

# THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université  
dans le cadre d'une cotutelle avec l'Université de Carthage  
le 20 décembre 2021 par

**Abdelhay Zair**

**Vieillissement des aciers austénitiques :  
modélisation atomistique de la ségrégation**

**Discipline**

PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE

**Spécialité**

Matière Condensée et Nanosciences

**École doctorale**

ED 352 PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE

**École doctorale partenaire**

Faculté des Sciences de Bizerte

**Laboratoire/Partenaires de recherche**

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience  
de Marseille (UMR 7325)

FST - Rayonnement Thermique (UR13ES27)

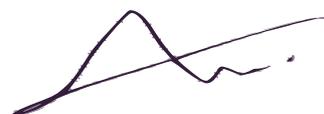
**Composition du jury**

• Slahdine KRICHENE	Rapporteur
• Univ. de Tunis	
• Christine GOYHENEX	Rapporteuse
• Univ. de Strasbourg - IPCMS	
• Boutheina KERKENI	Examinatrice
• Univ. Tunis el Manar - LPMC	
• Philippe MAUGIS	Examineur
• Aix-Marseille Univ. - IM2NP	
• Anne HEMERYCK	Examinatrice
• Univ. de Toulouse - LAAS	
• Najoua DERBEL	Présidente
• Univ. de Carthage / LSAMA	
• Adnene DHOUIB	CoDirecteur de thèse
• Univ. de Carthage	
• Guy TREGLIA	Directeur de thèse
• CNRS - CINaM	
• Fabienne RIBEIRO	CoResponsable (Invitée)
• IRSN	

Je soussigné, Abdelhay ZAIR, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Guy TREGLIA et la codirection de Adnene DHOUIB, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Tunis le 15 novembre 2021



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

# Résumé

Le vieillissement des aciers pose un problème crucial dans bien des industries, en particulier dans celle du nucléaire où elle est un élément essentiel de la réflexion sur la définition de la durée de vie des éléments. En effet, la ségrégation aux défauts du matériau d'éléments tels que le carbone, ou les additifs métalliques (nickel, chrome), modifie fortement ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. L'objet de ce travail est de modéliser la ségrégation aux joints de grains dans l'alliage austénitique Fer-Nickel, élément constitutif des internes de cuve d'un réacteur nucléaire, dans lequel la prise en compte des effets du magnétisme peut s'avérer essentielle. Pour cela nous avons développé un potentiel interatomique à N-corps dans l'approximation dite du Second Moment des Liaisons Fortes, qui prend en compte le magnétisme de façon effective par l'ajustement d'une base de données issues de calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Nous avons commencé par étudier l'effet du magnétisme sur la structure des joints de grains  $\Sigma 5$  (210) et (310) [001] des deux éléments constitutifs purs Fe et Ni par des simulations de Dynamique Moléculaire fondées sur ce potentiel. Nous avons ainsi mis en évidence que le magnétisme diminue de façon significative à la fois l'énergie et le volume d'excès du joint et la contrainte dans la région qui l'entoure. Il peut même dans certains cas modifier la microstructure des joints et leurs stabilités relatives. Nous avons ensuite étudié la ségrégation au voisinage de ces joints dans les limites diluées Fe(Ni) et Ni(Fe), où nous avons pu montrer que là encore le magnétisme joue un rôle essentiel puisqu'il peut changer la nature de l'élément qui ségrège et le profil de ségrégation perpendiculairement au joint. Cette ségrégation dépend aussi fortement de la structure de joint étudié. Finalement ces résultats ont été comparés à ceux obtenus pour la ségrégation au voisinage de la surface, permettant de tirer des leçons générales sur les ressemblances et différences des deux types de ségrégation.

# Abstract

The aging of steels sets a crucial problem in many industries, in particular in the nuclear industry where it is an essential element in the reflection on the definition of the lifetime of elements. In fact, the segregation at material defects of elements such as carbon, or metallic additives (nickel, chromium), strongly modifies its mechanical properties and its resistance to corrosion. The aim of this work is to model the segregation at the grain boundaries in the austenitic iron-nickel alloy, a constituent element of the vessel internals of a nuclear reactor, in which taking into account the effects of magnetism can prove to be essential. For this we have developed an N-body interatomic potential in the so-called Second Moment of Tight-Binding Approximation, which takes into account magnetism in an effective way by adjusting a database resulting from calculations based on the Functional Density Theory (DFT). We started by studying the effect of magnetism on the  $\Sigma 5$  (210) and (310) [001] grain boundary structure of the two pure constituent elements Fe and Ni by means of Molecular Dynamics simulations based on this potential. We have thus demonstrated that the magnetism significantly decreases both the joint excess energy and the excess volume and the stress in the surrounding region. It can even in some cases modify the microstructure of the joints and their relative stabilities. We then studied the segregation in the vicinity of these joints in both dilute limits Fe (Ni) and Ni (Fe), where we have shown that here again magnetism plays an essential role since it can change the nature of the element which segregates and the segregation profile perpendicular to the joint. This segregation also strongly depends on the joint structure studied. Finally, these results were compared with those obtained for segregation near the surface, allowing to derive general lessons on the similarities and differences of the two types of segregation.

# Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle tuniso-française entre la Faculté des Sciences de Bizerte relevant de l'université de Carthage et Aix-Marseille université. Il a été principalement effectué au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille sous la direction de Guy Tréglià et la co-direction de Adnene Dhouib, en collaboration avec l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire sous la responsabilité de Fabienne Ribeiro.

Je remercie Slahdine Krichene, Christine Goyhenex d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et Bouthaina Kerkeni, Najoua Derbel, Philippe Maugis, Anne Hemeryck d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

S'il y a une personne sans laquelle ce travail n'aurait jamais vu le jour, c'est toi Guy. Tu es un fin mentor et un partenaire de réflexion de choix. Tu es humain, généreux, attentionné et respectueux, tes qualités humaines égalent tes qualités de chercheur exceptionnel. Tu m'avait dit que la vie n'est qu'une histoire de rencontre, je suis honoré de t'avoir rencontré et d'avoir eu la chance de rencontrer François Ducastelle avant qu'il nous quitte. J'essayerai d'être à la hauteur de son héritage. Merci de m'avoir accepté dans la famille, je te suis à jamais reconnaissant.

Je te remercie Fabienne pour le temps que tu m'as accordé, l'intérêt que tu as porté à ce travail, ta gentillesse et tes grandes qualités de chercheuse.

Je m'excuse à Adnene d'avoir été un doctorant difficile et je le remercie pour ses efforts, son empathie et ses qualités humaines.

Au CINaM, j'ai deux familles. TSN est ma famille naturelle. Je remercie Christine, Alexandre, Angèle (presque TSN), Hansi, Andres, Christophe, Claudio, Thomas. Céline, tu es une personne magnifique et une amie précieuse. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Paul, Alexis et Daniel pour avoir rendu mon expérience au bureau agréable et intéressante intellectuellement.

Ma deuxième famille, ma famille de coeur est SSP. Je remercie mon premier ami au CINaM Roger pour son humanité et la profondeur de ses réflexions. Roger, qu'est ce que j'aurai fait si on n'avait pas parlé pendant tout ce temps? J'aurais peut être fait plus de bibliographie, oui, mais je ne me serais probablement pas posé les questions extraordinaires que je me pose après nos échanges. Merci. Alain, Laurent, Philippe, Mehdi, Stéphane, Nadine, Victoria. Je vous remercie de m'avoir accepté dans la famille. Merci Romain pour les longs cafés, les discussions et les conseils. Hubert et Evelyne, merci pour la musique, les rencontres, l'hospitalité... Merci pour la présence quand il n'y avait personne, littéralement personne à cause du confinement. Merci pour les rires, les chasses aux trésors, les escapades... Merci.

J'adresse également mes remerciements à Stefano, Georges, Beniamino, Romain, Laurence, Philippe, Dominique pour leur gentillesse. Merci Carine pour les chats.

Merci Héloïse pour ta sympathie. Merci Thomas pour le livre. Merci Daniel, moi aussi je me demande souvent qui est Alice?

Je remercie Nathalie pour sa joie et les efforts qu'elle met tous les jours pour améliorer notre vie au labo. Merci Nathalie de me rappeler, tous les matins, que la vie est belle. Je remercie Christian pour sa gentillesse et pour toutes les fois où on est allé au théâtre. Je tiens aussi à remercier les doctorants spécialement Guilhem, Rajarshi et Cheng. Je remercie Loïc pour son travail de stage sur l'effet Invar et Fred pour le VPN. Je remercie l'administration du CINaM, d'AMU et de la FSB, spécialement M. Landolsi, d'avoir pu gérer au mieux la cotutelle. Je remercie, aussi, mes collègues enseignants à l'IPEIT qui m'ont soutenu professionnellement et m'ont aidé quand c'était nécessaire. Je remercie les enseignants qui m'ont marqué depuis mon jeune âge.

Je tiens à remercier mes amis Dhia et Ghassen d'avoir supporté mes caprices émotionnels. Merci Moufida pour ton soutien inconditionnel, tes inquiétudes et ton affection.

Et pour finir, je ne saurais jamais assez remercier ma famille pour leur amour. Merci Kaouther, merci Yassine d'être toujours là. Merci Sadok d'avoir planté en moi l'amour des sciences, de croire en moi et de me supporter peu importe mes décisions. Merci Latifa pour la vie que tu nous as consacré. Tu es la personne que j'aime le plus au monde.

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Table des matières</b>	<b>7</b>
<b>Table des figures</b>	<b>10</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>15</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>16</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>17</b>
1.1 Contexte général . . . . .	18
1.2 Qu'est ce que le vieillissement? . . . . .	19
1.3 Système étudié : FeNi . . . . .	21
1.4 Objectif de cette étude . . . . .	24
<b>2 Outils et modèles</b>	<b>26</b>
2.1 Description des systèmes étudiés . . . . .	27
2.1.1 Description des phases ordonnées en volume . . . . .	27
2.1.2 Paramètres d'ordre . . . . .	27
2.1.3 Caractérisation des interfaces . . . . .	29
2.2 Modèles Statistiques . . . . .	30
2.2.1 Approximation du Champ moyen . . . . .	30
2.2.2 Les méthodes Monte Carlo . . . . .	31
2.2.3 Dynamique moléculaire trempée . . . . .	36
2.3 Modèles énergétiques . . . . .	37
2.3.1 Méthode des Liaisons Fortes à grand nombre de moments exacts	39
2.3.2 Second moment approximation SMA . . . . .	43
2.3.3 Modèle d'Ising . . . . .	45
<b>3 Paramétrisation des potentiels</b>	<b>47</b>
3.1 Préambule . . . . .	48
3.2 Banque de données DFT pour FeNi . . . . .	48
3.2.1 Éléments purs : Fe et Ni . . . . .	48

3.2.2	Alliage $Fe_{1-c}Ni_c$ . . . . .	52
3.3	Modèle de Liaisons Fortes auto-cohérent à N moments pour FeNi . . . . .	54
3.4	Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle) . . . . .	57
3.4.1	Paramétrisation des éléments purs (Fe,Ni) . . . . .	57
3.4.2	Paramétrisation de l'alliage FeNi . . . . .	60
3.4.3	Validation du potentiel mixte . . . . .	61
3.5	Paramétrisation et validation du TBIM pour FeNi . . . . .	69
3.5.1	Paramétrisation . . . . .	69
3.5.2	Validation : ordre en volume . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Joints de grains purs</b> . . . . .	<b>72</b>
4.1	Introduction . . . . .	73
4.2	Méthode adoptée pour la génération des structures de joints. . . . .	75
4.3	À la recherche des microstructures les plus stables . . . . .	76
4.3.1	Énergie . . . . .	76
4.3.2	Déformation globale . . . . .	80
4.4	Analyse locale . . . . .	88
4.4.1	Cartographie des énergies et des pressions locales . . . . .	88
4.4.2	Reconstruction locale de l'énergie . . . . .	91
4.4.3	Fonction de distribution radiale . . . . .	93
4.5	Conclusion . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Alliage FeNi</b> . . . . .	<b>96</b>
5.1	Préambule . . . . .	97
5.2	Ségrégation aux joints dans les deux limites diluées . . . . .	97
5.2.1	Joint $\Sigma 5(210)$ dans la structure B'.B' . . . . .	98
5.2.2	Joint $\Sigma 5(310)$ dans la structure C . . . . .	100
5.3	Ségrégation d'impureté en surface . . . . .	102
5.3.1	Surface (100) . . . . .	102
5.3.2	Surface (210) . . . . .	103
5.3.3	Surface (310) . . . . .	105
5.4	Ségrégation de surface : étude en concentration . . . . .	106
5.4.1	Généralités . . . . .	106
5.4.2	Isothermes de ségrégation obtenues . . . . .	107
5.5	Conclusion . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>111</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>113</b>
	<b>ANNEXES</b> . . . . .	<b>120</b>
A	Effet de l'irradiation . . . . .	120
B	Données DFT . . . . .	124
C	Surfaces et énergies . . . . .	125

C.1	Analyse premiers voisins en volume . . . . .	125
C.2	Autour des surfaces libres . . . . .	127

# Table des figures

1.1	Ensemble des équipements présents dans la cuve autre que les assemblages de combustible et les grappes de commande [1]. . . . .	19
1.2	Exemple de fissuration au niveau du raccordement tête-fut de vis de structures internes [2] . . . . .	21
1.3	Diagramme de phase FeNi. Le symbole "?" indique les états structuraux et/ou magnétiques non identifiés [4]. . . . .	22
2.1	Sous réseaux et phases ordonnées FCC . . . . .	27
2.2	Réseau de coïncidence $\Sigma 5$ formé par la rencontre de deux réseaux FCC . . . . .	29
2.3	Schéma explicatif de l'étape 4 de l'algorithme à temps de résidence [2] . . . . .	35
2.4	Définition de l'énergie d'activation d'un saut . . . . .	35
2.5	Schéma explicatif de la méthode FISE, les carrés jaunes réfèrent à une lacune . . . . .	36
3.1	(a) Énergies des éléments purs (solide FCC, isolé) issues des calculs DFT de la thèse de Mariem Sansa. (b) Énergie de cohésion après soustraction de l'énergie de l'état atomique. . . . .	49
3.2	Énergies de cohésion tirées des calculs DFT, corrigées après décalage expérimental des niveaux atomiques . . . . .	50
3.3	À gauche : variation du moment magnétique en fonction de la distance interatomique issue de calculs DFT dans lesquels $\mu$ n'est pas bloqué pour le Fer FCC ferromagnétique. À droite : zoom de la courbe d'énergie de la Figure 3.2 autour du minimum pour le Fer FCC, dans les états non magnétiques (cercles vides) et ferromagnétiques (cercles pleins). Les courbes en traits pleins et en tirets correspondent à des calculs DFT effectués cette fois en bloquant le moment magnétique à deux valeurs différentes : $\mu=1 \mu_B$ and $\mu=2.5 \mu_B$ . . . . .	51
3.4	Calcul du module de compressibilité de Fe et Ni . . . . .	52
3.5	Variation de l'énergie de cohésion de l'alliage $Fe_{1-c}Ni_c$ en fonction de la distance, en fonction de la concentration en Ni $c$ , dans l'état non magnétique (à gauche) et ferromagnétique (à droite). . . . .	53
3.6	Calcul du module de compressibilité de FeNi $L1_0$ . . . . .	53
3.7	comparaison des énergies de cohésion des phases $L1_0$ et démixée de l'alliage FeNi. . . . .	54

3.8	Variation du décalage de niveau $\Delta\epsilon$ shift (en haut) et du gain d'énergie magnétique $\Delta E_b$ (en bas) en fonction de $\mu$ pour Fe BCC (à gauche) et FCC (à droite), pour deux valeurs de l'intégrale de Coulomb : $U = 2.84$ eV, 4.10 eV. . . . .	55
3.9	Intersections des surfaces $S_{Fe}$ et $S_{Ni}$ avec les plans $\Pi_{Fe}$ et $\Pi_{Ni}$ à 3D (gauche) et superposées à 2D (droite) avec la carte de gain d'énergie magnétique $\Delta E_{mag}$ [16]. . . . .	56
3.10	Ajustement SMA sur les données DFT . . . . .	57
3.11	Variation de l'énergie de cohésion avec la distance interatomique issue des calculs DFT pour Fe (à gauche) et Ni (à droite) dans les cas non magnétique (cercles et carrés vides) et ferromagnétique (cercles et carrés pleins). Les calculs ont été effectués dans les structures FCC (symboles rouges) et BCC (symboles verts) pour Fe et FCC seulement pour Ni (symboles bleus). Les courbes tracées avec notre potentiel SMA sont données en lignes tiretées pour l'état non magnétique et en traits pleins pour l'état ferromagnétique. . . . .	60
3.12	énergie de cohésion de FeNi $L1_0$ : potentiel SMA ajusté sur l'équation universelle et la DFT. Comparaison à l'énergie de l'état démixé. . . . .	62
3.13	énergie de cohésion de FeNi $L1_2$ : potentiel SMA ajusté sur l'équation universelle et la DFT. . . . .	63
3.14	Variation de l'énergie de cohésion de $Fe_{1-c}Ni_c$ en fonction de $c$ . . . . .	64
3.15	Comparaison, entre sma1, sma2 et DFT, de la variation des énergies de cohésion Fe et FeNi( $L1_0$ ) dans le cas magnétique. . . . .	65
3.16	Coefficient de dilatation thermique d'un alliage FeNi en fonction de sa concentration en Nickel. . . . .	67
3.17	Évolution du paramètre de maille en fonction de la température, pour plusieurs concentrations en Nickel de l'alliage Fer-Nickel, dans les cas ferromagnétique (FM à gauche) et non magnétique (NM à droite). . . . .	67
3.18	Evolution du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de la concentration en Nickel, pour les cas Ferromagnétique et Non Magnétique. La courbe expérimentale est rappelée en insert. . . . .	68
3.19	Proposition de diagramme de phase $Fe_{1-c}Ni_c$ revisité par décalage de la ligne de transition magnétique pour $c < 0.4$ . . . . .	69
3.20	Variation avec la température de l'occupation des sous-réseaux définissant les phases ordonnées FCC et du paramètre d'ordre à longue distance pour FeNi ( $c=0.5$ ). . . . .	70
4.1	Construction du joint $\Sigma 5(210)$ . . . . .	76
4.2	Construction du joint $\Sigma 5(310)$ . . . . .	76
4.3	Variation de l'énergie d'excès des joints de grains Fe et Ni dans les deux états magnétiques . . . . .	77
4.4	Haut : boîte de simulation : la distance entre le joint de grain et les surfaces doit être suffisante pour négliger les interactions et avoir un vrai volume entre les défauts. Bas : Travail de séparation $W_{sep}$ et facteur R. . . . .	79

4.5	(gauche) Variation du volume d'excès en fonction des joints dans les deux états magnétiques de Fe et Ni. (droite) Corrélation entre l'énergie d'excès et le volume d'excès. La droite bleu est la régression linéaire dérivée de [65] pour Ni. Celle rouge est la relation linéaire déduite des calculs SMA pour Fe. . . . .	81
4.6	Fe (210) B'.B' et B.B relaxés, dans les deux états magnétiques . . . . .	83
4.7	Ni (210) B'.B' et B.B relaxés, dans les deux états magnétiques . . . . .	83
4.8	Fe (310) C et C <sub>0</sub> relaxés, dans les deux états magnétiques . . . . .	84
4.9	Ni (310) C et C <sub>0</sub> relaxés, dans les deux états magnétiques . . . . .	84
4.10	Notation adoptée pour caractériser le profil des distances intercouches $\Sigma 5(210)$ et $\Sigma 5(310)$ des structures B'.B', B.B, C et C <sub>0</sub> . Les atomes gris et noirs appartiennent à deux plans horizontaux différents : <i>top</i> plane (atomes noirs), <i>low</i> plane (atomes gris). . . . .	85
4.11	Profil des distances $d_n/d_{volume}$ Fe non magnétique (rouge) et ferromagnétique (bleu) pour les joints de grains $\Sigma 5(210)$ B'.B' et B.B (gauche) et $\Sigma 5(310)$ C et C <sub>0</sub> (droite). . . . .	86
4.12	Profil des distances $d_n/d_{volume}$ Ni non magnétique (rouge) et ferromagnétique (bleu) pour les joints de grains $\Sigma 5(210)$ B'.B' et B.B (gauche) et $\Sigma 5(310)$ C et C <sub>0</sub> (droite). Pour B'.B' et C, les courbes magnétiques et non magnétiques sont identiques. . . . .	87
4.13	Cartes Fe (210) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans les cas magnétique et non magnétique . . . . .	89
4.14	Cartes Ni (210) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans les cas magnétique et non magnétique . . . . .	89
4.15	Cartes Fe (310) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans les cas magnétique et non magnétique . . . . .	90
4.16	Cartes Ni (310) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans le cas magnétique et non magnétique . . . . .	91
4.17	Variation de l'erreur relative sur l'énergie des joints de grains en fonction de $N_{at}$ pour Fe. $N_{at}$ est le nombre d'atome qui contribuent à l'énergie d'excès des joints par une énergie supérieure à une énergie de coupure $E_{cut}$ . . . . .	92
4.18	Variation de la coordinence moyenne dans la région du joint de grains par rapport au volume pour Fe non magnétique. La coordinence moyenne est calculée sur un ensemble limité d'atomes qui contribuent à 95% ( $E_{cat} = 0.001 eV$ , courbe en haut) et 70% ( $E_{cat} = 0.1 eV$ , courbe en bas) de l'énergie totale d'excès. On indique les distance en volume premiers voisins $r_0$ , seconds voisins $r_c^1$ et troisièmes voisins $r_c^2$ . . . . .	94
5.1	Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site pour la microstructure stable $\Sigma 5(210)$ B'-B', en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques. . . . .	98

5.2	Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la couche centrale du joint stable $\Sigma 5(210)$ B'-B'. Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques. . . . .	99
5.3	Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site pour la microstructure stable $\Sigma 5(310)$ C, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques. . . . .	100
5.4	Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la couche centrale du joint stable $\Sigma 5(310)$ C. Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques. . . . .	101
5.5	Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques. . . . .	102
5.6	Courbes des énergies de ségrégation de l'impureté en fonction de la distance par rapport à la surface (100). Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques. . . . .	103
5.7	Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques. . . . .	104
5.8	Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la surface (210). Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques. . .	104
5.9	Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques. . . . .	105
5.10	Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la surface (310). Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques. . .	105
5.11	Isothermes de ségrégation quand on découple les moteurs : effet d'alliage <i>versus</i> effet de surface . . . . .	107
5.12	Isothermes de ségrégation : $T = 500K > T_c$ . . . . .	108
5.13	Composition de la surface : $T = 200K < T_c$ . . . . .	109
5.14	Isothermes de ségrégation; $T < T_c$ . . . . .	110
.1	La lacune migre vers le puits de défauts à gauche (non représenté) (a) Effet d'entraînement pour B : $f_A > f_B$ , la fréquence d'échange des lacunes est plus élevée avec les atomes A qu'avec les atomes B (b) Effet Kirkendall inverse pour B : $f_A < f_B$ , la fréquence d'échange des lacunes est plus élevée avec les atomes B qu'avec les atomes A[[70]] . . . . .	120
.2	Classification des différents domaines de comportement selon la température et le flux caractéristiques de l'irradiation, D'après[71] . . . . .	121
.3	Coefficients de diffusion du Cr, du Fe et du Ni en fonction de l'inverse de la température dans un alliage Fe-15Cr-20Ni-Si, D'après[70] . . . . .	122
.4	Mécanisme lacunaire[[72]] . . . . .	123
.5	Mécanisme interstitiel[[72]] . . . . .	123

.6	Données brutes DFT . . . . .	124
.7	Données DFT après décalage de V atome libre . . . . .	124
.8	Données DFT après décalage expérimental . . . . .	125
.9	Structure $L1_2$ . . . . .	125
.10	Structure $L1_0$ . . . . .	126
.11	exemple illustrant la méthode utilisée . . . . .	127

