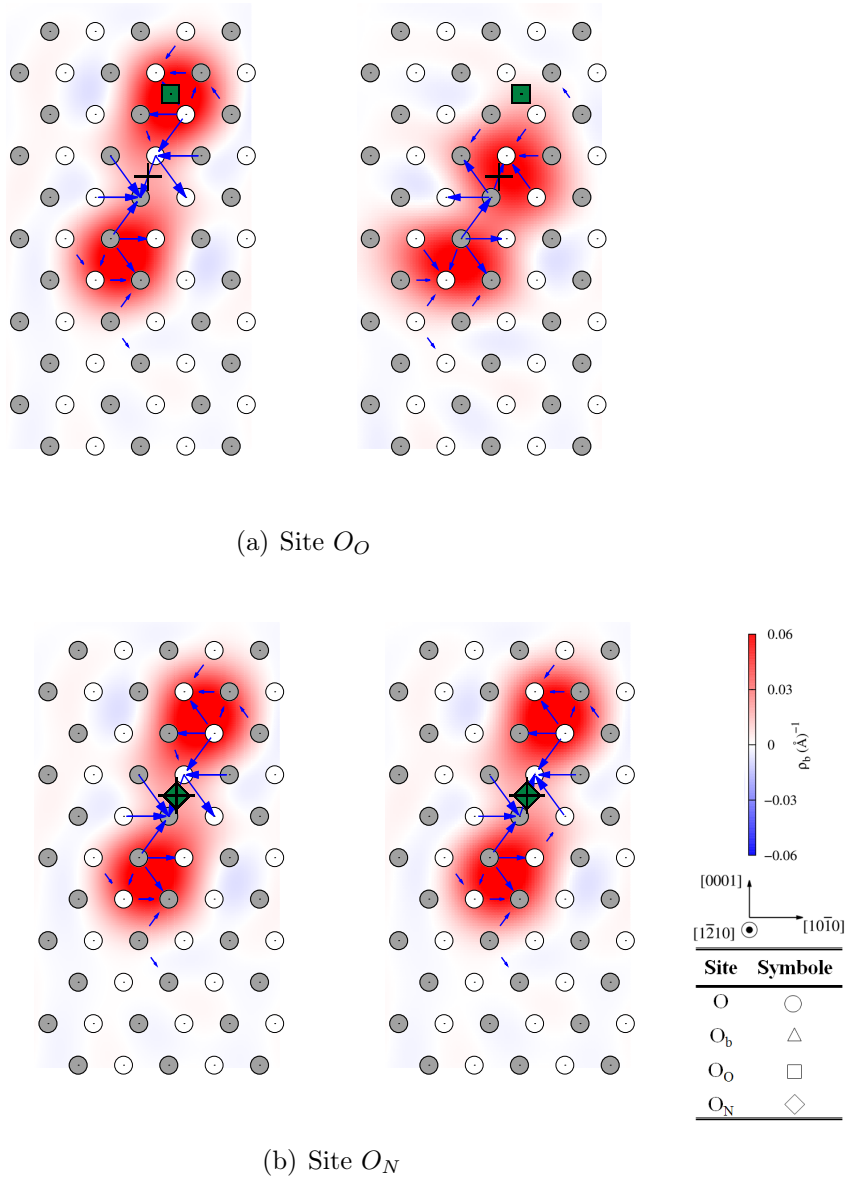


FIGURE 6.6 – Cartes de Vitek de la structure de cœur obtenues respectivement avant et après relaxation des atomes, lorsque l’oxygène est initialement inséré (a) dans un site O_O et (c) dans un site O_N . Les carrés et les diamants verts indiquent les sites d’insertion de l’oxygène. La croix noire indique la position initiale de la dislocation.

octaédriques de la structure HCP, entraîne principalement une interaction répulsive avec les deux configurations pyramidales stable et métastable de la dislocation vis dans le titane. Cette interaction se manifeste par une perturbation de la structure de cœur de la dislocation lorsque l’oxygène est situé dans les sites octaédriques O_O dans le plan d’étalement de la dislocation. Dans le cas de la configuration métastable, l’oxygène conduit à un changement de la structure de cœur vers la configuration pyramidale fondamentale de plus basse énergie.

Concernant les nouveaux sites octaédriques O_N , créés par le cisaillement local des plans pyramidaux dû à la dislocation vis, l'insertion de l'oxygène dans ces sites n'entraîne aucun changement de la structure de cœur ni de la position de l'oxygène. Dans la configuration fondamentale, l'insertion de l'oxygène dans ce site conduit à une interaction répulsive. Dans la configuration métastable, on obtient une interaction attractive comme dans le cas du zirconium. L'oxygène placé dans le site O_N , abaisse l'énergie de cette configuration métastable. En revanche, le gain en énergie dû à l'ajout de l'oxygène n'est pas suffisant pour compenser la différence énergétique entre la configuration métastable pyramidale et la configuration fondamentale. L'interaction attractive n'est donc pas suffisamment forte pour piéger la dislocation dans cette configuration métastable.

Pour les nouveaux sites octaédriques basaux O_b , créés par le cisaillement des plans prismatiques dans la dislocation, l'insertion de l'oxygène conduit à une interaction répulsive. Aucun changement de la structure de cœur ni de la position de l'oxygène n'a été remarqué.

2.3 Configuration prismatique

L'étude des configurations pyramidales montre que l'oxygène interagit d'une manière répulsive avec les deux configurations entraînant un changement de la structure de cœur de la dislocation vis. De plus, le même site attractif mis en évidence dans le cas du zirconium a été également retrouvé dans le titane dans la configuration métastable pyramidale. Le but de cette partie est d'étudier les effets de l'oxygène sur la configuration métastable prismatique, responsable du glissement facile dans les plans prismatiques.

En s'appuyant sur la description de la dislocation prismatique proposée dans le chapitre précédent dans le cas du zirconium, on retrouve les mêmes sites octaédriques O_O et O_b . On rappelle que les sites O_O sont des sites octaédriques de la structure HCP, situés dans le plan prismatique d'étalement de la dislocation, et donc hautement perturbés par la dislocation. Les sites O_b sont les sites octaédriques basaux créés par le cisaillement du plan prismatique dû à la dislocation. Les différents sites d'insertion de l'oxygène testés ainsi que les énergies d'interaction correspondantes sont résumés sur la figure 6.7. Les sites O_O sont indiqués par des carrés tandis que les sites O_b sont indiqués par des triangles.

Le comportement observé avec cette configuration est cohérent avec les résultats obtenus pour les configurations pyramidales stable et métastable.

L'ajout de l'oxygène dans les sites de type O_O conduit à une interaction répulsive entre l'oxygène et la dislocation, provoquant un changement de la structure de cœur comme le montre la figure 6.8. Dans un cas, l'oxygène repousse la dislocation vers le plan prismatique voisin et on retrouve la configuration métastable pyramidale de la dislocation vis (voir Fig. 6.8 a). Ce comportement est similaire au comportement observé pour la même configuration dans le zirconium. Dans l'autre cas, la structure de cœur est très perturbée, et se retrouve dans une configuration hautement énergétique. La figure 6.8(b) montre que la dislocation devient plus compacte à cause de l'ajout de l'oxygène. Cette structure a été obtenue avec un critère de convergence sur les forces de 10 meV/Å. Faute de temps et de moyens de calculs, il n'était pas

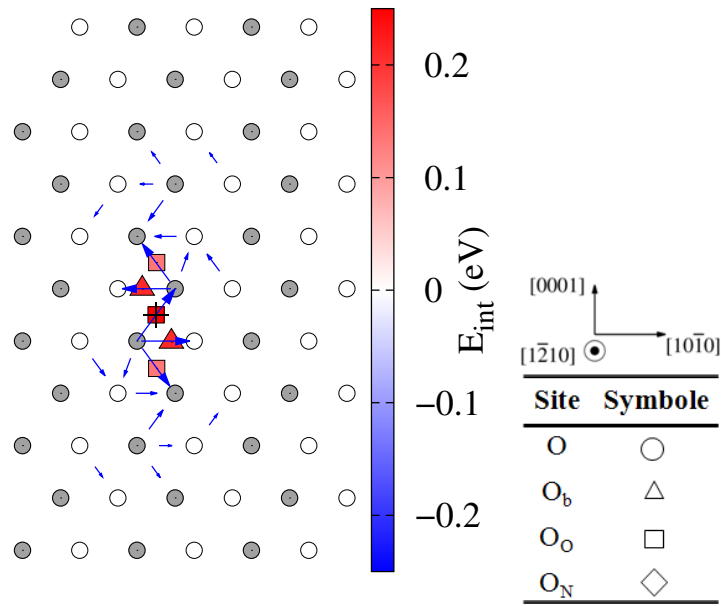


FIGURE 6.7 – Énergie d'interaction entre l'oxygène et la dislocation prismatique métastable, calculée pour différents sites de l'oxygène. Les carrés et les triangles indiquent les sites d'insertion de l'oxygène tandis que la croix noire désigne le centre de la dislocation.

possible d'affiner la convergence avec un critère plus restrictif, afin de voir si cette structure de cœur peut évoluer vers une configuration plus stable.

