

UNIVERSITÉ DE LILLEÉcole doctorale **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**Unité de recherche **UMET**Thèse présentée par **Jérôme DEQUEKER**Soutenue le **3 mai 2018**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique et Science des matériaux**

Modélisation à l'échelle atomique du système Fe-Al-Mn-C à l'aide de modèles de paires et de calculs thermodynamiques

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Olivier DEZELLUS	Maître de conférences HDR Université Lyon 1, LMI, UMR 5615	
	Yann LE BOUAR	Directeur de recherche LEM, ONERA UMR 104	
<i>Examineurs</i>	Daniel MONCEAU	Directeur de recherche Université Toulouse 3, CIRIMAT, UMR 5085	
	Joseph MORILLO	Professeur Université Toulouse 3, CEMES, UPR 8011	président du jury
<i>Directeurs de thèse</i>	Alexandre LEGRIS	Professeur Université de Lille, UMET UMR 8207	
	Rémy BESSON	Chargé de recherche HDR UMET UMR 8207	
	Ludovic THUINET	Maître de conférences ENSC Lille, UMET UMR 8207	

UNIVERSITÉ DE LILLE

École doctorale **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**
Unité de recherche **UMET**

Thèse présentée par **Jérôme DEQUEKER**

Soutenue le **3 mai 2018**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique et Science des matériaux**

Modélisation à l'échelle atomique du système Fe-Al-Mn-C à l'aide de modèles de paires et de calculs thermodynamiques

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Olivier DEZELLUS	Maître de conférences HDR Université Lyon 1, LMI, UMR 5615	
	Yann LE BOUAR	Directeur de recherche LEM, ONERA UMR 104	
<i>Examineurs</i>	Daniel MONCEAU	Directeur de recherche Université Toulouse 3, CIRIMAT, UMR 5085	
	Joseph MORILLO	Professeur Université Toulouse 3, CEMES, UPR 8011	président du jury
<i>Directeurs de thèse</i>	Alexandre LEGRIS	Professeur Université de Lille, UMET UMR 8207	
	Rémy BESSON	Chargé de recherche HDR UMET UMR 8207	
	Ludovic THUINET	Maître de conférences ENSC Lille, UMET UMR 8207	

UNIVERSITÉ DE LILLEDoctoral School **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**University Department **UMET**Thesis defended by **Jérôme DEQUEKER**Defended on **3rd May, 2018**

In order to become Doctor from Université de Lille

Academic Field **Physics and Materials Science**

Atomic-scale modeling of Fe-Al-Mn-C alloy using pair models and thermodynamic calculations

Committee members

<i>Referees</i>	Olivier DEZELLUS	HDR Associate Professor Université Lyon 1, LMI, UMR 5615	
	Yann LE BOUAR	Senior Researcher LEM, ONERA UMR 104	
<i>Examiners</i>	Daniel MONCEAU	Senior Researcher Université Toulouse 3, CIRIMAT, UMR 5085	
	Joseph MORILLO	Professor Université Toulouse 3, CEMES, UPR 8011	Committee President
<i>Supervisors</i>	Alexandre LEGRIS	Professor Université de Lille, UMET UMR 8207	
	Rémy BESSON	HDR Researcher UMET UMR 8207	
	Ludovic THUINET	Associate Professor ENSC Lille, UMET UMR 8207	

Mots clés : Ab initio, Monte-Carlo, Modèle d'amas, Diagramme de phases,
Application automobile

Keywords: Ab initio, Monte-Carlo, Cluster expansion, Phase diagram,
Automotive application

UMET

Unité Matériaux Et Transformations
Université Lille 1
Bâtiment C6
59655 Villeneuve d'Ascq
France

☎ +33 (0) 320 434 967

📠 +33 (0) 320 436 591

✉ secretariat-umet@univ-lille1.fr

Site <http://umet.univ-lille1.fr/>



À mes amours passés, présents et futurs ...

MODÉLISATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE DU SYSTÈME FE-AL-MN-C À L'AIDE DE MODÈLES DE PAIRES ET DE CALCULS THERMODYNAMIQUES**Résumé**

Dans ce travail, des modèles d'amas sur réseau ont été développés pour modéliser le système Fe-Al-Mn-C, sur réseau Cubique Centré (CC) et Cubique à Faces Centrées (CFC). Ces modèles, ajustés sur des données *ab initio*, ont permis de calculer les propriétés thermostatiques du système (en champ moyen, CVM et Monte-Carlo), dans le but de produire des diagrammes de phases.

Le système a été décomposé, sur différents réseaux pour des raisons méthodologiques, et en différents sous-systèmes de chimie différente pour appréhender le problème par parties. L'influence de la base de données sur laquelle sont ajustés les modèles a été étudiée, ainsi que la contribution non configurationnelle de vibration des atomes à l'énergie libre.

L'étude du modèle binaire Fe-Al sur réseau CC a permis de mettre en évidence l'effet des structures complémentaires dans la base d'ajustement, qui peuvent s'avérer indispensables. La prise en compte des phonons a un effet non négligeable sur les températures de transition mais s'avère insuffisante pour reproduire parfaitement les données expérimentales. Ces conclusions restent vraies en présence de manganèse. Les modèles quaternaires du modèle Fe-Al-Mn-C sur réseau CC montrent l'influence de la portée des paires. La mise en ordre du carbone adopte un comportement différent en présence d'interactions des atomes interstitiels entre eux. Les modèles sur réseau CFC n'ont pas permis d'aboutir à des résultats satisfaisants, notamment à cause de la difficulté à trouver une approximation valable pour l'étude de son magnétisme.

Mots clés : Ab initio, Monte-Carlo, Modèle d'amas, Diagramme de phases, Application automobile

ATOMIC-SCALE MODELING OF FE-AL-MN-C ALLOY USING PAIR MODELS AND THERMODYNAMIC CALCULATIONS**Abstract**

In this work, lattice models have been developed to model the Fe-Al-Mn-C system, on Body Centered Cubic (BCC) and Face Centered Cubic (FCC) lattices. These models, fitted on *ab initio* data, allowed to calculate thermostatic properties of the system (with mean field, CVM and Monte-Carlo methods), in order to produce phase diagrams.

The system has been decomposed, on different lattices for methodology reasons, and on sub-systems to deal with modules that depend on the chemistry. The input set database has been studied, as well as the non configurational vibration contribution to the free energy.

Studying the binary Fe-Al model on a BCC lattice allowed to highlight the influence of complementary structures in the input set, which are required to obtain good models. Vibration free energy has a significative effect on transition temperatures but is not sufficient to fully reproduce the experimental results. The ordering of carbon adopts a different behavior depending on the presence or on the absence of interactions between interstitial atoms. The models on an FCC network did not lead to satisfactory results, in particular because of the difficulty to find a valid approximation for the study of its magnetism.

Keywords: Ab initio, Monte-Carlo, Cluster expansion, Phase diagram, Automotive application

UMET

Unité Matériaux Et Transformations – Université Lille 1 – Bâtiment C6 –
59655 Villeneuve d'Ascq – France

Remerciements

Ce chapitre de remerciements s'adresse à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont permis à ces travaux de thèse de se réaliser dans les meilleures conditions possibles. Je risque très probablement d'oublier de mentionner certaines personnes ici, alors j'aimerai commencer par eux, les oubliés. Qu'ils soient remerciés.

Je remercie tout d'abord Olivier DEZELLUS et Yann LE BOUAR qui ont accepté d'évaluer ce travail et d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Daniel MONCEAU, qui a accepté de participer au jury, ainsi que Joseph MORILLO, qui l'a présidé. Merci à eux d'avoir fait en sorte de participer à la soutenance, malgré un mouvement national de grèves perturbant le système de transports en commun.

Je remercie les directeurs du laboratoire UMET, Alexandre LEGRIS puis Patrice WOISEL, l'un à mon arrivée, l'autre à mon départ qui m'ont tout les deux réservé un excellent accueil.

Je remercie également mes directeurs de thèse, Alexandre LEGRIS, Rémy BÉSSON et Ludovic THUINET, de m'avoir aidé, encadré et soutenu ces trois dernières années. Alexandre m'a appris le travail en équipe, la nécessité du dialogue et tant d'autres choses; Rémy a toujours fait son possible pour répondre à mes questions théoriques et pratiques.

J'en profite pour remercier l'ensemble des métallurgistes permanents du laboratoire, en particulier Jean-Bernard et Jérémie avec qui j'ai pu avoir des discussions diverses et variées, mais toujours intéressantes, que ce soit sur le plan professionnel ou personnel. Un grand merci également à Charlotte, qui m'a fait confiance en me proposant un stage de master et en m'initiant au monde de la recherche académique.

Merci aussi aux autres membres du laboratoire qui ont un lien, parfois éloigné, avec la recherche. Notamment Corinne, Isabelle et Carmen, toujours présentes pour répondre à mes questions d'ordre administratif. Mais également à Damien, Jocelyn et Ahmed qui répondent aux problèmes techniques des expérimentateurs, mais qui partagent toujours très volontiers un peu de temps en salle café avec les modélisateurs. Chacune et chacun d'entre vous contribue à la bonne humeur qui se propage dans le laboratoire.

Je remercie ceux avec qui j'ai cohabité dans le bureau. Je pense tout d'abord à Hadrien et Rudy, qui dès mes premiers jours m'ont accueilli très chaleureusement et m'ont parfois forcé à pousser certaines de mes réflexions sur tout un ensemble de sujets qui n'avaient majoritairement pas grand chose à voir avec la physique. Ils ont contribué à mon ouverture d'esprit et je les en remercie. À mon arrivée dans le bureau, il y avait également Marc-Antoine, qui avec son complice du bureau d'en face, Maxime, sont vraiment devenus de vrais camarades, toujours disponibles, agréables et surtout blagueurs. Il a fallu attendre l'arrivée de Romain, pour que le niveau des blagues atteigne un extremum, qui n'était pas toujours le maximum. Claire, d'apparence discrète, y a régulièrement contribué. Je n'oublie pas Gabriel, Devadas et Kaoutar qui ont rejoint la compagnie. Merci les amis, pour tous ces moments de joie et de complicité. Je ne peux parler de collègues, de complicité et d'amitié sans penser aussi à Juliette et Saadia.

J'ai finalement une pensée pour tous les doctorants et les stagiaires que j'ai pu rencontrer lors de la préparation de cette thèse.

D'un point de vue plus scolaire, je remercie l'ensemble des membres du corps enseignant qui m'ont transmis des connaissances et de la curiosité, que ce soit en école primaire, au collège, au lycée, en licence ou en master. Merci aussi à toute la communauté du logiciel libre, et en particulier Denis BITOUZÉ pour les formations « L^AT_EX ».

Vient maintenant le tour des amis et de la famille, qui parfois se confondent. Je pense d'abord à Edouard avec qui je partage une amitié depuis plus de 25 ans, sans jamais se perdre de vue. Ensuite, au collège, sont apparus Tim et JB, rejoints par Charles et Elie au lycée, puis leurs copines respectives. Merci les amis pour votre soutien infaillible ; j'ai toujours pu compter sur vous, que ce soit pour les bons ou les mauvais moments.

Mon goût pour les estaminets et la moto m'a fait rencontrer d'autres personnes, qui sont également devenus des amis. Je pense à Emeline et Yann, Manu, Christian (qui nous a quitté trop tôt), et tous les autres « copains de bistro » et amis festivaliers.

Ma famille m'a toujours soutenu et encouragé dans mes études. La thèse n'aura pas fait exception. Merci à mes parents, à mes frères, à mes grands-parents, à ma marraine, et au reste de la famille.

Avant de retourner à des remerciements plus officiels, j'aimerais remercier celles avec qui je vis depuis presque deux ans, Anne-Sophie et Lyséa, les amours de ma vie, qui sont venues agrandir ma famille et m'ont adopté dans ma belle-famille. Notre nouvelle vie commune est très agréable et notre foyer ne demande qu'à grandir.

Finalement, il faut préciser que ce travail n'aurait pas vu le jour sans le financement de la part de l'ANR avec le projet *MeMnAl Steels* et que le pôle de

compétitivité materialia et le service Calcul Scientifique Intensif de l'Université de Lille ont apporté un soutien très efficace.

Acronymes

AFM Anti Ferro Magnétique.

AFMD Anti Ferro Magnétique Double couche.

AFMT Anti Ferro Magnétique Triple couche.

AHSS *Advanced High-Strength Steels*.

ANR Agence Nationale de la Recherche.

APT *Atomic Probe Tomography*.

ATAT *Alloy Theoretic Automated Toolkit*.

CALPHAD *CALculation of PHase Diagrams*.

CC Cubique Centré.

CFC Cubique à Faces Centrées.

CPA *Coherent Potential Approximation*.

CVM *Cluster Variation Method*.

DFT *Density Functional Theory*.

DP *Dual Phase*.

DTA *Differential Thermal Analysis*.

FM Ferro Magnétique.

GGA *Generalized Gradient Approximation*.

GPM *Generalized Perturbation Method*.

HS Haut Spin.

LDA *Local-Density Approximation*.

LROP *Long-Range Order Parameter*.

LSDA *Local-Spin-Density Approximation*.

MC Monte-Carlo.

NM Non Magnétique.

PAW *Projector Augmented Wave method.*

SGGA *Spin-dependent Generalized Gradient Approximation.*

SIESTA *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms.*

TRIP *Transformation-Induced Plasticity.*

TWIP *Twinning-Induced Plasticity.*

UMET Unité Matériaux Et Transformations.

VASP *Vienna Ab initio Simulation Package.*

Sommaire

Résumé	xiii
Remerciements	xv
Acronymes	xix
Sommaire	xxi
Liste des tableaux	xxv
Table des figures	xxvii
1 Introduction	1
1.1 Contexte	1
1.2 Utilisation des aciers dans le domaine automobile	2
1.3 Modélisation thermodynamique	3
1.4 Notre approche	7
1.5 Plan détaillé	8
2 Bibliographie	9
2.1 Thermodynamique du système Fe-Al-Mn-C	10
2.2 Modélisation de la thermodynamique à l'échelle atomique	16
2.3 Modélisation à l'échelle atomique du système Fe-Al-Mn-C	21
3 Méthodologie	29
3.1 Modèles de paires	30
3.2 Théorie de la fonctionnelle densité	38
3.3 Phonons	43
3.4 Thermodynamique	44
3.5 Terminologie des Modèles	59

4	Fe-Al CC	61
4.1	Validité des calculs DFT	62
4.2	Influence de la taille de la base de données	68
4.3	Influence du traitement thermodynamique	72
4.4	Influence de la portée d'interaction	74
4.5	Effet des phonons	77
4.6	Prise en compte du magnétisme	84
5	Fe-Al-Mn CC	89
5.1	Validité des calculs DFT	90
5.2	Influence de la base de données d'ajustement	95
5.3	Effet de la température – SS2c2T	105
5.4	Paramètres d'ordre à courte portée	113
6	Fe-Al-Mn-C CC	117
6.1	Construction des modèles	118
6.2	Calculs thermodynamiques	119
6.3	Modèles quaternaires	120
6.4	Monte-Carlo	129
7	Fe-Al-Mn-C CFC	137
7.1	Convergence des calculs DFT	137
7.2	Calculs thermodynamiques	138
7.3	Influence de la taille de la base de données	139
7.4	Traitement du magnétisme <i>ab initio</i>	147
7.5	Perspectives	148
	Conclusion et perspectives	153
	Bibliographie	155
A	Structures	165
A.1	<i>A2</i>	165
A.2	<i>B2</i>	165
A.3	<i>B32</i>	167
A.4	<i>D0₃</i>	167
A.5	<i>L2₁</i>	167
A.6	<i>XA</i>	167
A.7	<i>A1</i>	169
A.8	<i>L1₂</i>	170
A.9	<i>L1₀</i>	170
A.10	<i>E2₁</i>	171

B	Portée des paires	173
B.1	CC	173
B.2	CFC	175
C	Développements du modèle d'amas	179
C.1	Modèle d'amas Fe-C-V aux premiers voisins	179
C.2	Modèle d'amas Fe-Al-Mn-C-V aux premiers voisins	186
C.3	Valeur des coefficients N	202
D	Champ moyen	203
D.1	Ternaire	204
D.2	Quaternaire	205
E	Convergence des paramètres DFT (kpoints, enmax)	207
E.1	kpoints	207
E.2	enmax	210
F	Énergies des super-cellules calculées en DFT	213
	Table des matières	217

Liste des tableaux

3.1	LROP pour différents composés binaires CC	52
3.2	LROP pour différents composés ternaires CC	53
3.3	LROP pour différents composés binaires CFC	54
3.4	Paramètres S permettant l'identification des composés ordonnés. . .	55
3.5	Détail sur le contenu des modèles avec structures complémentaires.	59
4.1	Convergence du fer pur CC en fonction des paramètres initiaux. . .	63
4.2	Coefficients énergétiques des modèles SS2c0 et SS2c1.	69
4.3	Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes thermodynamiques.	74
4.4	Coefficients énergétiques des modèles SS2c1 à SS5c1.	74
4.5	Paires présentes dans les composés ordonnés.	75
4.6	Températures de transition.	81
4.7	Énergies DFT des composés ordonnés avec (Mag) et sans (NM) prise en compte du magnétisme.	84
5.1	Énergie d'une paire d'atomes de Mn dans le fer CC en fonction des moments magnétiques initiaux.	95
5.2	Coefficients énergétiques du modèle SS2c1.	96
5.3	Coefficients énergétiques du modèle SS2c2.	99
5.4	Températures de transitions ternaires.	113
6.1	Coefficients énergétiques des modèles CC quaternaires.	121
7.1	Coefficients énergétiques du modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0. . .	141
7.2	Coefficients énergétiques des modèles CFC.	146
C.1	Nombre d'atomes et de paires de chaque type.	202
E.1	Énergie du fer pur CFC en fonction des points- k	208
F.1	Énergies DFT des structures CC.	215
F.2	Énergies DFT des structures CFC NM.	215

Table des figures

1.1	Classification des aciers	3
2.1	Diagramme de phases du système binaire Fe-Al.	11
2.2	Diagramme de phases du système binaire Fe-Mn.	12
2.3	Diagramme de phases du système binaire Al-Mn.	13
2.4	Influence de la concentration en carbone sur la température de transition $A2/B2$	14
2.5	États fondamentaux CC en fonction des coefficients énergétiques. . .	19
2.6	États fondamentaux CFC en fonction des coefficients énergétiques. .	20
2.7	Coefficients d'interaction en fonction de la température.	24
3.1	Exemples de super-cellules.	38
3.2	Sous-réseaux de la maille CC.	52
3.3	Sous-réseaux de la maille CFC.	53
3.4	Occupation des sous-réseaux en fonction du potentiel chimique d'alliage pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1 à 400 K.	56
3.5	Composition en aluminium en fonction du potentiel chimique d'alliage pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1 à 400 K.	57
3.6	Phase en fonction du potentiel chimique d'alliage et de la température. .	58
3.7	Phase en fonction de la composition chimique et de la température. .	58
3.8	Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS2c1 obtenu en champ moyen.	59
4.1	Énergie du fer CC.	64
4.2	Convergence des calculs <i>ab initio</i> d'un atome d'Al dans le fer CC FM. .	65
4.3	Énergie de substitution d'un aluminium dans le fer CC.	66
4.4	Énergie de liaison des paires d'aluminium dans le fer CC.	67
4.5	Énergie de liaison corrigée des paires d'aluminium dans le fer CC. .	69
4.6	États fondamentaux de BCC-FeAl-SS2c0 et BCC-FeAl-SS2c1. . . .	70
4.7	Diagrammes de phases des modèles BCC-FeAl-SS2c0 et c1, obtenus en champ moyen.	71

4.8	Diagrammes de phases du modèle BCC-FeAl-SS2c1 obtenus en CVM et en Monte-Carlo.	73
4.9	Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS3c1, obtenu en champ moyen.	76
4.10	Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS4c1, obtenu en champ moyen.	76
4.11	Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS5c1, obtenu en champ moyen.	77
4.12	Contribution des vibrations à l'énergie libre F_{vib} en fonction de la température.	78
4.13	Énergies libres de la base de données d'ajustement en fonction de la température.	79
4.14	Paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAl-SS2c1T en fonction de la température.	80
4.15	Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS2c1T390, obtenu en CVM.	82
4.16	Occupations de Fe ₃ Al pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1T390 en Monte-Carlo canonique en fonction de la température.	83
4.17	Contribution du magnétisme à l'énergie libre F_{mag} en fonction de la température.	85
5.1	Énergie de substitution d'un manganèse dans le fer CC.	91
5.2	Convergence des calculs <i>ab initio</i> d'un atome de Mn dans le fer.	91
5.3	Énergie de liaison des paires de manganèse dans le fer CC.	92
5.4	États fondamentaux de BCC-FeAlMn-SS2c1.	97
5.5	Occupations de Fe ₂ AlMn en fonction de la température pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c1 étudié par Monte-Carlo canonique.	98
5.6	États fondamentaux de BCC-FeAlMn-SS2c2.	100
5.7	Occupations de Fe ₂ AlMn pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2 en Monte-Carlo canonique en fonction de la température.	102
5.8	Influence du critère sur le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2.	104
5.9	Coupe isotherme à 973 K en CVM pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2.	105
5.10	Coupe isotherme à 973 K en CVM pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2 avec une isopotentielle déterminée en Monte-Carlo	106
5.11	F_{vib} en fonction de la température.	107
5.12	Paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en fonction de la température.	109
5.13	Paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en fonction de la température.	110
5.14	Paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en fonction de la température.	111

5.15	Occupations de Fe_2AlMn pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en Monte-Carlo canonique en fonction de la température.	112
5.16	Paramètres d'ordre à courte portée en fonction de la température pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2.	114
5.17	Paramètres d'ordre à courte portée en fonction de la température pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T.	115
6.1	Énergie grand canonique d'un C dans le fer CC.	119
6.2	Sous-réseaux de la maille CC et nomenclature des sites interstitiels.	120
6.3	Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en C de 1 %.	122
6.4	Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en C de 5 %.	123
6.5	Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en C de 10 %.	123
6.6	Occupation du sous-réseau I_1 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en C de 10 %.	124
6.7	Occupation du sous-réseau I_4 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en C de 10 %.	124
6.8	Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 1 %.	126
6.9	Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 5 %.	126
6.10	Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 10 %.	127
6.11	Occupation du sous-réseau I_1 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 1 %.	127
6.12	Occupation du sous-réseau I_4 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 1 %.	128
6.13	Occupation du sous-réseau I_1 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 10 %.	129
6.14	Occupation du sous-réseau I_5 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en C de 10 %.	130
6.15	Occupations de FeAlC_x pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 en Monte-Carlo canonique en fonction du nombre d'atomes de C à 973 K.	131

6.16	Occupations de AlMnC_x pour le modèle $\text{BCC-FeAlMnC-SS2SI2II0c2}$ en Monte-Carlo canonique en fonction du nombre d'atomes de C à 973 K.	133
6.17	Occupations de FeAlC_x pour le modèle $\text{BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2}$ en Monte-Carlo canonique en fonction du nombre d'atomes de C à 973 K.	134
7.1	Énergie de substitution de 1 Al et 1 Mn dans le fer CFC.	138
7.2	Énergie grand canonique d'un C dans le fer CFC.	139
7.3	Sous-réseaux de la maille CFC avec les sites interstitiels.	140
7.4	États fondamentaux du modèle $\text{FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0}$	141
7.5	Phases sur le réseau S en fonction des potentiels chimiques, obtenues en champ moyen à 973 K pour le modèle $\text{FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0}$	142
7.6	Occupations de Fe-Al-C pour le modèle $\text{FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0}$ en champ moyen.	143
7.7	Coupe isotherme partielle à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle $\text{FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0}$	144
7.8	Occupations de Fe-Al-C pour le modèle $\text{FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0}$ en champ moyen en fonction du potentiel chimique de C.	145
7.9	États fondamentaux des modèles CFC.	147
7.10	Enveloppe convexe de FeAl DFT NM sur réseau CFC.	148
7.11	Énergie grand canonique dans le fer CFC.	149
7.12	Énergie d'une paire d'Al en substitution dans le fer CC et CFC.	150
A.1	Maille CC.	166
A.2	Structure $B2$	166
A.3	Structure $B32$	167
A.4	Structure $D0_3$	168
A.5	Structure $L2_1$	168
A.6	Structure XA	169
A.7	Maille CFC.	169
A.8	Structure $L1_2$	170
A.9	Structure $L1_0$	170
A.10	Structure de κ	171
B.1	Schéma paires CC SS.	174
B.2	Schéma paires CC II.	174
B.3	Schéma paires CC SI.	175
B.4	Schéma paires CFC SS.	176
B.5	Schéma paires CFC II.	176
B.6	Schéma paires CFC SI.	177

E.1	Énergie en fonction des points- k dans la structure CC.	209
E.2	Énergie en fonction des points- k dans la structure CFC.	209
E.3	Énergie en fonction de enmax dans la structure CC.	210
E.4	Énergie en fonction de enmax dans la structure CFC.	211

Introduction

Sommaire du présent chapitre

1.1 Contexte	1
1.2 Utilisation des aciers dans le domaine automobile	2
1.3 Modélisation thermodynamique	3
1.3.1 Approche phénoménologique	4
1.3.2 Thermodynamique à l'échelle atomique	4
1.3.2.1 Modèles énergétiques	5
1.3.2.2 Méthodes thermostostatiques	6
1.4 Notre approche	7
1.5 Plan détaillé	8

1.1 Contexte

La politique économique et écologique actuelle incite les constructeurs automobiles à réduire les émissions de gaz d'échappements. En effet, les normes européennes d'émission sont de plus en plus strictes concernant ces émissions. La réduction de la masse des véhicules permettrait de diminuer la consommation en carburant, et donc les émissions de gaz.

La cible du projet ANR dans lequel s'inscrit cette étude est la « caisse en blanc » des voitures, c'est-à-dire le squelette de la carrosserie. Pour diminuer sa masse, il y a deux approches possibles : alléger les matériaux utilisés, ou les rendre plus résistants pour pouvoir ajuster leur géométrie (diminuer leur épaisseur).

Cependant, il faut garder à l'esprit que les propriétés mécaniques de ces matériaux seront affectées par la composition et la microstructure de l'alliage, mais

aussi par le traitement thermique et la géométrie des pièces. Les propriétés mécaniques ont une importance à la fois pour le constructeur qui aimerait ne pas avoir à modifier le processus de mise en forme (emboutissage à froid), mais aussi pour l'utilisateur. En effet, en cas de choc latéral, il faut que la carrosserie ne se déforme pas de façon excessive pour éviter aux passagers d'entrer en contact avec l'habitacle. Par contre, en cas de choc frontal, plus la carrosserie absorbera d'énergie cinétique, moins le choc sera violent pour les passagers.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet MatetPro « *MeMnAl Steels* » financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR)¹, avec pour partenaire industriel ArcelorMittal², le premier aciériste de France. Le projet consiste en la compréhension de la formation des microstructures ainsi qu'en celle de leur lien avec les propriétés mécaniques. Dans ce travail, on s'intéresse à la formation et à l'évolution de la microstructure à l'aide d'une approche à l'échelle atomique. D'autres membres du projet poursuivent cette étude à une échelle supérieure à l'aide de la méthodologie CALPHAD. Le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques est également étudié dans le cadre de ce projet ANR. La composition cible de l'alliage est proche de 5 à 10 % en manganèse, moins de 10 % d'aluminium et moins de 1 % de carbone, en pourcentage atomique.

Pour évaluer la faisabilité du projet, ZUAZO et al. ont montré qu'il est possible d'obtenir des alliages ayant des propriétés mécaniques semblables à ceux utilisés actuellement (le DP600 par exemple) avec une réduction de la masse pouvant atteindre jusqu'à 33 % [1].

1.2 Utilisation des aciers dans le domaine automobile

Dans le secteur automobile, on s'intéresse aux aciers à haute résistance, AHSS (*Advanced High-Strength Steels*). La figure 1.1 représente les propriétés mécaniques de différents aciers en présentant l'élongation homogène en fonction de la résistance à la rupture. On y distingue les aciers conventionnels et les 3 générations d'AHSS.

La première génération d'AHSS est constituée essentiellement des aciers à effet TRIP (*Transformation-Induced Plasticity*) et des DP (*Dual Phase*). La microstructure de ces aciers a une influence sur le mode de déformation plastique.

- Les TRIP (*Transformation-Induced Plasticity*) voient leur austénite résiduelle se transformer en martensite sous l'effet de la contrainte ;

1. L'ANR est un organisme français qui a pour objectif de financer la recherche interdisciplinaire et de favoriser les liens entre les milieux académiques et industriels.

2. <http://corporate.arcelormittal.com>

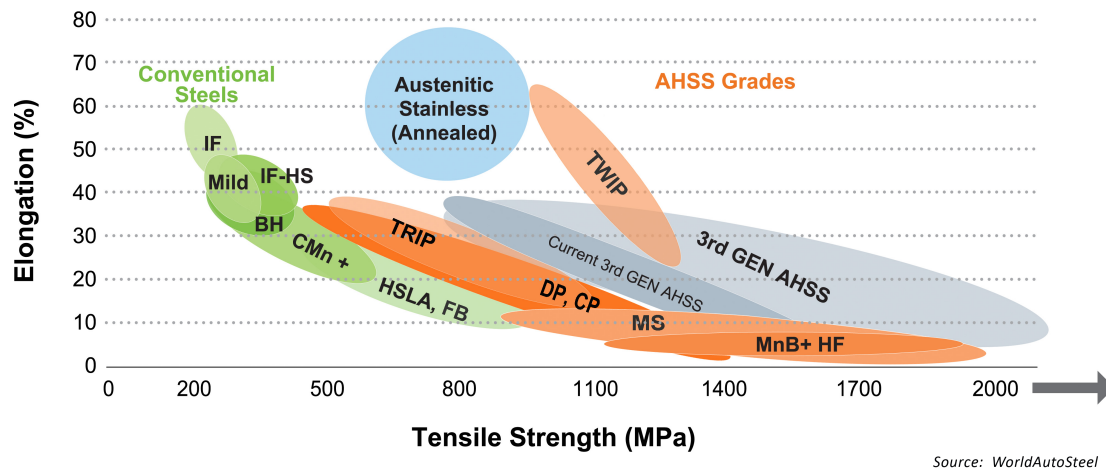


FIGURE 1.1 – Classification des aciers selon l'élongation homogène et la résistance à la rupture [2].

- Les DP (*Dual Phase*) sont constitués de ferrite et de martensite. La ferrite apporte la ductilité tandis que la martensite a une grande dureté.

La deuxième génération est constituée des aciers TWIP (*Twinning-Induced Plasticity*) qui se déforment par maclage et glissement de dislocations. Cependant, cette génération est soumise à des difficultés d'élaboration dues aux contraintes mécaniques imposées par le laminage.

La troisième génération est en cours d'étude. Les premiers essais sont prometteurs et cette gamme d'aciers correspond à la cible visée (allongement de 15 % pour une tension de 1000 MPa et une densité réduite de 5 à 10 %).

Pour les aciers multiphasés, le traitement thermique a toute son importance car la fraction de chacune des phases qui en dépend a une influence majeure sur les propriétés mécaniques de l'acier.

La composition chimique joue également un rôle important. Par exemple, l'ajout de manganèse (qui est γ -gène) va augmenter la proportion d'austénite à l'équilibre. Par contre, l'aluminium stabilise la ferrite tout en contribuant à une diminution importante de la densité.

1.3 Modélisation thermodynamique

La thermodynamique des matériaux est la branche de la physique statistique et de la chimie qui permet de décrire l'état d'équilibre d'un système. Ces informations sont habituellement regroupées dans un diagramme de phases qui représente les phases à l'équilibre en fonction de la température et de la composition du système.

Différentes approches sont utilisées pour modéliser des diagrammes de phases.

1.3.1 Approche phénoménologique

On désigne comme phénoménologiques les méthodes permettant de modéliser un système en postulant des lois de comportement ou d'évolution contenant des paramètres ajustables et qui reposent sur des modèles physico-chimiques plus ou moins justifiés.

À ce titre, la méthode CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *Diagrams*), dont SPENCER a publié un historique [3], est un outil permettant de calculer des diagrammes de phases à l'équilibre à partir d'expressions phénoménologiques de l'enthalpie libre G . Dans ce cadre, une expression fonctionnelle contenant des paramètres ajustables est proposée pour G et ces paramètres sont ajustés sur des données expérimentales voire *ab initio*. Les énergies de liaison des atomes (qui dépend de leur nature chimique) font partie des paramètres ajustables de l'énergie libre, mais il y a aussi les coefficients d'un développement en puissances de T (la température). En particulier, la forme fonctionnelle de l'entropie du système est présumée, ce qui constitue probablement l'une des hypothèses fortes de la méthode. Il en est de même pour son énergie. Aussi, les effets d'ordre à courte portée sont moyennés sur l'ensemble du système.

Avec CALPHAD il est également possible de calculer l'énergie libre G en décomposant le système en plusieurs sous-réseaux [4]. L'énergie libre de chaque phase fait intervenir la composition du système de manière plus détaillée que dans le cas général étant donné que l'on a l'information sur chaque sous-réseau.

1.3.2 Thermodynamique à l'échelle atomique

Dans ce travail, nous avons choisi de mener l'étude thermodynamique de notre système à l'échelle atomique. Ce choix, qui nous place dans la partie amont du projet ANR, nous permet de formuler des hypothèses concernant l'élément central de tout système en interaction : son énergie. En revanche, nous ne formulerons pas d'hypothèses fortes sur l'entropie du système et *in fine* sur l'énergie libre et les diagrammes de phases. Ces derniers seront établis en utilisant des moyennes statistiques à partir de l'Hamiltonien.

Dans ce travail nous avons utilisé des méthodes de champ moyen (de point et de tétraèdre : méthode CVM) et la méthode exacte de Monte-Carlo (MC). Le choix d'une méthode atomique permet d'obtenir des informations difficiles d'accès telles que des ordres chimiques locaux et permet également d'envisager des extensions permettant de développer des modèles cinétiques.

1.3.2.1 Modèles énergétiques

Pour décrire l'énergie du système d'intérêt nous utiliserons un Hamiltonien de site : les atomes seront placés sur des réseaux qui dans notre cas seront des réseaux Cubiques Centrés (CC) et Cubiques à Faces Centrées (CFC). Pour chaque configuration du système, il sera donc possible de calculer l'énergie associée et donc d'explorer la « thermodynamique de configuration » du système. Des corrections pourront être prises en compte pour modéliser les vibrations des atomes et/ou les fluctuations de spin, ce qui correspond à prendre en compte les degrés de liberté non configurationnels du système.

Les Hamiltoniens de site sont également appelés Hamiltoniens d'ISING ou d'amas : il a été montré (par SANCHEZ et al. [5]) qu'un tel Hamiltonien est exact lorsqu'il contient des termes de paires, triplets, ... n -uplets (c^N termes avec c le nombre d'espèces chimiques et N le nombre de sites). Si le principe est mathématiquement clair, la mise en pratique l'est beaucoup moins : il s'agira de tronquer les interactions au-delà d'une distance donnée (nous n'explorerons pas au delà de la distance 5^e voisin dans notre cas pour le CC, 2^e voisin pour le CFC) et de faire porter les interactions sur une famille limitée d'amas (paires, triplets, quadruplets ...). Les procédures pour procéder à ce choix délicat peuvent vite devenir extrêmement complexes [6, 7] et pas nécessairement satisfaisantes. Dans ce travail, par souci de simplicité et dans l'optique de rendre compte de la richesse chimique, nous ne considérerons que les interactions de paires. En plus de sa simplicité et de sa versatilité, ce choix est motivé par la popularité qu'a acquise le modèle d'ISING pour modéliser les alliages métalliques dans les années 1970-80. Dans la mesure où les coefficients énergétiques d'un Hamiltonien d'amas peuvent changer de valeur lorsque l'on enrichit la base de développement (lorsque l'on rajoute des paires de plus longue portée par exemple) nous parlerons par la suite d'interactions effectives.

Le choix du type d'Hamiltonien étant fait, il reste à déterminer les valeurs des coefficients énergétiques qui permettent de décrire le plus précisément le système d'intérêt. Deux écoles de pensée se sont développées à partir des années 1970. Pour l'approche par méthodes *directes* [8], il s'agit de modéliser les interactions électroniques par des formes plus ou moins complexes (comme pour la *Coherent Potential Approximation* ou CPA complétée par la *Generalized Perturbation Method* (GPM)) pour aboutir directement aux interactions d'amas. L'approche par méthodes *inverses* [9, 10] postule une forme *a priori* d'Hamiltonien d'amas (le plus souvent un Hamiltonien de paires) dont les coefficients sont ajustés par des méthodes de Monte-Carlo inverse de sorte à reproduire les valeurs des observables mesurées expérimentalement par diffraction et/ou diffusion diffuse de neutrons et/ou rayons X. Depuis les années 1990, et avec l'essor des calculs de structure électronique utilisant la *Density Functional Theory* (DFT [11, 12]), les coefficients énergétiques sont

ajustés, par des méthodes de moindres carrés, sur les énergies calculées par DFT pour un certain nombre de structures atomiques que nous appellerons la base de structures. Ces méthodes sont devenues extrêmement populaires depuis les années 2000, sans doute à cause de leur large disponibilité et leur coût très faible comparé à celui des méthodes expérimentales. Pour des raisons de culture de l'équipe d'accueil, nous avons adopté cette dernière méthode d'ajustement pour nos Hamiltoniens. Dans ce type d'approche, la valeur de l'énergie DFT associée à chaque structure atomique présente dans la base de structures est une donnée de la plus haute importance. Sa valeur pouvant dépendre d'un certain nombre de paramètres numériques (convergence de la base d'ondes planes dans notre cas, maillage numérique de l'espace réciproque, taille de la supercellule de calcul ...) et physiques (choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation, du type de pseudopotentiel utilisé, du type de magnétisme) il conviendra d'étudier leur influence et de préciser les choix adoptés.

1.3.2.2 Méthodes thermostostatiques

Ayant établi un Hamiltonien pour décrire l'énergétique du système, il s'agira ensuite de tester sa validité thermodynamique en obtenant, au moyen des méthodes de la physique statistique, les valeurs des observables physiques et de les comparer aux valeurs connues expérimentalement et numériquement. Ces observables, et en particulier l'énergie libre, n'ayant par une forme fonctionnelle établie *a priori*, il n'est pas possible d'ajuster les paramètres effectifs de l'Hamiltonien de façon simple pour reproduire les valeurs souhaitées. Ceci constitue la différence essentielle entre les méthodes développées ici et celles utilisées par la méthodologie CALPHAD. Notre modélisation porte uniquement sur les coefficients énergétiques de l'Hamiltonien d'amas, et l'énergie libre quelle qu'elle soit en découlera (et par conséquent les grandeurs thermodynamiques). Le choix de l'échelle de travail et le fait que nos approximations se situent au niveau de l'Hamiltonien et non pas de l'énergie libre nous permettent d'accéder à des informations plus fines que celles fournies par la méthode CALPHAD. La précision de nos résultats dépendra du choix fait pour évaluer l'entropie, avec des calculs en champ moyen de point, en méthode variationnelle d'amas dont on utilisera la dénomination anglophone *Cluster Variation Method* (CVM) ou en Monte-Carlo. Les modèles développés au cours de ce travail nous ont permis de développer « *ex nihilo* » des diagrammes de phases. Nos modèles nous permettent également d'avoir accès à d'autres paramètres physiques comme les mises en ordre locales ou globales. Moyennant des efforts supplémentaires, on pourrait également envisager d'étendre ces modèles à l'étude de la diffusion dans les alliages d'intérêt. L'accès à ce niveau de description demande néanmoins des efforts de modélisation et de temps de calcul qui sont plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à ceux que peut demander la méthodologie CALPHAD pour ajuster un

diagramme de phases.

Rappelons brièvement quelques éléments sur les méthodes statistiques utilisées dans ce travail. Les méthodes de champ moyen permettent de décrire de façon approchée la thermodynamique d'un système d'atomes en interaction. L'idée heuristique à l'origine de la méthode est d'isoler par la pensée un amas d'atomes de référence (typiquement un site atomique ou un tétraèdre dans notre cas) qui est en interaction avec le reste du système vu comme un milieu « moyen ». La moyenne des variables d'occupation des sites constituant l'amas de référence doit ensuite coïncider avec les valeurs du milieu « moyen » (méthode auto-cohérente). L'approche heuristique ne permettant pas une formulation rigoureuse dans le cas général, il faut recourir à une approche variationnelle reposant sur des formes fonctionnelles simples pour la densité d'états globale. Dans ce cas les variables d'occupation sont obtenues par minimisation du potentiel thermodynamique associé.

Dans le cadre du champ moyen de point, que l'on appelle aussi « méthode de Bragg-Williams », la densité d'états est considérée comme le produit des densités de sites. Les corrélations entre sites voisins sont perdues par définition. Concernant la CVM du tétraèdre, les corrélations à l'intérieur du tétraèdre (irrégulier dans le cas d'un réseau CC) peuvent être décrites dans le cadre de l'approximation considérée. Notons que dans tous les cas, l'énergie libre calculée, qui résulte d'une minimisation contrainte, est supérieure à la « vraie » énergie libre (principe variationnel).

La méthode numérique de Monte-Carlo Metropolis permet de parcourir l'ensemble des configurations atomiques (arrangements des atomes sur les sites) avec une fréquence de visite proportionnelle au poids statistique de chaque configuration pour en déterminer des moyennes thermodynamiques. Il est intéressant de travailler dans l'ensemble canonique, donc à composition constante, pour calculer les températures de transition entre différentes phases qui sont identifiées par des paramètres d'ordre que nous définirons par la suite. Dans l'ensemble grand canonique, c'est le potentiel chimique qui est fixé et qui guide la composition chimique. À température donnée, un balayage suffisamment fin en potentiel chimique permet de calculer les limites de solubilité de chaque phase et de déterminer les éventuels domaines biphasés.

1.4 Notre approche

Cette thèse a pour objectif principal l'élaboration de modèles énergétiques pour des aciers quaternaires à base de Fe-Al-Mn-C à partir de calculs d'énergies de configurations atomiques (*ab initio*) pour obtenir des informations thermodynamiques via des modèles statistiques simples mais aussi réalistes que possible.

Pour répondre à la problématique industrielle, nous proposons donc des modèles numériques capables de reproduire le comportement des alliages en produi-

sant notamment des diagrammes de phases. Les énergies de configurations *ab initio* alimentant les modèles sont éventuellement corrigées de sorte à prendre en compte les vibrations thermiques des atomes.

Étant donné la complexité chimique de l'alliage, nous commençons l'étude par le système binaire Fe-Al CC.

1.5 Plan détaillé

Le chapitre suivant décrit « l'état de l'art » qui porte non seulement sur les alliages que l'on étudie, mais aussi sur les différentes méthodes permettant notre étude.

Ensuite, la méthodologie adoptée pour nos travaux est détaillée dans un chapitre dédié (chapitre 3). Celui-ci traite de l'expression du modèle énergétique (Hamiltonien), de son ajustement sur les données *ab initio* et de son analyse thermodynamique.

La majeure partie des résultats concernent les alliages modèles sur réseau Cubique Centré. Les résultats sont regroupés par sous-systèmes chimiques de complexité croissante. Nous avons tout d'abord étudié l'alliage binaire Fe-Al (*cf.* chapitre 4), en déterminant l'influence de la portée des interactions de paires ainsi que de la contribution de la base de données. Des coefficients énergétiques effectifs qui dépendent de la température ont été introduits dans le but d'augmenter la précision des résultats pour les calculs en fonction de la température. L'inclusion du manganèse a été également modélisée pour étudier le système ternaire Fe-Al-Mn (*cf.* chapitre 5). Nous nous sommes intéressés à l'influence de la base de données d'ajustement, aux effets de la température et avons défini des paramètres d'ordre à courte portée.

Puis, les résultats du système quaternaire Fe-Al-Mn-C sont présentés (*cf.* chapitre 6), notamment l'influence de la présence du carbone dans le système. Deux modèles ont été développés pour ce système. Le premier est une extension du modèle ternaire auquel on ajoute des interactions entre sites interstitiels et sites substitutionnels. Le second considère aussi des interaction des sites interstitiels entre eux.

Enfin viennent les résultats pour les modèles sur réseau CFC (*cf.* chapitre 7) dont la construction de la base de données *ab initio* s'est avérée compliquée.

Ce document se termine par une conclusion générale.

Bibliographie

Sommaire du présent chapitre

2.1	Thermodynamique du système Fe-Al-Mn-C	10
2.1.1	Corps purs	10
2.1.2	Binaires	10
2.1.2.1	Fe-Al	10
2.1.2.2	Fe-Mn	12
2.1.2.3	Al-Mn	12
2.1.2.4	Fe-C	13
2.1.3	Ternaires	13
2.1.3.1	Fe-Al-C – la phase κ	13
2.1.3.2	Fe-Al-Mn	15
2.1.4	Quaternaire	15
2.2	Modélisation de la thermodynamique à l'échelle atomique	16
2.2.1	Modèles énergétiques sur sites	16
2.2.1.1	Troncature du développement en amas	17
2.2.1.2	Taille et type d'amas	18
2.2.1.3	Méthodes directes ou inverses	18
2.2.1.4	Ajustement des coefficients énergétiques	18
2.2.1.5	Stabilité à 0 K	18
2.2.2	Thermodynamique à l'échelle atomique	21
2.3	Modélisation à l'échelle atomique du système Fe-Al-Mn-C	21
2.3.1	CFC	21
2.3.1.1	Fer pur	21

2.3.1.2 Phase kappa	22
2.3.2 Fe-Al CC	22
2.3.3 Fe-Al-Mn-C	26

2.1 Thermodynamique du système Fe-Al-Mn-C

2.1.1 Corps purs

À basse température, le fer pur est de structure CC (Cubique Centré) FM (Ferro Magnétique) avec une température de Curie de 770 °C. Dans ce domaine, on parle de ferrite ou de fer α , dont le paramètre de maille expérimental à température ambiante est de 2,86 Å [13]. Les valeurs calculées avec des codes DFT (*Density Functional Theory*) aussi différents que WIEN2k ou SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) donnent la même valeur [14, 15], ou des valeurs approchées telles que 2,84 Å [16, 17]. L'austénite (γ -Fe), de structure CFC (Cubique à Faces Centrées), est thermodynamiquement stable à pression atmosphérique entre 912 et 1394 °C. À plus haute température le fer redevient CC (δ -Fe), avec un paramètre de maille plus grand que celui de la ferrite (2,93 Å [13]). Le fer fond à 1538 °C à pression atmosphérique.

L'aluminium, quant à lui, possède une structure CFC et sa température de fusion est de 660 °C à pression atmosphérique.

À basse température (en dessous de 727 °C) le manganèse cristallise dans la structure α contenant 58 atomes dans une maille cubique. Au-delà de cette température et jusqu'à 1100 °C, il est stable sous la forme β , avec une structure cubique contenant 20 atomes dans la maille élémentaire. Il transite vers la forme γ (CFC) au-dessus de cette température et jusqu'à 1138 °C, puis vers la forme δ (CC) avant de fondre à 1246 °C à pression atmosphérique.

Le carbone a de nombreuses formes allotropiques qu'on ne discutera pas ici. Il occupe dans les alliages qui nous intéressent une position interstitielle octaédrique.

2.1.2 Binaires

2.1.2.1 Fe-Al

Le binaire Fer-Aluminium a été très étudié depuis plusieurs décennies. Un diagramme d'équilibre déterminé par des techniques expérimentales [18] est présenté (*cf.* figure 2.1). Du côté riche en fer, on remarque trois composés sur réseau CC :

- la phase α qui correspond à la solution solide A_2 ;
- le composé ordonné Fe_3Al , de structure $D0_3$;
- le composé ordonné FeAl , de structure $B2$.

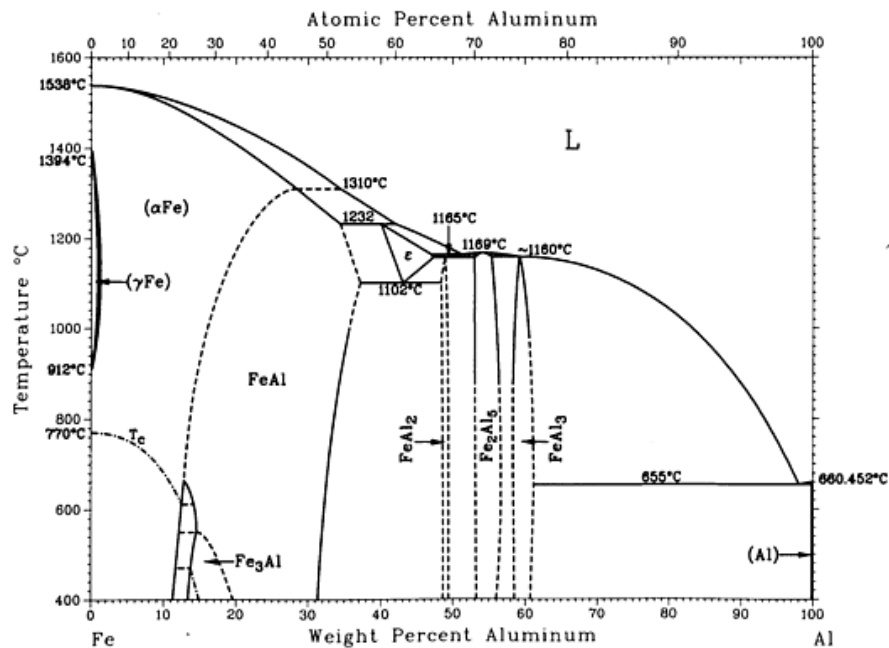


FIGURE 2.1 – Diagramme de phases du système binaire Fe-Al [18].

Les mailles élémentaires des différentes structures sont décrites dans l'annexe A. Concernant le diagramme d'équilibre, on constate notamment la présence d'un domaine biphasé entre $A2$ et $D0_3$ mais aussi entre $A2$ et $B2$ qui, nous le verrons, n'est pas aisé à reproduire dans les diagrammes calculés en partant de l'échelle atomique. On constate également que le domaine austénitique se résorbe quand la teneur en aluminium augmente. L'aluminium est donc dit « α -gène ».

Dès 1932, BRADLEY et JAY [19] étudient l'ordre à longue portée dans le binaire Fe-Al pour une composition comprise entre 0 et 50 % at Al. Après un maintien à 900 °C pendant 24 h pour que le système atteigne l'équilibre, différents traitements thermiques sont étudiés : - un refroidissement lent, - et un recuit (à 600 et 700 °C) suivi d'une trempe. La diffraction aux rayons X a permis d'identifier différentes phases en fonction de la composition et du traitement thermique :

- en cas de trempe à la suite du recuit mentionné, on observe une solution solide jusqu'à 25 % at d'aluminium, et le composé $B2$ -FeAl au-delà de cette composition (deux sous-réseaux sur 4 sont occupés par de l'aluminium, en fonction de la composition totale) ;
- un refroidissement lent au lieu de la trempe fait apparaître le composé ordonné $D0_3$ -Fe₃Al pour une composition comprise entre 18,5 et 37 % at Al, en deçà de 18,5 % at Al le système est en solution solide et la phase $B2$ -FeAl est identifiée au-delà de 37 % at Al.

Ces travaux confirment que le composé $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ n'est pas stable à une température supérieure à 600°C .

En 2007, STEIN et PALM ont effectué de nombreuses mesures DTA (*Differential Thermal Analysis*) sur des échantillons dont la composition est comprise entre 0 et 74% at Al [20], dans le but de mettre à jour le diagramme de phases. Les nouvelles données permettent d'obtenir des températures de transition plus précises, mais l'allure générale du diagramme de phases et l'ordre de grandeur de ces températures reste inchangé. Il s'agit donc d'un diagramme de phases expérimental fiable.

2.1.2.2 Fe-Mn

Le diagramme de phase Fe-Mn (*cf.* figure 2.2) nous montre que, contrairement à l'aluminium, le manganèse est γ -gène.

Pour une teneur élevée en manganèse on obtient α -Mn et β -Mn. Ces phases ne sont ni CC ni CFC [21, 22].

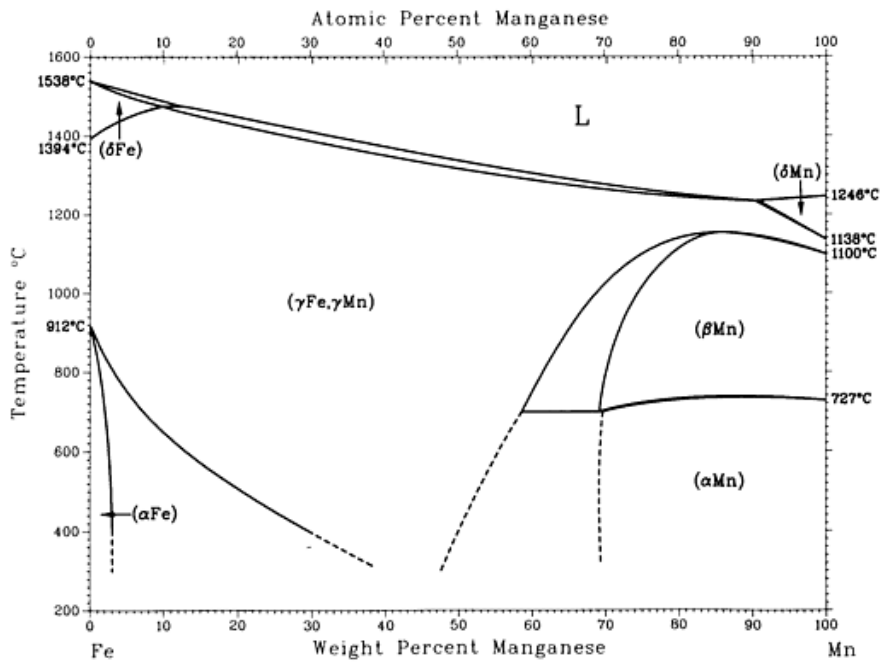


FIGURE 2.2 – Diagramme de phases du système binaire Fe-Mn [18].

2.1.2.3 Al-Mn

Bien qu'il ne soit pas au cœur de cette étude, un diagramme de phases du système Al-Mn est présenté (*cf.* figure 2.3). Il y a peu de domaines CC (δ Mn) ou

CFC (Al et γ Mn).

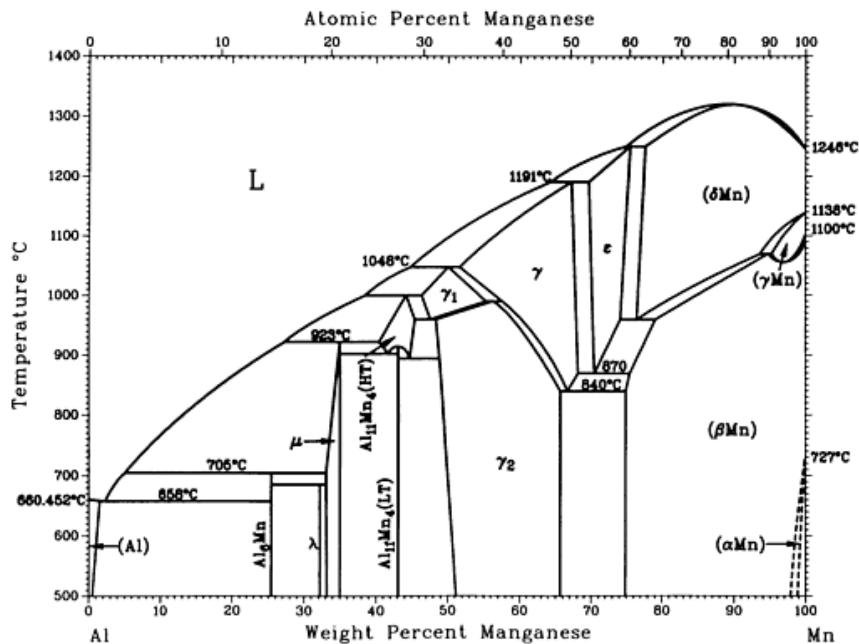


FIGURE 2.3 – Diagramme de phases du système binaire Al-Mn [18].

2.1.2.4 Fe-C

Dans le fer α , le calcul des énergies de liaison entre atomes de carbone montre qu'il y a répulsion entre interstitiels [23, 24], jusqu'à la paire 4^e voisins incluse. En présence de lacunes substitutionnelles (qui ne sont pas traitées dans ce document), les atomes de carbone se placent premiers voisins de la lacune et forment même des amas plus complexes LacC_2 [23-25], où Lac désigne la lacune.

Dans l'austénite, la répulsion entre atomes de carbone est beaucoup plus faible, et le carbone interstitiel semble moins sensible à la présence de lacunes substitutionnelles [26].

2.1.3 Ternaires

2.1.3.1 Fe-Al-C – la phase κ

PALM et INDEN ont étudié le système Fe-Al-C. On peut retenir de leurs travaux que la ferrite accepte jusqu'à 1,5% at de carbone en solution solide et que la présence de carbone dans le système augmente légèrement le domaine de stabilité de $B2$ (*cf.* figure 2.4) [27].

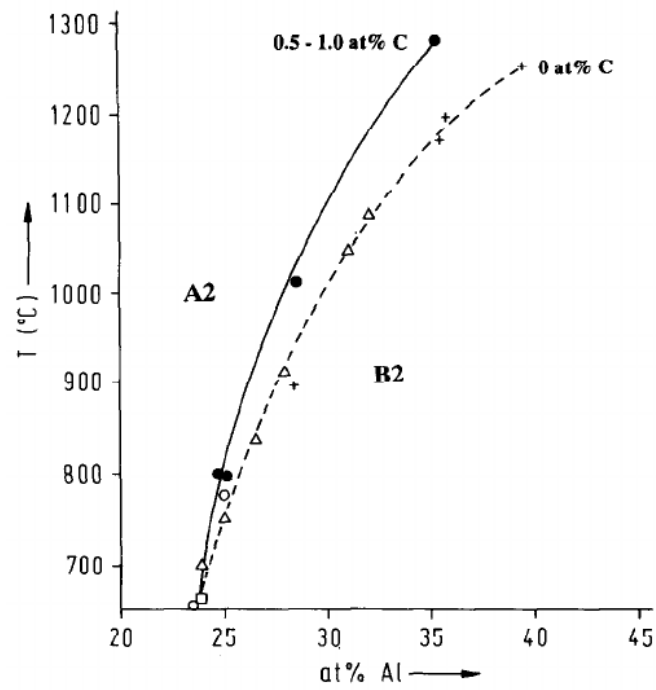


FIGURE 2.4 – Température de transition $A2/B2$ en fonction de la composition en aluminium pour différentes teneurs en carbone dans le système Fe-Al-C [27].

Le carbure κ -Fe₃AlC (illustré en annexe A.10) contient des compositions comprises entre 10 et 15 % de carbone et 15 à 25 % d'aluminium pour une température comprise entre 837 et 1340 °C [27, 28]. Cependant, ces températures dépendent de la composition globale du système [29].

On peut donc écrire κ comme étant Fe_{4-y}Al_yC_x [27] avec :

- $0.8 < y < 1.2$;
- et $0.42 < x < 0.71$.

2.1.3.2 Fe-Al-Mn

Dans le système Fe-Al-Mn-C, le fer, l'aluminium et le manganèse occupent les sites substitutionnels, contrairement au carbone qui occupe les sites interstitiels octaédriques. Dans ce contexte, on s'intéresse dans un premier temps aux alliages substitutionnels (sans carbone) en constituant une base de données d'éléments expérimentaux de comparaison pour valider notre modèle.

Le composé Fe₂AlMn est de structure ordonnée $L2_1$ jusqu'à 898 K puis devient $B2$ avant de transiter progressivement vers la solution solide $A2$ jusqu'à 1677 K pour finalement fondre à 1686 K [30]. Cependant, le composé $L2_1$ n'est pas parfaitement stoechiométrique et sa composition peut varier jusqu'à contenir 10 % de fer supplémentaire [30, 31].

On décrit dans la littérature des systèmes ternaires à base de fer et d'aluminium avec l'ajout d'un troisième élément qui modifie le domaine de stabilité de la phase $D0_3$, ou de son équivalent ternaire $L2_1$. Ainsi par exemple le vanadium permet d'augmenter la température de transition $L2_1 \rightarrow B2$ de plusieurs centaines de degrés [32], tout comme le manganèse.

2.1.4 Quaternaire

On constate expérimentalement qu'en présence de manganèse (20 à 30 %), la gamme de température pour laquelle on observe le carbure κ reste à peu près la même qu'en son absence, comprise entre 900 et 1200 °C [33].

Le manganèse vient se substituer à une partie des atomes de Fer de manière aléatoire pour donner le composé $E2_1$ (Fe₂,Mn)AlC, qui s'appuie sur la même structure que le carbure κ . Par ailleurs, d'autres auteurs indiquent dans une moindre mesure une substitution d'aluminium correspondant à une composition (Fe₂Mn₁)(Mn_{0.09}Al_{0.91})(C_{0.61}) [34].

Le côté riche en fer du système binaire Fe-Al CC a beaucoup été étudié, tant de façon théorique qu'expérimentale. Il constitue donc un bon point de départ pour notre étude.

2.2 Modélisation de la thermodynamique à l'échelle atomique

Si le fait de développer des modèles d'amas pour modéliser la thermodynamique d'alliages n'est pas en soi une démarche originale, le fait de s'attaquer à des systèmes quaternaires reste un exercice beaucoup plus rare, très peu d'études de ce type ayant été identifiées dans la littérature jusqu'à présent. Signalons l'existence d'un package de logiciels ATAT (*Alloy Theoretic Automated Toolkit*)¹ qui permet de construire un tel modèle et de l'exploiter du point de vue thermodynamique grâce aux calculs Monte-Carlo [35, 36]. Son utilisation semble robuste et des exemples ont déjà été publiés [37], bien qu'en réalité le modèle étudié est souvent réduit à un pseudo-binaire. En effet, cette méthodologie permet de passer difficilement outre la complexité chimique du problème qui apparaît quand le nombre d'espèces chimiques augmente.

Par souci de flexibilité, nous avons utilisé l'outil de développement en amas et le code Monte-Carlo développés par R. BESSON au laboratoire [6, 7, 38], ainsi que son code de CVM dans l'approximation du tétraèdre. Au cours de ce travail nous avons mis en place un code de champ moyen de point.

2.2.1 Modèles énergétiques sur sites

Les modèles énergétiques présentés dans cette section sont dits « sur sites » ou modèles d'ISING.

Le modèle d'ISING a été initialement utilisé pour étudier le couplage entre les moments magnétiques dans un cristal (voir par exemple [39]). Il a été depuis largement adapté et adopté pour calculer des diagrammes de phases [40] à l'échelle atomique.

L'Hamiltonien généralement utilisé pour calculer l'énergie du système est de la forme :

$$H = \sum_{\alpha} J_{\alpha} \sigma_{\alpha} \quad (2.1)$$

avec α les différents types d'amas, J_{α} le coefficient énergétique associé à l'amas α et σ_{α} l'indicatrice d'amas qui est non nulle en présence de l'amas α .

On trouve également des modèles plus élaborés avec des interactions magnétiques, ce qui veut dire que des indicatrices spécifiques pour les moments magnétiques sont présentes dans l'Hamiltonien. Certains proposent même de travailler à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque [6, 7, 10] pour tenir compte

1. <https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/atat/>

des interactions à longue portée. Nous renvoyons le lecteur au chapitre précédent pour une discussion générale sur les différentes approches que l'on trouve dans la littérature.

2.2.1.1 Troncature du développement en amas

Les amas choisis pour le modèle peuvent être des points, des paires, des triplets, etc. L'Hamiltonien est considéré comme satisfaisant lorsqu'il contient suffisamment d'amas pour décrire correctement l'énergie du système [5]. D'un point de vue pratique, il n'est pas possible de prendre en considération l'ensemble des amas, c'est pourquoi ce développement doit être tronqué tout en gardant une capacité prédictive.

L'idée générale consiste à admettre que les amas prépondérants dans le développement sont ceux contenant plutôt un faible nombre de sites et dont la distance entre sites est plutôt faible [41]. Dans la pratique, on tronque le développement et on constate que les valeurs prises par les coefficients énergétiques correspondant aux interactions à courte portée varient de façon parfois significative lorsque l'on prend ou non en compte telle ou telle couronne de voisinage, même assez lointaine. Pour ces raisons les interactions de courte portée doivent être vues comme des interactions effectives (dont la valeur dépend du nombre et type d'amas pris en compte dans le développement) plutôt que comme des énergies de liaison chimique par exemple. Certains auteurs [42] considèrent même que les interactions doivent dépendre de la composition, ce qui brouille davantage l'interprétation physique que l'on serait tenté de donner aux énergies d'amas.

Pour le système Pt-V, BOLLOC'H et al. constatent également une atténuation de la valeur des coefficients, notamment à partir de la paire aux seconds voisins [43].

Pour le système Al-Zr, CLOUET et al. ont montré que le point et les paires jusqu'aux seconds voisins contiennent la plupart de l'information [44]. Pour tenir compte de l'effet d'énergie libre des phonons, des coefficients dépendant de la température ont été proposés [45]. Dans notre cas, cette dépendance a été adoptée.

Plus récemment (en 2015), TODA-CARABALLO et al. ont développé des modèles chimiquement complexes, allant jusqu'au quinaire (Mo-Nb-Ta-V-W), sur réseau CC. Bien que l'exploitation de ces modèles se fait sur une plage très restreinte en composition et que seule la solution solide est attendue, la construction de ces modèles a nécessité 428 calculs *ab initio*. Ils remarquent que les paires premiers et seconds voisins sont significatives tandis que les interactions de paires troisièmes voisins sont beaucoup plus faibles [46]. Il faut tout de même garder à l'esprit qu'il y a 12 paires troisièmes voisins pour 8 paires premiers voisins et 6 paires seconds voisins par maille. Par conséquent, même si le coefficient énergétique est plus faible, il est à pondérer par le nombre d'amas maximal de chaque type qui peuvent être formés.