# Liste des tableaux

1.1	Composition chimique de différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques utilisées dans l'industrie nucléaire [2] . . . . .	19
3.1	Ajustement du potentiel SMA sur la courbe de variation de l'énergie de cohésion avec la distance, issue des calculs DFT. . . . .	58
3.2	Paramètres SMA dérivés de l'équation d'état universelle de Rose; Valeurs calculées des énergies de cohésion, paramètre de maille, module de compressibilité, constantes élastique, comparés à leurs valeurs expérimentales entre parenthèses ( $10^{12} \text{ ergs/cm}^3$ ). . . . .	59
3.3	Ajustement du potentiel SMA (DFT + équation universelle) pour les interactions mixtes Fe-Ni. . . . .	61
3.4	énergies de solution calculées avec le potentiel SMA (entre parenthèses les valeurs DFT de la thèse de Mariem Sansa [16]). . . . .	64
3.5	Coefficient de dilatation thermique. . . . .	66
3.6	Coefficients du polynôme d'ordre trois donnant $V_{FeNi} - FM(10^{-2})$ . . . . .	70
4.1	énergies des surfaces relaxées (210) et (310) et valeurs expérimentales des énergies de clivage dans le plan de clivage préférentiel (PCP). Les unités sont des $J/m^2$ . . . . .	79

# Nomenclature

<b>BCC</b>	Body-Centered Cubic
<b>FCC</b>	Face-Centered Cubic
<b>HCP</b>	Hexagonal Close-Packed
<b>GB</b>	Grain Boundary
<b>CSL</b>	Coincidence Site Lattice
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>TB</b>	Tight-Binding
<b>SMA</b>	Second Moment Approximation
<b>TBIM</b>	Tight-Binding Ising Model
<b>EAM</b>	Embedded-Atom Method
<b>KKR</b>	Korringa-Kohn-Rostoker
<b>DOS</b>	Density Of States
<b>LDOS</b>	Local Density of States
<b>REP</b>	Réacteurs à Eau Pressurisée
<b>PKA</b>	Primary Knock-on Atom
<b>dpa</b>	déplacement par atome
<b>RIS</b>	Radiation Induced Segregation
<b>IASCC</b>	Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking
<b>SROP</b>	Short-Range Order Parameter
<b>LROP</b>	Long-Range Order Parameter
<b>FISE</b>	Final Initial System Energy

# 1. Introduction

## Sommaire

1.1	Contexte général	18
1.2	Qu'est ce que le vieillissement?	19
1.3	Système étudié : FeNi	21
1.4	Objectif de cette étude	24

## 1.1. Contexte général

Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) constituent la filière des réacteurs électro-nucléaires du parc nucléaire français. En France, 58 REPs sont actuellement en activité. En 2012, l'énergie électrique d'origine nucléaire représentait 73% de l'électricité consommée, ce qui plaçait la France au premier rang mondial en pourcentage d'électricité d'origine nucléaire. Ces réacteurs initialement conçus pour fonctionner 40 ans, sont exploités depuis 30 à 40 ans. La question se pose donc aujourd'hui d'une prolongation de leurs durées de vie à 60 ans. Parmi les composants importants d'un réacteur nucléaire, on trouve les internes des cuves qui ont pour fonction de supporter latéralement les assemblages combustibles, de maintenir l'alignement entre assemblages et barres de contrôles et de protéger la cuve du rayonnement ionisant émis par les cœurs (cf. Figure 1.1). Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés comme matériaux de structure des internes de cuve du fait de leurs propriétés mécaniques adéquates et leur résistance à la corrosion. La température moyenne à laquelle sont soumis les internes est de 330°C et elles subissent de fortes irradiations de neutrons. Sous irradiation, la microstructure de ces matériaux évolue, ce qui modifie potentiellement leur comportement macroscopique. Ces conditions d'environnement et sollicitations extrêmes sont donc susceptibles de limiter la durée de fonctionnement des internes. On parle alors de *vieillessement* puisque le composant pourrait ne plus remplir la fonction pour laquelle il a été choisi. Ce phénomène de dégradation des propriétés touche tous les domaines technologiques, mais il est spécifique ici du fait des contraintes extérieures imposées. On parle de vieillissement sous irradiation. Cette problématique prend une dimension particulièrement importante dans le cadre des internes de cuves pour lesquels il faut s'assurer que le vieillissement n'impacte pas la sûreté des réacteurs, dans la mesure où les pièces protectrices pourraient ne plus jouer leurs rôles, voire même induire un parasitage avec la présence de corps migrants au sein des réacteurs en cas de rupture de ces pièces. Dans les internes de cuves des REPs actuels, on trouve principalement les aciers inoxydables austénitiques, dont la composition est rappelée Tableau 1.1. On cite :

- 304L hyper trempé (304L Hyp) comme matériau de structure pour le cloisonnement et les renforts.
- 316/316L pour la visserie grâce à leur bonne résistance à la corrosion.

Ces différentes nuances de matériaux austénitiques ont été obtenues par des traitements spécifiques (trempé, recuit...) ce qui fait qu'ils sont dans un état d'équilibre métastable et peuvent donc évoluer dans le temps. Ce vieillissement à l'état non irradié apparaît pour des températures entre 200 et 800°C avec une large gamme de vitesse d'évolution.

## 1. Introduction – 1.2. Qu'est ce que le vieillissement ?

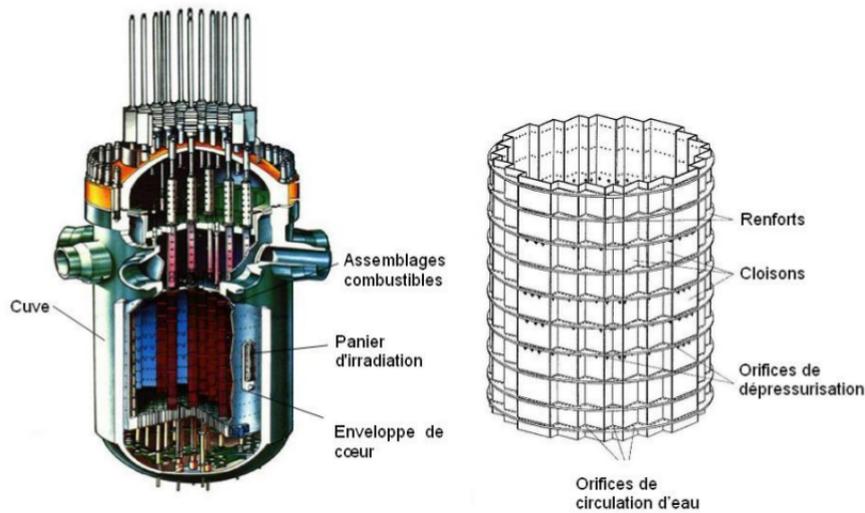


FIGURE 1.1. – Ensemble des équipements présents dans la cuve autre que les assemblages de combustible et les grappes de commande [1].

	chemical composition ( <i>wt%</i> )								
	C max	Cr	Ni	Mo	Si max	Mn max	S max	P max	Cu max
AISI-304	0.06	17-20	9-12		1	2	0.03	0.045	1
AISI-304L	0.03	17-20	9-12		1	2	0.03	0.045	1
AISI-316	0.07	16-19	10-14	2-3	1	2	0.03	0.045	1
AISI-316L	0.03	16-19	10-14	2-3	1	2	0.03	0.045	1

TABLEAU 1.1. – Composition chimique de différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques utilisées dans l'industrie nucléaire [2]

## 1.2. Qu'est ce que le vieillissement ?

Comme rappelé précédemment, le vieillissement des aciers est la modification de leurs propriétés avec le temps. Ces matériaux ont été initialement sélectionnés pour leurs propriétés d'usage. L'évolution de ces propriétés avec le temps peut alors conduire à des dysfonctionnements et mettre en cause le fonctionnement des dispositifs qui les utilisent. Le vieillissement étant une réalité inévitable, il faut en tenir compte pour assurer un fonctionnement optimale des dispositifs, soit en adaptant leur régime de fonctionnement, soit en limitant leur durée d'utilisation et fréquence de remplacement. Ce vieillissement est, en plus, accéléré par les conditions extrêmes d'utilisation : irradiations, températures élevées, pression, milieux aqueux corrosifs... On explique brièvement, dans ce paragraphe, les origines du vieillissement, les principaux facteurs influants et les différentes dynamiques liées à ce phénomène.

## 1. Introduction – 1.2. Qu'est ce que le vieillissement ?

Si des conditions extrêmes sont susceptibles de provoquer un vieillissement accéléré, le vieillissement d'une manière générale est inévitable. En effet, les pièces en acier utilisées dans l'industrie se trouvent généralement piégées dans des états d'équilibre métastable (qui leurs procurent leurs propriétés d'utilisation) et l'exposition aux températures d'utilisation pendant plusieurs dizaines d'années permet l'activation de phénomènes thermiques (diffusion en volume, ségrégation aux défauts ...) pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. On parle alors de *vieillissement thermique*. La ségrégation est la modification de la concentration des éléments aux interfaces (surface ou joints de grains notamment). Cette modification de concentration conduit à l'enrichissement ou l'appauvrissement aux surfaces ou joints de grains en l'un des constituants, ce qui affecte les propriétés de l'alliage (fragilisation, gonflement, perte de ductilité ...). On peut citer comme exemple de vieillissement thermique, la ségrégation du phosphore aux joints de grain dans les aciers de type A355B utilisés dans les pressuriseurs des REP à des températures comprises entre 350 et 550 °C. Ce phénomène est identifié comme responsable de leur fragilisation [3].

En plus de ce vieillissement thermique, les aciers sont exposés dans les centrales nucléaires aux flux des neutrons, produits par les réactions de fission. L'interaction entre les neutrons et la matière peut conduire à des réactions nucléaires inélastiques de transmutations et à des chocs élastiques. Dans le premier cas, les compositions des aciers sont modifiées et en particulier les transmutations conduisent à la génération d'Hélium (désintégration  $\alpha$ ). Dans le second cas, si le neutron est suffisamment énergétique (d'énergie supérieure à 40 eV), il se produit un déplacement d'atomes (choc élastique atome-neutron) et la création de paires de défauts ponctuels de Frenkel : une lacune et un interstitiel. Si ce premier atome délogé (PKA) possède assez d'énergie, il provoque, à son tour, une cascade de déplacements dans le réseau cristallin. Il se crée alors un grand nombre de lacunes et d'interstitiels, ainsi qu'un échauffement local. Pour les aciers inoxydables austénitiques constituant les internes de cuve, la dose cumulée reçue peut atteindre plusieurs dizaines de dpa (déplacement par atome), en une dizaine d'année, ce qui veut dire que chaque atome dans le matériau se déplace en moyenne plusieurs dizaines de fois. Ces défauts ponctuels évoluent par diffusion. Ils peuvent se recombinaison, s'annihiler sur les puits (dislocations, joints de grain, surfaces libres...) ou s'agglomérer.

Les principales évolutions micro-structurales induites par irradiation observées sont :

- Formation de bulles de gaz et/ou cavités ;
- Formation d'amas d'interstitiels ;
- Précipitation de nouvelles phases ;
- Ségrégation sur les puits de défauts...

En raison de ces modifications micro-structurales sous irradiation, il y a une évolution des propriétés macroscopiques telles que :

- Durcissement/Adoucissement;
- Perte de ductilité;
- Gonflement;
- Corrosion sous contrainte assistée par irradiation (IASCC) ...

En particulier, comme illustré sur la Figure 1.2, l'IASCC peut conduire à des fissurations inter-granulaires des matériaux. Ce phénomène de corrosion est très fortement lié à la composition chimique des joints de grains. Il est donc très important de bien comprendre les phénomènes de ségrégations, puisqu'ils sont susceptibles de faire évoluer ces compositions.

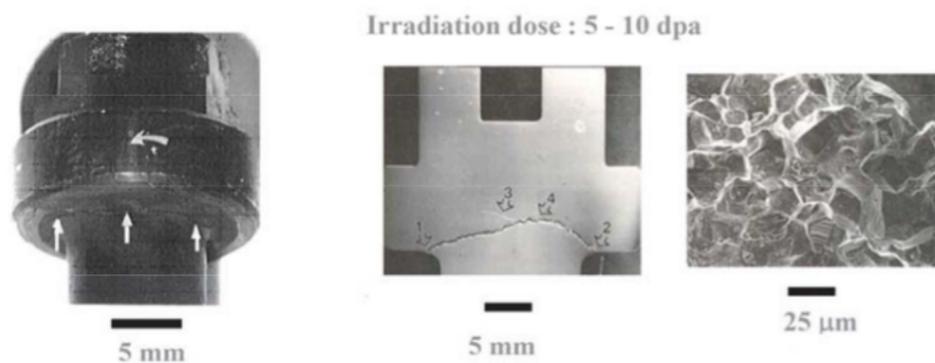


FIGURE 1.2. – Exemple de fissuration au niveau du raccordement tête-fut de vis de structures internes [2]

La ségrégation induite par irradiation est un phénomène cinétique, dépendant de la température et du flux d'irradiation comme illustré Figure .2 de l'Annexe A. Elle peut agir dans le même sens que la ségrégation d'équilibre thermique mais aussi entrer en compétition avec celle-ci, ce qui produit des phénomènes complexes à étudier. Dans ce travail, on s'intéresse à quelques aspects du vieillissement des alliages FeNi.

### 1.3. Système étudié : FeNi

Les aciers austénitiques sont élaborés en introduisant des impuretés métalliques (Ni,Cr), c.f. Tableau 1.1, dans une solution solide diluée fer-carbone construite à partir de la variété allotropique  $\gamma$  du fer stable entre 911 et 1392°C. La ségrégation de ces impuretés aux différents puits de défauts (joints de grains, surfaces libres ...) joue un rôle fondamental dans le vieillissement de ces matériaux et en particulier quant à leur comportement face à la corrosion.

Longtemps, l'alliage ternaire Fe-Ni-Cr a été considéré comme modèle pour comprendre et étudier les propriétés des aciers austénitiques. Cet alliage possède une large gamme de phases magnétiques selon les conditions de température et la composition de l'alliage. La recherche de matériaux dont le comportement résiste à la fois à l'irra-

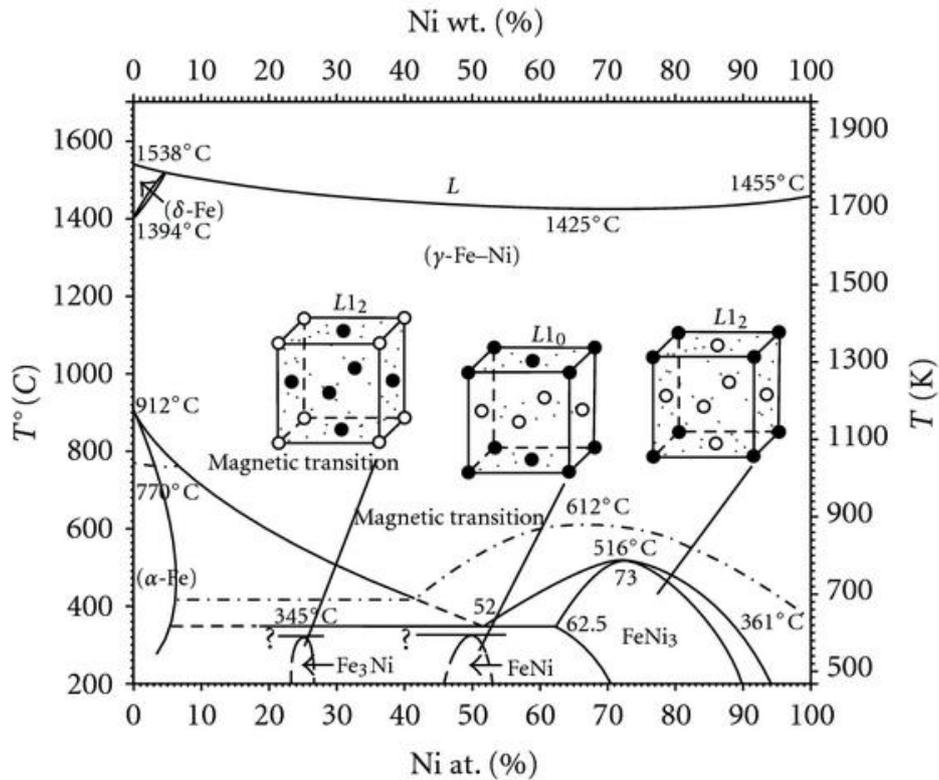


FIGURE 1.3. – Diagramme de phase FeNi. Le symbole "?" indique les états structurels et/ou magnétiques non identifiés [4].

diation, la corrosion et à leurs effets couplés, a poussé la communauté scientifique à s'intéresser à cet alliage. Afin de simplifier les études, les travaux de recherche se sont tout d'abord tournés vers les systèmes binaires. Cette approche qui consiste à étudier un alliage binaire Fe(X), a déjà mené les scientifiques à étudier le système Fe(Cr). Ce qui a permis de développer des modèles de cohésion, d'équilibre et de cinétique déjà bien avancés [5] [6]. L'alliage Fe(Ni) pour sa part n'a pas fait l'objet d'études aussi détaillées probablement parce qu'il est plus délicat à traiter au niveau de la structure électronique.

Pour le binaire FeCu, quelques modèles de vieillissement thermique et sous irradiation sont proposés. Soisson et al [7] utilisent des simulations Monte Carlo avec un potentiel du type Ising pour décrire à une échelle atomistique le vieillissement dans les alliages FeCu. Les modèles de ségrégation induite par irradiation, pour les alliages FeNi, sont quasi-inexistants à notre connaissance.

Le diagramme de phase FeNi présente encore des difficultés considérables (certains domaines biphasés sont mal définis, présence de lacune de miscibilité où coexistent

de multiples phases ordonnées à basse température...). Une synthèse bibliographique du système Fe(Ni) est présenté par Cacciamani et al [8] et Swartzendruber et al[9]. Le diagramme de phase en résultant est illustré Figure 1.3. Des données expérimentales sont à disposition pour les basses températures (grâce à la présence de Fe(Ni) dans les météorites). On peut noter :

- Une solution solide FCC (Face Centered Cubic)  $\gamma_{FeNi}$  s'étend sur presque tout le domaine de composition à hautes températures et forme un domaine biphasé avec le liquide avec un minimum à 1440°C pour 67%Ni.
- Une solution solide BCC (Centered Cubic)  $\delta_{Fe}$  occupe un domaine de composition réduit avec une solubilité maximale de 3.5%Ni à 1514°C et forme un équilibre avec le liquide et la solution solide FCC  $\gamma$  à 1514°C.
- En dessous de 912°C, les solutions solides  $\gamma_{Fe}$  et  $\alpha_{Fe}$  (Centered Cubic) forment un domaine biphasé avec une solubilité maximale de 6%Ni à 500°C dans  $\alpha_{Fe}$ .
- Les deux solutions solides  $\gamma_{Fe}$  et  $\alpha_{Fe}$  subissent une transformation ferro-paramagnétique lorsque la température augmente. En balayant le diagramme de phase de droite à gauche, la température de Curie passe par un maximum à 610°C pour 66%Ni puis décroît avant de rencontrer le domaine biphasé  $\gamma_{Fe} + \alpha_{Fe}$ . Cette rencontre entraîne la formation d'une lacune de miscibilité dans la phase  $\gamma$ , l'apparition d'un point tricritique à 462°C pour 48%Ni suivi d'un équilibre monotectide  $\gamma_{para} \rightarrow \alpha + \gamma_{ferro}$ . Cet équilibre est à la température 415°C et arrive jusqu'au domaine monophasé  $\alpha_{Fe}$ .
- En dessous de 517°C et pour des compositions autour de 73%Ni, un composé ordonné  $L_{12} - FeNi_3$  est mis en évidence. Le domaine biphasé  $FeNi_3 + \gamma_{ferro}$  du côté riche en Ni n'est pas bien défini mais la réaction eutectoïde  $\gamma_{ferro} \rightarrow \alpha + FeNi_3$  est confirmée à 345°C.
- Dans l'étude de Cacciamani et al., une phase ordonnée  $L_{10} - FeNi$  est prédite comme stable par le calcul, en dessous de la température ambiante mais n'a pas été encore expérimentalement confirmée à cause des cinétiques lentes à ces températures.

Cacciamani et al. proposent une modélisation des phases ordonnées FCC stables et métastables et des phases ordonnées BCC métastables, qui se base sur un modèle de quatre sous-réseaux ainsi qu'une description qui met en évidence l'influence du magnétisme sur l'équilibre des phases. Des études plus récentes menées par M.Sansa et al.[10], confirment la stabilisation d'une phase ordonnée FeNi par magnétisme. D'autres effets sont attribués au magnétisme, comme l'effet *invar*, selon lequel, à 35%Ni, on observe une large gamme de température pour laquelle on n'a pas de dilatation thermique.

## 1.4. Objectif de cette étude

L'objectif de notre étude est une meilleure compréhension de la ségrégation dans les alliages FeNi. Ces alliages présentent un diagramme de phase complexe (phases ordonnées, états magnétiques, transition ordre-désordre pilotée par le magnétisme, effet invar ...).

En ce qui concerne la description du système Fe-Ni, plusieurs études ont été menées où théorie et expérience se sont retrouvées complémentaires. En effet, on a très peu de données expérimentales à basse température et donc une partie du diagramme de phase est principalement théorique. M. Grujicic et al [11], [12] ont développé un potentiel EAM où les interactions interatomiques sont représentées par des potentiels pseudo-monoatomiques, vu que le Fer et le Nickel présentent des masses atomiques et des électronégativités voisines. Le potentiel développé permet de décrire correctement la stabilité relative des structures FCC et BCC sur toute la gamme de concentration en Nickel et permet de bien décrire les propriétés mécaniques de l'alliage FeNi. Meyer et al [13], utilisant un potentiel EAM dans des simulations de dynamique moléculaire, trouvent un bon accord, pour les températures de transition martensite-austenite dans les alliages  $Fe_{1-x}Ni_x$  en fonction de la concentration en Nickel, avec les températures expérimentales. Le potentiel EAM de G. Bonny et al [14] permet de stabiliser les phases ordonnées  $L1_0$  FeNi et  $L1_2$   $FeNi_3$  mais avec des températures de transition ordre-désordre surestimées. Abrikosov et al [15] ont étudié les transitions magnétiques et les transitions ordre-désordre dans les alliages ordonnés. Les résultats obtenus montrent la nécessité de tenir compte d'une façon simultanée de l'ordre chimique et des interactions magnétiques. Mariem Sansa [16] développe, au cours de sa thèse une approche effective de traitement de la structure électronique pour tenir compte du magnétisme dans les alliages FeNi. En reproduisant le diagramme de phase, elle montre que le magnétisme pilote les transitions ordre-désordre.

En plus des modèles énergétiques plus ou moins réalistes, caractériser les joints de grains d'alliage FeNi devient une nécessité pour modéliser, comprendre et anticiper le vieillissement des aciers. Plusieurs études sur les joints de grains sont intéressantes à rappeler. Holm et al.[17] ont trouvé de bons résultats en calculant un grand nombre d'énergies de formation de joints dans des structures FCC Ni et Al en utilisant des potentiels interatomiques EAM. La microscopie électronique haute résolution a permis de sonder la structure des joints de grains au niveau atomique. L'étude de la ségrégation sur les joints de grains et des mécanismes de diffusion associés[18] confirme l'importance de la micro structure surtout d'un point de vue énergétique pour une large gamme d'acier. Plusieurs simulations confirment ces résultats. Partant de microstructures différentes des mêmes joints de grains, dans des structures BCC Fe et Mo, Ratanaphan et al.[19] montrent qu'un état d'énergie globale minimale n'est pas toujours atteint mais Berthier et al.[20] ont démontré que les stabilités relatives des microstructures de joints Cu et Ag, dépendent du potentiel utilisé et ont prouvé

que la transition de phase entre plusieurs microstructures peut être pilotée par la température.

Le rôle du magnétisme sur la stabilité des configurations, son influence sur les énergies de formation et son impact sur la ségrégation aux défauts n'ont jamais été étudiés d'une façon directe. À part quelques études, comme celle de Hampel et al. [21], et Geng et al. [22] à titre d'exemple, le magnétisme n'est pratiquement jamais pris en compte explicitement lors de ces études théoriques.