Quant aux sites octaédriques O_b , ces derniers conduisent à une interaction répulsive entre l'oxygène et la dislocation qui n'affecte pas la position de l'oxygène ni la structure de cœur de la dislocation.

On conclut que l'ajout de l'oxygène dans le titane entraîne une interaction répulsive entre l'atome d'oxygène et la dislocation dans sa configuration prismatique. Lorsque l'oxygène est situé dans un site octaédrique dans le plan d'étalement de la dislocation, ce dernier entraîne un changement de la structure de cœur, générant dans certains cas la configuration métastable pyramidale de la dislocation vis. On en déduit que la présence de l'oxygène limite le glissement de la dislocation vis dans les plans prismatiques dans le titane.

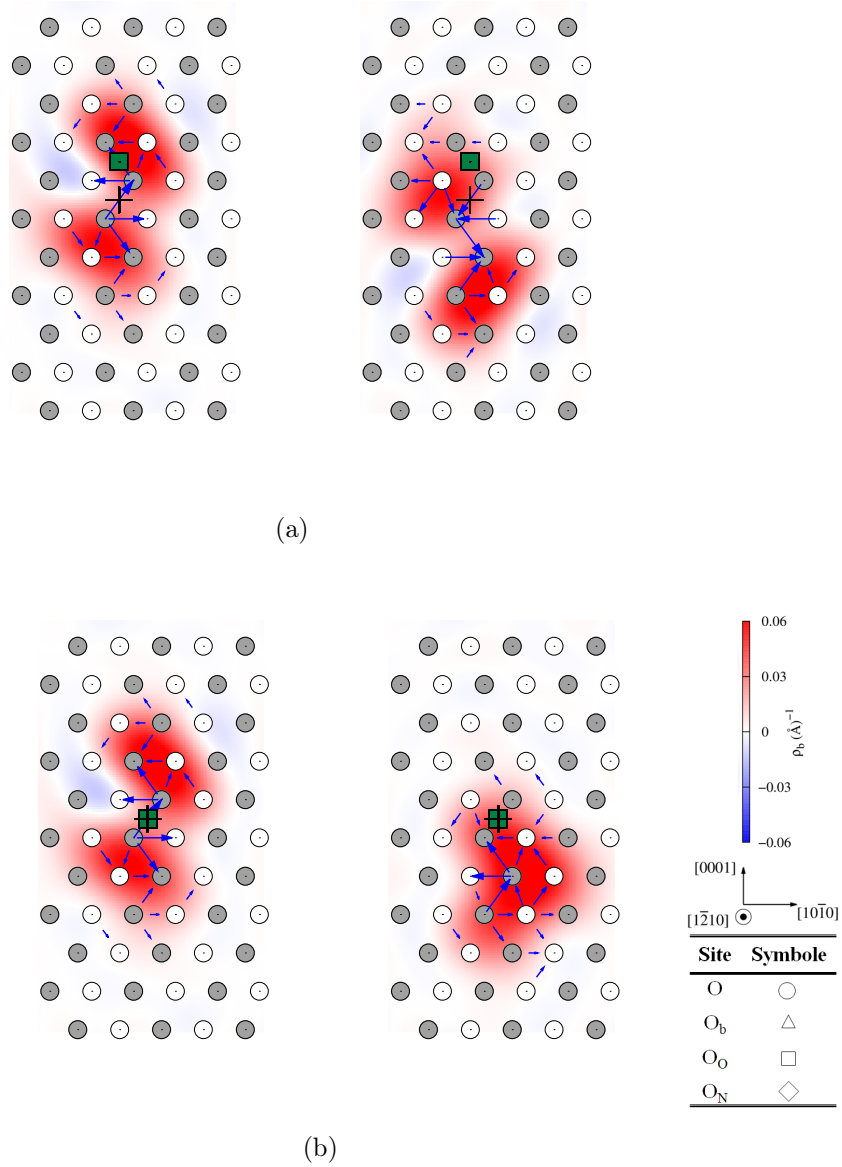


FIGURE 6.8 – Cartes de Vitek de la structure de cœur de la dislocation obtenues avant et après relaxation des atomes, lorsque l'oxygène est initialement inséré dans deux sites O_O situés dans le plan prismatique d'étalement de la dislocation. Les carrés verts indiquent les sites O_O d'insertion de l'oxygène tandis que la croix noire indique la position initiale de la dislocation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi le profil énergétique complet de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le titane pur. Ce profil présente les mêmes configurations de la dislocations vis mises en évidence dans le zirconium, mais avec des niveaux énergétiques différents. Ceci résulte en un mécanisme de glissement différent. Dans le titane pur, le glissement de la dislocation vis est contrôlé par le mécanisme locking/unlocking. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations microscopiques de la littérature [13, 23].

Ce profil énergétique est modifié par l'ajout de l'oxygène dans le matériau. D'une manière générale on conclut que les effets de l'oxygène sur les propriétés de la dislocation vis, obtenus dans le titane, sont semblables aux effets mis en évidence précédemment dans le zirconium.

La présence de l'oxygène dans les sites octaédriques du réseau HCP repousse la dislocation générant souvent un changement de la structure de cœur en particulier quand l'atome d'oxygène se trouve dans le plan d'étalement de la dislocation. Lorsque la dislocation est dans sa configuration glissile prismatique, l'oxygène favorise l'évolution de la structure de cœur vers la configuration pyramidale. La présence de l'oxygène dans le plan d'étalement de la dislocation dans son état fondamental entraîne également un effet déstabilisant sur cette configuration de plus basse énergie. Ceci permet de déduire que l'oxygène limite le glissement de la dislocation vis dans le plan prismatique, et favorise probablement le blocage de la dislocation dans sa configuration sessile pyramidale.

Quant aux nouveaux sites octaédriques basaux O_b générés par la dislocation vis dans ses trois configurations prismatique et pyramidales, ces derniers conduisent à une interaction répulsive sans aucun changement de la structure de cœur de la dislocation ni de la position de l'oxygène dans tous les cas.

Considérant les sites octaédriques O_N , générés par la dislocation dans ses deux configurations pyramidales, ces sites conduisent à une interaction répulsive dans le cas où la dislocation se trouve dans sa configuration fondamentale. Aucun changement de la structure de cœur ni de la position de l'atome d'oxygène n'est obtenu. Dans le cas où la dislocation se trouve dans sa configuration métastable pyramidale, ces sites conduisent à une interaction attractive. La présence de l'oxygène dans le site O_N se trouvant au centre de la dislocation dans sa configuration métastable pyramidale, abaisse l'énergie de cette configuration. Cependant cet effet stabilisant n'est pas suffisamment fort pour piéger la dislocation dans cette configuration par ségrégation de l'oxygène, comme dans le zirconium.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

LE but de cette thèse était de compléter l'image existante du glissement des dislocations vis dans le zirconium et le titane purs, et de déterminer l'origine du durcissement par solution solide dû à l'ajout de l'oxygène dans ces deux métaux de transition. Nous avons mis en œuvre deux modèles énergétiques pour étudier en simulation atomique le glissement des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane purs : les calculs *ab initio* basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité et les calculs avec un potentiel empirique issus de la Méthode de l'Atome Entouré (EAM). Nous avons ensuite caractérisé *ab initio* l'interaction entre l'oxygène et la dislocation vis afin d'expliquer le durcissement par l'oxygène observé dans les alliages de zirconium et de titane.

Plasticité du zirconium et du titane purs

Ce travail a permis en premier lieu de tracer le profil énergétique complet de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane purs, au cours de son glissement dans les différents plans de la maille hexagonale. Dans cette thèse, nous avons d'abord élucidé l'origine du glissement dévié dans les plans pyramidaux de première espèce ainsi que le mécanisme contrôlant ce glissement dans le zirconium pur. Nos calculs révèlent l'existence d'une nouvelle configuration métastable de la dislocation vis dans le zirconium, présentant un étalement partiel dans le plan pyramidal de première espèce. Cette configuration est rationalisée par une faute d'empilement stable dans ce même plan pyramidal. L'originalité de cette faute d'empilement réside dans le fait qu'elle correspond structurellement à une macule élémentaire d'une épaisseur de deux plans atomiques. Cette faute est intrinsèque aux métaux de transition HCP, et a été obtenue également dans le titane dans le cadre de ce travail [21], et dans le magnésium [172].