2.2.1.2 Taille et type d'amas

Calculer les c^n coefficients J de l'équation (2.1) est aussi coûteux que de calculer directement les énergies DFT pour chaque configuration. Il apparaît évident que plus le nombre d'amas considéré est grand, plus le modèle sera précis [5], mais certains amas ont un coefficient énergétique proche de 0, pour une paire d'atomes suffisamment éloignés par exemple. On va sélectionner un nombre acceptable de coefficients J dans notre modèle et donc tronquer notre Hamiltonien en ne considérant que les interactions les plus fortes.

2.2.1.3 Méthodes directes ou inverses

Comme indiqué dans le chapitre précédent, il existe deux catégories d'approches permettant de construire les modèle d'amas. Nous décrirons par la suite avec détail la méthode *inverse* [9] (par opposition aux méthodes *directes* [8, 47]) fondée sur des calculs *ab initio* [10].

2.2.1.4 Ajustement des coefficients énergétiques

Ici, nous avons choisi d'ajuster les coefficients énergétiques de l'Hamiltonien sur une base de données de calculs *ab initio*. Étant donné que nous nous intéressons particulièrement à la partie riche en fer du système, nous ajustons les coefficients sur des énergies de configuration de super-cellules riches en fer. Cependant, CONNOLLY et WILLIAMS ont ajusté les coefficients de leur modèle sur des structures ordonnées parcourant l'ensemble des compositions [41] en prenant autant de configurations que de coefficients énergétiques à ajuster, tandis que VAN DER VEN et CEDER ajoutent des structures dans la base de données (71 au total pour le binaire Al-Li) jusqu'à obtenir un modèle autocohérent [48].

2.2.1.5 Stabilité à 0 K

Les propriétés du système à 0 K sont un bon indicateur thermodynamique. Les états de base permettent par exemple de déterminer les composés préférentiellement formés.

Dans son manuscrit de thèse [49], FINEL établit la liste des états fondamentaux à 0 K d'un Hamiltonien de paires en fonction des valeurs des coefficients énergétiques, plus exactement en fonction du rapport de ces coefficients dans le cas d'interactions de paires jusqu'aux cinquièmes voisins.

Prenons l'exemple d'un alliage binaire A-B sur réseau CC avec un modèle de paires aux seconds voisins.

Si le coefficient énergétique d'une paire B-B premiers voisins $J_2^{1, \text{BB}}$ est positif, le système a intérêt à maximiser le nombre de paires premiers voisins de type A-B

pour minimiser l'énergie. Par contre, si $J_2^{1,BB}$ est négatif, l'état le plus stable sera celui qui compte le plus de paires A-A ou B-B, autrement dit la séparation de phase ou démixtion. Le raisonnement est similaire concernant les paires d'ordre 2. On a la confirmation, sur la figure 2.5, que dans le cas où $J_2^{1,BB}$ et $J_2^{2,BB}$ sont tous les deux négatifs, le système évitera de former des paires (A-B) aux premiers et aux seconds voisins, ce qui conduit à la séparation de phases. Par contre, si la

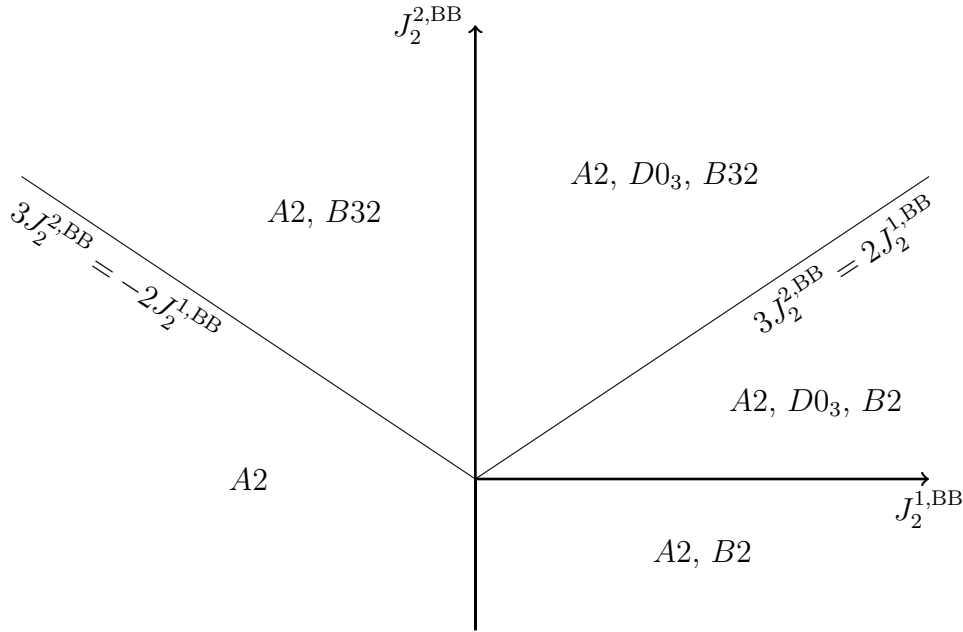


FIGURE 2.5 – États fondamentaux d'un Hamiltonien de paires aux deuxièmes voisins sur un réseau CC, d'après FINEL [49]. Les structures correspondantes sont illustrées dans l'annexe A.

formation des paires B-B aux premiers voisins ($J_2^{1,BB} < 0$) ou aux seconds voisins ($J_2^{2,BB} < 0$), sont favorisées, on formera respectivement les phases *B2* ou *B32*. Bien que restreintes à des températures proches du zéro absolu, les études des états fondamentaux sont précieuses dans la mesure où elles déterminent la partie à basse température des diagrammes de phases d'équilibre.

La figure 2.6 contient les résultats de cette même analyse sur réseau CFC.

En 1989, ACKERMANN et al. ont étudié les modèles de paires aux seconds voisins [50] sur réseau CC. Pour ne pas négliger la corrélation entre les sites, leur choix pour le calcul de moyennes thermostatiques se porte vers l'approximation du tétraèdre de la CVM, qui ne contient que des paires aux premiers et seconds voisins, avec des coefficients énergétiques notés W . Il s'agit ici d'interactions effectives qui rendent compte à la fois d'interactions chimiques et magnétiques. Une étude paramétrique en CVM a été menée pour différentes valeurs de coefficients,

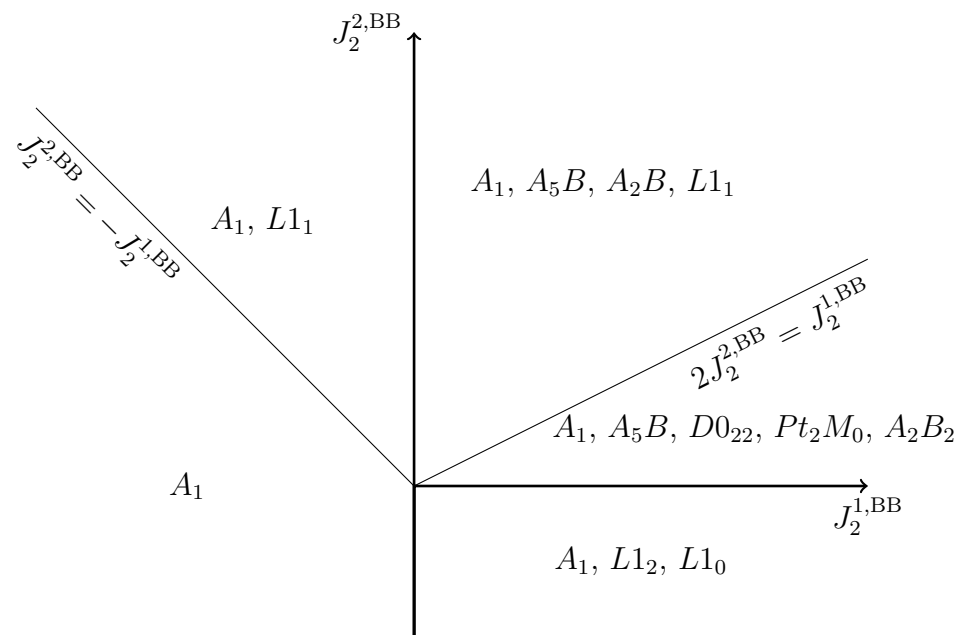


FIGURE 2.6 – États fondamentaux d'un Hamiltonien de paires aux deuxièmes voisins sur un réseau CFC, d'après FINEL [49]. Les structures correspondantes sont illustrées dans l'annexe A page 165.

qui est d'ailleurs en total accord avec les états de base de FINEL [49], et les auteurs concluent que pour $W^{(1)} > 0$ et $W^{(2)} = 0.446W^{(1)}$, le diagramme de phases obtenu est très proche des résultats expérimentaux. Aussi, un bon accord entre CVM et Monte-Carlo est montré.

Les modèles d'amas ont été, et sont encore, utilisés pour modéliser des systèmes binaires, dont Fe-Al mais aussi des ternaires [51]. La complexité chimique du système implique souvent l'utilisation d'un développement en amas simplifié avec des interactions de paires jusqu'aux seconds voisins. En effet, les méthodes qui impliquent une optimisation conjointe du modèle (nombre et type d'amas) et de la base *ab initio* [10, 35, 38] deviennent très vite impraticables dès que le nombre d'éléments chimiques dépasse 3 (voire 2). Pour ces raisons nous avons opté dans ce travail pour l'utilisation de modèles de paires.

2.2.2 Thermodynamique à l'échelle atomique

À partir des modèles énergétiques, il est possible de remonter aux grandeurs thermodynamiques. Pour cela, les méthodes statistiques du champ moyen, CVM (*Cluster Variation Method*) et Monte-Carlo sont communément utilisées. Chacune de ces méthodes, pour le calcul de l'entropie, utilise différentes approximations dont dépendent fortement les résultats. En supposant que le modèle énergétique est suffisamment réaliste, la méthode de Monte-Carlo permet d'obtenir des résultats proches des valeurs expérimentales [52]. Cette méthode, qui est thermodynamiquement exacte, requiert néanmoins des ressources numériques bien supérieures à celles des approches en champ moyen. Nous décrirons plus en détail les méthodes utilisées dans ce travail dans le chapitre suivant.

2.3 Modélisation à l'échelle atomique du système Fe-Al-Mn-C

Dans cette partie sont décrits les systèmes suivant la structure cristallographique sous-jacente (CC ou CFC), distinction que nous adopterons également pour le développement de nos modèles.

2.3.1 CFC

2.3.1.1 Fer pur

À température ambiante le fer CC est FM avec un moment magnétique proche de $2,2\mu_B$ [53]. Concernant le fer CFC, le traitement du magnétisme à basse température est plus délicat. Dans leur étude, ZELENÝ et al. ont comparé les états

Non Magnétiques (NM), Anti Ferro Magnétiques (AFM) et FM. C'est ce dernier qui a l'énergie minimale [17]. Par contre, quand on prend en considération l'état antiferromagnétique double couche (*double layer*) AFMD, il est plus stable que le FM [16, 54]. La prise en compte d'un état Anti Ferro Magnétique Triple couche (AFMT), montre qu'il a la même énergie que l'Anti Ferro Magnétique Double couche (AFMD) [53].

2.3.1.2 Phase kappa

BESSON et al. ont étudié à l'échelle atomique la partie riche en fer du système Fe-Al-C à basse température, en comparant notamment les phases $D0_3$ et $L1_2$. Autrement dit, une comparaison a été effectuée entre Fe_3Al sur réseau CC et sur réseau CFC. En comparant plusieurs approximations des fonctionnelles DFT, il a été montré que les résultats les plus proches de l'expérience sont obtenus en prenant en compte le magnétisme de la phase $L1_2$ dans le cadre de la GGA [55].

Pour calculer des enthalpies libres et déterminer des diagrammes de phases, KUMAR et RAGHAVAN décident d'attribuer une composition moyenne au carbure κ et travaillent avec $Fe_3AlC_{0.565}$ [56], alors que PHAN et al. ont mesuré une sous stoechiométrie en aluminium également [28]. La composition exacte du carbure n'est pas déterminée précisément, étant donné qu'elle varie en fonction de la localisation du carbure, selon qu'il se trouve aux joints de grains ou non. DEY et al. ont expliqué cette sous-stoechiométrie en carbone du carbure κ [57] qui peut être attribuée à la présence de contraintes élastiques.

2.3.2 Fe-Al CC

À partir de 1980, les premiers modèles énergétiques pour le système binaire Fe-Al apparaissent. SAGANE et OKI ont établi des modèles énergétiques pour Fe-Al [58], avec des interactions chimiques de paires jusqu'aux seconds voisins mais également des interactions magnétiques de même portée. D'après ces auteurs, il serait nécessaire de prendre en compte les interactions magnétiques des atomes de fer entre eux, sans quoi le modèle fait apparaître un domaine biphasé $B2 + D0_3$ à la place de $\alpha + B2$.

Il y a une compétition entre les interactions « atomiques » (de configuration) et les interactions magnétiques, en supposant une interaction ferromagnétique entre des atomes de fer premiers voisins, et antiferromagnétique pour les seconds voisins. L'effet des interactions magnétiques semble maximal entre 600 et 700 K. En utilisant des méthodes de champ moyen, ces modèles ont permis d'obtenir des diagrammes de phases et de les comparer aux résultats expérimentaux. Nous verrons à partir de nos résultats que les interactions magnétiques explicites ne sont pas nécessaires pour obtenir de bons accords avec les résultats expérimentaux.

DÜNWEIG et BINDER proposent un modèle similaire [52] au précédent. Cependant, les coefficients énergétiques semblent être choisis de sorte à reproduire un diagramme de phases proche des résultats expérimentaux.

Au début des années 1990, PIERRON-BOHNES et al. proposent un modèle d'amas allant jusqu'aux 5^{es} voisins ajusté à l'aide d'une méthode inverse de variation des amas, pour un système binaire riche en fer. Les amas choisis sont le cube CC et l'octaèdre irrégulier. Ils ne contiennent ni l'un ni l'autre la paire « 4^{es} voisin », c'est pourquoi l'interaction énergétique correspondant à ce voisinage est considérée nulle. Les coefficients d'interaction sont ajustés sur une base de données expérimentale obtenue grâce à la diffraction de rayons X, pour un échantillon trempé à partir de 772 K [9], donc ferromagnétique. Pour justifier l'utilisation de leur hamiltonien de paires, les auteurs parlent de coefficients effectifs dont la paire premiers voisins contient à la fois l'interaction chimique et l'interaction magnétique. Cette hypothèse est valide à basse température, où tous les moments magnétiques du fer sont colinéaires. Les autres paires correspondent à l'interaction chimique uniquement. Les interactions les plus énergétiques correspondent aux paires 1^{er} (répulsion entre Al) et 3^e voisins (attraction entre Al). À plus haute température (dans le domaine paramagnétique), les données expérimentales proviennent de la diffraction aux neutrons et les coefficients énergétiques dépendent de la température [59, 60]. En constatant que l'interaction premiers voisins est celle qui est le plus sensible à la température (*cf.* figure 2.7), l'hypothèse que les interactions magnétiques sont portées par les paires premiers voisins est validée. L'évolution des autres coefficients du modèle s'explique par les effets de vibration des atomes (phonons). En considérant ces deux degrés de liberté non configurationnels, on obtient donc un modèle dont les coefficients dépendent de la température.

À peu près au même moment, SCHWEIKA étudie lui aussi les paramètres d'ordre à courte portée dans le binaire Fe-Al, grâce à la diffraction de neutrons [61]. Il insiste lui aussi sur la compétition entre les interactions magnétiques et atomiques. Dans le modèle qu'il développe, les coefficients énergétiques de paires sont nuls à partir de la paire 5^{es} voisins incluse. Cette étude lui permet de mettre en évidence le composé *B32*, dont une illustration est disponible dans l'annexe A. Ce composé a été observé expérimentalement pour une composition en aluminium comprise entre 10 et 20 % à une température inférieure à 350 °C [62], même s'il est aussi décrit comme n'étant qu'une phase métastable [63].

En 1991, BICHARA et INDEN utilisent les modèles développés par PIERRON-BOHNES et al. [9, 59, 60] et SCHWEIKA [61] pour tracer des diagrammes de phases à l'aide d'un programme Monte-Carlo [64]. Le modèle de SCHWEIKA permet d'obtenir le domaine biphasé *A2-B2*, présent dans le diagramme expérimental, que ne prédisent pas les modèles de PIERRON-BOHNES et al. car la paire 4^e voisins semble nécessaire à l'obtention de ce domaine. Cependant, elle implique aussi l'ap-

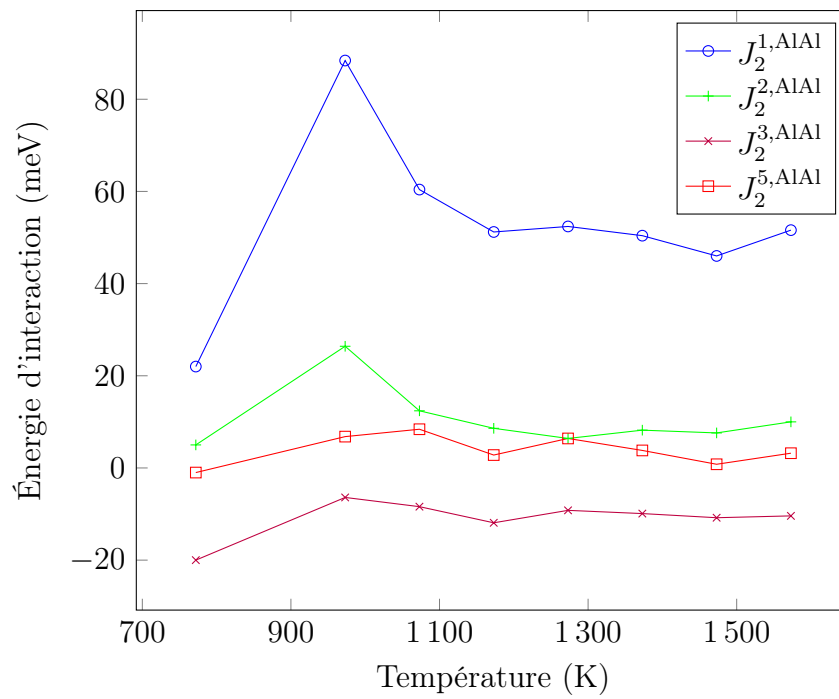


FIGURE 2.7 – Évolution des coefficients effectifs d'interaction en fonction de la température dans le binaire Fe-Al obtenus par PIERRON-BOHNES et al. [59].

parition d'un domaine biphasé $D0_3$ - $B2$, qui n'est pas présent sur le diagramme expérimental.

En parallèle, SCHMID et BINDER proposent d'étudier les modèles cités précédemment avec une analyse du nombre de spins qui utilise un Hamiltonien de Heisenberg, en décomposant le coefficient d'interaction de la paire premiers voisins en une partie chimique et une partie magnétique [65]. En principe, le coefficient énergétique correspondant à l'interaction magnétique est déterminé par la température de Curie mais il est *in fine* choisi arbitrairement pour obtenir des résultats plus proches de l'expérience. Les conclusions de ces travaux laissent beaucoup de place aux perspectives. Les auteurs proposent, pour compléter le modèle, différentes idées :

- Mesurer l'ordre à courte portée, cristallographique et magnétique, pour avoir des coefficients énergétiques basés sur des résultats expérimentaux ;
- Développer des modèles dont les coefficients énergétiques dépendent de la concentration en aluminium ;
- Ne plus travailler sur réseau pour prendre en compte les effets élastiques ;
- Gérer le moment magnétique des atomes de fer par Monte-Carlo quantique.

De leur côté, PÉREZ ALCAZAR et al. ont proposé dès 1986 un modèle de paires aux premiers voisins sur réseau CC pour le binaire riche en fer [66]. Étant donné le désaccord paramétrique entre le fer et l'aluminium, ils proposent un modèle dont les coefficients dépendent de la composition en ajustant les coefficients énergétiques sur des données expérimentales obtenues par spectroscopie MÖSSBAUER. Ce modèle permet de prédire la température de Curie en fonction de la composition en aluminium. Il décrit donc l'ordre magnétique du système dont l'arrangement atomique est supposé aléatoire (solution solide). Ce modèle a été étendu au ternaire Fe-Al-Mn [67]. Puis ils reviennent au système binaire en proposant un modèle de paires allant jusqu'aux seconds voisins, dont la valeur des coefficients énergétiques dépend de la composition du système pour rendre compte au mieux des effets magnétiques [68], étant donné que la température critique du binaire diminue quand la composition en aluminium augmente, et obtiennent de meilleurs valeurs pour la température de Curie lorsque la concentration en aluminium est faible.

L'évolution de la puissance de calcul a permis de proposer des modèles énergétiques qui sont maintenant ajustés non plus sur des données expérimentales mais sur des calculs *ab initio*, effectués dans le cadre de la DFT. GONZALES-ORMENO et al. construisent un premier modèle pour le binaire Fe-Al ajusté sur des calculs *ab initio* en considérant explicitement les interactions magnétiques. Ce modèle aux seconds voisins est ensuite analysé dans le cadre de la CVM (tétraèdre irrégulier), dans le but de produire des diagrammes de phases [69]. La base de données de calculs *ab initio* contient les structures suivantes [70] :

- $A2\text{-Al}$;
- $A2\text{-Fe}$;
- $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$;
- $D0_3\text{-Al}_3\text{Fe}$;
- $B2\text{-FeAl}$;
- et $B32\text{-FeAl}$.

On remarque qu'il n'y a pas de structures décrivant la solution solide. Deux modèles sont développés : l'un tient compte du magnétisme de manière implicite, l'autre de manière explicite. Le premier modèle est ajusté sur une base de données de calculs DFT dont les moments magnétiques sur chaque atome sont optimisés pour atteindre l'état fondamental de la configuration. Son utilisation pour des calculs thermodynamiques donne donc une information sur les phases présentes, mais pas sur le magnétisme de ces phases. Le second modèle attribue un moment magnétique à chaque atome de fer pouvant prendre la valeur de $2, 2, 0$, ou $-2, 2 \mu_B$. Il correspond en fait à un système quaternaire $\text{Fe}^+\text{-Fe}^0\text{-Fe}^-\text{-Al}$, où les coefficients énergétiques d'interaction magnétique sont ajustés sur la chaleur spécifique et la température de Curie. Les modèles prédisent un domaine biphasé $A2\text{-}B2$ qui n'est pas dans le bon domaine de composition (beaucoup trop riche en aluminium), ainsi qu'un biphasé $D0_3\text{-}B2$ lorsque l'on utilise le modèle magnétique. Ces domaines ne sont pas censés apparaître lorsque l'on utilise un modèle de paires limité aux seconds voisins, ce qui n'est pas le cas ici car les amas considérés sont les tétraèdres qui comportent 4 sites atomiques : il n'y a donc pas de contradiction avec BICHARA et INDEN [64]. L'apparition du domaine biphasé $D0_3\text{-}B2$ n'est probablement pas due à la prise en compte explicite du magnétisme, mais à la modification des énergies qu'elle implique. Les diagrammes de phases obtenus sont en accord qualitatif avec l'expérience, bien que les énergies de transition proposées soient très élevées.

Pour conclure sur ces études, on peut dire que la prise en compte explicite du magnétisme ne conduit pas nécessairement à des modèles plus prédictifs.

2.3.3 Fe-Al-Mn-C

CONNETABLE et al. ont développé un modèle CALPHAD pour le ternaire Fe-Al-Mn [71], à partir de modèles binaires revisités.

LINDAHL et al. ont eux aussi développé un modèle CALPHAD pour le ternaire Fe-Al-Mn [72], en utilisant une formule plus « physique » pour l'enthalpie libre G . En effet, dans ce cas le système est décomposé en quatre sous-réseaux et les coefficients d'interactions de paires permettent des calculs en champ moyen.

DEY et al. ont mesuré la composition du carbure κ à l'aide de la sonde atomique tomographique (APT) et ont trouvé une composition $\text{Fe}_{1.99}\text{Mn}_{1.10}\text{Al}_{0.91}\text{C}_{0.60}$ lorsque

le carbure est dans un grain d'austénite et $\text{Fe}_{1.69}\text{Mn}_{1.35}\text{Al}_{0.95}\text{C}_{0.87}$ aux joints de grains [57]. À l'aide de calculs *ab initio*, ils ont également déterminé que le composé ordonné le plus stable proche du carbure κ à 600 K est Fe_2MnAlC , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Résumé

Pour résumer, on peut dire que la bibliographie concernant notre système est étendue. Il y a eu tout d'abord un intérêt particulier pour le système binaire CC Fe-Al qui a été modélisé avec des interactions de paires. Cependant, on peut souligner certaines disparités entre les différents travaux :

- La portée d'interactions des paires n'est pas la même pour tous les modèles ;
- Certains modèles traitent le magnétisme de manière explicite et d'autres non ;
- Des modèles dont les coefficients dépendent de la température ont été développés ;
- La manière dont on ajuste les coefficients énergétiques varie d'un modèle à l'autre.

Quoi qu'il en soit, déterminer l'énergie du système à partir d'un modèle d'amas et en calculer des moyennes thermodynamiques à l'aide du champ moyen, de la CVM et en Monte-Carlo apparaît très prometteur et en accord avec les résultats expérimentaux.

Augmenter le nombre d'espèces chimiques dans le système rend l'ajustement des coefficients du modèle d'amas de plus en plus complexe. En effet, la base de données d'ajustement doit croître avec le nombre d'espèces chimiques, ce qui rend le nombre de calculs ou de mesures nécessaires pour l'ajustement très grand. C'est pourquoi on retrouve essentiellement des résultats issus des modélisations de type CALPHAD pour les systèmes ternaires et au-delà.

Méthodologie

Sommaire du présent chapitre

3.1	Modèles de paires	30
3.1.1	Modèle d'ISING	30
3.1.2	Hamiltonien du modèle d'amas	31
3.1.2.1	Alliage sur un réseau de sites équivalents	32
3.1.2.1.1	Binaire aux premiers voisins	32
3.1.2.1.2	Binaire aux seconds voisins	33
3.1.2.1.3	Ternaire aux premiers voisins	33
3.1.2.2	Alliage sur un réseau de sites non-équivalents	34
3.1.2.2.1	Système Fe-C-V sans interactions de paires	35
3.1.2.2.2	Système Fe-C-V aux premiers voisins	35
3.1.2.2.3	Système Fe-Al-Mn-C-V aux premiers voisins	35
3.1.3	Détermination des coefficients énergétiques	37
3.2	Théorie de la fonctionnelle densité	38
3.2.1	Principe de la DFT	39
3.2.1.1	Approximation de BORN-OPPENHEIMER	39
3.2.1.2	Théorèmes de HOHENBERG et KOHN	40
3.2.1.3	Fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation	41
3.2.1.4	Base de décomposition des fonctions d'onde	42
3.2.1.5	Traitement des électrons	42
3.2.2	VASP	42
3.3	Phonons	43

3.4 Thermodynamique	44
3.4.1 Champ moyen	45
3.4.1.1 Champ moyen de point	46
3.4.1.2 Champ moyen d'amas (CVM)	48
3.4.1.3 Aspects pratiques	49
3.4.2 Monte-Carlo	50
3.4.2.1 Théorie	50
3.4.2.2 Aspects pratiques	51
3.4.3 Identification des phases et calcul des diagrammes .	52
3.4.3.1 Décomposition du réseau et paramètres d'ordre	52
3.4.3.1.1 Réseau CC	52
3.4.3.1.2 Réseau CFC	53
3.4.3.2 Analyse d'une configuration	53
3.4.3.3 Balayage en potentiel chimique	56
3.4.3.4 Exemple du BCC-FeAl-SS2c1 en champ moyen	57
3.5 Terminologie des Modèles	59

La problématique présentée dans l'introduction (décrire le système Fe-Al-Mn-C à l'aide d'un modèle d'amas sur réseau rigide pour étudier la thermodynamique du système à l'échelle atomique) est détaillée dans le présent chapitre.

3.1 Modèles de paires

Le modèle d'Hamiltonien d'amas (ou modèle d'ISING généralisé) est un modèle qui décrit l'énergie d'un système d'atomes à l'échelle atomique en supposant que ceux-ci occupent les sites d'un réseau. Dans notre travail on s'intéressera particulièrement aux deux types de réseaux : CC et CFC générant chacun deux types de sites (sites substitutionnels pour le fer, l'aluminium et le manganèse et sites interstitiels pour le carbone) car les atomes occuperont l'un (ou les deux) sous-réseaux, au moins partiellement dans la gamme de composition et de température qui nous intéresse (*cf.* chapitre 2).

Ayant défini l'Hamiltonien d'amas, il est alors possible d'associer à toute configuration atomique donnée (ou microétat) une énergie. Il suffit pour cela de dénombrer les amas présents et de les pondérer par le coefficient énergétique correspondant.

3.1.1 Modèle d'ISING

Historiquement, le modèle d'ISING est un modèle de physique statistique qui permet d'étudier des moments magnétiques disposés sur un réseau périodique en

présence d'un champ magnétique extérieur h . L'Hamiltonien du modèle s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (3.1)$$

avec σ_i le moment magnétique de la particule i (il vaut 1 si le spin est orienté vers le haut et -1 s'il est orienté vers le bas), h le champ magnétique extérieur et J_{ij} le terme d'interaction entre deux spins premiers voisins dans le modèle original (la sommation se limite aux premiers voisins dans ce cas).

L'état fondamental du système (qui minimise l'énergie) dépend des coefficients énergétiques J_{ij} et de h . Si J_{ij} est positif, des moments magnétiques parallèles entre premiers voisins sont favorisés et conduisent à un état fondamental ferromagnétique. L'orientation magnétique du système est alors déterminée par le champ extérieur h . Par contre, si J_{ij} est négatif, les spins auront tendance à alterner (cas antiferromagnétique) pour donner un moment magnétique total nul en cas d'absence de champ appliqué.

3.1.2 Hamiltonien du modèle d'amas

Notre modèle d'amas est une variante du modèle d'ISING. Les variables du système ne sont plus les moments magnétiques de spin σ_i mais les indicatrices chimiques de site p_n^i avec i l'espèce chimique et n le site. Si un atome de type i est présent sur le site n , alors $p_n^i = 1$, autrement $p_n^i = 0$. Dans cette approche, les lacunes sont considérées comme une espèce chimique à part entière. Dans le cadre de ce travail, et dans l'objectif de décrire un système chimique quaternaire, nous n'avons pas considéré des lacunes sur le réseau substitutionnel. Cependant, il n'y a pas de difficulté conceptuelle pour le faire. Dans ces conditions, pour un site n donné, la somme des indicatrices pour toutes les espèces chimiques vaut nécessairement 1. A titre d'exemple, pour obtenir la concentration d'une espèce chimique i , il suffit de compter les p_n^i et de diviser par le nombre de sites.

Dans sa formulation initiale, ISING prenait en compte le nombre de spins et les interactions premiers voisins. En généralisant, le mot « amas » peut désigner un atome seul, une paire d'atomes, un triplet, etc. Le nombre de chacun de ces amas pondéré par des coefficients énergétiques adéquats permettra de déterminer l'énergie de configuration du système, qui ne dépend que du micro état. Il est montré par SANCHEZ et al. que les développements en amas constituent une formulation exacte de l'énergie du système à condition de tous les prendre en compte [5]. Dans cette étude, le nombre maximum d'atomes par amas est 2, autrement dit on ne considère que les atomes isolés et les paires d'atomes. Comme indiqué précédemment, seule la qualité *a posteriori* des modèles thermodynamiques générés dans

le cadre de cette approximation pourront éventuellement la justifier. Dans la mesure où des paires de différente portée existent, nous testeront l'influence de ce paramètre sur nos modélisations.

3.1.2.1 Alliage sur un réseau de sites équivalents

Pour un réseau qui ne contient que des sites géométriquement équivalents, nous pouvons écrire l'énergie du système en partant de celle du corps pur (A), que l'on vient corriger en fonction de la présence d'atomes en substitution (B, C ...), et des interactions entre les atomes (B-B), (B-C), (C-C) ... On peut donc écrire l'énergie d'un système constitué de plusieurs mailles cristallines (super-cellule) sous la forme :

$$E^{\text{sc}}(N_L, \{p_n^i\}) = N_L J_\phi + \sum_i J_1^i \sum_n p_n^i + \sum_q \sum_{i,j} J_2^{q,ij} \sum_{\{n,m < n\}_q} p_n^i p_m^j \quad (3.2)$$

avec J_ϕ l'énergie d'une maille conventionnelle du corps pur A, N_L le nombre de mailles (de type CC, CFC ...) contenues dans la super-cellule, p_n^i une indicatrice de l'espèce chimique ($i=B, C \dots$) sur le site n , J_1^i la contribution énergétique d'un atome de type i , $J_2^{q,ij}$ une contribution de paires d'atomes ij qui sont voisins à l'ordre q . On a donc une énergie qui dépend directement de la taille du système, autrement dit du nombre de mailles (N_L) dans la super-cellule.

L'ensemble des amas n'est parcouru qu'une seule fois (sommations sur les indices n et m). Nous utilisons des conditions aux limites périodiques pour mimer les systèmes homogènes (absence de surface).

3.1.2.1.1 Binaire aux premiers voisins Détaillons l'équation (3.2) pour le cas d'un binaire (A-B) avec des interactions de paires allant jusqu'aux premiers voisins :

$$E^{\text{sc}}(N_L) = N_L J_\phi + J_1^{\text{B}} \sum_n p_n^{\text{B}} + J_2^{1,\text{BB}} \sum_{\{n,m < n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}}, \quad (3.3)$$

avec J_ϕ l'énergie d'une maille conventionnelle du corps pur A, N_L le nombre de mailles conventionnelles contenues dans la super-cellule, p_n^{B} une indicatrice de l'espèce chimique (B) sur le site n ($p_n^{\text{B}} = 1$ s'il y a un atome de type B sur le site n , $p_n^{\text{B}} = 0$ sinon), J_1^{B} une contribution énergétique d'un atome de type B, $\sum_{\{n,m < n\}_1}$ une sommation sur toutes les paires uniques de sites premiers voisins, $J_2^{1,\text{BB}}$ une contribution de paires d'atomes BB qui sont voisins au premier ordre.

3.1.2.1.2 Binaire aux seconds voisins Toujours à partir de l'équation (3.2) et en utilisant le même formalisme que pour l'équation (3.3), il suffit d'ajouter la paire seconds voisins :

$$E^{\text{sc}}(N_L) = N_L J_\phi + J_1^{\text{B}} \sum_n p_n^{\text{B}} + J_2^{1,\text{BB}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}} + J_2^{2,\text{BB}} \sum_{\{n,m<n\}_2} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}}, \quad (3.4)$$

3.1.2.1.3 Ternaire aux premiers voisins Détaillons l'équation (3.2) pour le cas d'un ternaire (A-B-C) avec des interactions de paires allant jusqu'aux premiers voisins.

$$\begin{aligned} E^{\text{sc}}(N_L) = & N_L J_\phi + J_1^{\text{B}} \sum_n p_n^{\text{B}} + J_1^{\text{C}} \sum_n p_n^{\text{C}} + J_2^{1,\text{BB}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}} \\ & + J_2^{1,\text{CC}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{C}} p_m^{\text{C}} + J_2^{1,\text{BC}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{C}} + J_2^{1,\text{CB}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{C}} p_m^{\text{B}}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

avec J_ϕ l'énergie d'une maille conventionnelle du corps pur A, N_L le nombre de mailles conventionnelles contenues dans la super-cellule, p_n^{B} une indicatrice de l'espèce chimique (B) sur le site n , p_n^{C} une indicatrice de l'espèce chimique (C) sur le site n , J_1^{B} une contribution énergétique d'un atome de type B, J_1^{C} une contribution énergétique d'un atome de type C, $\sum_{\{n,m<n\}_1}$ une sommation sur toutes les paires uniques de sites premiers voisins, $J_2^{1,\text{BB}}$ une contribution de paires d'atomes BB qui sont voisins au premier ordre.

On remarque que $J_2^{1,\text{BC}}$ est la contribution énergétique correspondant à une paire (B-C) et ne dépend pas des indices n et m , qui correspondent aux sites du réseau. On a donc $J_2^{1,\text{BC}} = J_2^{1,\text{CB}}$.

On peut alors écrire l'équation (3.5) en factorisant la somme sur les paires (B-C) premiers voisins :

$$\begin{aligned} E^{\text{sc}}(N_L) = & N_L J_\phi + J_1^{\text{B}} \sum_n p_n^{\text{B}} + J_1^{\text{C}} \sum_n p_n^{\text{C}} + J_2^{1,\text{BB}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}} \\ & + J_2^{1,\text{CC}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{C}} p_m^{\text{C}} + J_2^{1,\text{BC}} \sum_{\{n,m<n\}_1} (p_n^{\text{B}} p_m^{\text{C}} + p_n^{\text{C}} p_m^{\text{B}}). \end{aligned} \quad (3.6)$$

La somme $\sum_{\{n,m<n\}_1} (p_n^{\text{B}} p_m^{\text{C}} + p_n^{\text{C}} p_m^{\text{B}})$ nous permet de compter le nombre de paires « BC », mais nous pouvons alléger son écriture en utilisant la relation :

$$\sum_{\{n,m \neq n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{C}} = \sum_{\{n,m \neq n\}_1} p_n^{\text{C}} p_m^{\text{B}} \quad (3.7)$$

Ce qui nous donne un modèle énergétique pour un système ternaire contenant des sites équivalents comme suit :

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}}(N_L) = & N_L J_\phi + J_1^{\text{B}} \sum_n p_n^{\text{B}} + J_1^{\text{C}} \sum_n p_n^{\text{C}} + J_2^{1,\text{BB}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}} \\
& + J_2^{1,\text{CC}} \sum_{\{n,m<n\}_1} p_n^{\text{C}} p_m^{\text{C}} + J_2^{1,\text{BC}} \sum_{\{n,m \neq n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{C}}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

3.1.2.2 Alliage sur un réseau de sites non-équivalents

Dans le cas où tous les sites ne sont pas équivalents (sites substitutionnels et interstitiels par exemple), il faut modifier l'équation (3.2), de telle sorte que les sommations se fassent sur chaque type de site, S pour les sites substitutionnels (de la maille de fer), et I pour les sites interstitiels.

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}}(N_L) = & N_L J_\phi + \sum_i J_{1\text{S}}^i \sum_{n_S \in \text{S}} p_{n_S}^i + \sum_i J_{1\text{I}}^i \sum_{n_I \in \text{I}} p_{n_I}^i \\
& + \sum_{q_{\text{SS}}} \sum_{i,j} J_{2\text{SS}}^{q_{\text{SS}},ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_{q_{\text{SS}}} \\ n_S \in \text{S}, m_S \in \text{S}}} p_{n_S}^i p_{m_S}^j + \sum_{q_{\text{II}}} \sum_{i,j} J_{2\text{II}}^{q_{\text{II}},ij} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_{q_{\text{II}}} \\ n_I \in \text{I}, m_I \in \text{I}}} p_{n_I}^i p_{m_I}^j \\
& + \sum_{q_{\text{SI}}} \sum_{i,j} J_{2\text{SI}}^{q_{\text{SI}},ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_{q_{\text{SI}}} \\ n_S \in \text{S}, m_I \in \text{I}}} p_{n_S}^i p_{m_I}^j,
\end{aligned} \tag{3.9}$$

avec J_ϕ l'énergie d'une maille conventionnelle du corps pur A, N_L le nombre de mailles conventionnelles contenues dans la super-cellule, p_n^i une indicatrice de l'espèce chimique ($i=\text{B}, \text{C} \dots$) sur le site n , J_1^i une contribution énergétique d'un atome de type i , $J_2^{q,ij}$ une contribution de paire d'atomes ij qui sont voisins à l'ordre q . Il y a trois sortes de voisinages (q_{SS} , q_{II} et q_{SI}), en fonction des types de sites considérés (*cf.* annexe B page 173).

Il est à noter qu'on aurait pu définir E^{sc} de telle sorte que J_ϕ corresponde à l'énergie d'une maille conventionnelle ne contenant que du fer sur ses sites substitutionnels et des lacunes sur ses sites interstitiels, ce qui correspond à l'énergie du corps pur. Cependant, nous disposons d'un code, écrit en Fortran, développé au laboratoire qui nous permet de calculer les J directement à partir des énergies *ab initio* en utilisant les notations de la formule équation (3.9). Ici, J_ϕ correspond donc à l'énergie d'une maille dont tous les sites (substitutionnels et interstitiels) sont occupés par le fer.

3.1.2.2.1 Système Fe-C-V sans interactions de paires Appliquons l'équation (3.9) au système Fe-C-V : fer, carbone et lacunes, sur les sites substitutionnels et interstitiels, en négligeant les interactions de paires.

$$E^{\text{sc}}(N_L) = N_L J_\phi + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V + J_{1I}^C \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C + J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^V \quad (3.10)$$

Étant donné que nous partons du principe que nous avons par défaut du fer sur les sites substitutionnels et des lacunes sur les sites interstitiels, il ne nous paraît pas naturel d'utiliser la variable $p_{n_I}^V$ que nous remplaçons par $p_{n_I}^V = 1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^C$.

On obtient donc :

$$E^{\text{sc}}(N_L) = N_L J_\phi + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V + J_{1I}^C \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C + J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} (1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^C) \quad (3.11)$$

En développant la dernière somme, et en notant N_I le nombre de sites interstitiels, on obtient :

$$\begin{aligned} E^{\text{sc}}(N_L) = & N_L J_\phi + N_I J_{1I}^V + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V \\ & - J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Fe}} + (J_{1I}^C - J_{1I}^V) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C \end{aligned} \quad (3.12)$$

Enfin, on peut écrire $N_L \widetilde{J}_\phi = (J_\phi + N_I J_{1I}^V) N_L$ qui représente l'énergie d'une super-cellule dont les sites substitutionnels sont occupés par le fer et les sites interstitiels sont vides.

$$E^{\text{sc}}(N_L) = N_L \widetilde{J}_\phi + (J_{1I}^C - J_{1I}^V) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C - J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Fe}} \quad (3.13)$$

3.1.2.2.2 Système Fe-C-V aux premiers voisins Il est possible de développer explicitement le même modèle pour un système avec des interactions de paires. Appliquons l'équation (3.9) au système Fe-C-V : fer, carbone et lacunes, sur les sites substitutionnels et interstitiels, en prenant en compte les interactions de paires aux premiers voisins. Les calculs sont donnés dans l'annexe C.

3.1.2.2.3 Système Fe-Al-Mn-C-V aux premiers voisins Toujours en partant de la formulation générale (équation (3.9)) et en l'appliquant au pseudo-

quinaire Fe-Al-Mn-C-V, le calcul de l'énergie (développement dans l'annexe C.2) se décompose en 3 parties :

1. La première concerne un système pour lequel le fer, l'aluminium et le manganèse sont autorisés à se placer sur les sites de substitution, et le carbone et les lacunes sur les sites interstitiels ;

$$\begin{aligned}
& N_L \widetilde{J}_\phi + \left(J_{1S}^{\text{Al}} + N_{SI}^1 J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Al}} + \left(J_{1S}^{\text{Mn}} + N_{SI}^1 J_{2SI}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Mn}} \\
& + \left(J_{II}^{\text{C}} - J_{II}^{\text{V}} + N_{II}^1 J_{2II}^{1,\text{CV}} - N_{II}^1 J_{2II}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{C}} + J_{2SS}^{1,\text{AlAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Al}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{AlMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Mn}} + \left(J_{2SI}^{1,\text{AlC}} - J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{C}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{MnMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{Mn}} + \left(J_{2SI}^{1,\text{MnC}} - J_{2SI}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{C}} \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{CC}} - 2J_{2II}^{1,\text{CV}} + J_{2II}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{C}} p_{m_I}^{\text{C}}
\end{aligned}$$

2. Par ailleurs on peut modifier l'expression précédente pour tenir compte de la contribution induite par la présence de lacunes en substitution ;

$$\begin{aligned}
& + \left(J_{1S}^{\text{V}} + N_{SI}^1 J_{2SI}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{V}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{V}} + J_{2SS}^{1,\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{V}} \\
& + \left(J_{2SI}^{1,\text{VC}} - J_{2SI}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_I}^{\text{C}} + J_{2SS}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_S}^{\text{V}}
\end{aligned}$$

3. Il faut également tenir compte d'une contribution qui peut être perçue comme un artefact mathématique (*cf.* annexe C.2), avec des coefficients énergétiques pris volontairement élevés de sorte à pénaliser les configurations correspondantes qui sont physiquement improbables.

3.1.3 Détermination des coefficients énergétiques du modèle d'amas à partir de calculs *ab initio*

Ayant donné une formulation analytique au modèle énergétique, il faut attribuer une valeur numérique aux coefficients J . Nous avons choisi de mener à bien cette étape en utilisant un ajustement sur les énergies DFT de configurations atomiques choisies. Pour chacune des configurations considérées, il est possible de déterminer les indicatrices d'amas. Ainsi, un ensemble n de configurations différentes permet donc d'écrire un système de n équations à m inconnues, avec m le nombre de coefficients énergétiques du modèle.

Au cours de ce travail, nous avons constitué une base de données contenant les énergies DFT de ces configurations.

Si on dispose d'autant d'énergies que de coefficients J , il suffit d'inverser une matrice (en supposant qu'elle soit inversible) pour obtenir une valeur numérique de J . Si on dispose de plus d'énergies de configurations que de paramètres J , on ajuste ces paramètres grâce à une minimisation aux moindres carrés.

Pour tenir compte des effets de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre, on ajuste les coefficients énergétiques J , non plus sur l'énergie de configuration *ab initio* à 0 K, mais sur l'énergie libre partielle qui intègre les degrés de liberté de vibration (et éventuellement magnétiques) calculée à partir du spectre des phonons de chaque structure (*cf.* section 3.3) de la base de données d'ajustement. Comme nous l'avons déjà mentionné, on parlera alors de coefficients énergétiques dits « effectifs » dont la valeur dépend de la température.

Pour illustrer la méthode décrite précédemment, nous l'appliquons au cas d'un alliage binaire avec des interactions de paires aux premiers voisins. En partant de l'équation (3.3) :

$$E^{\text{sc}}(N_L) = N_L J_\phi + J_1^{\text{B}} \sum_n p_n^{\text{B}} + J_2^{1,\text{BB}} \sum_{\{n,m < n\}_1} p_n^{\text{B}} p_m^{\text{B}}, \quad (3.14)$$

Le modèle contient trois coefficients énergétiques J_ϕ , J_1^{B} et $J_2^{1,\text{BB}}$ que l'on peut déterminer grâce aux trois structures¹ illustrées sur la figure 3.1. Notre base de données contient donc l'énergie de ces trois structures, que l'on supposera calculées en DFT : $E_{\text{DFT}}^{\text{A}}$, $E_{\text{DFT}}^{\text{A+1B}}$ et $E_{\text{DFT}}^{\text{A+2B}}$. Les énergies des super-cellules peuvent s'écrire à

1. Il faut *au moins* 3 énergies calculées en DFT sur lesquelles on ajuste les 3 paramètres J pour éviter d'avoir un système d'équations sous-déterminé.

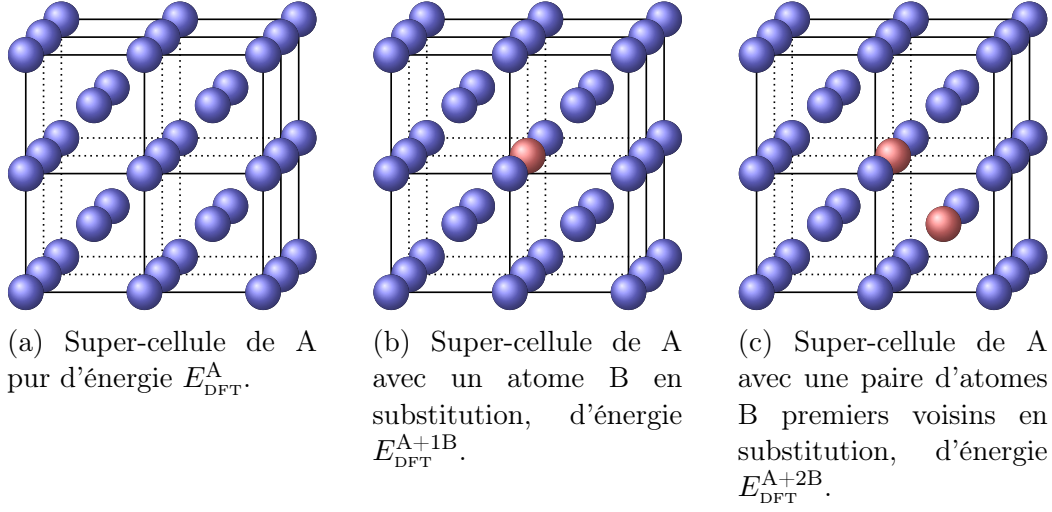


FIGURE 3.1 – Illustration des super-cellules permettant le calcul des coefficients énergétiques du modèle.

l'aide du modèle :

$$\begin{cases} E_{\text{DFT}}^A = N_L J_\phi \\ E_{\text{DFT}}^{A+1B} = N_L J_\phi + J_1^B \\ E_{\text{DFT}}^{A+2B} = N_L J_\phi + 2 \times J_1^B + J_2^{1,BB} \end{cases} \quad (3.15)$$

En sachant que les super-cellules contiennent chacune 4 mailles, d'où $N_L = 4$, la valeur numérique des coefficients énergétiques (E_{DFT}^A , E_{DFT}^{A+1B} et E_{DFT}^{A+2B}) s'obtient à l'aide de la matrice inverse obtenue par pivot de Gauss.

Lorsqu'il y a plus d'énergies *ab initio* dans la base de données que de paramètres énergétiques à déterminer on procède à une minimisation en utilisant une méthode de moindres carrés.

3.2 Théorie de la fonctionnelle densité

Nous décrivons par la suite les grandes lignes des méthodes utilisées pour calculer l'énergie des structures de la base de données. Les méthodes *ab initio* cherchent à résoudre l'Hamiltonien du système atomique étudié. En considérant un système de N noyaux de masse M_i situés à des positions R_i et n électrons de masse m_α placés à des positions r_α , l'Hamiltonien s'écrit, en supposant que $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ et $\hbar^2 = 1$:

$$H = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} - \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_\alpha - r_\beta|} + \sum_{i,a} \frac{Z_i}{|R_i - r_\alpha|}. \quad (3.16)$$

Les termes qui composent l'Hamiltonien sont, de la gauche vers la droite :

- l'énergie cinétique des noyaux ;
- l'énergie cinétique des électrons ;
- l'interaction électrostatique entre les noyaux ;
- l'interaction électrostatique entre les électrons ;
- l'interaction électrostatique électron-noyau.

Pour obtenir l'énergie (E) du système et la distribution de positions de chaque particule, il faut résoudre l'équation de SCHRÖDINGER :

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.17)$$

avec Ψ la fonction d'onde du système dont le module au carré est la densité de probabilité de présence.

Cependant, cette équation (3.17) n'a pas de solution analytique au delà des systèmes très simples (problèmes à N Corps), il faut donc la résoudre numériquement et ceci à l'aide d'un certain nombre d'approximations.

3.2.1 Principe de la DFT

3.2.1.1 Approximation de BORN-OPPENHEIMER

Étant donné que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux (leur masse est environ 2000 fois plus faible), il est possible de traiter séparément ces deux types de particules. Aussi, on peut considérer que, à l'échelle de temps de vibration du noyau, les électrons sont toujours dans leur état fondamental correspondant à la position courante du noyau. Ceci conduit à écrire la fonction d'onde Ψ du système comme le produit de deux fonctions, ce qui constitue l'approximation de BORN-OPPENHEIMER :

$$\Psi(R_i, r_\alpha) = \Psi_n(R_i) \Psi_e(R_i, r_\alpha), \quad (3.18)$$

et on définit les Hamiltoniens H_n et H_e correspondant respectivement à la partie ionique et à la partie électronique du système :

$$H_n = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}, \quad (3.19)$$

et

$$H_e = - \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} + \sum_{i,a} \frac{Z_i}{|R_i - r_{\alpha}|}. \quad (3.20)$$

Notons que dans le cadre de cette approximation, il n'est pas possible d'étudier les états transitoires de systèmes atomiques fortement hors équilibre. L'approximation de BORN-OPPENHEIMER n'est pas suffisante à elle seule pour calculer l'énergie fondamentale du système, à cause du principe d'exclusion de PAULI. Étant donné qu'il y a une forte interaction entre les électrons, leur mouvement est corrélé et la fonction d'onde électronique ne peut être simplifiée davantage de façon réaliste. Le problème à résoudre est complexe et coûteux du point de vue numérique. La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, constitue un corpus théorique permettant de pallier ce problème [73].

3.2.1.2 Théorèmes de HOHENBERG et KOHN

La théorie de la DFT s'appuie sur deux théorèmes de HOHENBERG et KOHN [11].

Théorème 1 (La densité électronique comme variable). *Le premier théorème indique que l'énergie fondamentale d'un système d'électrons plongés dans un potentiel extérieur (V_{ext}) est entièrement déterminée à une constante près par la densité électronique ($\rho(r)$).*

Autrement dit, il y a une bijection entre V_{ext} et $\rho(r)$. Ici, le terme d'interaction entre les électrons et les noyaux $\sum_{i,a} \frac{Z_i}{|R_i - r_{\alpha}|}$ de l'Hamiltonien électronique (cf. équation (3.20)) est un potentiel extérieur car on considère les positions des noyaux fixes.

La fonctionnelle énergie du système s'écrira dans ce cadre comme :

$$E[\rho] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r) d^3r + F[\rho], \quad (3.21)$$

avec $F[\rho]$ une fonctionnelle décrivant aussi bien l'énergie cinétique des électrons que leur interaction coulombienne (« classique », énergie dite de corrélation ou « quantique » énergie dite d'échange).

Théorème 2 (Le principe variationnel). *L'état fondamental dont l'énergie est déterminée par ρ_0 possède une énergie $E_0[\rho_0]$ vérifiant :*

$$E_0[\rho_0] = \int V_{ext}(r)\rho_0(r) d^3r + F[\rho_0]. \quad (3.22)$$

E_0 est une valeur extrême de la fonctionnelle $E[\rho]$, ce qui peut se traduire par :

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (3.23)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ peut être décomposée en :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.24)$$

avec :

- $T[\rho]$ un opérateur décrivant l'énergie cinétique des électrons (supposés indépendants),
- $E_H[\rho]$ un opérateur décrivant l'énergie d'interaction coulombienne des électrons,
- $E_{xc}[\rho]$ un opérateur décrivant l'énergie d'échange et de corrélation électronique (qui contient également les écarts de l'énergie cinétique réelle par rapport à celle des électrons indépendants).

3.2.1.3 Approximation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation

Pour pouvoir résoudre l'équation de SCHRÖDINGER du système, il faut déterminer la fonctionnelle énergie $F[\rho]$, donc trouver une approximation pour $E_{xc}[\rho]$. Plusieurs types de fonctionnelles ont été développés [12] :

- la *Local-Density Approximation* (LDA), pour laquelle E_{xc} ne dépend que de la densité électronique au point considéré,
- la *Local-Spin-Density Approximation* (LSDA), pour laquelle E_{xc} ne dépend que de la densité électronique locale et du spin des électrons,
- la *Generalized Gradient Approximation* (GGA), pour laquelle E_{xc} dépend de la densité électronique et de son gradient,
- et la *Spin-dependent Generalized Gradient Approximation* (SGGA), pour laquelle E_{xc} dépend de la densité électronique et de son gradient ainsi que du spin des électrons.

Il n'existe pas du point de vue théorique une formulation exacte pour la fonctionnelle E_{xc} . De plus, il n'est pas possible de mesurer *a priori* le degré de précision d'une formulation donnée. Historiquement les fonctionnelles LDA ont été développées pour les gaz électroniques homogènes, alors que les fonctionnelles GGA sont censées mieux reproduire les variations spatiales de la densité électronique caractéristiques des cristaux.

3.2.1.4 Base de décomposition des fonctions d'onde

Les fonctions d'ondes électroniques de l'équation (3.17) peuvent être décrites dans une base d'ondes planes, une base d'ondes localisées (du type orbitales atomiques par exemple) ou un mélange des deux.

3.2.1.5 Traitement des électrons

Il existe différentes façons de traiter les électrons. On trouve les méthodes de type :

Tous électrons Les méthodes « tous électrons » traitent explicitement tous les électrons.

Pseudo potentiel Les électrons de cœur (et parfois ceux de semi-cœur) sont considérés comme gelés (leurs niveaux d'énergie et leurs fonctions d'onde ne sont pas modifiés par l'établissement de la liaison chimique) et appartenant au noyau. L'interaction entre les électrons de valence et les ions a été préalablement calculée et les informations sont stockées dans un pseudo-potential.

PAW La méthode *Projector Augmented Wave method* (PAW) [74] est un mélange des deux méthodes précédentes. Elle est réputée aussi précise que la méthode « tous électrons », avec un temps de calcul aussi rapide que la méthode « pseudo-potential ».

3.2.2 VASP

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [75-78] est un logiciel de calcul de structure électronique *ab initio* qui utilise la méthodologie DFT. Nous l'utilisons de telle sorte que le terme d'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}) est approché par la méthode GGA car elle est plus précise et gère mieux le magnétisme. BESSON et al. ont comparé différentes approximations pour le ternaire Fe-Al-C. La GGA gérant le spin est l'approximation qui est conseillée pour la modélisation de Fe₃Al [55], c'est donc celle qui a été choisie pour nos travaux, d'autant plus que la LSDA prédit le fer CFC plus stable que le CC, à 0 K [79].

Le pseudo-potential utilisé ici est de type PAW [74, 80], développé par PERDEW et al. (PBE) [81, 82] et fourni avec VASP. Le choix du pseudo-potential utilisé a une

importance et on peut par exemple comparer les énergies de structures calculées avec différents pseudo-potentiels, c'est pourquoi les différences d'énergies *ab initio* entre structures sont bien plus pertinentes que les énergies absolues elles-mêmes.

La réalisation d'un calcul avec VASP nécessite de renseigner quatre fichiers dans le répertoire de travail :

POTCAR Contient les informations sur le pseudo-potentiel utilisé,

POSCAR Définit la position des atomes avant la minimisation énergétique (état initial) ainsi que la taille de la super-cellule,

KPOINTS Détermine la discrétisation du maillage de l'espace réciproque,

INCAR Caractérise les paramètres du calcul (nombre maximal d'itérations, précision de convergence souhaitée, effets magnétiques, etc.), *cf.* annexe F pour plus d'informations.

Comme pour tout calcul numérique, il est nécessaire de s'assurer que les approximations faites ne sont pas trop sévères et que les paramètres utilisés font converger les calculs vers le minimum global du paysage énergétique. Parmi d'autres paramètres, il faut déterminer le maillage de l'espace réciproque (points- k) ainsi que le nombre d'ondes planes dans la base (*énergie de coupure*) qui servira à décrire les fonctions d'onde (annexe E page 207). Lorsque l'on s'intéresse à une configuration qui contient un défaut ou un atome isolé, il faut s'assurer que la taille de la cellule de calcul est suffisante pour que les interactions entre le défaut et ses images périodiques soient négligeables.

3.3 Phonons

En calculant le spectre de phonons, on peut ajouter une contribution vibrationnelle au modèle qui permet de prendre en compte certains effets de la température.

Les phonons caractérisent les vibrations des atomes dans le cristal et sont ici calculés au point Γ de la maille réciproque qui correspond au centre de la zone de BRILLOUIN, ce qui est suffisant pour obtenir une bonne estimation de la contribution de vibration à l'énergie libre. On s'intéresse uniquement aux $(3N - 3)$ phonons optiques, avec N le nombre d'atomes et 3 les degrés de liberté du système : les 3 directions de l'espace. Les phonons acoustiques ont une fréquence propre nulle au point Γ car ils correspondent à la translation du cristal.

Étant donné que le paramètre de maille qui minimise l'énergie libre du système dépend de la température (dilatation thermique), il faudrait calculer les phonons pour différents paramètres de mailles et prendre les valeurs qui minimisent l'énergie libre de vibration. On se placerait ainsi dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. Dans ce travail, nous avons opté pour travailler à volume constant par souci de simplicité et d'accès aux ressources numériques.

Avec VASP, il est possible de calculer les fréquences propres de vibration de la configuration atomique considérée en utilisant deux approches différentes. À l'aide du paramètre `IBRION`, on peut choisir d'effectuer un calcul utilisant les différences finies pour obtenir les constantes de force et ensuite calculer la matrice dynamique ou on peut appliquer une méthode perturbative [83] que nous n'avons pas utilisée pour nos travaux.

En utilisant le paramètre « `IBRION = 6` » les atomes sont déplacés un à un d'un petit incrément (Δx) ce qui permet de calculer la matrice hessienne correspondant à la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux positions atomiques. Plusieurs paramètres interviennent, tels que :

- `POTIM` qui correspond à la distance de déplacement, en angström. Nous l'avons fixé à sa valeur par défaut : $\Delta x = 0,015 \text{ \AA}$;
- `NFREE` précise le nombre de déplacements par dimension spatiale. En lui attribuant une valeur de 2, VASP calcule les forces grâce à deux déplacements $\pm \Delta x$, tandis que si l'on prend 4, le nombre de déplacements est doublé : $\pm \Delta x$, $\pm 2 \times \Delta x$.

En utilisant le paramètre « `IBRION = 8` », le code utilise une méthode perturbative qui n'est pas détaillée ici [83].

L'équation (3.25) utilisée pour déterminer l'énergie libre de vibration à partir des fréquences propres est donnée par MADELUNG et TAYLOR [84] :

$$F_0 = k_B T \sum_{qj} \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar \omega_j(q)}{2k_B T} \right] \quad (3.25)$$

Ici, on se place dans le cadre de l'approximation harmonique étant donné que le volume de la super-cellule utilisée pour le calcul des fréquences propres $\omega_j(q)$ est celui qui minimise l'énergie à 0 K. Notre spectre de phonons ne dépend donc pas du volume de la super-cellule et cette approche ne permet pas de rendre compte de la dilatation thermique. La correction que nous apportons aux calculs effectués à 0 K permet d'obtenir des diagrammes de phases à volume constant plutôt qu'à contrainte nulle.

Du point de vue méthodologique, on corrigera les énergies des configurations atomiques obtenues à 0 K en ajoutant l'énergie libre quasi-harmonique (F_0) calculée à la température considérée, ce qui permet de construire un Hamiltonien qui dépend de la température.

3.4 Thermodynamique

Les modèles énergétiques permettent de calculer l'énergie de tout micro-état du système, ce qui, à partir de la réalisation de moyennes appropriées, conduit à ob-

tenir des informations thermodynamiques sur le système étudié. Pour cela, il faut en principe calculer la fonction de partition du système pour obtenir les grandeurs thermodynamiques associées au modèle énergétique utilisé. Le calcul exact de la fonction de partition est en principe réalisable par des méthodes d'« intégration thermodynamique » qui reposent sur l'utilisation massive de calculs Monte-Carlo. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode Monte-Carlo pour établir le diagramme de phases d'équilibre de notre Hamiltonien mais nous n'avons pas cherché à calculer numériquement les potentiels thermodynamiques. Les calculs Monte Carlo étant consommateurs de ressources de calcul, nous avons également utilisé des méthodes approchées (champ moyen de point et CVM du tétraèdre) pour obtenir des évaluations rapides des diagrammes d'équilibre.

L'entropie du système est traitée de manière exacte en Monte-Carlo, et approchée en champ moyen et CVM.

3.4.1 Champ moyen

Dans l'approximation du champ moyen [85], on isole par la pensée une partie du système que l'on suppose interagir avec un système moyen dans lequel les variables microscopiques ne fluctuent pas mais sont remplacées par des valeurs moyennes. On calcule ensuite les valeurs moyennes des variables microscopiques du système considéré et une boucle autocohérente permet de les faire coïncider avec celles du système moyen.

Quand la partie du système qui fluctue n'est constituée que d'un site, on parle de champ moyen de point (approximation de BRAGG-WILLIAMS). Quand il s'agit d'un amas contenant plusieurs sites atomiques, on est dans le cadre de la méthode variationnelle d'amas, aussi appelée méthode de KIKUCHI [86, 87].

D'une manière rigoureuse, on peut dire que la matrice densité ρ qui détermine la probabilité d'un micro état s'écrit :

$$\rho(c) = \frac{\exp(-\beta E_c)}{Z} \quad (3.26)$$

avec $Z = \text{Tr} \exp(-\beta E) \hat{=} \sum_c \exp(-\beta E_c)$, où la trace correspond à la somme sur toutes les configurations c .