L'idée générale de ce travail de thèse est une meilleure compréhension du vieillissement des aciers austénitiques. Que la ségrégation soit thermique, cinétique ou un produit des deux, identifier les moteurs à la ségrégation, analyser la composition chimique des défauts, identifier les microstructures et leurs évolutions sont des tâches nécessaires à une meilleure analyse du vieillissement. Après une brève présentation de quelques outils d'analyse et de description développés, on présente dans le chapitre 2 les approches générales de thermostatistique ainsi que les modèles énergétiques utilisés le long de ce travail. Au chapitre 3, on discute la paramétrisation des potentiels d'interaction des éléments purs Fe, Ni, et des paires mixtes FeNi ainsi que les difficultés rencontrées et les solutions proposées afin de pouvoir reproduire la physique du problème. Dans le chapitre 4, les principaux résultats relatifs aux joints de grains purs sont exposés. Ce chapitre commence par une analyse globale des joints de grains  $\Sigma 5(210)$  et  $\Sigma 5(310)$  aboutissant à une analyse plus fine des microstructures trouvées. Cette étude se termine avec une analyse de la ségrégation sur les surfaces en fonction de la température (moteur de la ségrégation, bi stabilité ...) et la ségrégation d'impureté sur les joints d'alliage en limite diluée. Enfin, nous concluons et précisons les principales perspectives de ce travail.

## 2. Outils et modèles

### Sommaire

2.1	Description des systèmes étudiés . . . . .	27
2.1.1	Description des phases ordonnées en volume . . . . .	27
2.1.2	Paramètres d'ordre . . . . .	27
2.1.2.1	Paramètre d'ordre à courte distance SROP . . . . .	28
2.1.2.2	Paramètre d'ordre à longue distance LROP . . . . .	28
2.1.3	Caractérisation des interfaces . . . . .	29
2.2	Modèles Statistiques . . . . .	30
2.2.1	Approximation du Champ moyen . . . . .	30
2.2.2	Les méthodes Monte Carlo . . . . .	31
2.2.2.1	Monte Carlo d'équilibre : algorithme de Metropolis . . . . .	33
2.2.2.2	Monte Carlo Cinétique : algorithme à temps de résidence . . . . .	34
2.2.3	Dynamique moléculaire trempée . . . . .	36
2.3	Modèles énergétiques . . . . .	37
2.3.1	Méthode des Liaisons Fortes à grand nombre de moments exacts . . . . .	39
2.3.1.1	Métal pur non magnétique . . . . .	39
2.3.1.2	Alliage non magnétique . . . . .	40
2.3.1.3	Prise en compte du magnétisme (thèse de Mariem Sansa [16]) . . . . .	41
2.3.2	Second moment approximation SMA . . . . .	43
2.3.3	Modèle d'Ising . . . . .	45

## 2.1. Description des systèmes étudiés

### 2.1.1. Description des phases ordonnées en volume

Lorsqu'on étudie les solides, la façon avec laquelle les atomes se rangent en réseau est cruciale pour comprendre certains comportements de ces solides. Lorsqu'on étudie les alliages, l'arrangement chimique est tout aussi important. Il influence les énergies de cohésion, de formation des phases ordonnées, ... Étudier les transitions de phase ordonnée, les transitions ordre/désordre ou la tendance à la démixtion exige l'introduction d'outils de description de ces phases et de leurs ordres chimiques.

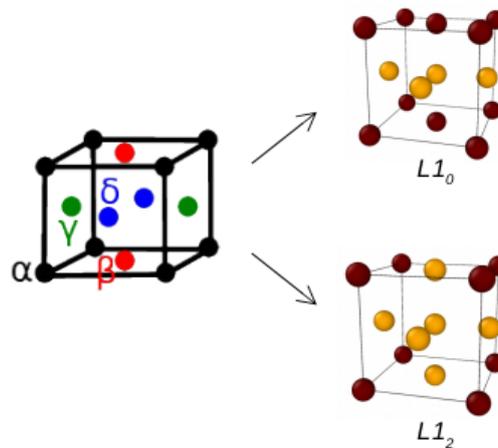


FIGURE 2.1. – Sous réseaux et phases ordonnées FCC

Pour un système ordonné sur un réseau cubique à faces centrées, une description en sous réseau est intéressante. Quatre sous réseaux équivalents ont été identifiés (cf. Figure 2.1), et le remplissage de ces sous réseaux définit la structure observée. Typiquement, la structure  $L1_2$  est une succession de plans purs A et de plans mixtes ordonnés AB quelle que soit la direction  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  ou  $\langle 001 \rangle$  d'observation. Dans ce cas, dans la structure complètement ordonnée, trois sous-réseaux sont entièrement constitués d'atome A ( $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sur la Figure 2.1), le dernier sous réseau ( $\alpha$ ) étant pur B. La structure  $L1_0$  quant à elle peut être vue comme une succession de plan purs A et purs B selon l'une de ces trois directions, et une alternance de plans mixtes selon les deux autres directions. Nous verrons que la présence de ces deux orientations prend toute son importance en présence d'une surface. Dans l'état complètement ordonné, quelque soit le variant considéré, deux sous réseaux sont purs A (ici par exemple  $\gamma$  et  $\delta$ ) et les deux autres ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sont purs B.

### 2.1.2. Paramètres d'ordre

Le paramètre d'ordre se base sur la description des phases ordonnées en terme de sous réseaux et leurs remplissages afin de décrire le changement de comportement

## 2. Outils et modèles – 2.1. Description des systèmes étudiés

des solides lors des transitions de phase. C'est un concept utile pour décrire les transitions ordre/désordre.

Deux types d'indicateurs sont alors classiquement utilisés, selon qu'on s'intéresse à l'environnement local des atomes (ordre à courte distance SRO) ou à la mise en ordre collective développant une nouvelle périodicité du système (ordre à longue distance LRO). Notons que seul le paramètre LRO s'annule à la transition ordre désordre, le paramètre SRO conservant une valeur petite mais finie dans l'état désordonné.

### 2.1.2.1. Paramètre d'ordre à courte distance SROP

Le paramètre d'ordre à courte distance (SROP) décrit l'ordre chimique local en utilisant le nombre moyen de paires mixtes Fe-Ni premiers voisins.

Il est défini, dans le cas de Fe(Ni) ( $L1_0$ ), par :

$$SROP = \frac{q}{2} - 3 \quad (2.1)$$

$q$  étant le nombre moyen de paires mixte Fe-Ni de premiers voisins par atome. Il est égal à 8 pour l'alliage ordonné  $L1_0$  et 6 s'il est désordonné.

Pour la  $L1_2$ , le paramètre d'ordre à courte distance dépend toujours du nombre moyen de paires mixte Fe-Ni de premiers voisins  $q$ , et s'écrit :

$$SROP = \frac{4q - 6}{3} \quad (2.2)$$

### 2.1.2.2. Paramètre d'ordre à longue distance LROP

Ces sous-réseaux sont équivalents d'un point de vue thermodynamique et d'une simulation à une autre, l'ordre commence à germer à des endroits différents rendant l'identification des sous réseaux difficile. Pour s'affranchir de cette ambiguïté, nous utiliserons la méthode proposée par Erwan dans sa thèse [23], à savoir classer les concentrations  $c_i$  sur chaque sous réseau en ordre croissant, ce qui donne  $p_0 = \max(c_0, c_1, c_2 \text{ et } c_3)$  avec

$$p_0 > p_1 > p_2 > p_3 \quad (2.3)$$

On peut décrire l'ordre ou le désordre d'une structure à l'aide des  $p_i$  ainsi définies. On va construire ainsi les paramètres d'ordre associés aux différentes transitions envisagées. Pour observer une transition d'une structure  $L1_0$  vers une structure désordonnée, il faudra ainsi considérer :

$$\Phi = \frac{1}{2}(p_0 + p_1 - p_2 - p_3) \quad (2.4)$$

Ce LROP vaut 1 lorsque la structure est ordonnée et 0 lorsqu'elle est désordonnée.

Pour la structure  $L1_2$ , le paramètre d'ordre à longue distance s'écrit :

$$LROP = \frac{16q - 1}{3} \quad (2.5)$$

où  $q$  est le nombre moyen d'atomes de Fer (resp. de Nickel) occupant un sommet du cube de la Figure 2.1.

### 2.1.3. Caractérisation des interfaces

Comme on vient de le décrire, les effets de ségrégation des impuretés aux différents défauts (joints de grains, surfaces) jouent un rôle fondamental dans l'évolution des propriétés des aciers. L'étude du vieillissement est plus ou moins difficile, selon qu'on s'intéresse au vieillissement thermique ou cinétique ou à leur compétition, selon la nature des éléments et la complexité du couplage entre propriétés magnétiques et ordre chimique dans les alliages, selon la nature des défauts ...

Pour étudier la ségrégation de surface, on commence par repérer les différents plans parallèles à la surface par un indice  $n$ . La surface est le plan d'indice 0. Le premier plan en dessous de la surface est le plan d'indice  $n = 1$ , le deuxième plan d'indice 2, et ainsi de suite. Pour caractériser l'enrichissement ou l'appauvrissement de la surface en impuretés, on détermine les concentrations  $C_p$  de ces plans  $p$ .

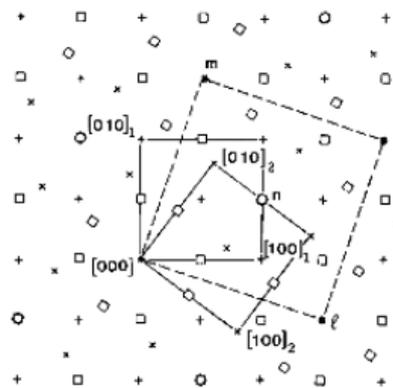


FIGURE 2.2. – Réseau de coïncidence  $\Sigma 5$  formé par la rencontre de deux réseaux FCC

Pour les joints de grains, l'étude est plus compliquée. En effet, un joint de grains est une zone de l'espace créée par l'imbrication de deux cristaux ayant subi une rotation et une translation l'un par rapport à l'autre. On a alors un réseau de points de coïncidence qui forment un réseau périodique appelé CSL. Cette zone est donc caractérisée par des distributions de distances différentes de celles du volume ou de cas de défaut plus simple comme la surface. Le degré de coïncidence  $\Sigma$  est le rapport du volume de la maille de coïncidence par le volume de la maille élémentaire du cristal. Le désordre du joint est d'autant plus grand que  $\Sigma$  est élevé [24].

On illustre sur la Figure 2.2, la construction d'un réseau de coïncidence  $\Sigma 5$  formé par deux réseaux FCC [25]. L'étude de la ségrégation des impuretés sur les défauts

devient un pari encore plus intéressant quand il s'agit des joint de grains de par la complexité même de la structure, des distances mises en jeu, l'effet de l'arrangement chimique des éléments dans les alliages, ...

## 2.2. Modèles Statistiques

D'un point de vue thermodynamique, un système NVT évolue pour minimiser son énergie libre :

$$F = \langle H \rangle - TS \quad (2.6)$$

où  $\langle H \rangle$  correspond à la moyenne de l'hamiltonien (énergie interne en absence de champ extérieur) et  $S$  à l'entropie.

À température nulle, minimiser l'énergie libre revient à minimiser l'énergie interne. Quand la température augmente, la dynamique change, on apporte de l'énergie aux atomes et aux défauts. Cette énergie apporte une cinétique supplémentaire qui peut changer radicalement la structuration des éléments. Les coefficients de diffusion changent, des atomes ségrègent sur des défauts, des défauts ségrègent sur d'autres défauts, des lacunes coalescent pour former des super lacunes appelées bulles, ... une mélodie orchestrée par l'énergie libre.

Pour analyser l'évolution d'un alliage A-B (Fe-Ni pour nous), on va décrire les diverses configurations atomiques par la distribution des atomes A et B sur les nœuds d'un réseau rigide FCC. Sur réseau rigide, il n'y a pas de termes d'entropie vibrationnelle et rotationnelle. Par contre, il faut, en plus du critère énergétique, tenir compte de l'entropie de configuration afin d'étudier l'évolution du système. Pour ce faire, plusieurs modèles peuvent être utilisés allant d'approches combinatoires du type champ moyen, qui quantifient explicitement cette entropie et qui représentent un traitement statistique approximatif, à des approches numériques du type Monte Carlo, qui intègrent implicitement cette entropie et qui sont considérées comme des méthodes statistiques exactes. Dans la suite, on présentera ces deux approches.

### 2.2.1. Approximation du Champ moyen

L'approximation du champ moyen consiste à dire qu'un atome ressent le reste du système à travers un champ effectif extérieur. Le champ moyen permet de calculer explicitement l'entropie de configuration caractérisant le système d'une façon analytique.

Si on considère un alliage  $A_{1-c}B_c$ , l'entropie de configuration s'écrit par définition :

$$S = -k_b [c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (2.7)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann.

Cette entropie correspond à l'ensemble des arrangements atomiques possibles dans le cristal.

Dans la suite, on postule que la concentration est homogène sur tout le réseau (volume désordonné parfait) ou par sous réseaux. Comme indiqué auparavant les sous réseaux considérés sont les suivant :

- dans le cas d'un volume, les quatre sous-réseaux utilisés pour décrire les principales phases ordonnées  $L_{10}$  et  $L_{12}$  du FCC illustrées Figure 2.1.
- dans le cas d'une surface, les réseaux de plans parallèles à la surface.
- dans le cas d'un joint de grain, les plans parallèles au plan du joint.

En effet, en présence d'une surface ou d'un joint de grain, la rupture de liaisons peut induire une modification de la concentration au voisinage du défaut. Il s'en suit un profil de concentration  $C_p$  que l'on peut dans un premier temps supposer homogène par plan (p) parallèle à la surface, ou au plan du joint de grain, définie par  $p=0$ . L'entropie de configuration se met alors sous la forme :

$$S = -k_b \sum_p N \{c_p \ln(c_p) + (1 - c_p) \ln(1 - c_p)\} \quad (2.8)$$

Où N est le nombre d'atomes par plan, supposé constant, et  $\sum_p N$  est le nombre, constant, total d'atomes.

En minimisant l'énergie libre  $\frac{\partial F}{\partial c_p} = 0$ , on trouve le profil de concentration  $c_p$  en fonction de c concentration en atome B du volume.

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{k_b T}\right) \quad (2.9)$$

Où  $\Delta E_p$  est l'énergie de ségrégation du plan (p) qui représente le bilan énergétique mis en jeu lors de l'échange d'un atome A de surface ou du joint avec un atome B du volume :

$$A_{plan(p)} + B_{volume} \rightarrow A_{volume} + B_{plan(p)} \quad (2.10)$$

Afin de traiter d'une façon plus exacte le problème, une approche Monte Carlo est nécessaire. Cette approche permet de générer numériquement l'ensemble des configurations possibles visitées par le système au cours de son évolution.

### 2.2.2. Les méthodes Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo apportent des solutions numériques approchées à divers problèmes physiques et mathématiques en se basant sur un procédé aléatoire de tirage au sort.

## 2. Outils et modèles – 2.2. Modèles Statistiques

Dans l'ensemble canonique (N,V,T), la probabilité  $P_\mu$  de trouver le système à l'équilibre dans une configuration  $\mu$  donnée vérifie la distribution de Boltzmann

$$P_\mu = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_b T}\right) \quad (2.11)$$

où  $E_\mu$  est l'énergie de la configuration  $\mu$  et  $Z = \sum_\mu \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_b T}\right)$  la fonction de partition du système.

La valeur moyenne d'une grandeur mesurable A est donc :

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_b T}\right)}{Z} \quad (2.12)$$

où  $A_i$  est la valeur de la grandeur A lorsque le système est à l'état i.

En utilisant les méthodes Monte Carlo, on arrive à générer une suite de configuration successives avec une chaîne de Markov. En explorant l'espace des configurations, on arrive à identifier les configurations ayant un poids de Boltzmann non négligeable et à ne calculer les moyennes que sur le nombre restreint  $N_c$  de ces états en écrivant :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} A_i \quad (2.13)$$

On a alors un traitement statistique 'exact' par rapport à la méthode champ moyen, si on explore d'une façon efficace l'espace des configurations.

Lorsque l'alliage est dans une configuration  $\mu$ , il existe plusieurs configurations atomiques  $\nu$  vers lesquelles le système peut évoluer et chaque transition  $\mu \rightarrow \nu$  a une probabilité de se réaliser  $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$ . Cette évolution est un phénomène statistique possédant la propriété de Markov (l'information utile pour la prédiction du futur est entièrement contenue dans l'état présent du processus et n'est pas dépendante des états antérieurs). Cette chaîne de Markov est dite irréductible (ou *ergodique*) puisque tout état est accessible depuis tout autre état. L'équation pilote qui régit cette évolution s'écrit :

$$\frac{dP_\mu}{dt} = \sum_\nu -\Gamma_{\mu \rightarrow \nu} P_\mu(t) + \Gamma_{\nu \rightarrow \mu} P_\nu(t) \quad (2.14)$$

La distribution d'équilibre étant un état stationnaire, on a :

$$\frac{dP_\mu}{dt} = 0 \Rightarrow R = \frac{\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}}{\Gamma_{\nu \rightarrow \mu}} = \exp\left(-\frac{E_\nu - E_\mu}{k_b T}\right) \quad (2.15)$$

On peut alors déterminer l'état d'équilibre du système.

### 2.2.2.1. Monte Carlo d'équilibre : algorithme de Metropolis

Le Monte Carlo Metropolis[26] est l'un des algorithmes les plus utilisés. Ce type d'algorithme ne prend en compte ni l'aspect temporel ni le processus réel d'évolution du système. En effet, les configurations visitées par le système n'ont pas forcément une existence physique. Cette approche sert à retrouver l'état d'équilibre final du système lors de l'étude de la ségrégation d'équilibre.

Au pas Monte Carlo (n), le système est dans la configuration initiale  $\mu$  et on connaît les configurations  $\nu$  auxquelles peut évoluer le système :

1. On tire aléatoirement une configuration  $\nu$  parmi les configurations possibles.
2. On calcule le rapport des probabilités  $R = \exp\left(-\frac{E_\nu - E_\mu}{k_b T}\right)$ 
  - Si  $R \geq 1$ ,  $\nu$  est un état plus probable que  $\mu$ ,  $E_\nu \leq E_\mu$ , on réalise la transition et on passe au pas (n+1).
  - Si  $R < 1$  : ce qui veut dire que  $\nu$  est moins probable que  $\mu$  et on passe à l'étape 3.
3. on tire au hasard un nombre aléatoire 'a' entre 0 et 1.
  - Si  $a < R$  on accepte la configuration  $\nu$  qui devient notre configuration initiale et passe au pas (n+1).
  - Si  $a > R$  on passe au pas (n+1) en gardant la configuration de départ.

Si le nombre N de pas est assez grand, on explore efficacement l'espace des configurations possibles, ce qui permet de calculer des moyennes exactes des différentes grandeurs thermodynamiques.

On peut se poser la question "Qu'est ce qui se passe à l'étape 3?". En arrivant de l'étape 2, on a un rapport de probabilité R inférieur à 1, ce qui veut dire que la configuration tirée est R fois moins probable que la configuration initiale. On sait que dans la réalité ces configurations peuvent exister avec leur probabilité d'existence relative grâce à l'entropie. Doit on alors réaliser la transition au détriment d'avoir une énergie supérieure? Pour répondre à cette question, on crée un évènement qui a une probabilité similaire au rapport des probabilités et on regarde si cet évènement se réalise ou pas. En effet, lorsque a et R sont inférieurs à 1, on a R % de chance de tirer un nombre 'a' inférieur à R. Si on tire donc aléatoirement 'a' entre 0 et 1 et que  $a < R$ , on assiste à un évènement qui a la même probabilité que la transition de  $\mu$  à  $\nu$  et qui

s'est réalisé. On accepte alors la transition.

L'autre avantage de cette méthode est qu'on ne calcule que la probabilité du saut qui est envisagé. Ainsi le système peut évoluer avec un coût de calcul relativement faible, très efficace lorsque les sauts sont assez probables. En revanche, le système peut être presque statique et on a besoin d'un très grand nombre d'itérations avant d'atteindre l'équilibre si les sauts proposés sont peu probables, comme c'est le cas dans les processus à basse température.

### 2.2.2.2. Monte Carlo Cinétique : algorithme à temps de résidence

Contrairement au Monte Carlo d'équilibre, ici on ne cherche pas l'état d'équilibre final mais le chemin suivi par le système et le temps mis pour y arriver. Les simulations Monte Carlo Cinétique KMC<sup>1</sup> sont des méthodes Monte Carlo permettant de simuler des processus se produisant avec une loi de probabilité connue. À partir d'une configuration initiale, une suite de configurations est obtenue telle que les transitions d'une configuration à une autre soient choisies parmi les transitions possibles ne faisant intervenir qu'une seule étape élémentaire (correspondant à un seul pas Monte Carlo). Ces suites de configurations constituent des trajectoires, et l'ensemble des trajectoires possible reproduit l'évolution moyenne du système ainsi que les fluctuations statistiques autour de cette évolution moyenne.

L'algorithme à temps de résidence est parmi les premiers algorithmes Monte Carlo Cinétique à modéliser la diffusion d'un défaut dans un métal[27]. La diffusion est modélisée en intervertissant la position du défaut ponctuel avec l'un de ses premiers voisins. La transition, thermiquement activée entre deux configurations suit alors un chemin physique réel. Les fréquences de sauts sont données par :

$$\Gamma_{\mu \rightarrow \nu} = \nu_a \exp \frac{-E_a}{k_B T} \quad (2.16)$$

où

- $\nu_a$  est la fréquence d'attaque qui est généralement prise comme constante, ajustée sur les coefficients de diffusion expérimentaux disponibles.
- $E_a$  est l'énergie d'activation du saut (l'énergie du col).

Au pas Monte Carlo (n), le système est dans la configuration atomique  $\mu$  et on connaît les M configurations  $\nu$  vers lesquelles le système peut évoluer :

1. Calcul des M fréquences de sauts  $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$
2. Calcul du pas de temps  $\tau_\mu = \frac{1}{\sum_{\nu=1}^M \Gamma_{\mu \rightarrow \nu}}$  et du temps au pas n  $t_n = t_{n-1} + \tau_\mu$
3. Tirage d'un nombre aléatoire  $r_n$  entre 0 et 1.

---

1. Kinetic Monte Carlo

4. Réalisation de la transition  $k$  qui vérifie

$$\sum_{v=1}^{k-1} \Gamma_{\mu \rightarrow v} < r_n \sum_{v=1}^M \Gamma_{\mu \rightarrow v} \leq \sum_{v=1}^k \Gamma_{\mu \rightarrow v} \quad (2.17)$$

5. Passage au pas Monte Carlo ( $n+1$ ) et retour à l'étape 1.

Afin d'illustrer cette approche, regardons la situation illustrée Figure 2.3.

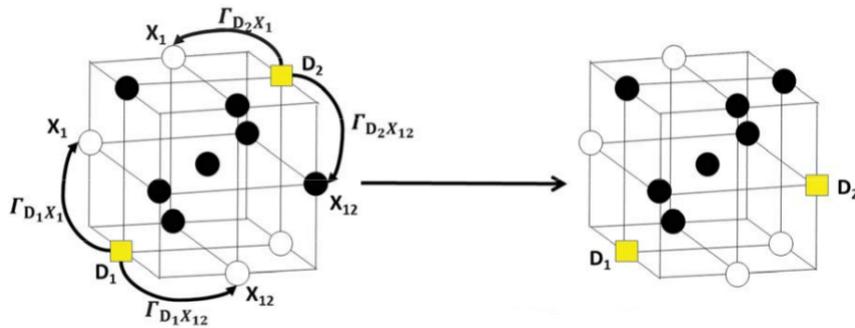


FIGURE 2.3. – Schéma explicatif de l'étape 4 de l'algorithme à temps de résidence [2]

On a 2 défauts ponctuels  $D_{1ou2}$  et chaque défaut a 12 premiers voisins  $X_{1..12}$  avec lesquels il peut échanger sa place : en tout 24 sauts possibles. L'échange le plus probable entre  $D_2$  et  $X_{12}$  est l'événement qui a la fréquence de saut la plus élevée. C'est donc cet échange qui a le plus de chance d'être réalisé par le Monte Carlo.

Cet algorithme est intéressant quand l'ensemble des transitions possibles à chaque pas Monte Carlo est pré-identifiable, et limité en nombre. Il permet de calculer le temps d'évolution du système par pas de temps  $\tau_\mu$  et d'identifier les configurations visitées. Le temps d'évolution croît considérablement quand les fréquences de sauts sont faibles c'est-à-dire quand les barrières d'énergie à franchir sont élevées.