Grâce à cette configuration métastable, la dislocation peut dévier de son plan d'étalement prismatique vers le plan pyramidal en surmontant une faible barrière d'activation. Ce glissement dévié suit un mécanisme où la dislocation se déplace perpendiculairement à son plan d'étalement entraînant avec elle la faute d'empilement. Aucune recombinaison de la dislocation n'est nécessaire. Il s'agit d'un mécanisme de

glissement dévié original et différent des mécanismes classiques connus dans les métaux FCC [48, 51]. Le même mécanisme contrôle également le glissement secondaire des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans les plans basaux du zirconium. Les résultats montrent que le glissement basal est en fait une combinaison de glissement facile prismatique et de glissement pyramidal.

Sous une activation thermique plus importante, la dislocation peut glisser d'une manière continue dans le plan pyramidal grâce à une deuxième configuration métastable de la dislocation vis où cette dernière est complètement étalée dans le plan pyramidal. L'activation thermique est donc nécessaire pour le glissement pyramidal de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium.

Nos résultats en simulations atomiques sont cohérents avec les données expérimentales de la littérature. Les observations microscopiques confirment que le plan prismatique est le plan principal de glissement des dislocations vis observé dans le zirconium, où les dislocations glissent facilement avec une faible contrainte de Peierls [2–4, 72]. Le glissement des dislocations vis dans les plans pyramidaux de première espèce et les plans basaux apparaît à des températures et des niveaux de contraintes plus élevés [3, 5, 70]. Des observations in situ en microscopie électronique à transmission effectuées dans du zirconium pur montrent qu'en dessous de 300 K, on n'observe que du glissement prismatique [23]. Ces deux glissements secondaires sont rationalisés par la configuration métastable de la dislocation vis où cette dernière est partiellement étalée dans le plan pyramidal.

Nous avons ensuite déterminé l'origine et le mécanisme contrôlant le glissement dans les plans pyramidaux π_1 des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le titane. D'une manière générale, notre étude a montré que la plasticité du titane fait intervenir les mêmes configurations de la dislocation vis $\langle a \rangle$ mises en évidence dans le zirconium. Cependant, ces dernières présentent des niveaux énergétiques différents, conduisant ainsi à un mécanisme de glissement différent. Dans le cas du titane nous avons montré que la configuration de plus basse énergie est la configuration où la dislocation est complètement étalée dans le plan pyramidal. Le glissement prismatique se produit donc par le mécanisme de glissement dévié locking/unlocking, suite à l'activation de la configuration prismatique de plus haute énergie. Ces résultats permettent de rationaliser le mouvement irrégulier des dislocations vis, glissant dans les plans prismatiques, observé à basse température dans le Ti [13]. Les observations in situ en microscopie électronique à transmission effectuées dans du titane ultra-pur en dessous de 300 K, montrent un mouvement saccadé de la dislocation vis présentant deux périodes : une période marquée par un glissement facile des dislocations vis dans les plans prismatiques et une autre période marquée par un glissement présentant une forte friction du réseau dans les plans pyramidaux [23]. Le basculement entre ces deux modes de glissement se fait par le passage de la structure de cœur de la dislocation d'une configuration prismatique glissile vers une configuration pyramidale sessile et inversement, sous l'effet de l'activation thermique. Ce scénario est également cohérent avec celui proposé par Naka pour expliquer le glissement dévié dans les plans pyramidaux observé dans les alliages de titane [14].

Ce travail a donc permis d'expliquer les ressemblances entre les comportements plastiques observés dans le zirconium et le titane (voir figure 6.9), et d'apporter un

éclaircissement sur le mouvement des dislocations vis dans les métaux HCP d'une manière générale. Nos résultats montrent également que dans les deux métaux de transition, l'activation thermique joue un rôle important en particulier pour les modes de glissements secondaires. Il serait donc intéressant à l'issue de ce travail de modéliser les deux mécanismes de glissement dans le zirconium et dans le titane purs en dynamique moléculaire afin d'étudier l'effet de l'activation thermique sur le mouvement des dislocations. Une modélisation du glissement des dislocations, notamment au travers des mécanismes de type germination et propagation de doubles décrochements, ne peut être faite *ab initio* à cause du nombre limité d'atomes accessible avec ce modèle énergétique, et nécessite donc des potentiels empiriques. Dans le zirconium pur, nos résultats montrent que le potentiel EAM de Mendelev aboutit à des résultats satisfaisants, permettant ainsi d'envisager une telle perspective. Ceci n'est pas le cas dans le titane, où les potentiels empiriques actuellement présents échouent à prédire la configuration pyramidale de plus basse énergie de la dislocation vis [16–19, 40].

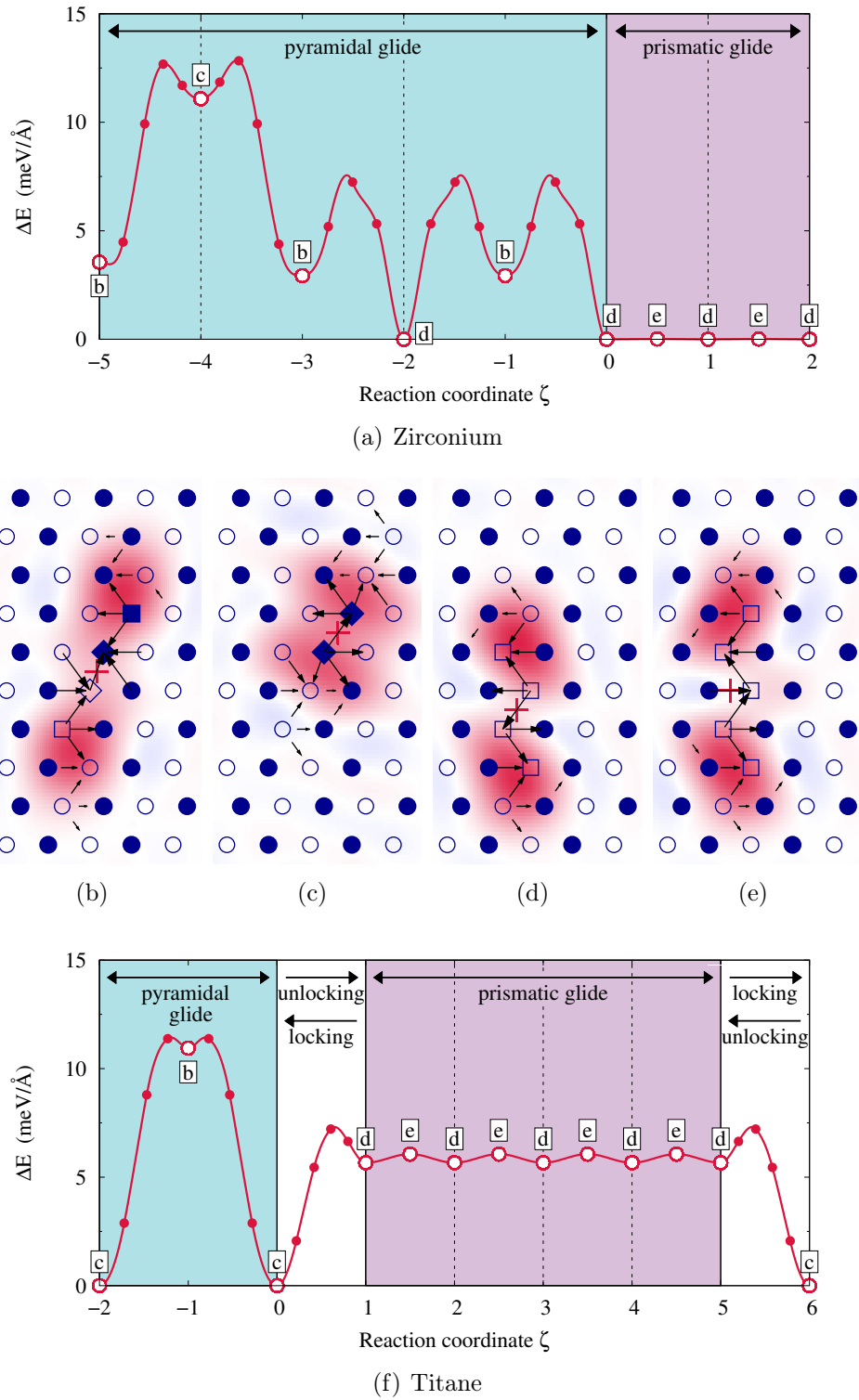


FIGURE 6.9 – (a) et (f) profil énergétique de la dislocation vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane. (b), (c), (d) et (e) structure de cœur de la dislocation vis $\langle a \rangle$ en fonction de sa position dans le cristal lors de son glissement dans les plans prismatiques et pyramidaux π_1 de la maille hexagonale, calculée dans le titane.