L'énergie libre exacte F à l'équilibre est donnée par :

$$F = -k_B T \ln Z = \text{Tr} \rho E + k_B T \text{Tr} \rho \ln \rho = U - TS \quad (3.27)$$

Il est facile de montrer que pour toute fonction densité ρ qui représente une densité de probabilité (fonction positive de trace unité) la densité à l'équilibre canonique (3.26) est celle qui minimise la fonction F définie précédemment (3.27). On définit

donc la fonctionnelle $\hat{F}(\rho)$ pour toute matrice densité ρ éligible, et on aura $\hat{F}(\rho) = F$ si et seulement si le ρ considéré est celui de l'état d'équilibre.

$$\begin{aligned}
-\beta\hat{F}(\rho) &= -\beta\text{Tr}\rho E - \text{Tr}\rho \ln \rho && \forall \rho \\
&= \text{Tr}(\rho(-\beta E - \ln \rho)) \\
&= \text{Tr}\left(\rho \ln\left(\frac{1}{\rho} \exp(-\beta E)\right)\right) \\
&= \left\langle \ln\left(\frac{1}{\rho} \exp(-\beta E)\right) \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.28}$$

avec la valeur moyenne $\langle A \rangle = \text{Tr}\rho A$. Or $\langle \ln A \rangle \leq \ln \langle A \rangle$, d'où :

$$-\beta\hat{F}(\rho) \leq \ln \left\langle \frac{1}{\rho} \exp(-\beta E) \right\rangle = \ln \text{Tr} \exp(-\beta E) \quad \forall \rho \tag{3.29}$$

Finalement,

$$\hat{F}(\rho) \geq -k_{\text{B}}T \ln \text{Tr} \exp(-\beta E) = -k_{\text{B}}T \ln Z = F \tag{3.30}$$

Nous avons maintenant une fonctionnelle $\hat{F}(\rho)$ qui est supérieure à F , pour toutes les valeurs possibles de ρ . Il suffit de trouver le ρ qui minimise la fonctionnelle $\hat{F}(\rho)$ pour obtenir la valeur de l'énergie libre F . Ce principe variationnel permet d'approcher la fonction F en se restreignant à des familles de fonctions ρ qui dépendent de paramètres et en minimisant la fonction \hat{F} ainsi obtenue par rapport à ces paramètres.

3.4.1.1 Champ moyen de point

La méthode du champ moyen de point repose sur une approximation forte : il n'y a pas de corrélation entre les sites, autrement dit la probabilité d'occupation d'un site donné est indépendante de l'occupation réelle des sites qui l'entourent, elle dépend en revanche de la valeur moyenne d'occupation de ces sites.

D'un point de vue mathématique, on peut donc écrire :

$$\langle p_n p_m \rangle = \langle p_n \rangle \langle p_m \rangle \tag{3.31}$$

À partir de l'équation (3.2), la contribution énergétique du système impliquant ce site n peut s'écrire :

$$E(p_n) = \sum_q \sum_{i,j} J_2^{q,ij} \sum_{\{m < n\}_q} p_n^i p_m^j - \sum_i \mu^i p_n^i, \tag{3.32}$$

où l'on a remplacé J_1^i par $-\mu^i$, pour se rapprocher de la notation de DUCAS-TELLE [88]. Si le site n est occupé par l'espèce chimique i , alors la contribution à l'énergie de configuration est donnée par :

$$E(p_n^i) = \left(\sum_q \sum_j J_2^{q,ij} \sum_{\{m<n\}_q} p_m^j - \mu^i \right) p_n^i \quad (3.33)$$

L'approximation de champ moyen revient à écrire :

$$E_{CMP}(p_n^i) = - \sum_i \mu_n^{\text{eff},i} p_n^i, \text{ avec } \mu_n^{\text{eff},i} = \mu^i - \sum_q \sum_j J_2^{q,ij} \sum_{\{m<n\}_q} \langle p_m^j \rangle, \quad (3.34)$$

où $\langle p_m^j \rangle$ est une moyenne sur tous les sites, que l'on peut donc noter c_m^j , la concentration du site j .

À l'aide de l'équation (3.26), on peut donc écrire la concentration en espèce chimique i sur le site n :

$$c_n^i = \frac{\exp(\beta \mu_n^{\text{eff},i})}{\sum_j \exp(\beta \mu_n^{\text{eff},j})}, \text{ avec } \mu_n^{\text{eff},i} = \mu^i - \sum_q \sum_j J_2^{q,ij} \sum_{\{m<n\}_q} c_m^j \quad (3.35)$$

On obtient un système de x équations non linéaires couplées pour les x sites différents. On résout ensuite ce système par itérations.

Les équations de champ moyen précédentes ont été obtenues de façon un peu intuitive. Afin de rendre leur écriture plus systématique on peut repartir de la fonctionnelle $\hat{F}(\rho)$ qu'il faudra minimiser pour obtenir l'énergie libre F .

L'approximation du champ moyen de point suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les sites. Autrement dit, $\rho_{CMP} = \prod_n \rho_n$ ce qui constitue une approximation forte.

L'énergie libre donnée par le champ moyen de point (\hat{F}_{CMP}) est alors donnée par :

$$\hat{F}_{CMP}(\{c_n^i\}) = \sum_q \sum_{i,j} J_2^{q,ij} \sum_{\{m<n\}_q} c_n^i c_m^j - \sum_{i,n} \mu^i c_n^i + k_B T \sum_{i,n} c_n^i \ln c_n^i \quad (3.36)$$

La minimisation de la fonctionnelle précédente (en tenant compte, à l'aide de multiplicateurs de LAGRANGE, des contraintes sur les variables d'occupation) permet d'obtenir les équations de champ moyen (3.35) qui, reportées dans (3.36),

donnent l'énergie libre :

$$F_{CMP} = -k_B T \sum_n \ln \sum_i \exp(\beta \mu_n^{\text{eff},i}) - \sum_q \sum_{i,j} J_2^{q,ij} \sum_{\{m < n\}_q} c_n^i c_m^j \quad (3.37)$$

Dans ce travail, les équations (3.35) ont été utilisées pour obtenir des coupes isothermes des diagrammes de phases pour les systèmes ternaires substitutionnels. R. BESSON a réalisé un développement (décrit en annexe D page 203) qui permet de représenter des coupes isothermes pour les systèmes quaternaires (à teneur de carbone constante).

3.4.1.2 Champ moyen d'amas (CVM)

En CVM [89], l'amas considéré peut contenir plusieurs sites. Typiquement, on prendra un tétraèdre irrégulier pour le réseau CC et un tétraèdre régulier pour le réseau CFC, illustrés section 3.4.3.1, avec $w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ la probabilité pour que les sites α , β , γ et δ soient respectivement occupés par les espèces i , j , k et l .

L'énergie libre du système est donnée par l'équation (3.27), formulation utilisée également pour le champ moyen de point. Le premier terme qui correspond à l'énergie de configuration U dépend du modèle et est donné directement par l'Hamiltonien pour une forme de ρ donnée. Cependant, le calcul de la partie entropique, $\text{Tr} \rho \ln \rho$, ne se simplifie pas aussi facilement que précédemment. L'idée de la CVM est de ne pas faire une approximation aussi forte que l'équation (3.31) qui traduisait l'absence de corrélations entre les sites dans l'approximation du champ moyen.

Pour le calcul de l'entropie du système, on fait une somme sur l'entropie de chaque sous-amas pondérée par des coefficients dépendant de la géométrie du réseau :

$$S/k_B = - \sum_{I=1}^M m_I a_I \text{Tr}(\rho_I \ln \rho_I) \quad (3.38)$$

avec I l'indice courant du sous-amas, $I = 1$ correspond au point et $I = M$ au tétraèdre, m_I désigne le nombre d'amas I par site et a_I dépend du recouvrement des amas. ρ_I est la distribution de probabilités de l'amas I . Les sous amas utilisés ici sont le point (x), les paires premiers (y) et seconds voisins (z) et le triangle (t), avec les probabilités respectives :

$$\begin{aligned} - x_i^\alpha &= \sum_{jkl} w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \\ - y_{ik}^{\alpha\gamma} &= \sum_{jl} w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \\ - z_{ij}^{\alpha\beta} &= \sum_{kl} w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \end{aligned}$$

$$— t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \sum_l w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$$

Sur réseau CC, l'entropie par atome vaut :

$$\begin{aligned} S/k_B = & -6 \sum_{ijkl} w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} + 3 \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ijk} t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \ln t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} - \frac{3}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} z_{ij}^{\alpha\beta} \ln z_{ij}^{\alpha\beta} \\ & - \sum_{\alpha\gamma} \sum_{ik} y_{ik}^{\alpha\gamma} \ln y_{ik}^{\alpha\gamma} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (3.39)$$

L'état d'équilibre du système est donné par la minimisation du grand potentiel Ω , donné par :

$$\Omega = E - TS - \sum_i x_i \mu_i = E - TS - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i + \mu_j + \mu_k + \mu_l) w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (3.40)$$

avec x_i la composition de l'élément i , μ_i le potentiel chimique de l'espèce i . La relation de normalisation ($\sum_{ijkl} w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 1$), les multiplicateurs de LAGRANGE et la méthode d'itération naturelle permettent de calculer les probabilités moyennes du tétraèdre minimisant le grand potentiel, et donc de calculer les probabilités d'équilibre ρ_I qui nous intéressent.

3.4.1.3 Aspects pratiques

Hormis le modèle énergétique choisi, les paramètres qui permettent de contrôler le calcul en champ moyen sont :

1. le nombre de sous-réseaux ;
2. le critère d'arrêt du calcul ;
3. le potentiel chimique de chaque espèce.

Dans le but d'obtenir des diagrammes de phases complets et précis, il est indispensable de prendre un nombre de sous-réseaux au moins égal à ceux qui définissent les paramètres d'ordre à longue portée (illustrés à la section 3.4.3.1 pour les sites substitutionnels et aux chapitres 6 et 7 pour les sites interstitiels, respectivement sur réseau CC et CFC). Autrement dit, pour les calculs sur réseau CC, le choix s'est porté sur les quatre sous-réseaux substitutionnels α , β , γ et δ et les sous-réseaux interstitiels I_1 , I_2 , I_3 , I_4 , I_5 et I_6 en présence de carbone. Les calculs sur réseau CFC quant à eux ont nécessité quatre sous-réseaux substitutionnels et quatre interstitiels.

Comme pour tout calcul de minimisation par itérations, il faut choisir un critère d'arrêt du calcul qui peut prendre deux formes :

- soit un nombre maximal d'itérations ;

- soit une valeur maximale de l'erreur qui correspond à la différence entre deux solutions consécutives.

Les deux possibilités ont été combinées. Le calcul s'arrête lorsque l'erreur est inférieure à 10^{-6} , c'est à dire quand la somme des différences sur chaque sous-réseaux est inférieure à cette valeur, ou quand la convergence n'a pas été atteinte en 1000 itérations. Dans ce dernier cas, le calcul est considéré comme non convergé et il est relancé après avoir modifié les conditions initiales.

Enfin, le potentiel chimique détermine la composition de l'état d'équilibre. Pour pouvoir tracer le diagramme de phases, il faut donc procéder à un balayage en potentiel chimique, détaillé à la section 3.4.3.3 page 56.

3.4.2 Monte-Carlo

3.4.2.1 Théorie

Le modèle énergétique décrit précédemment (*cf.* section 3.1.2 page 31) permet de calculer l'énergie d'une super-cellule beaucoup plus rapidement qu'en utilisant des calculs DFT. On l'utilisera comme Hamiltonien dans un programme Monte-Carlo (MC).

La méthode de Monte-Carlo, inventée en 1947 par METROPOLIS [90], fait intervenir une notion de hasard, d'où son nom venant de la ville de Monte-Carlo, à l'époque mondialement connue pour ses casinos. D'un point de vue pratique, elle consiste à initialiser le système dans une configuration donnée et à le faire évoluer aléatoirement. Pour chaque itération du calcul, la nouvelle configuration remplace l'ancienne avec une probabilité dépendant à la fois d'un nombre tiré au hasard (n_{alea} , compris entre 0 et 1) et de la différence d'énergie entre ces deux configurations (ΔE). Si ΔE est négatif ou nul, l'énergie de la configuration proposée n'augmente pas l'énergie du système, alors on accepte la nouvelle configuration qui est au moins aussi stable que l'ancienne. Si ΔE est positif et que $n_{\text{alea}} < \exp \frac{-\Delta E}{k_B T}$, alors la nouvelle configuration est acceptée. Sinon, elle est refusée, et une nouvelle configuration est proposée.

En procédant ainsi, l'exploration du paysage énergétique parcourt l'ensemble des configurations avec une fréquence qui est proportionnelle à leur densité de probabilité. En termes mathématiques, on dira que l'on parcourt une chaîne de MARKOV, étant donné que l'état i ne dépend pas de tout l'historique du système mais uniquement de l'état précédent ($i-1$). On montre que les configurations ainsi générées sont présentes avec une fréquence proportionnelle à leur poids statistique. Lorsque l'on recherche un état fondamental, on fait tendre la température vers 0.

En travaillant dans l'ensemble canonique², les changements de configuration

2. L'ensemble canonique est un ensemble statistique pour lequel on impose le volume, la température et le nombre d'atomes de chaque espèce.

proposés sont l'échange de deux atomes : $(A_i, B_j) \Leftrightarrow (B_i, A_j)$, l'atome de type A initialement sur le site i permute avec l'atome de type B initialement sur le site j . Le nombre d'atomes de chaque espèce est fixé, on travaille à composition chimique constante. Dans cet ensemble thermodynamique, pour une composition chimique donnée, faire varier la température du système et regarder l'évolution de la micro-structure permet de déterminer les températures de transition de phases. On a également des informations sur l'ordre à courte portée.

L'ensemble grand canonique³ permet quant à lui la transmutation, c'est à dire que pour un site i donné, il est possible de changer l'espèce chimique de l'atome qui l'occupe sans modifier les autres sites : $(A_i) \Leftrightarrow (B_i)$. Dans cet ensemble, la composition chimique de l'alliage est guidée par les potentiels chimiques de chaque espèce. Un balayage en potentiel chimique à température constante permet de produire un diagramme de phases.

3.4.2.2 Aspects pratiques

La méthode de Monte-Carlo n'a été utilisée que pour les modèles sur réseau CC. Les calculs, aussi bien dans l'ensemble canonique que grand canonique, ont été réalisés en utilisant des super-cellules $12 \times 12 \times 12$ en l'absence de sites interstitiels et $6 \times 6 \times 6$ pour les systèmes contenant du carbone. Elles sont donc constituées de 3456 et 1728 sites, respectivement.

Pour éviter que le système soit piégé dans une configuration correspondant à un minimum local d'énergie, il faut partir d'un état désordonné. Pour ce faire, la température initiale du système est de 5000 K, qui n'a pas de sens physique. À très haute température, toutes les permutations dans l'ensemble canonique et transmutations dans l'ensemble grand canonique sont acceptées, on suppose que le système atteint rapidement la solution solide. Pendant les 3×10^6 premières itérations, la température du système décroît linéairement (et lentement, pour éviter l'apparition de parois d'antiphase) jusqu'à atteindre la température cible du calcul. Cette étape permet au système de s'ordonner dans l'état thermodynamiquement le plus stable à partir d'une solution solide. Pour s'assurer de l'équilibre du système, il évolue pendant 3×10^6 nouvelles itérations. Enfin, les grandeurs thermodynamiques (notamment les occupations sur chacun des sous réseaux) sont moyennées sur un calcul de 12×10^6 itérations. Le nombre d'itérations nécessaires à chaque étape du calcul a été déterminé suite à plusieurs tests de convergence de l'énergie en s'assurant que le système atteigne un état d'équilibre.

3. L'ensemble grand canonique est un ensemble statistique pour lequel on impose le volume, la température et le potentiel chimique de chaque espèce.

3.4.3 Identification des phases et calcul des diagrammes

3.4.3.1 Décomposition du réseau et paramètres d'ordre

3.4.3.1.1 Réseau CC Afin de définir des paramètres physiques qui caractérisent les phases susceptibles d'être présentes, le réseau CC est décomposé en 4 sous-réseaux (α , β , γ et δ), comme illustré sur la figure 3.2.

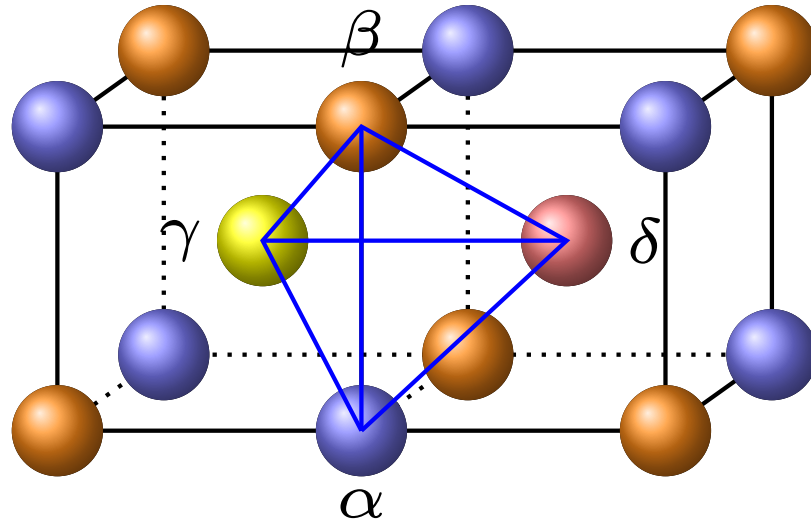


FIGURE 3.2 – Sous-réseaux de la maille CC.

L'occupation de chacun de ces sous-réseaux définit un paramètre d'ordre à longue portée et permet de déterminer la phase en présence. Tous les composés cités dans cette section sont illustrés dans l'annexe A. Pour un système binaire, on a $p_\alpha = p_\alpha^A = 1 - p_\alpha^B$ et les résultats sont donnés dans le tableau 3.1.

Composé	Paramètres d'ordre
$A2$	$p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = p_\delta$
$B2$	$p_\alpha = p_\beta \neq p_\gamma = p_\delta$
$B32$	$p_\alpha = p_\gamma \neq p_\beta = p_\delta$
$D0_3$	$p_\alpha \neq p_\beta \neq p_\gamma = p_\delta$

TABLEAU 3.1 – Paramètres d'ordre à longue distance pour différents composés binaires ordonnés sur réseau CC.

Dans un alliage ternaire, contenant 3 espèces chimiques, les composés du tableau 3.1 seront observés si une des 3 espèces chimiques est en solution solide sur

l'ensemble des sous-réseaux. Il s'agira de composés binaires obtenus dans un système ternaire. Les composés $L2_1$ et XA sont dits ternaires car 3 espèces chimiques sont nécessaires à leur formation. Les valeurs des paramètres d'ordre à longue distance pour les observer sont contenues dans le tableau 3.2.

Composé	Paramètres d'ordre
$L2_1$	$p_\alpha^A = p_\beta^A \neq p_\gamma^A \neq p_\delta^A$ $p_\alpha^B = p_\beta^B \neq p_\gamma^B \neq p_\delta^B$
XA	$p_\alpha^A = p_\gamma^A \neq p_\beta^A \neq p_\delta^A$ $p_\alpha^B = p_\gamma^B \neq p_\beta^B \neq p_\delta^B$

TABLEAU 3.2 – Paramètres d'ordre à longue distance pour les composés ternaires ordonnés sur réseau CC.

3.4.3.1.2 Réseau CFC La décomposition du réseau CFC est représentée sur la figure 3.3. Les composés associés sont déterminés à l'aide du tableau 3.3.

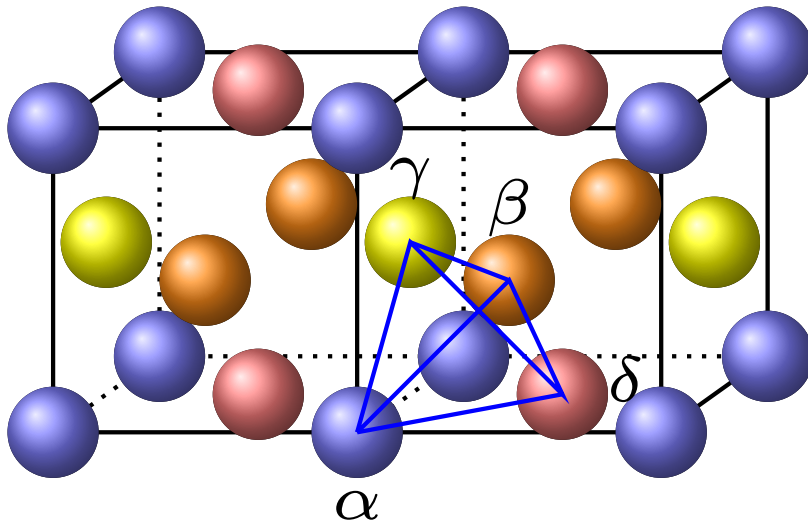


FIGURE 3.3 – Sous-réseaux de la maille CFC.

3.4.3.2 Analyse d'une configuration

Que l'on cherche l'état d'équilibre du système avec la méthode de champ moyen, CVM ou Monte-Carlo, l'analyse des paramètres d'ordre à longue distance, *Long-Range Order Parameter* (LROP), nous permet de déterminer la phase d'équilibre

Composé	Paramètres d'ordre
A1	$p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = p_\delta$
L1 ₀	$p_\alpha = p_\delta \neq p_\gamma = p_\beta$
L1 ₂	$p_\alpha \neq p_\beta = p_\gamma = p_\delta$

TABLEAU 3.3 – Paramètres d'ordre à longue distance pour différents composés binaires ordonnés sur réseau CFC.

pour des paramètres de contrôle donnés (température, composition ou potentiel chimique par exemple).

En supposant que l'on analyse une phase homogène (ce qui est généralement le cas) à l'aide des tableaux 3.1 à 3.3, l'identification des phases est évidente. On peut également définir des paramètres d'ordre à partir des compositions sur chacun des quatre sous-réseaux pour avoir directement une information sur l'ordre du système [63]. Par exemple, on définit pour chaque espèce chimique des paramètres S :

$$S_{B2} = \|(p_\alpha + p_\beta) - (p_\gamma + p_\delta)\| \quad (3.41a)$$

$$S_{D0_3} = \max \{\|p_\alpha - p_\beta\|, \|p_\gamma - p_\delta\|\} \quad (3.41b)$$

$$S_{B32} = \max \{\|(p_\alpha - p_\beta) + (p_\gamma - p_\delta) - \max [(p_\alpha - p_\beta), (p_\gamma - p_\delta)]\|, \|(p_\alpha - p_\beta) - (p_\gamma - p_\delta) - \max [(p_\alpha - p_\beta), -1 \times (p_\gamma - p_\delta)]\|\} \quad (3.41c)$$

À la composition FeAl, S_{B2} vaut 0 pour la solution solide et 2 pour le composé FeAl-B2 stœchiométrique. Dans le ternaire, le composé Fe₂AlMn-L2₁ sera détecté si S_{B2}^{Fe} , $S_{D0_3}^{Al}$ et $S_{D0_3}^{Mn}$ sont non nuls. Une liste des composés ordonnés et des paramètres S non nuls associés est donnée dans le tableau 3.4. Dans la suite de ce travail, une même valeur sera attribuée pour tous ces paramètres S .

Il y a cependant un paramètre subjectif qui intervient lors de l'étape d'identification des phases. En effet, l'égalité entre les occupations de deux sous-réseaux a un sens mathématique précis mais numériquement il est nécessaire de la définir à un arrondi près. Autrement dit, il faut se demander si, par exemple, une différence d'occupation de 1% est significative ou non. On remarquera par la suite (*cf.* figure 3.4) qu'il est visuellement facile de déterminer les limites de phases, mais il est plus difficile de déterminer une valeur seuil pour considérer qu'il y a une égalité entre la composition de deux sous-réseaux dans le but d'automatiser le traitement des données. On remarque également sur cette figure qu'au début du domaine B2 les occupations des sous-réseaux α et β par l'aluminium ne sont pas strictement égales mais la perception globale du graphique nous permet aisément de repérer la transition de phase.

Composé	Paramètre S non nul
FeAl- $B2$	S_{B2}^{Fe}, S_{B2}^{Al}
AlMn- $B2$	S_{B2}^{Al}, S_{B2}^{Mn}
FeMn- $B2$	S_{B2}^{Fe}, S_{B2}^{Mn}
FeAl- $B32$	$S_{B32}^{Fe}, S_{B32}^{Al}$
AlMn- $B32$	$S_{B32}^{Al}, S_{B32}^{Mn}$
FeMn- $B32$	$S_{B32}^{Fe}, S_{B32}^{Mn}$
Fe ₃ Al- $D0_3$ ou Al ₃ Fe- $D0_3$	$S_{D0_3}^{Fe}, S_{D0_3}^{Al}$
Al ₃ Mn- $D0_3$ ou Mn ₃ Al- $D0_3$	$S_{D0_3}^{Al}, S_{D0_3}^{Mn}$
Fe ₃ Mn- $D0_3$ ou Mn ₃ Fe- $D0_3$	$S_{D0_3}^{Fe}, S_{D0_3}^{Mn}$
Fe ₂ AlMn- $L2_1$	$S_{B2}^{Fe}, S_{D0_3}^{Al}, S_{D0_3}^{Mn}$
Al ₂ FeMn- $L2_1$	$S_{B2}^{Al}, S_{D0_3}^{Fe}, S_{D0_3}^{Mn}$
Mn ₂ FeAl- $L2_1$	$S_{B2}^{Mn}, S_{D0_3}^{Fe}, S_{D0_3}^{Al}$
Fe ₂ AlMn- XA	$S_{B32}^{Fe}, S_{D0_3}^{Al}, S_{D0_3}^{Mn}$
Al ₂ FeMn- XA	$S_{B32}^{Al}, S_{D0_3}^{Fe}, S_{D0_3}^{Mn}$
Mn ₂ FeAl- XA	$S_{B32}^{Mn}, S_{D0_3}^{Fe}, S_{D0_3}^{Al}$
A2	–

TABLEAU 3.4 – Paramètres S non nuls permettant l'identification des composés ordonnés.

En pratique, l'influence du seuil choisi pour déterminer l'égalité d'occupation des deux sous-réseaux est surtout visible dans le système ternaire, lorsque l'on s'intéresse aux limites entre les phases $D0_3$ et $L2_1$. Plus le seuil d'égalité choisi est large et plus $D0_3$ recouvre $L2_1$.

3.4.3.3 Balayage en potentiel chimique

Un balayage en potentiel chimique à température constante permet de déterminer les domaines biphasés lorsqu'il y a un saut en composition entre deux phases.

Prenons l'exemple du modèle BCC-FeAl-SS2c1 (*cf.* section 3.5) en MC, à 400 K (figure 3.4). Lorsque le potentiel chimique d'alliage $\delta\mu^{\text{Al}} = \mu^{\text{Al}} - \mu^{\text{Fe}}$ augmente, le système passe de la solution solide A2 au composé ordonné $D0_3$ puis B2. Si nous avions continué le balayage en potentiel chimique, nous aurions retrouvé $D0_3$ puis la solution solide d'aluminium. Cependant, étant donné que dans ces travaux on se focalise sur la partie riche en fer du système, il ne nous a pas semblé pertinent de continuer le balayage en potentiel chimique d'alliage à l'aide de la méthode Monte-Carlo à cause de son coût en temps de calcul.

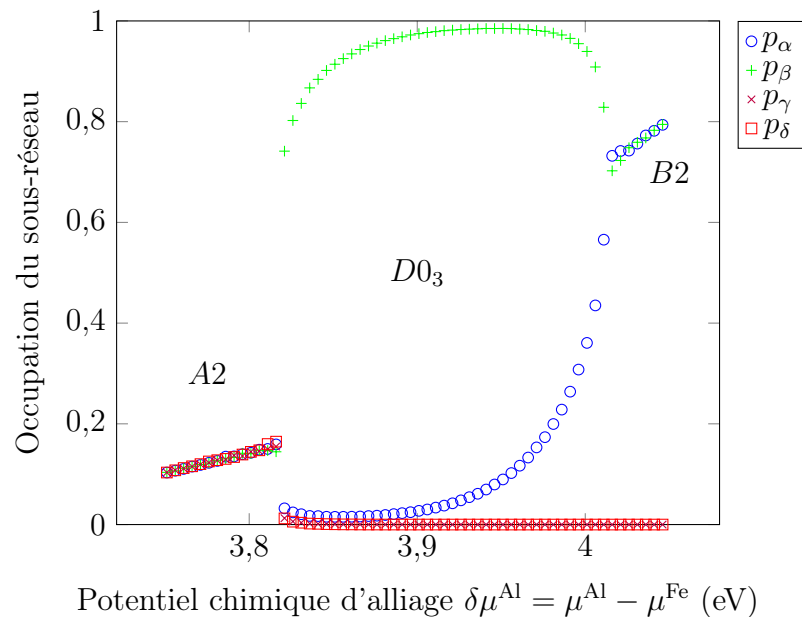


FIGURE 3.4 – Occupation des sous-réseaux en fonction du potentiel chimique d'alliage pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1 à 400 K.

Une fois les composés identifiés, on trace la composition de l'alliage en fonction de son potentiel chimique (*cf.* points rouges sur la figure 3.5) pour déterminer la présence de domaines biphasés. Ici, on remarque la présence d'un domaine biphasé

entre $A2$ et $D0_3$. Les compositions limites entre les phases permettent de tracer le diagramme.

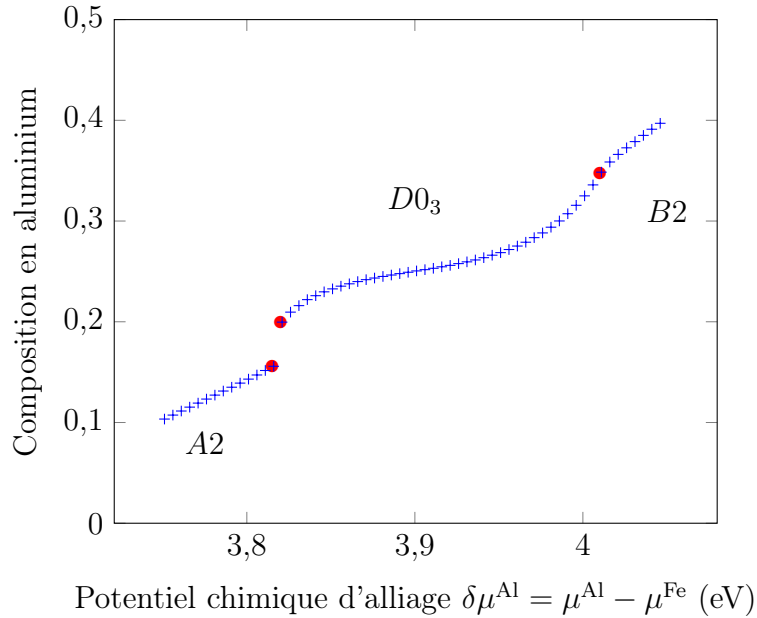


FIGURE 3.5 – Composition en aluminium en fonction du potentiel chimique d’alliage pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1 à 400 K.

3.4.3.4 Exemple du BCC-FeAl-SS2c1 en champ moyen

En champ moyen, il est aisé de faire un double balayage en potentiel chimique et en température pour un modèle binaire et d’analyser chacun des calculs (*cf.* figure 3.6).

Une première approche pour tracer le diagramme de phases est de remplacer l’axe des abscisses par la composition en aluminium (figure 3.7). Contrairement à ce qui avait été observé en Monte-Carlo pour ce même modèle (*cf.* figure 3.5), le champ moyen ne prédit pas de domaine biphasé $A2 + D0_3$. Bien que cette méthode ne soit pas la plus précise, nous avons tout de même décidé de nous appuyer sur le champ moyen pour illustrer la méthodologie car il est relativement rapide d’obtenir un maillage complet en potentiel chimique d’alliage et en température en un temps raisonnable.

Enfin, pour donner une allure plus conventionnelle au diagramme de phases, on remplace le code couleur par les limites de phases (figure 3.8).

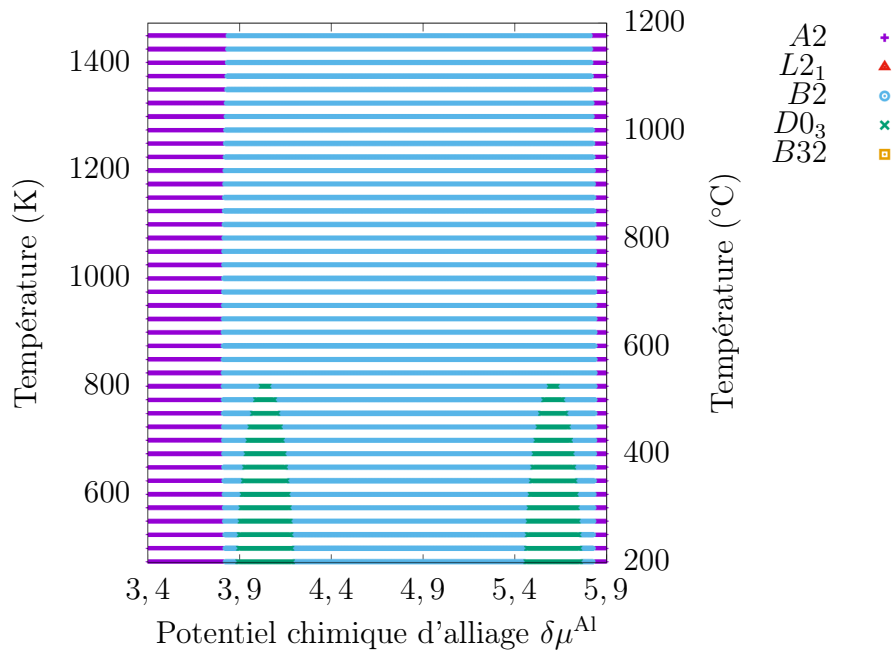


FIGURE 3.6 – Phase (code couleur) en fonction du potentiel chimique d'alliage et de la température.

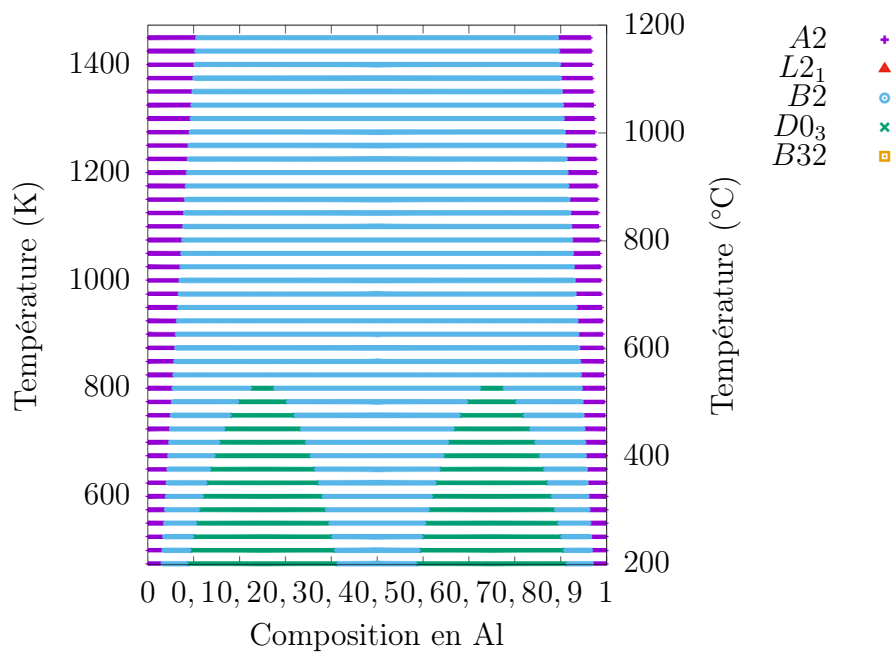


FIGURE 3.7 – Phase (code couleur) en fonction de la composition chimique et de la température.

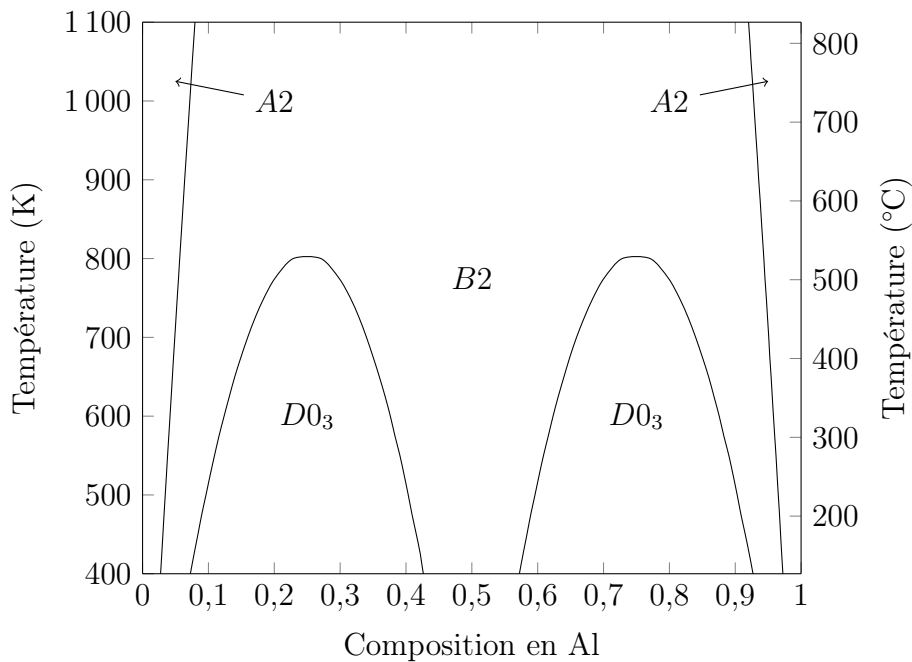


FIGURE 3.8 – Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS2c1 obtenu en champ moyen.

3.5 Terminologie des Modèles

Les modèles énergétiques d'amas développés sont nommés en fonction de leurs caractéristiques. Tout d'abord, le préfixe anglicisé de CC (BCC) ou de CFC (FCC) désigne le réseau sur lequel ils s'appuient, ensuite sont mentionnées les espèces chimiques prises en compte, puis la portée des interactions pour les différents types de paires, la présence ou non des structures complémentaires dans la base de données *ab initio* (cf. tableau 3.5) et enfin une information sur la température.

		Composés
	c0	—
CC	c1	$D0_3$ -B2-B32
	c2	$D0_3$ -B2-B32- $L2_1$ -XA-Mn _{pur}
CFC	c1	$L1_2$ - $L1_0$ - κ

TABLEAU 3.5 – Détail sur le contenu des modèles avec structures complémentaires.

Pour illustrer cette notation, nous proposons de détailler les modèles suivants :
 BCC-FeAl-SS2c0 est un modèle binaire pour le fer et l'aluminium sur réseau CC avec des paires entre sites substitutionnels jusqu'aux seconds voisins sans

structures complémentaires ni effets de la température.

BCC-FeAlMn-SS3c1-T600 est un modèle ternaire pour le fer, l'aluminium et le manganèse sur réseau CC avec des paires entre sites substitutionnels jusqu'aux troisièmes voisins, les structures complémentaires « c1 » et la contribution de vibration des phonons à l'énergie libre prise à 600 K. Les coefficients énergétiques ont été ajustés en prenant les énergies à 0 K corrigées de la contribution harmonique à 600 K dans le but d'améliorer sa précision à cette température.

BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2-T est un modèle quaternaire pour le fer, l'aluminium, le manganèse et le carbone sur réseau CC avec des paires entre sites substitutionnels, interstitiels et mixtes jusqu'aux seconds voisins, les structures complémentaires « c2 » et la contribution de vibration des phonons à l'énergie libre est prise à la température courante T . Les valeurs numériques des coefficients de ce modèle dépendent donc de la température à laquelle il est exploité.

FCC-FeAl-SS2c0 est un modèle binaire pour le fer et l'aluminium sur réseau CFC avec des paires entre sites substitutionnels jusqu'aux seconds voisins sans structures complémentaires ni effets de la température.

Sommaire du présent chapitre

4.1 Validité des calculs DFT	62
4.1.1 Pour le fer pur	62
4.1.2 En présence d'aluminium	64
4.1.2.1 Un seul atome d'aluminium	65
4.1.2.2 Une paire d'atomes d'aluminium	66
4.1.3 Corrections élastiques des énergies DFT	67
4.2 Influence de la taille de la base de données	68
4.2.1 Sur les coefficients	68
4.2.2 Sur les états fondamentaux	70
4.2.3 Sur le diagramme de phases obtenu en champ moyen	70
4.3 Influence du traitement thermodynamique	72
4.4 Influence de la portée d'interaction	74
4.4.1 Sur les coefficients	74
4.4.2 Sur les diagrammes de phases	75
4.5 Effet des phonons	77
4.5.1 Sur les énergies libres	77
4.5.2 Sur les modèles énergétiques	78
4.5.3 Sur les diagrammes de phases	81
4.6 Prise en compte du magnétisme	84

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la modélisation du système binaire Fe-Al sur réseau CC (Cubique Centré). Ce système, déjà beaucoup discuté dans la littérature, nous permet d'aborder notre étude avec des éléments de comparaison

qui nous conforteront dans nos choix. À partir d'un modèle binaire satisfaisant, il nous sera possible de l'enrichir chimiquement jusqu'à atteindre notre objectif. Il nous faut donc tout d'abord nous assurer de la validité des modèles binaires proposés.

4.1 Validité des calculs DFT

4.1.1 Pour le fer pur

Nous savons que le fer CC est FM avec un paramètre de maille proche de 2,86 Å et un moment magnétique de $2,2 \mu_B$ [16, 17, 53]. En DFT, ces résultats dépendent du logiciel et du pseudo-potentiel utilisé. Dans nos conditions de calcul (logiciel VASP, approximation GGA, pseudo-potentiel PAW-PBE), nous avons regardé l'influence des conditions initiales telles que le paramètre de maille (a_0^i) et le moment magnétique (μ_B^i) introduits avant une relaxation de la géométrie et des moments magnétiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1

a_0^i (Å)	μ_B^i (μ_B)	Énergie (eV/at)	a_0^f (Å)	μ_B^f (μ_B)
2,600	0,000	-8,2627	2,762	2,086
2,600	0,250	-8,2627	2,762	2,086
2,600	0,500	-7,8286	2,762	0,006
2,600	0,750	-8,3057	2,834	2,203
2,600	1,000	-8,3057	2,834	2,203
2,600	1,250	-8,3057	2,834	2,203
2,600	1,500	-8,3057	2,834	2,203
2,600	1,750	-8,3057	2,834	2,203
2,600	2,000	-8,3052	2,828	2,193
2,600	2,250	-8,3057	2,834	2,203
2,600	2,500	-8,3057	2,834	2,203
2,600	2,750	-8,3057	2,834	2,203
2,800	0,000	-8,2596	2,760	2,082
2,800	0,250	-8,2563	2,757	2,077
2,800	0,500	-8,3056	2,832	2,201
2,800	0,750	-8,3056	2,832	2,201
2,800	1,000	-8,3056	2,832	2,201
2,800	1,250	-8,3056	2,832	2,201
2,800	1,500	-8,3056	2,832	2,201
2,800	1,750	-8,3056	2,833	2,202
2,800	2,000	-8,3056	2,833	2,202
2,800	2,250	-8,3056	2,833	2,201

TABLEAU 4.1 – suite

a_0^i (Å)	μ_B^i (μ_B)	Énergie (eV/at)	a_0^f (Å)	μ_B^f (μ_B)
2,800	2,500	-8,3057	2,837	2,208
2,800	2,750	-8,3057	2,836	2,208
3,000	0,000	-8,2604	2,760	2,083
3,000	0,250	-8,2604	2,760	2,083
3,000	0,500	-8,3057	2,835	2,205
3,000	0,750	-8,3057	2,835	2,206
3,000	1,000	-8,3057	2,836	2,206
3,000	1,250	-8,3057	2,836	2,208
3,000	1,500	-8,3057	2,836	2,207
3,000	1,750	-8,3057	2,836	2,207
3,000	2,000	-8,3057	2,836	2,207
3,000	2,250	-8,3057	2,836	2,207
3,000	2,500	-8,3057	2,836	2,207
3,000	2,750	-8,3057	2,836	2,207
3,200	0,000	-8,2622	2,762	2,085
3,200	0,250	-8,3055	2,839	2,213
3,200	0,500	-8,3055	2,839	2,214
3,200	0,750	-8,3055	2,839	2,214
3,200	1,000	-8,3055	2,840	2,215
3,200	1,250	-8,3055	2,840	2,214
3,200	1,500	-8,3055	2,840	2,214
3,200	1,750	-8,3055	2,840	2,214
3,200	2,000	-8,3055	2,840	2,214
3,200	2,250	-8,3055	2,839	2,214
3,200	2,500	-8,3056	2,839	2,213
3,200	2,750	-8,3056	2,839	2,212

TABLEAU 4.1 – Effet du paramètre de maille et du moment magnétique initiaux sur l'état de convergence d'une super-cellule de fer pur $1 \times 1 \times 1$ CC FM, avec a_0^i le paramètre de maille initial, a_0^f le paramètre de maille final, μ_B^i le moment magnétique initial de chaque atome, μ_B^f le moment magnétique final de chaque atome et l'énergie de la super-cellule en eV/at après la relaxation.

Ce tableau montre que les résultats obtenus sont sensibles aux conditions initiales. Autrement dit, il existe des minima locaux dans lesquels le système risque d'être piégé si les conditions initiales sont arbitraires, par exemple un moment magnétique initial trop faible ou un paramètre de maille trop loin de celui d'équilibre. On retiendra donc que nous obtenons les mêmes résultats que ceux décrits

dans la littérature (expérimentaux et théoriques, qui sont en accord entre eux) à condition de partir d'un état initial suffisamment proche de l'état fondamental. Dans tous nos calculs DFT sur réseau CC, nous avons donc pris un paramètre de maille de $2,825 \text{ \AA}$ et avons donné aux atomes de fer un moment magnétique initial de $2,20 \mu_B$.

La taille de la super-cellule de fer pur CC FM n'a pas d'importance lors du calcul de l'énergie de cohésion (*cf.* figure 4.1) étant donné que VASP utilise les conditions aux limites périodiques et que le système (fer pur) est périodique. Il suffit de veiller à ce que le maillage de l'espace réciproque reste inversement proportionnel au volume de l'espace réel pour conserver la même densité de points- k lorsque l'on fait varier la taille de la super-cellule de calcul.

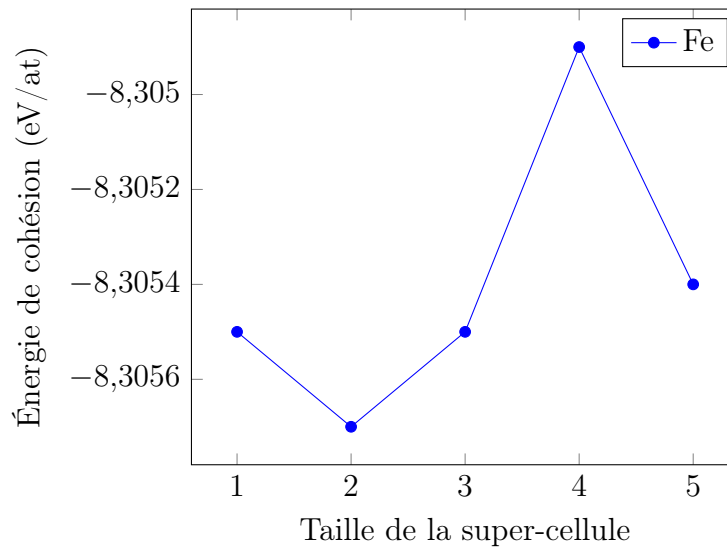


FIGURE 4.1 – Énergie de cohésion du fer pur en fonction de la taille de la super-cellule CC FM.

4.1.2 En présence d'aluminium

Étant donné que le nombre d'atomes d'aluminium dans la super-cellule reste faible devant le nombre d'atomes de fer, nous supposons qu'il n'y a qu'un réarrangement local de la position des atomes et que le paramètre de maille du fer pur est un point de départ convenable pour nos calculs avec des atomes d'alliage en substitution. Dans tous les cas, nous ne contraignons pas la taille de la super-cellule qui peut évoluer librement vers un état d'équilibre mécanique (pression nulle). La méthodologie utilisée pour l'ensemble des calculs *ab initio* réalisés est décrite dans l'annexe F.

Étant donné la très faible susceptibilité magnétique de l'aluminium, on s'attend à ce que son moment magnétique soit proche de zéro. Pour différents moments magnétiques initiaux donnés à l'atome d'aluminium dans le fer FM, on étudie l'influence des conditions initiales sur l'état final.

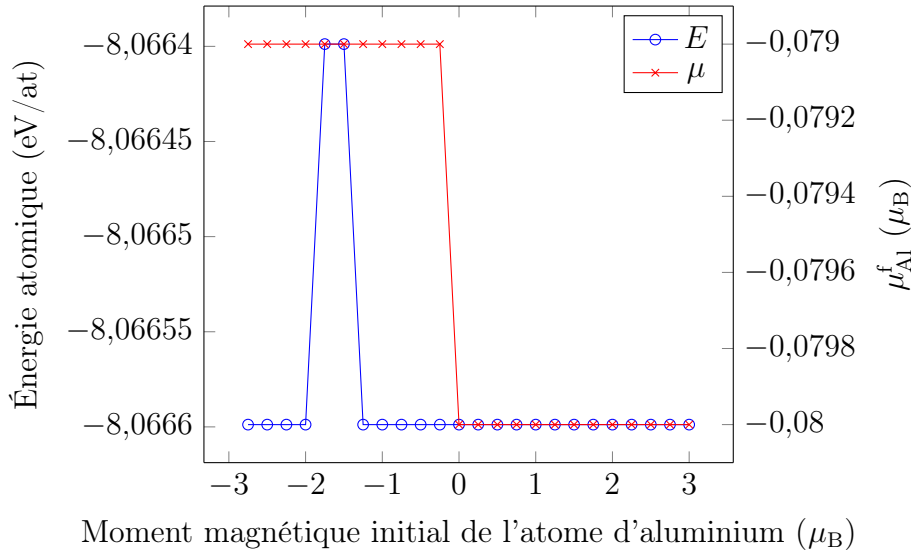


FIGURE 4.2 – Convergence de l'énergie et du moment magnétique final porté par l'atome d'aluminium dans le fer CC FM dans une super-cellule $2 \times 2 \times 2$.

D'après la figure 4.2, le moment magnétique initial donné à l'atome d'aluminium n'a pas d'influence sur la convergence du calcul qui atteint toujours le même minimum. Par souci de simplicité, nous prendrons un moment magnétique initial nul pour les atomes d'aluminium.

Se pose ensuite la question de la taille de la super-cellule à prendre en considération pour éviter que l'atome d'alliage en substitution n'interagisse avec son image. En effet, du fait de l'utilisation par VASP de conditions aux limites périodiques, un atome interagira d'autant plus avec ses images qu'elles lui sont proches : ainsi plus la taille de notre super-cellule est grande, plus l'atome en substitution sera effectivement isolé.

4.1.2.1 Un seul atome d'aluminium

À cause des conditions aux limites périodiques, le défaut ponctuel (ici, l'atome d'aluminium en substitution) risque d'interagir avec son image, ce qui n'est pas un effet désiré. On s'intéresse donc à l'énergie grand canonique (E_{GC}) d'un atome d'aluminium en substitution dans le fer en fonction de la taille de la super-cellule [91], comme le présente la figure 4.3 qui décrit la différence d'énergie entre

la super-cellule contenant le défaut (E^{1Al}) et celle qui correspond au cristal parfait (E^{Fe}) :

$$E_{GC}^{1Al} = E^{1Al} - E^{Fe} \quad (4.1)$$

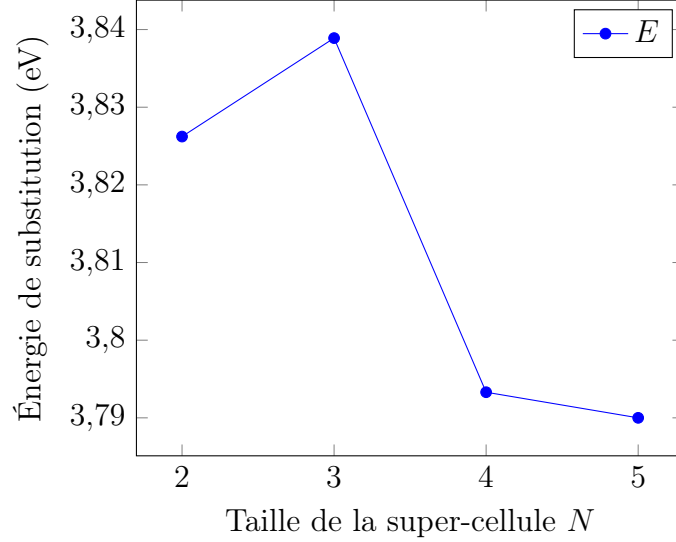


FIGURE 4.3 – Énergie de substitution grand canonique d'un atome d'aluminium dans le fer CC FM en fonction de la taille $N \times N \times N$ de la super-cellule.

À partir de ces résultats, on constate que l'énergie de substitution d'un atome de fer par un atome d'aluminium dans le fer pur CC FM calculée dans une super-cellule $5 \times 5 \times 5$ est sensiblement la même (à 3 meV près) que lorsqu'elle est calculée dans une super-cellule $4 \times 4 \times 4$. Cette précision nous semble acceptable pour construire les modèles. Nous effectuerons donc nos calculs DFT dans une super-cellule CC $4 \times 4 \times 4$, ce qui fournit un bon compromis entre précision et temps de calcul.

4.1.2.2 Une paire d'atomes d'aluminium

Dans le but de confirmer qu'une super-cellule $4 \times 4 \times 4$ est suffisamment grande pour effectuer l'ensemble des calculs DFT, nous déterminons les énergies de liaison E_l^{2Al} des paires d'aluminium dans le fer, jusqu'au 5^e voisin :

$$E_l^{2Al} = E^{2Al} + E^{Fe} - 2 \times E^{1Al} \quad (4.2)$$

avec E^{2Al} l'énergie de la super-cellule contenant une paire d'atomes d'aluminium.

À partir d'une certaine distance, les atomes ne sont plus censés interagir entre eux, ce qui se traduit par une énergie de liaison nulle. Cependant, à cause des

conditions aux limites périodiques, les défauts ponctuels peuvent interagir avec leurs images, ce qui peut fausser le résultat. Nous avons vérifié que, pour la taille de super-cellule utilisée, les atomes situés dans l'image principale demeurent les plus proches voisins pour les portées de voisinage étudiées (entre premiers et cinquièmes voisins).

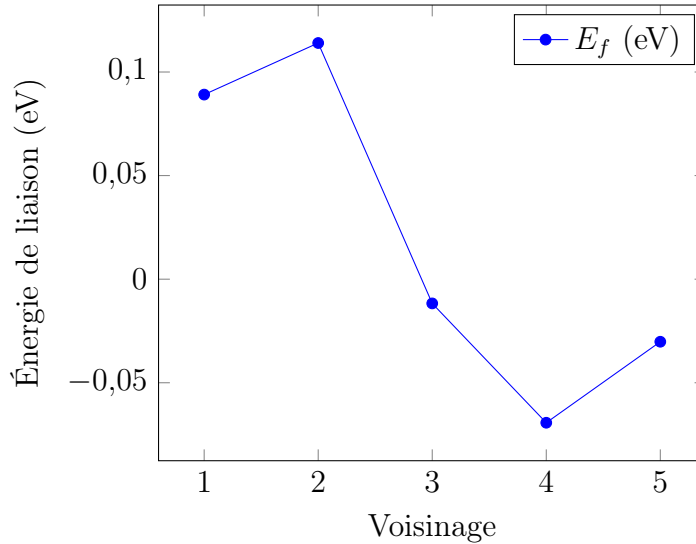


FIGURE 4.4 – Énergie de liaison des paires d'atomes d'aluminium dans le fer CC FM en fonction du voisinage, dans une super-cellule $4 \times 4 \times 4$.

On remarque à l'aide de la figure 4.4 que les atomes d'aluminium n'interagissent plus entre eux lorsqu'ils sont suffisamment éloignés l'un de l'autre.

Par souci d'exhaustivité, nous avons étudié l'influence des moments magnétiques initiaux de la paire d'atomes d'aluminium sur la convergence du calcul et avons observé que, dans l'ensemble des configurations, l'aluminium n'est pas sensible au magnétisme (*cf.* figure 4.2), et qu'il n'y a donc pas d'interaction magnétique entre les deux atomes substitutionnels de la paire.

4.1.3 Corrections élastiques des énergies DFT

Les défauts ponctuels tels que des atomes d'alliage placés en substitution créent un champ de forces qui conduit à un réarrangement atomique local. Par mesure de précaution, nous avons vérifié s'il était utile de corriger les énergies obtenues directement par VASP, à l'aide d'*aneto* [92]. Rappelons que cet outil permet d'extraire de l'énergie d'interaction entre un défaut et ses images la composante d'origine élastique en connaissant les constantes élastiques du matériau et l'état de contraintes ou de déformations de la super-cellule.

La figure 4.5 indique qu'une super-cellule $4 \times 4 \times 4$ est suffisamment grande pour étudier notre système étant donné que les corrections élastiques ne modifient pas significativement les énergies de liaison.

4.2 Influence de la taille de la base de données

Disposant d'énergies *ab initio* exploitables, on peut construire les premiers modèles d'amas, en suivant la méthodologie décrite à la section 3.1.3 page 37. Il s'agit donc d'ajuster les paramètres énergétiques de nos modèles sur les données *ab initio*.

Nous nous intéressons tout d'abord au modèle BCC-FeAl-SS2c0 qui est « un pour un », c'est à dire qu'il contient autant de structures dans la base de données d'ajustement que de paramètres énergétiques à ajuster. Ensuite, nous le comparons au modèle BCC-FeAl-SS2c1 qui est ajusté sur la base de données contenant les structures complémentaires binaires.

4.2.1 Sur les coefficients

Le modèle BCC-FeAl-SS2c0 décrit le système binaire Fe-Al à l'aide des interactions de paires premiers et seconds voisins. Il a donc quatre coefficients (J_ϕ , J_1^{Al} , $J_2^{1,\text{AlAl}}$ et $J_2^{2,\text{AlAl}}$) qu'il faut ajuster numériquement sur une base de données contenant au moins quatre énergies *ab initio*. Pour ce modèle, nous proposons d'ajuster les coefficients sur :

- l'énergie du fer pur ;
- l'énergie d'une super-cellule contenant un atome d'aluminium en substitution dans le fer ;
- l'énergie d'une super-cellule contenant deux atomes d'aluminium premiers voisins en substitution dans le fer ;
- la même chose pour une paire seconds voisins.

Le modèle BCC-FeAl-SS2c1 est caractérisé lui aussi par les quatre coefficients énergétiques cités précédemment. Cependant, les valeurs numériques de ces coefficients sont différentes des précédentes, étant donné que les structures complémentaires sont incluses dans la base de données d'ajustement. Les énergies *ab initio* de l'ensemble des structures sont consignées dans le tableau F.1.

Le tableau 4.2 donne les valeurs numériques des coefficients énergétiques de ces deux modèles.

Les énergies d'interaction du modèle BCC-FeAl-SS2c0 correspondent par définition aux énergies de liaison car la base d'ajustement est minimale (modèles « un pour un »). Lorsque le modèle est surdéterminé (BCC-FeAl-SS2c1), les coefficients

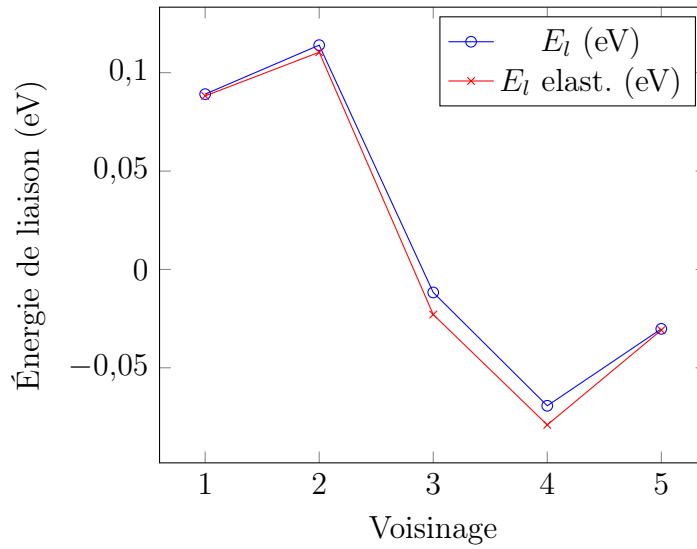


FIGURE 4.5 – Énergie de liaison des paires d'atomes d'aluminium dans une supercellule de fer $4 \times 4 \times 4$ CC FM, pour différents voisinages, avec ou sans la correction élastique.

	BCC-FeAl-SS2c0	BCC-FeAl-SS2c1
J_ϕ	-16,6105	-16,6100
J_1^{Al}	3,7933	3,7602
$J_2^{1,\text{AlAl}}$	0,0882	0,1963
$J_2^{2,\text{AlAl}}$	0,1131	0,0463

TABLEAU 4.2 – Coefficients énergétiques (en eV) des modèles BCC-FeAl-SS2c0 et BCC-FeAl-SS2c1.

d'interaction sont différents des énergies de liaison. Ils sont donc qualifiés d'effectifs. L'ajout des structures complémentaires dans la base de données d'ajustement a un effet non négligeable sur les coefficients énergétiques, en particulier pour les paires.

4.2.2 Sur les états fondamentaux

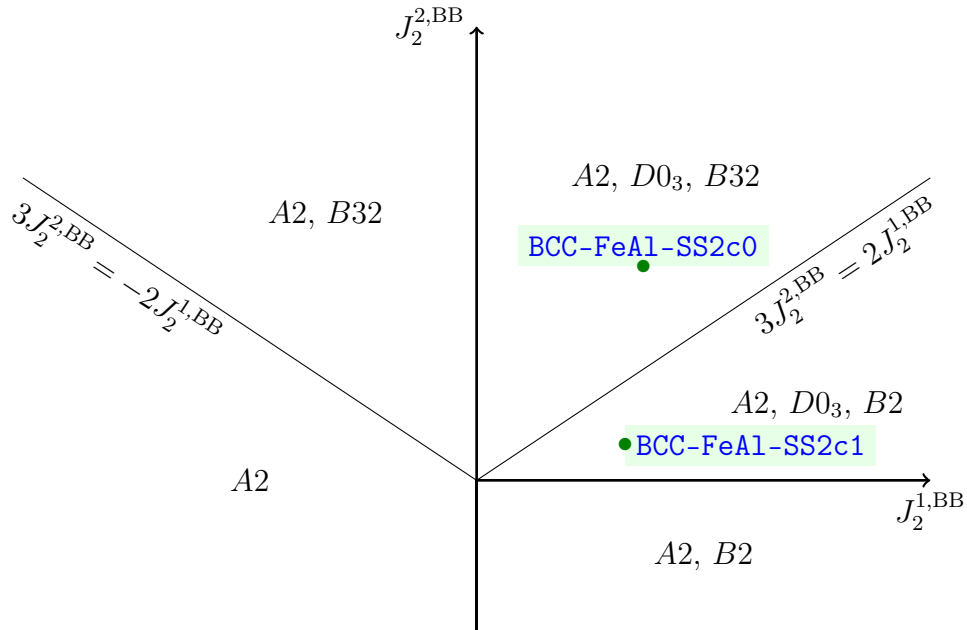


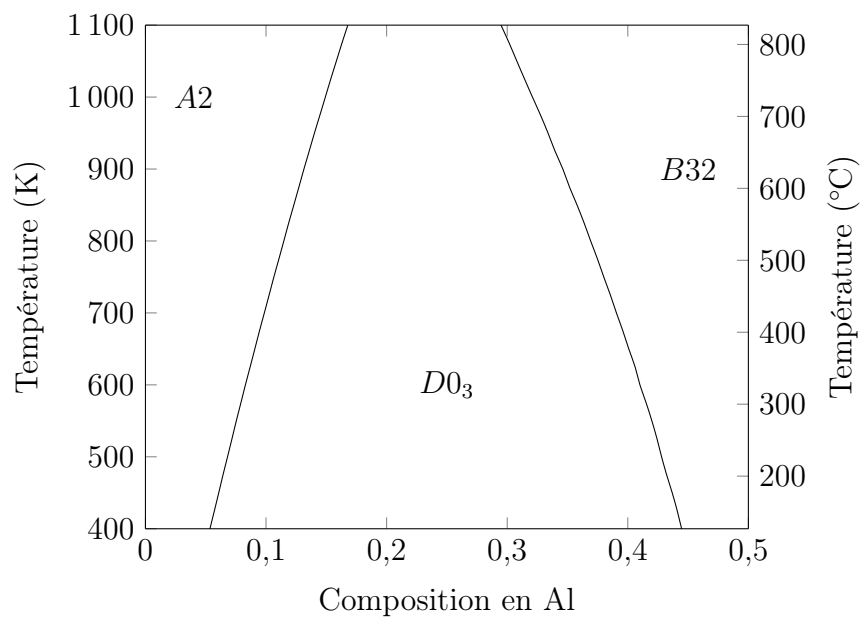
FIGURE 4.6 – États fondamentaux des modèles BCC-FeAl-SS2c0 et BCC-FeAl-SS2c1 [49].

En reportant ces coefficients sur le diagramme des états fondamentaux à 0 K (*cf.* figure 4.6), on remarque que, sans les structures complémentaires dans la base de données d'ajustement, le modèle présente pour état fondamental la structure *B32* à la place de la structure *B2* observée expérimentalement. L'ajout des structures *D0₃*, *B2* et *B32* dans la base de données permet de rétablir un modèle possédant le composé *B2* parmi ses états fondamentaux.