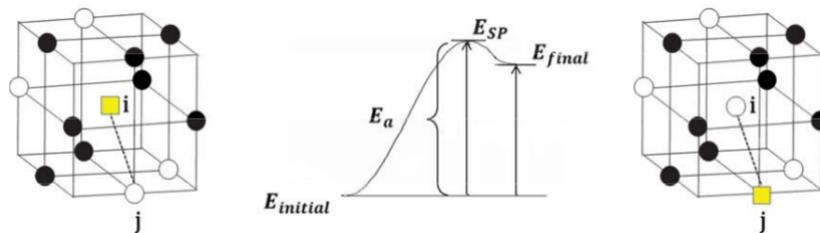


FIGURE 2.4. – Définition de l'énergie d'activation d'un saut

Pour calculer ces fréquences de sauts (2.16), on doit calculer l'énergie d'activation  $E_a$  donnée par :

$$E_a = E_{SP} - E_{initial} \quad (2.18)$$

où  $E_{SP}$  est l'énergie du col, c.f. Fig 2.4.

Comme la valeur de  $E_{SP}$  est beaucoup plus difficile à obtenir que celle des  $E_{initial}$ , on adopte une méthode perturbative pour calculer l'énergie d'activation. Cette méthode est basée sur l'énergie initiale et l'énergie finale du système FISE, c.f. Fig 2.5. où l'énergie d'activation est donnée par :

$$E_a = E_{a_0} + \frac{E_{final} - E_{initial}}{2} \quad (2.19)$$

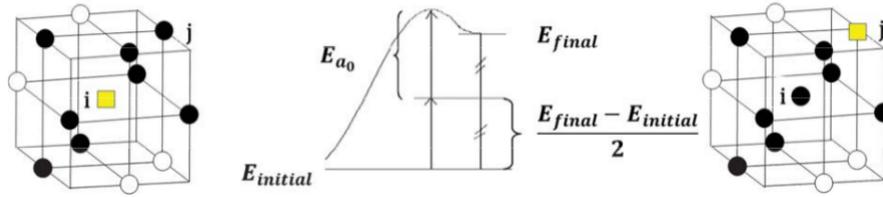


FIGURE 2.5. – Schéma explicatif de la méthode FISE, les carrés jaunes réfèrent à une lacune

- Le premier terme  $E_{a_0}$  représente l'énergie d'activation de référence, calculée pour une configuration moyenne homogène.
- Le second terme représente le terme de fluctuation (une modulation par rapport à l'environnement homogène où on ne prendrait en compte que  $E_{a_0}$ ).

### 2.2.3. Dynamique moléculaire trempée

La dynamique moléculaire est une méthode déterministe qui décrit les trajectoires des atomes dans un champ de force en résolvant numériquement le principe fondamental de la dynamique classique :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.20)$$

où  $m$  est la masse d'une particule,  $\mathbf{r}_i$  décrit la position de la particule  $i$  et  $\mathbf{F}_i$  est la force agissant sur cette particule. Cette force dérive du potentiel interatomique à travers :

$$\mathbf{F}_i = - \frac{dE_{pot}}{d\mathbf{r}_i} \quad (2.21)$$

où  $E_{pot}$  est l'énergie potentielle totale au site  $i$ . Dans le modèle SMA 2.3.2, cette force s'écrit :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j, r_{ij} < r^{cut}} \left( \frac{2Ap}{r_0} \exp^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} - \frac{E_i^b + E_j^b}{E_i^b E_j^b} \frac{q\xi^2}{r_0} \exp^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

où  $E^b$  est donné par l'équation 2.47.

Plusieurs méthodes permettent la résolution numérique de l'équation du mouvement dont l'algorithme de type vitesse de Verlet [28]. En faisant un développement limité des positions et en négligeant les termes d'ordre supérieur à trois, on trouve :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i}{2m}\Delta t^2 + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 \quad (2.22)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i}{2m}\Delta t^2 - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 \quad (2.23)$$

En sommant les deux équations, on trouve :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i}{m}\Delta t^2 \quad (2.24)$$

En retranchant les deux équations, on obtient une expression à l'ordre deux en  $\Delta t$  de la vitesse :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.25)$$

La dynamique moléculaire trempée annule la vitesse  $\mathbf{v}_i$  quand le produit scalaire  $\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i$  devient négatif, ce qui permet de converger vers le minimum d'énergie.

Cette façon d'explorer l'espace des phases nécessite une durée de simulation suffisamment large pour pouvoir extraire des moyennes temporelles fidèles à la réalité. Toutefois, parfois le système se trouve piégé dans un état métastable. On a donc, systématiquement confirmé les résultats obtenus en dynamique moléculaire trempée avec des résultats Monte Carlo qui assure que le minimum d'énergie est un minimum global.

Quel que soit la méthode statistique utilisée, nous sommes ramenés à modéliser d'une manière réaliste l'énergie de l'alliage FeNi. Cette modélisation doit tenir compte de tous les aspects physiques pertinents qui interviennent lors des processus d'évolution considérés.

## 2.3. Modèles énergétiques

Les traitements thermostatiques décrits précédemment nécessitent un modèle énergétique assez léger du point de vue numérique, tout en restant fiable et qui prenne

en compte toute la physique du problème. Plusieurs outils sont à disposition pour décrire la structure électronique ainsi que l'énergie des éléments purs et leurs alliages à des degrés de précision variables. Dans ce contexte deux grandes gammes de méthodes se dégagent, l'une basée sur une description *ab initio* (c'est-à-dire non paramétrée) de la structure électronique, au premier rang desquelles la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT [29, 30]), la seconde sur une approche approximée de celle-ci (nécessitant l'ajustement de paramètres), dont en particulier la méthode des Liaisons Fortes (TB, pour Tight-Binding [31]).

Même si les progrès récents des calculs *ab initio* en ont fait des outils bien adaptés pour analyser la structure des joints de grains (on peut en trouver des exemples significatifs dans [32] [33] [34] [35] [36]), on a encore besoin de modèles énergétiques plus simples, pour étudier les processus cinétiques mettant en jeu des joints de grains, en particulier quand le magnétisme y joue un rôle important comme dans le cas du vieillissement des aciers. Peu d'études ont inclu le magnétisme dans la modélisation des joints de grains dans Ni et Fe, en dépit du caractère magnétique de ces éléments. La plupart de celles effectuées à partir des premiers principes dans ce contexte ont concerné la variation du moment magnétique dans la région du grain. Ainsi Hampel et al. [21] ont-ils étudié le joint de torsion symétrique  $\Sigma 5(310)$  dans Fe, en utilisant la méthode KKR et reporté une augmentation significative du moment magnétique au joint ( $2.56 \mu_B$  au lieu de  $2.35 \mu_B$  en volume). Geng et al. [22] ont trouvé des résultats similaires dans le cas du joint  $\Sigma 5(210)$  GB dans Ni, où le moment magnétique est trouvé légèrement plus élevé ( $0.67 \mu_B$ ) qu'en volume ( $0.6 \mu_B$ ). Toujours dans le fer de structure BCC, Bhattacharya et al. [37] ont montré que le moment magnétique varie localement avec l'environnement des atomes au voisinage des joints  $\Sigma 3(111)$  et  $\Sigma 11(332)$ , modifiant les contraintes induites dans cette région. On trouve moins d'études de l'effet du magnétisme sur les joints dans le Fer FCC. Toutefois, on peut citer des travaux voisins effectués en DFT dans le cas des énergies de fautes d'empilement. Ainsi Bleskov et al. [38] ont montré que le magnétisme est essentiel pour stabiliser la structure austénitique dans le Fer et qu'il réduit la barrière énergétique qu'il faut franchir pour former la faute d'empilement intrinsèque. Tous ces résultats suggèrent qu'il est important de coupler magnétisme et microstructure dans l'étude de la structure et des propriétés des joints de grains.

Le travail présenté ici est basé sur la deuxième méthodologie (Liaisons Fortes), qui a le mérite d'être à précision ajustable, et dont la paramétrisation se fondera sur les calculs DFT effectués lors du précédent travail de thèse de Mariem Sansa [16]. En conséquence, nous ne détaillerons ici que les différentes approximations utilisables dans la méthode des Liaisons Fortes, en fonction du degré de précision visé. On prendra soin en particulier à donner à chaque fois la façon de prendre en compte le magnétisme dans le formalisme utilisé. La question est donc de savoir comment prendre en compte le magnétisme dans l'approximation des Liaisons fortes. Plusieurs alternatives existent selon que le problème visé requiert ou non un traitement explicite. Dans le premier cas, il existe plusieurs moyens de traiter le magnétisme de

façon explicite par un traitement auto-cohérent de la charge et du spin permettant de déterminer à la fois le moment magnétique et le gain d'énergie associé [39, 40, 41, 42]. On détaillera ici le dernier travail qui a fait l'objet de la thèse qui a précédé celle-ci [16].

La méthode des Liaisons Fortes permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger avec un nombre limité de paramètres. Pour les métaux de transition, les propriétés électroniques sont déterminées par le remplissage de leur bande (d) de valence. De façon générale, l'énergie totale d'un système métallique se décompose en deux contributions, l'une attractive résultant du recouvrement des orbitales lorsque les atomes se rapprochent pour former le solide qui se traduit par la formation d'une bande à partir des niveaux atomiques isolés (d'où son appellation de contribution de bande :  $E_b$ ), l'autre répulsive résultant de la non interpénétration des couches de coeur (terme répulsif :  $E_{rep}$ ) :

$$E_{tot} = E_b + E_{rep} \quad (2.26)$$

C'est le premier terme qui dérive de la structure électronique du matériau et présente un caractère à  $N - corps$  alors que le second est en général écrit sous la forme empirique d'une somme d'interactions de paires :

$$E_{rep} = \sum_{m, r_{nm} < r^{cut}} A_{ij} \exp^{-p_{ij}(\frac{r_{nm}}{r_{0,ij}} - 1)} \quad (2.27)$$

où  $i$  et  $j$  désignent respectivement les espèces chimiques des atomes situés sur les sites  $n$  et  $m$ , distants de  $r_{nm}$  (distance inférieure à un rayon de coupure choisi  $r^{cut}$ ).  $A_{ij}$  et  $p_{ij}$  sont des paramètres à déterminer et  $r_{0,ij}$  est la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins pour les espèces  $i$  et  $j$  (leur valeur moyenne pour la paire mixte  $ij$ ).

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au premier terme  $E_b$  qui est le plus important aux distances d'équilibre dans le solide, et qui pilote toutes les tendances de comportements observées dans les séries d'éléments de transition. Ce terme de bande peut être traité selon trois degrés d'approximation selon qu'on souhaite traiter de façon réaliste les détails de la structure électronique (densités d'états), ou la façon dont l'énergie du système varie avec l'environnement atomique (approximation du second moment : SMA) ou sur réseau rigide avec l'ordre chimique (modèle d'Ising effectif : TBIM).

## 2.3.1. Méthode des Liaisons Fortes à grand nombre de moments exacts

### 2.3.1.1. Métal pur non magnétique

L'Hamiltonien de Liaisons Fortes pour les éléments purs s'écrit :

## 2. Outils et modèles – 2.3. Modèles énergétiques

$$H = \sum_{n,\lambda} |n,\lambda\rangle \epsilon_0 \langle n,\lambda| + \sum_{n,m,\lambda,\mu} |m,\mu\rangle \beta_{nm}^{\lambda\mu} \langle n,\lambda| \quad (2.28)$$

où  $|n,\lambda\rangle$  est l'orbitale atomique  $\lambda$  au site  $n$  (on se limitera ici aux orbitales  $d$ ),  $\epsilon_d$  est le niveau atomique  $d$  et  $\beta_{nm}^{\lambda\mu}$  l'intégrale de saut entre cette orbitale et l'orbitale  $\mu$  au site  $m$ . Ces intégrales de saut, (reliées à la largeur de bande), s'écrivent en fonction des paramètres de Slater usuels ( $dd\sigma, dd\pi, dd\delta$  pour les orbitales  $d$ ) qui peuvent être ajustés sur des calculs DFT. La technique de la Fraction Continue, couplée à la méthode de récursion, permet d'accéder aux densités d'état locales (LDOS)  $n_\lambda^0(E)$ .

Pour un système homogène, contenant un seul type d'atome non magnétique, caractérisé par un remplissage électronique  $N_d^0$ , l'énergie de bande s'écrit :

$$E_b = \sum_{\lambda=1,10} E_{b,\lambda} \quad (2.29)$$

$$E_{b,\lambda} = \int^{E_F} E n_\lambda^0(E) dE \quad (2.30)$$

Le remplissage électronique étant relié à chaque densité partielle par :

$$N_d^0 = \sum_{\lambda=1,10} \int^{E_F} n_\lambda^0(E) dE \quad (2.31)$$

L'énergie de cohésion du métal pur  $i$  considéré s'obtient en soustrayant l'énergie de l'atome isolé, soit :

$$E_{coh,i,\lambda}^0 = \int^{E_F} E n_{i,\lambda}^0(E) dE - N_{i,\lambda}^0 \epsilon_{i,\lambda}^0 \quad (2.32)$$

### 2.3.1.2. Alliage non magnétique

Dans le cas d'un alliage  $A_c B_{1-c}$ , les différents sites du solide ne sont pas équivalents. Les propriétés de l'alliage sont contrôlées par deux effets :

- le désordre diagonal qui résulte de la différence d'énergie entre les barycentres des bandes de valences des deux éléments purs  $\epsilon_0^A$  et  $\epsilon_0^B$ .
- le désordre non diagonal qui résulte des différences entre les intégrales de sauts des deux éléments purs  $\beta_{AA}$  et  $\beta_{BB}$ .

Par rapport aux éléments purs, la situation est compliquée par d'éventuels transferts de charge entre les éléments  $A$  et  $B$  qui constituent l'alliage, nécessitant de mettre en oeuvre un traitement auto-cohérent entre charge et potentiel. Les calculs DFT ayant montré qu'il n'y a pas de transfert de charge entre les deux espèces métalliques, ce traitement se réduit à satisfaire une règle de neutralité locale par espèce, soit

$N_{i\lambda} \propto N_{i\lambda}^0$ , qui conduit à décaler les niveaux atomiques par  $\delta\epsilon_{a,\lambda}$ . L'énergie de bande s'écrit alors :

$$E_b = \sum_{i,\lambda} c_i E_{b,i,\lambda} \quad (2.33)$$

$$E_{b,i,\lambda} = \int^{E_F} E n_{i,\lambda}(E) dE - N_{i,\lambda}^0 \delta\epsilon_{i,\lambda}$$

dont on peut tirer l'énergie de formation après avoir soustrait les énergies de bande des éléments purs :

$$E_{form} = \sum_{i,\lambda} c_i \left( E_{coh,i,\lambda} - E_{coh,i,\lambda}^0 \right) \quad (2.34)$$

$$E_{coh,i,\lambda} = \int^{E_F} E n_{i,\lambda}(E) dE - N_{i,\lambda} \left( \epsilon_{i,\lambda}^0 + \delta\epsilon_{i,\lambda} \right)$$

### 2.3.1.3. Prise en compte du magnétisme (thèse de Mariem Sansa [16])

Prendre en compte le magnétisme introduit une complexité additionnelle avec la nécessité de réaliser un traitement auto-cohérent supplémentaire, cette fois sur le spin, pour déterminer le moment magnétique, et la contribution énergétique correspondante. Cette extension a fait l'objet du travail de thèse de M. Sansa qui a montré en particulier que c'est le magnétisme qui est à l'origine de la tendance à l'ordre chimique de l'alliage FeNi [42].

**Métal pur** Dans certains éléments métalliques, comme Fe et Ni, l'énergie du système est abaissée en décalant les deux sous-bandes associées aux deux directions de spins  $\sigma = +1$  ( $\uparrow$ ),  $-1$  ( $\downarrow$ ), induisant deux populations différentes d'électrons de spins *up* et *down* ( $N_\uparrow, N_\downarrow$ ) et donc un moment magnétique fini  $\mu = 5(N_\uparrow - N_\downarrow)$ . Dans le cas collinéaire (sans couplage spin-orbite) les états *up* et *down* sont découplés, de sorte que chaque densité de spin s'obtient en décalant le centre de gravité dans l'état non magnétique :  $\epsilon_\sigma = \epsilon_d + \Delta\epsilon_\sigma$  où  $\Delta\epsilon_\sigma = -\sigma\Delta\epsilon/2$ , relié au transfert de charge *via* une intégrale de Coulomb  $U$  :  $\Delta\epsilon_\sigma = -5U(N_\uparrow - N_\downarrow)$ . Le moment magnétique doit alors satisfaire de façon auto-cohérente les deux équations suivantes :

$$\mu = 5(N_\uparrow - N_\downarrow) = 5 \int_{E_F - \frac{\Delta\epsilon}{2}}^{E_F + \frac{\Delta\epsilon}{2}} n^0(E) dE \quad (2.35)$$

$$\mu = \frac{5}{U} (\Delta\epsilon_\downarrow - \Delta\epsilon_\uparrow) = \frac{5}{U} \Delta\epsilon \quad (2.36)$$

D'un point de vue graphique, la solution auto-cohérente est donnée par le point d'intersection des deux courbes  $\mu = f(\Delta\epsilon)$  (2.35) et (2.36) pour la valeur pertinente du paramètre  $U$ , déterminée pour reproduire les résultats des calculs DFT, en s'assurant

qu'elle est réaliste *i.e.* dans l'intervalle (1-3 eV)[43].

Le gain (ou la perte) d'énergie induit par le magnétisme s'écrit alors :

$$\Delta E_b(\mu) = 5\Delta E_b^0(\mu) - \frac{1}{20}U\mu^2 \quad (2.37)$$

où l'on note :

$$\Delta E_b^0(\mu) = E_b^0\left(E_F - \frac{\Delta\epsilon}{2}\right) + E_b^0\left(E_F + \frac{\Delta\epsilon}{2}\right) - 2E_b^0(E_F) \quad (2.38)$$

avec

$$E_b^0\left(E_F \pm \frac{\Delta\epsilon}{2}\right) = \int^{E_F \pm \frac{\Delta\epsilon}{2}} E n^0(E) dE \quad (2.39)$$

On vérifie que la valeur d'équilibre du moment magnétique issu de la relation d'autocohérence est bien celle qui minimise l'énergie.

**Alliage** Dans le cas d'un alliage dont les deux constituants sont magnétiques, la situation est plus complexe puisque chaque densité partielle peut se scinder en deux sous-bandes d'électrons de spin différent *up* and *down* ( $N_{i,\uparrow}, N_{i,\downarrow}$  ( $i = A, B$ )), conduisant à deux moments magnétiques locaux  $\mu_i = 5(N_{i,\uparrow} - N_{i,\downarrow})$ . Dans ce cas, chaque densité partielle ( $i=A,B$ ) s'obtient à partir de la densité partielle non magnétique  $n_i^0(E)$  par un simple décalage de son barycentre  $\epsilon_i^0$  par  $\pm\Delta\epsilon_i/2$ . En conséquence la procédure autocohérente décrite pour les éléments purs se double d'une procédure qui préserve la neutralité de charge de chaque espèce. D'un point de vue graphique, cela implique de trouver cette fois une intersection dans l'espace à 3 dimensions. Cela se traduit par le fait de trouver l'intersection ( $\mu_i, \Delta\epsilon_A, \Delta\epsilon_B$ ) entre deux surfaces  $S_i$  définies par :

$$\mu_i = N_{i,\uparrow}(E_F) - N_{i,\downarrow}(E_F) = 5\left(\int^{E_F} n_{i,\uparrow}(E) dE + \int^{E_F} n_{i,\downarrow}(E) dE\right) \quad (2.40)$$

et deux plans  $\Pi_i$  qui généralisent l'équation (2.36) :

$$\mu_i = \frac{5}{U_i} \Delta\epsilon_i \quad (2.41)$$

afin de satisfaire à la loi d'autocohérence pour des valeurs réalistes des paramètres  $U_i$ .

Finalement, les moments magnétiques d'équilibre sont donnés par les valeurs communes de ( $\Delta\epsilon_A, \Delta\epsilon_B$ ) conduisant à des intersections simultanées, ce qui nécessite de projeter ces lignes d'intersection 3D dans le plan ( $\Delta\epsilon_A, \Delta\epsilon_B$ ) plane, en redéterminant les valeurs de  $U_i$  qui ajustent au mieux le moment magnétique issu des calculs DFT. Cette procédure sera illustrée dans la chapitre suivant.

À l'issue de cette double autocohérence (charge et spin) l'énergie de formation de l'alliage s'écrit, en notant respectivement  $\Delta\epsilon$  et  $\delta\epsilon$  les symboles référant aux décalages induits par le spin et par la charge :

$$E_{form}(\mu_A, \mu_B) = E_b(\mu_A, \mu_B) - \sum_{i=A,B} c_i E_{b,i}(\mu_i) \quad (2.42)$$

avec :

$$E_b(\mu_A, \mu_B) = \sum_{i=A,B} \left( \sum_{\sigma} \partial E_{b,i,\sigma} - \frac{1}{20} U_i \mu_i^2 \right) \quad (2.43)$$

$$(2.44)$$

$$\partial E_{b,i,\sigma} = 5 [E_{b,i,\sigma} - N_{i,\sigma}(\epsilon_i^0 + \delta\epsilon_i + \Delta\epsilon_i)] \quad (2.45)$$

$$E_{b,i\sigma} = \int^{E_F} E N_{i,\sigma}(E) dE \quad (2.46)$$

On vérifie à nouveau que les moments magnétiques trouvés par la procédure d'intersection sont ceux qui minimisent l'énergie magnétique donnée par les équations précédentes.

Il est possible d'utiliser cette expression de l'énergie de bande, associée au terme répulsif usuel, pour faire de la simulation numérique (pour relaxer les positions atomiques ou l'ordre chimique du système au voisinage d'un défaut), du moins en Monte Carlo car la Dynamique Moléculaire nécessite un calcul de forces qui ne peut ici que se faire de façon numérique puisque l'expression de l'énergie n'est pas analytique. Toutefois la double boucle d'auto-cohérence spin-charge est coûteuse en temps calcul de sorte qu'il est souhaitable de disposer d'un formalisme simplifié, basé sur différents niveaux d'approximation de l'énergie donnée par l'équation 2.34.

### 2.3.2. Second moment approximation SMA

La première approximation que l'on peut faire est de remplacer la description détaillée de la densité d'états locale sous forme d'une fraction continue qui assure un nombre suffisamment grand de moments exacts, par une description schématique qui ne conserve que son second moment. C'est l'approximation dite du second moment (SMA) qui a fait la preuve de son efficacité en terme de description énergétique en Liaisons Fortes. Le terme de bande ainsi dérivé, noté  $E_{n,i}^b$ , sur un site n occupé par un atome de type i (=A,B) pour un alliage, présente un caractère à *Ncorps* bien adapté à la relaxation des positions atomiques et de la boîte de simulation. Il se met sous la forme :

$$E_{n,i}^b = - \sqrt{\sum_{m, r_{nm} < r_{cut}} \xi_{ij}^2 \exp^{-2q_{ij}(\frac{r_{nm}}{r_{0,ij}} - 1)}} \quad (2.47)$$

où j désigne l'espèce chimique des atomes situés sur les sites m voisins de n.  $r_{nm}$  est la distance entre le site n et le site m. Le nombre de voisin m dépend du rayon

de coupure  $r^{cut}$ . Pour éviter l'annulation brusque des interactions au delà du rayon de coupure, on applique un polynôme d'ordre 5 entre  $r^{cut}$  et  $r^{cut*}$  pour raccorder le potentiel à zéro en  $r^{cut*}$  de manière continue.  $r_{0,ij}$  est la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins pour les espèces  $i$  et  $j$  (leur valeur moyenne pour la paire mixte  $ij$ ). Pour  $r^{cut*}$  (resp.  $r^{cut}$ ), on a pris la distance entre troisièmes voisins (resp. deuxièmes voisins) puisque au delà, l'interaction est négligeable.  $A_{ij}$ ,  $p_{ij}$ ,  $q_{ij}$  et  $\xi_{ij}$  sont des paramètres d'interactions qui dépendent de la nature des espèces chimiques ( $i,j$ ) sur les sites  $n$  et  $m$ .