Effet durcissant de l'oxygène

Ce projet de doctorat a permis en deuxième lieu de rationaliser l'effet durcissant de l'ajout de l'oxygène dans les alliages de zirconium et de titane.

Dans le zirconium, notre étude en simulation *ab initio* permet de distinguer principalement deux effets majeurs de l'oxygène sur les propriétés de la dislocation vis $\langle a \rangle$.

L'oxygène favorise d'abord le glissement dévié dans les plans pyramidaux π_1 en provoquant un changement de la structure de cœur de la dislocation. Lorsque l'oxygène est présent dans le plan de glissement de la dislocation, ce dernier entraîne le passage de la structure de cœur de la configuration prismatique vers la configuration pyramidale métastable, responsable du glissement dévié dans les plans π_1 . On a donc un mécanisme de durcissement du matériau par l'inhibition du glissement prismatique facile et l'activation du glissement pyramidal difficile. Ceci permet d'expliquer les observations microscopiques dans la littérature qui témoignent d'un glissement dévié de plus en plus fréquent lorsque la teneur en oxygène augmente dans le matériau [6].

Lorsque cette configuration métastable est activée thermiquement ou mécaniquement, ou encore sous l'effet de la présence de l'oxygène, ce dernier peut franchir une barrière de migration et ségréger dans le site octaédrique attractif au centre de la dislocation. L'oxygène piège donc temporairement la dislocation dans cette configuration métastable sessile. On a donc un durcissement par piégeage de la dislocation dans une configuration moins mobile que la configuration prismatique de plus basse énergie. La libération de la dislocation de ces obstacles nécessite une activation thermique ou mécanique. Ceci explique probablement l'augmentation de la dépendance en température de la limite élastique du matériau sous l'effet de l'ajout de l'oxygène, rapportée dans la littérature [8, 124].

Dans le titane, nous avons montré que les effets de l'oxygène sur les propriétés de la dislocation vis $\langle a \rangle$ sont semblables aux effets mis en évidence précédemment dans le zirconium.

L'oxygène interagit d'une manière répulsive avec la structure de cœur prismatique de la dislocation entraînant son changement vers la configuration pyramidale. Ceci limite la mobilité de la dislocation dans les plans prismatiques et favorise donc le blocage de la dislocation dans les plans pyramidaux. Des travaux récents effectués dans le titane montrent l'obtention d'une structure de cœur semblable à la configuration pyramidale de la dislocation vis, sous l'effet de l'oxygène [79].

Tout comme dans le cas du zirconium, la migration de l'oxygène vers des sites octaédriques attractifs présents dans la configuration pyramidale métastable conduit à une stabilisation de cette configuration. Néanmoins, l'interaction obtenue n'est pas suffisamment attractive pour piéger la dislocation dans cette configuration sessile.

Des observations microscopiques récentes effectuées dans du titane dopé à l'oxygène, montrent l'alignement des atomes d'oxygène ségrégés le long de la ligne de dislocation, dans des sites interstitiels pouvant être des nouveaux sites octaédriques générés dans le cœur de la dislocation. Nos calculs *ab initio* montrent que ces sites

conduisent à une interaction répulsive entre l'oxygène et la structure de cœur de la dislocation dans le zirconium et le titane.

Ces résultats mettent en évidence les effets de l'oxygène sur la mobilité des dislocations vis, à l'origine du durcissement des alliages de zirconium et de titane. Il reste encore à dégager des prédictions quantitatives d'augmentation de limite élastique sous l'effet de l'oxygène. Il serait intéressant à l'issue de ce travail de vérifier les scénarios de durcissement dégagés de nos résultats *ab initio* par une modélisation en dynamique moléculaire du glissement des dislocations vis en présence de l'oxygène, afin d'établir un lien entre les énergies d'interactions calculées et le taux de durcissement du matériau. Il serait également intéressant d'étudier l'effet de l'oxygène sur le glissement des dislocations par le mécanisme de germination et propagation des doubles décrochements. Ce travail est difficilement réalisable en *ab initio* du fait du nombre d'atomes limité accessible, et nécessite des potentiels empiriques adéquats permettant de modéliser de l'oxygène en solution solide dans le zirconium et dans le titane. À notre connaissance, de tels potentiels empiriques manquent dans la littérature. Il existe des potentiels développés pour la modélisation de la zircone ainsi que pour la modélisation de l'oxyde de titane. Cependant, la validité de ces potentiels dans notre cas d'étude doit être testée.

Une autre perspective de ce travail est aussi de généraliser cette démarche sur les autres éléments d'alliage occupant les sites interstitiels octaédriques notamment le carbone, l'azote et le soufre. Des preuves d'un durcissement dû à l'ajout de ces trois éléments d'alliages ont été constatées dans les alliages de zirconium et de titane [12, 72, 117, 118]. Cependant, l'effet de ces éléments sur les propriétés des dislocations vis est peu connu. De plus, on dispose de peu d'informations pour comparer le durcissement induit par chacun de ces trois éléments.

- [1] C. Lemaignan. Zirconium alloys : Properties and characteristics. *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 217–232, 2012.
- [2] E.J Rapperport. Room temperature deformation processes in zirconium. *Acta Metall.*, 7 :254–260, 1959.
- [3] A Akhtar and A Teghtsoonian. Plastic deformation of zirconium single crystals. *Acta Metall.*, 19 :655–663, 1971.
- [4] A. Akhtar. Prismatic slip in zirconium single crystals at elevated temperatures. *Metall. Mater. Trans. A*, 6 :1217–1222, 1975.
- [5] A. Akhtar. Basal slip in zirconium. *Acta Metall.*, 21 :1–11, 1973.
- [6] D. H. Baldwin and R. E. Reedhill. Some effects of oxygen on tensile deformation of polycrystalline zirconium. *Trans. AIME*, 242 :661, 1968.
- [7] J.E. Bailey. Electron microscope studies of dislocations in deformed zirconium. *J. Nucl. Mater.*, 7 :300–310, 1962.
- [8] D. Mills and G. B. Craig. The plastic deformation of zirconium-oxygen alloy single crystals in the range 77 to 950 k. *Trans. AIME*, 242 :1881–1890, 1968.
- [9] W. R. Tyson. Strengthening of hcp Zr, Ti and Hf by interstitial solutes – a review. *Can. Metall. Q.*, 6 :301–332, 1967.
- [10] Emmanuel Clouet. Screw dislocation in zirconium : An ab initio study. *Phys. Rev. B*, 86 :144104, 2012.
- [11] A. T. Churchman. The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 226 :216–226, 1954.
- [12] Shigehisa Naka. *Étude des mécanismes de déformation plastique à basse température de monocristaux de titane α* . PhD thesis, Univ. Paris-Sud, 1983.
- [13] S. Farenc, D. Caillard, and A. Couret. An in situ study of prismatic glide in α titanium at low temperatures. *Acta Metall. Mater.*, 41 :2701 – 2709, 1993.
- [14] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, and L. P. Kubin. The low-temperature plastic deformation of α titanium and the core structure of a -type screw dislocations. *Philos. Mag. A*, 57 :717–740, 1988.