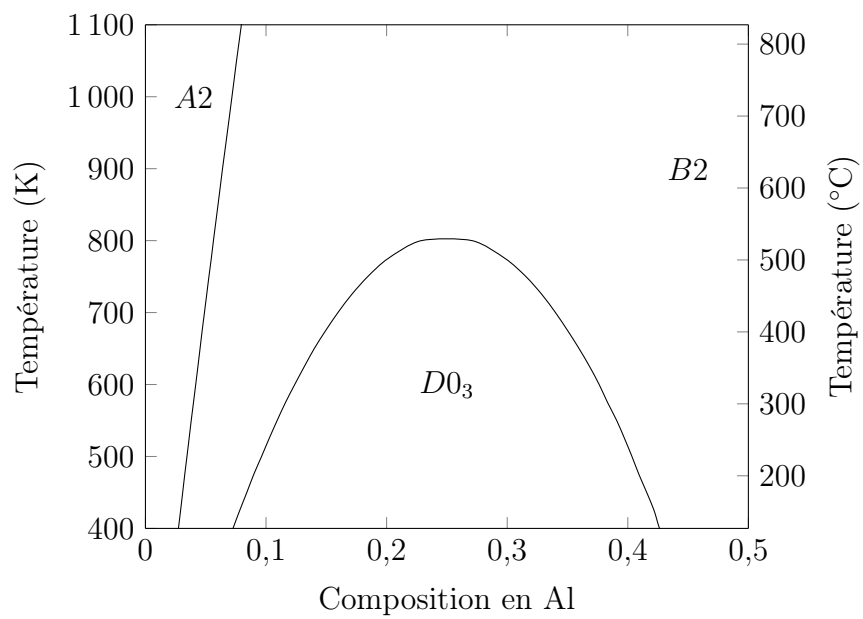
4.2.3 Sur le diagramme de phases obtenu en champ moyen

La figure 4.7 représente les diagrammes de phases obtenus en champ moyen pour les modèles BCC-FeAl-SS2c0 et BCC-FeAl-SS2c1.

Conformément à ce qui était prédit par l'étude des états fondamentaux du système, nous obtenons du *B32* à la place du *B2* lorsque les structures complé-



(a) Modèle BCC-FeAl-SS2c0.



(b) Modèle BCC-FeAl-SS2c1.

FIGURE 4.7 – Diagrammes de phases des modèles (a) BCC-FeAl-SS2c0 et (b) BCC-FeAl-SS2c1, obtenus en champ moyen.

mentaires ne sont pas prises en compte dans la base de données d'ajustement. On remarque également que le domaine $A2$ du modèle BCC-FeAl-SS2c0 est plus étendu que pour BCC-FeAl-SS2c1. De plus, la température maximale à laquelle la phase $D0_3$ est présente dépend fortement de la présence des structures complémentaires dans la base d'ajustement. Pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1, la phase $D0_3$ est stable jusqu'à 800 K, alors que pour le modèle BCC-FeAl-SS2c0 le composé $D0_3$ reste stable jusqu'à plus de 1100 K.

4.3 Influence du traitement thermodynamique

À l'aide des études précédentes, nous avons conclu que lorsque les structures complémentaires ne sont pas prises en compte dans la base d'ajustement de calculs *ab initio*, le modèle ne prédit pas les états fondamentaux observés expérimentalement. Nous poursuivons donc notre étude avec le modèle BCC-FeAl-SS2c1. Dans cette section nous allons comparer, pour ce modèle, l'influence de la méthode thermodynamique utilisée pour calculer le diagramme de phases.

Le cas du champ moyen a déjà été illustré sur la figure 4.7b. Les méthodes CVM et Monte-Carlo donnent les diagrammes présentés sur la figure 4.8. En comparant ces résultats aux résultats expérimentaux (*cf.* figure 2.1 page 11), il apparaît que la méthode thermodynamique choisie n'a pas d'influence sur les phases présentes à basse température qui ne dépendent que du modèle.

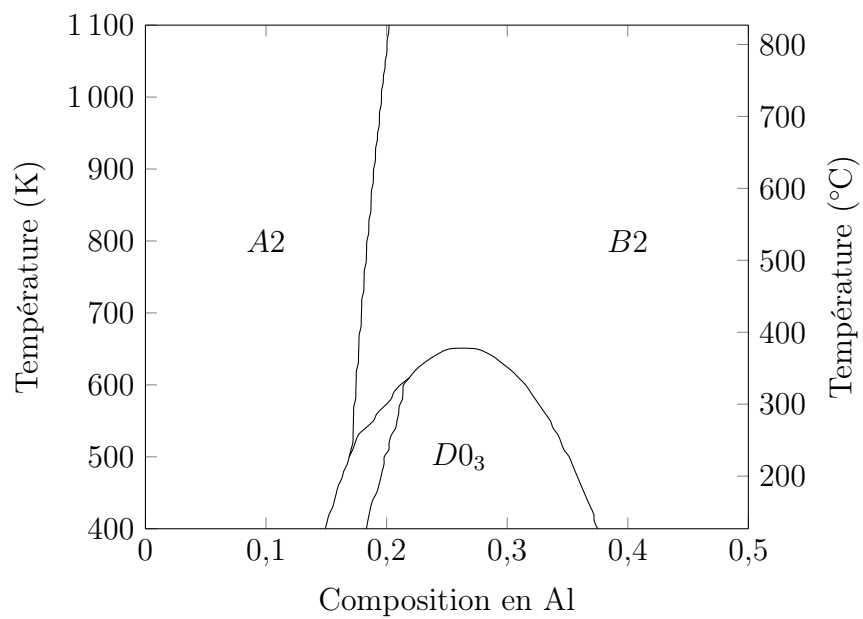
Le champ moyen est une méthode qui permet d'obtenir rapidement le diagramme de phases à partir d'un modèle. Cependant, les limites de solubilité sont assez éloignées de ce qui est observé expérimentalement. De plus, nous n'obtenons pas de domaine biphasé $A2/D0_3$ avec cette méthode.

Par contre, la CVM et la simulation Monte-Carlo prédisent des limites de solubilité proches de ce qui est attendu (entre 15 et 20 % at d'aluminium à basse température). Ces méthodes reproduisent également le domaine biphasé entre $A2$ et $D0_3$.

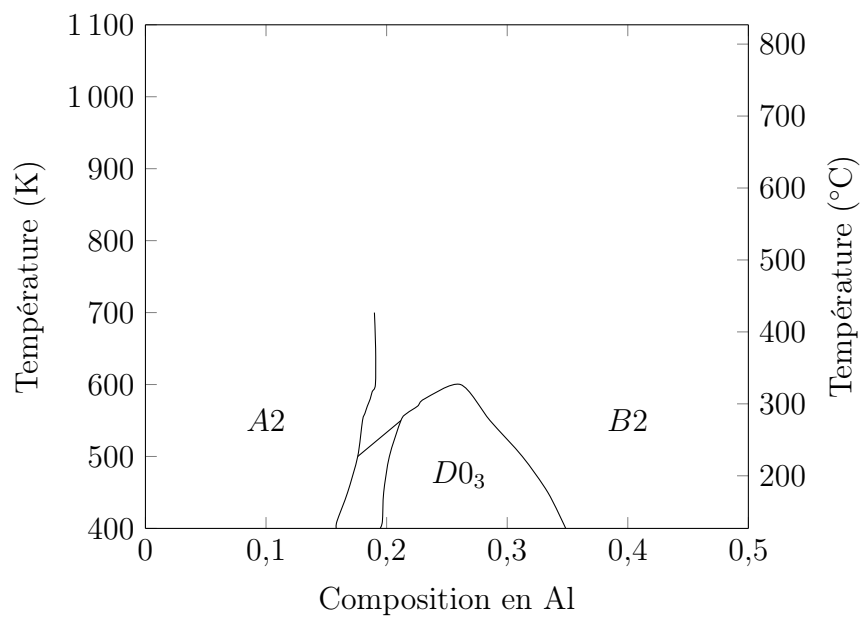
Nous prenons également comme élément de comparaison la température maximale à laquelle le modèle prédit le composé $D0_3$. La valeur obtenue en champ moyen (800 K) est comparable à ce qui était attendu [20], *cf.* figure 2.1. Cependant, la CVM et les simulations Monte-Carlo prédisent des valeurs assez largement sous-estimées (650 et 600 K).

Ces tendances sont répertoriées dans le tableau 4.3.

Le traitement de l'entropie étant plus rigoureux en CVM (et en Monte-Carlo) qu'en champ moyen, nous en concluons que le bon accord entre la température de transition obtenue par champ moyen et les résultats expérimentaux est fortuite et ne correspond pas nécessairement à la température de transition associée au modèle énergétique BCC-FeAl-SS2c1. Dans le but d'obtenir une température de



(a) CVM.



(b) Monte-Carlo.

FIGURE 4.8 – Diagrammes de phases du modèle BCC-FeAl-SS2c1 obtenus en (a) CVM et en (b) Monte-Carlo.

	Champ moyen	CVM	Monte-Carlo
Composés ordonnés	✓	✓	✓
Limites de solubilité	✗	✓	✓
Domaine biphasé	✗	✓	✓
Température de transition $A2/D0_3$	✓	✗	✗

TABLEAU 4.3 – Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes thermodynamiques.

transition plus proche de l'expérience, nous allons chercher à améliorer le modèle en y incluant les effets de vibration des atomes (oscillations) autour de leurs sites à l'aide du calcul de phonons comme décrit dans la section 4.5.

Avant de discuter de l'effet de la prise en compte des phonons dans nos modèles nous traitons l'effet de la troncature des interactions de paires effectives aux deuxièmes voisins.

4.4 Influence de la portée d'interaction

4.4.1 Sur les coefficients

Nous avons vu précédemment que les structures complémentaires sont indispensables dans la base de données d'ajustement pour pouvoir prédire les bons états fondamentaux du système. Nous nous intéressons maintenant à la portée des interactions de paires. Nous avons émis une première hypothèse consistant à tronquer ces interactions aux seconds voisins. Nous nous proposons maintenant de vérifier la validité de cette hypothèse en construisant des modèles jusqu'aux 5^{es} voisins, dont les valeurs numériques des coefficients sont consignées dans le tableau 4.4. Bien que, en valeur absolue, les coefficients d'interaction de paires ne diminuent

	BCC-FeAl-SS2c1	BCC-FeAl-SS3c1	BCC-FeAl-SS4c1	BCC-FeAl-SS5c1
J_ϕ	-16,6100	-16,6104	-16,6104	-16,6104
J_1^{Al}	3,7602	3,7837	3,7818	3,7781
$J_2^{1,\text{AlAl}}$	0,1963	0,1961	0,1312	0,1348
$J_2^{2,\text{AlAl}}$	0,0463	0,0462	0,0462	0,1079
$J_2^{3,\text{AlAl}}$	—	-0,0038	-0,0035	-0,0029
$J_2^{4,\text{AlAl}}$	—	—	0,0217	0,0205
$J_2^{5,\text{AlAl}}$	—	—	—	-0,0463

TABLEAU 4.4 – Coefficients énergétiques (en eV) des modèles BCC-FeAl-SS2c1 à BCC-FeAl-SS5c1.

pas lorsque la portée augmente, l'essentiel de l'information énergétique est portée par les interactions premiers et seconds voisins, ce qui nous conforte dans notre hypothèse.

Étant donné la légère différence entre les coefficients des modèles **SS2** et **SS3**, il est probable que ces deux modèles prédisent des diagrammes de phases identiques.

Par contre, les coefficients $J_2^{4,A1A1}$ et $J_2^{5,A1A1}$ pourraient avoir une influence sur le diagramme de phases car ils ont une valeur qui n'est, *a priori*, pas négligeable. On remarque également que les autres coefficients de paires sont altérés lorsqu'on augmente la portée des interactions.

Les coefficients $J_2^{1,A1A1}$ et $J_2^{4,A1A1}$ sont tous les deux sensibles à la présence de $B32$ dans la base de données, tandis que $J_2^{2,A1A1}$ et $J_2^{5,A1A1}$ dépendent de l'énergie du composé $B2$ (*cf.* tableau 4.5). C'est pourquoi le coefficient de paire 1^{ers} voisins est modifié par le passage du modèle **SS3** au modèle **SS4**. Il en est de même pour $J_2^{2,A1A1}$ lors de la prise en compte des interactions de paires aux 5^{es} voisins. En l'absence de structures complémentaires, on a un système de n équations à n inconnues et les coefficients énergétiques sont complètement indépendants les uns des autres et l'extension du modèle ne modifie par les coefficients déjà existants.

	$D0_3$	$B2$	$B32$
$J_2^{1,A1A1}$	✗	✗	✓
$J_2^{2,A1A1}$	✗	✓	✗
$J_2^{3,A1A1}$	✓	✓	✓
$J_2^{4,A1A1}$	✗	✗	✓
$J_2^{5,A1A1}$	✗	✓	✗

TABLEAU 4.5 – Paires présentes dans les composés ordonnés.

4.4.2 Sur les diagrammes de phases

Nous avons donc exploité ces modèles à plus longue portée à l'aide de la méthode de champ moyen, dont les diagrammes de phases sont présentés figures 4.9 à 4.11. L'utilisation de la CVM aurait pu être plus judicieuse, cependant l'approximation du tétraèdre irrégulier n'est pas suffisante dans le cas où le modèle comporte des interactions de paires supérieures aux seconds voisins et pour cette raison elle n'a pas été utilisée. Il eut également été possible d'exploiter ces modèles en Monte-Carlo, mais ceci aurait été en revanche beaucoup plus coûteux en temps de calcul.

On remarque que ces diagrammes sont assez similaires. Les limites de solubilité et la stabilité des composés sont identiques pour tous ces modèles. La température de transition varie légèrement en fonction de la portée des interactions des paires.

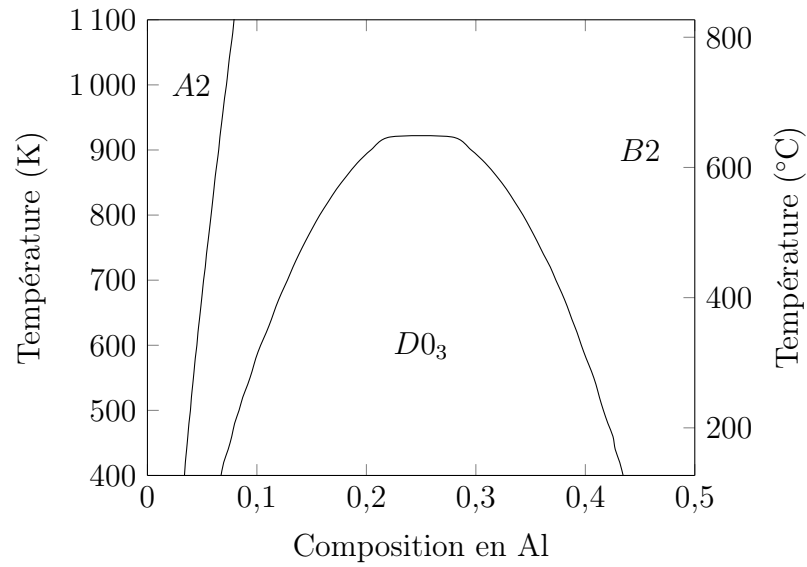


FIGURE 4.9 – Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS3c1, obtenu en champ moyen.

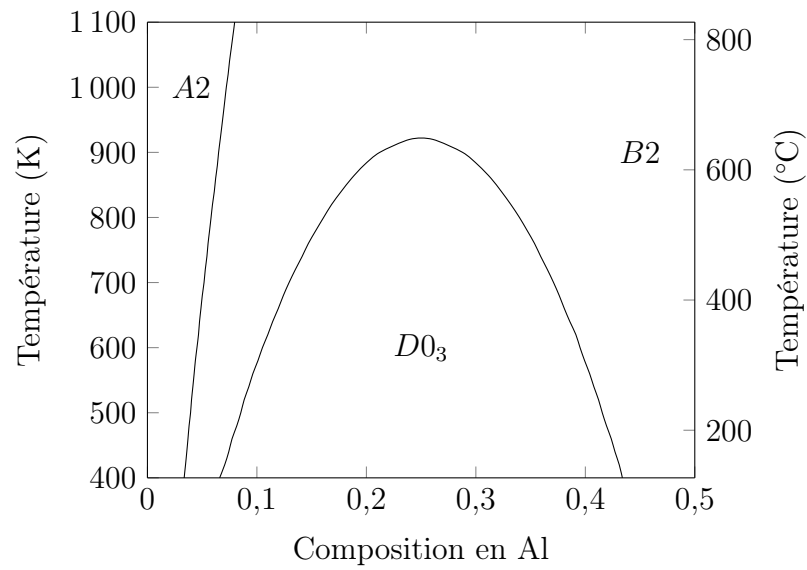


FIGURE 4.10 – Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS4c1, obtenu en champ moyen.

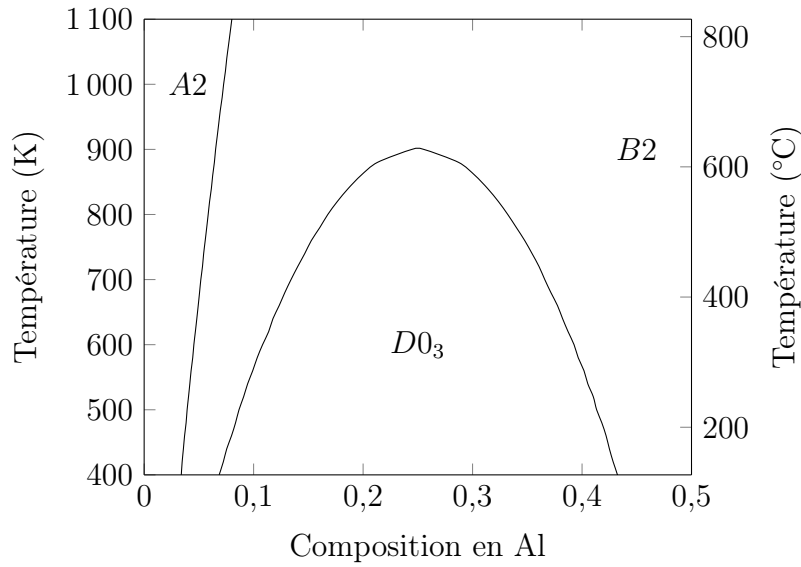


FIGURE 4.11 – Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS5c1, obtenu en champ moyen.

À la lumière de ces résultats, on conclut que la prise en compte des paires dont la portée est supérieure aux seconds voisins n'apporte rien de significatif dans notre étude et nous utiliserons donc le modèle BCC-FeAl-SS2c1 par la suite.

Dans l'objectif de rendre le modèle plus prédictif (et notamment en ce qui concerne la température de transition), nous proposons de prendre en compte les effets de température liés aux phonons dans le cadre de l'approximation harmonique.

4.5 Effet des phonons

Pour évaluer si nos modèles sont capables de prédire une meilleure température de transition, nous nous proposons d'ajuster les coefficients non plus sur des énergies de configurations E_0 mais sur des énergies libres F contenant la contribution des vibrations.

4.5.1 Sur les énergies libres

À partir du spectre des phonons (*cf.* section 3.3) établi par DFT, nous avons calculé la contribution de vibration à l'énergie libre F_{vib} pour chaque structure de la base de données d'ajustement. La figure 4.12 présente ces contributions. L'analyse des phonons a révélé que le composé B32 présente de nombreuses fréquences

propres imaginaires, ce qui montre que la structure n'est pas dynamiquement stable par rapport à de faibles variations des positions atomiques.

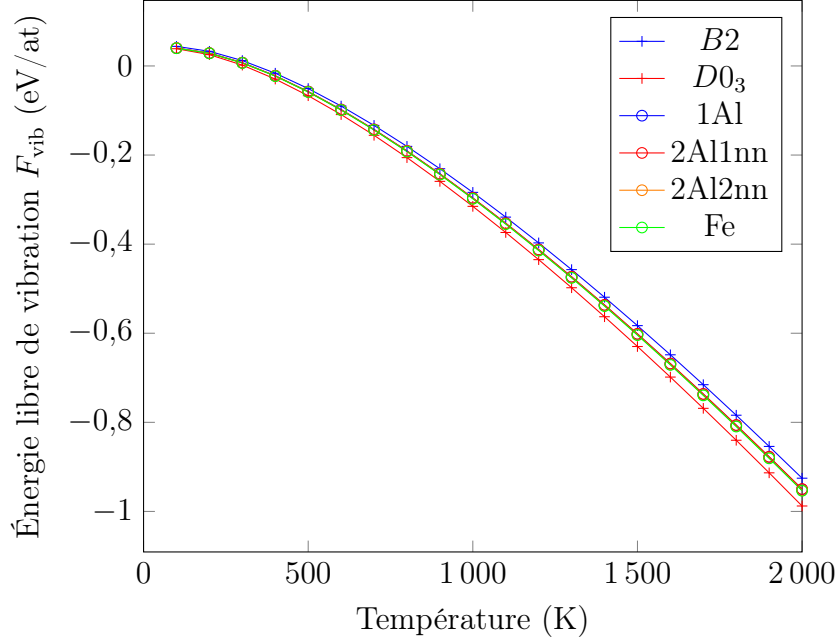


FIGURE 4.12 – Contribution des vibrations à l'énergie libre F_{vib} de la base de données d'ajustement en fonction de la température.

Il y a très peu de différences entre les configurations contenant un faible nombre d'atomes d'aluminium. La contribution des vibrations est sensiblement la même pour le fer pur, les cellules contenant un atome d'aluminium en substitution et les paires d'aluminium. On en déduit que des structure ayant des compositions proches ont des contributions F_{vib} semblables. En suivant cette idée, nous proposons d'attribuer à $B32$ la même contribution (fictive) des vibrations à l'énergie libre que celle calculée pour $B2$. En tenant compte de cette hypothèse, les énergies libres par atome en fonction de la température sont représentées sur la figure 4.13.

Pour 0 K, les symboles utilisés sont différents car l'influence des phonons n'est pas prise en compte (pas d'énergie de point 0) dans le calcul des énergies DFT. Remarquons que l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température suit la même tendance pour tous les composés.

4.5.2 Sur les modèles énergétiques

La détermination des contributions de vibration aux énergies libres des structures de la base d'ajustement permet d'obtenir des coefficients énergétiques dépendant de la température. À très haute température, l'approximation harmonique

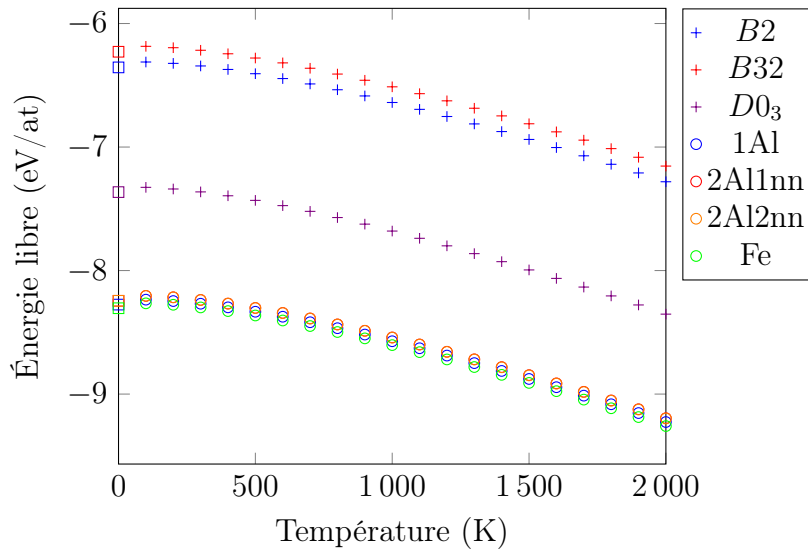


FIGURE 4.13 – Énergies libres de la base de données d'ajustement en fonction de la température, où les carrés représentent l'énergie DFT à 0 K sans phonons.

qui nous a permis de calculer ces coefficients n'est plus valable. Il faudra donc être vigilant quant au domaine de validité en température de ces nouveaux modèles.

Nous obtenons une évolution monotone des paramètres du modèle avec la température (*cf.* figure 4.14) avec $J_2^{2,AlAl}$ qui augmente plus rapidement que $J_2^{1,AlAl}$, sans que pour autant les états fondamentaux du système (*cf.* figure 4.6) ne soient modifiés car les signes des coefficients ne changent pas, et le rapport $J_2^{2,AlAl}/J_2^{1,AlAl}$ reste compris entre 0 et 2/3. Cette analyse, qui demeure qualitative car elle ne s'applique qu'aux états fondamentaux à 0 K, permet d'envisager que la prise en compte des vibrations atomiques ne devrait pas changer les phases en présence dans les diagrammes d'équilibre. J_ϕ , qui est le coefficient correspondant à l'énergie du fer pur, décroît quand la température augmente, de la même manière que les énergies libres des structures de la base d'ajustement (*cf.* figure 4.13), tandis que les coefficients des atomes en substitution semblent évoluer de manière linéaire et croissante avec la température.

Pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1, l'énergie de point 0 n'est pas ajoutée aux énergies de configuration dans la base de données, c'est pourquoi le symbole utilisé sur la figure est différent à cette température. Cette différence explique le saut entre les valeurs numériques des coefficients entre 0 et 10 K.

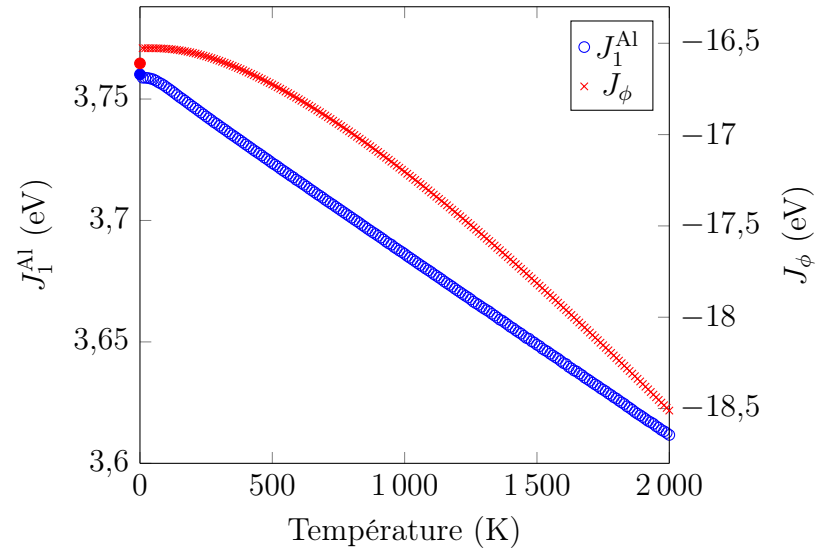
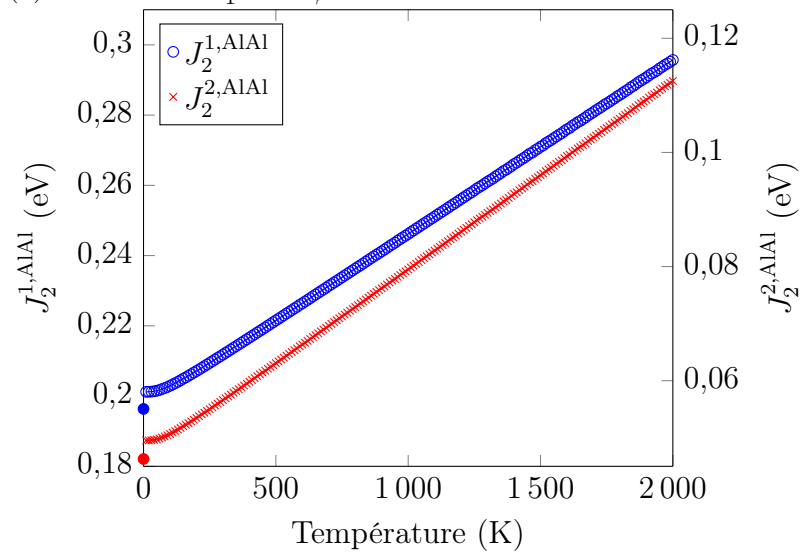
(a) Coefficients J_1^{Al} et J_ϕ .(b) Coefficients $J_2^{1,\text{AlAl}}$ et $J_2^{2,\text{AlAl}}$.

FIGURE 4.14 – Évolution des paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAl-SS2c1T en fonction de la température (contribution des phonons).

4.5.3 Sur les diagrammes de phases

Disposant de coefficients énergétiques dépendant de la température, nous avons réévalué les températures de transition $D0_3/B2$ pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1T avec les trois méthodes statistiques. La topologie des diagrammes ne change pas mais les températures de transition sont sensiblement modifiées. Le tableau 4.6 contient ces valeurs ainsi que celles obtenues avec le modèle sans prise en compte des phonons. Nous y avons également reporté la valeur expérimentale.

Méthode		$T_{D0_3/B2}$ (K)
BCC-FeAl-SS2c1	Champ moyen	800
	CVM	650
	Monte-Carlo	600
BCC-FeAl-SS2c1T	Champ moyen	1900
	CVM	1140
	Monte-Carlo	1000
Expérimental [20]		820

TABLEAU 4.6 – Températures de transition $D0_3/B2$.

La prise en compte des effets de vibration pour le calcul des coefficients énergétiques du modèle conduit à une augmentation de la valeur de la température de transition, quelle que soit la méthode thermodynamique utilisée. Le champ moyen prédit une valeur plus élevée que celles obtenues par les autres méthodes, quel que soit le modèle choisi. Étant donné la proximité entre les résultats Monte-Carlo et CVM de tétraèdre, l'approximation de l'entropie dans cette dernière méthode demeure très acceptable.

Si nous nous intéressons uniquement à la CVM et aux calculs Monte-Carlo, qui traitent mieux l'entropie que le champ moyen et qui donnent toutes deux une valeur sensiblement identique pour la température de transition, on constate que l'ajout des phonons dans le modèle permet d'augmenter cette valeur, qui est supérieure à celle de l'expérience. Ainsi l'ajout des contributions de vibrations permet de se rapprocher (et de dépasser) la valeur expérimentale. On peut donc penser que la prise en compte des effets de vibration apporte une contribution nécessaire d'origine physique (et non purement « numérique ») aux modèles mais que cette contribution est surestimée. Pour obtenir un modèle qui reproduise correctement les résultats expérimentaux, nous proposons un modèle intermédiaire BCC-FeAl-SS2c1T390, ajusté sur une base d'énergies libres à 390 K, pour lequel la température de transition obtenue en CVM coïncide avec les résultats expérimentaux. Le diagramme de phases obtenu pour ce modèle en CVM est présenté figure 4.15.

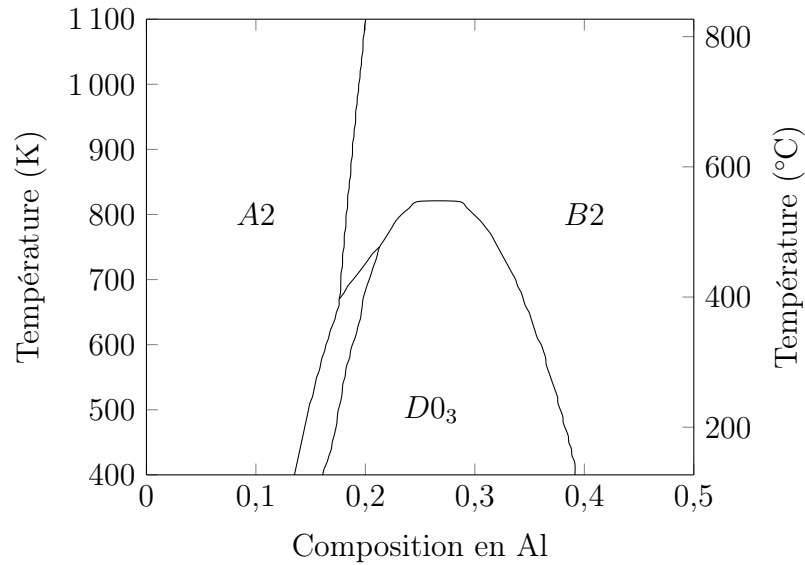


FIGURE 4.15 – Diagramme de phases du modèle BCC-FeAl-SS2c1T390, obtenu en CVM.

Ce modèle a également été exploité par calculs Monte-Carlo dans l'ensemble canonique, à la composition Fe_3Al . À température et composition constante, le système converge vers son état d'équilibre déterminé par l'occupation des sous-réseaux. Un balayage en température permet de calculer les températures de transition $D0_3/B2$ et $B2/A2$ (*cf.* figure 4.16).

Les paramètres d'ordre à longue portée subissent une discontinuité entre 750 et 760 K, au sein du composé $D0_3$ mais qui ne change en rien la valeur des températures de transition. On serait tenté d'associer ce saut à la présence d'un domaine biphasé $D0_3/B2$ qui apparait expérimentalement, mais faute de temps pour analyser les résultats en détail nous ne pouvons être certains de la validité de cette hypothèse.

Pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1T390, le système passe de $D0_3$ à $B2$ pour une température comprise entre 790 et 820 K, ce qui est en très bon accord avec l'expérience [20]. La transition $B2/A2$ a lieu autour de 1600 K, alors que cette transition est observée expérimentalement aux alentours de 1020 K [20]. À haute température, les corrections apportées par les phonons semblent être moins pertinentes. Nous reviendrons dans la discussion sur les origines possibles de ce résultat.

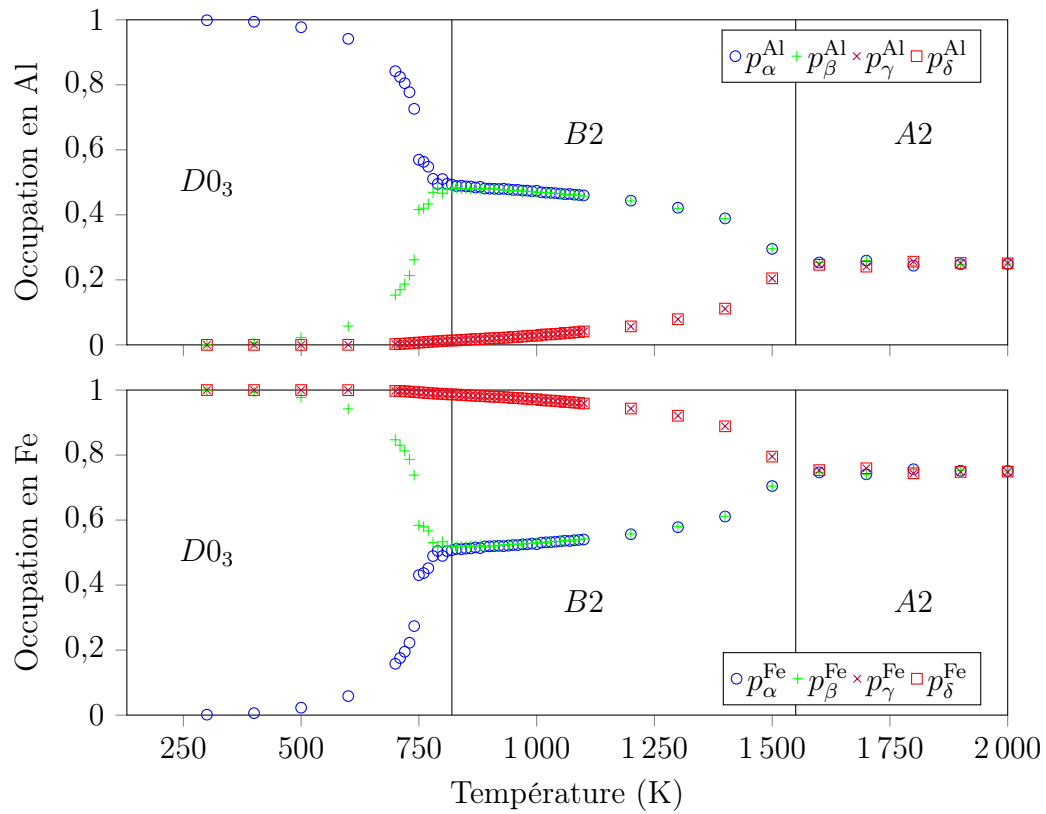


FIGURE 4.16 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée avec la température à la composition Fe₃Al pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1T390 étudié en Monte-Carlo canonique.

4.6 Prise en compte du magnétisme

Comme nous l'avons signalé dans la partie bibliographique, le magnétisme a été explicitement ou implicitement pris en compte par un certain nombre d'auteurs. À suffisamment basse température, il est légitime de supposer que tous les moments magnétiques des atomes de fer sont colinéaires, ce qui est le cas dans nos calculs DFT. Les produits scalaires entre moments magnétiques premiers voisins sont donc égaux aux produits des normes [9] ce qui conduit à des interactions de paires effectives qui contiennent une contribution chimique et magnétique comme c'est le cas dans nos modèles. Pour aller au-delà, il est possible de traiter les fluctuations magnétiques dans le cadre du modèle d'HEISENBERG [65]. Ce modèle est comparable au modèle d'ISING dont les variables sont des vecteurs correspondant au moment magnétique.

Dans cette approche, le paramètre clé est l'intégrale d'échange entre spins proches voisins J_{mag} que nous avons calculée par DFT. Les énergies utilisées sont reportées dans le tableau 4.7. Les différences d'énergies normalisées par le nombre

	Énergie (eV/at)
$A2^{\text{NM}}$	-7,83
$A2^{\text{Mag}}$	-8,31
$D0_3^{\text{NM}}$	-7,12
$D0_3^{\text{Mag}}$	-7,36
$B32^{\text{NM}}$	-6,03
$B32^{\text{Mag}}$	-6,23

TABLEAU 4.7 – Énergies DFT des composés ordonnés avec (Mag) et sans (NM) prise en compte du magnétisme.

de paires Fe-Fe premiers voisins entre composés magnétiques et non magnétiques permettent de déterminer le coefficient d'interaction magnétique J_{mag} . Nous obtenons des valeurs entre 120 et 200 meV alors que l'on s'attend à trouver $J_{\text{mag}} \simeq 40$ meV [65]. L'énergie libre magnétique que nous obtenons est représentée figure 4.17.

Les résultats présentés permettent de constater que la contribution magnétique à l'énergie libre est très faible en valeur absolue devant la contribution de vibration des atomes (phonons). Ceci est dû notamment à la valeur élevée de J_{mag} calculée par DFT. Plutôt que d'ajuster ce paramètre de façon phénoménologique, nous avons décidé de ne pas tenir compte du magnétisme de façon explicite dans nos modèles.

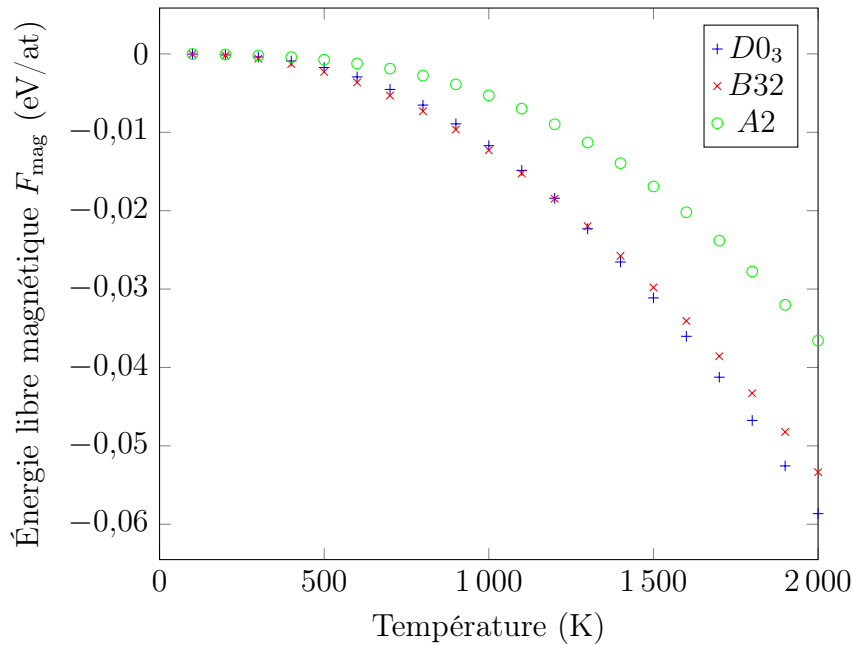


FIGURE 4.17 – Contribution du magnétisme à l'énergie libre F_{mag} des structures de la base de données d'ajustement en fonction de la température.

Discussion

Au cours de ce travail, nous avons fait le choix de modéliser le système binaire Fe-Al à l'aide de modèles d'amas simples, contenant uniquement des interactions de paires, qui seront enrichis chimiquement par extension aux systèmes ternaires puis quaternaires. Malgré la prise en compte d'un nombre d'amas très restreint, le nombre de paramètres du modèle augmente avec la prise en compte de la complexité chimique et cette stratégie nous a semblé allier précision et tractabilité.

Le modèle BCC-FeAl-SS2c0 n'a pas permis de reproduire fidèlement le diagramme de phases expérimental. Les énergies sur lesquelles il a été ajusté correspondent à des composés très riches en fer qui n'apportent que peu d'informations sur le comportement du système lorsqu'il s'enrichit en aluminium. Pour résoudre ce problème, nous pouvons soit développer des modèles dont les coefficients dépendent de la composition du système [42] (ce qui complique beaucoup la méthodologie et « brouille » la physique sous-jacente), soit enrichir la base de données avec des structures plus riches en aluminium [69]. Nous avons choisi la seconde option au vu des résultats obtenus à partir de modèles binaires dont les coefficients sont indépendants de la composition [50, 52].

Le modèle BCC-FeAl-SS2c1 a permis de calculer des diagrammes de phases qui s'avèrent beaucoup plus proches de la réalité. Les calculs en champ moyen

prédisent une bonne allure du diagramme des phases de manière qualitative, tandis que la CVM et les calculs Monte-Carlo reproduisent également le domaine biphasé $A2/D0_3$ et les bonnes compositions limites.

Nous avons décidé dans ce travail de traiter le magnétisme de manière implicite, alors qu'on trouve dans la littérature des modèles dont les coefficients énergétiques sont modifiés explicitement par une contribution magnétique [51], ou d'autres dans lesquels chaque site est identifié par deux variables, l'une contenant l'information sur la chimie et l'autre sur le spin [52]. En dépit de l'utilisation de modèles plus ou moins sophistiqués, dans la plupart des cas, les intégrales d'échange magnétiques sont ajustées sur des données expérimentales de sorte à reproduire les diagrammes observés. Cette procédure fait glisser la modélisation d'un cadre théorique rigoureux vers une approche phénoménologique. Étant donné la contribution négligeable du magnétisme évalué à partir des résultats *ab initio* et des bons résultats obtenus par des modèles phénoménologiques comprenant une contribution de phonons, nous avons décidé de ne pas prendre en compte le magnétisme de façon explicite dans nos modèles.

Enfin, pour améliorer la prédiction de la température de transition $D0_3/B2$, nous avons ajusté les coefficients du modèle sur les énergies libres de vibration des atomes [36]. Nos coefficients de paires varient de façon monotone avec la température (figure 4.14), alors que PIERRON-BOHNES et al. ne constatent pas ce type de comportement (figure 2.7) [60].

Le modèle BCC-FeAl-SS2c1T, dont les coefficients dépendent de la température, prédit une valeur de la température de transition $D0_3/B2$ plus élevée que lorsque les effets de vibration sont négligés. Cependant, l'approximation harmonique n'est plus valide à haute température pour reproduire les températures de transition qui restent relativement éloignées des résultats expérimentaux. Prendre en compte la dilatation thermique (dans le cadre de l'approximation harmonique) aurait pu améliorer les résultats du modèle mais aurait à coup sûr augmenté considérablement le nombre de calculs DFT, coûteux en temps et en moyen de calcul. Nous avons donc proposé de fixer cette contribution de vibration pour le modèle BCC-FeAl-SS2c1T390 qui est beaucoup plus fidèle aux observations expérimentales, à la fois en CVM et en Monte-Carlo. Même pour ce modèle amélioré, la transition $B2/A2$ a lieu autour de 1600 K, alors que cette transition est observée expérimentalement aux alentours de 1020 K [20]. On peut se demander si dans ce cas, ce n'est pas une mauvaise description des états de vibration de la solution solide riche en aluminium qui est en cause. Nous avons en effet associé aux systèmes contenant de l'Al en solution solide en faible proportion le même comportement que le fer pur pour ce qui est des vibrations. De ce fait, il n'est pas impossible que toutes les solutions solides se comportent comme du fer pur pour ce qui est des vibrations, même celles contenant une forte proportion d'aluminium, ce qui

constitue une approximation trop brutale.

Conclusion

En conclusion de ces travaux sur le système binaire Fe-Al CC, on retiendra que les énergies calculées *ab initio* nécessitent une étude préalable pour s'assurer de leur validité. Le maillage de l'espace réciproque doit être suffisamment fin et la base d'ondes planes sur lesquelles sont décrites les fonctions d'ondes doit être assez grande (*cf.* annexe E page 207). Les paramètres initiaux tels que le paramètre de maille et le moment magnétique ont également une influence sur le résultat du calcul DFT. De plus, il est nécessaire de s'assurer que les amas n'interagissent pas avec leurs images périodiques.

Cette base de données d'énergies nous a permis de développer des modèles énergétiques d'amas et d'en déduire que les structures complémentaires sont indispensables dans notre cas pour que, quelle que soit la méthode thermodynamique utilisée, nos modèles prédisent des diagrammes de phases qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux.

Bien que conceptuellement simple, le modèle de paires aux seconds voisins donne des résultats qui permettent de continuer cette étude, sans nécessité d'augmenter la portée d'interaction des amas choisis ou le nombre de sites par amas.

La prise en compte des vibrations des atomes a permis de construire de nouveaux modèles qui prédisent des températures de transition en bon accord avec l'expérience.

L'objectif est donc maintenant d'augmenter la complexité chimique du système en s'intéressant au système ternaire Fe-Al-Mn.

Fe-Al-Mn CC

Sommaire du présent chapitre

5.1 Validité des calculs DFT	90
5.2 Influence de la base de données d'ajustement	95
5.2.1 Modèle ternaire à partir des résultats binaires	95
5.2.1.1 Coefficients du modèle	95
5.2.1.2 États fondamentaux du modèle	96
5.2.1.3 Validité du modèle	97
5.2.2 Ajout de structures complémentaires ternaires	99
5.2.2.1 Coefficients du modèle	99
5.2.2.2 États fondamentaux du modèle	100
5.2.2.3 Validité du modèle	100
5.2.2.4 Analyse du modèle	101
5.2.2.4.1 Égalité d'occupation des sous-réseaux	101
5.2.2.4.2 Champ moyen et CVM	103
5.2.2.4.3 Interprétation des résultats	103
5.2.2.5 Validation Monte-Carlo	103
5.3 Effet de la température – SS2c2T	105
5.3.1 Sur les coefficients	106
5.3.2 Sur le diagramme de phases	108
5.4 Paramètres d'ordre à courte portée	113

À partir du modèle binaire développé au chapitre précédent, nous nous proposons de construire un modèle ternaire Fe-Al-Mn sur réseau CC.

Il s'agit d'une extension du modèle précédent : il est donc question maintenant

de modéliser le système ternaire avec des interactions de paires aux seconds voisins (qui se sont montrées suffisantes au chapitre précédent), tout en s’assurant que le modèle garde sa capacité prédictive pour le sous système binaire Fe-Al. On veillera tout d’abord à la validité des calculs *ab initio* dans la base de données d’ajustement. Ensuite, la nécessité d’y ajouter des structures complémentaires sera montrée. Enfin, les températures de transition seront calculées pour le modèle ajusté sur les énergies libres contenant l’information sur la vibration des atomes.

Les modèles contenant du manganèse seront confrontés aux observations expérimentales, principalement obtenues pour la composition Fe_2AlMn .

5.1 Validité des calculs DFT

En utilisant une démarche similaire à la précédente, nous allons nous assurer de la pertinence des calculs *ab initio* qui alimentent la base de données d’ajustement des modèles d’amas.

Dans un premier temps, nous avons cherché à vérifier que dans une super-cellule $4 \times 4 \times 4$, l’atome de Mn en substitution dans le fer n’interagit pas avec son image. Pour ces calculs, le moment magnétique initial de l’atome de manganèse a été choisi nul arbitrairement. Comme l’illustre la figure 5.1, l’énergie de substitution grand canonique d’un atome de fer par un atome de manganèse tend vers une constante quand la taille de la boîte augmente, ce qui permet de conclure qu’une super-cellule $4 \times 4 \times 4$ est suffisamment grande pour éviter l’interaction de l’atome en substitution avec son image périodique.

Les atomes de manganèse étant susceptibles de porter un spin [93], nous avons étudié l’influence du moment magnétique initial attribué à Mn sur l’énergie de substitution. Nous avons en particulier cherché à déterminer l’état magnétique (*a priori* de moment magnétique non nul) de la configuration la plus stable.

La figure 5.2 montre que le choix du moment magnétique initial de l’atome de manganèse a une influence faible sur la convergence vers le minimum global d’énergie mais que l’état magnétique final n’est pas insensible aux conditions initiales. Pour que l’énergie du système soit minimale, il faut que l’atome de manganèse ait un moment magnétique de $-2,1 \mu_B$ antiferromagnétique par rapport au Fe. C’est vers cet état final que convergent la majorité des calculs, dont celui où le moment magnétique de l’atome de manganèse est initialement nul.

Lorsque l’on s’intéresse aux paires d’atomes de manganèse en substitution, les moments magnétiques des atomes de manganèse peuvent interagir entre eux et avoir une influence sur la stabilité du système. Si l’interaction entre les moments magnétiques de manganèse est négligeable, les deux atomes de la paire auront chacun un moment magnétique final proche de $-2 \mu_B$ et cet état sera en principe accessible à partir d’un moment magnétique initialement nul.

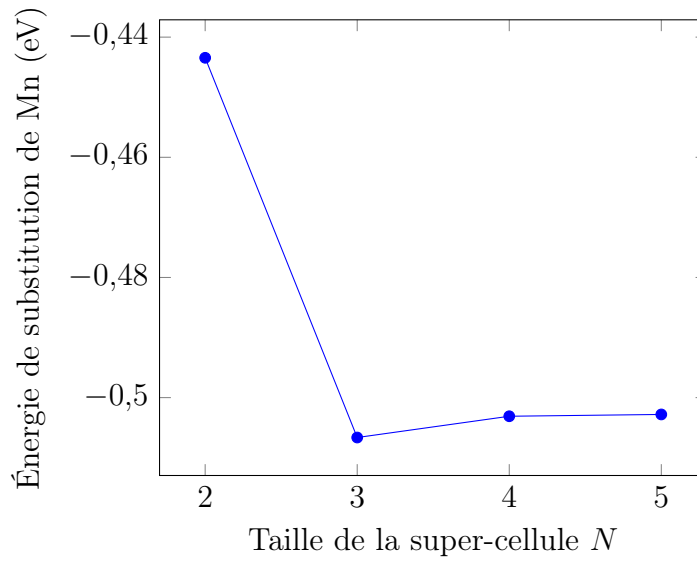


FIGURE 5.1 – Énergie de substitution grand canonique d'un atome de fer par un atome de manganèse dans le fer CC FM en fonction de la taille $N \times N \times N$ de la super-cellule.

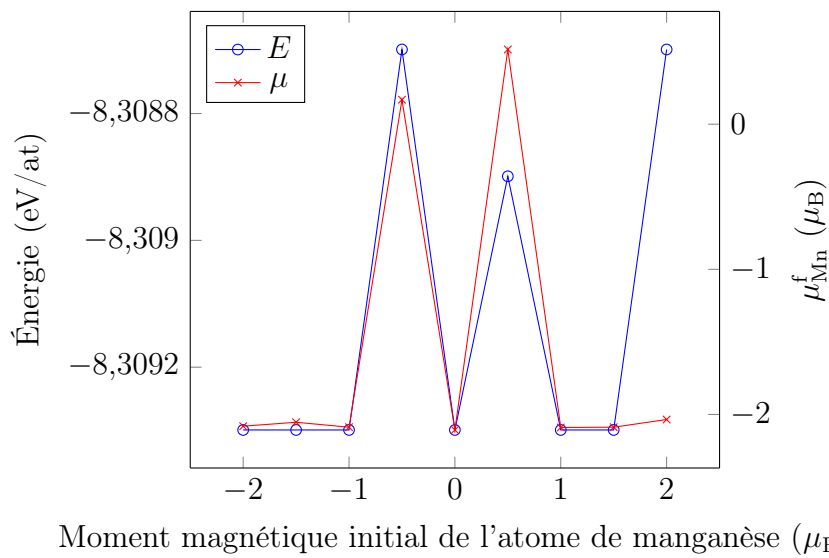


FIGURE 5.2 – Énergie de substitution canonique et moment magnétique final porté par l'atome de manganèse dans le fer CC FM dans une super-cellule $4 \times 4 \times 4$.

Pour étudier les interactions magnétiques entre atomes de Mn en substitution dans le fer CC FM, nous avons calculé l'énergie d'une paire d'atomes de manganèse premiers voisins. Nous avons donné à chaque atome de manganèse un moment magnétique initial compris entre -2 et $2 \mu_B$ en les faisant évoluer par pas de $0,5 \mu_B$ (cf. tableau 5.1).

Les résultats de cette étude permettent de constater que l'état fondamental, après minimisation, correspond au cas où les atomes de manganèse premiers voisins prennent une configuration antiferromagnétique entre eux avec des moments magnétiques respectifs de $-1,7 \mu_B$ pour l'un et $1,3 \mu_B$ pour l'autre. Il y a donc une interaction entre ces deux moments magnétiques, sans quoi tous deux seraient égaux à $-2,1 \mu_B$.

On constate par ailleurs une différence de 80 meV entre l'état fondamental et celui obtenu après minimisation à partir d'un état où le moment initial des atomes de Mn est nul. Ces résultats montrent combien il est délicat de traiter le magnétisme dans les systèmes contenant du manganèse même en utilisant des codes de calcul comme VASP connus pour leurs performances.

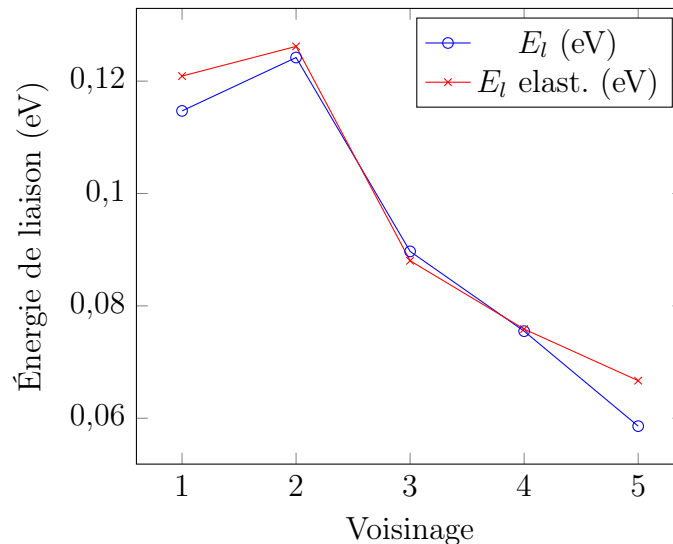


FIGURE 5.3 – Énergie de liaison des paires d'atomes de manganèse dans une supercellule de fer $4 \times 4 \times 4$ CC FM pour différents voisinages, avec ou sans la correction élastique.

La figure 5.3 représente les énergies de liaison entre deux atomes de manganèse dans le fer CC en fonction de leur degré de voisinage. La contribution de 80 meV induite par l'interaction magnétique n'est pas suffisante pour changer le signe de l'interaction entre premiers voisins qui est répulsive. Notons qu'au delà de la paire premiers voisins, les interactions magnétiques sont souvent négligées. On remarque

TABLEAU 5.1

$\mu_{\text{Mn1}}^i (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn2}}^i (\mu_B)$	Énergie (eV)	$\mu_{\text{Mn1}}^f (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn2}}^f (\mu_B)$
-2,0	-2,0	-1064,0627	0,067	0,067
-2,0	-1,5	-1064,0657	-0,026	-0,049
-2,0	-1,0	-1064,1095	-1,695	1,266
-2,0	-0,5	-1064,0368	-1,548	-0,933
-2,0	0,0	-1064,0557	-0,345	-0,048
-2,0	0,5	-1064,0677	-0,381	0,214
-2,0	1,0	-1064,0644	0,146	-0,177
-2,0	1,5	-1064,1143	-1,767	1,336
-2,0	2,0	-1064,1157	1,330	-1,731
-1,5	-2,0	-1064,0570	0,094	-0,229
-1,5	-1,5	-1064,0666	-0,038	-0,038
-1,5	-1,0	-1064,0974	-1,542	1,194
-1,5	-0,5	-1064,0654	-0,059	-0,210
-1,5	0,0	-1064,1162	-1,723	1,308
-1,5	0,5	-1064,0601	-0,056	-0,038
-1,5	1,0	-1064,0665	0,241	-0,315
-1,5	1,5	-1064,1127	-1,748	1,335
-1,5	2,0	-1064,0662	0,086	-0,041
-1,0	-2,0	-1064,0680	-0,136	0,055
-1,0	-1,5	-1064,0654	1,078	-1,380
-1,0	-1,0	-1064,0659	-0,044	-0,047
-1,0	-0,5	-1064,0657	-0,060	-0,065
-1,0	0,0	-1064,1139	1,345	-1,768
-1,0	0,5	-1064,1166	-1,745	1,340
-1,0	1,0	-1064,0593	0,117	0,001
-1,0	1,5	-1064,1080	-1,831	1,422
-1,0	2,0	-1064,0645	-0,107	0,030
-0,5	-2,0	-1064,0394	-1,086	-1,510
-0,5	-1,5	-1064,0652	-0,031	-0,067
-0,5	-1,0	-1064,1120	1,278	-1,687
-0,5	-0,5	-1064,0630	-0,057	-0,058
-0,5	0,0	-1064,0657	-0,447	0,177
-0,5	0,5	-1064,0808	0,429	-0,637
-0,5	1,0	-1064,0766	-0,614	0,380
-0,5	1,5	-1064,0648	0,185	0,021
-0,5	2,0	-1064,0600	0,017	-0,059
0,0	-2,0	-1064,0575	-0,074	-0,060
0,0	-1,5	-1064,0659	0,079	0,085

TABLEAU 5.1 – suite

$\mu_{\text{Mn1}}^i (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn2}}^i (\mu_B)$	Énergie (eV)	$\mu_{\text{Mn1}}^f (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn2}}^f (\mu_B)$
0,0	-1,0	-1064,0562	-0,030	-0,093
0,0	-0,5	-1064,1162	-1,722	1,315
0,0	0,0	-1064,0342	-0,446	-0,434
0,0	0,5	-1064,1136	1,358	-1,797
0,0	1,0	-1064,0590	0,016	-0,039
0,0	1,5	-1064,1075	-1,572	1,167
0,0	2,0	-1064,0631	0,049	0,064
0,5	-2,0	-1064,0658	-0,027	0,022
0,5	-1,5	-1064,0701	-0,371	0,301
0,5	-1,0	-1064,0587	-0,153	-0,072
0,5	-0,5	-1064,0583	-0,100	-0,093
0,5	0,0	-1064,1125	-1,755	1,320
0,5	0,5	-1064,0580	-0,038	-0,038
0,5	1,0	-1064,1099	-1,567	1,190
0,5	1,5	-1064,0589	-0,065	0,027
0,5	2,0	-1064,0608	-0,093	-0,012
1,0	-2,0	-1064,0659	-0,267	0,162
1,0	-1,5	-1064,0586	-0,047	0,074
1,0	-1,0	-1064,0796	0,386	-0,643
1,0	-0,5	-1064,0780	0,363	-0,541
1,0	0,0	-1064,0673	-0,566	0,369
1,0	0,5	-1064,0646	-0,069	0,009
1,0	1,0	-1064,0608	0,004	0,004
1,0	1,5	-1064,0656	0,030	-0,087
1,0	2,0	-1064,0653	0,001	-0,057
1,5	-2,0	-1064,0671	0,078	-0,162
1,5	-1,5	-1064,1115	1,331	-1,772
1,5	-1,0	-1064,1166	1,342	-1,766
1,5	-0,5	-1064,0640	-0,097	0,071
1,5	0,0	-1064,1174	1,368	-1,768
1,5	0,5	-1064,0584	-0,049	-0,010
1,5	1,0	-1064,0653	-0,004	-0,008
1,5	1,5	-1064,0662	0,024	0,013
1,5	2,0	-1064,1145	1,334	-1,773
2,0	-2,0	-1064,0623	-0,273	0,213
2,0	-1,5	-1064,0583	0,147	-0,025
2,0	-1,0	-1064,0653	-0,071	-0,006
2,0	-0,5	-1064,0997	-1,511	1,181

TABLEAU 5.1 – suite

μ_{Mn1}^i (μ_B)	μ_{Mn2}^i (μ_B)	Énergie (eV)	μ_{Mn1}^f (μ_B)	μ_{Mn2}^f (μ_B)
2,0	0,0	-1064,1150	1,312	-1,726
2,0	0,5	-1064,0671	-0,009	-0,004
2,0	1,0	-1064,0646	-0,020	-0,041
2,0	1,5	-1064,0541	0,340	-0,058
2,0	2,0	-1064,0630	-0,052	-0,052

TABLEAU 5.1 – Étude de l'effet des moments magnétiques initiaux de la paire d'atomes de manganèse premiers voisins sur l'énergie d'une super-cellule $4 \times 4 \times 4$ CC FM, avec μ_{Mn1}^i le moment magnétique initial du premier atome de Mn, μ_{Mn2}^i le moment magnétique initial du second atome de manganèse et μ_{Mn}^f les moments magnétiques finaux.

également que les corrections élastiques n'ont que très peu d'influence sur l'énergie de liaison et seront négligées.

5.2 Influence de la base de données d'ajustement

Nous avons constaté précédemment que l'inclusion dans la base de données *ab initio* d'ajustement des structures binaires $D0_3$, $B2$ et $B32$ de Fe-Al était nécessaire pour obtenir une prédiction correcte des structures ordonnées observées expérimentalement. Ces composés sont donc pris en compte pour établir le modèle ternaire.

Par ailleurs, il apparaît souvent nécessaire de devoir prendre en compte des composés ternaires [94], et pas uniquement des solutions solides pour décrire des diagrammes d'équilibre, ce que nous ferons par la suite si nécessaire.

5.2.1 Modèle ternaire à partir des résultats binaires

Le modèle BCC-FeAlMn-SS2c1 est défini par neuf coefficients : J_ϕ qui correspond au fer pur, J_1^{Al} et J_1^{Mn} pour les éléments isolés en substitution et $J_2^{1,\text{AlAl}}$, $J_2^{1,\text{AlMn}}$, $J_2^{1,\text{MnMn}}$, $J_2^{2,\text{AlAl}}$, $J_2^{2,\text{AlMn}}$ et $J_2^{2,\text{MnMn}}$ pour les paires d'atomes en substitution au premier et deuxième degré de voisinage.

5.2.1.1 Coefficients du modèle

Les valeurs numériques des coefficients d'énergie sont répertoriées dans le tableau 5.2. Dans la base de données d'ajustement de ce modèle, on trouve les structures habituelles (le fer pur, un atome en substitution et les paires d'atomes 1^{er} et

2^e voisins) ainsi que les structures complémentaires $D0_3$ -Fe₃Al, $B2$ -FeAl et $B32$ -FeAl.

	BCC-FeAlMn-SS2c1
J_ϕ	-16,6100
J_1^{Al}	3,7602
J_1^{Mn}	-0,5691
$J_2^{1,\text{AlAl}}$	0,1963
$J_2^{1,\text{AlMn}}$	-0,0289
$J_2^{1,\text{MnMn}}$	0,1441
$J_2^{2,\text{AlAl}}$	0,0463
$J_2^{2,\text{AlMn}}$	0,1445
$J_2^{2,\text{MnMn}}$	0,1536

TABLEAU 5.2 – Coefficients énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c1.

Les coefficients communs aux modèles BCC-FeAlMn-SS2c1 et BCC-FeAl-SS2c1 sont égaux (*cf.* tableau 4.4 page 74). Ceci est dû au fait que le nombre de structures ajoutées à la base de données *ab initio* pour modéliser la présence de manganèse est identique à celui des nouveaux coefficients énergétiques.

5.2.1.2 États fondamentaux du modèle

Les états fondamentaux des sous-systèmes binaires obtenus sont représentés sur le diagramme des états fondamentaux (figure 5.4). Étant donné que la notation de notre Hamiltonien diffère de celle de FINEL [49], les coefficients mixtes AlMn à utiliser pour le diagramme sont donnés par :

$$J_{2,\text{Finel}}^{\text{AlMn}} = \frac{J_2^{\text{AlAl}} + J_2^{\text{MnMn}} - 2 \times J_2^{\text{AlMn}}}{4} \quad (5.1)$$

Comme pour le cas binaire, il n'y a pas de modifications à faire pour les coefficients non mixtes (AlAl et MnMn), inclus dans les sous-systèmes binaires contenant du fer.

Étant donné que les coefficients définis pour le sous-système binaire Fe-Al n'ont pas été modifiés, les états fondamentaux de ce sous-système restent conformes à ceux attendus ($A2$, $D0_3$ et $B2$).

Bien qu'expérimentalement aucun composé FeMn ne soit observé, le modèle prédit ici $D0_3$ et $B32$ comme états fondamentaux pour le système binaire FeMn sur réseau CC. Le sous système AlMn quant à lui a pour état fondamental le composé $B2$.