On peut ajuster les paramètres du potentiel SMA sur des données issues soit de calculs DFT soit de l'expérience. Deux voies sont possibles. La première (historique) est d'ajuster des données spécifiques du système à l'équilibre, telles que l'énergie de cohésion, le paramètre de maille pour les métaux purs et l'énergie de mélange, les énergies de formation pour les alliages. La seconde privilégie plutôt le fait de reproduire l'allure générale de la courbe de variation de l'énergie en fonction de la distance issue soit de la DFT soit de l'équation d'état universelle [44, 45], sur une gamme de distance plus large autour de son minimum. On verra dans le chapitre suivant la méthode utilisée pour paramétrer ce potentiel SMA dans le cas de FeNi, et les difficultés rencontrées et les solutions proposées pour avoir un modèle qui prenne en compte la totalité de la physique du problème. En particulier, on verra que dans certains cas, il faudra appliquer aux paramètres du SMA des contraintes supplémentaires pour assurer une stabilité mécanique aux systèmes.

**Introduction du magnétisme** On a vu dans le paragraphe précédent comment introduire le magnétisme dans le calcul des densités et de l'énergie de bande au niveau de la structure électronique fine du système étudié. Dans le cadre du SMA, il en va du magnétisme comme du terme de bande non magnétique, à savoir qu'on ne se préoccupe plus de détails de densité d'états mais uniquement de la forme analytique que doit satisfaire la variation avec la distance de l'énergie.

Il est essentiel de rappeler que notre but n'est pas d'étudier la possible variation des propriétés magnétiques, telles que l'aimantation ou la température de Curie, dans la région du grain, mais au lieu de cela de traiter de façon **effective** l'effet du magnétisme sur les interactions entre atomes, et en particulier sur la façon dont elles dépendent de l'environnement, afin d'identifier comment le magnétisme peut modifier les caractéristiques essentielles (structure locale, contrainte) au voisinage du joint.

La question est donc ici de savoir comment prendre en compte le magnétisme dans un potentiel SMA. Comme dit précédemment, plusieurs alternatives existent selon que le problème visé requiert ou non un traitement explicite. Ici nous choisirons la deuxième voie, dans la mesure où nous sommes essentiellement intéressés par un traitement implicite effectif de l'effet du magnétisme sur les calculs d'énergie. Dans ce contexte, un modèle SMA dit à deux bandes a été proposé par Ackland [46] qui permet de rendre compte de l'existence de deux-sous bandes de spins. Nous

préférerons ici conserver la simplicité du SMA initial en essayant d'ajuster la courbe de variation de l'énergie en fonction de la distance issue de calculs DFT effectués dans le cas ferromagnétique. Nous verrons dans le chapitre suivant les problèmes que cela pose. Notons que cette façon de procéder est cohérente avec l'esprit initial du SMA qui prend en compte implicitement la structure électronique *via* sa formulation analytique, tout en perdant sa description détaillée.

### 2.3.3. Modèle d'Ising

Dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'à l'ordre chimique sur un réseau rigide, on aimerait disposer d'un modèle encore plus simple, du type modèle d'Ising semi empirique, qui met en jeu une description phénoménologique de l'énergie interne sous forme d'une somme d'interactions de paires, bien adaptée à un traitement thermostatistique poussé. Malheureusement, comme vu précédemment l'énergie des métaux de transition et de leurs alliages présente un caractère à *N - corps* qui empêche de la réduire à une somme d'interactions de paires. Pourtant, il a pu être montré, par un développement en perturbations généralisé, que la (petite) partie de cette énergie qui dépend de la configuration de l'alliage peut, quant à elle, s'écrire sous la forme d'une somme d'interactions de paires **effectives** [47, 48]. L'extension de ce modèle au cas des surfaces a donné le modèle d'Ising en Liaisons Fortes T.B.I.M [49]. Ces interactions de paires effectives peuvent être ajustées sur des données calculées en DFT (calcul exact) ou en Liaisons Fortes. Dans un tel modèle, l'énergie de bande d'un système AB, associé à une configuration  $\{p_n^i\}$ , où  $p_n^i = 1$  si le site  $n$  est occupé par l'atome de type  $i$ ,  $p_n^i = 0$  sinon, s'écrit simplement :

$$E_b(p_n^i) = \sum_{i=A,B} (p_n^i h_n^i + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} p_n^i p_m^j V_{nm}^{ij}) \quad (2.48)$$

où  $V_{nm}^{ij}$  est l'énergie d'interaction entre un atome  $i$  placé au site  $n$  et un atome  $j$  placé au site  $m$ . Cette expression se simplifie dans le cas d'un alliage binaire, où l'on peut poser  $p_n^A = p_n$  et  $p_n^B = 1 - p_n$  :

$$E_b(p_n) = E_0 + \sum_n p_n (h_n - \sum_{m \neq n} V_{nm}) + \sum_{n,m \neq n} p_n p_m V_{nm} \quad (2.49)$$

où :

- $E_0 = \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} V_{nm}^{AA}$
- $h_n = h_n^A - h_n^B$
- $V_{nm} = \frac{1}{2} (V_{nm}^{AA} + V_{nm}^{BB} - 2V_{nm}^{AB})$

Il a été montré que le premier terme  $h_n$  est directement relié à la différence des énergies de défauts des constituants mis en jeu dans le système étudié alors que les interactions  $V_{nm}$  sont liées à l'énergie de mélange de l'alliage. Ces interactions

diminuent rapidement avec la distance, ce qui permet, par exemple pour les structures FCC, de ne considérer que les interactions entre premiers voisins  $n$  et  $m$ . On note alors  $V_{nm} = V$  dont le signe indique la tendance à l'ordre ( $V > 0$ ) ou à la démixion ( $V < 0$ ) du système en volume.

Les paramètres du TBIM sont en général ajustés pour reproduire au mieux les énergies de défaut et celles de mélange ou de formation de structures ordonnées à température nulle, expérimentales ou issues de calculs DFT. Elles peuvent aussi l'être sur des données à température finie, comme les températures de transition ordre-désordre  $T_c$ . Pour ce faire, on peut faire appel à des relations exactes reliant ces températures aux interactions dans l'approximation de champ moyen. Ainsi, dans l'approximation de Bragg-Williams qui consiste à négliger l'ordre à courte distance, on trouve dans la structure FCC, si on se limite à des interactions entre premiers voisins et qu'on analyse les structures  $L_{10}$  et  $L_{12}$  selon la direction  $\langle 100 \rangle$  (variant alterné pour la  $L_{10}$ ) :

$$k_b T_c^{cm} = -(Z - 2Z')V/2 = 2V \text{ pour la } L_{10}, L_{12} \quad (2.50)$$

où l'on note  $Z$  et  $Z'$  le nombre de liaisons d'un atome respectivement avec ses premiers voisins coplanaires et avec ceux appartenant à un plan adjacent.

De même la température de démixion dans le cas d'un système présentant une lacune de miscibilité s'écrit :

$$k_b T_c^{cm} = ZV \text{ pour la séparation de phases} \quad (2.51)$$

Toutefois, comme dit précédemment, ce traitement en champ moyen ne rend compte qu'imparfaitement de la topologie du diagramme de phase, et de l'ordre de grandeur des températures caractéristiques. En particulier il surestime la température de transition ordre-désordre réelle [16], de telle sorte qu'on peut écrire pour la  $L_{10}$  et la  $L_{12}$  :

$$T_c^{exact} = 0.45 T_c^{cm} \quad (2.52)$$

de sorte que :

$$V = 1.1 k_B T_c^{exact} \quad (2.53)$$

**Introduction du magnétisme** Au vu de ce qui vient d'être écrit, il est facile d'introduire le magnétisme en ajustant les paramètres du TBIM sur des données calculées en DFT (ou expérimentales) dans le cas ferromagnétique, en cohérence avec la méthodologie adoptée pour le faire dans le cas du SMA.

# 3. Paramétrisation des potentiels

## Sommaire

3.1	Préambule	48
3.2	Banque de données DFT pour FeNi	48
3.2.1	Éléments purs : Fe et Ni	48
3.2.2	Alliage $Fe_{1-c}Ni_c$	52
3.3	Modèle de Liaisons Fortes auto-cohérent à N moments pour FeNi	54
3.4	Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)	57
3.4.1	Paramétrisation des éléments purs (Fe,Ni)	57
3.4.1.1	Paramétrisation directe des courbes d'énergie DFT	57
3.4.1.2	Paramétrisation sur l'équation d'état universelle fondée sur la DFT	58
3.4.2	Paramétrisation de l'alliage FeNi	60
3.4.2.1	Tentative d'ajustement sur l'énergie de solution	60
3.4.2.2	Ajustement sur l'énergie de formation DFT de la $L1_0$	61
3.4.3	Validation du potentiel mixte	61
3.4.3.1	Tendance à l'ordre de l'alliage $FeNi$	61
3.4.3.2	Phases $Fe_3Ni$ et $FeNi_3$	62
3.4.3.3	Énergies de solution dans les limites diluées	64
3.4.3.4	Effet invar	65
3.5	Paramétrisation et validation du TBIM pour FeNi	69
3.5.1	Paramétrisation	69
3.5.2	Validation : ordre en volume	70

## 3.1. Préambule

L'objet de cette section est de présenter la façon dont ont été paramétrés les différents modèles énergétiques dérivés dans l'approximation des Liaisons Fortes, pour le système FeNi, ainsi que la manière plus ou moins effective dont l'effet du magnétisme a été introduit dans cette paramétrisation. Toutes ces paramétrisations étant fondées sur des résultats issus de calculs *ab initio*, nous commencerons par présenter la banque de donnée qui nous a servi de références. Puis nous déclinons les trois degrés d'approximation présentés dans le chapitre précédent, ce qui nous permettra d'illustrer les différentes façons de paramétrer un modèle.

## 3.2. Banque de données DFT pour FeNi

Les trois modèles énergétiques présentés dans le Chapitre précédent font tous appel, à des degrés différents, à l'ajustement de paramètres sur des quantités pertinentes calculées à partir des premiers principes. Nous avons ainsi constitué une banque de données, à partir des calculs DFT effectués par Mariem Sansa lors de sa thèse [16], données que nous avons corrigées pour prendre en compte la réalité expérimentale, quand ces calculs n'en rendaient pas suffisamment compte.

### 3.2.1. Éléments purs : Fe et Ni

Rappelons tout d'abord que nous allons étudier Fe et Ni tous deux en structure FCC. C'est donc dans cette structure que nous avons besoin de déterminer les quantités de référence dont nous aurons besoin pour nos ajustements, à la fois dans l'état magnétique et dans l'état non magnétique. Les calculs DFT correspondants ont été effectués avec le code VASP dans l'approximation GGA, en utilisant la fonctionnelle PBE. Pour ce qui est du magnétisme, nous avons considéré un ordre ferromagnétique à la fois pour Ni et Fe, même si dans le cas de Fe FCC d'autres types d'ordre magnétiques plus compliqués peuvent être observés. Dans l'état ferromagnétique le moment magnétique  $\mu$  a été optimisé en fonction de la distance. Nous avons ainsi déterminé comment l'énergie totale des éléments purs (FCC) varie en fonction du paramètre de réseau cristallin. Les données brutes correspondantes sont illustrées sur la Figure 3.1(a).

On porte sur la même figure l'énergie de l'atome isolé dans l'état fondamental ferromagnétique (soit  $E_{at}(Fe - FM) = -3.248eV$ ,  $E_{at}(Ni - FM) = -0.935eV$ ) [16]. On constate que, aux grandes distances, dans le cas du fer, l'énergie de l'atome isolé magnétique est plus basse que celle du solide non magnétique, ce qui correspond à des énergies de cohésion qui deviendraient positives dans ce cas. Toutefois, l'énergie de cohésion du solide, quelque soit son état magnétique, étant définie par rapport à l'atome isolé le plus stable, donc magnétique, c'est cette valeur que l'on retranche pour obtenir les énergies de cohésion portée dans la Figure 3.1(b).

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.2. Banque de données DFT pour FeNi

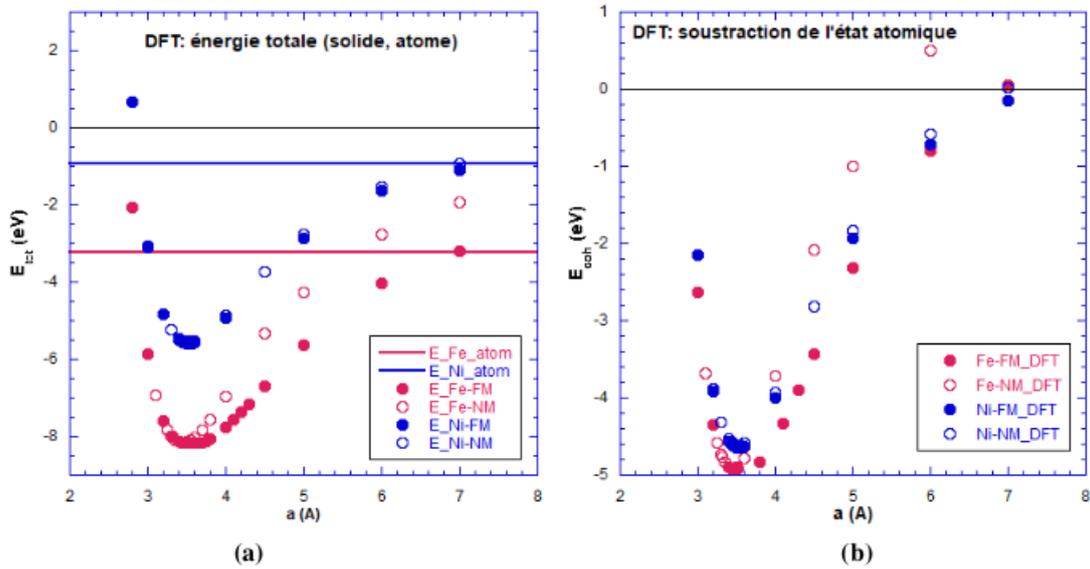


FIGURE 3.1. – (a) Énergies des éléments purs (solide FCC, isolé) issues des calculs DFT de la thèse de Mariem Sansa. (b) Énergie de cohésion après soustraction de l'énergie de l'état atomique.

Si l'on compare les séquence de cohésion (Fe, Ni) de la Figure 3.1(b), dans les situations les plus stables (état magnétique), on constate que  $E_{\text{coh}}^{\text{DFT}}(\text{Fe}) = -4.92\text{eV}$ ,  $E_{\text{coh}}^{\text{DFT}}(\text{Ni}) = -4.65\text{eV}$ , ce qui conduit à un Fer plus cohésif que le Nickel. Or les valeurs expérimentales des énergies de cohésion mesurées dans la structure la plus stable sont  $E_{\text{coh}}^{\text{exp}}(\text{Fe}_{\text{BCC}}) = -4.28\text{eV}$ ,  $E_{\text{coh}}^{\text{exp}}(\text{Ni}) = -4.45\text{eV}$ , ce qui conduit à la séquence inverse, à savoir un Nickel plus cohésif que le Fer. Remarquons que la valeur expérimentale pour le Fer a été mesurée dans la structure stable BCC et qu'il n'y a pas de valeur expérimentale pour le Fer FCC, mais celui-ci étant moins stable, cela signifie que  $E_{\text{coh}}^{\text{exp}}(\text{Fe}_{\text{FCC}}) > -4.28\text{eV}$ , ce qui accroît encore l'inversion de tendance. Cette inversion de tendance par rapport à l'expérience se retrouve dans la séquence d'énergies de surface. Or si l'on en croit les prescriptions du TBIM [49], il est essentiel de préserver les différences d'énergie de surface (ou du moins leur signe) dans l'étude des problèmes de ségrégation de surface, et il doit en être de même pour la ségrégation aux joints. Il faut donc corriger ce désaccord.

Le choix fait ici est de recalculer les énergies de cohésion minimales des deux éléments à leurs valeurs expérimentales, en arguant du fait que cela revient à modifier l'énergie de l'état atomique soustrait (dont on a déjà vu qu'il n'était pas sans ambiguïtés). Le décalage entre calcul et expérience pour le Nickel étant de  $-0.203\text{eV}$  cela revient à baisser le niveau atomique du Nickel à  $E_{\text{at}}^*(\text{Ni}) = -1.138\text{eV}$  (au lieu de  $E_{\text{at}}(\text{Ni}) = -0.935\text{eV}$ ). La situation pour le Fer est plus délicate. Les valeurs expérimentales correspondent à la structure BCC. Le décalage a donc été fait par rapport à la courbe DFT pour Fe BCC magnétique tirée de la thèse de Mariem Sansa [16]. On trouve ainsi un décalage de  $-0.79\text{eV}$  qui conduit à une énergie de l'atome isolé  $E_{\text{at}}^*(\text{Fe}) =$

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.2. Banque de données DFT pour FeNi

$-4.038\text{eV}$  (au lieu de  $E_{at}(Fe) = -3.248\text{eV}$ ). L'énergie de l'atome isolé ne dépendant pas de la structure cristallographique, elle peut être retranchée pour calculer l'énergie de cohésion du Fer FCC magnétique. Par cohérence la même valeur est ensuite utilisée dans le cas non magnétique. On obtient ainsi sur la Figure 3.2 les courbes DFT de l'énergie de cohésion des éléments purs en fonction du paramètre de réseau, corrigées après avoir effectué ce décalage expérimental. Ce sont ces courbes qui serviront à l'ajustement de nos potentiels.

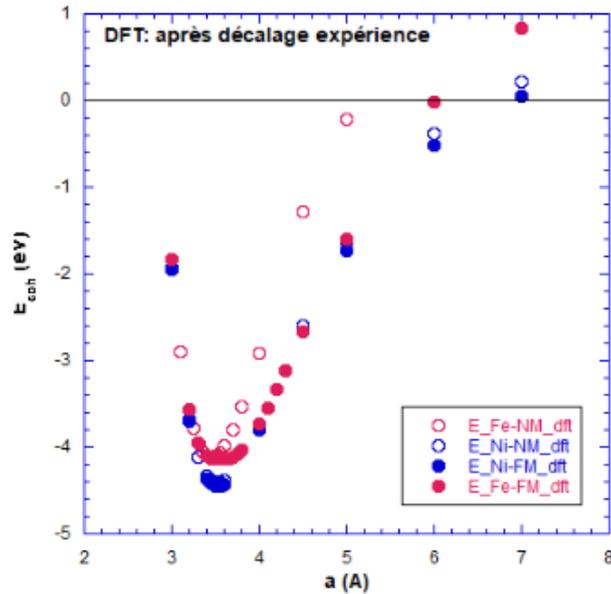


FIGURE 3.2. – Énergies de cohésion tirées des calculs DFT, corrigées après décalage expérimental des niveaux atomiques

Si l'on analyse de façon plus précise l'ensemble des courbes, on constate un comportement apparemment inhabituel dans le cas de Fe ferromagnétique, pour lequel la courbe présente un minimum très plat. En fait, si l'on regarde les choses de plus près (partie gauche de la Figure 3.3), on s'aperçoit que ce comportement est dû à l'existence de deux minima qui apparaissent successivement en fonction de la distance. Si l'on s'intéresse en parallèle à la variation correspondante du moment magnétique, illustrée dans la partie droite de la Figure 3.3, on constate que ces deux minima correspondent à deux valeurs différentes du moment magnétique qui présente une transition abrupte quand la distance augmente, passant d'un état de basse aimantation à un état de haute aimantation, en cohérence avec les résultats de la littérature [50].

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.2. Banque de données DFT pour FeNi

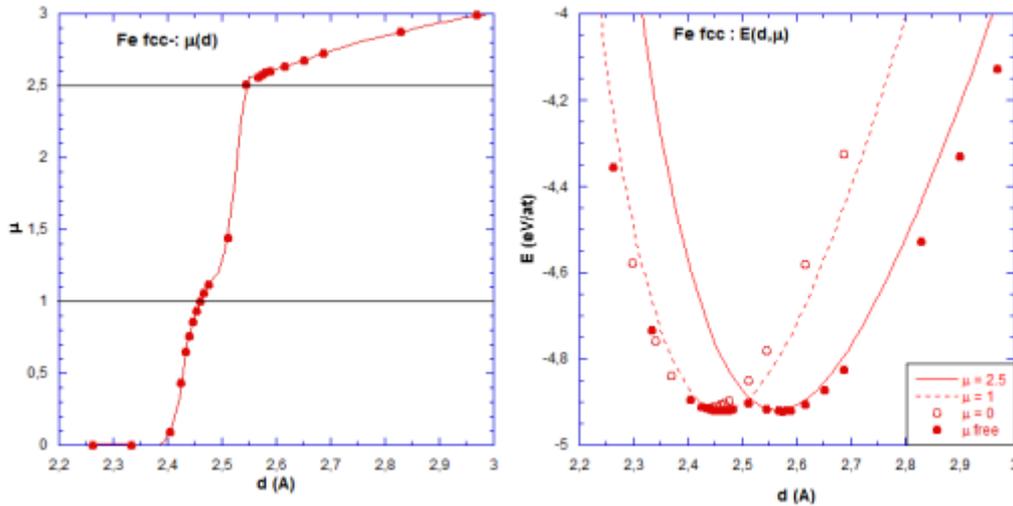


FIGURE 3.3. – À gauche : variation du moment magnétique en fonction de la distance interatomique issue de calculs DFT dans lesquels  $\mu$  n'est pas bloqué pour le Fer FCC ferromagnétique. À droite : zoom de la courbe d'énergie de la Figure 3.2 autour du minimum pour le Fer FCC, dans les états non magnétiques (cercles vides) et ferromagnétiques (cercles pleins). Les courbes en traits pleins et en tirets correspondent à des calculs DFT effectués cette fois en bloquant le moment magnétique à deux valeurs différentes :  $\mu=1 \mu_B$  and  $\mu=2.5 \mu_B$ .

Expérimentalement, la structure de haute température FCC peut être aussi stabilisée à basse température par épitaxie Fe/Cu. Dans ce cas, il a été montré que le fer pouvait présenter différents états magnétiques (haut et bas spin) selon le désaccord de maille, la symétrie, l'épaisseur du dépôt ou la température [51, 52]. Dans l'état dit de *haut spin* la bande de spin majoritaire est complètement remplie induisant un moment magnétique de  $2.5 \mu_B/atom$ , alors que dans celui dit de *bas spin* elle n'est que partiellement remplie, conduisant à une diminution du moment magnétique ( $0.5 - 1 \mu_B/atom$ ) [53, 54]. Ces résultats confirment nos calculs DFT qui ont eux-aussi révélé l'existence de deux moments magnétiques différents associés respectivement à une valeur basse ( $1.0 \mu_B/atom$ ) et une valeur haute ( $2.5 \mu_B/atom$ ) de l'aimantation (cf. Figure 3.3).

Une autre quantité importante dans les ajustements de potentiels est le module de compressibilité  $B$ , qui est obtenu comme la courbure de la courbe d'énergie autour du minimum. On trouve ainsi pour le Nickel  $B=189 \text{ GPa}$  dans le cas ferromagnétique ( $197 \text{ GPa}$  dans le cas non magnétique). La situation est plus compliquée dans le cas du Fer magnétique en raison du double minimum. Dans ce cas, on calcule un module de compressibilité effectif en faisant passer une parabole à fond suffisamment plat entre ces deux minima, comme illustré sur la Figure 3.4, ce qui conduit à la valeur  $B=167 \text{ GPa}$  dans le cas ferromagnétique ( $281 \text{ GPa}$  dans le cas non magnétique). L'effet du

magnétisme dans le Fer FCC se traduit donc par un abaissement sensible du module de compressibilité.