- [15] C. Domain, R. Besson, and A. Legris. Atomic-scale ab initio study of the Zr-H system : II. interaction of H with plane defects and mechanical properties. *Acta Mater.*, 52 :1495–1502, 2004.
- [16] N. Tarrat, M. Benoit, and J. Morillo. Core structure of screw dislocations in hcp Ti : an ab initio dft study. *Int. J. Mater. Res.*, 100 :329–332, 2009.
- [17] M. Ghazisaeidi and D.R. Trinkle. Core structure of a screw dislocation in Ti from density functional theory and classical potentials. *Acta Mater.*, 60 :1287–1292, 2012.
- [18] Nathalie Tarrat, Magali Benoit, Daniel Caillard, Lisa Ventelon, Nicolas Combe, and Joseph Morillo. Screw dislocation in hcp ti : DFT dislocation excess energies and metastable core structures. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 22(5) :055016, May 2014.
- [19] S.I. Rao, A. Venkateswaran, and M.D. Letherwood. Molecular statics and molecular dynamics simulations of the critical stress for motion of a/3 screw dislocations in α -ti at low temperatures using a modified embedded atom method potential. *Acta Materialia*, 61(6) :1904–1912, Apr 2013.
- [20] D. Caillard and J. L. Martin. *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*. Pergamon, Amsterdam, 2003.
- [21] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney. First-principles study of secondary slip in zirconium. *Physical Review Letters*, 112(7), Feb 2014.
- [22] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney. First order pyramidal slip of $1/3 \langle \bar{1}210 \rangle$ screw dislocations in zirconium. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(13) :5898–5905, Sep 2014.
- [23] Emmanuel Clouet, Daniel Caillard, Nermine Chaari, Fabien Onimus, and David Rodney. Dislocation locking versus easy glide in titanium and zirconium. *Nature Materials*, Jul 2015.
- [24] Le Hazif R. and J.P. Poirier. Microscopie electronique et deformation des metaux et alliages hexagonaux compacts. *J. Micros. Spectro. electron.*, (1) :595–607, 1976.
- [25] D. Hull and D. J. Bacon. *Introduction to Dislocations*. Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 4th edition edition, 2001.
- [26] J. Friedel. *Dislocations*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1964.
- [27] Emmanuel Clouet. Elastic energy of a straight dislocation and contribution from core tractions. *Philos. Mag.*, 89 :1565–1584, 2009.
- [28] John Price Hirth and Jens Lothe. *Theory of Dislocations*. Wiley, New York, 2nd edition, 1982.
- [29] R. Peierls. The size of a dislocation. *Proc. Phys. Soc.*, 52 :34, 1940.
- [30] F. R. N. Nabarro. Dislocations in a simple cubic lattice. *Proc. Phys. Soc.*, 59 :256, 1947.
- [31] V. Vitek and V. Paidar. Non-planar dislocation cores : A ubiquitous phenomenon affecting mechanical properties of crystalline materials. In John Hirth, editor, *Dislocations in Solids*, volume 14, chapter 87, pages 439–514. Elsevier, 2008.

- [32] P. Regnier and J. M. Dupouy. Prismatic slip in beryllium and the relative ease of glide in h.c.p. metals. *Phys. Status Solidi B*, 39 :79–93, 1970.
- [33] Bernard Legrand. Comment on 'computer simulation of dislocation cores in h.c.p. metals' by D. J. Bacon and M. H. Liang. *Philos. Mag. A*, 54 :43–44, 1986.
- [34] Vasily V. Bulatov and Efthimios Kaxiras. Semidiscrete variational Peierls framework for dislocation core properties. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4221–4224, 1997.
- [35] Gang Lu, Nicholas Kioussis, Vasily V. Bulatov, and Efthimios Kaxiras. Generalized-stacking-fault energy surface and dislocation properties of aluminum. *Phys. Rev. B*, 62 :3099–3108, 2000.
- [36] Gunther Schoeck. The Peierls model : Progress and limitations. *Mater. Sci. Eng. A*, 400-401 :7–17, 2005.
- [37] Vasily V. Bulatov and Wei Cai. *Computer Simulations of Dislocations*. Oxford series on materials modelling. Oxford University Press, 2006.
- [38] Wei Cai. Modeling dislocations using a periodic cell. In Sidney Yip, editor, *Handbook of Materials Modeling*, pages 813–826, The Netherlands, 2005. Springer.
- [39] D. J. Bacon, Y. N. Osetsky, and D. Rodney. Dislocation-obstacle interactions at the atomic level. In J. P. Hirth and L. Kubin, editors, *Dislocations in Solids*, volume 15, chapter 88, pages 1–90. Elsevier, 2009.
- [40] D. Bacon and V. Vitek. Atomic-scale modeling of dislocations and related properties in the hexagonal-close-packed metals. *Metall. Mater. Trans. A*, 33 :721–733, 2002.
- [41] A. Seeger and U. Holzwarth. Slip planes and kink properties of screw dislocations in high-purity niobium. *Philos. Mag.*, 86 :3861–3892, 2006.
- [42] B. ESCAIG. Dissociation AND mechanical properties.dislocation splitting AND the plastic glide process in crystals. *Le Journal de Physique Colloques*, 35(C7) :C7–151–C7–166, Dec 1974.
- [43] A. Couret and D. Caillard. Glide in prismatic planes in beryllium. an in situ study. *Strength of Metals and Alloys (ICSMA 8)*, pages 211–216, 1989.
- [44] M.S. Duesbery and P.B. Hirsch. *Dislocation Dynamics*. Mc Graw-Hill Book Company, New york, USA, 1968.
- [45] D. Caillard and J.L. Martin. Some aspects of cross-slip mechanisms in metals and alloys. *J. Phys. France*, 50(18) :2455–2473, 1989.
- [46] L. P. Kubin. *Dislocations, mesoscale simulations and plastic flow*. Oxford University Press, Oxford, UK, first edition edition, 2013.
- [47] J. Friedel. *Internal stress and fatigue of metals*. Elsevier, Amsterdam, 1959.
- [48] B. Escaig. Sur le glissement devie des dislocations dans la structure cubique a faces centrees. *J. Phys. France*, 29(2-3) :225–239, 1968.

- [49] T. Vegge, T. Rasmussen, T. Leffers, O. B. Pedersen, and K. W. Jacobsen. Determination of the of rate cross slip of screw dislocations. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :3866–3869, 2000.
- [50] S.I. Rao, D.M. Dimiduk, T.A. Parthasarathy, J. El-Awady, C. Woodward, and M.D. Uchic. Calculations of intersection cross-slip activation energies in fcc metals using nudged elastic band method. *Acta Materialia*, 59(19) :7135–7144, Nov 2011.
- [51] R.L. Fleischer. Cross slip of extended dislocations. *Acta Metallurgica*, 7(2) :134–135, Feb 1959.
- [52] E. Bitzek, C. Brandl, P.M. Derlet, and H. Van Swygenhoven. Dislocation cross-slip in nanocrystalline fcc metals. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :235501–461, 2008.
- [53] Marc J. Cawkwell, Duc Nguyen-Manh, Christopher Woodward, David G. Pettifor, and Vaclav Vitek. Origin of brittle cleavage in iridium. *Science*, 309 :1059–1062, 2005.
- [54] B. Legrand. Relations entre la structure électronique et la facilité de glissement dans les métaux hexagonaux compacts. *Philos. Mag. B*, 49 :171–184, 1984.
- [55] A. H. Cottrell and B. A. Bilby. Distribution of solute atoms around a slow dislocation. *Proc. Phys. Soc. London Ser. A*, 62 :49, 1949.
- [56] A. W. Cocharadt, G. Schoek, and H. Wiedersich. Interaction between dislocations and interstitial atoms in body-centered cubic metals. *Acta Metall.*, 3 :533–537, 1955.
- [57] A. H. COTTRELL and D. F. GIBBONS. Thermal hardening of cadmium crystals. *Nature*, 162(4117) :488–489, Sep 1948.
- [58] Seeger and Bross. *Z. Physik*, 145 :161, 1956.
- [59] J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 241 :376–396, 1957.
- [60] R. L. Fleischer. Substitutional solution hardening. *Acta Metall.*, 11 :203–209, 1963.
- [61] A. Akhtar and E. Teghtsoonian. Substitutional solution hardening of magnesium single crystals. *Philosophical Magazine*, 25(4) :897–916, Apr 1972.
- [62] William A. Curtin, David L. Olmsted, and Louis G. Hector Jr. A predictive mechanism for dynamic strain ageing in aluminium-magnesium alloys. *Nat. Mater.*, 5 :875–880, 2006.
- [63] R. Labusch. Statistische theorien der mischkristallhtung. *Acta Metallurgica*, 20(7) :917–927, Jul 1972.
- [64] P Feltham. Solid solution hardening of metal crystals. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 1(3) :303–308, Mar 1968.
- [65] J. S. Koehler. On the dislocation theory of plastic deformation. *Phys. Rev.*, 60(5) :397–410, Sep 1941.
- [66] H. Suzuki. *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals. Edited By J. C. Fisher*. Wiley New York, New york, USA, 1957.