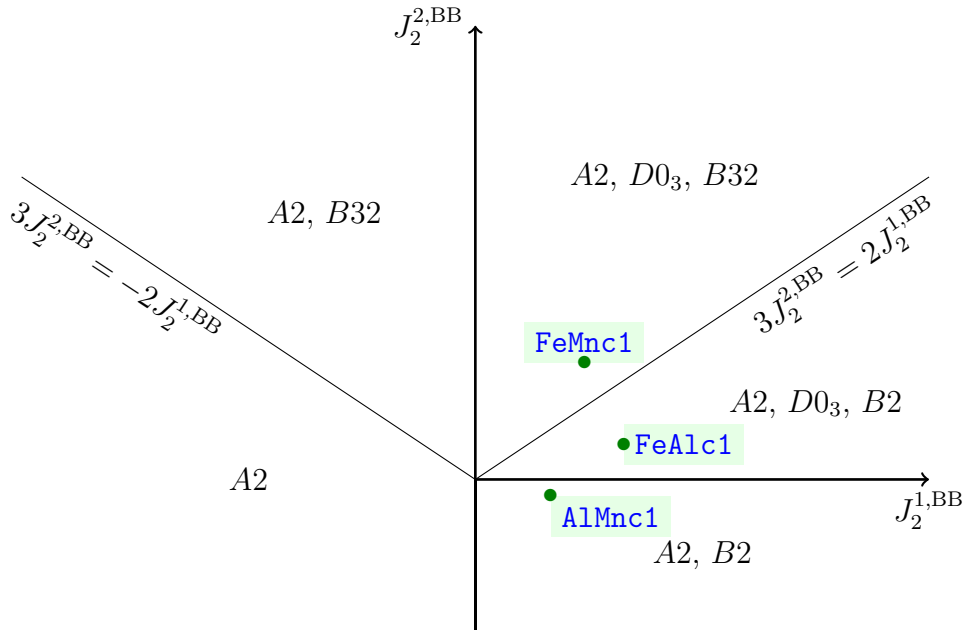


FIGURE 5.4 – États fondamentaux du modèle BCC-FeAlMn-SS2c1 pour chaque sous-système binaire [49].

5.2.1.3 Validité du modèle

Les résultats fournis par le modèle sont comparés aux observations expérimentales pour évaluer leur pertinence. On trouve dans la littérature des informations sur les températures de transition du système ternaire à la composition Fe_2AlMn [95]. À basse température, le système s'ordonne pour adopter une structure de type HEUSLER ($L2_1$) jusqu'à environ 550°C , puis devient $B2$ avant de devenir une solution solide $A2$ à partir de 725°C . Les composés ordonnés sont illustrés en annexe A.

En utilisant la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble canonique à différentes températures, (*cf.* figure 5.5) nous constatons qu'à basse température, le modèle prédit l'apparition du composé XA à la place du composé $L2_1$ observé expérimentalement. L'aluminium étant localisé sur le sous-réseau α , il aurait fallu que le manganèse se situe préférentiellement sur le sous-réseau β pour former le composé $L2_1$, or on observe qu'il occupe principalement le sous-réseau δ .

Ce calcul nous montre également qu'entre 700 et 2000 K, le système est partiellement ordonné. L'aluminium se place sur les sites α et β tandis que le manganèse n'occupe que le sous-réseau δ . Pour rappel, les sous-réseaux sont illustrés figure 3.2. Le système est dans une configuration proche de $D0_3\text{-(Fe,Al)}_3\text{Mn}$, bien que l'aluminium soit en solution solide uniquement sur deux des quatre sous-réseaux.

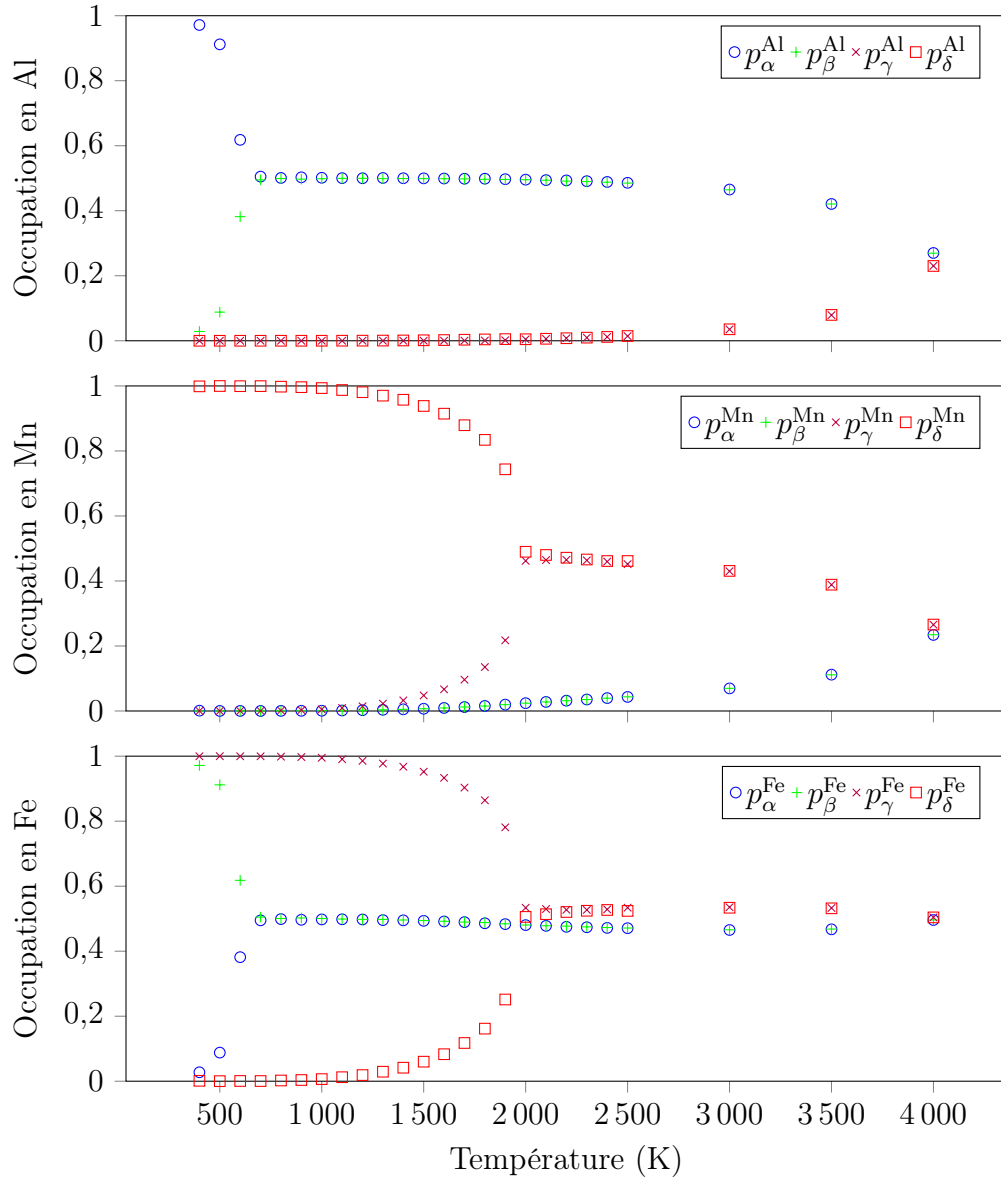


FIGURE 5.5 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée, en fonction de la température, à la composition Fe₂AlMn, pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c1 étudié par simulation Monte-Carlo canonique.

Pour une température comprise entre 2000 et 4000 K, le fer est en solution solide car il occupe les quatre sous-réseaux, tandis que l'aluminium et le manganèse occupent respectivement les coins et les centres des cubes. Il s'agit donc du composé ordonné $B2\text{-AlMn}$ avec 50 % de fer en solution solide.

Au vu des écarts constatés entre l'expérience et la modélisation, nous avons décidé d'apporter des modifications au modèle.

5.2.2 Ajout de structures complémentaires ternaires

Étant donné l'effet positif des structures complémentaires dans la base de données sur la fiabilité des modèles binaires Fe-Al, nous ajoutons trois structures complémentaires à la base de données d'ajustement *ab initio* : $L2_1$, XA et le manganèse pur CC . Ceci conduit à développer un modèle $BCC\text{-FeAlMn-SS2c2}$.

5.2.2.1 Coefficients du modèle

L'effet de l'introduction des nouvelles configurations dans la base de données d'ajustement sur les valeurs numériques des coefficients énergétiques n'est pas négligeable, comme présenté dans le tableau 5.3, avec des variations d'énergie d'interaction allant jusqu'à près de 175 meV (pour $J_2^{2,\text{AlMn}}$), entraînant même des changements de signe des coefficients, pour $J_2^{1,\text{MnMn}}$ par exemple. Ces changements de signe signifient que certaines configurations de paires attractives deviennent répulsives, et inversement.

	BCC-FeAlMn-SS2c1	BCC-FeAlMn-SS2c2
J_ϕ	-16,6100	-16,6102
J_1^{Al}	3,7602	3,7605
J_1^{Mn}	-0,5691	-0,4926
$J_2^{1,\text{AlAl}}$	0,1963	0,1962
$J_2^{1,\text{AlMn}}$	-0,0289	0,0161
$J_2^{1,\text{MnMn}}$	0,1441	-0,0174
$J_2^{2,\text{AlAl}}$	0,0463	0,0462
$J_2^{2,\text{AlMn}}$	0,1445	-0,0284
$J_2^{2,\text{MnMn}}$	0,1536	-0,0032

TABLEAU 5.3 – Coefficients énergétiques des modèles $BCC\text{-FeAlMn-SS2c1}$ et $BCC\text{-FeAlMn-SS2c2}$.

5.2.2.2 États fondamentaux du modèle

La prise en compte de structures complémentaires ternaires dans la base de données pour l'ajustement des coefficients modifie les valeurs des coefficients énergétiques mais aussi les états fondamentaux du système (*cf.* figure 5.6).

Les états fondamentaux du sous-système binaire Fe-Al restent inchangés donc le modèle reproduira, *a priori*, les résultats obtenus au chapitre 4 « Fe-Al CC ».

Par contre, il n'y a maintenant plus de composés ordonnés stables à basse température pour le sous-système binaire Fe-Mn. Le diagramme de phases expérimental (*cf.* figure 2.2) ne présente que la solution solide sur réseau CC, ce qui est compatible avec ces résultats.

Le modèle prédit les composés $D0_3$ et $B32$ comme états fondamentaux du système binaire Al-Mn.

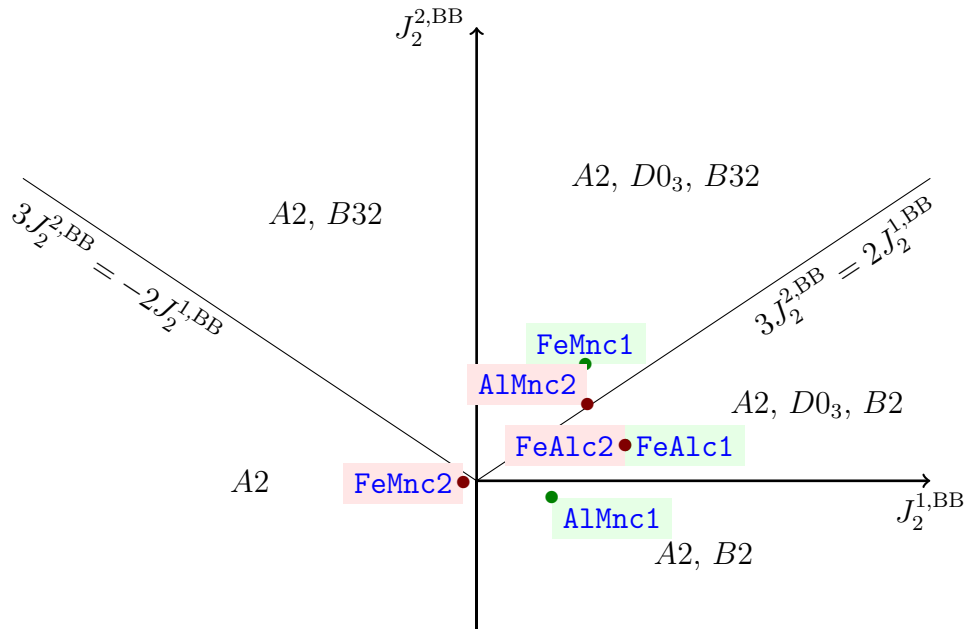


FIGURE 5.6 – États fondamentaux des sous-systèmes binaires pour les modèles BCC-FeAlMn-SS2c1 et BCC-FeAlMn-SS2c2 [49].

5.2.2.3 Validité du modèle

Comme pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c1, on se basera sur les températures de transition $L2_1/B2$ et $B2/A2$ obtenues en Monte-Carlo dans l'ensemble canonique à la composition Fe_2AlMn pour valider ou invalider le modèle.

Pour le nouveau modèle BCC-FeAlMn-SS2c2, on obtient pour la composition Fe_2AlMn le composé $L2_1$ à basse température (*cf.* figure 5.7), conformément à ce

qui est attendu expérimentalement. En effet, le fer occupe les sous-réseaux γ et δ qui correspondent aux centres des cubes tandis que le sous-réseau α est occupé par l'aluminium et β par le manganèse.

Avec le modèle **BCC-FeAlMn-SS2c1**, le désordre apparaît sur le sous-réseau occupé par l'aluminium. Ici, c'est le manganèse qui se substitue plus facilement au fer.

En-deçà de 1100 K, le système forme le composé $L2_1$.

Entre 1100 et 1500 K, le manganèse est en solution solide ; il occupe les quatre sous-réseaux de manière équivalente. L'aluminium quant à lui n'occupe que les sites α et β . Le fer se place sur les sites vacants. On obtient donc, pour cette gamme de températures, le composé $B2-(\text{Fe,Mn})\text{Al}$ sous stœchiométrique en aluminium étant donné la composition fixée à Fe_2AlMn . Ce résultat est compatible avec les résultats du chapitre précédent.

Au-delà de 1500 K, il n'y a plus d'ordre et le système devient une solution solide. Cette valeur est bien plus réaliste que les 4000 K prédits par le modèle **c1**.

5.2.2.4 Analyse du modèle

Après avoir vérifié que les états fondamentaux du modèle **c2** correspondent aux observations expérimentales, nous allons exploiter ce modèle, bien que les températures de transition ne soient pas identiques à celles mesurées.

Pour représenter les diagrammes d'équilibre d'un système ternaire, on trace habituellement des coupes isothermes. Les températures de recuit du matériau réel étant comprises entre 700 et 900 °C, nous proposons donc tout d'abord une coupe isotherme du système Fe-Al-Mn calculée à l'aide du modèle **BCC-FeAlMn-SS2c2** à 973 K.

5.2.2.4.1 Égalité d'occupation des sous-réseaux Comme annoncé à la section 3.4.3.2, le choix du critère d'égalité de composition entre deux sous-réseaux a une influence sur la représentation du diagramme ternaire, surtout en ce qui concerne la frontière entre $D0_3$ et $L2_1$. Lorsque les composés sont stœchiométriques, la détermination est évidente. Cependant, il n'est pas facile de déterminer précisément la transition d'une phase à l'autre lorsque la composition s'écarte des valeurs idéales. En effet, si l'on suppose que le sous-réseau γ est occupé par de l'aluminium alors que les trois autres sous-réseaux sont occupés par du fer, le système est de type $D0_3$. L'ajout de manganèse sur le sous-réseau δ correspond au passage de $D0_3$ à $L2_1$ mais cette transition est progressive. On peut alors se demander quelle est la limite de concentration en manganèse sur le sous-réseau δ à partir de laquelle on obtient le composé $L2_1$ à la place du composé $D0_3$.

Le choix de ce critère a une influence sur le traitement des données et leur représentation graphique, et non pas sur les états thermodynamiques du système.

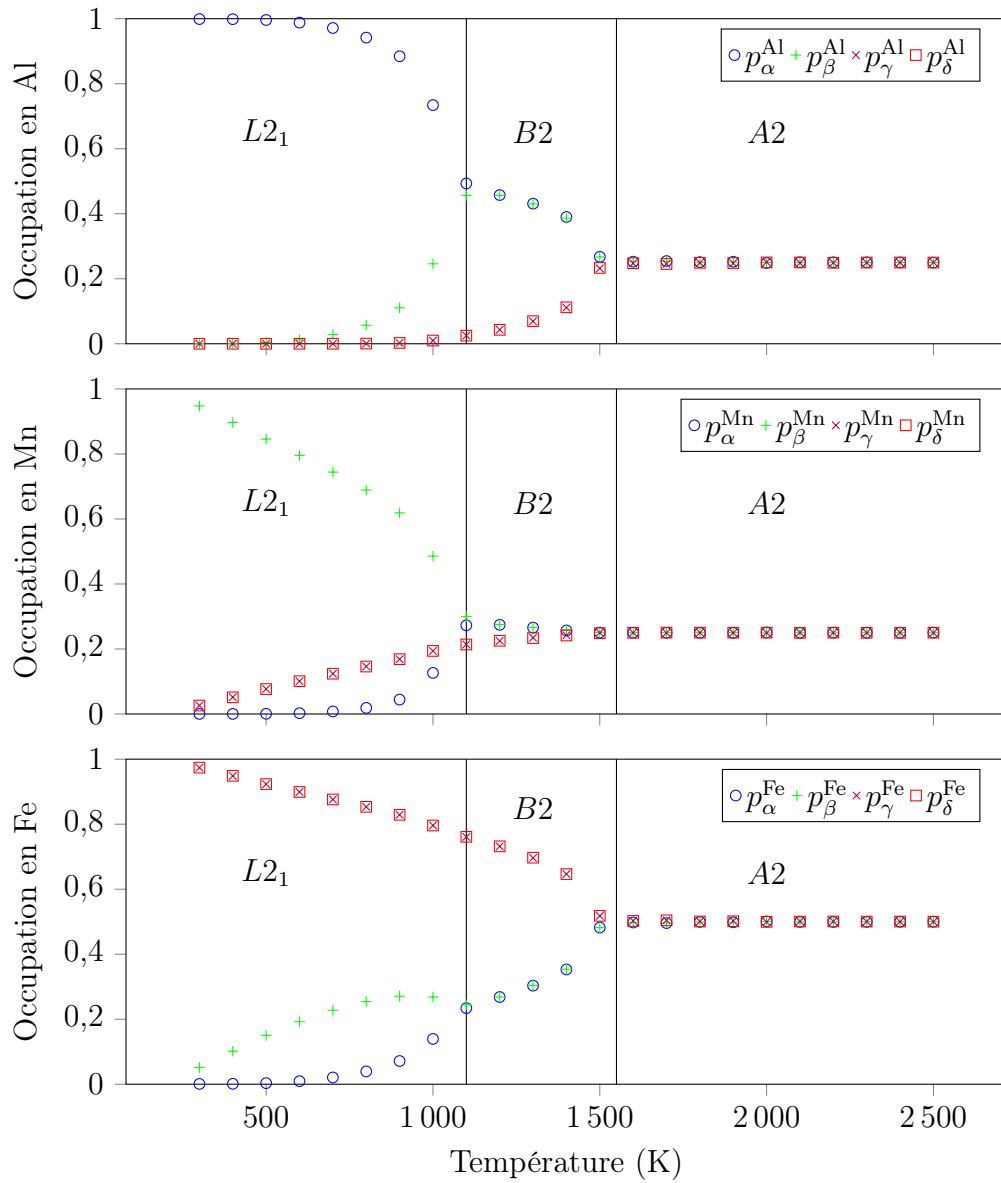


FIGURE 5.7 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée en fonction de la température à la composition Fe₂AlMn pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2. Valeurs calculées à l'aide du Monte-Carlo canonique.

À titre d'exemple, nous proposons de comparer les diagrammes obtenus en champ moyen à 973 K, avec deux critères différents (*cf.* figure 5.8).

Le critère a effectivement une influence uniquement sur la frontière entre $D0_3$ et $L2_1$. Plus le critère est large, plus le domaine $D0_3$ remplace le domaine $L2_1$ lorsqu'une des espèces chimiques est minoritaire. Le long de l'axe FeAl, $L2_1$ pauvre en manganèse est maintenant considéré comme $D0_3$. Autrement dit, $D0_3$ n'est que l'analogue binaire de $L2_1$ et le choix du critère utilisé n'a pas une influence significative sur le diagramme de phases.

5.2.2.4.2 Comparaison entre champ moyen et CVM Lorsque l'on compare les résultats obtenus en champ moyen et en CVM (*cf.* figures 5.8b et 5.9), on remarque que l'allure générale du diagramme de phases ne dépend pas du type de méthode thermodynamique utilisée et que les domaines de solution solide $A2$ sont nettement plus grands en CVM. Cette observation est cohérente avec l'étude du système binaire Fe-Al.

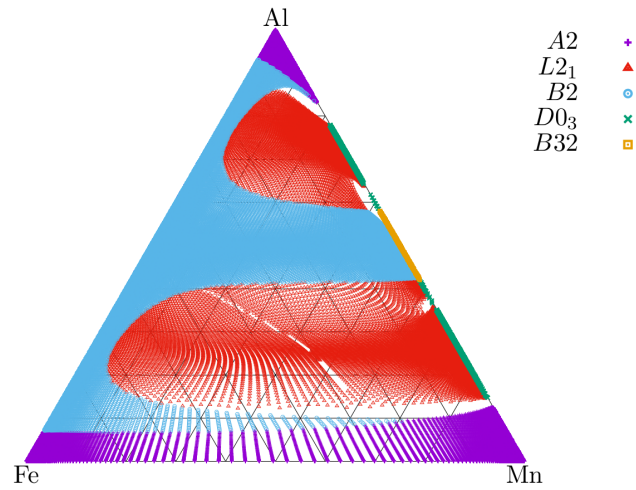
Il est à noter que le champ moyen prédit l'apparition du composé $B32$ -AlMn alors qu'il n'y a pas de composé ordonné à cette composition en CVM. Une étude Monte-Carlo dans l'ensemble canonique à la composition AlMn indique que notre modèle prédit une température de transition $B32/A2$ proche de 1000 K. Ainsi, il est probable que la différence entre les deux diagrammes est due au fait que les températures de transition $B32/A2$ ne sont pas strictement les mêmes selon qu'elles sont évaluées en champ moyen ou en CVM.

5.2.2.4.3 Interprétation des résultats Le modèle ne prédit pas de composé stable pour le sous-système binaire Fe-Mn, ce qui est en accord avec l'étude des états fondamentaux (*cf.* figure 5.6). Par ailleurs, pour le sous-système Al-Mn, les états fondamentaux sont également reproduits bien que la présence de ces composés dépend des températures de transition. Le domaine de stabilité de $B32$ (en champ moyen) permet un écart à la stœchiométrie de la composition chimique en aluminium et en manganèse mais cette phase n'est plus stable en présence de fer, au profit de la phase $B2$.

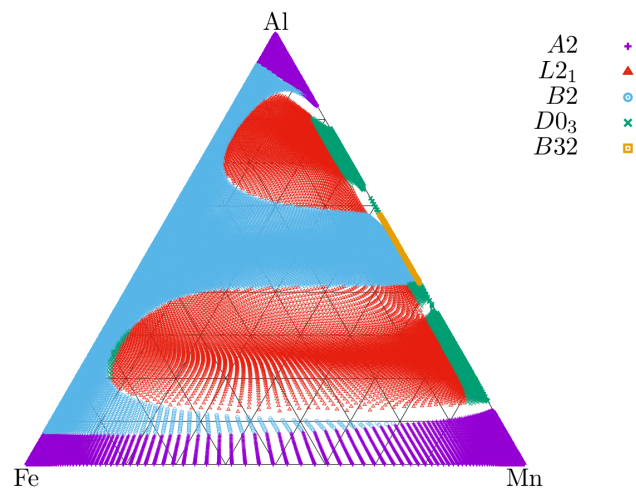
Enfin, pour le système Fe-Al, les résultats sont en total accord avec ceux du chapitre précédent : les domaines reproduits le long de cet axe correspondent à ce qui était obtenu avec le modèle binaire, respectivement en champ moyen et en CVM, à 973 K.

5.2.2.5 Validation Monte-Carlo

Comme indiqué précédemment, la méthode Monte-Carlo bien qu'*a priori* exacte demande beaucoup de ressources de calcul, ce qui rend presque prohibitif le calcul d'une coupe isotherme pour un système ternaire. Afin de vérifier l'exactitude des



(a) Diagramme obtenu avec un critère strict ($S = 0,01$).



(b) Diagramme obtenu avec un critère large ($S = 0,1$).

FIGURE 5.8 – Coupes isothermes à 973 K en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2 en utilisant différents critères de détection des phases.

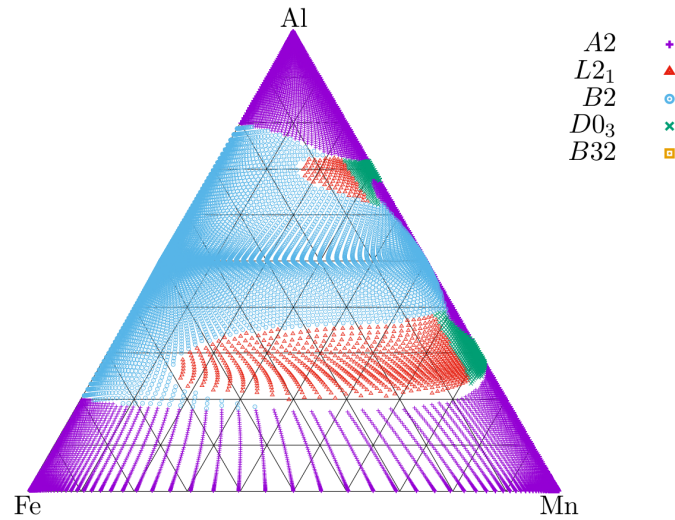


FIGURE 5.9 – Coupe isotherme à 973 K en CVM pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2.

diagrammes calculés, nous avons déterminé à 973 K en Monte-Carlo une courbe isopotentielle correspondant à un balayage en potentiel chimique d’alliage $\delta\mu^{\text{Al}}$ de 3 à 6 eV pour $\delta\mu^{\text{Mn}}$ constant et égal à $-0,5$ eV. La figure 5.10 représente cette courbe isopotentielle superposée sur la coupe isotherme ternaire obtenue en CVM à 973 K.

Les limites des domaines sont les mêmes pour les deux méthodes thermodynamiques et que l’on obtient également le domaine biphasé $A2/L2_1$ en Monte-Carlo. On en déduit donc que la CVM donne des résultats en excellent accord avec la simulation Monte-Carlo.

5.3 Effet de la température – SS2c2T

Dans ce paragraphe nous présentons des résultats relatifs à la prise en compte des effets de température induits par les vibrations atomiques dans le cadre de l’approximation harmonique.

Rappelons que, pour l’étude du système binaire Fe-Al, nous avons dû supposer que l’énergie libre de vibration de la phase $B32$ (laquelle s’est avérée instable du point de vue de l’analyse de modes de vibration) était identique à celle calculée pour la phase $B2$. Tout comme $B32$, XA s’est également révélé instable et pour cette raison nous supposons que la contribution des vibrations à son énergie libre est la même que celle déterminée pour le composé $L2_1$.

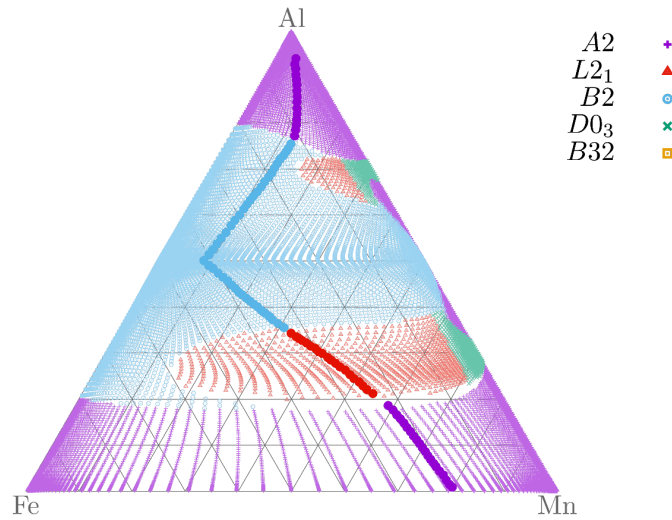


FIGURE 5.10 – Coupe isotherme à 973 K en CVM pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2 avec une isopotentielle déterminée en Monte-Carlo (points plus foncés).

Par ailleurs, le manganèse pur n'est stable ni sur réseau CC, ni sur réseau CFC. Dans ces configurations, la DFT ne fournit donc pas de spectre de phonons exploitable. Nous supposons donc que la contribution à son énergie libre de vibration est identique à celle du fer pur.

Les calculs de phonons étant consommateurs de ressources de calcul, nous avons décidé, pour en limiter le nombre, de faire une approximation supplémentaire : l'énergie libre associée à toutes les structures riches en fer a été prise identique et égale à celle du fer pur. Cette hypothèse s'appuie sur les résultats binaires (*cf.* figure 4.12 page 78) qui montrent que les courbes d'énergie libre de vibration pour les super-cellules de fer pur, et pour celles contenant un atome d'aluminium ou les paires d'atomes d'aluminium se superposent.

En supplément des résultats décrits précédemment, nous avons calculé la contribution de l'énergie libre de vibration pour le composé $L2_1$, et nous l'avons représentée sur la figure 5.11 avec celles des résultats antérieurs.

5.3.1 Sur les coefficients

En prenant en compte les contributions de vibration à l'énergie libre dans le cadre de l'approximation harmonique pour les structures contenues dans la base

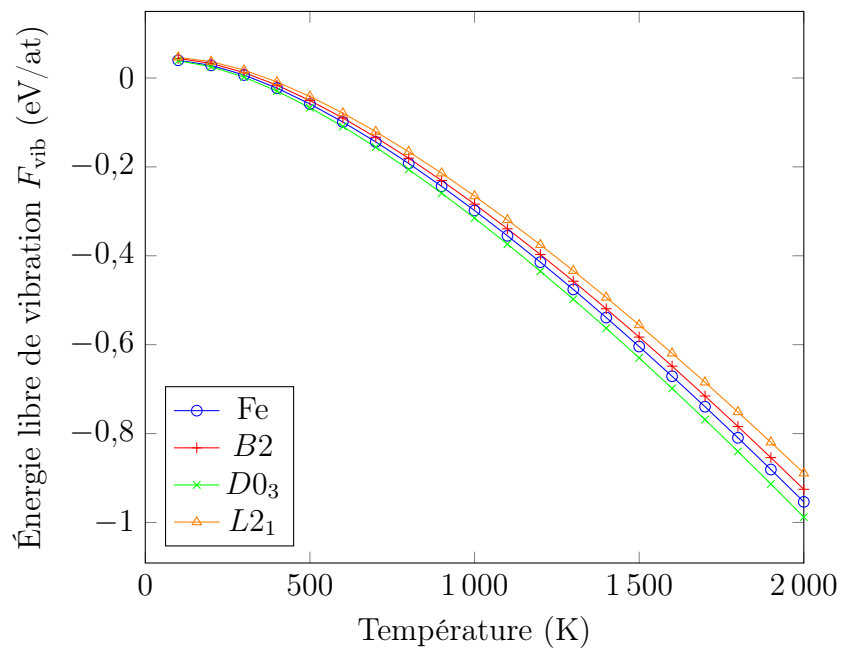


FIGURE 5.11 – Contribution des modes de vibration à l'énergie libre F_{vib} du composé $L2_1$ et des composés étudiées au chapitre précédent en fonction de la température.

d'ajustement, on obtient le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T dont l'évolution des coefficients en fonction de la température est représentée sur les figures 5.12 à 5.14.

Les coefficients communs avec le modèle binaire restent inchangés.

Les coefficients associés au manganèse et principalement celui de l'atome seul (J_1^{Mn}) ainsi que les paires Mn-Mn ($J_2^{1,\text{MnMn}}$ et $J_2^{2,\text{MnMn}}$) apparaissent plus bruités que les autres coefficients, avec même quelques points qui s'écartent de la tendance générale de la courbe pour les coefficients de paires. Une petite perturbation (énergie libre de vibration) dans les paramètres d'entrée a une influence significative sur les résultats de l'ajustement (coefficients du modèle). Il est donc probable que le système linéaire soit mal conditionné, mais ceci n'empêche aucunement de parvenir à dégager une tendance et d'exploiter les modèles.

Il est intéressant de constater que l'énergie de l'amas vide (J_ϕ) et des atomes seuls (J_1^{Al} et J_1^{Mn}) décroissent quand la température augmente alors que les paires adoptent le comportement inverse.

Étant donné que l'énergie d'interaction pour certaines paires change de signe en fonction de la température, on s'attend à ce que l'effet des phonons sur les diagrammes de phases avec du manganèse ne soit pas négligeable.

5.3.2 Sur le diagramme de phases

Les températures de transition du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T ont été déterminées par la méthode Monte-Carlo à l'aide d'un calcul canonique pour la composition Fe_2AlMn . Les occupations des sous-réseaux en fonction de la température sont illustrées sur la figure 5.15.

La prise en compte des degrés de liberté de vibration ne change pas les résultats du point de vue qualitatif (*cf.* notamment la figure 5.7). Cependant, d'un point de vue quantitatif, il y a des différences par rapport au modèle sans phonons. En effet, la température de transition entre $L2_1$ et $B2$ était d'environ 1100 K, alors qu'elle est maintenant autour de 800 K. La différence la plus notable concerne la limite en température de la stabilité de $B2$: la prise en compte des effets de vibration fait que cette température passe de 1500 K à 2500 K.

Ces résultats, ainsi que ceux obtenus en champ moyen et en CVM, sont consignés dans le tableau 5.4, avec un rappel des températures expérimentales. Il est à noter que, pour reproduire les résultats de la référence [95], qui sont donnés pour la composition Fe_2AlMn , il suffit de travailler à cette composition en Monte-Carlo canonique (*cf.* figure 5.15). Par contre, en champ moyen et en CVM, on calcule des coupes isothermes sans fixer la composition. Dans ces cas, la température maximale à laquelle le composé $L2_1$ est stable ne permet pas de déterminer la température de transition recherchée, étant donné qu'il faut ajouter un critère sur la composition. La température de transition est ici la température maximale à laquelle on trouve le composé ($L2_1$ ou $B2$) et pour laquelle le système se trouve

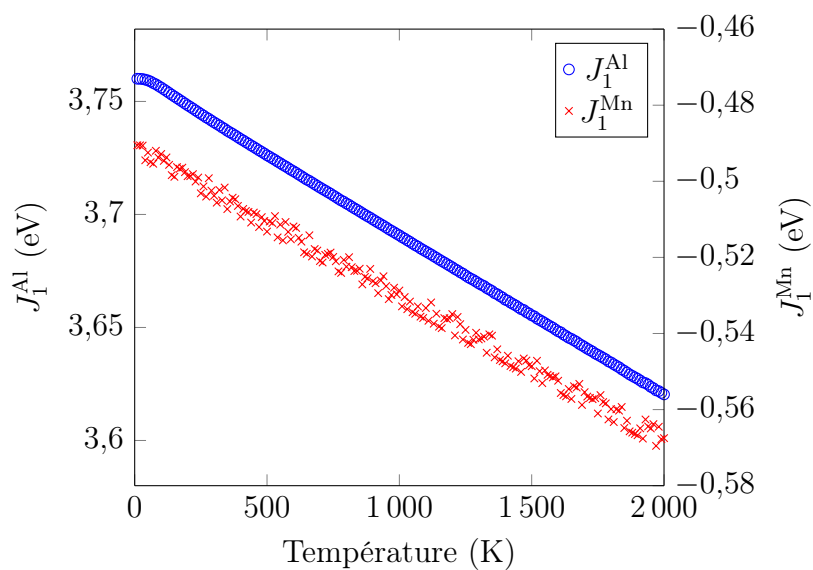
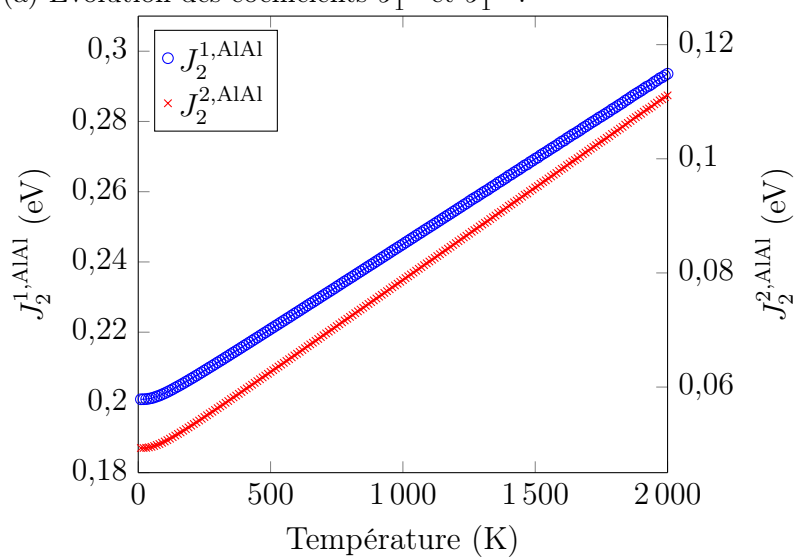
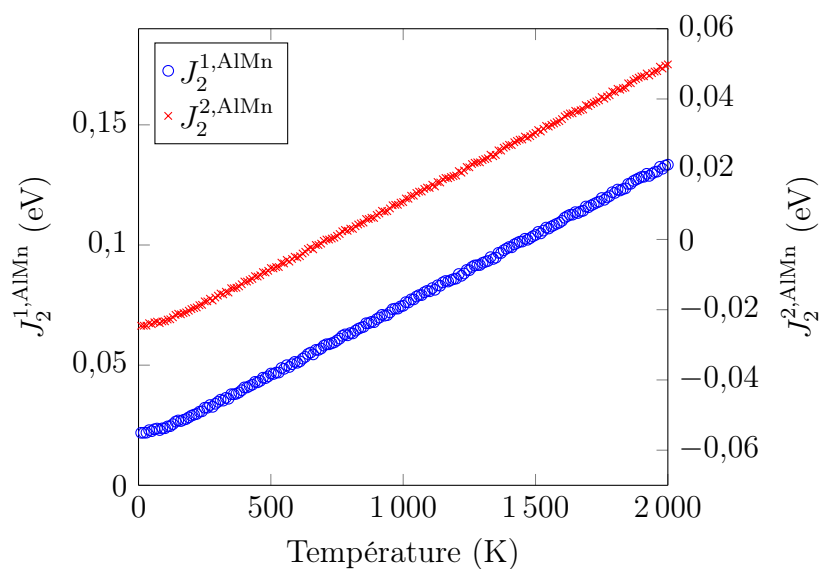
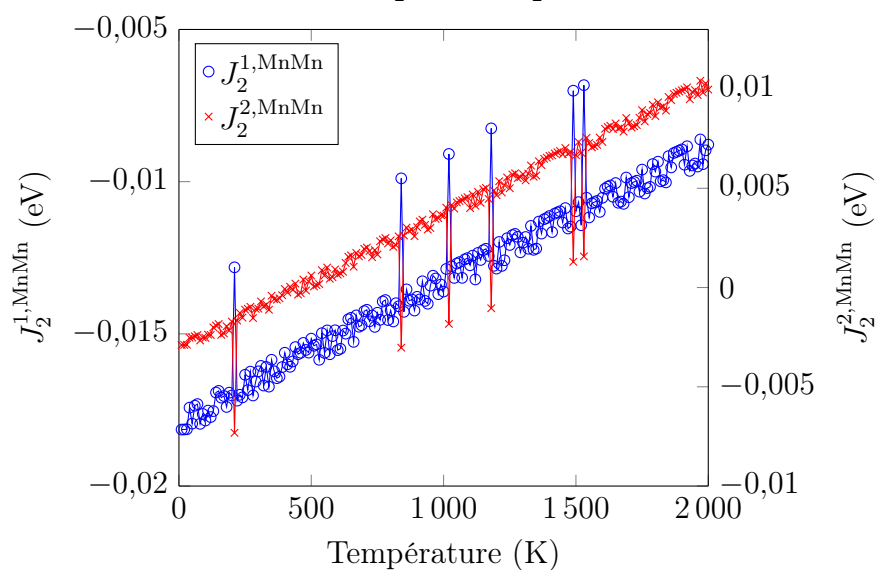
(a) Évolution des coefficients J_1^{Al} et J_1^{Mn} .(b) Évolution des coefficients $J_2^{1,\text{AlAl}}$ et $J_2^{2,\text{AlAl}}$.

FIGURE 5.12 – Évolution des paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en fonction de la température dans le cadre de l'approximation harmonique.



(a) Évolution des coefficients $J_2^{1,AlMn}$ et $J_2^{2,AlMn}$.



(b) Évolution des coefficients $J_2^{1,MnMn}$ et $J_2^{2,MnMn}$.

FIGURE 5.13 – Évolution des paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en fonction de la température dans le cadre de l'approximation harmonique.

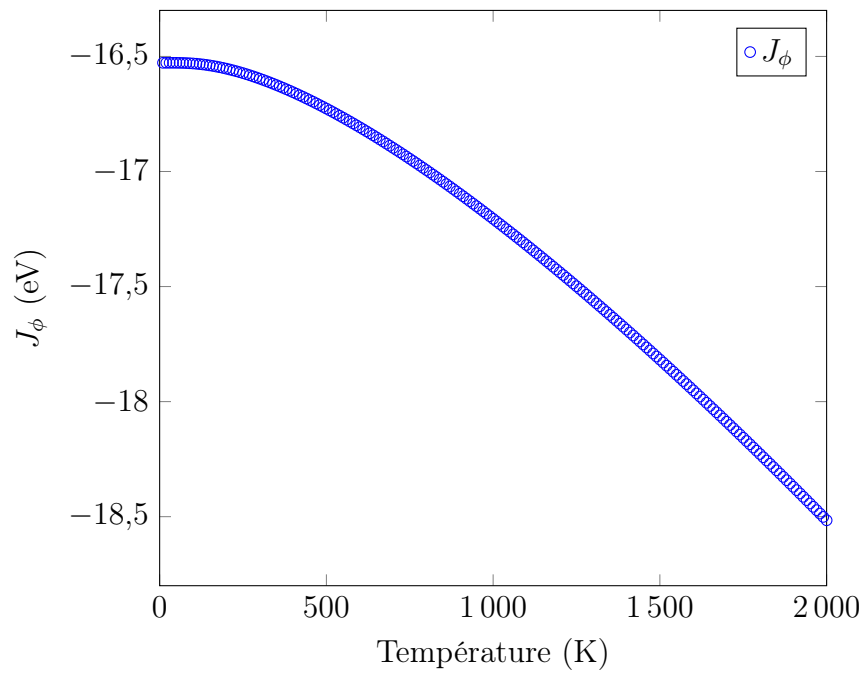


FIGURE 5.14 – Évolution des paramètres énergétiques du modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T en fonction de la température dans le cadre de l’approximation harmonique.

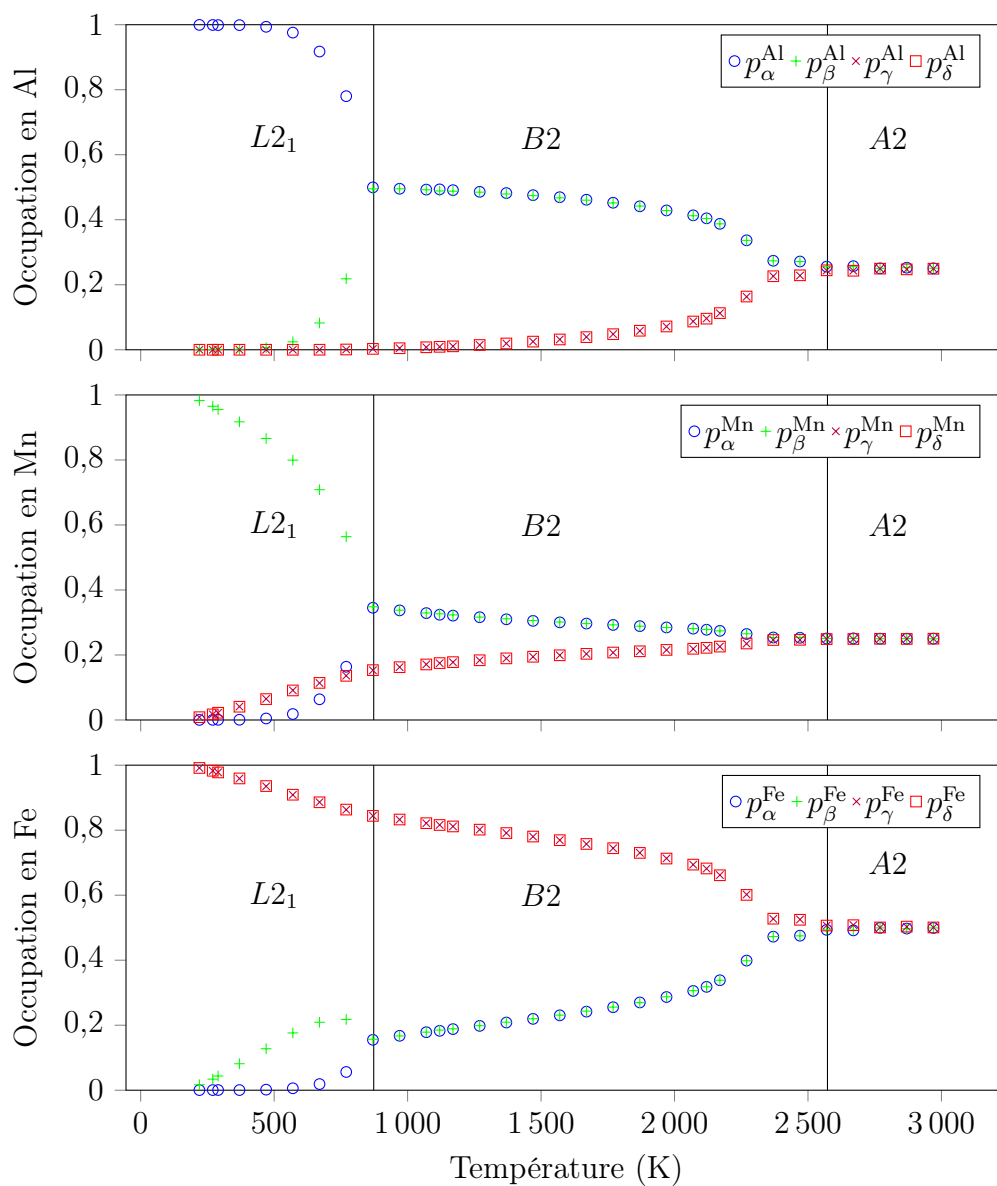


FIGURE 5.15 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée en fonction de la température pour la composition Fe_2AlMn pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T. La détermination a été faite en utilisant la méthode Monte-Carlo canonique.

à la composition $Fe_{2\pm 2x}Al_{\pm x}Mn_{\pm x}$, avec $x = 0.01$. En effet, il faut vérifier que le domaine du composé $B2$ encore présent sur le diagramme de phases corresponde au système de composition Fe_2AlMn et non à un autre composé $B2$, Fe-Al par exemple.

Méthode		$T_{L2_1/B2}$ (K)	$T_{B2/A2}$ (K)
BCC-FeAlMn-SS2c2	Champ moyen	1350	2600
	CVM	1100	1600
	Monte-Carlo	1100	1500
BCC-FeAlMn-SS2c2T	Champ moyen	1000	1200
	CVM	850	2500
	Monte-Carlo	850	2550
Expérimental [30]		898	1677

TABLEAU 5.4 – Températures de transition $L2_1/B2$ et $B2/A2$ à la composition Fe_2AlMn , pour les modèles BCC-FeAlMn-SS2c2 et BCC-FeAlMn-SS2c2T en champ moyen, CVM et Monte-Carlo.

La prise en compte des effets de vibration des atomes améliore la prédiction de la température de transition entre $L2_1$ et $B2$, quelle que soit la méthode thermodynamique utilisée. Les résultats Monte-Carlo sont même en très bon accord avec l'expérience. Par contre, la température de transition entre $B2$ et $A2$ est, quant à elle, plus proche de la valeur expérimentale lorsque la base de données d'énergies DFT ne prend pas en compte les phonons, sauf en champ moyen.

On peut sans doute, comme pour le cas binaire, évoquer que la contribution des phonons n'est pas prise en compte de façon convenable pour les solutions solides, et ce d'autant plus que la composition en fer est faible, ce qui est le cas notamment de la phase $A2$ qui nous intéresse ici. Ainsi dans le cas de la transition $B2$ vers $A2$ pour des compositions intermédiaires, le meilleur modèle semble être celui qui ne prend pas en compte les phonons. La solution solide à la composition voulue pour cette étude n'est donc pas aussi bien décrite par le modèle que la solution solide très riche en fer.

5.4 Paramètres d'ordre à courte portée

Des outils permettant de calculer les paramètres d'ordre à courte portée ont été développés, dans le but d'approfondir l'étude des modèles dans l'ensemble canonique. En effet, les paramètres d'ordre à longue portée permettent d'identifier les composés ordonnés alors que les paramètres à courte portée ont pour objectif de détecter des écarts aux alliages parfaitement désordonnés.

Les paramètres d'ordre à courte portée définis ici sont les nombres de paires de chaque type divisés par les nombres de ces paires dans le système désordonné, qui dépend donc uniquement de la composition de l'alliage.

La super-cellule Monte-Carlo $12 \times 12 \times 12$ contient 422 atomes d'aluminium, 181 de manganèse et 2853 de fer, ce qui correspond à une composition d'intérêt industriel (12,2 % at Al et 5,2 % at Mn). Pour cette composition, on s'intéresse à l'évolution des paramètres d'ordre à courte portée en fonction de la température, pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2 (figure 5.16) et BCC-FeAlMn-SS2c2T (figure 5.17). Le symbole renseigne sur la portée de l'interaction, tandis que la couleur correspond à la chimie.

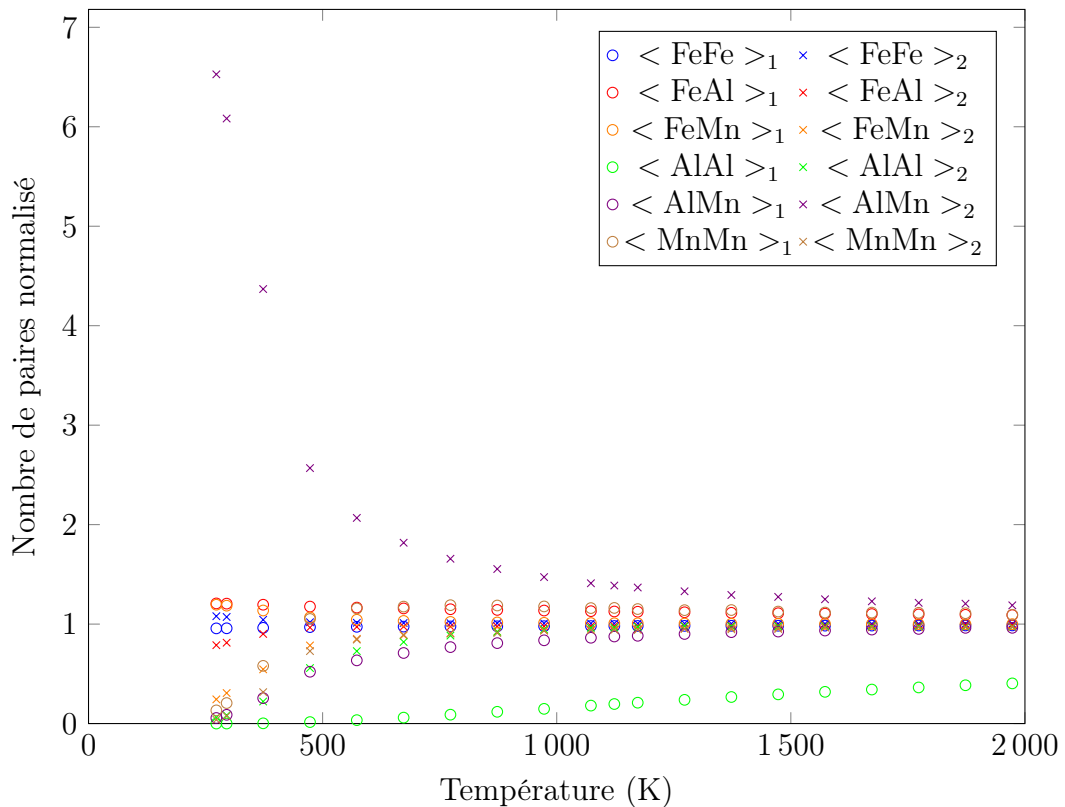


FIGURE 5.16 – Évolution des paramètres d'ordre à courte portée en fonction de la température pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2.

On remarque qu'en chauffant, le système s'approche de la solution solide, avec les nombres des paires normalisés qui tendent vers 1, caractéristique du désordre parfait.

Le nombre de paires $\langle \text{AlMn} \rangle_2$ diminue jusqu'à tendre vers sa valeur correspondant à l'état désordonné. Or, ces paires sont caractéristiques du composé $L2_1$

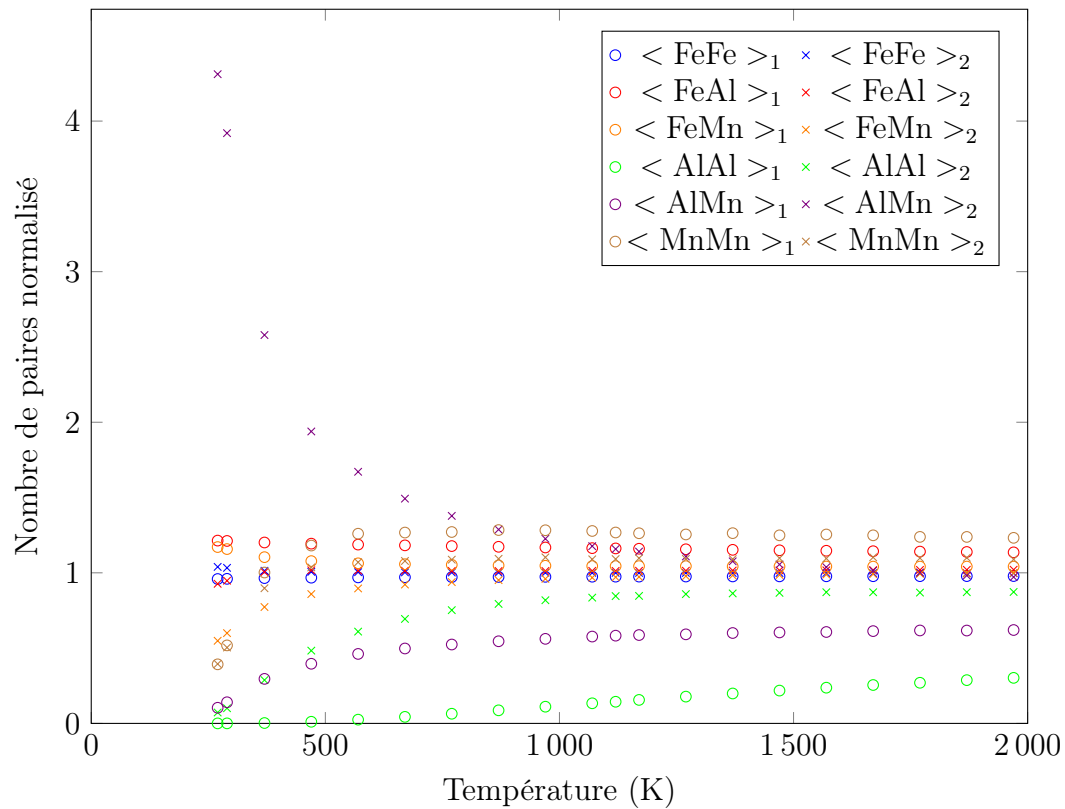


FIGURE 5.17 – Évolution des paramètres d'ordre à courte portée en fonction de la température pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T.

qui disparaît donc avec l'augmentation de la température.

Les comportements sont similaires pour les deux modèles, que l'on ait pris en compte ou pas la vibration des atomes, même si un ordre local semble persister à plus haute température dans le second cas. On remarque cependant que la diminution du nombre de paires caractéristiques du composé $L2_1$ est plus rapide pour le modèle BCC-FeAlMn-SS2c2T, conformément à ce qui était attendu étant donné que la température de transition $L2_1/B2$ est plus faible pour ce modèle.

Synthèse

Différents modèles ont été développés pour décrire le système ternaire Fe-Al-Mn. L'ajout de structures complémentaires dans la base de données d'ajustement ainsi que la contribution de vibration à l'énergie libre ont été étudiés.

Il est relativement difficile de comparer nos résultats avec la bibliographie car nous ne pouvons reproduire que la partie sur réseau CC du diagramme de phases. Nous disposons de certains résultats expérimentaux [95] qui nous permettent de discuter de la pertinence de notre modèle, par exemple les températures de transition.

Les structures complémentaires dans la base d'ajustement s'avèrent nécessaires pour prédire le composé ordonné attendu à la composition Fe_2AlMn . Le modèle ajusté sur une base de données d'énergies libres contenant la contribution de vibration des atomes donne de très bonnes valeurs de températures de transition $L2_1/B2$, qui se rapprochent beaucoup des données expérimentales. Pour des raisons de pragmatisme, nous n'avons pas cherché à construire des modèles explicitement magnétiques.

Il existe des modèles CALPHAD qui ont été développés pour ce système [96], mais les éléments de comparaison sont limités dans la mesure où contrairement à CALPHAD, qui inclut les modèles sur réseau CFC, nous ne travaillons que sur réseau CC. En ce qui concerne le seul élément de comparaison, la composition limite entre $A2$ et $B2$ -FeAl, nos résultats obtenus en CVM sont en accord avec le modèle CALPHAD.

Nos résultats montrent qu'il est donc possible de décrire avec une assez bonne précision le côté riche en fer du système ternaire Fe-Al-Mn sur réseau CC. La prise en compte des phonons permet de développer des modèles qui se rapprochent à basse température de l'expérience. À haute température, la solution solide $A2$ n'est sans doute pas assez bien décrite par notre approximation (contribution de vibration du fer pur).

Fe-Al-Mn-C CC

Sommaire du présent chapitre

6.1 Construction des modèles	118
6.1.1 Modification de l'Hamiltonien	118
6.1.2 Validité des calculs <i>ab initio</i>	118
6.2 Calculs thermodynamiques	119
6.3 Modèles quaternaires	120
6.3.1 Paires SI	121
6.3.2 Paires II	125
6.4 Monte-Carlo	129

Pour compléter notre étude du système Fe-Al-Mn-C sur réseau CC, nous avons introduit le carbone qui occupe les sites interstitiels (illustrés en annexe B). Ces nouveaux sites seront éventuellement occupés par le carbone, ou alors laissés vacants. Il faut donc également introduire la lacune qui correspond à l'absence de carbone sur un site interstitiel. L'expérience nous dit que toutes les espèces chimiques ne sont pas permises sur tous les sites : le fer, l'aluminium et le manganèse ne peuvent occuper que les sites substitutionnels, tandis que le carbone et la lacune ne peuvent se trouver que sur les sites interstitiels (du moins à basse température). Pour reproduire ces observations, nous développons un modèle d'amas ajusté sur une base de données contenant certaines énergies « factices » qui seront prises artificiellement très élevées pour rendre ces configurations mentionnées énergétiquement improbables.

Le système Fe-Al-Mn-C n'a pas de composé ordonné stable connu sur réseau CC. Nous nous intéresserons donc à l'influence qu'a le carbone sur les autres composés,

tels que $L2_1$, $D0_3$ et $B2$, notamment en ce qui concerne leur domaine de stabilité.

Ici, nous présenterons deux modèles développés à partir du modèle ternaire du chapitre précédent. Le premier prendra en compte les interactions entre les atomes sur les sites substitutionnels, mais aussi l'interaction « S-I » entre un atome substitutionnel et un atome interstitiel. Le second, qui est le plus complet que nous ayons développé lors de ces travaux, considère également les interactions entre les atomes de carbone entre eux, c'est à dire les paires « I-I ». Pour ces deux types de paires, nous considérons qu'une portée aux seconds voisins est suffisante pour décrire le système étudié.

6.1 Construction des modèles

Les coefficients du modèle quaternaire sont déterminés en suivant la méthodologie utilisée depuis le début de ce document. On ajuste les coefficients du modèle d'amas sur une base de données d'énergies calculées en DFT.

6.1.1 Modification de l'Hamiltonien

Le fait de peupler les sites substitutionnels et interstitiels conduit à l'apparition de coefficients nécessaires au modèle mathématique mais dont le sens physique est discutable (*cf.* annexe C.2). Prenons pour exemple le coefficient J_{II}^{Al} , qui correspond à l'énergie nécessaire pour placer un atome d'aluminium sur un site interstitiel. Nous considérons ce phénomène comme peu probable, et pour s'assurer que le modèle ne prédise pas ce genre de configuration, nous avons attribué une énergie très élevée à ce coefficient, de sorte qu'il n'y ait pas d'atome d'aluminium sur un site interstitiel au cours de nos simulations. Cependant, pour garder la cohérence du modèle global, il faut veiller à ce que nos choix ne perturbent pas les autres coefficients. Pour nous assurer de la qualité de notre ajustement, nous avons alimenté la base de données de sorte que les amas factices, inhérents au modèle mais que l'on souhaite exclure de nos simulations, n'apparaissent qu'une seule fois dans la base de données d'ajustement. Ainsi, la partie de la matrice d'inversion qui correspond à ces structures se comporte en « un pour un » et n'a pas d'influence sur la valeur des autres coefficients déterminés par la méthode des moindres carrés.

6.1.2 Validité des calculs *ab initio*

La figure 6.1 montre la convergence de l'énergie de formation d'un atome de carbone en interstitiel dans le fer pur en fonction de la taille de la super-cellule.

L'énergie de formation d'un atome de carbone en interstitiel ne converge pas aussi rapidement que les énergies de formation de défauts substitutionnels, cer-

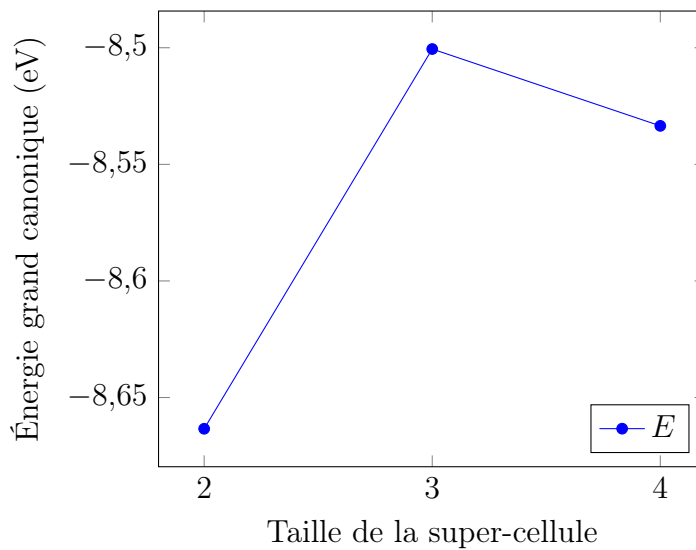


FIGURE 6.1 – Énergie grand canonique d'un atome de carbone en interstitiel dans le fer CC FM en fonction de la taille de la super-cellule.

tainement à cause du fait que le carbone déforme davantage le réseau. Par souci de cohérence avec les modèles développés dans les chapitres précédents, la super-cellule $4 \times 4 \times 4$ a néanmoins été sélectionnée pour alimenter la base de données d'ajustement en présence de carbone.

6.2 Calculs thermodynamiques

Contrairement aux chapitres précédents, la CVM ne sera pas utilisée pour exploiter les modèles quaternaires. Dans la littérature, nous n'avons trouvé aucune approche CVM prenant en compte un réseau CC avec ses sites interstitiels octaédriques. La difficulté réside, en plus d'écrire les équations correspondantes, dans le choix de l'amas à considérer.

En Monte-Carlo grand canonique, l'ajout d'une espèce chimique nécessite un balayage en potentiel chimique supplémentaire pour obtenir une coupe isotherme complète du diagramme de phases. Les calculs deviennent donc de plus en plus coûteux en temps. C'est pourquoi cette méthode sera utilisée avec parcimonie et dans l'ensemble canonique.

Le champ moyen de point se présente donc comme un bon compromis entre temps de calcul raisonnable et précision des résultats.

De plus, nous avons fait le choix de travailler avec une composition constante en carbone. Dans nos calculs en champ moyen, les concentrations en fer, aluminium et manganèse dépendent de leurs potentiels chimiques, tandis que la composition

en carbone doit être vue comme une constante du problème, pour en déduire l'influence du carbone sur le diagramme de phases. Cette méthode nous permet de tracer des coupes isothermes, comme au chapitre précédent, pour différentes concentrations en carbone. Pour cela, il a donc fallu modifier le programme de champ moyen de sorte que la composition en fer, aluminium et manganèse dépende des potentiels chimiques tandis que la composition en carbone reste constante.

Pour le calcul du potentiel chimique effectif des atomes sur les sites substitutionnels, il suffit d'ajouter la contribution de l'Hamiltonien correspondant à l'interaction SI. Le calcul de la composition d'un site S vient immédiatement.

Cependant, l'occupation des sites I dépend de l'interaction avec les sites S, mais aussi des sites I entre eux, sans oublier que la quantité de carbone dans le système est souhaitée constante. Pour réaliser cela, on impose un potentiel chimique du carbone correspondant à la composition voulue, en fonction du micro-état considéré. Une description des équations peut être trouvée en annexe D.

Nous définissons 6 sous-réseaux interstitiels que l'on nomme I_1 à I_6 , illustrés sur la figure 6.2.

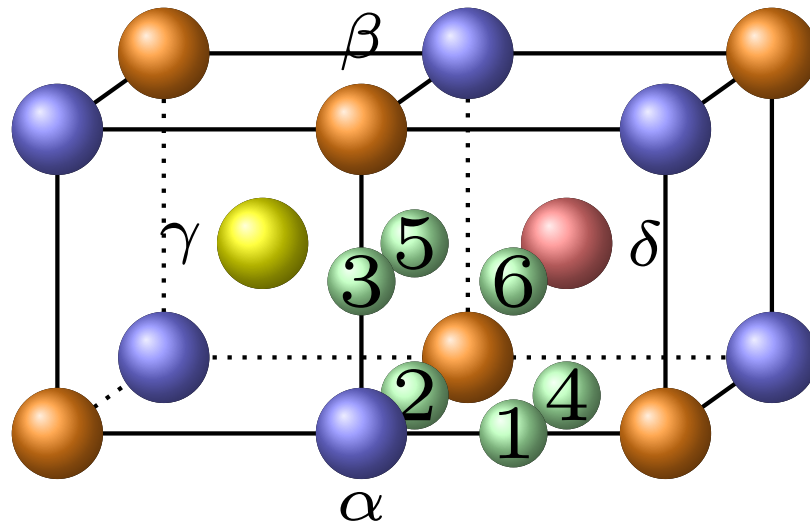


FIGURE 6.2 – Sous-réseaux de la maille CC et nomenclature des sites interstitiels.