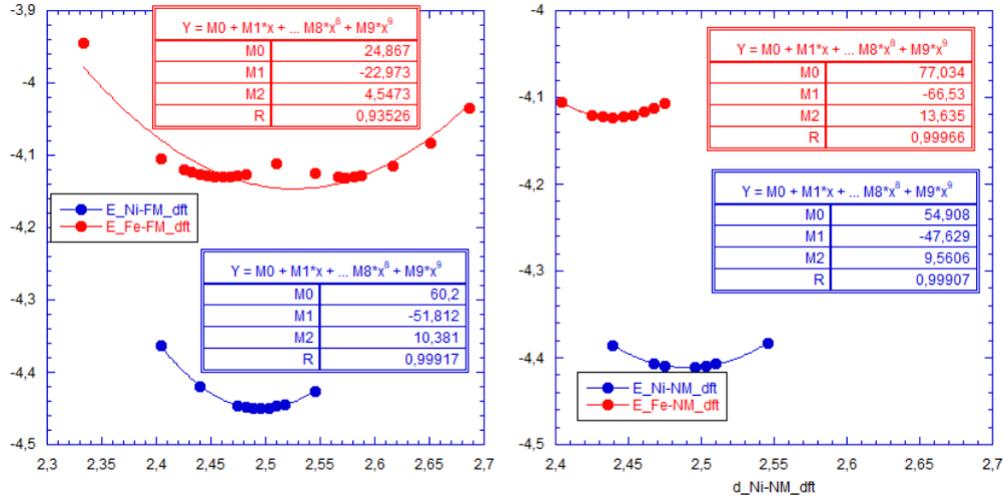


FIGURE 3.4. – Calcul du module de compressibilité de Fe et Ni

### 3.2.2. Alliage $Fe_{1-c}Ni_c$

On va utiliser pour les alliages la même procédure de correction des niveaux atomiques que celle appliquée dans les éléments purs pour retrouver la bonne séquence de cohésion entre Ni et Fe dans les calculs DFT. Il faut donc retrancher à l'énergie brute la référence des atomes isolés après le décalage dit expérimental, soit :

$$E_{at}^*(Fe_{1-c}Ni_c) = (1 - c)E_{at}^*(Fe) + cE_{at}^*(Ni) \quad (3.1)$$

On obtient de la sorte les courbes de variation d'énergie de cohésion en fonction de la distance de la Figure 3.5 qui peuvent être comparées à celles précédemment obtenues pour les deux états en présence ou non de magnétisme. Ces figures révèlent deux effets importants de la concentration  $c$  en Ni sur la variation de ces courbes. Tout d'abord, on observe que cet effet est significativement plus important pour  $c > 0.5$  dans le cas non magnétique alors que c'est l'inverse ( $c < 0.5$ ) dans le cas ferromagnétique. Ensuite, dans ce dernier cas on observe corrélativement que l'introduction d'un peu de Nickel suffit à faire disparaître le double minimum, et donc à bloquer la valeur du moment magnétique. Ainsi, on peut considérer que **le Nickel, en plus de jouer le rôle de stabiliser la phase  $\gamma$ , joue aussi celui de fixer la valeur du moment magnétique du Fer.**

Dans la mesure où nous utiliserons dans la paramétrisation à venir essentiellement la phase  $L1_0$  à  $c = 0.5$ , nous allons donner quelques détails supplémentaires sur cette dernière. Tout d'abord son module de compressibilité est calculé en ajustant la courbes de l'énergie DFT par une parabole autour du minimum comme illustré sur la Figure 3.6, conduisant à  $B=193 \text{ GPa}$  dans le cas ferromagnétique ( $265 \text{ GPa}$  dans

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.2. Banque de données DFT pour FeNi

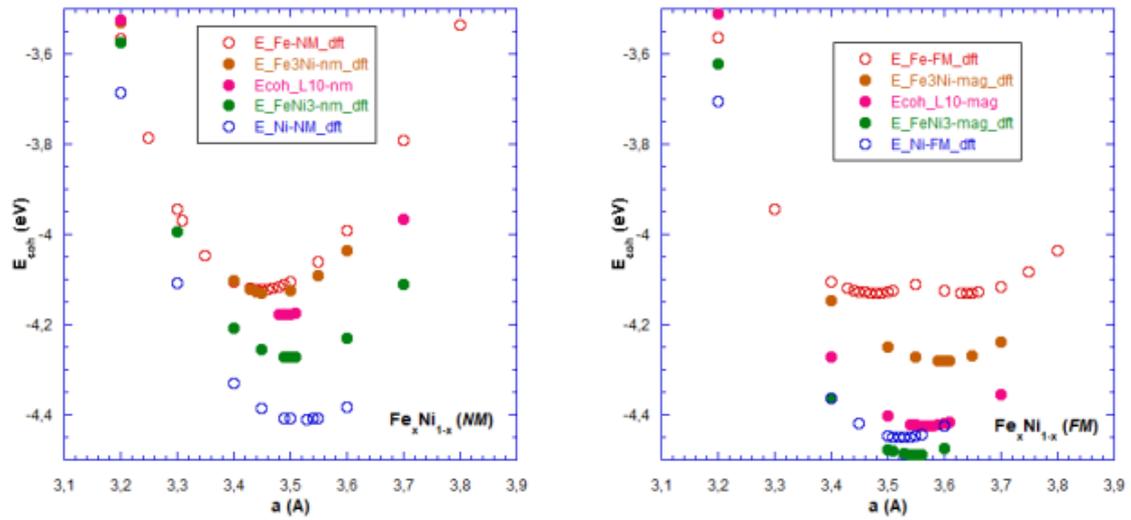


FIGURE 3.5. – Variation de l'énergie de cohésion de l'alliage  $Fe_{1-c}Ni_c$  en fonction de la distance, en fonction de la concentration en Ni  $c$ , dans l'état non magnétique (à gauche) et ferromagnétique (à droite).

le cas non magnétique). Ainsi, même si le double minimum a disparu, la valeur du module de compressibilité demeure significativement basse.

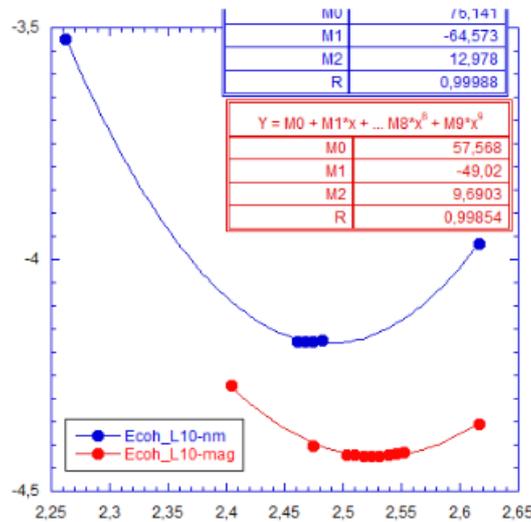


FIGURE 3.6. – Calcul du module de compressibilité de FeNi  $L1_0$

Afin de mettre en évidence l'effet du magnétisme sur la caractéristique essentielle de l'alliage, à savoir sa tendance à l'ordre chimique ou à la séparation de phases, nous avons porté sur la Figure 3.7 les énergies de la phase démixée (somme des énergies des éléments purs), pour la comparer à celles de la  $L1_0$ . On peut y voir que les courbes démixées sont entre celles de la  $L1_0$  magnétique et non magnétique. On retrouve ainsi que la  $L1_0$  est plus stable que la démixtion dans le cas ferromagnétique, mais que c'est

l'inverse dans le cas non magnétique. C'est donc bien l'ordre magnétique qui stabilise l'ordre chimique.

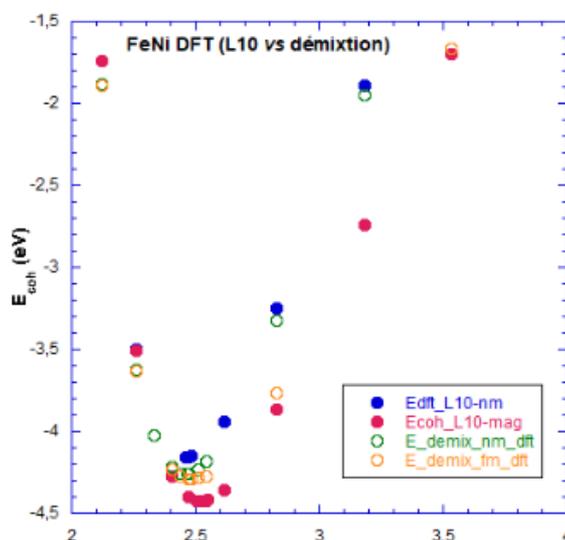


FIGURE 3.7. – comparaison des énergies de cohésion des phases  $L1_0$  et démixée de l'alliage FeNi.

Enfin, une autre quantité qui sera essentielle dans les ajustements à venir est l'énergie de mélange  $E_{mix}$ , obtenue comme la différence entre l'énergie de cohésion de la  $L1_0$  et celles des éléments purs. On trouve ainsi :  $E_{mix}(L1_0) = 0.113eV$  dans l'état non magnétique et  $E_{mix}(L1_0) = -0.135eV$  dans l'état ferromagnétique, le changement de signe étant la signature du changement de tendance chimique entre ordre et séparation de phases.

### 3.3. Modèle de Liaisons Fortes auto-cohérent à $N$ moments pour FeNi

Bien que ce modèle ne soit pas utilisé numériquement dans la suite de ce travail, nous en donnons ici les éléments essentiels car ils montrent la capacité de l'approximation des Liaisons Fortes dans sa version complète à rendre compte des effets du magnétisme sur les caractéristiques de l'alliage FeNi, et en particulier sur l'existence d'une dégénérescence de l'état d'aimantation dans le cas ferromagnétique pour le fer de structure FCC, qui sera essentielle dans les paramétrisations à venir.

Dans ce cas, nous ne considérerons que la contribution de bande à l'énergie, dont les paramètres sont les intégrales de saut, qui peuvent être ajustés pour reproduire au mieux la structure de bande du système. Celles utilisées ici sont tirées de la compilation de Papaconstantopoulos [55]. S'y ajoute un paramètre supplémentaire qui est l'intégrale de Coulomb effective  $U$  nécessaire au traitement autocohérent précédem-

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.3. Modèle de Liaisons Fortes auto-cohérent à $N$ moments pour FeNi

ment décrite, et qui est ajustée pour reproduire au mieux le moment magnétique issu des calculs DFT.

Afin d'illustrer la potentialité du formalisme à rendre compte du double minimum révélé par les calculs DFT, donc la compétition entre deux états ferromagnétiques de moment magnétique différents, nous présentons les variations de  $\mu$  et  $\Delta E_b$  en fonction des décalages  $\Delta\epsilon$  définis au chapitre précédent, pour les deux structures cristallographiques BCC et FCC du Fer, dans la Figure 3.8.

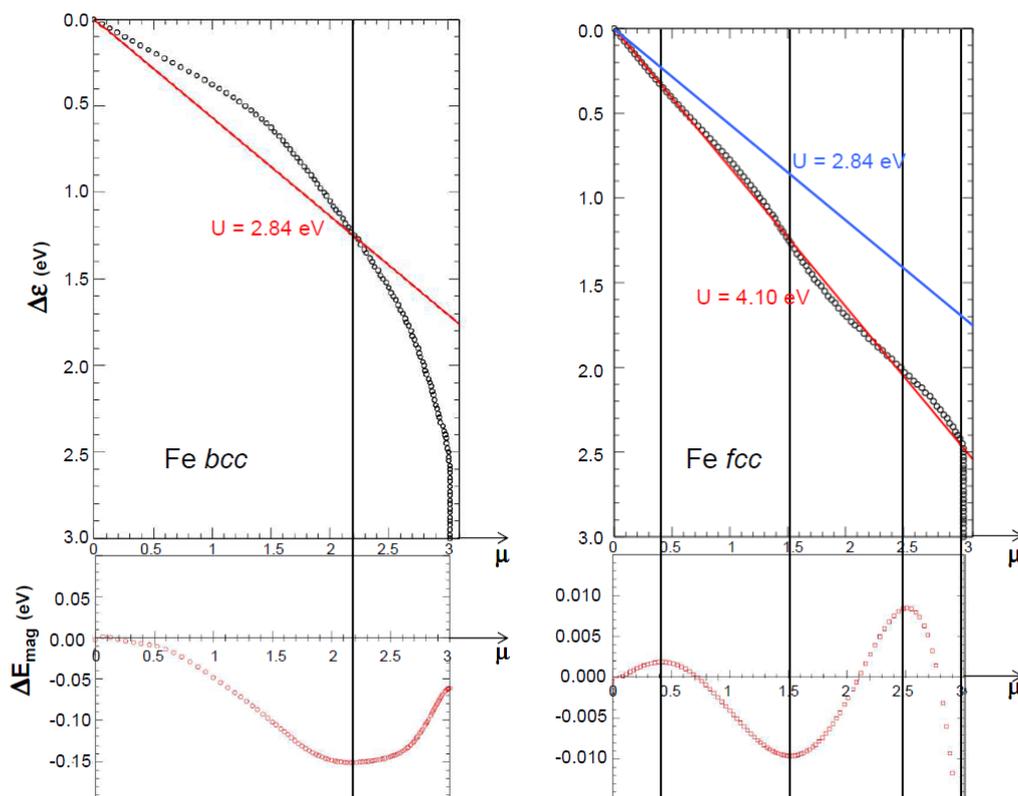


FIGURE 3.8. – Variation du décalage de niveau  $\Delta\epsilon$  shift (en haut) et du gain d'énergie magnétique  $\Delta E_b$  (en bas) en fonction de  $\mu$  pour Fe BCC (à gauche) et FCC (à droite), pour deux valeurs de l'intégrale de Coulomb :  $U = 2.84$  eV,  $4.10$  eV.

Cette figure appelle plusieurs commentaires. Le premier est que l'on retrouve bien la cohérence entre la détermination autocohérente du moment magnétique (volet du haut de la figure) et celle du minimum d'énergie (volet du bas), puisqu'on peut voir que les points d'intersection donnant les valeurs d'équilibre de  $\mu$  solution de l'équation d'autocohérence sont aussi celles qui optimisent le gain d'énergie magnétique. Par ailleurs, dans la structure BCC, qui est la structure d'équilibre du Fer à basse température, on retrouve la valeur du moment magnétique de  $2.2\mu_B/\text{atome}$  donnée à la fois par l'expérience et les calculs DFT précédents pour  $\Delta\epsilon = 1.25$  eV, ce qui requiert

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.3. Modèle de Liaisons Fortes auto-cohérent à $N$ moments pour FeNi

une valeur de  $U = 2.84 \text{ eV}$  pour obtenir le bon point d'intersection ( $\Delta E_b$  étant bien trouvé minimal pour cette valeur du moment magnétique). Dans la structure de haute température FCC, qui comme déjà dit peut être aussi stabilisée expérimentalement à basse température, nous avons vu que le Fer pouvait présenter différents états magnétiques (haut et bas spin). Dans cette structure, comme on peut le voir dans la Figure 3.8, la valeur pertinente de  $U$  (déterminée dans la structure BCC :  $2.84 \text{ eV}$ ) ne conduit à aucune intersection, ce qui implique que Fe ne devrait pas être ferromagnétique. Cependant, on trouve que si l'on augmente  $U$  jusqu'à  $4.1 \text{ eV}$ , on obtient une droite qui intersecte la courbe  $\mu = f(\Delta\epsilon)$  en plusieurs points qui correspondent aux valeurs suivantes du moment magnétiques :  $0.4, 1.5, 2.5$  et  $3 \mu_B/\text{atome}$ . Si l'on examine la courbe d'énergie correspondante, on peut voir que ces points d'intersection correspondent à des extrema de  $\Delta E_b$ , dont deux minima à  $1.5$  and  $3 \mu_B/\text{atome}$ . Ainsi, cette approche TB complète permet de conclure que Fe n'est pas magnétique à l'équilibre dans la structure FCC, mais qu'il peut devenir ferromagnétique sous l'effet d'une variation de conditions extérieures, en présentant une transition entre états de bas et haut spin, similaire à celle observée dans les calculs DFT.

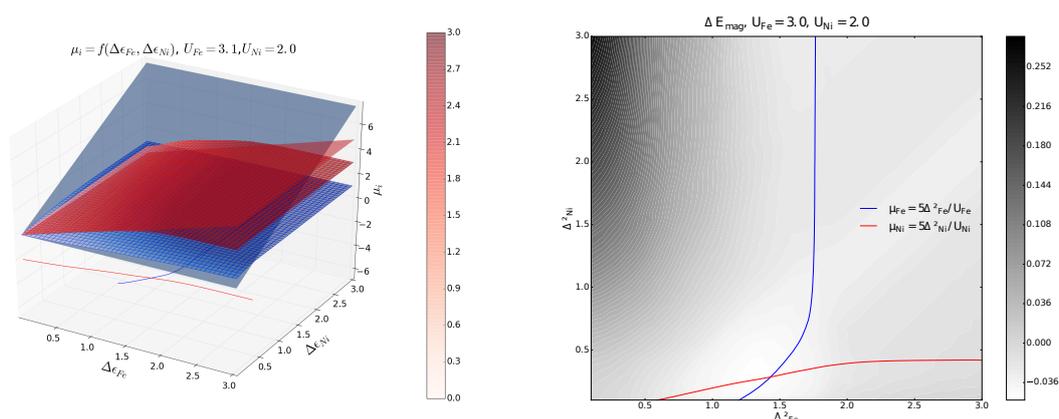


FIGURE 3.9. – Intersections des surfaces  $S_{Fe}$  et  $S_{Ni}$  avec les plans  $\Pi_{Fe}$  et  $\Pi_{Ni}$  à 3D (gauche) et superposées à 2D (droite) avec la carte de gain d'énergie magnétique  $\Delta E_{mag}$  [16].

Le cas de l'alliage est plus complexe puisque, comme déjà dit, les intersections se passent cette fois dans un espace à trois dimensions. La Figure 3.9 illustre la façon d'effectuer cette intersection et de la projeter pour trouver le moment magnétique d'équilibre. Si l'on superpose ensuite cette double ligne d'intersection à la carte d'énergie magnétique, on peut voir que les lignes suivent les vallées de moindre énergie et qu'elles se croisent dans le puits minimum.

### 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

Rappelons que l'énergie sur un site  $n$ , occupé par un atome de type  $i$  ( $i = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) s'écrit en SMA :

$$E_{n,i} = -\sqrt{\sum_{m,r_{nm}<r^{cut}} \xi_{ij}^2 \exp^{-2q_{ij}(\frac{r_{nm}}{r_{0,ij}}-1)}} + \sum_{m,r_{nm}<r^{cut}} A_{ij} \exp^{-p_{ij}(\frac{r_{nm}}{r_{0,ij}}-1)} \quad (3.2)$$

où  $j$  désigne l'espèce chimique des atomes situés sur les sites  $m$  voisins de  $n$ ,  $r_{nm}$  est la distance entre le site  $n$  et le site  $m$ , et  $r_{0,ij}$  est la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins pour les espèces  $i$  et  $j$  (leur valeur moyenne pour la paire mixte  $ij$ ).

Comme expliqué au chapitre précédent, le coeur de ce travail est de prendre en compte l'effet de la transition magnétique révélée à la fois par nos calculs DFT et nos calculs TB à  $N$  moments, dont nous avons longuement parlé auparavant. Comme déjà dit, nous avons choisi un traitement implicite de cette transition en faisant l'hypothèse que son effet essentiel sur la dépendance en distance de l'énergie du système est son aspect très plat autour des deux minima (ou de façon équivalente sur la valeur inhabituellement basse du module de compressibilité correspondant) et d'ajuster ainsi un potentiel SMA unique qui permet d'en préserver la simplicité. Toutefois, plusieurs manières d'ajuster les paramètres de ce potentiel s'ouvrent alors à nous.

#### 3.4.1. Paramétrisation des éléments purs (Fe,Ni)

##### 3.4.1.1. Paramétrisation directe des courbes d'énergie DFT

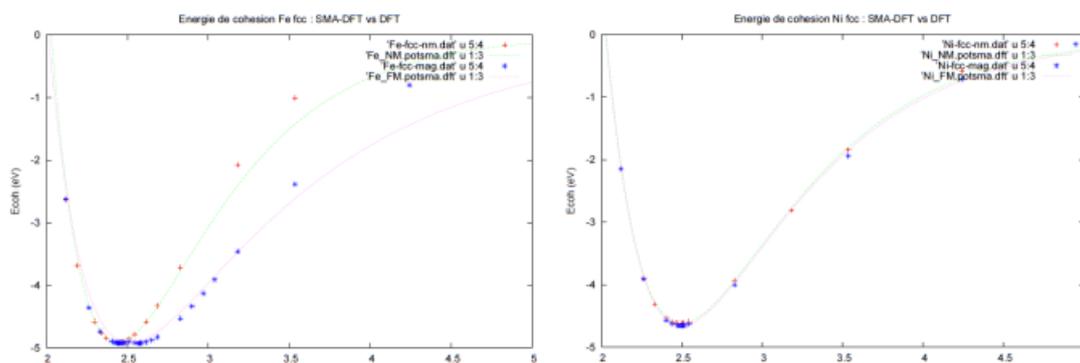


FIGURE 3.10. – Ajustement SMA sur les données DFT

Le premier choix est d'ajuster les quatre paramètres sur les courbes d'évolution de l'énergie de cohésion avec la distance calculées en DFT, précédemment tracées dans

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

	Fe-Fe (FCC)		Ni-Ni (FCC)	
	NM	FM	NM	FM
$p$	8.935	8.710	7.465	7.460
$q$	4.467	2.855	3.732	3.728
$C_{44}$	0.00 (1.16)	0.69 (1.16)	0.00	0.00 (1.32)
$C'$	0.4	0.21	0.25	0.24 (0.55)

TABLEAU 3.1. – Ajustement du potentiel SMA sur la courbe de variation de l'énergie de cohésion avec la distance, issue des calculs DFT.

la Figure 3.2. Les valeurs correspondantes des paramètres  $p$ ,  $q$  ainsi que les valeurs de constantes élastiques sont données dans le Tableau 3.1, et les courbes d'énergie SMA ainsi obtenues sont comparées aux courbes DFT sur la Figure 3.10 .

On peut voir sur cette figure que ce jeu de paramètres conduit à un excellent accord entre SMA et DFT. Pourtant, un problème subsiste. En effet, on voit dans le Tableau 3.1 que l'obtention d'un bon ajustement a nécessité dans le cas du Nickel comme dans celui du Fer non magnétique d'accepter des valeurs de  $p = 2q$  alors qu'il faut que  $p > 2q$  pour assurer la stabilité mécanique du système. Comme on peut le voir dans ce même Tableau, cela se traduit par des valeurs quasi nulles des constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C'$ . Ainsi, un bon accord avec la courbe d'énergie de cohésion peut cacher des instabilités rédhibitoires. Il faut donc trouver une autre procédure d'ajustement.

#### 3.4.1.2. Paramétrisation sur l'équation d'état universelle fondée sur la DFT

Il faut réintroduire plus de physique dans l'ajustement en contraignant le potentiel à satisfaire l'équation d'état universelle de Rose [56, 57] qui doit assurer des constantes élastiques physiques. Les valeurs issues des calculs DFT de  $E_{coh}$ ,  $r_0$ ,  $B$  (module de compressibilité) sont utilisées pendant cette procédure, permettant en particulier de prendre en compte l'effet du magnétisme. Le meilleur ajustement conduit aux valeurs portées dans le Tableau 3.2. On voit que l'on aboutit ainsi à des valeurs plus physiques de  $p$  et  $q$  ( $p$  de l'ordre de  $3q$ ), ainsi qu'à des valeurs plus réalistes des constantes élastiques. La comparaison des courbes  $E_{coh}(r)$  obtenues avec ce potentiel avec celles issues de la DFT est illustré sur la Figure 3.11. L'accord est quasiment aussi bon que celui donné par l'ajustement de toute la courbe DFT (Figure 3.10), ce qui présente donc un compromis satisfaisant entre ajustement DFT et contraintes physiques sur les paramètres. C'est cette paramétrisation qu'on utilisera dans la suite.