- [67] F. D. Rosi, C. A. Dube, and B. H. Alexander. Mechanism of plastic flow in titanium - determination of slip and twinning elements. *Trans. AIME*, 197 :257–265, 1953.
- [68] Iu. N. Sokurskii and L. N. Protsenko. Deformation systems of α -zirconium. *Atomic Energy*, 4 :579–582, 1958.
- [69] E. Tenckhoff. Operation of dislocations with (c+a) type burgers vector during deformation of zirconium single-crystals. *Z. Metallkde.*, 63 :192, 1972.
- [70] Franck Ferrer. *Étude des Mécanismes de Déformation du Zirconium entre 25C et 400C. Influence d'une Faible Teneur en Soufre*. PhD thesis, École Polytechnique, France, 2000.
- [71] S. Naka, L. P. Kubin, and C. Perrier. The plasticity of titanium at low and medium temperatures. *Philos. Mag. A*, 63 :1035–1043, 1991.
- [72] W. Tyson. Basal and prismatic slip in h.c.p. crystals. *Acta Metall.*, 15 :574–577, 1967.
- [73] A. Akhtar. Schmid's law and prismatic slip of zirconium. *Scripta Metall.*, 9 :859–861, 1975.
- [74] E. D. Levine. Deformation mechanisms in titanium at low temperatures. *Trans. AIME*, 236 :1558, 1966.
- [75] S. Naka and A. Lasalmonie. Prismatic slip in the plastic deformation of α -ti single crystals below 700 k. *Materials Science and Engineering*, 56(1) :19–24, Oct 1982.
- [76] M. P. Biget and G. Saada. Low-temperature plasticity of high-purity α -titanium single crystals. *Philos. Mag. A*, 59 :747–757, 1989.
- [77] S. Farenc, D. Caillard, and A. Couret. A new model for the peak of activation area of α titanium. *Acta Metall. Mater.*, 43 :3669 – 3678, 1995.
- [78] D. Shechtman and D. G. Brandon. Orientation dependent slip in polycrystalline titanium. *J. Mater. Sci.*, 8 :1233–1237, 1973.
- [79] Q. Yu, L. Qi, T. Tsuru, R. Traylor, D. Rugg, J. W. Morris, M. Asta, D. C. Chrzan, and A. M. Minor. Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium. *Science*, 347(6222) :635–639, Feb 2015.
- [80] G.G. Yapici, C.N. Tomé, I.J. Beyerlein, I. Karaman, S.C. Vogel, and C. Liu. Plastic flow anisotropy of pure zirconium after severe plastic deformation at room temperature. *Acta Mater.*, 57 :4855–4865, 2009.
- [81] Marko Knezevic, Irene J. Beyerlein, Thomas Nizolek, Nathan A. Mara, and Tresa M. Pollock. Anomalous basal slip activity in zirconium under high-strain deformation. *Materials Research Letters*, 1(3) :133–140, Sep 2013.
- [82] P. Merle. Evidence of pyramidal slip mode in cold-rolled Zircaloy-4 sheets. *J. Nucl. Mater.*, 144 :275–277, 1987.
- [83] Y. Minonishi, S. Morozumi, and H. Yoshinaga. Accommodation around 101 twins in titanium. *Scripta Metallurgica*, 19(10) :1241–1245, Oct 1985.
- [84] H. Numakura, Y. Minonishi, and M. Koiwa. $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle \{1011\}$ slip in titanium polycrystals at room temperature. *Scripta Metall.*, 20 :1581–1586, 1986.

- [85] M.H Yoo, S.R Agnew, J.R Morris, and K.M Ho. Non-basal slip systems in hcp metals and alloys : source mechanisms. *Materials Science and Engineering : A*, 319-321 :87–92, Dec 2001.
- [86] H. Numakura, Y. Minonishi, and M. Koiwa. $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle \{1011\}$ slip in zirconium. *Philos. Mag. A*, 63 :1077–1084, 1991.
- [87] Shinji Ando, Takushi Gotoh, and Hideki Tonda. Molecular dynamics simulation of (c+a) dislocation core structure in hexagonal-close-packed metals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(13) :823–829, Mar 2002.
- [88] M.H. Yoo. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals. *Metall. Trans. A*, 12 :409–418, 1981.
- [89] H.C. Rogers, J.P. Hirth, R.E. Reed-Hill, University of Florida. Metallurgical Research Laboratory, and Metallurgical Society of AIME. Physical Metallurgy Committee. *Deformation Twinning; Proceedings. Edited by R.E. Reed-Hill, J.P. Hirth [and] H.C. Rogers*. Metallurgical Society conferences. 1964.
- [90] H. S. Rosenbaum. Nonbasal slip in h.c.p. metals and its relation to mechanical twinning. In R. E. Reed-Hill, J. P. Hirth, and H. C. Rogers, editors, *Deformation Twinning*, volume 25 of *Metallurgical Society Conferences*, pages 43–76, New York, 1964. Gordon and Breach Science.
- [91] M. Yoo, J. Morris, K. Ho, and S. Agnew. Nonbasal deformation modes of hcp metals and alloys : Role of dislocation source and mobility. *Metall. Mater. Trans. A*, 33 :813–822, 2002.
- [92] J. R. Morris, J. Scharff, K. M. Ho, D. E. Turner, Y. Y. Ye, and M. H. Yoo. Prediction of a 1122 hcp stacking fault using a modified generalized stacking-fault calculation. *Philos. Mag. A*, 76 :1065–1077, 1997.
- [93] Y. Minonishi, S. Morozumi, and H. Yoshinaga. $\{11\bar{2}2\} < \bar{1}\bar{1}23 >$ slip in titanium. *Scripta Metallurgica*, 16(4) :427–430, Apr 1982.
- [94] JR Morris, YY Ye, KM Ho, CT Chan, and MH Yoo. A first-principles study of compression twins in hcp zirconium. *Philosophical magazine letters*, 69(4) :189–195, 1994.
- [95] K Schwartzkopff. Metastable stacking sequences in hexagonal metals. *Acta Metallurgica*, 17(3) :345–351, Mar 1969.
- [96] M. Sob, J. Kratochvil, and F. Kroupa. Theory of strengthening of alpha titanium by interstitial solutes. *Czech J Phys*, 25(8) :872–890, Aug 1975.
- [97] A. De Crecy, A. Bourret, S. Naka, and A. Lasalmonie. High resolution determination of the core structure of $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle \{10\bar{1}\}$ edge dislocation in titanium. *Philos. Mag. A*, 47 :245–254, 1983.
- [98] D. J. Bacon and J. W. Martin. The atomic structure of dislocations in h.c.p. metals ii. behaviour of the core under an applied stress. *Philosophical Magazine A*, 43(4) :901–909, Apr 1981.
- [99] D. J. Bacon and M. H. Liang. Computer simulation of dislocation cores in h.c.p. metals I. interatomic potentials and stacking-fault stability. *Philos. Mag. A*, 53 :163–179, 1986.

- [100] M. Igarashi, M. Khantha, and V. Vitek. N-body interatomic potentials for hexagonal close-packed metals. *Philos. Mag. B*, 63 :603–627, 1991.
- [101] V. Vitek. Structure of dislocation cores in metallic materials and its impact on their plastic behaviour. *Progress in Materials Science*, 36 :1–27, Jan 1992.
- [102] B. Legrand. Structure du cœur des dislocations vis $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dans le titane. *Philos. Mag. A*, 52 :83–97, 1985.
- [103] A. Girshick, A. M. Bratkovsky, D. G. Pettifor, and V. Vitek. Atomistic simulation of titanium. i. a bond-order potential. *Philos. Mag. A*, 77 :981–997, 1998.
- [104] A. Girshick, D. G. Pettifor, and V. Vitek. Atomistic simulation of titanium II. structure of $1/3\langle 1\bar{2}10 \rangle$ screw dislocations and slip systems in titanium. *Philos. Mag. A*, 77(4) :999–1012, 1998.
- [105] Murray S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29 :6443 – 6453, 1984.
- [106] H. A. Khater and D. J. Bacon. Dislocation core structure and dynamics in two atomic models of alpha-zirconium. *Acta Mater.*, 58 :2978–2987, 2010.
- [107] Magali Benoit, Nathalie Tarrat, and Joseph Morillo. Density functional theory investigations of titanium gamma-surfaces and stacking faults. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21(1) :015009, Dec 2012.
- [108] A. Poty, J.-M. Raulot, H. Xu, J. Bai, C. Schuman, J.-S. Lecomte, M.-J. Philippe, and C. Esling. Classification of the critical resolved shear stress in the hexagonal-close-packed materials by atomic simulation : Application to α -zirconium and α -titanium. *J. Appl. Phys.*, 110 :014905, 2011.
- [109] D. H. Sastry, Y. V. R. K. Prasad, and K. I. Vasu. An evaluation of rate-controlling obstacles for low-temperature deformation of zirconium. *J. Mater. Sci.*, 6 :332–341, 1971.
- [110] McInteer W. A., David L. Baty, and Kim Ostein. *Zirconium in the Nuclear Industry : Eighth International Symposium. Edited by E.P. Van Swam and Craig M. Eucken*. ASTM 1916 Race Street Philadelphia, PA19103, 1989.
- [111] Z. Trojanova, A. Dlouh, and P. Luk. Plastic deformation of zr-sn polycrystals at intermediate temperatures. *Journal of Materials Science*, 30(11) :2930–2935, Jan 1995.
- [112] M.J. Luton and J.J. Jonas. Solute strengthening at high temperatures in zirconium-tin alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 11(1) :79–90, Jan 1972.
- [113] Hans Conrad. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium. *Prog. Mater. Sci.*, 26 :123–403, 1981.
- [114] Dipankar Banerjee and J.C. Williams. Perspectives on titanium science and technology. *Acta Materialia*, 61(3) :844–879, Feb 2013.
- [115] H. Conrad. The rate controlling mechanism during yielding and flow of α -titanium at temperatures below 0.4 tm. *Acta Metallurgica*, 14(11) :1631–1633, Nov 1966.