6.3 Modèles quaternaires

L'étude de l'effet du carbone sur le système Fe-Al-Mn s'est faite en deux temps. Tout d'abord, nous prenons en compte l'interaction entre le carbone et

les atomes sur le réseau substitutionnel avec le modèle FeAlMnC-SS2SI2c2 pour lequel nous considérons les interactions SS et SI aux seconds voisins. Ensuite, nous ajoutons les interactions entre atomes de carbone (II) pour construire le modèle $\text{FeAlMnC-SS2SI2II2c2}$.

Les coefficients énergétiques de ces deux modèles sont regroupés dans le tableau 6.1 ainsi que ceux du modèle ternaire BCC-FeAlMn-SS2c2 . Parmi les interactions entre les atomes substitutionnels et le carbone, seule la paire Mn-C premiers voisins est attractive. Les interactions obtenues entre atomes de carbone sont très répulsives, conformément aux résultats issus de la bibliographie [23, 24].

	FeAlMn-SS2c2	FeAlMnC-SS2SI2c2	$\text{FeAlMnC-SS2SI2II2c2}$
J_ϕ	-16,6102	-16,6102	-16,6102
J_{1S}^{Al}	3,7605	3,7605	3,7605
J_{1S}^{Mn}	-0,4926	-0,4926	-0,4926
J_{II}^{C}		-8,5162	-8,5162
$J_{2SS}^{1,\text{AlAl}}$	0,1962	0,1962	0,1962
$J_{2SS}^{1,\text{AlMn}}$	0,0161	0,0161	0,0161
$J_{2SS}^{1,\text{MnMn}}$	-0,0174	-0,0174	-0,0174
$J_{2SS}^{2,\text{AlAl}}$	0,0462	0,0462	0,0462
$J_{2SS}^{2,\text{AlMn}}$	-0,0284	-0,0284	-0,0284
$J_{2SS}^{2,\text{MnMn}}$	-0,0032	-0,0032	-0,0032
$J_{2SI}^{1,\text{AlC}}$		0,6575	0,6575
$J_{2SI}^{1,\text{MnC}}$		-0,0903	-0,0903
$J_{2SI}^{2,\text{AlC}}$		0,3652	0,3652
$J_{2SI}^{2,\text{MnC}}$		0,0145	0,0145
$J_{2II}^{1,\text{CC}}$			1,8852
$J_{2II}^{2,\text{CC}}$			0,7659

TABLEAU 6.1 – Coefficients énergétiques des modèles BCC-FeAlMn-SS2c2 , $\text{BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2}$ et $\text{BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2}$.

Étant donné que l'on considère autant de structures contenant du carbone que de coefficients le concernant, les autres coefficients du modèle ne sont pas modifiés par l'ajout du carbone. Autrement dit, la partie contenant du carbone dans la matrice d'ajustement est de type « un pour un » et s'inversera sans affecter les autres termes.

6.3.1 Paires SI

Lorsque l'on néglige les interactions entre sites interstitiels, la symétrie du système permet de constater que les sous-réseaux I_1 , I_2 et I_3 partagent le même voi-

sinage et sont donc équivalents entre eux. Il en va de même pour les sous-réseaux I_4 , I_5 et I_6 . Dans la suite, l'étude portera uniquement sur les sous-réseaux I_1 et I_4 , qui sont premiers voisins.

Dans le but d'observer l'influence de la présence de carbone et des interactions SI, les diagrammes de phases obtenus en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 sont représentés (*cf.* figures 6.3 à 6.5), pour des concentrations en carbone de 1, 5 et 10 %.

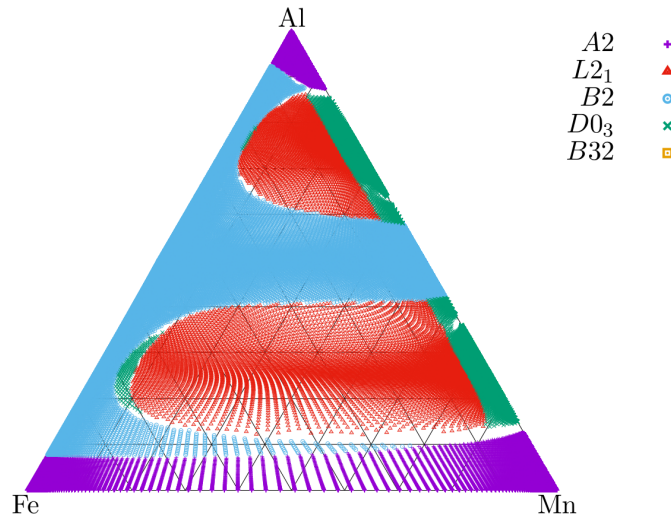


FIGURE 6.3 – Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en carbone de 1 %.

L'ajout du carbone ne modifie pas les diagrammes de phases de façon significative, à part à la composition AlMn où la présence de carbone stabilise le composé $B2$ à la place de AlMn- $B32$. Pour les autres compositions, les diagrammes restent qualitativement et quantitativement identiques à ceux obtenus avec le modèle ternaire, c'est-à-dire en l'absence de carbone. La stabilité relative de AlMn- $B2$ par rapport à $B32$ s'explique par l'attraction des atomes formant la paire correspondant au coefficient $J_{2SI}^{1,MnC}$.

On s'intéresse maintenant à la répartition du carbone sur les sous-réseaux interstitiels I_1 et I_4 qui sont représentatifs de l'ensemble des sous-réseaux. Les occupations de I_1 et de I_4 sont représentées respectivement sur les figures 6.6 et 6.7, pour un système contenant 10 % de carbone. Les résultats obtenus pour d'autres concentrations sont similaires.

Les domaines correspondant à la solution solide substitutionnelle coïncident

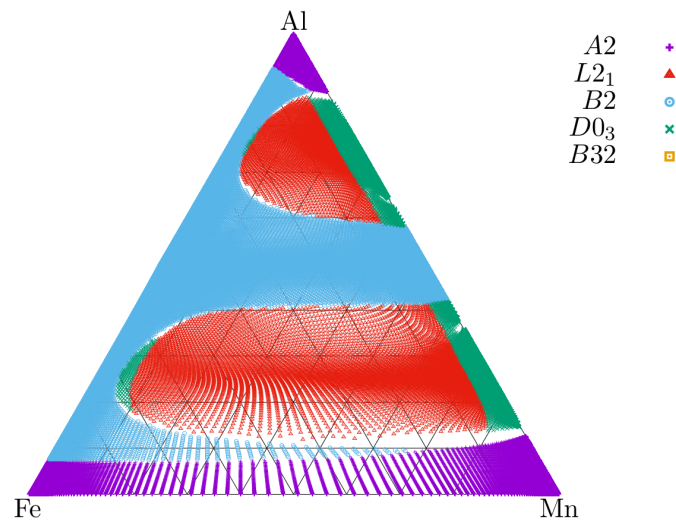


FIGURE 6.4 – Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en carbone de 5 %.

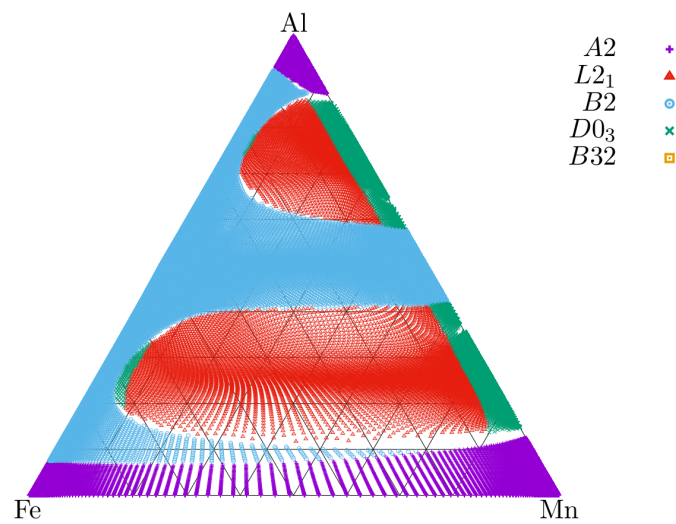


FIGURE 6.5 – Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en carbone de 10 %.

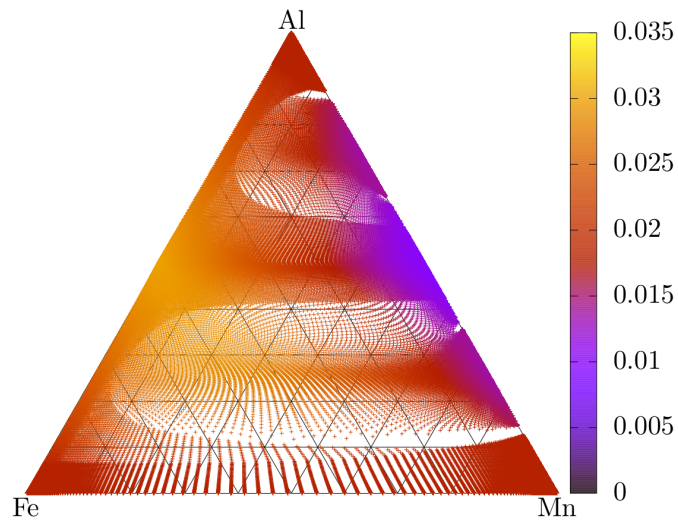


FIGURE 6.6 – Occupation du sous-réseau I_1 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en carbone de 10 %.

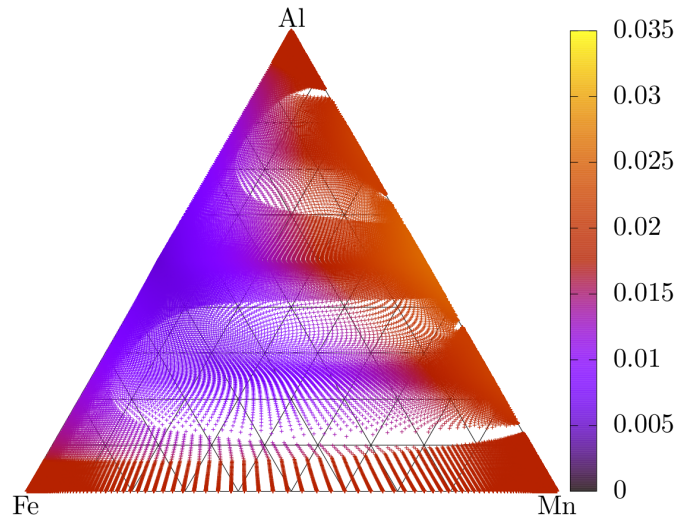


FIGURE 6.7 – Occupation du sous-réseau I_4 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 avec une concentration en carbone de 10 %.

également avec une solution solide interstitielle car chacun des 6 sous-réseaux interstitiels héberge un sixième des atomes de carbone. Autrement dit, si l'un des deux réseaux (S ou I) est désordonné, alors l'autre l'est aussi. Dans le cas des composés ordonnés, le carbone s'ordonne lui aussi avec une préférence pour l'un des deux types de sous-réseaux I (I_1 ou I_4).

Le composé FeAl est *B2* d'après l'occupation de ses sites S. L'aluminium se concentre sur les sites α et β et le fer occupe les sites γ et δ . Dans ce cas, le carbone occupe I_1 , qui est premier voisin de α et β , bien que la paire premiers voisins soit plus répulsive que la paire seconds voisins ($J_{2SI}^{1,AlC} > J_{2SI}^{2,AlC}$). Pour le calcul de l'énergie totale, ces coefficients énergétiques sont à pondérer par le nombre de paires. Le sous-réseau α ne forme que 6 paires SI premiers voisins tandis qu'il y a 12 paires SI seconds voisins.

On s'intéresse maintenant au composé AlMn-*B2*. L'aluminium occupe les sites α et β . Les sites γ et δ sont occupés par du manganèse. Le carbone se retrouve majoritairement en I_4 bien que cette différence d'occupation des sites I soit moins contrastée que dans le cas précédent. Les deux espèces chimiques substitutionnelles ont tendance à former des paires premiers voisins avec le carbone. Il y a donc une compétition entre l'aluminium et le manganèse. Cette compétition est guidée par la différence du rapport entre $J_{2SI}^{1,AlC}$ et $2 \times J_{2SI}^{2,AlC}$ et du rapport entre $J_{2SI}^{1,MnC}$ et $2 \times J_{2SI}^{2,MnC}$.

6.3.2 Paires II

Le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 contient des énergies positives pour les interactions II. On s'attend donc à trouver le moins possible de ces paires.

Les calculs en champ moyen (figures 6.8 à 6.10) à 973 K et pour une composition en carbone de 1, 5 et 10% ne montrent pas de changement significatif sur le diagramme de phases.

Dans la gamme de composition étudiée, le carbone ne semble pas avoir d'influence sur le diagramme de phases ternaire. Cependant, on constate que le carbone s'arrange différemment sur les sites interstitiels en fonction de sa composition, avec une transition comprise entre 3 et 4%.

En effet, pour une composition inférieure à 3%, le carbone se comporte de la même manière qu'en l'absence des paires II. L'occupation des sous-réseaux I_1 , I_2 et I_3 d'un côté est identique ainsi que celle des sous-réseaux I_4 , I_5 et I_6 de l'autre. Par exemple, pour 1% de carbone dans le système, on obtient les occupations illustrées sur les figures 6.11 et 6.12, qui sont les mêmes que celles présentées dans la section précédente, à un facteur 10 près au niveau de l'échelle qui correspond à la différence de concentration en carbone dans les deux modélisations.

Ainsi, dans la solution solide, le carbone est lui aussi désordonné. Dans les composés ordonnés, les atomes de carbone occupent préférentiellement les sous-

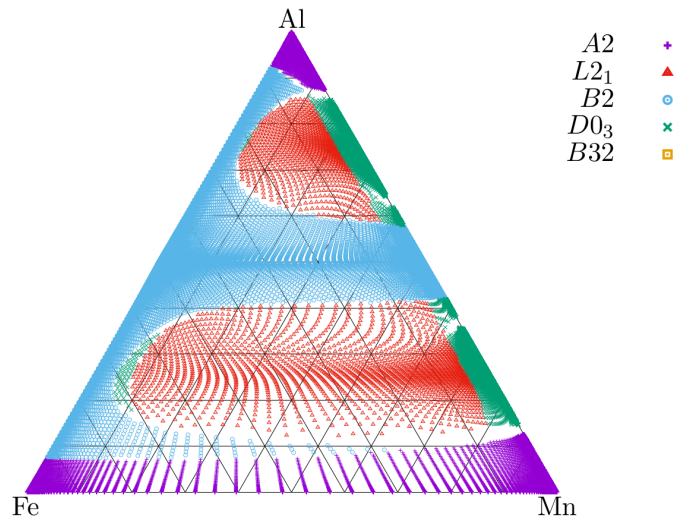


FIGURE 6.8 – Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 1 %.

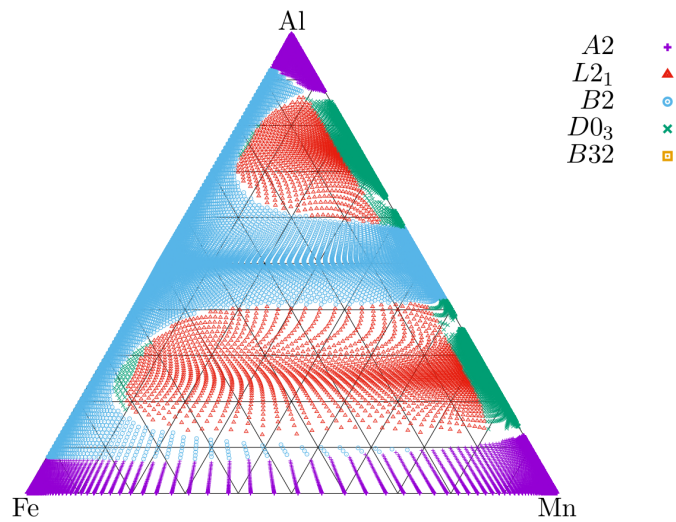


FIGURE 6.9 – Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 5 %.

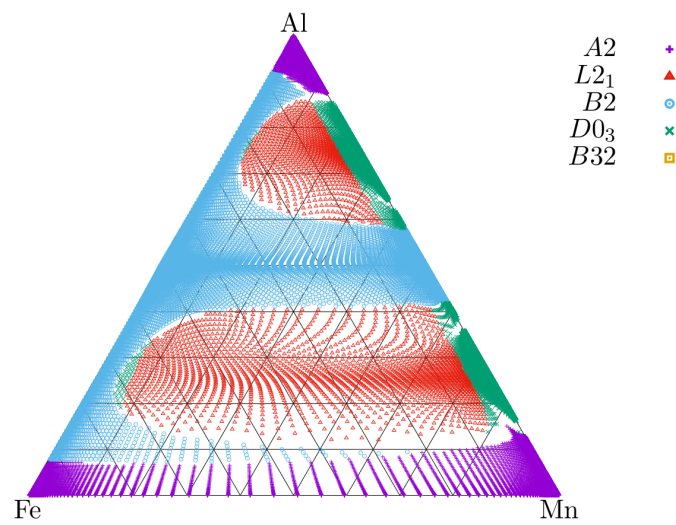


FIGURE 6.10 – Coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 10 %.

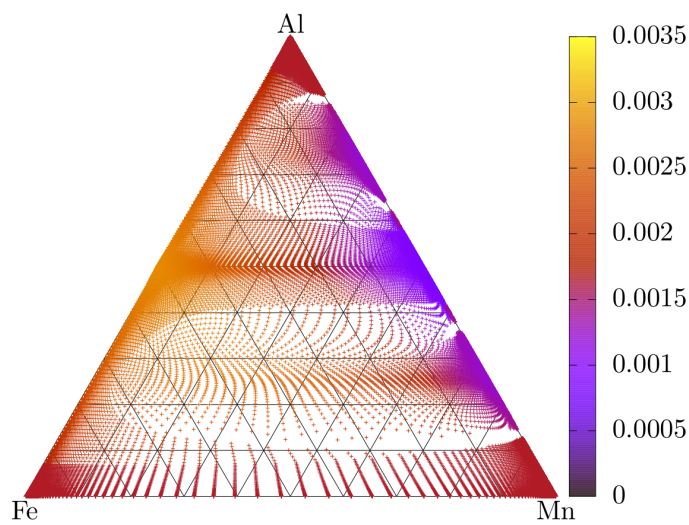


FIGURE 6.11 – Occupation du sous-réseau I_1 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 1 %.

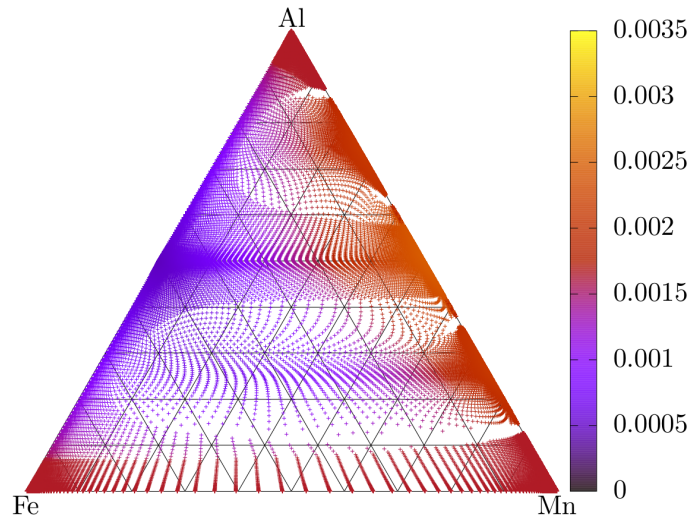


FIGURE 6.12 – Occupation du sous-réseau I_4 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 1 %.

réseaux I_1 , I_2 et I_3 , ou alors les trois autres sous-réseaux interstitiels. Quoi qu'il en soit, ils sont donc majoritairement premiers voisins entre eux dans le cadre de l'approximation de champ moyen de point, bien que le coefficient énergétique spécifique à l'interaction CC corresponde à une forte répulsion.

Que l'on soit dans le domaine FeAl- $B2$ où le carbone va préférentiellement dans le premier voisinage de l'aluminium ou dans le domaine AlMn- $B2$ où le carbone trouve un compromis entre le premier voisinage de l'aluminium et le premier voisinage du manganèse, les configurations contiennent des paires de carbone premiers voisins entre eux alors que les coefficients énergétiques correspondants sont positifs.

À partir de 4 % de carbone dans le système, les interactions II prennent l'avantage sur les interactions SI. Les interactions II qui sont répulsives deviennent trop coûteuses en énergie pour que le carbone puisse se placer en fonction des sites S l'entourant.

On observe un deuxième type d'ordre du carbone sur les sites I. Pour éviter la répulsion II associée aux coefficients premiers et seconds voisins, les atomes de carbone n'occupent que les sous-réseaux I_1 (figure 6.13) et I_5 (figure 6.14), qui sont troisièmes voisins entre eux. Les autres sous-réseaux I restent complètement inoccupés et ne sont donc pas représentés. Lorsque les atomes substitutionnels sont

en solution solide, le carbone se trouve, en proportions égales, sur les sites I_1 et I_5 , de sorte qu'il n'y ait pas d'interactions entre atomes de carbone.

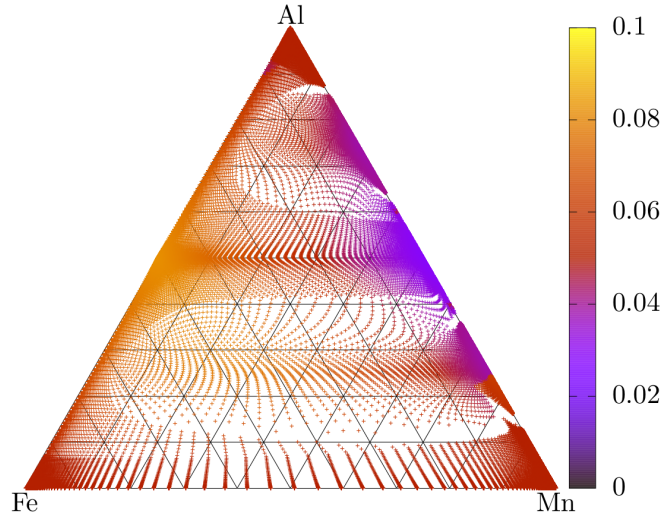


FIGURE 6.13 – Occupation du sous-réseau I_1 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 10 %.

Pour FeAl- $B2$, les atomes de carbone sont premiers voisins des atomes d'aluminium (Al en α et C en I_1). Par contre, étant donné que les sous-réseaux I_2 , I_3 , I_4 et I_6 sont inoccupés, il n'y a pas d'interaction CC.

La phase AlMn- $B2$ se comporte de façon similaire. Il y a de nouveau une compétition entre les paires AlC et MnC, alors qu'il n'y a pas d'interaction entre atomes de carbone, qui sont donc suffisamment loin les uns des autres.

6.4 Monte-Carlo

Pour évaluer la pertinence de l'approche en champ moyen du modèle quaternaire, les résultats obtenus sont comparés à des calculs Monte-Carlo dans l'ensemble canonique. Deux points de la coupe isotherme calculée en champ moyen à 973 K ont été étudiés en détail. Nous avons étudié les phases FeAl- $B2$ et AlMn- $B2$, avec les modèles BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 et BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2, pour lesquels on regarde l'influence du nombre d'atomes de carbone sur les paramètres d'ordre à longue portée.

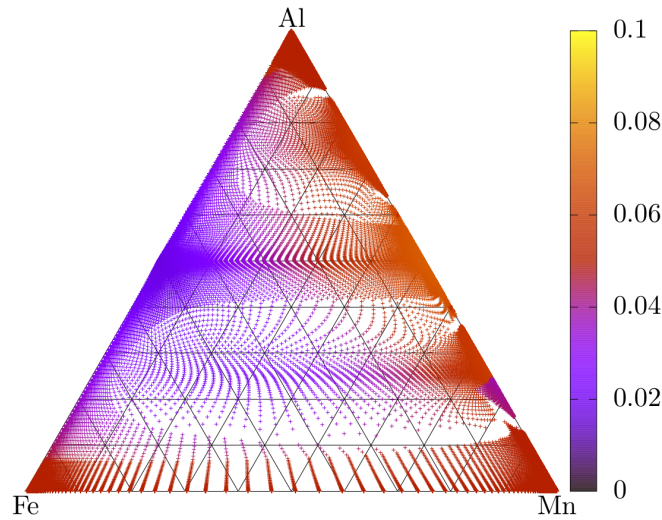


FIGURE 6.14 – Occupation du sous-réseau I_5 sur une coupe isotherme à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 avec une concentration en carbone de 10 %.

L'ensemble des calculs Monte-Carlo canoniques présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans des super-cellules $6 \times 6 \times 6$, qui contiennent donc 432 sites substitutionnels et 1296 sites interstitiels.

Pour FeAl- $B2$, avec le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2, la figure 6.15 représente les paramètres d'ordre à longue portée obtenus en Monte-Carlo canonique. On remarque que le système fait effectivement apparaître le composé $B2$. Les atomes d'aluminium occupent principalement les sites α et β , alors que le carbone se retrouve essentiellement sur I_1 , I_2 et I_3 . Cette observation ne veut pas nécessairement dire que les atomes de carbone ont tendance à former des paires seconds voisins entre eux, mais qu'ils se placent en premier voisin des atomes d'aluminium. Les résultats des calculs Monte-Carlo sont représentés à l'aide de moyennes d'occupation sur des sous-réseaux qui ne permettent pas d'en déduire des informations concernant l'ordre à courte portée dans le système. Les sous-réseaux I_4 , I_5 et I_6 sont également occupés, mais dans une moindre mesure. Ces résultats sont en accord qualitatif avec ceux obtenus par l'approche en champ moyen. On remarque également que la présence de carbone induit une diminution de l'ordre des atomes substitutionnels.

Un calcul similaire a été fait pour AlMn- $B2$ et les résultats sont illustrés figure 6.16. Dans ce cas le composé est en solution solide (à la fois sur les sites

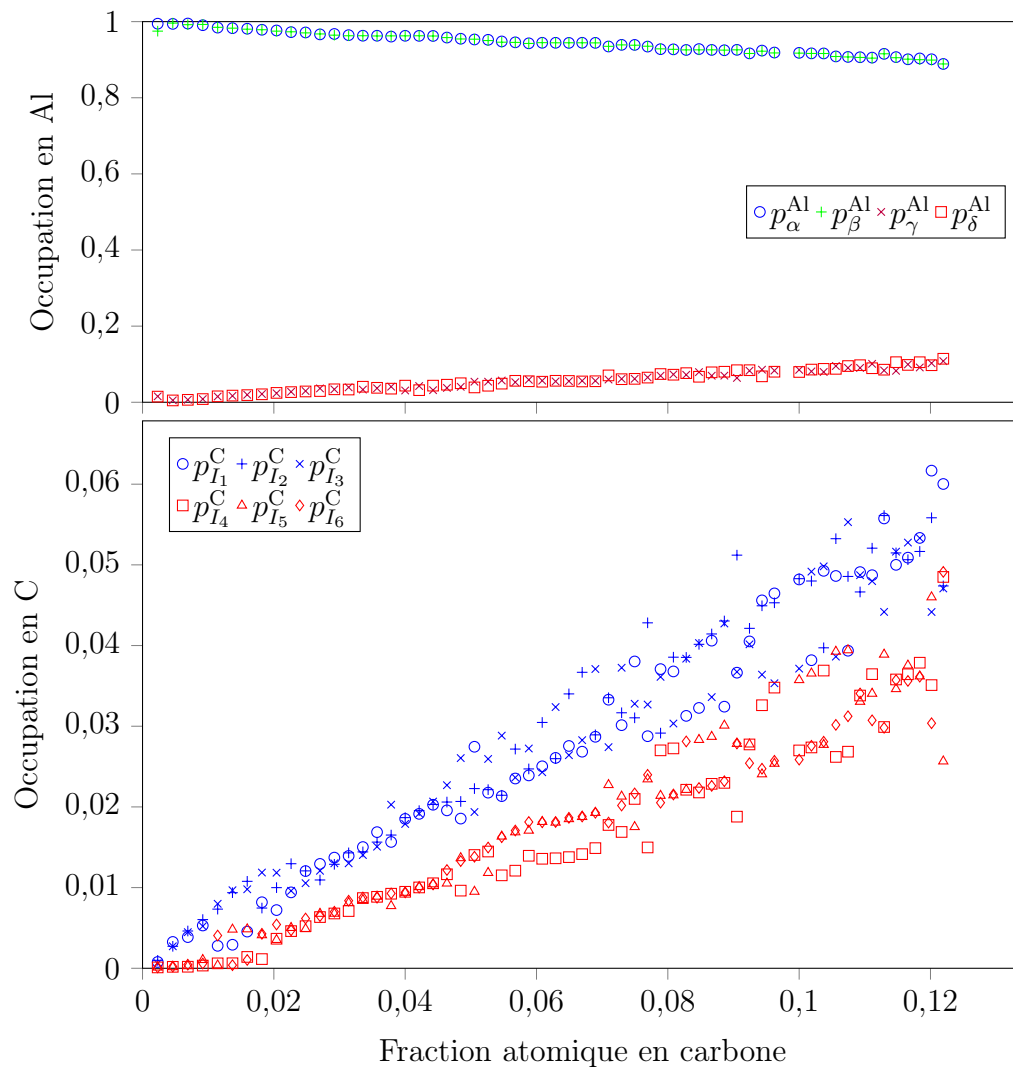


FIGURE 6.15 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 à 973 K. La détermination a été faite en utilisant la méthode Monte-Carlo canonique pour la composition FeAlC_x .

S et les sites I) peu importe la concentration en carbone. Les résultats du chapitre 5 montrent que, pour le système AlMn, la température de transition entre $B32$ et $A2$ n'est pas la même en fonction de la méthode thermodynamique utilisée pour la déterminer. À 973 K, le champ moyen prédit $B32$ tandis que la CVM et le Monte-Carlo donnent une solution solide. À cette température, il est donc logique d'obtenir une solution solide sur les sites S en Monte-Carlo pour le modèle quaternaire. Il a également été montré que, dans la solution solide, les atomes de carbone sont désordonnés sur les sites I, ce qui est obtenu ici. Les résultats sont identiques pour le modèle $BCC\text{-FeAlMnC-SS2SI2II2c2}$. La prise en compte des paires II n'augmente donc pas la température maximale à laquelle on trouve le composé AlMn- $B2$.

Finalement, pour FeAl- $B2$ avec le modèle $BCC\text{-FeAlMnC-SS2SI2II2c2}$ on s'attend à trouver deux comportements différents en fonction de la concentration en carbone dans le système, avec une transition autour de 4 %, avec tout d'abord un comportement similaire au cas où on néglige les interactions entre atomes de carbone, puis une occupation des sous réseaux I_1 et I_5 qui n'interagissent pas entre eux. On constate qu'en Monte-Carlo cette transition a lieu à plus faible concentration en carbone (*cf.* figure 6.17).

On déduit donc de ces calculs Monte-Carlo dans l'ensemble canonique que l'approximation du champ moyen semble être une méthode rapide et suffisamment précise pour obtenir des informations thermodynamiques sur le système quaternaire. Il faut cependant tenir compte du décalage des températures de transition.

Synthèse

L'ajout du carbone implique la prise en considération des sites interstitiels, ce qui rend caduque l'utilisation de la CVM dans l'approximation du tétraèdre irrégulier. À la place, un modèle de champ moyen de point est utilisé. Il permet de travailler à composition totale de carbone constante tout en faisant varier les compositions des autres éléments. Deux modèles quaternaires Fe-Al-Mn-C sont proposés. Le premier considère les interactions de paires S-I (interaction entre atomes substitutionnels et interstitiels) tandis que le second y ajoute également les contributions des paires I-I qui représentent l'interaction entre atomes de carbone.

Une coupe isotherme en champ moyen à 973 K permet de constater que la présence de carbone stabilise le composé AlMn- $B2$ à la place de $B32$.

La mise en ordre du carbone sur le réseau interstitiel dépend de l'ordre sur le réseau substitutionnel, mais également des interactions prises en compte et de la composition du système. Lorsque le système est en solution solide sur le réseau substitutionnel, il l'est aussi sur le réseau interstitiel. Deux comportements sont observés pour la mise en ordre du carbone : (i) En l'absence d'interactions I-I ou

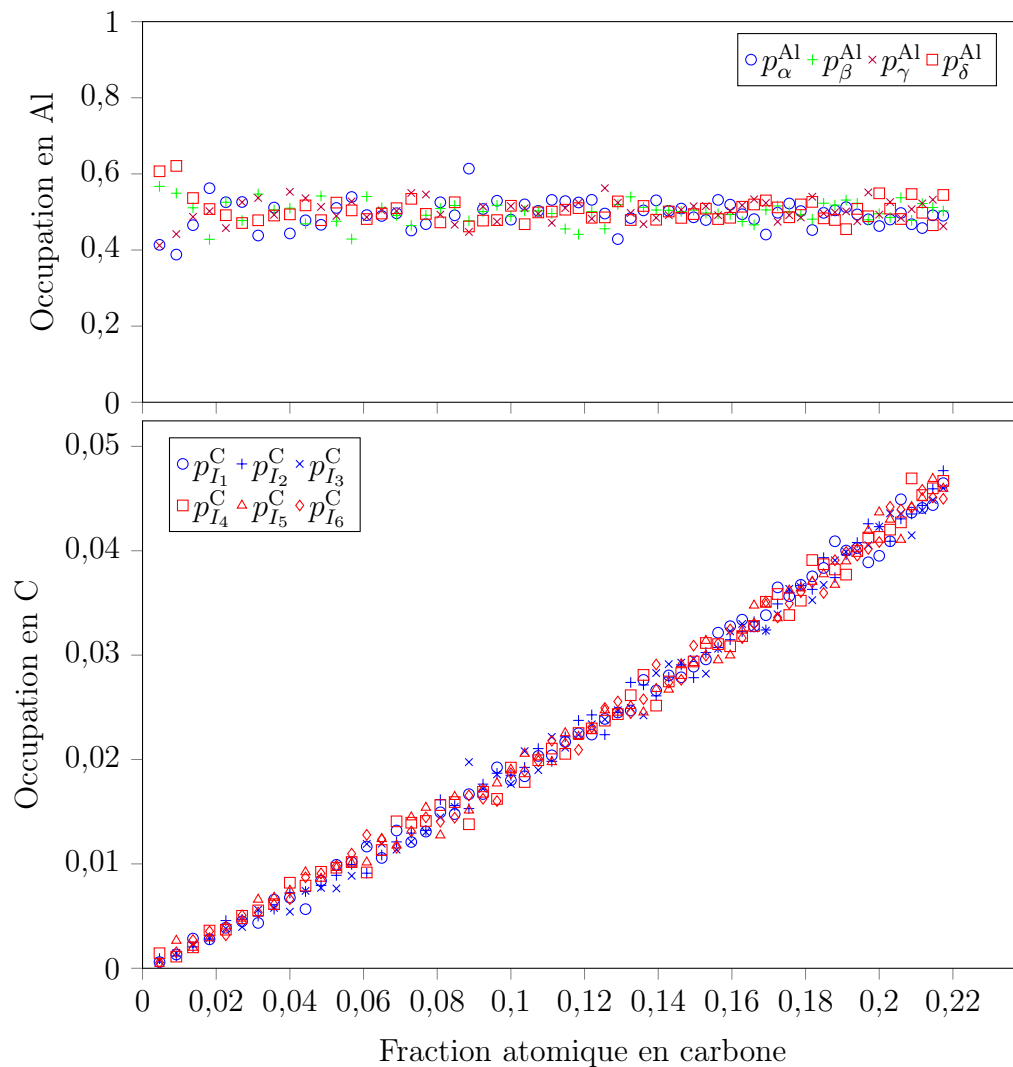


FIGURE 6.16 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2c2 à 973 K. La détermination a été faite en utilisant la méthode Monte-Carlo canonique pour la composition AlMnC_x.

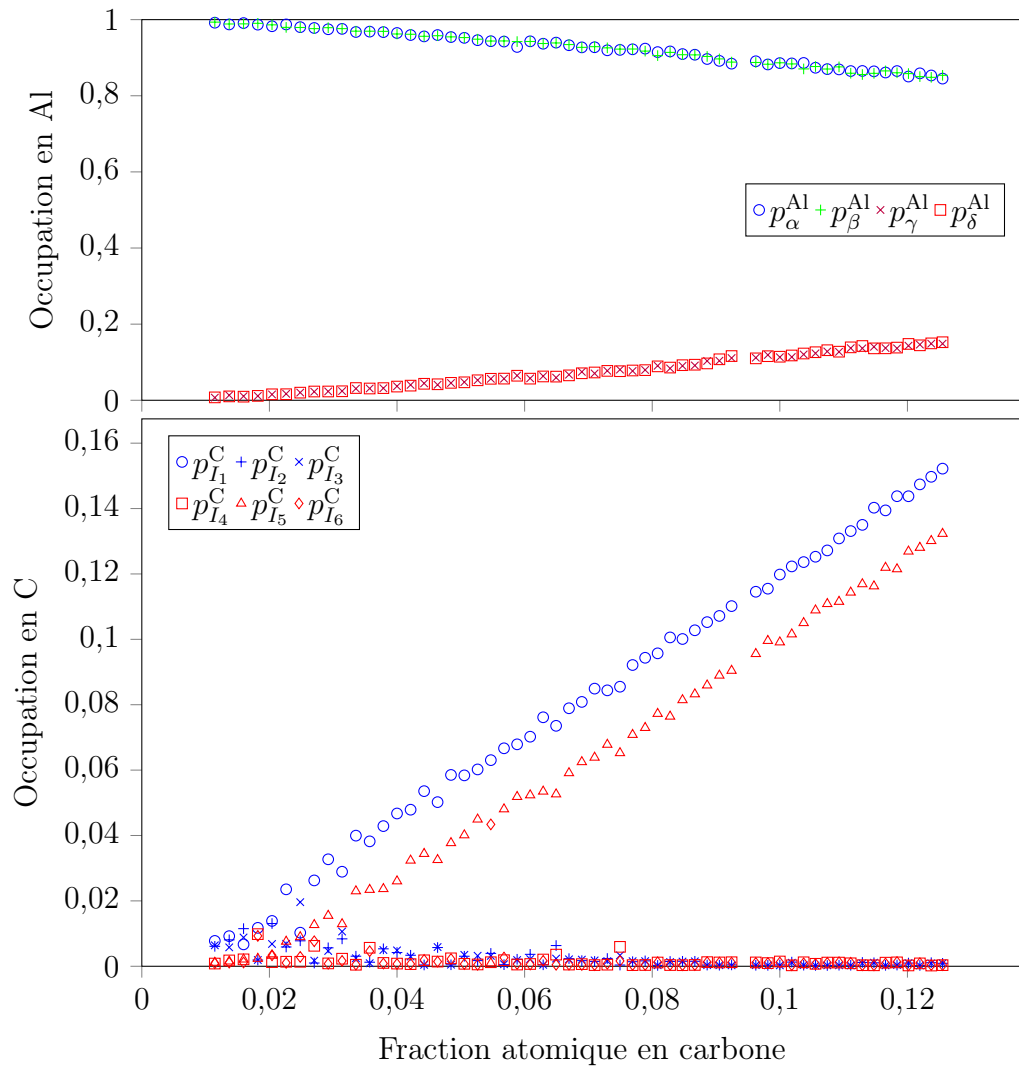


FIGURE 6.17 – Évolution des paramètres d'ordre à longue portée en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le modèle BCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c2 à 973 K. La détermination a été faite en utilisant la méthode Monte-Carlo canonique pour la composition FeAlC_x .

pour une faible concentration en carbone, on distingue deux sous-réseaux qui sont occupés de façon équiprobable ($I_1 = I_2 = I_3$ et $I_4 = I_5 = I_6$); (ii) Autrement seuls les sous-réseaux I_1 et I_5 sont occupés. Les résultats obtenus en Monte-Carlo confirment les observations faites en champ moyen concernant l'ordre à longue portée dans le système.

Fe-Al-Mn-C CFC

Sommaire du présent chapitre

7.1 Convergence des calculs DFT	137
7.2 Calculs thermodynamiques	138
7.3 Influence de la taille de la base de données	139
7.3.1 FCC-SS2SI2II2c0	140
7.3.1.1 Convergence des calculs en champ moyen . .	140
7.3.1.2 Diagramme de phases partiel	142
7.3.1.3 Isopotentielle ternaire	144
7.3.2 FCC-SS2SI2II2c1	146
7.4 Traitement du magnétisme <i>ab initio</i>	147
7.5 Perspectives	148

Les diagrammes de phases expérimentaux des systèmes binaires Fe-Al et Fe-Mn font état de domaines austénitiques, même dans la partie riche en fer qui nous intéresse ici tout particulièrement. De plus, le carbure κ (illustré en annexe A.10) dont la précipitation conditionne les propriétés d’usage du matériau possède une structure qui peut être décrite à l’aide du réseau CFC. Dans ce chapitre, nous donnons des éléments concernant l’élaboration du modèle CFC. Un test de validation du modèle sera donc la prédiction de la phase κ .

7.1 Convergence des calculs DFT

Le fer CFC est métastable à 0 K et l’état magnétique qui minimise son énergie est délicat à calculer en DFT (*cf.* section 2.3.1.1).

Nous avons donc choisi, en première approximation, de considérer le système comme étant Non Magnétique (NM).

Comme pour les modèles sur réseau CC, il faut s'assurer que la super-cellule soit suffisamment grande pour que le défaut n'interagisse pas avec ses images, dans le cas substitutionnel et instersitiel (respectivement figures 7.1 et 7.2).

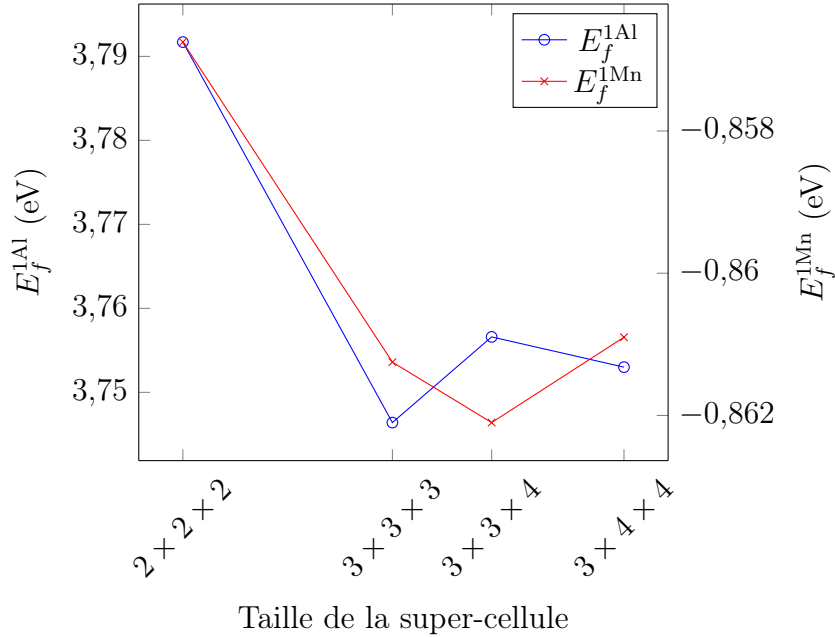


FIGURE 7.1 – Énergie de substitution grand canonique d'un atome d'aluminium et d'un atome de manganèse dans le fer CFC NM en fonction de la taille de la super-cellule.

Pour pouvoir construire une base de données de calculs DFT en un temps raisonnable, on s'autorise à augmenter légèrement le critère de convergence des calculs qui est maintenant fixé à 5 meV.

La base de données s'appuie sur une super-cellule $3 \times 3 \times 4$, qui contient 144 atomes. Pour rappel, sur réseau CC, la super-cellule $4 \times 4 \times 4$ utilisée contient 128 atomes.

7.2 Calculs thermodynamiques

L'exploitation des modèles se fera à l'aide de la méthode de champ moyen. Bien qu'il soit possible d'utiliser la CVM sur réseau CFC [97], nous n'avons pas trouvé de méthode permettant de le faire en présence de sites interstitiels. Le Monte-Carlo

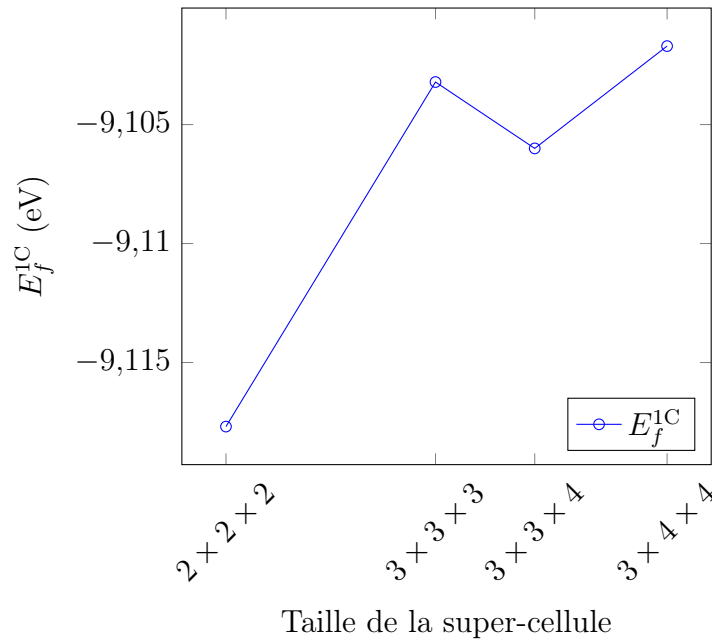


FIGURE 7.2 – Énergie grand canonique d’un atome de carbone en interstitiel dans le fer CFC NM en fonction de la taille de la super-cellule.

est utilisé pour valider le modèle en s’abstenant des approximations faites par les autres méthodes pour le calcul de l’entropie.

La super-cellule a été décomposée en quatre sites substitutionnels et quatre sites interstitiels, comme le montre la figure 7.3.

La phase κ -Fe₃AlC est donc définie comme suit :

- l’aluminium est localisé sur les sites α ;
- le fer occupe les autres sites substitutionnels ;
- le carbone occupe les sites I_1 ;
- les autres sites interstitiels sont laissés vacants.

Les coefficients du modèle d’amas intervenant dans le calcul de l’énergie de configuration de la phase κ sont donc J_{1S}^{Al} , J_{1I}^C , $J_{2SS}^{2,AlAl}$, $J_{2SI}^{2,AlC}$ et $J_{2II}^{2,CC}$.

7.3 Influence de la taille de la base de données

Deux modèles quaternaires sur réseau CFC ont été développés :

- FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0 ;
- FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c1,

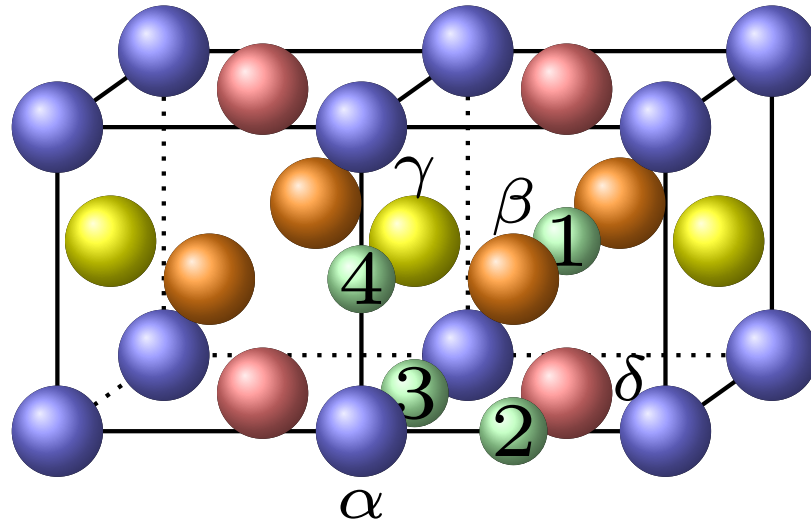


FIGURE 7.3 – Sous-réseaux de la maille CFC avec les sites interstitiels.

qui ont chacun une portée d'interaction jusqu'aux seconds voisins pour chaque type de paires (SS, SI et II). Le premier modèle est minimal, de type « un pour un », tandis que le second est ajusté sur une base de données contenant des structures complémentaires : les phases κ -Fe₃AlC, $L1_0$ -FeAl et $L1_2$ -Fe₃Al.

7.3.1 FCC-SS2SI2II2c0

Les coefficients du modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0 sont regroupés dans le tableau 7.1. Les états fondamentaux prédits à 0 K sont illustrés figure 7.4.

Il est rassurant de constater la stabilité des composés $L1_2$ -Fe₃Al et $L1_0$ -FeAl à 0 K. En effet, la phase κ s'appuie sur le composé $L1_2$ -Fe₃Al sur les sites substitutionnels et forme le composé $L1_2$ -Lac₃C sur le réseau interstitiel, où Lac désigne la lacune.

Dans le but de déterminer les températures limites du domaine de stabilité du carbure κ , une première coupe isotherme à 973 K est calculée pour le sous-système ternaire Fe-Al-C.

7.3.1.1 Convergence des calculs en champ moyen

Le double balayage en potentiel chimique (μ_{Al} et μ_C) permet de mettre en évidence un problème de convergence des calculs. La figure 7.5 représente l'ordre sur le réseau substitutionnel en fonction des potentiels chimiques. Le domaine laissé vide correspond aux calculs pour lesquels l'énergie libre du système ne converge pas. Le diagramme de phases ne sera donc pas complet.

	FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0
J_ϕ	-32,5570
J_{1S}^{Al}	3,7566
J_{1S}^{Mn}	-0,8621
J_{1I}^C	-9,1060
$J_{2SS}^{1,AlAl}$	0,0605
$J_{2SS}^{1,AlMn}$	0,0310
$J_{2SS}^{1,MnMn}$	0,0131
$J_{2SS}^{2,AlAl}$	-0,0095
$J_{2SS}^{2,AlMn}$	-0,0221
$J_{2SS}^{2,MnMn}$	-0,0035
$J_{2SI}^{1,AlC}$	0,3645
$J_{2SI}^{1,MnC}$	-0,0069
$J_{2SI}^{2,AlC}$	-0,0246
$J_{2SI}^{2,MnC}$	-0,0014
$J_{2II}^{1,CC}$	0,2206
$J_{2II}^{2,CC}$	0,3286

TABLEAU 7.1 – Coefficients énergétiques du modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0.

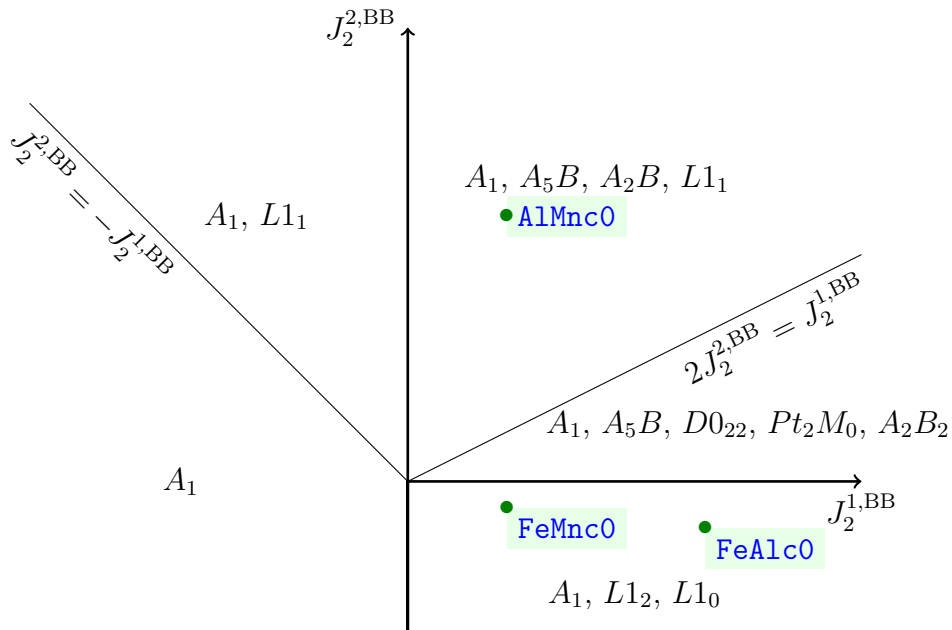


FIGURE 7.4 – États fondamentaux du modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0 [49].

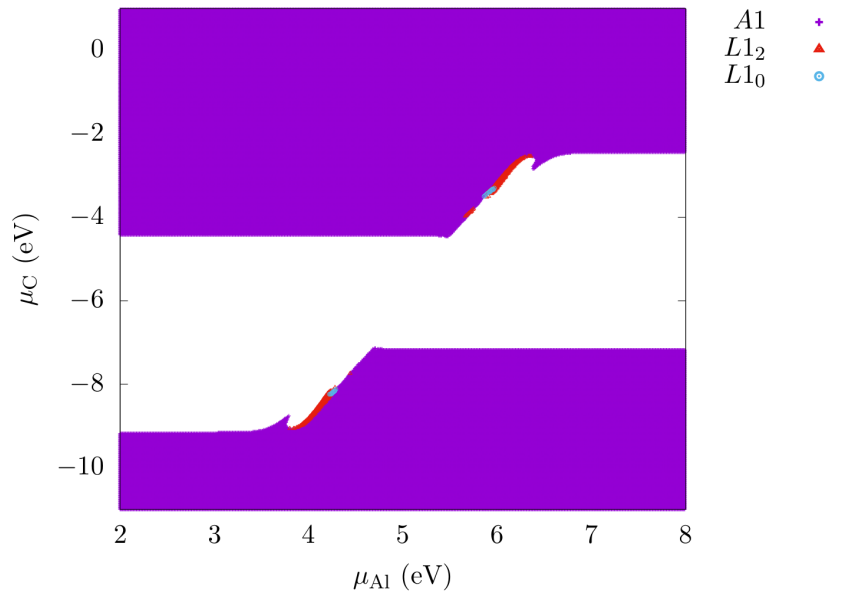


FIGURE 7.5 – Phases sur le réseau S en fonction des potentiels chimiques, obtenues en champ moyen à 973 K pour le modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0.

L'évolution des occupations sur les sites est représentée sur la figure 7.6. Il semble y avoir plusieurs minima locaux d'énergie qui correspondent à des états métastables. Le système passe par les états suivants, de manière cyclique :

- $L1_2$ -Fe₃Al avec l'aluminium sur le sous-réseau δ ;
- Binaire Fe₂C avec le carbone sur I_1 et I_4 ;
- κ avec Al sur β et C sur I_2 ;
- κ avec Al sur γ et C sur I_3 ;
- κ avec Al sur δ et C sur I_4 ;
- et ainsi de suite.

Si le cycle n'était constitué que de $\kappa(\beta-I_2)$, $\kappa(\gamma-I_3)$ et $\kappa(\delta-I_4)$, le système passerait d'un variant à l'autre tout en restant d'ordre κ . Ici, le cycle ne contient pas seulement des variants de κ , il y a des changements de composition. Il est donc impossible de déterminer l'état stationnaire vers lequel le système tend.

7.3.1.2 Diagramme de phases partiel

Deux régions apparaissent sur le diagramme de phases (*cf.* figure 7.7) et correspondent soit à l'absence de carbone, soit à une composition en carbone proche de 50 %. Par construction de la méthode de calcul, le carbone ne peut être présent

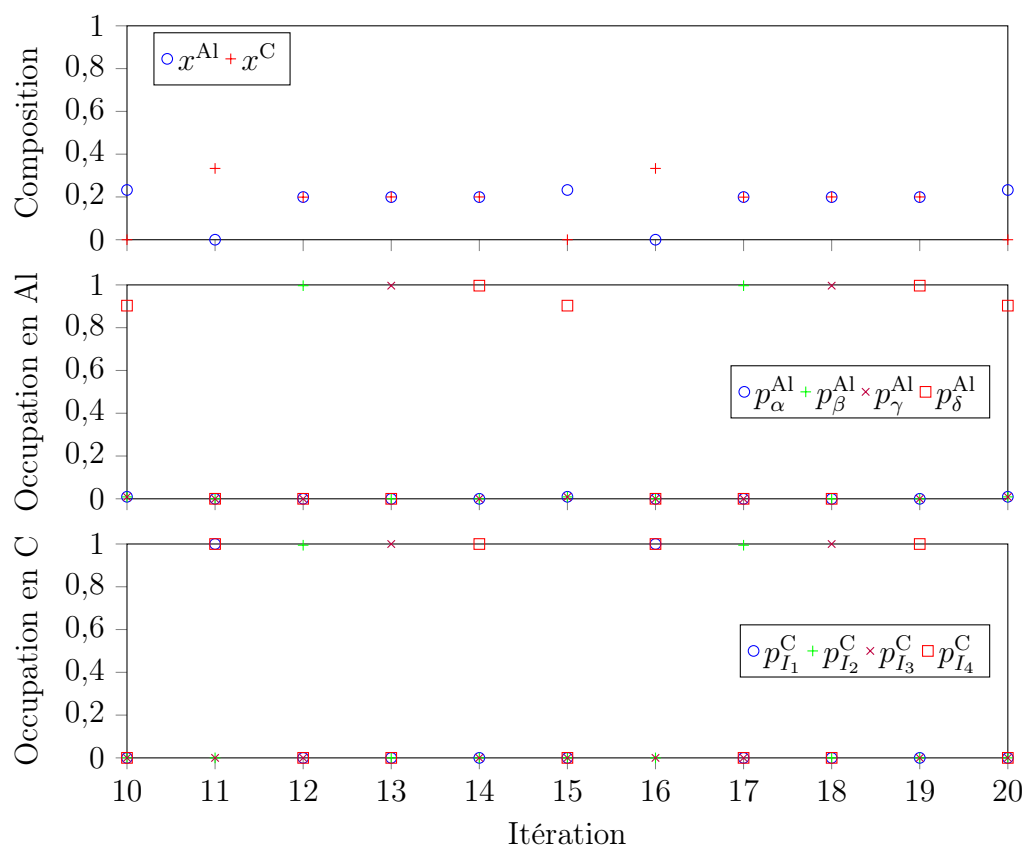


FIGURE 7.6 – Convergence des paramètres d'ordre à longue portée pour le modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0 en champ moyen.

que sur les sites interstitiels. Sa composition maximale est donc de 50 %, et s'obtient pour des potentiels chimiques élevés ($\mu_C > -4$ eV). Tandis que les calculs qui convergent vers des systèmes pauvres en carbone sont obtenus pour des potentiels chimiques faibles ($\mu_C < -8$ eV). Des calculs exploitables pour l'ensemble de la gamme de potentiels chimiques choisie pour le double balayage permettraient donc de compléter le diagramme de phases dans la zone d'intérêt.

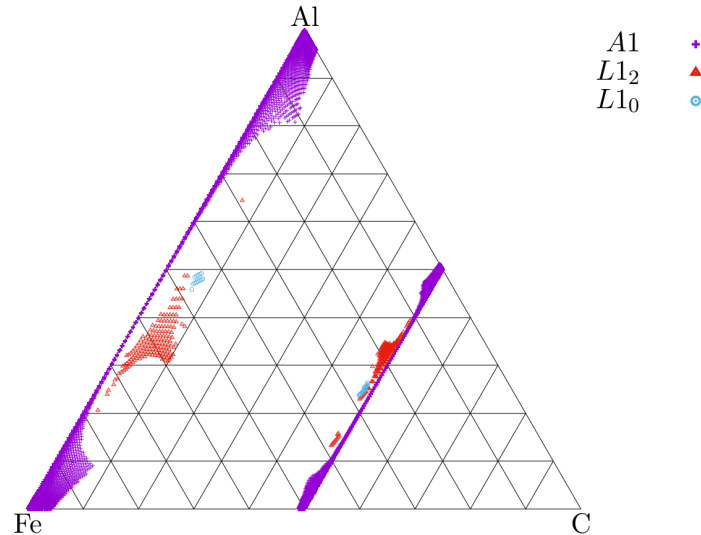


FIGURE 7.7 – Coupe isotherme partielle à 973 K obtenue en champ moyen pour le modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0.

7.3.1.3 Isopotentielle ternaire

Quoi qu'il en soit, le composé $L1_2$ a fait l'objet d'une étude détaillée. Pour une valeur particulière de potentiel chimique d'aluminium permettant la formation de ce composé ($\mu_{Al} = 3,94$ eV), les paramètres d'ordre à longue portée sont tracés en fonction du potentiel chimique du carbone (*cf.* figure 7.8). Jusqu'à $\mu_C = -9$ eV, le système converge vers une solution solide Fe-Al dont la composition ne dépend que de μ_{Al} , qui est constant le long de cette isopotentielle. Ensuite, l'aluminium s'ordonne et occupe principalement le sous-réseau α pour former le composé $L1_2$ -Fe₃Al. En même temps, le carbone occupe préférentiellement le sous-réseau I_1 et laisse les autres sous-réseaux I vides et donne le composé $L1_2$ -Lac₃C qui contient trois fois plus de lacunes que de carbone. Pour les valeurs supérieures de μ_C , il n'y a plus de convergence. L'ordre présent dans le système est donc caractéristique du carbure κ , bien que sous stœchiométrique en carbone, ce qui est conforme aux travaux expérimentaux [27, 28, 34] et numériques [34, 56, 57] précédents où l'on

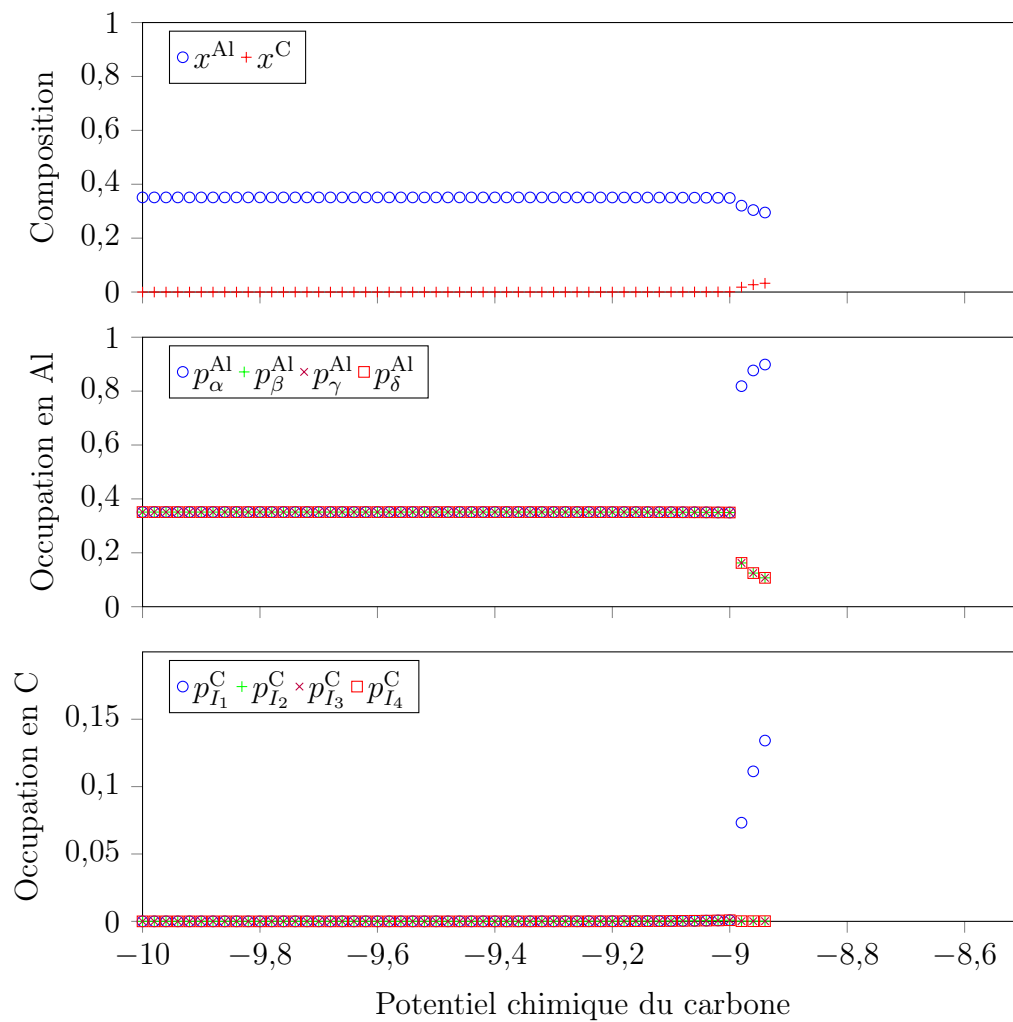


FIGURE 7.8 – Évolution des paramètres d’ordre à longue portée en fonction du potentiel chimique du carbone pour le modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0. La détermination a été faite en utilisant la méthode champ moyen pour le ternaire Fe-Al-C.

trouve en moyenne $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$.