Toutefois, avant d'aller plus loin, il est utile de rappeler que les paramètres de ce potentiel SMA ont été ajustés pour décrire au mieux les propriétés de cohésion de Ni et Fe dans la structure cristalline FCC. En effet, si le SMA est tout à fait justifié pour décrire l'énergie de structures cristallines compactes telles que FCC ou HCP, il l'est

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

	Fe-Fe (FCC)		Ni-Ni (FCC)	
	NM	FM	NM	FM
$p$	10.76	8.64	8.96	8.76
$q$	3.58	2.88	3	2.92
$A$	0.172374364	0.1729033	0.18597065	0.18634379
$\beta$	1.768163	1.75952316	1.88655338	1.8969371356
$a(A)$	3.45	3.56	3.53	3.53
$E_{coh}(eV)$	- 4.12	- 4.13	- 4.41	- 4.45 (- 4.45)
$E_{surf}(eV)$	0.43	0.43 (0.75)	0.45	0.46 (0.92)
$B$	2.78 (2.81)	1.66 (1.67)	1.95 (1.97)	1.88 (1.89)
$C_{44}$	1.11 (1.16)	0.67 (1.16)	0.79	0.76 (1.32)
$C'$	0.4	0.21	0.25	0.24 (0.55)

TABLEAU 3.2. – Paramètres SMA dérivés de l'équation d'état universelle de Rose; Valeurs calculées des énergies de cohésion, paramètre de maille, module de compressibilité, constantes élastique, comparés à leurs valeurs expérimentales entre parenthèses ( $10^{12} \text{ ergs/cm}^3$ ).

beaucoup moins pour les structures plus ouvertes telles que le BCC pour lequel il faudrait aller au-delà du second moment, même si certains auteurs ont tout de même utilisé le SMA en jouant sur le rayon de coupure ... au prix du fondement physique du modèle. Ceci signifie que le potentiel SMA défini précédemment ne doit pas être utilisé pour la structure BCC du fer.

C'est illustré sur la Figure 3.11 où nous avons tout de même ajouté les courbes correspondant au BCC dans les deux états magnétiques. On y voit que, même si le comportement global de variation de l'énergie en fonction de la distance ne reproduit pas si mal les stabilités respectives des états magnétique et non magnétique et en particulier la variation de la distance d'équilibre entre les états NM et FM, il sous-estime fortement le gain d'énergie induit par le magnétisme autour de ces positions d'équilibre. Il faudra donc faire attention à n'utiliser et généraliser ce potentiel que pour étudier l'effet du magnétisme dans les aciers austénitiques FeNi FCC.

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

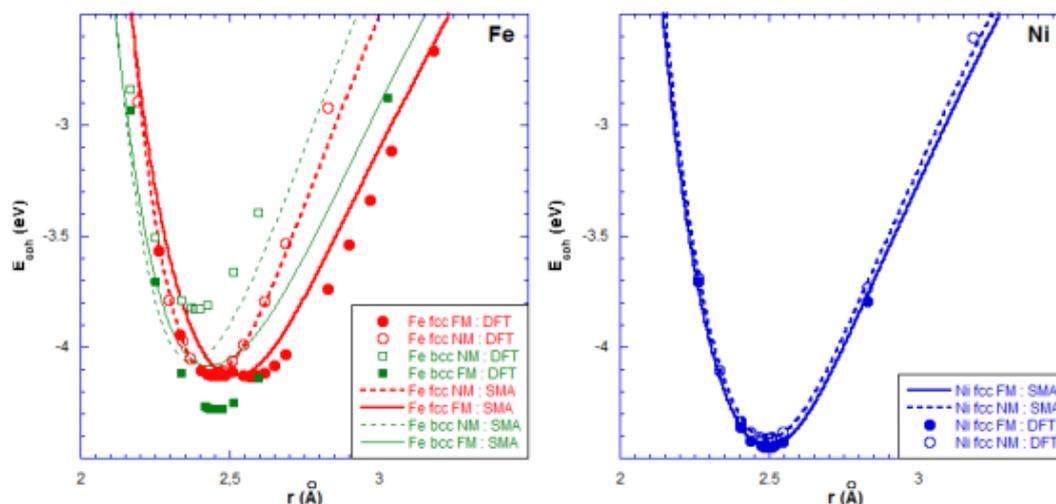


FIGURE 3.11. – Variation de l'énergie de cohésion avec la distance interatomique issue des calculs DFT pour Fe (à gauche) et Ni (à droite) dans les cas non magnétique (cercles et carrés vides) et ferromagnétique (cercles et carrés pleins). Les calculs ont été effectués dans les structures FCC (symboles rouges) et BCC (symboles verts) pour Fe et FCC seulement pour Ni (symboles bleus). Les courbes tracées avec notre potentiel SMA sont données en lignes tiretées pour l'état non magnétique et en traits pleins pour l'état ferromagnétique.

### 3.4.2. Paramétrisation de l'alliage FeNi

#### 3.4.2.1. Tentative d'ajustement sur l'énergie de solution

Habituellement, pour caractériser les interactions hétérogènes, on prend les paramètres mixtes  $p$  et  $q$  comme les moyennes arithmétiques des paramètres des éléments purs, et on tire  $A$  et  $\beta$  des équations de l'énergie de solution dans les deux limites diluées, après relaxation du système dilué. Les valeurs de référence de ces énergies sont tirées des calculs DFT [16], et plus spécifiquement de la dérivée des énergies de mélange par rapport à la concentration quand celle-ci tend vers 0 ou 1, soit :

- Fe(Ni) :  $E_{sol} = 0.351 eV$  (NM),  $E_{sol} = -0.267 eV$  (FM).
- Ni(Fe) :  $E_{sol} = 0.361 eV$  (NM),  $E_{sol} = -0.780 eV$  (FM).

La procédure fonctionne bien dans le cas non magnétique (tendance à la démixtion) et donne des valeurs tout à fait raisonnables de  $A$  et  $\beta$ . Par contre, elle ne fonctionne pas dans le cas ferromagnétique (pas de solution à l'équation implicite en  $A$  et  $\beta$ ). On peut invoquer deux raisons possibles à cet échec de l'ajustement : la forte asymétrie entre les deux limites diluées et la simplification d'une moyenne arithmétique pour  $p$

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

	Fe-Ni (FCC)	
	NM	FM
$p$	10.724	9.0456
$q$	3.7772	3.0152
$A$	0.1856987235	0.195752131939
$\beta$	1.798944569	1.94365788460
$a(A)$	3.49	3.57
$E_{coh}(L1_0)(eV)$	- 4.154	- 4.435
$B$	2.648 (2.398)	1.933 (1.829)

TABLEAU 3.3. – Ajustement du potentiel SMA (DFT + équation universelle) pour les interactions mixtes Fe-Ni.

et  $q$ .

### 3.4.2.2. Ajustement sur l'énergie de formation DFT de la $L1_0$

L'alternative est d'ajuster ces paramètres mixtes sur la variation avec la distance de l'énergie de phases ordonnées bien choisies, par la même procédure que pour les éléments purs, à savoir, l'ajustement de l'équation d'état universelle nourrie par des quantités énergétiques issues de calculs DFT. Le choix fait ici est celui de la structure équiatomique  $L1_0$ , dont l'énergie et le module de compressibilité ont été déterminés précédemment (Figure 3.6). L'ajustement du potentiel mixte conduit aux valeurs de le Tableau 3.3.

On retrouve bien que les  $p$  et  $q$  ne correspondent pas aux moyennes géométriques des éléments purs (ce qui explique la difficulté rencontrée pour paramétrer sur les énergies de solution en faisant cette hypothèse). On n'a pas une loi de Végard et les paramètres FeNi ressemblent plutôt à ceux de FeFe. On peut comparer les courbes d'énergie calculées avec ce potentiel SMA pour la structure  $L1_0$  aux courbes de références DFT sur la Figure 3.12. On y voit que l'accord est globalement aussi bon que pour les éléments purs.

### 3.4.3. Validation du potentiel mixte

#### 3.4.3.1. Tendance à l'ordre de l'alliage $FeNi$

La première caractéristique qu'il est essentiel de reproduire est la tendance chimique (ordre *versus* séparation de phases) du système FeNi, et en particulier son inversion avec la prise en compte du magnétisme. Dans ce but, on ajoute, dans la Figure 3.12, aux courbes de la phase  $L1_0$  celles de la phase démixée, calculées d'une

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

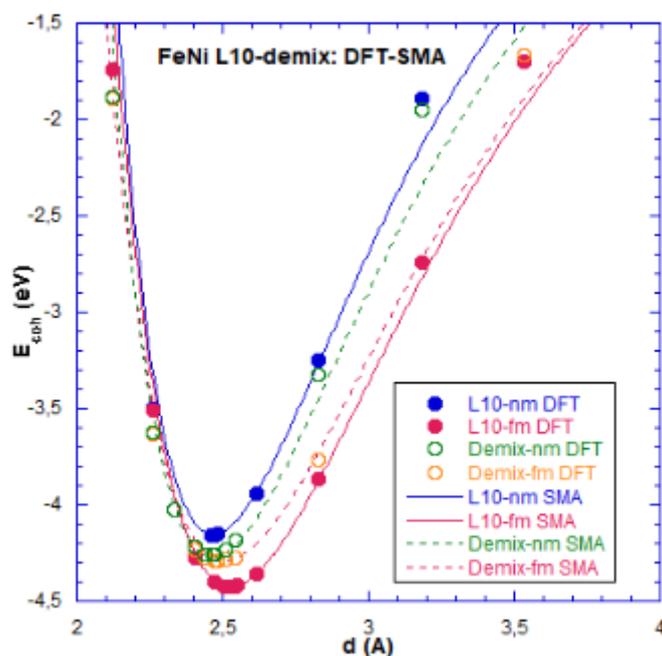


FIGURE 3.12. – énergie de cohésion de FeNi  $L1_0$  : potentiel SMA ajusté sur l'équation universelle et la DFT. Comparaison à l'énergie de l'état démixé.

part avec notre potentiel SMA et d'autre part en DFT. On peut voir qu'on retrouve bien les tendances issues de la DFT, à savoir que l'alliage présente une tendance à la séparation de phases en l'absence de magnétisme, et à l'ordre une fois qu'on introduit le magnétisme. C'est donc une première validation importante de notre potentiel SMA.

### 3.4.3.2. Phases $Fe_3Ni$ et $FeNi_3$

Une fois confirmées les potentialités du potentiel à rendre compte de la tendance thermodynamique du système FeNi, il est légitime de se demander si ce potentiel ajusté sur la seule phase FeNi  $L1_0$  permet de reproduire les courbes de variation des énergies de cohésion issues des calculs DFT pour d'autres concentrations, et plus particulièrement pour les phases  $L1_2$   $Fe_3Ni$  et  $FeNi_3$ . Comme on peut le voir sur la Figure 3.13, l'accord entre SMA et DFT est tout à fait satisfaisant, quelque soit l'état magnétique considéré.

Les énergies de cohésion correspondantes sont :

- $E_{coh}^{NM}(Fe_3Ni) = -4.115eV$  ,  $E_{coh}^{FM}(Fe_3Ni) = -4.279eV$ .
- $E_{coh}^{NM}(FeNi_3) = -4.242eV$  ,  $E_{coh}^{FM}(FeNi_3) = -4.488eV$ .

Les énergies de mélange sont obtenues, comme pour la  $L1_0$ , en faisant la différence entre les énergies de cohésion et celles des éléments purs, pondérées par leur concen-

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

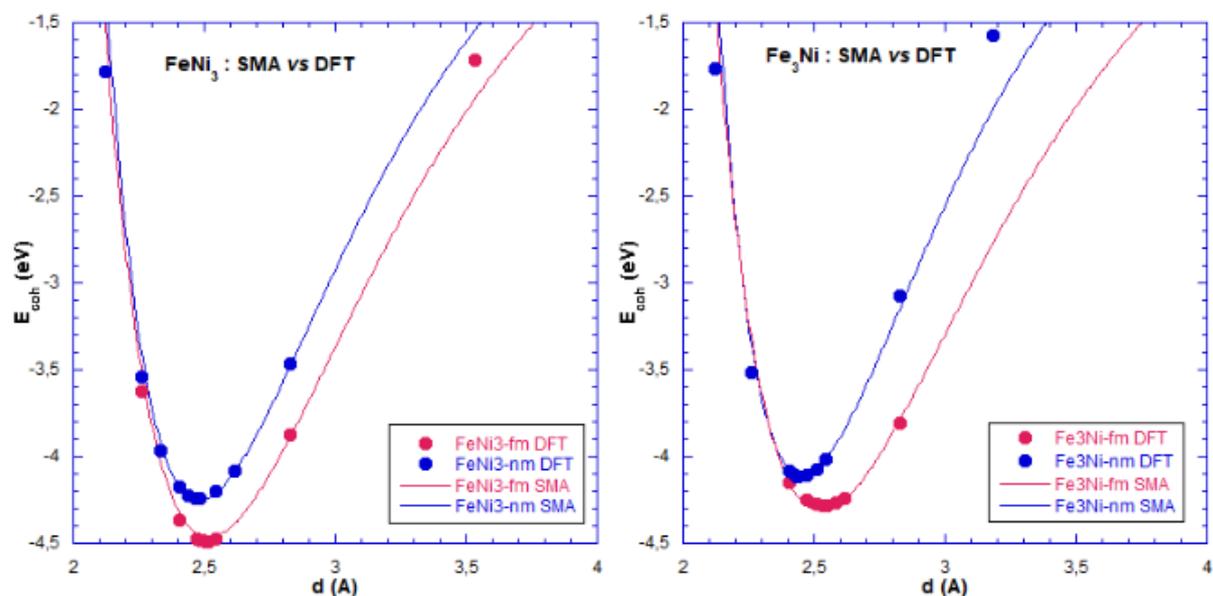


FIGURE 3.13. – énergie de cohésion de FeNi  $L1_2$  : potentiel SMA ajusté sur l'équation universelle et la DFT.

tration, soit :

- $E_{mix}^{NM}(Fe_3Ni) = 0.080eV$  ,  $E_{mix}^{FM}(Fe_3Ni) = -0.069eV$ .
- $E_{mix}^{NM}(FeNi_3) = 0.097eV$  ,  $E_{mix}^{FM}(FeNi_3) = -0.18eV$ .

On obtient ainsi un accord quasi-parfait avec les résultats DFT.

On peut ensuite se poser la question de savoir si cet accord demeure si on regarde les énergies en fonction de la concentration dans l'alliage FeNi sur la totalité de la plage de concentration en Nickel? Pour répondre à cette question on trace sur la Figure 3.14 les énergies de cohésion en fonction du paramètre réseau des différentes phases ordonnées présentes dans le diagramme de phase de l'alliage FeNi. On peut vérifier que la dépendance en concentration des énergies reproduit bien celle issue de la DFT, validant une fois de plus notre modèle SMA fondé sur l'équation universelle.

En particulier on peut observer que les différences d'énergie en fonction de la concentration entre Fer pur et Nickel pur augmentent en fonction de la concentration en Nickel dans le cas non magnétique et au contraire diminuent dans le cas ferromagnétique. L'effet d'alliage introduit des effets non linéaires, jusqu'à passer en dessus de la courbe du Fer du côté riche en Fe ( $Fe_3Ni$ ) dans le cas non magnétique, et au contraire en dessous de la courbe du Nickel pur du côté riche en Ni ( $FeNi_3$ ) dans le cas ferromagnétique. Il ne s'agit pas d'un effet du potentiel SMA puisque cet effet existait déjà sur les points DFT. Notons que cette situation s'inverse entre domaine riche en Ni ou en Fe selon que l'on regarde les courbes DFT avant ou après le décalage

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

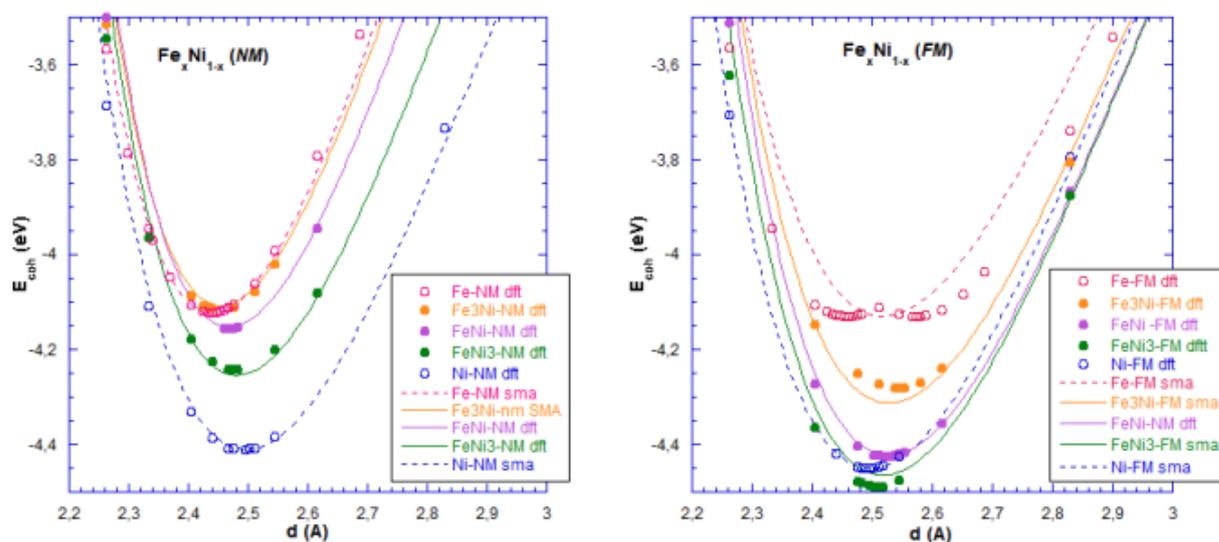


FIGURE 3.14. – Variation de l'énergie de cohésion de  $Fe_{1-c}Ni_c$  en fonction de  $c$ .

	NM	FM
$E_{sol}[Fe(Ni)]$	0.340 (0.351)	-0.438 (-0.267)
$E_{sol}[Ni(Fe)]$	0.318 (0.361)	-0.396 (-0.780)

TABLEAU 3.4. – énergies de solution calculées avec le potentiel SMA (entre parenthèses les valeurs DFT de la thèse de Mariem Sansa [16]).

expérimental (voir Annexe B).

#### 3.4.3.3. Énergies de solution dans les limites diluées

On peut se demander si notre potentiel mixte paramétré sur la  $L1_0$  selon la procédure décrite précédemment, parvient à reproduire les énergies de solution. Rappelons qu'on n'y est pas parvenu précédemment en appliquant la loi de Vegard, où les  $p$  et  $q$  d'alliage sont les moyennes des  $p$  et  $q$  des éléments purs. Dans le Tableau 3.4, on regroupe les différentes énergies de solution calculées avec notre potentiel mixte.

Le calcul des énergies de solution avec nos paramètres donne de bons résultats dans le cas non magnétique. Dans le cas magnétique, on trouve le bon signe (la bonne stabilité relative) et le bon ordre de grandeur pour Ni(Fe) mais moins pour Fe(Ni), de sorte qu'on ne reproduit pas bien l'asymétrie de l'énergie de mélange en fonction de la concentration.

Une explication de cet écart avec la DFT des configurations magnétiques pourrait venir de nos hypothèses sur le Fer magnétique. Rappelons que lors du paramétrage de Fe(FM), on a forcé un méplat qui est en réalité un double puits de potentiel (Figure 3.11). Autrement dit, est-ce que le fait de ne pas forcer le méplat permettrait

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

de rendre compte de l'asymétrie des énergies de solution? Pour répondre à cette question, nous avons paramétré un autre potentiel (dit SMA2) qui ajuste le second puits de potentiel, et calculé les énergies de solution avec ce potentiel, qui conduit à  $E_{sol}[Fe(Ni)] = -0.335eV$ ,  $E_{sol}[Ni(Fe)] = -0.322eV$ , sans plus d'asymétrie qu'avec notre potentiel à fond plat. Par ailleurs, si l'on observe les courbes Fe(FM) et FeNi(L1<sub>0</sub>) obtenues avec ce nouveau paramétrage SMA2 et portées sur la Figure 3.15, on voit que l'ajustement du Fer pur n'est pas satisfaisant.

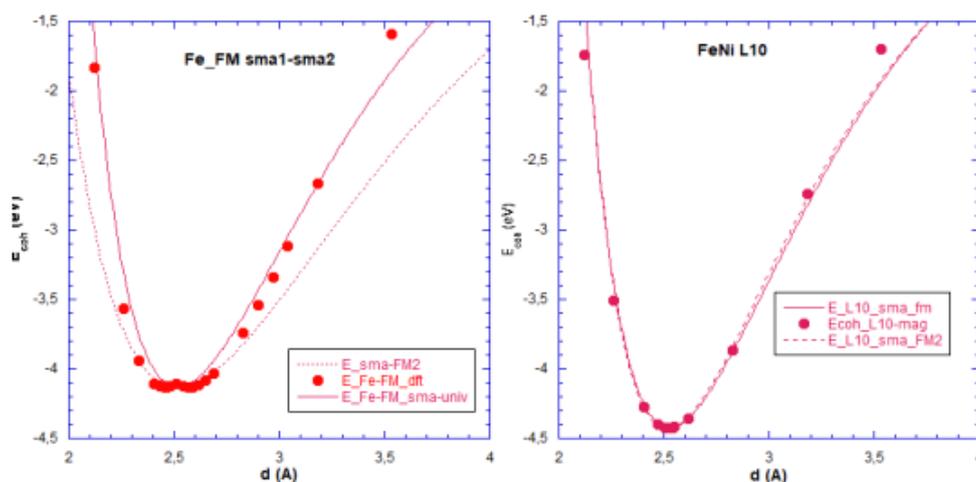


FIGURE 3.15. – Comparaison, entre sma1, sma2 et DFT, de la variation des énergies de cohésion Fe et FeNi(L1<sub>0</sub>) dans le cas magnétique.

On va donc garder notre premier potentiel, qui force le méplat, dans la mesure il donne un meilleur accord avec les courbes d'énergies DFT Fe(FM), de bons résultats pour les énergies de mélange des configurations non magnétiques et les bons signes pour les énergies de mélange des configurations magnétiques.

#### 3.4.3.4. Effet invar

La métrologie définit des étalons comme la matérialisation de grandeurs physiques, qui se doivent d'être précis, reproductibles, exacts et universels. C'est en travaillant à cette tâche que le Suisse Charles Edouard Guillaume a mis au point l'Invar en 1907. C'est un alliage de composition fixée par son inventeur à 36% de Nickel pour 64% de Fer, dont la composition peut toutefois varier selon l'utilisation qu'on en fait, de sorte que, en fonction des industriels et des propriétés mécaniques recherchées, il est possible de trouver des traces d'autres éléments comme le Magnésium, le Carbone, le Chrome, le Cuivre, le Silicium ou le Cobalt. La problématique principale dans le développement d'un étalon est que la grandeur matérialisée soit exacte en tout temps, quelles que soient les conditions. On sait cependant que sous l'effet de la température les volumes se dilatent, résultat de l'agitation désordonnée croissante

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

Matériaux	Coefficient $\alpha$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )
Invar	2
Fer	11.8
Nickel	13.4
Aluminium	23
Diamant	1

TABLEAU 3.5. – Coefficient de dilatation thermique.

des atomes quand la température augmente. Dans le cas d'un volume solide cette agitation résulte en réalité des vibrations des atomes autour d'une position d'équilibre, dont l'amplitude dépend de la structure cristallographique mais aussi du potentiel atomique dû à l'interaction des atomes voisins entre eux. Ainsi on s'attend à ce que, plus la température est élevée, plus l'amplitude d'oscillation des atomes autour de la position  $r_0$  augmente, et donc l'écart entre chaque atome et par voie de conséquence le volume aussi. On parle de dilatation thermique, définie par un coefficient de dilatation  $\alpha$  (en unités K-1) selon la formule suivante :

$$a = a_0(1 + \alpha T) \quad (3.3)$$

où  $a$  est le paramètre de maille en Angstrom,  $a_0$  ce paramètre de maille à  $T=0K$ ,  $T$  la température en K.

La caractéristique de l'alliage Invar est de présenter un coefficient de dilatation thermique très faible en comparaison d'autres matériaux (cf. Tableau 3.5). Sa capacité à être stable lui vaut d'ailleurs d'être majoritairement employé dans l'instrumentation de précision comme l'horlogerie, la sismologie ou l'aéronautique.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.16, cette propriété est d'autant plus remarquable qu'elle ne se manifeste que dans une gamme de concentration en Nickel très étroite autour de 36%.

En plus d'être lié à une concentration bien précise, le phénomène semble corrélé avec le comportement magnétique de l'Invar. Comme dit précédemment, cet alliage possède un comportement magnétique qui évolue en fonction de la température : ferromagnétique à basse température, paramagnétique à haute température, la transition entre les deux états magnétiques survenant à la température de Curie. Expérimentalement, le coefficient de dilatation thermique bien que quasi-constant en dessous de la température de Curie semble suivre une évolution similaire à celle d'un métal normal une fois cette température dépassée. Il semblerait donc y avoir un lien étroit entre le faible niveau de dilatation thermique de l'Invar et ses propriétés magnétiques.