- [116] G. Elssner, Krohn U., and O. Ruano. Härtung der iva-metalle durch interstitiell gelösten sauerstoff und stickstoff. *Zeitschrift für Metallkunde*, 67 :311, 1976.
- [117] D. Franklin. *Zirconium in the Nuclear Industry : 5th Conference*. American Society for Testing & Materials, 1982.
- [118] D Charquet, J Senevat, and J.P Marcon. Influence of sulfur content on the thermal creep of zirconium alloy tubes at 400c. *Journal of Nuclear Materials*, 255(1) :78–82, May 1998.
- [119] F. Ferrer, A. Barbu, T. Bretheau, J. Crepin, F. Willaime, and D. Charquet. The effect of small concentrations of sulfur on the plasticity of zirconium alloys at intermediate temperatures. In G. D. Moan and P. Rudling, editors, *Zirconium in the nuclear industry : thirteenth international symposium*, volume 1423 of *American Society for Testing and Materials Special Technical Publication*, pages 863–885, W Conshohocken, USA, 2002. American Society Testing and Materials. 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Annecy, France, June 10-14, 2001.
- [120] K.I. Chang and S.I. Hong. Effect of sulphur on the strengthening of a zr-nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 373(1-3) :16–21, Feb 2008.
- [121] S. Ko, S.I. Hong, K.T. Kim, and Y.H. Jeong. Deformation behavior of cold-rolled and annealed zr-1.5nb and zr-1.5nb-s alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 414(2) :138–144, Jul 2011.
- [122] V. Rebeyrolle and D. Charquet. Zirconium-based alloy, manufacturing process, and use in a nuclear reactor, 1998. US Patent 5,832,050.
- [123] R. F. Domagala and D. J. McPherson. System zirconium-oxygen. *Journal of Metals*, pages 238–246, 1954.
- [124] P Soo and G. T Higgins. The deformation of zirconium-oxygen single crystals. *Acta Metall.*, 16 :177–186, 1968.
- [125] T Tanaka and H Conrad. Deformation kinetics for $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ slip in titanium single crystals below $0.4t_m$. *Acta Metall.*, 20 :1019 – 1029, 1972.
- [126] P. Tung and A. Sommer. Dislocation energetics in alpha titanium. *Metall. Mater. Trans. B*, 1 :947–953, 1970.
- [127] A. M. Garde, E. Aigeltinger, B. N. Woodruff, and R. E. Reed-Hill. Concerning the strength of dynamic strain aging in zirconium. *Metallurgical Transactions A*, 6(6) :1183–1188, Jun 1975.
- [128] O. Ruano and G. Elssner. On solid solution hardening in the zirconium-oxygen system. *Journal of the Less Common Metals*, 40(1) :121–128, Mar 1975.
- [129] Martin Rautenberg, Xavier Feaugas, Dominique Poquillon, and Jean-Marc Cloué. Microstructural characterization of creep anisotropy at 673K in the M5(R) alloy. *Acta Mater.*, 60 :4319–4327, 2012.
- [130] J.I. Dickson and G.B. Craig. Room-temperature basal slip in zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 40(3) :346–348, Sep 1971.

- [131] M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano, and S. Hashimoto. Order-disorder transformation of oxygen atoms dissolved in zirconium studied by neutron diffraction. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 23(1) :331–339, May 1974.
- [132] P.M. Kelly and P.D. Smith. Strain-ageing in zirconium-oxygen alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 46(1) :23–34, Feb 1973.
- [133] A. J. Bedford, P. G. Fuller, and D. R. Miller. Internal friction and electron microscope studies of strain-ageing in zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 43 :164–174, May 1972.
- [134] M.P. Biget and G. Saada. Effect of interstitial impurities on twinning of titanium and zirconium. *J. Phys. III France*, 5 :1833–1840, 1995.
- [135] J.P. Fromont, F. Moreau, and C. Dimitrov. Influence of oxygen on the production and recovery of defects in low-temperature deformed zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 80(2) :267–278, May 1979.
- [136] M. Viltange, M.P. Biget, and O. Dimitrov. Influence de l'oxygène sur le maclage, la production et la restauration de défauts spécifiques dans le zirconium déformé à très basse température. *Journal of Nuclear Materials*, 127(2-3) :231–238, Jan 1985.
- [137] A. M. Garde, E. Aigeltinger, and R. E. Reed-Hill. Relationship between deformation twinning and the stress-strain behavior of polycrystalline titanium and zirconium at 77 K. *Metallurgical Transactions*, 4(10) :2461–2468, Oct 1973.
- [138] Christophe Domain and Alexandre Legris. Atomic scale simulation of the effect of hydrogen on dislocations in zirconium. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, volume 653, page Z3.8, 2001.
- [139] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [140] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [141] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philos. Mag. A*, 50 :45–56, 1984.
- [142] J. Friedel. *The Physics of Metals*, volume 1. Pergamon, London, UK, first edition, 1969.
- [143] F. Ducastelle. Modules élastiques des métaux de transition. *J. Phys. France*, 31(11-12) :1055–1062, 1970.
- [144] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.*, 113 :9978–9985, 2000.
- [145] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo

- Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sciauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21(39) :395502, 2009.
- [146] F. Willaime. Ab initio study of self-interstitials in hcp-Zr. *J. Nucl. Mater.*, 323 :205–212, 2003.
- [147] Henry H. Wu and Dallas R. Trinkle. Direct diffusion through interpenetrating networks : Oxygen in titanium. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :045504, 2011.
- [148] M. I. Mendelev and G. J. Ackland. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium. *Philos. Mag. Lett.*, 87 :349–359, 2007.
- [149] Christophe Domain. Ab initio modelling of defect properties with substitutional and interstitials elements in steels and Zr alloys. *J. Nucl. Mater.*, 351 :1–19, 2006.
- [150] C S G Cousins. Electrostatic contributions to the second- and third-order inner elastic constants of hcp metals for a range of axial ratios. *J. Phys. C Solid State*, 12 :989–994, 1979.
- [151] J. W. Christian and V. Vitek. Dislocations and stacking faults. *Rep. Prog. Phys.*, 33 :307–411, 1970.
- [152] V. Vitek. Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals. *Philos. Mag.*, 18 :773–786, 1968.
- [153] Yutaka Udagawa, Masatake Yamaguchi, Hiroaki Abe, Naoto Sekimura, and Toyoshi Fuketa. Ab initio study on plane defects in zirconium-hydrogen solid solution and zirconium hydride. *Acta Mater.*, 58 :3927–3938, 2010.
- [154] V. B. Shenoy and R. Phillips. Finite-sized atomistic simulations of screw dislocations. *Philos. Mag. A*, 76 :367–385, 1997.
- [155] J. E. Sinclair, P. C. Gehlen, R. G. Hoagland, and J. P. Hirth. Flexible boundary conditions and nonlinear geometric effects in atomic dislocation modeling. *J. Appl. Phys.*, 49 :3890–3897, 1978.
- [156] D. M. Barnett. The precise evaluation of derivatives of the anisotropic elastic Green’s functions. *Phys. Status Solidi B*, 49 :741–748, 1972.
- [157] C. Woodward and S. I. Rao. Flexible ab initio boundary conditions : Simulating isolated dislocations in bcc Mo and Ta. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :216402, 2002.
- [158] C. Woodward, D. R. Trinkle, L. G. Hector, Jr., and D. L. Olmsted. Prediction of dislocation cores in aluminum from density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :045507, 2008.
- [159] A. N. Stroh. Dislocations and cracks in anisotropic elasticity. *Philos. Mag.*, 3 :625–646, 1958.
- [160] A. N. Stroh. Steady state problems in anisotropic elasticity. *J. Math. Phys. (Cambridge, Mass.)*, 41 :77, 1962.