7.3.2 FCC-SS2SI2II2c1

	FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0	FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c1
J_ϕ	-32,5570	-32,5594
J_{1S}^{Al}	3,7566	3,8807
J_{1S}^{Mn}	-0,8621	-0,7736
J_{1I}^{C}	-9,1060	-8,9705
$J_{2SS}^{1,\text{AlAl}}$	0,0605	-0,3737
$J_{2SS}^{1,\text{AlMn}}$	0,0310	-0,0931
$J_{2SS}^{1,\text{MnMn}}$	0,0131	-0,0754
$J_{2SS}^{2,\text{AlAl}}$	-0,0095	0,1560
$J_{2SS}^{2,\text{AlMn}}$	-0,0221	-0,1462
$J_{2SS}^{2,\text{MnMn}}$	-0,0035	-0,0920
$J_{2SI}^{1,\text{AlC}}$	0,3645	0,1934
$J_{2SI}^{1,\text{MnC}}$	-0,0069	-0,1424
$J_{2SI}^{2,\text{AlC}}$	-0,0246	-0,2247
$J_{2SI}^{2,\text{MnC}}$	-0,0014	-0,1369
$J_{2II}^{1,\text{CC}}$	0,2206	0,0381
$J_{2II}^{2,\text{CC}}$	0,3286	0,1351

TABLEAU 7.2 – Coefficients énergétiques des modèles FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0 et FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c1.

L'ajout des structures complémentaires (L_{12} -Fe₃Al, L_{10} -FeAl et κ -Fe₃AlC) dans la base de données d'ajustement a un effet non négligeable sur les coefficients énergétiques (*cf.* tableau 7.2). Certains coefficients changent de signe, ce qui indique une inversion entre attraction et répulsion. Le coefficient $J_{2SS}^{1,\text{AlAl}}$ est le plus sensible avec une variation de plus de 430 meV et un changement de signe.

Les états fondamentaux à 0 K du modèle FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c1, représentés figure 7.9, permettent de constater qu'il ne prédit plus de composé ordonné pour le sous-système binaire Fe-Al à basse température. Cette observation compromet l'apparition du carbure κ qui s'appuie sur L_{12} -Fe₃Al.

Sur réseau CC, l'ajout des structures complémentaires dans la base de données permettait d'améliorer la prédiction des composés ordonnés par le modèle. Ici, cette modification ne semble pas conduire à une amélioration.

L'enveloppe convexe provenant de calculs DFT NM à 0 K (figure 7.10) ne prédit pas de stabilité pour le composé L_{12} -Fe₃Al. La stabilité relative des structures

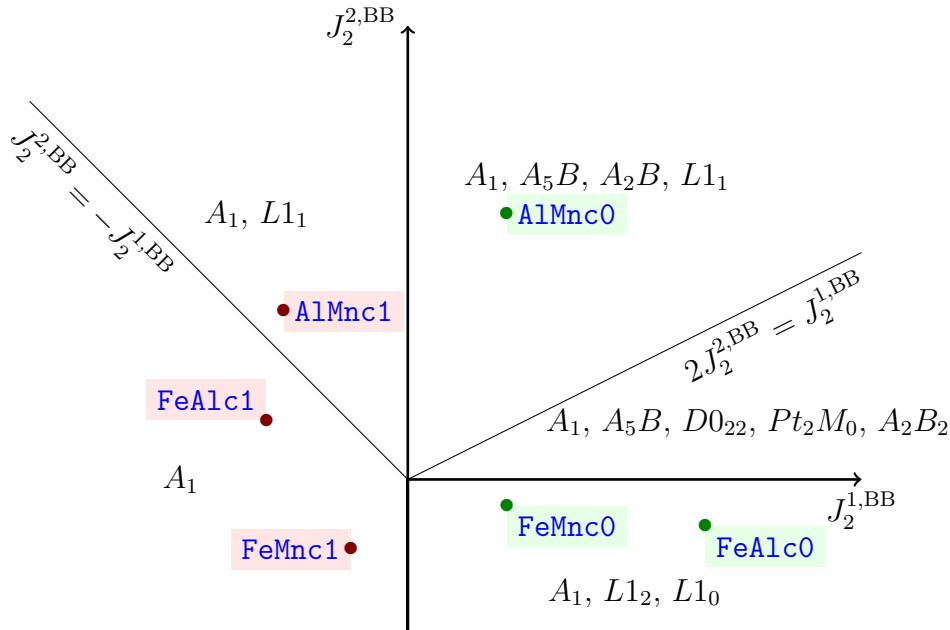


FIGURE 7.9 – États fondamentaux des modèles FCC-FeAlMnC-SS2SI2II2c0 et c1 [49].

complémentaires n'est pas celle attendue, ce qui explique qu'elles n'ont pas l'effet souhaité lorsqu'elles sont incluses dans la base de données d'ajustement.

7.4 Traitement du magnétisme *ab initio*

Des problèmes de convergence ont été mis en évidence pour le modèle quaternaire sur réseau FCC ajusté sur une base de données *ab initio* Non Magnétique. Par ailleurs, la prise en compte des structures complémentaires dans la base d'ajustement n'a pas amélioré la capacité prédictive du modèle, mais au contraire, les stabilités relatives des composés calculés en DFT ne sont pas celles attendues. Ces constatations et les résultats présentés figure 7.10 nous conduisent à remettre en question l'hypothèse énoncée en début de chapitre concernant le traitement du magnétisme dans l'austénite. L'approximation non magnétique ne semble pas adaptée pour modéliser l'austénite, bien qu'elle soit apparue très attrayante, surtout au niveau du temps de calcul.

Rappelons que si l'on considère les états NM, FM et AFM, le fer FCC se stabilise dans l'état FM avec un moment magnétique de $2,5 \mu_B$ [17]. Lorsque l'état Anti Ferro Magnétique Double couche (AFMD) est pris en compte, celui-ci apparaît comme l'état fondamental [54], même si ce résultat ne fait pas l'unanimité [16] et que les

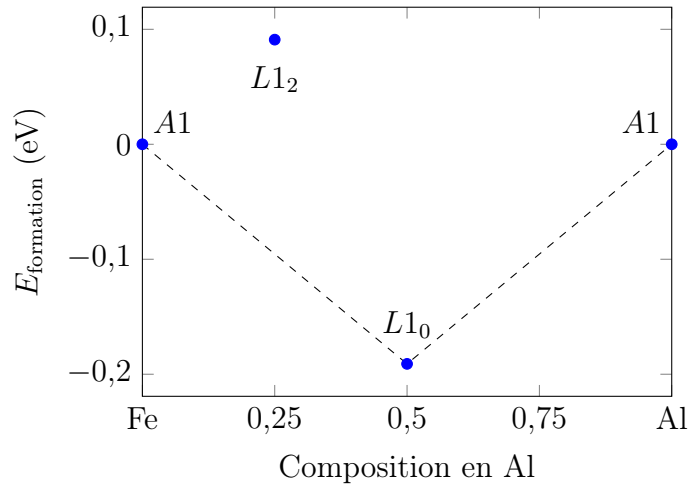


FIGURE 7.10 – Enveloppe convexe de FeAl DFT NM sur réseau CFC.

différences d'énergies entre FM, AFM et AFMD sont relativement faibles.

7.5 Perspectives

Pour la suite de ce travail, le fer CFC sera considéré FM. Il sera nécessaire de distinguer le cas « haut *spin* » (HS) du cas « bas *spin* » qui se différencie par le moment magnétique porté par l'atome de fer. En effet, les résultats préliminaires montrent que les conditions initiales ont une influence sur la configuration vers laquelle converge le système. Par exemple, pour une super-cellule $3 \times 3 \times 4$, le fer pur CFC FM peut converger vers deux états finaux en fonction de son paramètre de maille initial. Une super-cellule avec un paramètre de maille initial de $3,45 \text{ \AA}$ converge vers une configuration « bas *spin* » pour laquelle le moment magnétique porté par chaque atome de fer est de l'ordre de $1 \mu_B$, qui est moins stable que la configuration « haut *spin* ».

La multiplicité de la super-cellule a elle aussi une influence sur l'état vers lequel converge le système. En effet, on constate une déformation importante de la super-cellule lorsque celle-ci n'est pas cubique. Par exemple, la substitution d'un atome de fer par un atome d'aluminium dans une super-cellule $3 \times 3 \times 4$ CFC FM minimise l'énergie du système dans une maille tétragonale, dont les paramètres de maille ont un rapport $c/a = 1.44$. Étant donné la symétrie du système, cette déformation reste pour l'heure inexpiquée.

Ce changement de géométrie de maille n'apparaît pas dans des super-cellules $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$, pour lesquelles les calculs *ab initio* sont en cours.

Différents modèles sont à l'heure actuelle en cours de développement, pour

lesquels les énergies grand canoniques sont représentées figure 7.11.

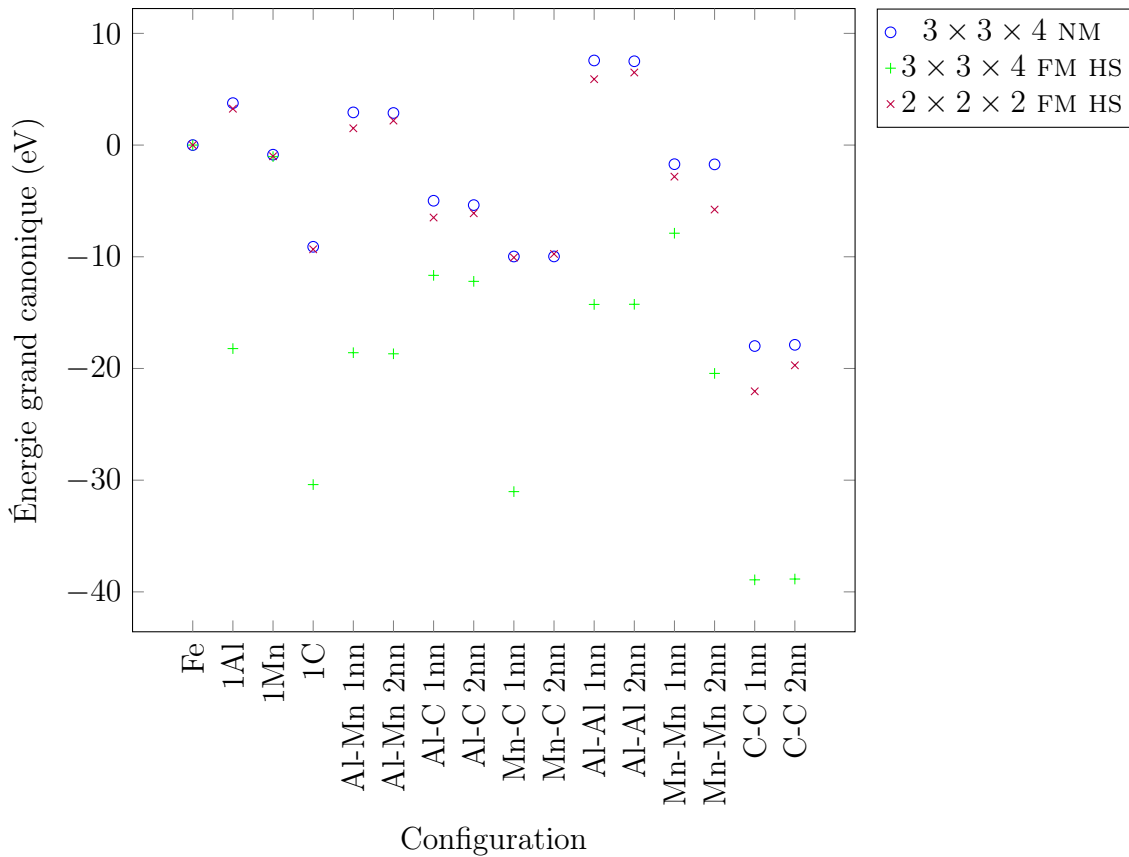


FIGURE 7.11 – Énergie grand canonique CFC en fonction de la taille de la super-cellule, pour les cas NM et FM HS.

Les super-cellules $3 \times 3 \times 4$ NM et $2 \times 2 \times 2$ FM donnent des résultats similaires, à quelques eV près. Or, ces deux super-cellules conservent une maille cubique lors de la minimisation de l'énergie en DFT. Cependant, la première utilise l'approximation NM qui n'est pas adaptée, et la seconde est soumise à des interactions avec les images à cause des conditions aux limites périodiques.

Le modèle développé à partir des énergies de super-cellules $3 \times 3 \times 3$ FM semble le plus prometteur car il devrait (i) utiliser la bonne approximation magnétique, (ii) conserver la géométrie cubique des super-cellules et (iii) éviter les interactions des défauts ponctuels avec leurs images périodiques.

La convergence des calculs *ab initio* CFC est beaucoup plus délicate que pour le réseau CC. La figure 7.12 montre la convergence du calcul de l'énergie d'une paire d'atomes d'aluminium seconds voisins dans une super-cellule de fer $4 \times 4 \times 4$ CC FM et $3 \times 3 \times 3$ CFC FM. Le cas CC demande moins d'itérations (et de temps de calcul) et

converge rapidement vers une configuration proche du minimum d'énergie global. En CFC par contre, on observe des paliers qui correspondent à des minima locaux du paysage énergétique. Le risque que le système reste piégé dans un de ces minima ne peut être exclu et ceci conduirait à des résultats sans doute erronés dans la mesure où la différence d'énergie entre ces paliers est de l'ordre de grandeur de l'eV, soit 1000 fois supérieure au critère de convergence utilisé en DFT.

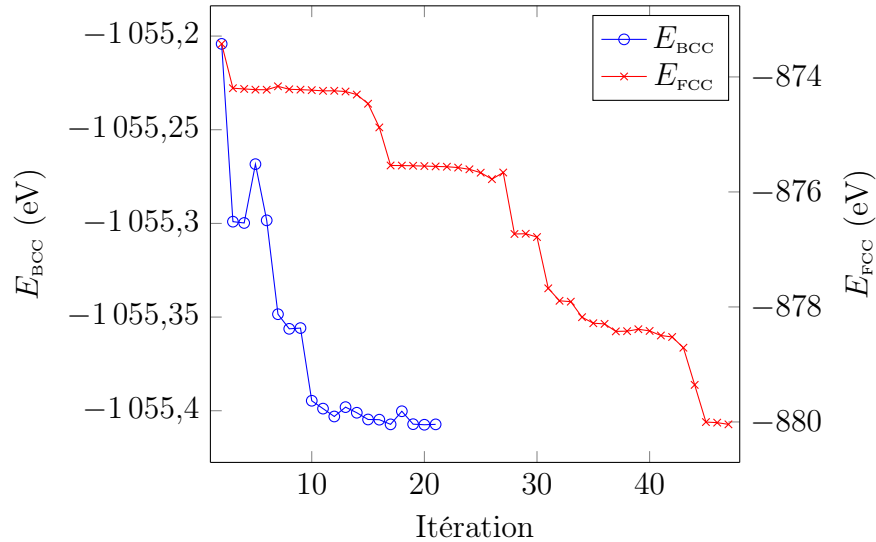


FIGURE 7.12 – Énergie DFT d'une paire d'atomes d'aluminium seconds voisins dans une super-cellule de fer $4 \times 4 \times 4$ CC FM et $3 \times 3 \times 3$ CFC FM.

Synthèse

Dans le but de calculer des diagrammes de phases à l'équilibre de Fe-Al-Mn-C sur réseau CFC, des modèles quaternaires ont été développés. Nous avons axé l'étude de la validité du modèle sur sa capacité à reproduire la présence de la phase κ -Fe₃AlC.

Lorsque l'austénite est considérée comme non magnétique, le modèle sans structures complémentaires est confronté à des problèmes de convergence en champ moyen, et l'ajout de ces structures dans la base de données change les états fondamentaux qui sont différents de ceux attendus.

L'austénite FM semble donc être une meilleure option sur laquelle construire la base de données de calculs *ab initio*. Cependant, les temps de calculs beaucoup plus longs et la nécessité d'effectuer différents tests pour déterminer les conditions initiales optimales (moment magnétique, paramètre de maille et cubicité de la

super-cellule) ne nous ont pas permis de construire un tel modèle, dont la réalisation demeure l'une des perspectives immédiates de ce travail.

Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis, à l'aide de modèles énergétiques relativement simples, de reproduire partiellement des diagrammes des phases à l'équilibre dans la partie riche en fer du système Fe-Al-Mn-C.

Tout d'abord, l'étude du système binaire Fe-Al sur réseau CC a permis de mettre en évidence l'influence des données sur lesquelles est ajusté le modèle. En effet, des structures complémentaires se sont avérées indispensables pour obtenir des résultats en accord avec l'expérience. Aussi, il a été constaté que même un modèle d'amas simple se limitant aux paires seconds voisins permet d'obtenir des résultats satisfaisants. L'ajustement des modèles sur des énergies libres contenant une contribution des phonons permet d'obtenir des valeurs de températures de transition plus proches des résultats expérimentaux. Cette étude a également permis de comparer différentes méthodes thermodynamiques : le champ moyen, la CVM et le Monte-Carlo. Cette dernière est la plus précise, mais demande beaucoup de temps de calcul. L'approximation du champ moyen, bien que calculant l'entropie de manière assez rudimentaire, permet d'obtenir les bonnes stabilités des composés ordonnés, même si les limites de solubilité et les températures de transition ne sont reproduites que de façon qualitative. La CVM, dans l'approximation du tétraèdre irrégulier, permet d'obtenir des diagrammes de phases superposables à ceux obtenus en Monte-Carlo, en un temps de calcul nettement plus court.

Les travaux sur le système ternaire Fe-Al-Mn CC ont confirmé qu'il est parfois nécessaire d'ajouter des composés ordonnés dans la base de données sur laquelle sont ajustés les modèles et que les températures de transition sont mieux reproduites lorsque le modèle est ajusté sur les énergies libres contenant les contributions des phonons. Là aussi, la prise en compte des phonons dans l'ajustement des coefficients du modèle a permis d'obtenir des températures de transition proches des données expérimentales. La superposition d'une conode obtenue en Monte-Carlo sur la coupe isotherme du diagramme de phases ternaire CVM permet de constater la très grande précision de la méthode CVM.

L'étude du système quaternaire Fe-Al-Mn-C a permis de mettre en évidence deux comportements différents, en fonction de la composition, pour le carbone dans la phase $B2$ -FeAl. Ces résultats ont également été reproduits en Monte-Carlo, ce

qui valide l'approche en champ moyen.

Enfin, sur réseau CFC, les modèles développés ne sont pas satisfaisants. Nous n'avons pas été en mesure de reproduire la présence du carbure κ à partir d'un modèle ajusté sur des calculs non magnétiques, qu'il inclue ou non des composés ordonnés complémentaires. L'austénite ne peut donc pas être décrite par une approximation non magnétique.

Si l'on parvient à produire des modèles CFC FM satisfaisants, il sera intéressant de comparer les énergies libres données par les modèles CC et CFC pour obtenir un diagramme de phases plus complet, reposant sur ces deux réseaux.

Bibliographie

- [1] I. ZUAZO, B. HALLSTEDT, B. LINDAHL, M. SELLEBY, M. SOLER, A. ETIENNE, A. PERLADE, D. HASENPOUTH, V. MASSARDIER-JOURDAN, S. CAZOTTES et X. KLEBER. « Low-Density Steels: Complex Metallurgy for Automotive Applications ». *JOM* 66.9 (2014), p. 1747-1758. ISSN : 1047-4838. DOI : 10.1007/s11837-014-1084-y.
- [2] *Automotive Steel Definitions*. URL : <http://www.worldautosteel.org/steel-basics/automotive-steel-definitions/>.
- [3] P. SPENCER. « A brief history of CALPHAD ». *Calphad* 32.1 (2008), p. 1-8. ISSN : 03645916. DOI : 10.1016/j.calphad.2007.10.001.
- [4] B. SUNDMAN et J. ÅGREN. « A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 42.4 (1981), p. 297-301. ISSN : 0022-3697. DOI : 10.1016/0022-3697(81)90144-X.
- [5] J. SANCHEZ, F. DUCASTELLE et D. GRATIAS. « Generalized cluster description of multicomponent systems ». *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 128.1 (1984), p. 334-350. ISSN : 0378-4371. DOI : 10.1016/0378-4371(84)90096-7.
- [6] L. HOLLIGER et R. BESSON. « Reciprocal-space cluster expansions for complex alloys with long-range interactions ». *Physical Review B* 83 (2011), p. 174202. DOI : 10.1103/PhysRevB.83.174202.
- [7] R. BESSON, J. KWON, L. THUINET, M.-N. AVETTAND-FÈNOËL et A. LEGRIS. « First-principles study of Al-Cu energetics and consequences on athermal formation of Cu-rich compounds ». *Physical Review B* 90 (2014), p. 214104. DOI : 10.1103/PhysRevB.90.214104.
- [8] A. BIEBER et F. GAUTIER. « Segregation and Order in Binary Substitutional Transition Metal Alloys—I. Homogeneous Ordered Structures in the Ground State: General Trends ». *Acta Metallurgica* 34 (1986), p. 2291-2309. ISSN : 0001-6160. DOI : 10.1016/0001-6160(86)90133-1.

- [9] V. PIERRON-BOHNES, S. LEFEBVRE, M. BESSIERE et A. FINEL. « Short Range Order in a Single Crystal of Fe-19.5 At.% Al in the Ferromagnetic Range Measured through X-Ray Diffuse Scattering ». *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990), p. 2701-2710.
- [10] D. B. LAKS, L. G. FERREIRA, S. FROYEN et A. ZUNGER. « Efficient cluster expansion for substitutional systems ». *Physical Review B* 46 (1992), p. 12587-12605. DOI : 10.1103/PhysRevB.46.12587.
- [11] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous electron gas ». *Physical Review* (1964), p. 864-871. DOI : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [12] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». *Physical Review* (1965), p. 1133-1138. DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [13] W. PEARSON. « Chapter XI - An alphabetical index of work on metals and alloys ». *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. T. 4. International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy. Pergamon, 1958, p. 254-894. ISBN : 978-1-4832-1318-7. DOI : 10.1016/B978-1-4832-1318-7.50015-2.
- [14] L. T. ELENO, L. A. ERRICO, P. G. GONZALES-ORMEÑO, H. M. PETRILLI et C. G. SCHÖN. « Ordering phase relationships in ternary iron aluminides ». *Calphad* 44 (2014), p. 70-80. ISSN : 03645916. DOI : 10.1016/j.calphad.2013.06.009.
- [15] S. J. KANG, S. PARK, M. KIM, H. N. HAN, S.-K. LEE, K. Y. LEE et Y.-K. KWON. « Enhanced mechanical property of Fe-Al alloy due to Mn insertion: ab initio study ». *Journal of Alloys and Compounds* 583 (2014), p. 295-299. ISSN : 09258388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2013.08.167.
- [16] N. I. MEDVEDEVA, D. V. AKEN et J. E. MEDVEDEVA. « Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), p. 316002. DOI : 10.1088/0953-8984/22/31/316002.
- [17] M. ZELENÝ, M. FRIÁK et M. ŠOB. « Ab initio study of energetics and magnetism of Fe, Co, and Ni along the trigonal deformation path ». *Physical Review B* 83 (2011), p. 184424. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.83.184424.
- [18] A. INTERNATIONAL. *ASM Handbook*. ASM Handbook : Alloy Phase Diagrams vol. 3. ASM International, 1992. ISBN : 9780871703811.
- [19] A. J. BRADLEY et A. H. JAY. « The Formation of Superlattices in Alloys of Iron and Aluminium ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 136.829 (1932), p. 210-232. DOI : 10.1098/rspa.1932.0075.

- [20] F. STEIN et M. PALM. « Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis ». *International Journal of Materials Research* 98 (2007), p. 580-588. ISSN : 1862-5282. DOI : 10.3139/146.101512.
- [21] A. J. BRADLEY et J. THEWLIS. « The Crystal Structure of α -Manganese ». *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 115 (1927), p. 456-471. ISSN : 1364-5021, 1471-2946. DOI : 10.1098/rspa.1927.0103.
- [22] V. SLIWKO, P. MOHN et K. SCHWARZ. « The electronic and magnetic structures of α - and β -manganese ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994), p. 6557. DOI : 10.1088/0953-8984/6/32/017.
- [23] C. DOMAIN, C. S. BECQUART et J. FOCT. « *Ab initio* study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe ». *Physical Review B* 69 (2004), p. 144112. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.69.144112.
- [24] Y. YOU, M. YAN et H. CHEN. « Interactions of Carbon–nitrogen and Carbon–nitrogen–vacancy in α -Fe from First-Principles Calculations ». *Computational Materials Science* 67 (2013), p. 222-228. ISSN : 0927-0256. DOI : 10.1016/j.commatsci.2012.08.045.
- [25] T. SCHULER, C. BAROUH, M. NASTAR et C.-C. FU. « Equilibrium Vacancy Concentration Driven by Undetectable Impurities ». *Physical Review Letters* 115.1 (2015), p. 015501. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.115.015501.
- [26] H. K. D. H. BHADESHIA. « Carbon–Carbon Interactions in Iron ». *Journal of Materials Science* 39.12 (2004), p. 3949-3955. ISSN : 1573-4803. DOI : 10.1023/B:JMSC.0000031476.21217.fa.
- [27] M. PALM et G. INDEN. « Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system ». *Intermetallics* 3 (1995), p. 443-454. ISSN : 0966-9795. DOI : 10.1016/0966-9795(95)00003-H.
- [28] A. T. PHAN, M.-K. PAEK et Y.-B. KANG. « Phase Equilibria and Thermodynamics of the Fe–Al–C System: Critical Evaluation, Experiment and Thermodynamic Optimization ». *Acta Materialia* 79 (2014), p. 1-15. ISSN : 13596454. DOI : 10.1016/j.actamat.2014.07.006.
- [29] V. RIGAUD, D. DALOZ, J. DRILLET, A. PERLADE, P. MAUGIS et G. LE-SOULT. « Phases equilibrium study in quaternary iron-rich Fe-Al-Mn-C alloys ». *ISIJ International* 47 (2007), p. 898-906.

- [30] M. WITTMANN, I. BAKER et P. R. MUNROE. « The structure and mechanical properties of Fe₂AlMn single crystals ». *Philosophical Magazine* 84 (2004), p. 3169-3194. DOI : 10.1080/14786430410001716638.
- [31] Y. LIAO et I. BAKER. « Study of yield stress anomaly of Fe₂MnAl single crystal by in situ TEM straining ». *Philosophical Magazine* 92 (2012), p. 959-985. DOI : 10.1080/14786435.2011.637983.
- [32] L. SENČEKOVA, M. PALM, J. PEŠIČKA et J. VESELÝ. « Microstructures, mechanical properties and oxidation behaviour of single-phase Fe₃Al (D0₃) and two-phase α -Fe,Al (A2)+Fe₃Al (D0₃) Fe-Al-V alloys ». *Intermetallics* 73 (2016), p. 58-66. ISSN : 0966-9795. DOI : 10.1016/j.intermet.2016.03.004.
- [33] K. ISHIDA, H. OHTANI, N. SATOH, R. KAINUMA et T. NISHIZAWA. « Phase Equilibria in Fe-Mn-Al-C Alloys ». *ISIJ International* 30 (1990), p. 680-686.
- [34] M. YAO, P. DEY, J.-B. SEOL, P. CHOI, M. HERBIG, R. MARCEAU, T. HICKEL, J. NEUGEBAUER et D. RAABE. « Combined Atom Probe Tomography and Density Functional Theory Investigation of the Al Off-Stoichiometry of κ -Carbides in an Austenitic Fe-Mn-Al-C Low Density Steel ». *Acta Materialia* 106 (2016), p. 229-238. ISSN : 13596454. DOI : 10.1016/j.actamat.2016.01.007.
- [35] A. van de WALLE, M. ASTA et G. CEDER. « The alloy theoretic automated toolkit: A user guide ». *Calphad* 26 (2002), p. 539-553. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/S0364-5916(02)80006-2.
- [36] A. van de WALLE. « Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit ». *Calphad* 33 (2009). Tools for Computational Thermodynamics, p. 266-278. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/j.calphad.2008.12.005.
- [37] C. LIEBSCHER, V. RADMILOVIĆ, U. DAHMEN, N. VO, D. DUNAND, M. ASTA et G. GHOSH. « A hierarchical microstructure due to chemical ordering in the bcc lattice: Early stages of formation in a ferritic Fe-Al-Cr-Ni-Ti alloy ». *Acta Materialia* 92 (2015), p. 220-232. ISSN : 1359-6454. DOI : 10.1016/j.actamat.2015.03.043.
- [38] R. BESSON et R. CANDELA. « Ab Initio Thermodynamics of Fcc H-Zr and Formation of Hydrides ». *Computational Materials Science* 114 (2016), p. 254-263. ISSN : 09270256. DOI : 10.1016/j.commatsci.2015.12.043.
- [39] D. A. CONTRERAS-SOLORIO, F. MEJIA-LIRA, J. L. MORAN-LOPEZ et J. M. SANCHEZ. « A study of the magnetic phases of BCC binary alloys ». *Journal de Physique Colloques* 49 (1988), p. C8-105-C8-106. DOI : 10.1051/jphyscol:1988839.

- [40] G. CEDER. « A derivation of the Ising model for the computation of phase diagrams ». *Computational Materials Science* 1.2 (1993), p. 144-150. ISSN : 0927-0256. DOI : 10.1016/0927-0256(93)90005-8.
- [41] J. W. D. CONNOLLY et A. R. WILLIAMS. « Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys ». *Physical Review B* 27 (1983), p. 5169-5172. DOI : 10.1103/PhysRevB.27.5169.
- [42] B. SADIGH, P. ERHART, A. STUKOWSKI et A. CARO. « Composition dependent interatomic potentials: A systematic approach to modelling multi-component alloys ». *Philosophical Magazine* 89 (2009), p. 3371-3391. DOI : 10.1080/14786430903292373.
- [43] D. L. BOLLOC'H, T. CREN, R. CAUDRON et A. FINEL. « Concentration variation of the effective pair interactions measured on the Pt-V system. Evaluation of the gamma expansion method ». *Computational Materials Science* 8 (1997). Proceedings of the joint NSF/CNRS Workshop on Alloy Theory, p. 24-32. ISSN : 0927-0256. DOI : 10.1016/S0927-0256(97)00012-8.
- [44] E. CLOUET, J. M. SANCHEZ et C. SIGLI. « First-principles study of the solubility of Zr in Al ». *Physical Review B* 65 (2002), p. 094105. DOI : 10.1103/PhysRevB.65.094105.
- [45] E. CLOUET, M. NASTAR et C. SIGLI. « Nucleation of Al₃Zr and Al₃Sc in Aluminum Alloys: From Kinetic Monte Carlo Simulations to Classical Theory ». *Physical Review B* 69 (2004), p. 064109. DOI : 10.1103/PhysRevB.69.064109.
- [46] I. TODA-CARABALLO, J. WRÓBEL, S. DUDAREV, D. NGUYEN-MANH et P. RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO. « Interatomic spacing distribution in multi-component alloys ». *Acta Materialia* 97 (2015), p. 156-169. ISSN : 1359-6454. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.010>.
- [47] RUBAN, A. V. « First-Principles Modeling of the Invar Effect in Fe₆₅Ni₃₅ by the Spin-Wave Method ». *Physical Review B* 95 (2017), p. 174432. DOI : 10.1103/PhysRevB.95.174432.
- [48] A. VAN DER VEN et G. CEDER. « Vacancies in Ordered and Disordered Binary Alloys Treated with the Cluster Expansion ». *Physical Review B* 71 (2005), p. 054102. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.054102.
- [49] A. FINEL. « Contribution à l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising : états de base et diagrammes de phase ». Thèse de doct. 1987.
- [50] H. ACKERMANN, G. INDEN et R. KIKUCHI. « Tetrahedron approximation of the cluster variation method for b.c.c. alloys ». *Acta Metallurgica* 37.1 (1989), p. 1-7. ISSN : 0001-6160. DOI : 10.1016/0001-6160(89)90259-9.

- [51] C. COLINET, G. INDEN et R. KIKUCHI. « CVM Calculation of the Phase Diagram of Bcc Fe-Co-Al ». *Acta Metallurgica et Materialia* 41 (1993), p. 1109-1118. ISSN : 0956-7151. DOI : 10.1016/0956-7151(93)90159-P.
- [52] B. DÜNWEG et K. BINDER. « Model calculations of phase diagrams of magnetic alloys on the body-centered-cubic lattice ». *Physical Review B* 36 (1987), p. 6935-6952. DOI : 10.1103/PhysRevB.36.6935.
- [53] J. S. WRÓBEL, D. NGUYEN-MANH, M. Y. LAVRENTIEV, M. MUZYK et S. L. DUDAREV. « Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys ». *Physical Review B* 91 (2015), p. 024108. DOI : 10.1103/PhysRevB.91.024108.
- [54] M. FRIÁK, T. HICKEL, F. KÖRMANN, A. UDYANSKY, A. DICK, J. von PEZOLD, D. MA, O. KIM, W. COUNTS, M. ŠOB, T. GEBHARDT, D. MUSIC, J. SCHNEIDER, D. RAABE et J. NEUGEBAUER. « Determining the Elasticity of Materials Employing Quantum mechanical Approaches: From the Electronic Ground State to the Limits of Materials Stability ». *steel research international* 82 (2011), p. 86-100. ISSN : 1869-344X. DOI : 10.1002/srin.201000264.
- [55] R. BESSON, A. LEGRIS, D. CONNETABLE et P. MAUGIS. « Atomic-scale study of low-temperature equilibria in iron-rich Al-C-Fe ». *Physical Review B* 78 (2008), p. 014204. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.78.014204.
- [56] K. C. H. KUMAR et V. RAGHAVAN. « A Thermodynamic Analysis of the Al-C-Fe System ». *Journal of Phase Equilibria* 12 (1991), p. 275-286. ISSN : 1054-9714. DOI : 10.1007/BF02649916.
- [57] P. DEY, R. NAZAROV, B. DUTTA, M. YAO, M. HERBIG, M. FRIÁK, T. HICKEL, D. RAABE et J. NEUGEBAUER. « *Ab Initio* Explanation of Disorder and Off-Stoichiometry in Fe-Mn-Al-C κ Carbides ». *Physical Review B* 95 (2017), p. 104108. ISSN : 2469-9950, 2469-9969. DOI : 10.1103/PhysRevB.95.104108.
- [58] H. SAGANE et K. OKI. « Equilibria on the Ordered Phase Fe₃Al ». *Transactions of the Japan Institute of Metals* 21 (1980), p. 811-818. DOI : 10.2320/matertrans1960.21.811.
- [59] V. PIERRON-BOHNES, M. C. CADEVILLE, A. FINEL et O. SCHAERPF. « Influence of Magnetism on Chemical Order in a FeAl_{19.5} at% Single Crystal. High Temperature Measurements of Neutron Diffuse Scattering ». *Journal de Physique I* 1.2 (1991), p. 247-260. DOI : 10.1051/jp1:1991128.
- [60] V. PIERRON-BOHNES, M. C. CADEVILLE, A. FINEL, R. CAUDRON et F. SOLAL. « Pair Interaction Potentials Deduced from Neutron Diffuse Scattering in Iron-Based Alloys ». *Physica B* (1992), p. 811-813.

- [61] W. SCHWEIKA. « Diffuse Neutron Scattering Study of Short-Range Order in $\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ Alloy ». *Materials Research Society* 166 (1989), p. 249-254. DOI : 10.1557/proc-166-249.
- [62] M. BECKER et W. SCHWEIKA. « B32 Order in Iron Rich Fe-Al Alloys ». *Scripta Materialia* 35.11 (1996), p. 1259-1264. ISSN : 1359-6462. DOI : 10.1016/1359-6462(96)00311-9.
- [63] L. ANTHONY et B. FULTZ. « Kinetics of B2, DO3, and B32 ordering: Results from pair approximation calculations and Monte Carlo simulations ». *Journal of Materials Research* 9 (1994), p. 348-356. DOI : 10.1557/JMR.1994.0348.
- [64] C. BICHARA et G. INDEN. « Monte Carlo Calculation of the Phase Diagram of BCC Fe-Al Alloys ». *Scripta metallurgica et materialia* 25 (1991), p. 2607-2611. DOI : 10.1016/0956-716X(91)90077-E.
- [65] F. SCHMID et K. BINDER. « Modelling Order-Disorder and Magnetic Transitions in Iron-Aluminium Alloys ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992), p. 3569-3588. DOI : 10.1088/0953-8984/4/13/019.
- [66] G. A. PÉREZ ALCAZAR, J. A. PLASCAK et E. G. da SILVA. « Site-Diluted Ising Model for the Magnetic Properties of $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$, $0 \leq q \leq 0.5$, Alloys in the Disordered Phase ». *Physical Review B* 34 (1986), p. 1940-1943. DOI : 10.1103/PhysRevB.34.1940.
- [67] A. R. RIVERA, G. A. PEREZ ALCAZAR et J. A. PLASCAK. « Diluted and random-bond Ising model: Application to the Fe-Mn-Al alloys ». *Physical Review B* 41 (1990), p. 4774-4777. DOI : 10.1103/PhysRevB.41.4774.
- [68] J. A. PLASCAK, L. E. ZAMORA et G. A. PÉREZ ALCAZAR. « Ising Model for Disordered Ferromagnetic Fe-Al Alloys ». *Physical Review B* 61 (2000), p. 3188-3191. DOI : 10.1103/PhysRevB.61.3188.
- [69] P. G. GONZALES-ORMENO, H. M. PETRILLI et C. G. SCHÖN. « *Ab Initio* Calculation of the Bcc Fe-Al Phase Diagram Including Magnetic Interactions ». *Scripta Materialia* 54 (2006), p. 1271-1276. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2005.12.024.
- [70] P. G. GONZALES-ORMEÑO, H. M. PETRILLI et C. G. SCHÖN. « *Ab initio* calculations of the formation energies of BCC-based superlattices in the Fe-Al system ». *Calphad* 26 (2002), p. 573-582. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/S0364-5916(02)80009-8.
- [71] D. CONNETABLE, J. LACAZE, P. MAUGIS et B. SUNDMAN. « A Calphad assessment of Al-C-Fe system with the κ carbide modelled as an ordered form of the fcc phase ». *Calphad* 32 (2008), p. 361-370. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/j.calphad.2008.01.002.

- [72] B. B. LINDAHL, B. P. BURTON et M. SELLEBY. « Ordering in ternary BCC alloys applied to the Al–Fe–Mn system ». *Calphad* 51 (2015), p. 211-219. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/j.calphad.2015.09.008.
- [73] R. G. PARR et W. YANG. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989, p. 101-101. DOI : 10.1002/qua.560470107.
- [74] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». *Physical Review B* 50 (1994), p. 17953-17979. DOI : 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [75] G. KRESSE et J. HAFNER. « *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals ». *Physical Review B* 47 (1993), p. 558-561. DOI : 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [76] G. KRESSE et J. HAFNER. « *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal—amorphous-semiconductor transition in germanium ». *Physical Review B* 49 (1994), p. 14251-14269. DOI : 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [77] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». *Computational Materials Science* 6 (1996), p. 15-50. ISSN : 0927-0256. DOI : 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [78] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set ». *Physical Review B* 54 (1996), p. 11169-11186. DOI : 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [79] W. ZHONG, G. OVERNEY et D. TOMÁNEK. « Structural properties of Fe crystals ». *Physical Review B* 47 (1993), p. 95-99. DOI : 10.1103/PhysRevB.47.95.
- [80] G. KRESSE et D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method ». *Physical Review B* 59 (1999), p. 1758-1775. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [81] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), p. 3865-3868. DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [82] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), p. 1396-1396. DOI : 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- [83] S. BARONI, S. de GIRONCOLI, A. D. CORSO et P. GIANNOZZI. « Phonons and Related Properties of Extended Systems from Density-Functional Perturbation Theory ». *Reviews of Modern Physics* 73 (2001), p. 515-562. ISSN : 0034-6861, 1539-0756. DOI : 10.1103/RevModPhys.73.515.

- [84] O. MADELUNG et B. TAYLOR. *Introduction to solid-state theory*. Springer series in solid-state sciences. Springer-Verlag, 1978. ISBN : 9783540085164. DOI : 10.1007/978-3-642-61885-7.
- [85] A. FINEL. « The Cluster Variation Method and Some Applications ». *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*. NATO ASI Series. Springer, Boston, MA, 1994, p. 495-540. DOI : 10.1007/978-1-4615-2476-2_33.
- [86] R. KIKUCHI. « A Method of Approximation for Cooperative Phenomena ». *Phys. Rev.* 79 (4 1950), p. 718-718. DOI : 10.1103/PhysRev.79.718.
- [87] KIKUCHI, RYOICHI. « A Theory of Cooperative Phenomena ». *Physical Review* 81.6 (1951), p. 988-1003. DOI : 10.1103/PhysRev.81.988.
- [88] F. DUCASTELLE. *Order and Phase Stability in Alloys*. Cohesion and structure. North-Holland, 1991. ISBN : 9780444869739.
- [89] C. COLINET. « Thermodynamique statistique – Thermodynamique des solutions ». *Techniques de l'ingénieur, Physique statistique et mathématique* (1998).
- [90] N. METROPOLIS et S. ULAM. « The Monte Carlo Method ». *Journal of the American Statistical Association* 44 (1949), p. 335-341. DOI : 10.1080/01621459.1949.10483310.
- [91] D. MURALI, M. POSSELT et M. SCHIWARTH. « First-principles calculation of defect free energies: General aspects illustrated in the case of bcc Fe ». *Physical Review B* 92 (2015), p. 064103. DOI : 10.1103/PhysRevB.92.064103.
- [92] C. VARVENNE, F. BRUNEVAL, M.-C. MARINICA et E. CLOUET. « Point defect modeling in materials: Coupling *ab initio* and elasticity approaches ». *Physical Review B* 88 (2013), p. 134102. DOI : 10.1103/PhysRevB.88.134102.
- [93] G. FUSTER, N. E. BRENER, J. CALLAWAY, J. L. FRY, Y. Z. ZHAO et D. A. PAPACONSTANTOPOULOS. « Magnetism in bcc and fcc manganese ». *Physical Review B* 38 (1988), p. 423-432. DOI : 10.1103/PhysRevB.38.423.
- [94] P. ALONSO et G. RUBIOLO. « Ordering and phase separation around $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$ composition in ternary Ti–Al–Mo bcc alloys ». *Journal of Alloys and Compounds* 363 (2004), p. 93-101. ISSN : 0925-8388. DOI : 10.1016/S0925-8388(03)00454-7.
- [95] G. RAYNOR et V. RIVLIN. *Phase equilibria in iron ternary alloys: a critical assessment of the experimental literature*. Phase diagrams of ternary iron alloys. Institute of Metals, 1988. ISBN : 9780901462343.

-
- [96] B. B. LINDAHL et M. SELLEBY. « The Al-Fe-Mn system revisited-An updated thermodynamic description using the most recent binaries ». *Calphad* 43 (2013), p. 86-93. ISSN : 0364-5916. DOI : [10.1016/j.calphad.2013.05.001](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.05.001).
- [97] C. G. SCHÖN et G. INDEN. « CVM Study of FCC and BCC Ising Magnets with Generalised Spin Number ». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 232 (2001), p. 209-220. ISSN : 0304-8853. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00252-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00252-9).

Structures

Sommaire du présent chapitre

A.1	<i>A2</i>	165
A.2	<i>B2</i>	165
A.3	<i>B32</i>	167
A.4	<i>D0₃</i>	167
A.5	<i>L2₁</i>	167
A.6	<i>XA</i>	167
A.7	<i>A1</i>	169
A.8	<i>L1₂</i>	170
A.9	<i>L1₀</i>	170
A.10	<i>E2₁</i>	171

A.1 *A2*

Un exemple de maille cubique correspondant à la structure *A2* (CC) est donné figure A.1.

A.2 *B2*

La structure *B2* est construite sur une maille CC avec du fer sur les coins du cube et de l'aluminium au centre (figure A.2). Elle correspond au composé FeAl.

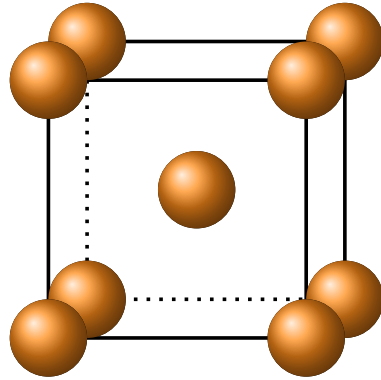


FIGURE A.1 – Maille CC. Les sommets et le centre du cube sont occupés.

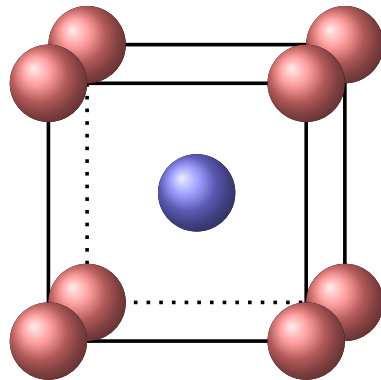


FIGURE A.2 – Structure $B2$ -FeAl. Les atomes de fer sont représentés en bleu et les atomes d'aluminium en rouge.

A.3 $B32$

La structure $B32$ est construite à partir de huit mailles CC (*cf.* figure A.3). Elle est de composition FeAl.

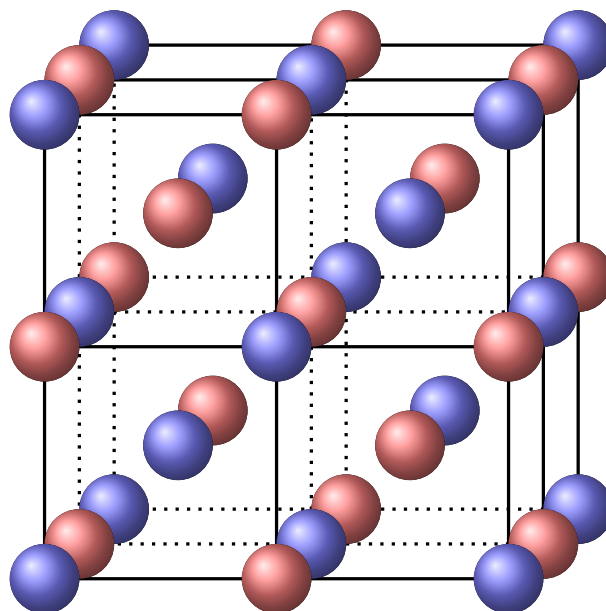


FIGURE A.3 – Structure $B32$.

A.4 $D0_3$

La structure $D0_3$ est construite à partir de huit mailles de fer CC avec de l'aluminium placé au centre d'un cube sur deux (figure A.4). Elle correspond au composé Fe_3Al .

A.5 $L2_1$

La structure $L2_1$ est construite à partir de huit mailles de fer CC avec de l'aluminium au centre d'un cube sur deux (figure A.5) et du manganèse sur les autres centres de cube. Elle correspond au composé Fe_2AlMn .

A.6 XA

La structure XA est construite à partir de huit mailles CC (*cf.* figure A.6).

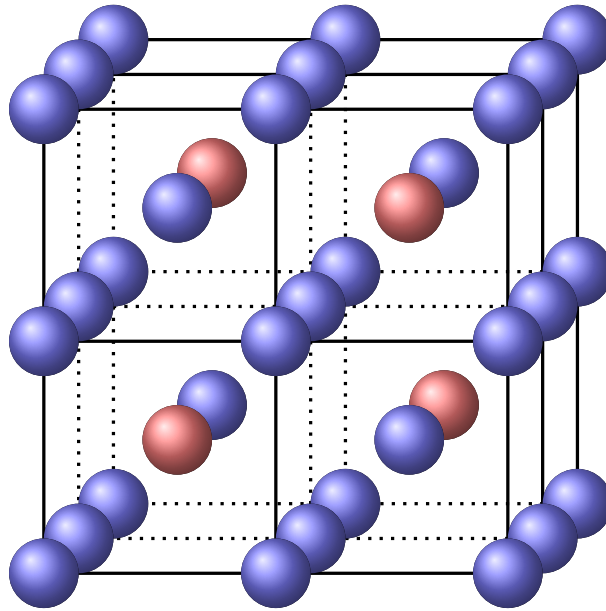


FIGURE A.4 – Structure $D0_3$. Le fer est aux sommets des cubes et partage la moitié des sites aux centres des cubes avec l'aluminium qui occupe les sites en quinconce.

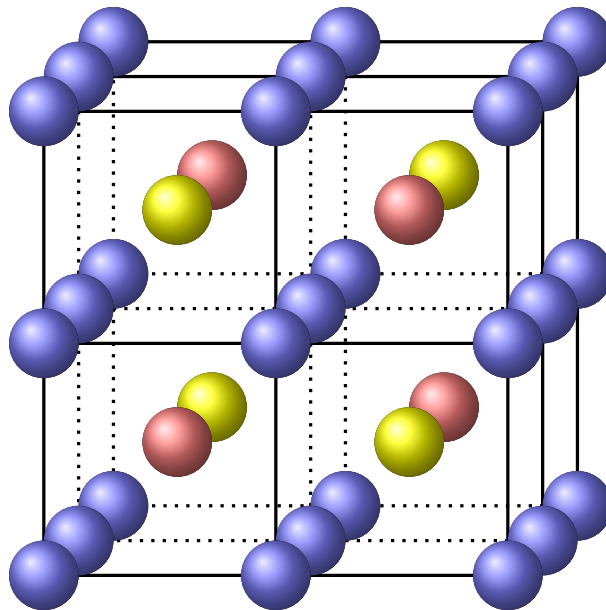


FIGURE A.5 – Structure $L2_1$. Le fer est aux sommets des cubes. Le manganèse partage la moitié des sites aux centres des cubes avec l'aluminium qui occupe les sites en quinconce.

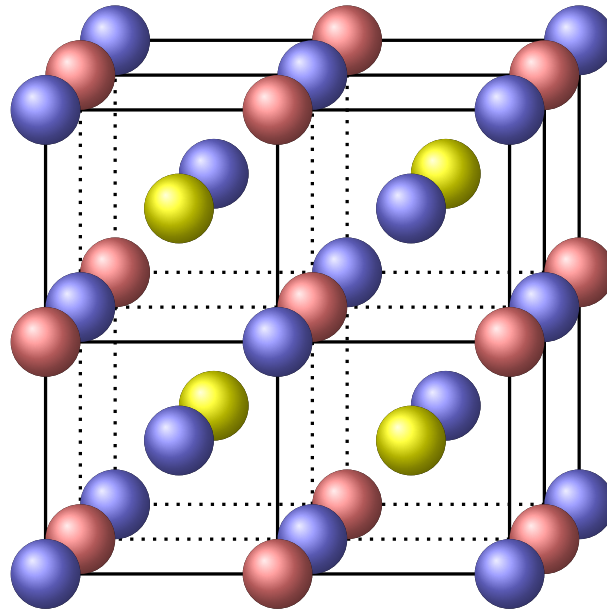


FIGURE A.6 – Structure XA.

A.7 A1

Un exemple de maille cubique correspondant à la structure A1 (CFC) est donné figure A.7. Comme son nom l'indique, il s'agit d'une maille cubique avec un site atomique sur chaque face de la maille.

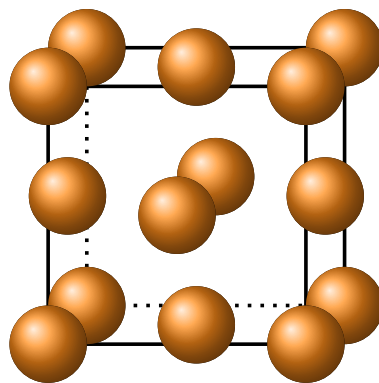


FIGURE A.7 – Maille CFC. Les sommets et le centre des faces du cube sont occupés.

A.8 $L1_2$

La structure $L1_2$ est construite à partir d'une maille cubique de type CFC avec du fer sur les centres des faces du cube et de l'aluminium aux sommets (figure A.8).

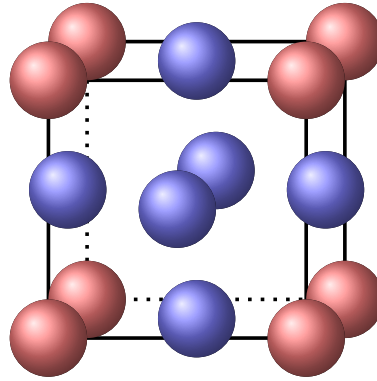


FIGURE A.8 – Structure $L1_2$. Le fer est au centre des faces et l'aluminium sur les sommets du cube.

A.9 $L1_0$

La structure $L1_0$ s'appuie sur une maille cubique de type CFC avec du fer sur les deux tiers des centres des faces du cube et de l'aluminium sur les sites restants (figure A.9). Pour la construire, il faut alterner l'occupation des plans selon la direction $\langle 100 \rangle$.

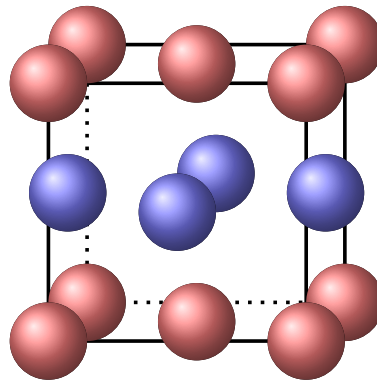


FIGURE A.9 – Structure $L1_0$. L'aluminium est sur les coins du cube ainsi qu'au centre de deux faces parallèles entre elles. Le fer occupe le reste des sites du réseau.

A.10 $E2_1$

La structure $E2_1$ est construite à partir d'une maille CFC avec du fer sur les centres des faces du cube, de l'aluminium aux sommets et un atome de carbone au centre (figure A.10). C'est la structure du composé Fe_3AlC , aussi appelé carbure κ .

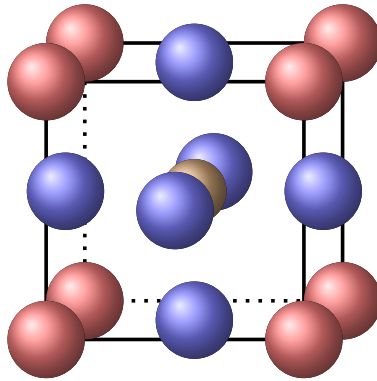


FIGURE A.10 – Structure de κ . Le fer est au centre des faces, l'aluminium sur les sommets et le carbone au centre du cube.

Portée des paires

Sommaire du présent chapitre

B.1	CC	173
	B.1.1 Paires SS	173
	B.1.2 Paires II	173
	B.1.3 Paires SI	175
B.2	CFC	175
	B.2.1 Paires SS	175
	B.2.2 Paires II	175
	B.2.3 Paires SI	175

B.1 CC

B.1.1 Paires SS

Sur la figure B.1 sont représentés les paires premiers et seconds voisins de sites substitutionnels dans une maille CC.

B.1.2 Paires II

Sur la figure B.2 sont représentés les paires premiers, deuxièmes, troisièmes et quatrièmes voisins de sites interstitiels dans une maille CC. La paire d'atomes interstitiels quatrièmes voisins (II4nn) est dégénérée en deux paires différentes (II4snn et II4inn) qui ont toutes les deux une longueur de a , le paramètre de maille. Ces deux paires sont différenciées par le type de site qui s'y trouve au milieu, il peut y avoir un site interstitiel ou un site substitutionnel.

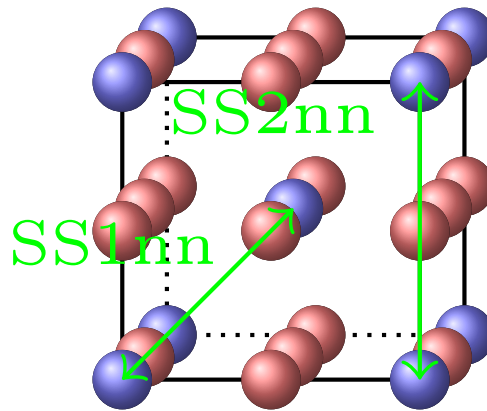


FIGURE B.1 – Paires SS premiers et seconds voisins dans une maille CC, avec les sites substitutionnels en bleu et les sites interstitiels en rouge.

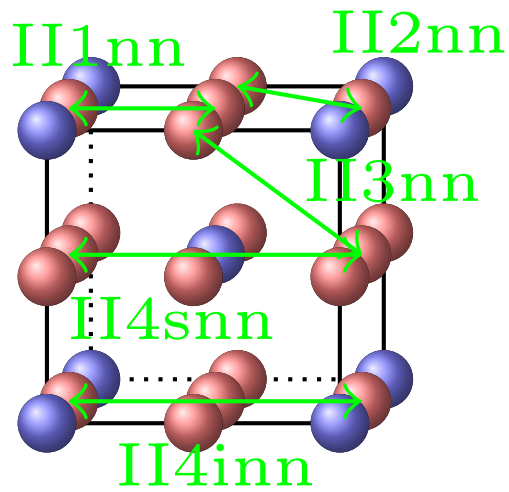


FIGURE B.2 – Premières paires II dans une maille CC, avec les sites substitutionnels en bleu et les sites interstitiels en rouge.

B.1.3 Paires SI

Sur la figure B.3 sont représentés les paires premiers et seconds voisins des paires constituées d'un site interstitiel et d'un site substitutionnel dans une maille CC.

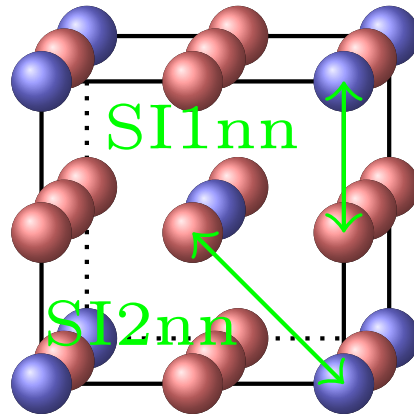


FIGURE B.3 – Paires SI jusqu'au deuxième ordre de voisinage dans une maille CC, avec les sites substitutionnels en bleu et les sites interstitiels en rouge.

B.2 CFC

B.2.1 Paires SS

On a représenté les paires entre sites substitutionnels sur réseau CFC sur la figure B.4.

B.2.2 Paires II

Les paires premiers et seconds voisins de sites interstitiels dans une maille CFC sont représentés figure B.5.

B.2.3 Paires SI

Sur la figure B.6, on a représenté les paires mixtes SI sur un réseau CFC.

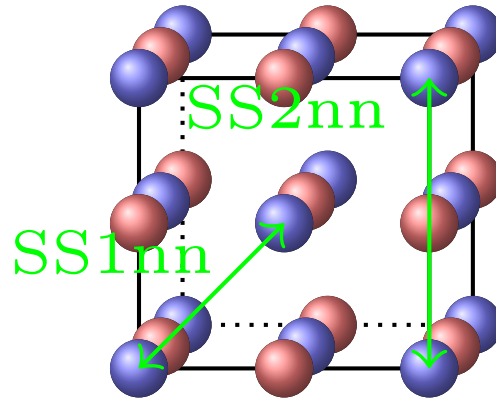


FIGURE B.4 – Paires SS premiers et seconds voisins dans une maille CFC, avec les sites substitutionnels en bleu et les sites interstitiels en rouge.

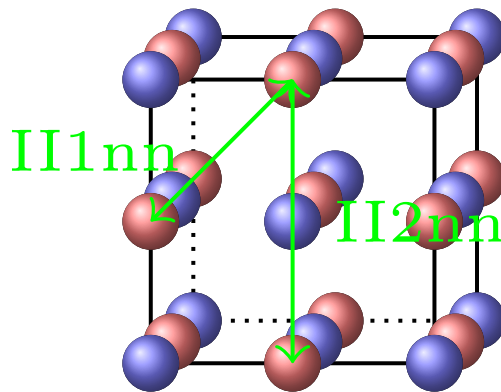


FIGURE B.5 – Premières paires II dans une maille CFC, avec les sites substitutionnels en bleu et les sites interstitiels en rouge.

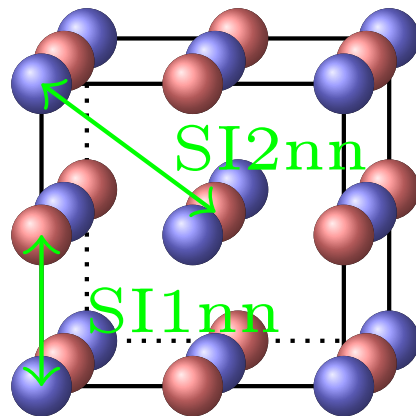


FIGURE B.6 – Paires SI premiers et seconds voisins dans une maille CFC, avec les sites substitutionnels en bleu et les sites interstitiels en rouge.

Développements du modèle d'amas

Sommaire du présent chapitre

C.1 Modèle d'amas Fe-C-V aux premiers voisins	179
C.2 Modèle d'amas Fe-Al-Mn-C-V aux premiers voisins	186
C.3 Valeur des coefficients N	202

C.1 Développement analytique du modèle d'amas aux premiers voisins du système Fe-C-V

Pour un système contenant deux types de sites, l'équation générale est de la forme :

$$\begin{aligned}
 E^{\text{sc}}(N_L) = & N_L J_\phi + \sum_i J_{1S}^i \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^i + \sum_i J_{1I}^i \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^i \\
 & + \sum_{q_{SS}} \sum_{i,j} J_{2SS}^{q_{SS},ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_{q_{SS}} \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^i p_{m_S}^j + \sum_{q_{II}} \sum_{i,j} J_{2II}^{q_{II},ij} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_{q_{II}} \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^i p_{m_I}^j \\
 & + \sum_{q_{SI}} \sum_{i,j} J_{2SI}^{q_{SI},ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_{q_{SI}} \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^i p_{m_I}^j,
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

Dans cet exemple, les interactions s'arrêtent aux premiers voisins. La somme sur q est inutile car il n'y a qu'un ordre de voisinage pour les paires, mais la

distance entre deux atomes premiers voisins dépend du type de la paire (SS, II, SI).

$$\begin{aligned}
E^{\text{SC}} = & N_{\text{L}} J_{\phi} + \sum_i J_{1\text{S}}^i \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^i + \sum_i J_{1\text{I}}^i \sum_{n_{\text{I}} \in \text{I}} p_{n_{\text{I}}}^i \\
& + \sum_{i,j} J_{2\text{SS}}^{1,ij} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^i p_{m_{\text{S}}}^j + \sum_{i,j} J_{2\text{II}}^{1,ij} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^i p_{m_{\text{I}}}^j \\
& + \sum_{i,j} J_{2\text{SI}}^{1,ij} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^i p_{m_{\text{I}}}^j.
\end{aligned} \tag{C.2}$$

Les sommes sur i et j sont des sommes sur chacune des espèces chimiques différentes de l'élément de fond (le fer), c'est à dire que ces variables correspondent à la fois au carbone et à la lacune. On peut donc écrire

$$\sum_i J_{1\text{S}}^i \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^i = J_{1\text{S}}^{\text{C}} \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} + J_{1\text{S}}^{\text{V}} \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}}$$

pour obtenir l'équation (C.3).

$$\begin{aligned}
E^{\text{SC}} = & N_{\text{L}} J_{\phi} + J_{1\text{S}}^{\text{C}} \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} + J_{1\text{S}}^{\text{V}} \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} + J_{1\text{I}}^{\text{C}} \sum_{n_{\text{I}} \in \text{I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{1\text{I}}^{\text{V}} \sum_{n_{\text{I}} \in \text{I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{V}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{C}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SI}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{V}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{V}} + J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{V}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{V}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{V}} + J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{V}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{VC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{C}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SI}}^{1,\text{VC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}}
\end{aligned} \tag{C.3}$$

On sait que, par symétrie, $J_{2\text{II}}^{1,\text{VC}} = J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}}$ et $J_{2\text{SS}}^{1,\text{VC}} = J_{2\text{SS}}^{1,\text{CV}}$, donc on peut factoriser certains éléments de l'équation.

Dans le cas du modèle Fe-C-V où l'on ne prend en compte que les points (on

néglige les interactions de paires), *cf.* paragraphe 3.1.2.2.1, l'énergie du système a été exprimée en fonction d'indicatrices naturelles : $p_{n_S}^V, p_{n_S}^C, p_{n_I}^{\text{Fe}}$ et $p_{n_I}^C$, c'est à dire que l'on suppose qu'il y a par défaut du fer sur les sites substitutionnels et des lacunes sur les sites interstitiels. On remplacera donc $p_{n_I}^V$ par $1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^C$ pour éliminer l'indicatrice $p_{n_I}^V$ qui n'est pas pertinente (*cf.* équation (C.4)).

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_{\text{L}} J_{\phi} + J_{\text{IS}}^{\text{C}} \sum_{n_S \in \mathcal{S}} p_{n_S}^{\text{C}} + J_{\text{IS}}^{\text{V}} \sum_{n_S \in \mathcal{S}} p_{n_S}^{\text{V}} + J_{\text{II}}^{\text{C}} \sum_{n_I \in \mathcal{I}} p_{n_I}^{\text{C}} + J_{\text{II}}^{\text{V}} \sum_{n_I \in \mathcal{I}} (1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^{\text{C}}) \\
& + J_{\text{2SS}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_S \in \mathcal{S}}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_S}^{\text{C}} + J_{\text{2II}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in \mathcal{I}, m_I \in \mathcal{I}}} p_{n_I}^{\text{C}} p_{m_I}^{\text{C}} + J_{\text{2SI}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_I \in \mathcal{I}}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_I}^{\text{C}} \\
& + J_{\text{2SS}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_S \in \mathcal{S}}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_S}^{\text{V}} + J_{\text{2II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in \mathcal{I}, m_I \in \mathcal{I}}} [(1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^{\text{C}}) (1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{C}})] \\
& + J_{\text{2SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_I \in \mathcal{I}}} p_{n_S}^{\text{V}} (1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{C}}) + J_{\text{2SS}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_S \in \mathcal{S}}} (p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_S}^{\text{V}} + p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_S}^{\text{C}}) \\
& + J_{\text{2II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in \mathcal{I}, m_I \in \mathcal{I}}} [p_{n_I}^{\text{C}} (1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{C}}) + (1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^{\text{C}}) p_{m_I}^{\text{C}}] \\
& + J_{\text{2SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_I \in \mathcal{I}}} p_{n_S}^{\text{C}} (1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{C}}) + J_{\text{2SI}}^{1,\text{VC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in \mathcal{S}, m_I \in \mathcal{I}}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_I}^{\text{C}}.
\end{aligned} \tag{C.4}$$

On peut développer les termes remplacés précédemment.

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_{\text{I}} J_{\phi} + J_{\text{IS}}^{\text{C}} \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} + J_{\text{IS}}^{\text{V}} \sum_{n_{\text{S}} \in \text{S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} + J_{\text{II}}^{\text{C}} \sum_{n_{\text{I}} \in \text{I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} + N_{\text{I}} J_{\text{II}}^{\text{V}} - J_{\text{II}}^{\text{V}} \sum_{n_{\text{I}} \in \text{I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} - J_{\text{II}}^{\text{V}} \sum_{n_{\text{I}} \in \text{I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{C}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SI}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{V}} + N_{\text{II}} J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \\
& - J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& - J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& - J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{S}} \in \text{S}}} (p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{V}} + p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{C}}) \\
& + J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in \text{I}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SI}}^{1,\text{VC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in \text{S}, m_{\text{I}} \in \text{I}}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}},
\end{aligned} \tag{C.5}$$

avec $N_{\text{I}/\text{L}}$ le nombre de sites interstitiels dans la maille conventionnelle (CC, CFC ...) et $N_{\text{II}/\text{L}}^1$ le nombre de paires d'interstitiels premiers voisins dans la même maille. Les valeurs de N sont données dans l'annexe C.3 page 202. Nous avons précédemment défini \widetilde{J}_{ϕ} qui correspond à l'énergie d'une maille conventionnelle de fer pur, avec des atomes de fer sur les sites substitutionnels et des lacunes sur les sites interstitiels.

L'équation (C.5) nous permet d'écrire :

$$N_L \widetilde{J}_\phi = \left(J_\phi + N_{I/L} J_{II}^V + N_{II/L}^1 J_{2II}^{1,VV} \right) N_L$$

Certains termes de l'équation (C.5) sont des doubles sommations (sur n et sur m) sur une seule indicatrice dépendant d'un seul indice (n ou m). On peut regrouper ces termes en vue d'une simplification qui nous permettra de remplacer les doubles sommations par des sommations simples, en utilisant la relation :

$$\sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C p_{m_I}^V + p_{n_I}^V p_{m_I}^C) = \sum_{\substack{\{n_I, m_I \neq n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^V, \quad (C.6)$$

qui donne :

$$\sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C \times 1 + 1 \times p_{m_I}^C) = \sum_{\substack{\{n_I, m_I \neq n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C \times 1 = N_{II}^1 \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C, \quad (C.7)$$

avec N_{II}^1 le nombre de premiers voisins interstitiels qu'a un atome interstitiel. On définit aussi N_{SI}^1 , le nombre de premiers voisins interstitiels qu'a un atome

substitutionnel, ce qui donne :

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_L \widetilde{J}_\phi + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V + J_{1I}^C \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C - J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Fe}} - J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^C + J_{2II}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C + J_{2SI}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^V - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^{\text{Fe}} + p_{m_I}^{\text{Fe}}) \\
& - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C + p_{m_I}^C) + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Fe}} p_{m_I}^{\text{Fe}} \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^{\text{Fe}} p_{m_I}^C + p_{n_I}^C p_{m_I}^{\text{Fe}}) + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C \\
& + J_{2SI}^{1,VV} N_{SI}^1 \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{\text{Fe}} - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^C p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^C) + J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C + p_{m_I}^C) \\
& - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C p_{m_I}^{\text{Fe}} + p_{n_I}^{\text{Fe}} p_{m_I}^C) - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C \\
& - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C + J_{2SI}^{1,CV} N_{SI}^1 \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{\text{Fe}} \\
& - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C + J_{2SI}^{1,VC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C.
\end{aligned} \tag{C.8}$$

Nous pouvons factoriser les termes de l'équation par rapport aux sommations.

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_L \widetilde{J}_\phi + \left(J_{1S}^C + J_{2SI}^{1,CV} N_{SI}^1 \right) \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + \left(J_{1S}^V + J_{2SI}^{1,VV} N_{SI}^1 \right) \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V \\
& + \left(J_{II}^C - J_{II}^V - J_{2II}^{1,VV} N_{II}^1 + J_{2II}^{1,CV} N_{II}^1 \right) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C \\
& - \left(J_{II}^V + J_{2II}^{1,VV} N_{II}^1 \right) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Fe}} + J_{2SS}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^C \\
& + \left(J_{2II}^{1,CC} + J_{2II}^{1,VV} - 2J_{2II}^{1,CV} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C \\
& + \left(J_{2SI}^{1,CC} - J_{2SI}^{1,CV} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^V \quad (\text{C.9}) \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Fe}} p_{m_I}^{\text{Fe}} + \left(J_{2II}^{1,VV} - J_{2II}^{1,CV} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{\text{Fe}} \\
& - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{\text{Fe}} + J_{2SS}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^C p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^C \right) \\
& - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{\text{Fe}} + \left(J_{2SI}^{1,VC} - J_{2SI}^{1,VV} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C.
\end{aligned}$$

C.2 Développement du modèle d'amas aux premiers voisins du système Fe-Al-Mn-C-V

Pour un système représentant N_L mailles conventionnelles (CC ou CFC) et contenant deux types de sites, l'Hamiltonien général est de la forme :

$$\begin{aligned}
E^{\text{SC}} = & N_L J_\phi + \sum_i J_{\text{IS}}^i \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^i + \sum_i J_{\text{II}}^i \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^i \\
& + \sum_{q_{\text{SS}}} \sum_{i,j} J_{2\text{SS}}^{q_{\text{SS}},ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_{q_{\text{SS}}} \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^i p_{m_S}^j + \sum_{q_{\text{II}}} \sum_{i,j} J_{2\text{II}}^{q_{\text{II}},ij} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_{q_{\text{II}}} \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^i p_{m_I}^j \\
& + \sum_{q_{\text{SI}}} \sum_{i,j} J_{2\text{SI}}^{q_{\text{SI}},ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_{q_{\text{SI}}} \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^i p_{m_I}^j
\end{aligned} \tag{C.10}$$

Dans cet exemple, les interactions s'arrêtent aux premiers voisins. La somme sur q est inutile car il n'y a qu'un ordre de voisinage pour les paires, mais la distance entre deux atomes premiers voisins dépend du type de la paire (SS, II, SI).

$$\begin{aligned}
E^{\text{SC}} = & N_L J_\phi + \sum_i J_{\text{IS}}^i \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^i + \sum_i J_{\text{II}}^i \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^i \\
& + \sum_{i,j} J_{2\text{SS}}^{1,ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^i p_{m_S}^j + \sum_{i,j} J_{2\text{II}}^{1,ij} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^i p_{m_I}^j \\
& + \sum_{i,j} J_{2\text{SI}}^{1,ij} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^i p_{m_I}^j
\end{aligned} \tag{C.11}$$

Les sommes sur i et j sont des sommes sur chacune des espèces chimiques différentes de l'élément de fond, c'est à dire : Al, Mn, C et V. On peut donc

Pour d'autres modèles, on a précédemment écrit l'énergie du système en fonction d'indicatrices naturelles car on suppose qu'il y a par défaut du fer sur les sites substitutionnels et des lacunes sur les sites interstitiels. On remplacera donc $p_{n_I}^V$ par $1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C$ pour éliminer l'indicatrice $p_{n_I}^V$ qui n'est pas naturelle.

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_L J_\phi + J_{1S}^{\text{Al}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Al}} + J_{1S}^{\text{Mn}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Mn}} + J_{1S}^{\text{C}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{C}} + J_{1S}^{\text{V}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{V}} \\
& + J_{1I}^{\text{Al}} \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Al}} + J_{1I}^{\text{Mn}} \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Mn}} + J_{1I}^{\text{C}} \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{C}} + J_{1I}^{\text{V}} \sum_{n_I \in I} \left(1 - p_{n_I}^{\text{Fe}} - p_{n_I}^{\text{Al}} - p_{n_I}^{\text{Mn}} - p_{n_I}^{\text{C}}\right) \\
& + J_{2SS}^{1,\text{AlAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Al}} + J_{2II}^{1,\text{AlAl}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Al}} + J_{2SI}^{1,\text{AlAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Al}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{AlMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Mn}} + J_{2II}^{1,\text{AlMn}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Mn}} \\
& + J_{2SI}^{1,\text{AlMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Mn}} + J_{2SS}^{1,\text{AlC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{C}} + J_{2II}^{1,\text{AlC}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{C}} \\
& + J_{2SI}^{1,\text{AlC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{C}} + J_{2SS}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{V}} \\
& + J_{2II}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Al}} \left(1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{Al}} - p_{m_I}^{\text{Mn}} - p_{m_I}^{\text{C}}\right) \\
& + J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} \left(1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{Al}} - p_{m_I}^{\text{Mn}} - p_{m_I}^{\text{C}}\right) \\
& + J_{2SS}^{1,\text{MnAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{Al}} + J_{2II}^{1,\text{MnAl}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Al}} \\
& + J_{2SI}^{1,\text{MnAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Al}} + J_{2SS}^{1,\text{MnMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{Mn}} \\
& + J_{2II}^{1,\text{MnMn}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Mn}} + J_{2SI}^{1,\text{MnMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Mn}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{MnC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{C}} + J_{2II}^{1,\text{MnC}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{C}} \\
& + J_{2SI}^{1,\text{MnC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{C}} + J_{2SS}^{1,\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{V}} \\
& + J_{2II}^{1,\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Mn}} \left(1 - p_{m_I}^{\text{Fe}} - p_{m_I}^{\text{Al}} - p_{m_I}^{\text{Mn}} - p_{m_I}^{\text{C}}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) \\
& + J_{2SS}^{1,CAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^{Al} + J_{2II}^{1,CAI} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Al} + J_{2SI}^{1,CAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2SS}^{1,CMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^{Mn} + J_{2II}^{1,CMn} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Mn} \\
& + J_{2SI}^{1,CMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Mn} + J_{2SS}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^C + J_{2II}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C \\
& + J_{2SI}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^V \\
& + J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) \\
& + J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) \\
& + J_{2SS}^{1,VAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^{Al} + J_{2II}^{1,VAI} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C \right) p_{n_I}^{Al} \\
& + J_{2SI}^{1,VAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Al} + J_{2SS}^{1,VMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^{Mn} \\
& + J_{2II}^{1,VMn} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C \right) p_{n_I}^{Mn} + J_{2SI}^{1,VMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Mn} \\
& + J_{2SS}^{1,VC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^C + J_{2II}^{1,VC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C \right) p_{n_I}^C \\
& + J_{2SI}^{1,VC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^V \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left[\left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C \right) \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) \right] \\
& + J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right)
\end{aligned}$$

On sait que, par symétrie, $J_{2SS}^{1,AlMn} = J_{2SS}^{1,MnAl}$, $J_{2II}^{1,AlMn} = J_{2II}^{1,MnAl}$, $J_{2SS}^{1,AlC} = J_{2SS}^{1,CAI}$, $J_{2II}^{1,AlC} = J_{2II}^{1,CAI}$, ... donc on peut factoriser certains éléments de l'équation.

$$\begin{aligned}
E^{sc} = & N_L J_\phi + J_{1S}^{Al} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{Al} + J_{1S}^{Mn} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{Mn} + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V \\
& + J_{1I}^{Al} \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{Al} + J_{1I}^{Mn} \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{Mn} + J_{1I}^C \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C + J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C\right) \\
& + J_{2SS}^{1,AlAl} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^{Al} + J_{2II}^{1,AlAl} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Al} + J_{2SI}^{1,AlAl} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2SS}^{1,AlMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^{Mn} + p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^{Al}\right) + J_{2II}^{1,AlMn} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Mn} + p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Al}\right) \\
& + J_{2SI}^{1,AlMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Mn} + J_{2SS}^{1,AlC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^C + p_{n_S}^C p_{m_S}^{Al}\right) \\
& + J_{2II}^{1,AlC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^C + p_{n_I}^C p_{m_I}^{Al}\right) + J_{2SI}^{1,AlC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^{Al}\right) \\
& + J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left[p_{n_I}^{Al} \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C\right) + \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C\right) p_{m_I}^{Al}\right] \\
& + J_{2SI}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C\right) + J_{2SI}^{1,MnAl} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2SS}^{1,MnMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^{Mn} + J_{2II}^{1,MnMn} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} + J_{2SI}^{1,MnMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} \\
& + J_{2SS}^{1,MnC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^C + p_{n_S}^C p_{m_S}^{Mn}\right) + J_{2II}^{1,MnC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^C + p_{n_I}^C p_{m_I}^{Mn}\right) \\
& + J_{2SI}^{1,MnC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^{Mn}\right) \\
& + J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left[p_{n_I}^{Mn} \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C\right) + \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C\right) p_{m_I}^{Mn}\right] \\
& + J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C\right) + J_{2SI}^{1,CAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Al}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + J_{2SI}^{1,CMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Mn} + J_{2SS}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^C + J_{2II}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C \\
& + J_{2SI}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^C p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^C \right) \\
& + J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left[p_{n_I}^C \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) + \left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C \right) p_{m_I}^C \right] \\
& + J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) + J_{2SI}^{1,VAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2SI}^{1,VMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Mn} + J_{2SI}^{1,VC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^V \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left[\left(1 - p_{n_I}^{Fe} - p_{n_I}^{Al} - p_{n_I}^{Mn} - p_{n_I}^C \right) \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right) \right] \\
& + J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V \left(1 - p_{m_I}^{Fe} - p_{m_I}^{Al} - p_{m_I}^{Mn} - p_{m_I}^C \right)
\end{aligned}$$

On peut développer les termes remplacés précédemment.

$$\begin{aligned}
E^{sc} = & N_L J_\phi + J_{1S}^{Al} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{Al} + J_{1S}^{Mn} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{Mn} + J_{1S}^C \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^C + J_{1S}^V \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V + (J_{1I}^{Al} - J_{1I}^V) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{Al} \\
& + (J_{1I}^{Mn} - J_{1I}^V) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{Mn} + (J_{1I}^C - J_{1I}^V) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C + J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} 1 - J_{1I}^V \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{Fe} \\
& + J_{2SS}^{1,AlAl} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^{Al} + J_{2II}^{1,AlAl} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Al} + J_{2SI}^{1,AlAl} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2SS}^{1,AlMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^{Mn} + p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^{Al}) + J_{2II}^{1,AlMn} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Mn} + p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Al}) \\
& + J_{2SI}^{1,AlMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Mn} + J_{2SS}^{1,AlC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^C + p_{n_S}^C p_{m_S}^{Al}) \\
& + J_{2II}^{1,AlC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^C + p_{n_I}^C p_{m_I}^{Al}) + J_{2SI}^{1,AlC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^{Al} p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^{Al}) + J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al, Fe} \\
& - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Al} - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Mn} - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^C \\
& + J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^{Al} - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe} p_{m_I}^{Al} - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Al} \\
& - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Al} - J_{2II}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Al} + J_{2SI}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} \\
& - J_{2SI}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Fe} - J_{2SI}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Al} - J_{2SI}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^{Mn} \\
& - J_{2SI}^{1,AlV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Al} p_{m_I}^C + J_{2SI}^{1,MnAl} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Al} + J_{2SS}^{1,MnMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^{Mn} \\
& + J_{2II}^{1,MnMn} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} + J_{2SI}^{1,MnMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} \\
& + J_{2SS}^{1,MnC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^C + p_{n_S}^C p_{m_S}^{Mn}) + J_{2II}^{1,MnC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^C + p_{n_I}^C p_{m_I}^{Mn}) \\
& + J_{2SI}^{1,MnC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^{Mn} p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^{Mn}) + J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} \\
& - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Fe} - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Al} - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} \\
& - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^C + J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^{Mn} - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe} p_{m_I}^{Mn} \\
& - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} p_{m_I}^{Mn} - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} - J_{2II}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Mn} \\
& + J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} - J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Fe} - J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Al} \\
& - J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{Mn} p_{m_I}^{Mn} - J_{2SI}^{1,MnV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Al} + J_{2SI}^{1,CAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2SI}^{1,CMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Mn} + J_{2SS}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^C p_{m_S}^C + J_{2II}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + J_{2SI}^{1,CC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C + J_{2SS}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_I\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} (p_{n_S}^C p_{m_S}^V + p_{n_S}^V p_{m_S}^C) \\
& + J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Fe} - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Al} \\
& - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Mn} - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C + J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^C \\
& - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe, C} - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al, C} - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn, C} \\
& - J_{2II}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C + J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Fe} \\
& - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Al} - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^{Mn} - J_{2SI}^{1,CV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^C p_{m_I}^C \\
& + J_{2SI}^{1,VAI} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Al} + J_{2SI}^{1,VMn} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Mn} + J_{2SI}^{1,VC} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C \\
& + J_{2SS}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^V p_{m_S}^V + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} 1 - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe} \\
& - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al} - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn} - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C \\
& - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^{Fe} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe, Fe} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al, Fe} \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn, Fe} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Fe} - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^{Al} \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe, Al} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al, Al} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn, Al} \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Al} - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^{Mn} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe, Mn} \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al, Mn} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn, Mn} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^{Mn} \\
& - J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{m_I}^C + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Fe, C} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Al, C} \\
& + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{Mn, C} + J_{2II}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^C + J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V \\
& - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Fe} - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Al} - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^{Mn} \\
& - J_{2SI}^{1,VV} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V p_{m_I}^C
\end{aligned}$$

En réarrangeant les sommes, on obtient :

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_L J_\phi + J_{1S}^{\text{Al}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Al}} + J_{1S}^{\text{Mn}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Mn}} + J_{1S}^{\text{C}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{C}} + J_{1S}^{\text{V}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{V}} \\
& + \left(J_{1I}^{\text{Al}} - J_{1I}^{\text{V}} \right) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Al}} + \left(J_{1I}^{\text{Mn}} - J_{1I}^{\text{V}} \right) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Mn}} + \left(J_{1I}^{\text{C}} - J_{1I}^{\text{V}} \right) \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{C}} + J_{1I}^{\text{V}} \sum_{n_I \in I} 1 \\
& - J_{1I}^{\text{V}} \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^{\text{Fe}} + J_{2SS}^{1,\text{AlAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Al}} + \left(J_{2II}^{1,\text{VV}} + J_{2II}^{1,\text{AlAl}} - 2J_{2II}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Al}} \\
& + \left(J_{2SI}^{1,\text{AlAl}} - J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Al}} + J_{2SS}^{1,\text{AlMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Mn}} + p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{Al}} \right) \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{AlMn}} + J_{2II}^{1,\text{VV}} - J_{2II}^{1,\text{AlV}} - J_{2II}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Mn}} + p_{n_I}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Al}} \right) \\
& + \left(J_{2SI}^{1,\text{AlMn}} - J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Mn}} + J_{2SS}^{1,\text{AlC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{C}} + p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_S}^{\text{Al}} \right) \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{AlC}} + J_{2II}^{1,\text{VV}} - J_{2II}^{1,\text{CV}} - J_{2II}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{C}} + p_{n_I}^{\text{C}} p_{m_I}^{\text{Al}} \right) \\
& + \left(J_{2SI}^{1,\text{AlC}} - J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{C}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{V}} + p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_S}^{\text{Al}} \right) \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{AlV}} - J_{2II}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{\text{Al}} + p_{m_I}^{\text{Al}} \right) \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{VV}} - J_{2II}^{1,\text{AlV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Fe}} + p_{n_I}^{\text{Fe}} p_{m_I}^{\text{Al}} \right) \\
& + J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} - J_{2SI}^{1,\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_I}^{\text{Fe}} + \left(J_{2SI}^{1,\text{MnAl}} - J_{2SI}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Al}} \\
& + J_{2SS}^{1,\text{MnMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{Mn}} + \left(J_{2II}^{1,\text{MnMn}} - 2J_{2II}^{1,\text{MnV}} + J_{2II}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Mn}} \\
& + \left(J_{2SI}^{1,\text{MnMn}} - J_{2SI}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{Mn}} + J_{2SS}^{1,\text{MnC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{C}} + p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_S}^{\text{Mn}} \right) \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{MnC}} - J_{2II}^{1,\text{MnV}} - J_{2II}^{1,\text{CV}} + J_{2II}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{C}} + p_{n_I}^{\text{C}} p_{m_I}^{\text{Mn}} \right) \\
& + \left(J_{2SI}^{1,\text{MnC}} - J_{2SI}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_I}^{\text{C}} + J_{2SS}^{1,\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} \left(p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{V}} + p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_S}^{\text{Mn}} \right) \\
& + \left(J_{2II}^{1,\text{MnV}} - J_{2II}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} \left(p_{n_I}^{\text{Mn}} + p_{m_I}^{\text{Mn}} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{MnV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} \left(p_{n_{\text{I}}}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} \right) \\
& + J_{2\text{SI}}^{1,\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{Mn}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \\
& + \left(J_{2\text{SI}}^{1,\text{CAI}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} + \left(J_{2\text{SI}}^{1,\text{CMn}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{1,\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{S}} \in S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{C}} + \left(J_{2\text{II}}^{1,\text{CC}} - 2J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + \left(J_{2\text{SI}}^{1,\text{CC}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SS}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{S}} \in S}} \left(p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{V}} + p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{C}} \right) \\
& + \left(J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} \left(p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} + p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \right) \\
& + \left(J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{1,\text{CV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} \left(p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \right) + J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} \\
& - J_{2\text{SI}}^{1,\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \\
& + \left(J_{2\text{SI}}^{1,\text{VAI}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} + \left(J_{2\text{SI}}^{1,\text{VMn}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} \\
& + \left(J_{2\text{SI}}^{1,\text{VC}} - J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \right) \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SS}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{S}} < n_{\text{S}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{S}} \in S}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{S}}}^{\text{V}} + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} 1 \\
& - J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} \left(p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \right) + J_{2\text{II}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} \\
& - J_{2\text{SI}}^{1,\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{S}}, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{S}} \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{S}}}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}}
\end{aligned}$$

On définit $N_{\text{I/L}}$, le nombre de sites interstitiels dans la maille cubique conventionnelle (contenant deux atomes pour la maille BCC et 4 atomes pour le FCC) et $N_{\text{II/L}}^1$, le nombre de paires d'interstitiels premiers voisins dans cette même maille. D'où :

$$\sum_{n_{\text{I}} \in I} 1 = N_{\text{I/L}} N_{\text{L}}$$

et

$$\sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} 1 = N_{\text{II/L}}^1 N_{\text{L}}$$

avec N_L le nombre de mailles élémentaires dans la super-cellule. On a donc $N_{I/L}$ et $N_{II/L}^1$ qui sont définis pour une maille élémentaire. Ils doivent donc être multipliés par le nombre de mailles élémentaires pour correspondre à l'ensemble de la super-cellule.

Certains termes de l'équation sont des doubles sommations (sur n et sur m) sur une seule indicatrice dépendant d'un seul indice (n ou m). On peut regrouper ces termes en vue d'une simplification qui nous permettra de remplacer les doubles sommations par des sommations simples, en utilisant la relation :

$$\sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C p_{m_I}^V + p_{n_I}^V p_{m_I}^C) = \sum_{\substack{\{n_I, m_I \neq n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C p_{m_I}^V, \quad (\text{C.13})$$

qui donne :

$$\sum_{\substack{\{n_I, m_I < n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} (p_{n_I}^C \times 1 + 1 \times p_{m_I}^C) = \sum_{\substack{\{n_I, m_I \neq n_I\}_1 \\ n_I \in I, m_I \in I}} p_{n_I}^C \times 1 = N_{II}^1 \sum_{n_I \in I} p_{n_I}^C, \quad (\text{C.14})$$

avec N_{II}^1 le nombre de premiers voisins interstitiels qu'a un site interstitiel. On définit aussi N_{SI}^1 , le nombre de premiers voisins interstitiels qu'a un site substitutionnel, pour avoir :

$$\sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V = \sum_{\substack{\{n_S, m_I\}_1 \\ n_S \in S, m_I \in I}} p_{n_S}^V \times 1 = N_{SI}^1 \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^V \quad (\text{C.15})$$

$$\begin{aligned}
E^{\text{sc}} = & N_L J_\phi + J_{1S}^{\text{Al}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Al}} + J_{1S}^{\text{Mn}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Mn}} + J_{1S}^{\text{C}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{C}} + J_{1S}^{\text{V}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{V}} + (J_{1\text{I}}^{\text{Al}} - J_{1\text{I}}^{\text{V}} + N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{AlV}} - N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{n_{\text{I}} \in I} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Al}} \\
& + (J_{1\text{I}}^{\text{Mn}} - J_{1\text{I}}^{\text{V}} + N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{MnV}} - N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{n_{\text{I}} \in I} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Mn}} + (J_{1\text{I}}^{\text{C}} - J_{1\text{I}}^{\text{V}} + N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{CV}} - N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{n_{\text{I}} \in I} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} + N_{\text{I/L}} N_L J_{1\text{I}}^{\text{V}} \\
& - (J_{1\text{I}}^{\text{V}} + N_{\text{II}}^1 J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{n_{\text{I}} \in I} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + J_{2\text{SS}}^{\text{AlAl}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Al}} + (J_{2\text{II}}^{\text{VV}} + J_{2\text{II}}^{\text{AlAl}} - 2J_{2\text{II}}^{\text{AlV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} \\
& + (J_{2\text{SI}}^{\text{AlAl}} - J_{2\text{SI}}^{\text{AlV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} + J_{2\text{SS}}^{\text{AlMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{Mn}} \\
& + (J_{2\text{II}}^{\text{AlMn}} + J_{2\text{II}}^{\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{\text{AlV}} - J_{2\text{II}}^{\text{MnV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} \neq n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} + (J_{2\text{SI}}^{\text{AlMn}} - J_{2\text{SI}}^{\text{AlV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{\text{AlC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{C}} + (J_{2\text{II}}^{\text{AlC}} + J_{2\text{II}}^{\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{\text{CV}} - J_{2\text{II}}^{\text{AlV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} \neq n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + (J_{2\text{SI}}^{\text{AlC}} - J_{2\text{SI}}^{\text{AlV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_S}^{\text{V}} + (J_{2\text{II}}^{\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{\text{AlV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} \neq n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + N_{\text{SI}}^1 J_{2\text{SI}}^{\text{AlV}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Al}} - J_{2\text{SI}}^{\text{AlV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Al}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \\
& + (J_{2\text{SI}}^{\text{MnAl}} - J_{2\text{SI}}^{\text{MnV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} + J_{2\text{SS}}^{\text{MnMn}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{Mn}} \\
& + (J_{2\text{II}}^{\text{MnMn}} - 2J_{2\text{II}}^{\text{MnV}} + J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} + (J_{2\text{SI}}^{\text{MnMn}} - J_{2\text{SI}}^{\text{MnV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} \\
& + J_{2\text{SS}}^{\text{MnC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{C}} + (J_{2\text{II}}^{\text{MnC}} - J_{2\text{II}}^{\text{MnV}} - J_{2\text{II}}^{\text{CV}} + J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} \neq n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + (J_{2\text{SI}}^{\text{MnC}} - J_{2\text{SI}}^{\text{MnV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SS}}^{\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_S}^{\text{V}} + (J_{2\text{II}}^{\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{\text{MnV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} \neq n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \\
& + N_{\text{SI}}^1 J_{2\text{SI}}^{\text{MnV}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{Mn}} - J_{2\text{SI}}^{\text{MnV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{Mn}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + (J_{2\text{SI}}^{\text{CAI}} - J_{2\text{SI}}^{\text{CV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} \\
& + (J_{2\text{SI}}^{\text{CMn}} - J_{2\text{SI}}^{\text{CV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} + J_{2\text{SS}}^{\text{CC}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_S}^{\text{C}} + (J_{2\text{II}}^{\text{CC}} - 2J_{2\text{II}}^{\text{CV}} + J_{2\text{II}}^{\text{VV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} \\
& + (J_{2\text{SI}}^{\text{CC}} - J_{2\text{SI}}^{\text{CV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SS}}^{\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S \neq n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_S}^{\text{V}} \\
& + (J_{2\text{II}}^{\text{VV}} - J_{2\text{II}}^{\text{CV}}) \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} \neq n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} \\
& + N_{\text{SI}}^1 J_{2\text{SI}}^{\text{CV}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{C}} - J_{2\text{SI}}^{\text{CV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{C}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + (J_{2\text{SI}}^{\text{VAI}} - J_{2\text{SI}}^{\text{VV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Al}} + (J_{2\text{SI}}^{\text{VMn}} - J_{2\text{SI}}^{\text{VV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Mn}} \\
& + (J_{2\text{SI}}^{\text{VC}} - J_{2\text{SI}}^{\text{VV}}) \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{C}} + J_{2\text{SS}}^{\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_S < n_S\}_1 \\ n_S \in S, m_S \in S}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_S}^{\text{V}} + N_{\text{II/L}} N_L J_{2\text{II}}^{\text{VV}} \\
& + J_{2\text{II}}^{\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_{\text{I}}, m_{\text{I}} < n_{\text{I}}\}_1 \\ n_{\text{I}} \in I, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_{\text{I}}}^{\text{Fe}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}} + N_{\text{SI}}^1 J_{2\text{SI}}^{\text{VV}} \sum_{n_S \in S} p_{n_S}^{\text{V}} - J_{2\text{SI}}^{\text{VV}} \sum_{\substack{\{n_S, m_{\text{I}}\}_1 \\ n_S \in S, m_{\text{I}} \in I}} p_{n_S}^{\text{V}} p_{m_{\text{I}}}^{\text{Fe}}
\end{aligned}
\tag{C.16}$$

Les termes constants (ne dépendant pas des indicatrices) peuvent être écrits sous la forme :

$$N_L \widetilde{J}_\phi = \left(J_\phi + N_{\text{I/L}} J_{1\text{I}}^{\text{V}} + N_{\text{II/L}} J_{2\text{II}}^{\text{VV}} \right) N_L$$

avec \widetilde{J}_ϕ qui correspond à l'énergie du fer pur (atomes de fer sur les sites substitutionnels et lacunes sur les sites interstitiels) d'une maille conventionnelle, donc $N_L \widetilde{J}_\phi$ est l'énergie d'une super-cellule de la taille du système contenant N_L mailles conventionnelles de fer pur.

On a donc une énergie pour la super-cellule que l'on peut décomposer en une somme de 3 éléments :

1. Une partie utile, pour laquelle les sommes sur les indicatrices correspondent à une réalité physique du modèle Fe-Al-Mn-C ;
2. Une partie utile, pour laquelle les sommes sur les indicatrices correspondent à une réalité physique du modèle Fe-Al-Mn-C-V, c'est à dire que l'on considère maintenant que les lacunes en substitution sont physiquement acceptables ;
3. Une partie factice qui n'est qu'un artefact mathématique pour laquelle les sommes sur les indicatrices devront être nulles car elles ne correspondent pas à une réalité physique (sites non occupés).

C.3 Valeur des coefficients N

Les valeurs numériques des coefficients N sont donnés dans le tableau C.1.

	CC	CFC
$N_{I/L}$	6	4
$N_{II/L}^1$	12	24
$N_{II/L}^2$	24	12
N_{II}^1	4	12
N_{II}^2	8	6
N_{SI}^1	6	6
N_{SI}^2	12	8

TABLEAU C.1 – $N_{I/L}$, le nombre de sites interstitiels dans une maille unitaire, $N_{II/L}^1$ le nombre de paires II premiers voisins dans une maille unitaire, $N_{II/L}^2$ le nombre de paires II seconds voisins dans une maille unitaire, N_{II}^1 et N_{SI}^1 sont les nombres de premiers voisins interstitiels qu'ont un site interstitiel et substitutionnel. Les paires seconds voisins sont également reportées dans ce tableau.

Champ moyen

Sommaire du présent chapitre

D.1 Ternaire	204
D.2 Quaternaire	205

Les équations de champ moyen de point pour les modèles ternaires et quaternaires sont détaillées dans cette annexe.

L'idée principale de cette méthode est de minimiser le grand potentiel, que l'on note :

$$\Omega = H - N_i \mu_i - TS \quad (\text{D.1})$$

Les concentrations qui annulent la dérivée du grand potentiel correspondent à l'état stable du système. Dans notre Hamiltonien, il n'y a pas de variable d'occupation pour le fer. Dans le cas où l'occupation du fer est exprimée de manière explicite, les multiplicateurs de LAGRANGE et la relation de normalisation $\sum_i p_n^i = 1$ seront utilisés.

D.1 Ternaire

L'énergie de configuration du système ternaire Fe-Al-Mn est donnée par :

$$\begin{aligned}
H(N_L) = & N_L J_\phi + J_1^{\text{Al}} \sum_n p_n^{\text{Al}} + J_1^{\text{Mn}} \sum_n p_n^{\text{Mn}} \\
& + \sum_q \left\{ J_2^{q,\text{AlAl}} \sum_{\{n,m<n\}_q} p_n^{\text{Al}} p_m^{\text{Al}} + J_2^{q,\text{MnMn}} \sum_{\{n,m<n\}_q} p_n^{\text{Mn}} p_m^{\text{Mn}} \right. \\
& \left. + J_2^{q,\text{AlMn}} \sum_{\{n,m \neq n\}_q} p_n^{\text{Al}} p_m^{\text{Mn}} \right\} \quad (\text{D.2})
\end{aligned}$$

et son entropie vaut :

$$S = -k_B \sum_n \{ \langle p_n^{\text{Al}} \rangle \ln \langle p_n^{\text{Al}} \rangle + \langle p_n^{\text{Mn}} \rangle \ln \langle p_n^{\text{Mn}} \rangle + \langle p_n^{\text{Fe}} \rangle \ln \langle p_n^{\text{Fe}} \rangle \} \quad (\text{D.3})$$

Pour obtenir le grand potentiel Ω , il faut calculer les expressions en champ moyen de H et de S en substituant les indicatrices de site p_n^i par les compositions sur chaque sous réseau c_m^i , $m \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$.

La valeur moyenne de l'énergie s'obtient en remplaçant les occupations par site, notées p_n^i par les occupations moyennes par sous-réseau c_R^i , pour le sous-réseau R . Pour les sous-réseaux substitutionnels, R appartient à l'ensemble $\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$. Dans le cas interstitiel, $R_I \in \{I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6\}$ sur réseau CC et $R_I \in \{I_1, I_2, I_3, I_4\}$ sur réseau CFC. N_R est le nombre de sites appartenant au sous-réseau R et N_{R_I} le nombre de sites du sous-réseau interstitiel R_I .

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
\Omega = & \sum_q \sum_{RR'} \sum_{ij} J_2^{q,ij} N_R Z_{R'R} c_R^i c_{R'}^j \\
& + \sum_R N_R \{ [(J_1^{\text{Al}} - (\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Fe}})) c_R^{\text{Al}}] + [(J_1^{\text{Mn}} - (\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Fe}})) c_R^{\text{Mn}}] \} \\
& - k_B T \sum_R N_R \{ c_R^{\text{Al}} \ln c_R^{\text{Al}} + c_R^{\text{Mn}} \ln c_R^{\text{Mn}} + (1 - c_R^{\text{Al}} - c_R^{\text{Mn}}) \ln(1 - c_R^{\text{Al}} - c_R^{\text{Mn}}) \} \quad (\text{D.4})
\end{aligned}$$

avec $Z_{R'R}$ le nombre de sites du sous-réseau R' voisins d'un site du sous-réseau R .

Il faut maintenant dériver Ω par rapport aux occupations moyennes c_R^i sur chaque sous-réseau R pour chaque espèce chimique i et annuler les dérivées par-

tielles. Dans le cas ternaire Fe-Al-Mn, on obtient donc un système de 8 équations.

$$\begin{aligned}
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\alpha} \left(J_2^{q,AlAl} c_R^{Al} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Mn} \right) \right\} + J_1^{Al} - (\mu_{Fe} - \mu_{Al}) + k_B T \ln \frac{c_\alpha^{Al}}{1 - c_\alpha^{Al} - c_\alpha^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\beta} \left(J_2^{q,AlAl} c_R^{Al} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Mn} \right) \right\} + J_1^{Al} - (\mu_{Fe} - \mu_{Al}) + k_B T \ln \frac{c_\beta^{Al}}{1 - c_\beta^{Al} - c_\beta^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\gamma} \left(J_2^{q,AlAl} c_R^{Al} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Mn} \right) \right\} + J_1^{Al} - (\mu_{Fe} - \mu_{Al}) + k_B T \ln \frac{c_\gamma^{Al}}{1 - c_\gamma^{Al} - c_\gamma^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\delta} \left(J_2^{q,AlAl} c_R^{Al} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Mn} \right) \right\} + J_1^{Al} - (\mu_{Fe} - \mu_{Al}) + k_B T \ln \frac{c_\delta^{Al}}{1 - c_\delta^{Al} - c_\delta^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\alpha} \left(J_2^{q,MnMn} c_R^{Mn} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Al} \right) \right\} + J_1^{Mn} - (\mu_{Fe} - \mu_{Mn}) + k_B T \ln \frac{c_\alpha^{Mn}}{1 - c_\alpha^{Al} - c_\alpha^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\beta} \left(J_2^{q,MnMn} c_R^{Mn} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Al} \right) \right\} + J_1^{Mn} - (\mu_{Fe} - \mu_{Mn}) + k_B T \ln \frac{c_\beta^{Mn}}{1 - c_\beta^{Al} - c_\beta^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\gamma} \left(J_2^{q,MnMn} c_R^{Mn} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Al} \right) \right\} + J_1^{Mn} - (\mu_{Fe} - \mu_{Mn}) + k_B T \ln \frac{c_\gamma^{Mn}}{1 - c_\gamma^{Al} - c_\gamma^{Mn}} = 0 \\
& \sum_R \left\{ \sum_q Z_{R\delta} \left(J_2^{q,MnMn} c_R^{Mn} + J_2^{q,AlMn} c_R^{Al} \right) \right\} + J_1^{Mn} - (\mu_{Fe} - \mu_{Mn}) + k_B T \ln \frac{c_\delta^{Mn}}{1 - c_\delta^{Al} - c_\delta^{Mn}} = 0
\end{aligned} \tag{D.5}$$

Il est maintenant facile d'isoler les variables du système qui permettent de calculer leur valeur par itération naturelle.

D.2 Quaternaire

Le modèle quaternaire est une extension du modèle ternaire développé précédemment. Il faut néanmoins ajouter le carbone ainsi que les sites interstitiels, en suivant la même démarche. Ici, étant donné que l'on souhaite travailler avec une composition en carbone fixée, x_C , il est nécessaire d'ajouter un paramètre de LAGRANGE associé à :

$$x_C = \sum_{R_I} c_{R_I}^C \tag{D.6}$$

Convergence des paramètres DFT (`kpoints`, `enmax`)

Sommaire du présent chapitre

E.1 <code>kpoints</code>	207
E.2 <code>enmax</code>	210

Pour pouvoir exploiter les résultats de nos calculs DFT, il nous faut nous assurer de leur précision. On prendra donc soin d'avoir un maillage de l'espace réciproque suffisamment fin, que l'on définit à l'aide du paramètre `kpoints`. Puis, on calculera la valeur minimale de `enmax` à prendre pour travailler avec une base d'ondes planes suffisamment grande sur laquelle seront projetées les pseudo fonctions d'onde.

Il faudra donc attribuer à ces paramètres une valeur suffisamment grande pour s'assurer de la convergence des calculs en tenant compte qu'en général, plus le résultat est précis et plus il consomme de ressources informatiques. Ici, le critère de précision utilisé est d'1 meV/at.

E.1 `kpoints`

Pour déterminer le nombre de points- k nécessaires, on calcule l'énergie d'une super-cellule pour différentes valeurs du paramètre `kpoints`. À partir du moment où l'on a un maillage suffisamment fin, l'accroissement de précision ne changera pas la valeur de l'énergie calculée. Autrement dit, en calculant la différence d'énergie $\Delta E = E^{n+1} - E^n$ entre un calcul dont le maillage de l'espace réciproque contient

$(n + 1)$ points- k et celui où il n'en contient que n , cette différence doit tendre vers 0 pour n suffisamment grand.

Illustrons la méthode avec le fer CFC (*cf.* tableau E.1). On constate que pour **kpoints** supérieur ou égal à 13, l'énergie de la super-cellule a toujours la même valeur, en considérant un critère de convergence de 1 meV/at. Il n'est donc pas nécessaire de discrétiser la maille plus finement, car on obtiendrait le même résultat pour un temps de calcul plus long.

kpoints (\AA^{-1})	E_{tot} (eV)	E_{at} (eV/at)	Différence d'énergie (eV/at)
3	-32,4624	-8,1156	—
4	-32,6047	-8,1512	-0,0356
5	-32,5232	-8,1308	0,0204
6	-32,6466	-8,1617	-0,0309
7	-32,5707	-8,1427	0,0190
8	-32,6033	-8,1508	-0,0082
9	-32,5988	-8,1497	0,0011
10	-32,5866	-8,1466	0,0031
11	-32,6001	-8,1500	-0,0034
12	-32,5941	-8,1485	0,0015
13	-32,5957	-8,1489	-0,0004
14	-32,5964	-8,1491	-0,0002
15	-32,5966	-8,1491	0,0000
16	-32,5957	-8,1489	0,0002
17	-32,5957	-8,1489	0,0000
18	-32,5967	-8,1492	-0,0002
19	-32,5959	-8,1490	0,0002
20	-32,5961	-8,1490	0,0000

TABLEAU E.1 – Étude de la convergence de l'énergie d'une super-cellule de fer CFC. L'information sur la discrétisation de l'espace réciproque est donnée par **kpoints**. L'énergie totale de la super-cellule est donnée par E_{tot} qu'il suffit de diviser par 4 (car il y a 4 atomes dans la maille cubique) pour avoir l'énergie par atome E_{at} . Enfin, la différence d'énergie entre la super-cellule de (n) **kpoints** et celle de $(n + 1)$ **kpoints** est calculée.

La figure E.1 représente la convergence de l'énergie de la super-cellule par atome en fonction du nombre de **kpoints** utilisés dans une maille CC, tandis que la figure E.2 concerne la structure CFC.

On constate que le système qui requiert le maillage le plus fin est l'aluminium CFC, avec une valeur de **kpoints** de 21. Tandis que 20 points- k sont suffisants en CC.

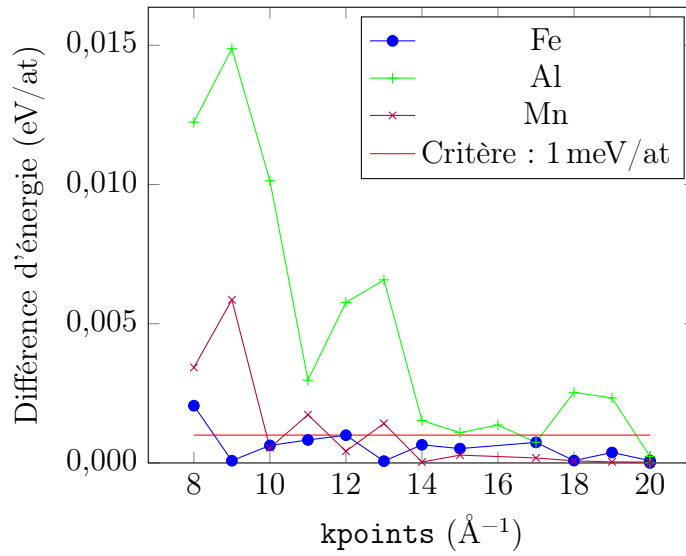


FIGURE E.1 – Convergence de l'énergie en fonction des points- k dans la structure CC pour le Fer, l'Aluminium et le Manganèse.

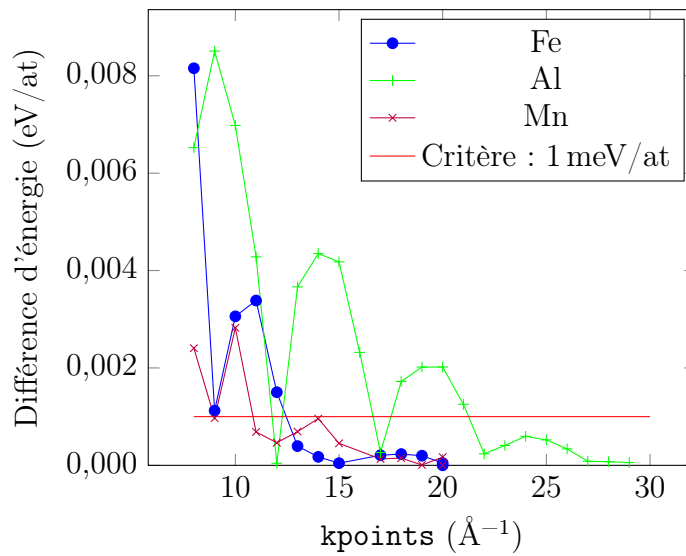


FIGURE E.2 – Convergence de l'énergie en fonction des points- k dans la structure CFC pour le Fer, l'Aluminium et le Manganèse.

La différence de finesse du maillage entre éléments chimiques est à mettre en relation sans doute avec la structure de bandes. Étant donné que les dimensions de l'espace réciproque sont inversement proportionnelles à celles de l'espace direct, lorsque l'on multiplie la périodicité de la supercellule par un entier, il faut diviser le maillage de l'espace réciproque par ce même entier pour garder la même densité de points- k .

E.2 `enmax`

Le nombre d'ondes planes (`enmax`) à utiliser pour décrire correctement une structure doit être choisi de sorte à ce que les calculs convergent. La méthodologie est la même que celle utilisée précédemment pour les `kpoints`.

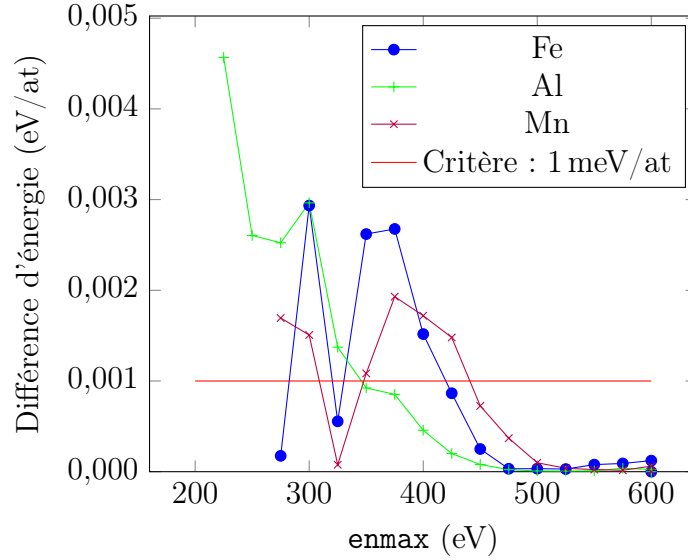


FIGURE E.3 – Convergence de l'énergie en fonction de `enmax` dans la structure CC pour le Fer, l'Aluminium et le Manganèse.

On constate que le système qui requiert le développement le plus fin est l'aluminium CFC, avec une valeur de `enmax` de 500 eV (*cf.* figures E.3 et E.4).

Pour l'ensemble de nos calculs *ab initio*, nous allons donc prendre une supercellule discrétisée dans l'espace réciproque par 21 points- k selon une direction et les fonctions d'ondes seront calculées dans une base d'ondes planes contenant des vecteurs d'onde \vec{k} appartenant au réseau réciproque tels que :

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} \leq 500 \text{ eV} \quad (\text{E.1})$$

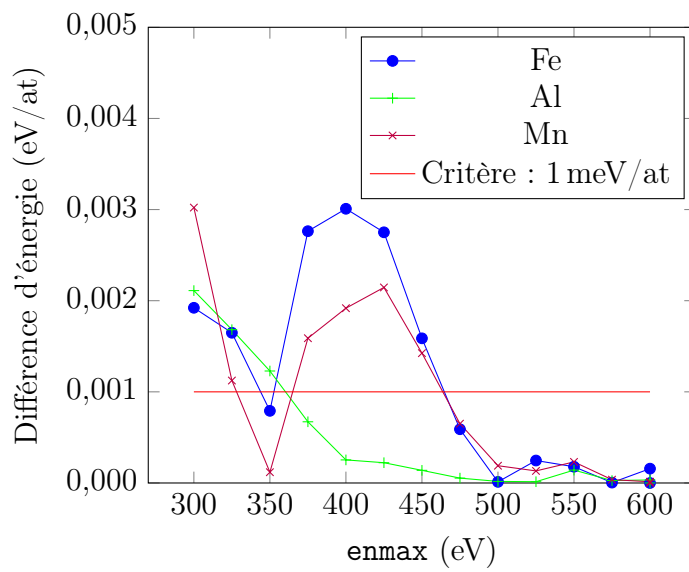


FIGURE E.4 – Convergence de l'énergie en fonction de en_{max} dans la structure CFC pour le Fer, l'Aluminium et le Manganèse.

Des calculs similaires ont été réalisés en présence de carbone interstitiel et ont montré qu'il n'est pas nécessaire de modifier les valeurs de ces critères.

Énergies des super-cellules calculées en DFT

Les coefficients J des modèles d'amas sont ajustés sur des calculs *ab initio*. Les énergies DFT à 0K des structures sur réseau CC FM sont données dans le tableau F.1. Les résultats *ab initio* sur réseau CFC NM sont contenus dans le tableau F.2.

Pour les obtenir, on relaxe d'abord la super-cellule à l'aide du fichier `INCAR` suivant.

```
ISIF = 3
IBRION = 2
MAGMOM = nbreFe*2.2 + (nbreTot - nbreFe)*0
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
PREC = med
LORBIT = 10
```

avec `nbreFe` le nombre d'atomes de fer et `nbreTot` le nombre total d'atomes dans la super-cellule. Le dernier paramètre sert à permettre l'écriture du moment magnétique porté par chaque atome de la super-cellule.

En partant de la minimisation précédente, on relance un calcul d'énergie précis sans modifier la taille de la super-cellule ni la position des ions. Pour conserver la position relaxée des ions, on prend le fichier `CONTCAR` du calcul précédent que l'on va utiliser comme `POSCAR` pour le calcul en précision haute. Les moments magnétiques ne doivent pas être réinitialisés, ils sont conservés dans le `WAVECAR`.

```
ISIF = 3
IBRION = 1
NSW = 0
```

```

#MAGMOM = nbreFe*2.2 + (nbreTot - nbreFe)*0
ISMEAR = -5
#SIGMA = 0.2
PREC = high
LORBIT = 10

```

Pour les phonons, on part du calcul minimisé en précision haute et on exécute VASP avec le fichier INCAR suivant.

```

ISIF = 2
IBRION = 6
NSW = 0
#MAGMOM = nbreFe*2.2 + (nbreTot - nbreFe)*0
ISMEAR = -5
#SIGMA = 0.2
PREC = high

```

TABLEAU F.1

Description	Site	Taille	KPOINTS	Énergie tot.	Mom. magn.
Fer pur		$2 \times 2 \times 2$	12 12 12	-132,8934	35,299
Fer pur		$3 \times 3 \times 3$	8 8 8	-448,5156	119,317
Fer pur		$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1063,0717	283,072
Al	S	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1059,2784	
Mn	S	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1063,6102	
C	I	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1071,5676	
Al-Al 1nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1055,3969	
Al-Al 2nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1055,3720	
Al-Al 3nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1055,4977	
Al-Al 4nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1055,5552	
Al-Al 5nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1055,5162	
Al-Mn 1nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1059,8789	
Al-Mn 2nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1059,7055	
Mn-Mn 1nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1064,0352	
Mn-Mn 2nn	SS	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1064,0257	
Al-C 1nn	SI	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1067,1496	
Al-C 2nn	SI	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1067,4419	
Mn-C 1nn	SI	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1072,1505	
Mn-C 2nn	SI	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1072,0457	
C-C 1nn	II	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1078,1986	
C-C 2nn	II	$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-1079,3179	
$D0_3$ -Fe ₃ Al		$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-942,7180	
$B2$ -FeAl		$4 \times 4 \times 4$	5 5 5	-813,5051	

TABLEAU F.1 – suite

Description	Site	Taille	KPOINTS	Énergie tot.	Mom. magn.
<i>B32</i> -FeAl		4 × 4 × 4	5 5 5	-797,2587	
<i>L2₁</i> -Fe ₂ AlMn		4 × 4 × 4	5 5 5	-963,9321	
<i>XA</i> -Fe ₂ AlMn		4 × 4 × 4	5 5 5	-956,4150	
Manganèse pur		4 × 4 × 4	5 5 5	-1136,2401	

TABLEAU F.1 – Ensemble des énergies DFT des structures CC sur lesquelles sont ajustées les modèles d'amas.

TABLEAU F.2

Description	Site	Taille	KPOINTS	Énergie tot.
Fer pur		3 × 3 × 4	8 8 6	-1172,0511
Al	S	3 × 3 × 4	8 8 6	-1168,2945
Mn	S	3 × 3 × 4	8 8 6	-1172,9132
C	I	3 × 3 × 4	8 8 6	-1181,1571
Al-Al 1nn	SS	3 × 3 × 4	8 8 6	-1164,4774
Al-Al 2nn	SS	3 × 3 × 4	8 8 6	-1164,5474
Al-Mn 1nn	SS	3 × 3 × 4	8 8 6	-1169,1256
Al-Mn 2nn	SS	3 × 3 × 4	8 8 6	-1169,1787
Mn-Mn 1nn	SS	3 × 3 × 4	8 8 6	-1173,7622
Mn-Mn 2nn	SS	3 × 3 × 4	8 8 6	-1173,7788
Al-C 1nn	SI	3 × 3 × 4	8 8 6	-1177,0360
Al-C 2nn	SI	3 × 3 × 4	8 8 6	-1177,4251
Mn-C 1nn	SI	3 × 3 × 4	8 8 6	-1182,0261
Mn-C 2nn	SI	3 × 3 × 4	8 8 6	-1182,0206
C-C 1nn	II	3 × 3 × 4	8 8 6	-1190,0425
C-C 2nn	II	3 × 3 × 4	8 8 6	-1189,9345
<i>L1₂</i> -Fe ₃ Al		3 × 3 × 4	8 8 6	-1015,5821
<i>L1₀</i> -FeAl		3 × 3 × 4	8 8 6	-912,8509
<i>E2₁</i> -Fe ₃ AlC		3 × 3 × 4	8 8 6	-1388,6417

TABLEAU F.2 – Ensemble des énergies DFT des structures CFC NM sur lesquelles sont ajustées les modèles d'amas.

Table des matières

Résumé	xiii
Remerciements	xv
Acronymes	xix
Sommaire	xxi
Liste des tableaux	xxv
Table des figures	xxvii
1 Introduction	1
1.1 Contexte	1
1.2 Utilisation des aciers dans le domaine automobile	2
1.3 Modélisation thermodynamique	3
1.3.1 Approche phénoménologique	4
1.3.2 Thermodynamique à l'échelle atomique	4
1.3.2.1 Modèles énergétiques	5
1.3.2.2 Méthodes thermostostatiques	6
1.4 Notre approche	7
1.5 Plan détaillé	8
2 Bibliographie	9
2.1 Thermodynamique du système Fe-Al-Mn-C	10
2.1.1 Corps purs	10
2.1.2 Binaires	10
2.1.2.1 Fe-Al	10
2.1.2.2 Fe-Mn	12
2.1.2.3 Al-Mn	12
2.1.2.4 Fe-C	13
2.1.3 Ternaires	13

	2.1.3.1 Fe-Al-C – la phase κ	13
	2.1.3.2 Fe-Al-Mn	15
	2.1.4 Quaternaire	15
2.2	Modélisation de la thermodynamique à l'échelle atomique . . .	16
	2.2.1 Modèles énergétiques sur sites	16
	2.2.1.1 Troncature du développement en amas	17
	2.2.1.2 Taille et type d'amas	18
	2.2.1.3 Méthodes directes ou inverses	18
	2.2.1.4 Ajustement des coefficients énergétiques	18
	2.2.1.5 Stabilité à 0 K	18
	2.2.2 Thermodynamique à l'échelle atomique	21
2.3	Modélisation à l'échelle atomique du système Fe-Al-Mn-C . . .	21
	2.3.1 CFC	21
	2.3.1.1 Fer pur	21
	2.3.1.2 Phase kappa	22
	2.3.2 Fe-Al CC	22
	2.3.3 Fe-Al-Mn-C	26
3	Méthodologie	29
3.1	Modèles de paires	30
	3.1.1 Modèle d'ISING	30
	3.1.2 Hamiltonien du modèle d'amas	31
	3.1.2.1 Alliage sur un réseau de sites équivalents	32
	3.1.2.1.1 Binaire aux premiers voisins	32
	3.1.2.1.2 Binaire aux seconds voisins	33
	3.1.2.1.3 Ternaire aux premiers voisins	33
	3.1.2.2 Alliage sur un réseau de sites non-équivalents . . .	34
	3.1.2.2.1 Système Fe-C-V sans interactions de paires	35
	3.1.2.2.2 Système Fe-C-V aux premiers voisins . .	35
	3.1.2.2.3 Système Fe-Al-Mn-C-V aux premiers voi-	
	sins	35
	3.1.3 Détermination des coefficients énergétiques	37
3.2	Théorie de la fonctionnelle densité	38
	3.2.1 Principe de la DFT	39
	3.2.1.1 Approximation de BORN-OPPENHEIMER	39
	3.2.1.2 Théorèmes de HOHENBERG et KOHN	40
	3.2.1.3 Fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation . . .	41
	3.2.1.4 Base de décomposition des fonctions d'onde . . .	42
	3.2.1.5 Traitement des électrons	42
	3.2.2 VASP	42
3.3	Phonons	43

3.4	Thermodynamique	44
3.4.1	Champ moyen	45
3.4.1.1	Champ moyen de point	46
3.4.1.2	Champ moyen d'amas (CVM)	48
3.4.1.3	Aspects pratiques	49
3.4.2	Monte-Carlo	50
3.4.2.1	Théorie	50
3.4.2.2	Aspects pratiques	51
3.4.3	Identification des phases et calcul des diagrammes	52
3.4.3.1	Décomposition du réseau et paramètres d'ordre	52
3.4.3.1.1	Réseau CC	52
3.4.3.1.2	Réseau CFC	53
3.4.3.2	Analyse d'une configuration	53
3.4.3.3	Balayage en potentiel chimique	56
3.4.3.4	Exemple du BCC-FeAl-SS2c1 en champ moyen	57
3.5	Terminologie des Modèles	59
4	Fe-Al CC	61
4.1	Validité des calculs DFT	62
4.1.1	Pour le fer pur	62
4.1.2	En présence d'aluminium	64
4.1.2.1	Un seul atome d'aluminium	65
4.1.2.2	Une paire d'atomes d'aluminium	66
4.1.3	Corrections élastiques des énergies DFT	67
4.2	Influence de la taille de la base de données	68
4.2.1	Sur les coefficients	68
4.2.2	Sur les états fondamentaux	70
4.2.3	Sur le diagramme de phases obtenu en champ moyen	70
4.3	Influence du traitement thermodynamique	72
4.4	Influence de la portée d'interaction	74
4.4.1	Sur les coefficients	74
4.4.2	Sur les diagrammes de phases	75
4.5	Effet des phonons	77
4.5.1	Sur les énergies libres	77
4.5.2	Sur les modèles énergétiques	78
4.5.3	Sur les diagrammes de phases	81
4.6	Prise en compte du magnétisme	84

5	Fe-Al-Mn cC	89
5.1	Validité des calculs DFT	90
5.2	Influence de la base de données d'ajustement	95
5.2.1	Modèle ternaire à partir des résultats binaires	95
5.2.1.1	Coefficients du modèle	95
5.2.1.2	États fondamentaux du modèle	96
5.2.1.3	Validité du modèle	97
5.2.2	Ajout de structures complémentaires ternaires	99
5.2.2.1	Coefficients du modèle	99
5.2.2.2	États fondamentaux du modèle	100
5.2.2.3	Validité du modèle	100
5.2.2.4	Analyse du modèle	101
5.2.2.4.1	Égalité d'occupation des sous-réseaux	101
5.2.2.4.2	Champ moyen et CVM	103
5.2.2.4.3	Interprétation des résultats	103
5.2.2.5	Validation Monte-Carlo	103
5.3	Effet de la température – SS2c2T	105
5.3.1	Sur les coefficients	106
5.3.2	Sur le diagramme de phases	108
5.4	Paramètres d'ordre à courte portée	113
6	Fe-Al-Mn-C cC	117
6.1	Construction des modèles	118
6.1.1	Modification de l'Hamiltonien	118
6.1.2	Validité des calculs <i>ab initio</i>	118
6.2	Calculs thermodynamiques	119
6.3	Modèles quaternaires	120
6.3.1	Paires SI	121
6.3.2	Paires II	125
6.4	Monte-Carlo	129
7	Fe-Al-Mn-C cFC	137
7.1	Convergence des calculs DFT	137
7.2	Calculs thermodynamiques	138
7.3	Influence de la taille de la base de données	139
7.3.1	FCC-SS2SI2II2c0	140
7.3.1.1	Convergence des calculs en champ moyen	140
7.3.1.2	Diagramme de phases partiel	142
7.3.1.3	Isopotentielle ternaire	144
7.3.2	FCC-SS2SI2II2c1	146
7.4	Traitement du magnétisme <i>ab initio</i>	147

7.5	Perspectives	148
Conclusion et perspectives		153
Bibliographie		155
A Structures		165
A.1	$A2$	165
A.2	$B2$	165
A.3	$B32$	167
A.4	$D0_3$	167
A.5	$L2_1$	167
A.6	XA	167
A.7	$A1$	169
A.8	$L1_2$	170
A.9	$L1_0$	170
A.10	$E2_1$	171
B Portée des paires		173
B.1	CC	173
B.1.1	Paires SS	173
B.1.2	Paires II	173
B.1.3	Paires SI	175
B.2	CFC	175
B.2.1	Paires SS	175
B.2.2	Paires II	175
B.2.3	Paires SI	175
C Développements du modèle d'amas		179
C.1	Modèle d'amas $Fe-C-V$ aux premiers voisins	179
C.2	Modèle d'amas $Fe-Al-Mn-C-V$ aux premiers voisins	186
C.3	Valeur des coefficients N	202
D Champ moyen		203
D.1	Ternaire	204
D.2	Quaternaire	205
E Convergence des paramètres DFT (kpoints, enmax)		207
E.1	kpoints	207
E.2	enmax	210
F Énergies des super-cellules calculées en DFT		213

Table des matières	217
---------------------------	------------

MODÉLISATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE DU SYSTÈME FE-AL-MN-C À L'AIDE DE MODÈLES DE PAIRES ET DE CALCULS THERMODYNAMIQUES

Résumé

Dans ce travail, des modèles d'amas sur réseau ont été développés pour modéliser le système Fe-Al-Mn-C, sur réseau Cubique Centré (CC) et Cubique à Faces Centrées (CFC). Ces modèles, ajustés sur des données *ab initio*, ont permis de calculer les propriétés thermostatiques du système (en champ moyen, CVM et Monte-Carlo), dans le but de produire des diagrammes de phases.

Le système a été décomposé, sur différents réseaux pour des raisons méthodologiques, et en différents sous-systèmes de chimie différente pour appréhender le problème par parties. L'influence de la base de données sur laquelle sont ajustés les modèles a été étudiée, ainsi que la contribution non configurationnelle de vibration des atomes à l'énergie libre.

L'étude du modèle binaire Fe-Al sur réseau CC a permis de mettre en évidence l'effet des structures complémentaires dans la base d'ajustement, qui peuvent s'avérer indispensables. La prise en compte des phonons a un effet non négligeable sur les températures de transition mais s'avère insuffisante pour reproduire parfaitement les données expérimentales. Ces conclusions restent vraies en présence de manganèse. Les modèles quaternaires du modèle Fe-Al-Mn-C sur réseau CC montrent l'influence de la portée des paires. La mise en ordre du carbone adopte un comportement différent en présence d'interactions des atomes interstitiels entre eux. Les modèles sur réseau CFC n'ont pas permis d'aboutir à des résultats satisfaisants, notamment à cause de la difficulté à trouver une approximation valable pour l'étude de son magnétisme.

Mots clés : Ab initio, Monte-Carlo, Modèle d'amas, Diagramme de phases, Application automobile

ATOMIC-SCALE MODELING OF FE-AL-MN-C ALLOY USING PAIR MODELS AND THERMODYNAMIC CALCULATIONS

Abstract

In this work, lattice models have been developed to model the Fe-Al-Mn-C system, on Body Centered Cubic (BCC) and Face Centered Cubic (FCC) lattices. These models, fitted on *ab initio* data, allowed to calculate thermostatic properties of the system (with mean field, CVM and Monte-Carlo methods), in order to produce phase diagrams.

The system has been decomposed, on different lattices for methodology reasons, and on sub-systems to deal with modules that depend on the chemistry. The input set database has been studied, as well as the non configurational vibration contribution to the free energy.

Studying the binary Fe-Al model on a BCC lattice allowed to highlight the influence of complementary structures in the input set, which are required to obtain good models. Vibration free energy has a significative effect on transition temperatures but is not sufficient to fully reproduce the experimental results. The ordering of carbon adopts a different behavior depending on the presence or on the absence of interactions between interstitial atoms. The models on a FCC network did not lead to satisfactory results, in particular because of the difficulty to find a valid approximation for the study of its magnetism.

Keywords: Ab initio, Monte-Carlo, Cluster expansion, Phase diagram, Automotive application

UMET

Unité Matériaux Et Transformations – Université Lille 1 – Bâtiment C6 –
59655 Villeneuve d'Ascq – France