- [161] Wei Cai, Vasily V. Bulatov, J. Chang, Ju Li, and Sidney Yip. Periodic image effects in dislocation modelling. *Philos. Mag.*, 83 :539–567, 2003.
- [162] Emmanuel Clouet, Lisa Ventelon, and François Willaime. Dislocation core energies and core fields from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :055502, 2009.
- [163] W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li, and S. Yip. Anisotropic elastic interactions of a periodic dislocation array. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :5727–5730, 2001.
- [164] Ju Li, Cai-Zhuang Wang, Jin-Peng Chang, Wei Cai, Vasily V. Bulatov, Kai-Ming Ho, and Sidney Yip. Core energy and Peierls stress of a screw dislocation in bcc molybdenum : A periodic-cell tight-binding study. *Phys. Rev. B*, 70 :104113, 2004.
- [165] V. Vitek. Theory of core structures of dislocations in body-centered cubic metals. *Crystal Latt. Def.*, 5(1) :1–34, 1974.
- [166] C. S. Hartley and Y. Mishin. Characterization and visualization of the lattice misfit associated with dislocation cores. *Acta Mater.*, 53 :1313–1321, 2005.
- [167] Christophe Domain. *Simulations Atomiques Ab Initio des Effets de l'Hydrogène et de l'Iode dans le Zirconium*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.
- [168] T. Nogaret, W. A. Curtin, J. A. Yasi, L. G. Hector Jr., and D. R. Trinkle. Atomistic study of edge and screw $\langle c + a \rangle$ dislocations in magnesium. *Acta Mater.*, 58 :4332–4343, 2010.
- [169] Ilgyou Shin and Emily A Carter. Orbital-free density functional theory simulations of dislocations in magnesium. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 20 :015006, 2012.
- [170] A. Serra, R. C. Pond, and D. J. Bacon. Computer simulation of the structure and mobility of twinning dislocations in h.c.p. metals. *Acta Metall. Mater.*, 39 :1469–1480, 1991.
- [171] H.J. Chu, J. Wang, C.Z. Zhou, and I.J. Beyerlein. Self-energy of elliptical dislocation loops in anisotropic crystals and its application for defect-free core/shell nanowires. *Acta Mater.*, 59 :7114–7124, 2011.
- [172] L. Leclercq, L. Capolungo, and D. Rodney. Atomic-scale comparison between $\{1\bar{1}01\}$ and $\{1\bar{1}02\}$ twin growth mechanisms in magnesium. *Mater. Res. Lett.*, pages 1 – 8, 2014.
- [173] M. Ghazisaeidi and D.R. Trinkle. Interaction of oxygen interstitials with lattice faults in ti. *Acta Materialia*, 76 :82–86, Sep 2014.
- [174] D. J. Bacon, D. M. Barnett, and R. O. Scattergood. Anisotropic continuum theory of lattice defects. *Prog. Mater. Sci.*, 23 :51–262, 1980.
- [175] J. D. Eshelby. The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 252 :561–569, 1959.
- [176] Emmanuel Clouet, Sébastien Garruchet, Hoang Nguyen, Michel Perez, and Charlotte S. Becquart. Dislocation interaction with C in α -Fe : A comparison

- between atomic simulations and elasticity theory. *Acta Mater.*, 56 :3450–3460, 2008.
- [177] Céline Varvenne, Fabien Bruneval, Mihai-Cosmin Marinica, and Emmanuel Clouet. Point defect modeling in materials : Coupling ab initio and elasticity approaches. *Phys. Rev. B*, 88(13), Oct 2013.
- [178] Lisa Ventelon, B. Lüthi, E. Clouet, L. Proville, B. Legrand, D. Rodney, and F. Willaime. Dislocation core reconstruction induced by carbon segregation in bcc iron. *Phys. Rev. B*, 91 :220102, Jun 2015.
- [179] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. Cohesion and structure. North-Holland, 1991.

Nous menons une étude en simulations atomiques des propriétés des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane pur, et de l'effet durcissant de l'oxygène dans ces deux métaux de transition de structure hexagonale compacte. Nous utilisons deux modèles énergétiques : les calculs *ab initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et les calculs en potentiel empirique.

Ce travail permet d'abord d'établir le profil énergétique complet de la dislocation vis dans le Zr pur au cours de ses différents modes de glissement. Nos calculs révèlent l'existence d'une configuration métastable de la dislocation vis partiellement étalée dans le plan pyramidal de première espèce. Cette configuration est responsable du glissement dévié de la dislocation vis du plan prismatique, plan principal de glissement, vers le plan pyramidal ou le plan basal. Ce profil énergétique est modifié par l'ajout d'atomes d'oxygène en impureté. L'oxygène favorise le glissement dévié dans le plan pyramidal ce qui entraîne un durcissement du glissement prismatique, et il piège la dislocation dans la configuration métastable sessile.

La même démarche de modélisation est ensuite appliquée au titane. Dans le Ti pur, les mêmes configurations de la dislocation vis dans le Zr sont obtenues, mais avec des niveaux énergétiques différents. Ceci conduit à un mécanisme de glissement différent. Tout comme dans le Zr, l'oxygène favorise le glissement pyramidal dans le Ti en affectant la structure de cœur de la dislocation. De plus, la présence de l'oxygène fait baisser l'énergie de la configuration métastable mais pas suffisamment pour la piéger.

We performed atomistic simulations to determine screw dislocations properties in pure zirconium and titanium and to explain the hardening effect attributed to oxygen alloying in both hexagonal close-packed transition metals. We used two energetic models : ab initio calculations based on the density functional theory and calculations with an empirical potential.

The complete energetic profile of the screw dislocation when gliding in the different slip planes is obtained in pure Zr. Our calculations reveal the existence of a metastable configuration of the screw dislocation partially spread in the first order pyramidal plane. This configuration is responsible for the cross slip of screw dislocations from prismatic planes, the easiest glide planes, to pyramidal or basal planes. This energy profile is affected by oxygen addition. Ab initio calculations reveal two main effects : oxygen enhances pyramidal cross slip by modifying the dislocation core structure, and pins the dislocation in its metastable sessile configuration.

The same modeling approach is applied to titanium. In pure Ti, the same configurations of the screw dislocation in Zr are obtained, but with different energy levels. This leads to a different gliding mechanism. The same way as in Zr, oxygen enhances pyramidal glide in Ti by modifying the dislocation core structure. Besides, oxygen atom lowers the energy of the metastable configuration but not enough to pin the dislocation in this sessile configuration.

RÉSUMÉ

Nous menons une étude en simulations atomiques des propriétés des dislocations vis $\langle a \rangle$ dans le zirconium et le titane pur, et de l'effet durcissant de l'oxygène dans ces deux métaux de transition de structure hexagonale compacte. Nous utilisons deux modèles énergétiques : les calculs *ab initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et les calculs en potentiel empirique.

Ce travail permet d'abord d'établir le profil énergétique complet de la dislocation vis dans le Zr pur au cours de ses différents modes de glissement. Nos calculs révèlent l'existence d'une configuration métastable de la dislocation vis partiellement étalée dans le plan pyramidal de première espèce. Cette configuration est responsable du glissement dévié de la dislocation vis du plan prismatique, plan principal de glissement, vers le plan pyramidal ou le plan basal. Ce profil énergétique est modifié par l'ajout d'atomes d'oxygène en impureté. L'oxygène favorise le glissement dévié dans le plan pyramidal ce qui entraîne un durcissement du glissement prismatique, et il piège la dislocation dans la configuration métastable sessile.

La même démarche de modélisation est ensuite appliquée au titane. Dans le Ti pur, les mêmes configurations de la dislocation vis dans le Zr sont obtenues, mais avec des niveaux énergétiques différents. Ceci conduit à un mécanisme de glissement différent. Tout comme dans le Zr, l'oxygène favorise le glissement pyramidal dans le Ti en affectant la structure de cœur de la dislocation. De plus, la présence de l'oxygène fait baisser l'énergie de la configuration métastable mais pas suffisamment pour la piéger.

ABSTRACT

We performed atomistic simulations to determine screw dislocations properties in pure zirconium and titanium and to explain the hardening effect attributed to oxygen alloying in both hexagonal close-packed transition metals. We used two energetic models : *ab initio* calculations based on the density functional theory and calculations with an empirical potential.

The complete energetic profile of the screw dislocation when gliding in the different slip planes is obtained in pure Zr. Our calculations reveal the existence of a metastable configuration of the screw dislocation partially spread in the first order pyramidal plane. This configuration is responsible for the cross slip of screw dislocations from prismatic planes, the easiest glide planes, to pyramidal or basal planes. This energy profile is affected by oxygen addition. *Ab initio* calculations reveal two main effects : oxygen enhances pyramidal cross slip by modifying the dislocation core structure, and pins the dislocation in its metastable sessile configuration.

The same modeling approach is applied to titanium. In pure Ti, the same configurations of the screw dislocation in Zr are obtained, but with different energy levels. This leads to a different gliding mechanism. The same way as in Zr, oxygen enhances pyramidal glide in Ti by modifying the dislocation core structure. Besides, oxygen atom lowers the energy of the metastable configuration but not enough to pin the dislocation in this sessile configuration.