Nous allons voir si notre potentiel SMA, qui prend en compte l'effet du magnétisme, est apte à donner des éclaircissements sur ce phénomène. Pour cela, nous avons réalisé, dans le cadre du stage de Loïc Lebot que j'ai co-encadré, à des simulations

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

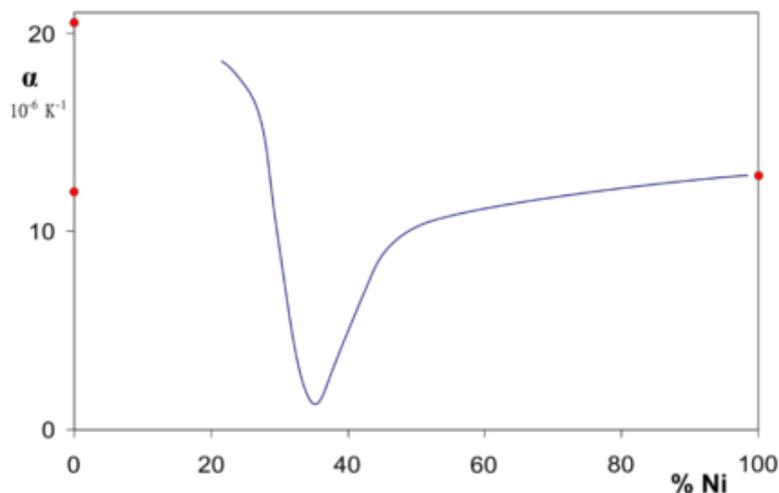


FIGURE 3.16. – Coefficient de dilatation thermique d'un alliage FeNi en fonction de sa concentration en Nickel.

Monte Carlo, pour différentes concentrations. À chaque concentration, nous avons déterminé la valeur du paramètre de maille pour différentes températures choisies entre 0 et 1000 K, en présence ou non de magnétisme. Les résultats correspondants sont portés sur la Figure 3.17

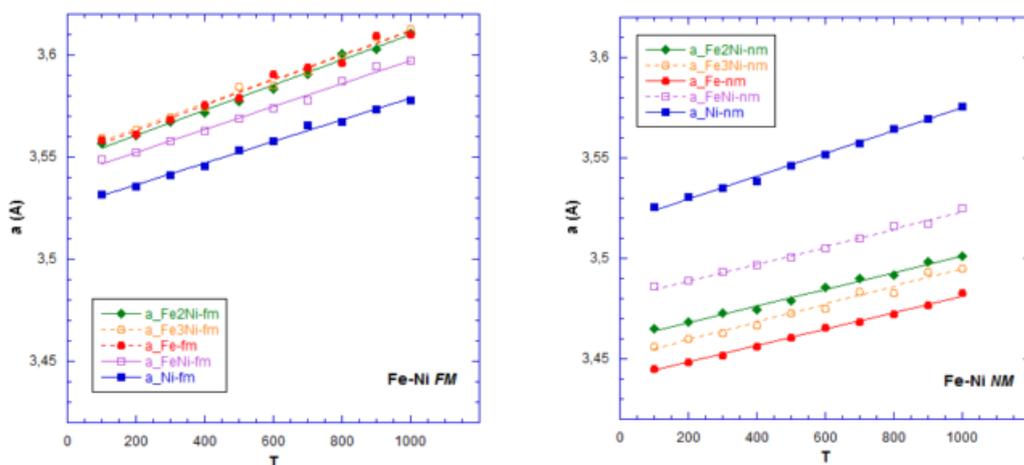


FIGURE 3.17. – Évolution du paramètre de maille en fonction de la température, pour plusieurs concentrations en Nickel de l'alliage Fer-Nickel, dans les cas ferromagnétique (FM à gauche) et non magnétique (NM à droite).

On vérifie bien sur cette figure que le paramètre de maille varie linéairement en fonction de la température quelle que soit la concentration, de sorte que le coefficient de dilatation thermique n'est rien d'autre que le coefficient directeur des différentes

3. Paramétrisation des potentiels – 3.4. Paramétrisation et validation du SMA pour FeNi (DFT + équation universelle)

droites. On tire donc de ces courbes la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration porté sur la Figure 3.18, où il est comparé à la courbe expérimentale, issue de la littérature et déjà mentionnée, qui est présentée en insert.

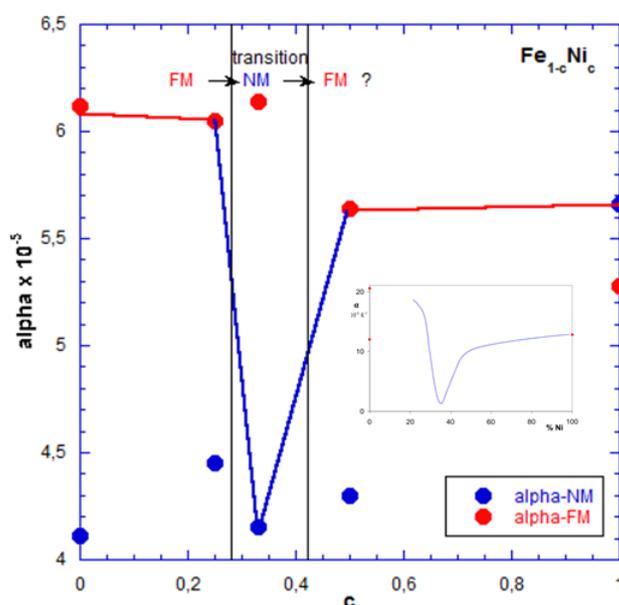


FIGURE 3.18. – Evolution du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la concentration en Nickel, pour les cas Ferromagnétique et Non Magnétique. La courbe expérimentale est rappelée en insert.

Les courbes obtenues présentent des différences et des similitudes avec cette courbe expérimentale. Tout d'abord les ordres de grandeurs issus du calcul sont sensiblement plus élevés que ceux issus de l'expérience. Ensuite, même si le fait que le coefficient présente un semblant de stabilité en dessous d'une concentration en Nickel de 40%, les variations des courbes non magnétiques et ferromagnétiques prises séparément ne présentent pas la transition abrupte associée à l'effet invar dans la gamme de concentration autour de 0.33. En fait, la seule façon de réconcilier les variations théoriques et expérimentales serait d'envisager une double transition (ferromagnétique  $\rightarrow$  non magnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique) autour de la concentration 0.3, qui conduirait à la courbe en traits pleins (rouge, bleu, rouge) de la Figure 3.18, au moins dans la gamme de température de mesure du coefficient de dilatation thermique. Notons que, à forte concentration, peu importe d'être dans l'état magnétique ou non magnétique puisque  $\alpha$  est similaire dans les deux cas. Malheureusement, la ligne de transition magnétique du diagramme de phases (rappelé sur la Figure 3.19) est trop basse pour présenter une telle double transition, même si la situation magnétique autour de cette concentration paraît complexe et nécessiterait certainement une étude plus approfondie. Il faudrait pour corroborer notre interprétation de l'effet invar augmenter cette température de transition comme indiqué par la flèche rouge dans la Figure 3.19, auquel cas l'évolution de  $\alpha$  prédite par nos calculs serait observée entre 600 K

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.5. Paramétrisation et validation du TBIM pour FeNi

et 900 K. Cette interprétation peut inciter à revoir expérimentalement cette zone du diagramme de phases magnétique.

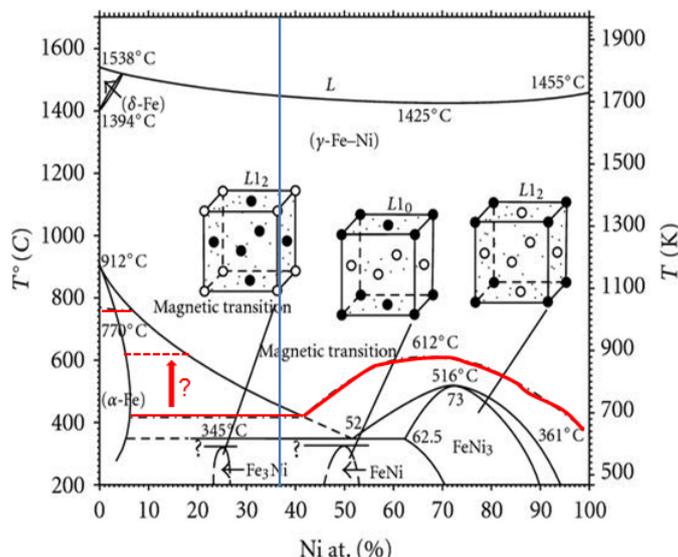


FIGURE 3.19. – Proposition de diagramme de phase  $Fe_{1-c}Ni_c$  revisité par décalage de la ligne de transition magnétique pour  $c < 0.4$ .

Ainsi les résultats apportés ne fournissent qu'une validation partielle de notre potentiel SMA, dont ils illustrent par ailleurs quelques limites en température où il surestime la dilatation thermique. Par ailleurs, bien que n'apportant pas de réponse non ambiguë au problème de l'effet invar, il permet tout de même de l'éclairer de façon nouvelle.

## 3.5. Paramétrisation et validation du TBIM pour FeNi

### 3.5.1. Paramétrisation

On rappelle que l'énergie de bande TBIM, associée à une configuration  $\{p_n\}$  où  $p_n = 1$  si le site  $n$  est occupé par l'atome de type A,  $p_n = 0$  sinon, s'écrit simplement :

$$E_b(p_n) = E_0 + \sum_n p_n (h_n - \sum_{m \neq n} V_{nm}) + \sum_{n, m \neq n} p_n p_m V_{nm} \quad (3.4)$$

où  $E_0$  est une constante indépendante de la concentration,  $h_n$  est la différence d'énergie entre A et B sur un site  $n$ , et  $V_{nm} = \frac{1}{2}(V_{nm}^{AA} + V_{nm}^{BB} - 2V_{nm}^{AB})$  est l'interaction de paire effective reliée à la tendance du système à l'ordre ou à la séparation de phases. Comme déjà dit, ces interactions  $V_{nm}$  diminuent rapidement avec la distance, ce qui permet pour la structure FCC de ne considérer que les interactions entre premiers

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.5. Paramétrisation et validation du TBIM pour FeNi

$M_0$	$M_1$	$M_2$	$M_3$
- 0.95	17.24	-20.68	8.25

TABLEAU 3.6. – Coefficients du polynôme d'ordre trois donnant  $V_{FeNi} - FM(10^{-2})$

voisins  $n$  et  $m$ . On note alors  $V_{nm} = V$  dont le signe indique la tendance à l'ordre ( $V > 0$ ) ou à la démixion ( $V < 0$ ) du système en volume.

Les interactions de paires homoatomiques ont été tirées des énergies de cohésion des deux métaux purs, soit  $V_{FeFe} = -0.3566eV/atome$  et  $V_{NiNi} = -0.37eV/atome$ . L'interaction hétéroatomique  $V_{FeNi}$  a quant à elle été déduite de la valeur du paramètre  $V$  dérivée de nos calculs DFT de l'énergie d'ordre dans les différentes structures ordonnées, dans le cas ferromagnétique. Ce terme  $V_{FeNi}$  dépend de la concentration locale  $c_0$  (calculée dans une sphère qui va jusqu'aux troisièmes voisins) sous la forme d'un polynôme d'ordre trois :

$$V_{FeNi} = \sum_{i=0}^3 M_i c_0^i \quad (3.5)$$

Les coefficients  $M_i$  dépendent de l'état magnétique de l'alliage. On porte dans le Tableau 3.6, leurs valeurs dans le cas magnétique.

#### 3.5.2. Validation : ordre en volume

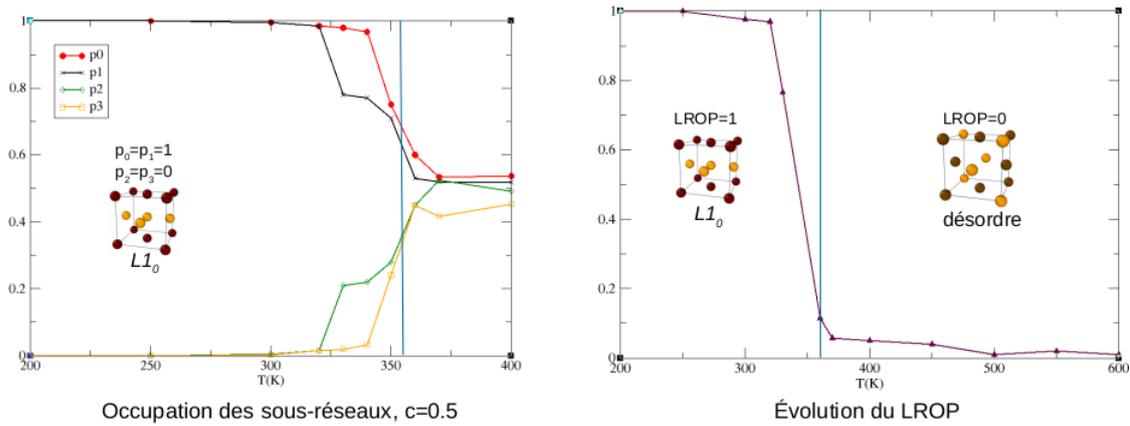


FIGURE 3.20. – Variation avec la température de l'occupation des sous-réseaux définissant les phases ordonnées FCC et du paramètre d'ordre à longue distance pour FeNi ( $c=0.5$ ).

Nous avons validé notre paramétrisation de  $V$  en vérifiant que sa valeur rend bien compte de la transition  $L1_0$ -désordre en volume dans FeNi ferromagnétique. Pour cela nous avons développé un code Monte Carlo Métropolis, fondé sur le modèle TBIM pour calculer l'énergie, qui nous permettra ensuite d'étudier la ségrégation

### 3. Paramétrisation des potentiels – 3.5. Paramétrisation et validation du TBIM pour FeNi

d'équilibre. On se place dans l'ensemble canonique où le nombre d'atomes et le volume sont constants. On dispose d'une boîte contenant 2048 atomes à 50% Ni. Dans cette simulation, chaque événement proposé correspond à l'échange de deux atomes  $i$  et  $j$  de nature différente, avec un nombre de proposition d'échanges d'atome suffisant (20000 pas acceptés) pour s'assurer de la convergence du système. Afin d'optimiser les temps de calcul, on ne recalcule pas l'énergie totale du système à chaque pas. Le calcul de l'énergie totale du système se fait une fois au début puis c'est l'énergie locale autour des atomes échangés qui est actualisée à chaque pas :

$$E_{tot} = E_{tot-initial} - \sum_{i,j} V_{ij-avant} + \sum_{i,j} V_{ij-apres} \quad (3.6)$$

où  $i$  balaye les sites dont le voisinage a été modifié et  $j$  balaye les premiers voisins du site  $i$ , en faisant attention à ne pas compter deux fois les voisins partagés.

Pour caractériser la transition ordre/désordre, on a réalisé la simulation Monte Carlo pour différentes températures, en partant à chaque fois d'une situation initiale correspondant à un état de démixtion. Afin de quantifier l'évolution du paramètre d'ordre à longue distance (LROP) avec la température, nous avons calculé les moyennes thermodynamiques des populations des différents sous réseaux  $p_i$  précédemment définis. Les résultats sont compilés sur la Figure 3.20. On observe une discontinuité de comportement de ce LROP aux alentours de  $T = 350$  K, caractéristique d'une transition de phase du premier ordre, en bon accord avec la température  $T^{exact} = 370$  K prédite en utilisant l'équation 2.53.

# 4. Joints de grains purs

## Sommaire

4.1	Introduction	73
4.2	Méthode adoptée pour la génération des structures de joints.	75
4.3	À la recherche des microstructures les plus stables	76
4.3.1	Énergie	76
4.3.1.1	Énergie d'excès des joints de grains	76
4.3.1.2	Travail de séparation	78
4.3.1.3	Paramètre de fracture intergranulaire/transgranulaire	78
4.3.2	Déformation globale	80
4.3.2.1	Volume d'excès	80
4.3.2.2	Microstructures	82
4.3.2.3	Profils et symétrie	84
4.4	Analyse locale	88
4.4.1	Cartographie des énergies et des pressions locales	88
4.4.1.1	Joint $\Sigma 5(210)$	88
4.4.1.2	Joint $\Sigma 5(310)$	91
4.4.2	Reconstruction locale de l'énergie	91
4.4.3	Fonction de distribution radiale	93
4.5	Conclusion	94

## 4.1. Introduction

Les joints de grains font partie des défauts les plus étudiés en science des matériaux en raison de leur forte influence sur les propriétés (mécanique, électrique, corrosion, ...) des solides polycristallins. On peut imaginer les joints de grains comme la région où deux surfaces se rencontrent. Cette jonction, où se touchent les grains, peut être décrite par un jeu de cinq degrés de liberté macroscopiques liés à l'orientation relative des deux grains et l'orientation de la surface du joint.

La dépendance des propriétés physiques des joints de grains par rapport à cet ensemble de variables géométriques n'est pas entièrement comprise, mais il semble que certaines de ces caractéristiques ont plus d'impact que d'autres sur le comportement général des joint de grains. Des modèles simples ont été utilisés pour illustrer cette corrélation propriétés/comportements des joints. On associe, souvent, au joint de grains un volume d'excès caractérisant le volume occupé par le joint comparé au volume. Plusieurs travaux expérimentaux et des simulations numériques ont tenté de comprendre le lien entre la variation des énergies de formation des joints, leurs volumes d'excès et leurs compositions. Wolf et Phillpot [58] ont observés que les joints de grains de directions perpendiculaires aux directions d'empilement compact de la structure cristalline ont une énergie de formation plus faible. D'une manière similaire aux surfaces, Wolf [59] explique que l'énergie de formation des joints de grains peut être expliquée en terme de liaisons atomiques coupées.

Il est difficile de détecter et de quantifier expérimentalement le volume d'excès des joints de grains, mais des expériences réalisées sur des échantillons polycristallins ont permis de mesurer des volumes d'excès moyens sur plusieurs orientations de grains différentes. Des expériences indiquent que les joints formés par des surfaces de faibles indices ont des énergies de formation plus faibles, une population plus importante et des volumes d'excès plus élevés [60]. Read et Shockley [61] arrivent à retrouver les énergies de formation des joints de grains à faible angle d'inclinaison en utilisant un modèle classique de dislocation. Wolf [59] démontre que ce modèle prédictif des énergies de formation peut être étendu aux joints de grains à angle d'inclinaison élevé.

Le bon accord entre expériences et simulations prouve que les deux approches sont fiables si elles sont appliquées avec soin. Holm et al. [17] ont trouvé de bons résultats en calculant un grand nombre d'énergies de formation de joints dans des structures FCC en utilisant des potentiels interatomiques EAM. Yesilitem et Arias [62] ont montré que l'énergie d'excès des joints de grains symétriques de flexion autour de la direction [110] du molybdène BCC dépend fortement de la concentration des lacunes allant de 0.61 à 2.13  $J/m^2$  quand on enlève la moitié des atomes du plan adjacent au joint.

En plus de la corrélation géométrie-énergie, les effets de la microstructure et de la composition chimique sur les propriétés des joints de grains ont été étudiés. La

microscopie électronique haute résolution a permis de sonder la structure des joints de grains au niveau atomique. L'étude de la ségrégation sur les joints de grains et des mécanismes de diffusion associés [18] confirme l'importance de la microstructure surtout d'un point de vue énergétique. Plusieurs simulations confirment ces résultats. Partant de microstructures différentes des mêmes joints de grains, une minimisation d'énergie a permis à Ratanaphan et al. [19] de montrer qu'une énergie minimale globale n'est pas toujours atteinte. De plus, Berthier et al. [20] ont démontré que les stabilités relatives des microstructures dépendent du potentiel interatomique utilisé et ont prouvé que la transition de phase entre plusieurs microstructures peut être pilotée par la température.

À part quelques études, comme celle de Hampel et al. [21], et Geng et al. [22] à titre d'exemple, le magnétisme n'est pratiquement jamais pris en compte lors des études théoriques. Utilisant une méthode KKR, Hampel et al. notent l'augmentation du moment magnétique au niveau du joint  $\Sigma 5(310)$  Fe ( $2.56 \mu B$ ) par rapport à sa valeur dans le volume ( $2.35 \mu B$ ). Geng et al ont trouvé des résultats similaires en regardant des joints  $\Sigma 5(210)$  Ni où le moment magnétique est légèrement supérieur au niveau du joint ( $0.67 \mu B$ ) par rapport à sa valeur dans le volume ( $0.6 \mu B$ ). Tous ces résultats confirment que le couplage magnétisme/microstructure est intéressant à étudier surtout dans le cas d'éléments utilisés dans l'industrie comme Fe, Ni où l'intérêt applicatif rejoint l'intérêt scientifique.

Les progrès en calcul *ab initio*, en ont fait un outil incontournable pour l'analyse des structures des joints de grains. Cependant, pour étudier les processus cinétiques impliquant les joints de grains, on a besoin de modèles énergétiques plus simples, plus rapides et moins gourmands en temps calcul, surtout si on cherche à modéliser des phénomènes où le magnétisme joue un rôle comme le vieillissement des aciers par exemple.

Nous présentons ici une étude des joints de grains  $\Sigma 5$  dans le fer et le nickel FCC. En effet, comme déjà dit, le diagramme de phase du Fe-Ni présente une phase austénitique où la phase  $\gamma$  FCC s'étend du Fe pur au Ni pur à des températures typiques d'une utilisation industrielle (par exemple nucléaire). Fe FCC est métastable à 0 K mais le nickel est un stabilisateur de phase  $\gamma$  pour le fer, de sorte qu'une étude du Fe FCC est une étape nécessaire pour étudier les propriétés des aciers austénitiques Fe-Ni. On présente d'abord la méthodologie utilisée pour générer les différentes structures de joints. Nous détaillons ensuite les principaux résultats obtenus par des simulations de Dynamique Moléculaire trempée fondée sur le potentiel SMA précédemment défini. Nous présentons d'abord une étude globale (énergie de formation, volume d'excès) pour différentes configurations des joints à différents états magnétiques avant d'analyser d'une façon plus locale (microstructure, cartes d'énergie et de pression) ces joints de grains. Enfin, sur la base de ces derniers résultats, nous proposons une analyse locale des stabilités relatives des différentes microstructures des joints de grains étudiés.

## 4.2. Méthode adoptée pour la génération des structures de joints.

Comme on l'a vu en introduction, un joint de grains est une zone de l'espace créée par l'imbrication de deux cristaux ayant subi une rotation et une translation l'un par rapport à l'autre. Cinq degrés de liberté macroscopiques sont nécessaires pour décrire un joint de grain. L'axe de rotation  $[mno]$ , l'angle de flexion et l'orientation du plan de l'interface caractérisée par la direction  $(hkl)$  de la normale au plan. Pour construire le joint de grains, un des cristaux est maintenu fixe alors que le deuxième est tourné autour de l'axe de flexion de l'angle correspondant. On translate alors le deuxième cristal pour faire coïncider le maximum des sites des deux réseaux. Le degré de coïncidence  $\Sigma$  est le rapport du volume de la maille de coïncidence par le volume de la maille primitive.

On s'intéresse à des joints de grains  $\Sigma 5(h10)[001]$  où  $h=2,3$  dans des structures FCC de nickel et de fer. Dans toutes les simulations le plan  $(h10)$  est identifié par le plan  $(xy)$  et l'axe autour duquel tournent les grains par la direction  $z$ . Les grains étudiés sont obtenus en tournant les grains FCC par l'angle  $\theta$  ( $53.13^\circ$  pour  $h=2$  et  $36.87^\circ$  pour  $h=3$ ). Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions, ce qui fait que la boîte de simulation contient deux mêmes joints de grains, orientés tête-bêche, séparés de la distance  $\frac{L_x}{2}$  selon la direction  $x$ . La dimension  $L_x$  de la boîte doit être suffisamment grande pour éviter les interactions entre les deux joints. Par exemple, dans le cas de Fe  $\Sigma 5(210)$  les dimensions de la boîte de simulation sont  $L_x = 48.24\text{\AA}$ ,  $L_y = 23.88\text{\AA}$  et  $L_z = 10.68\text{\AA}$  pour un paramètre de maille de  $3.56\text{\AA}$ .

Dans le cas du joint  $\Sigma 5(210)[001]$ , la rotation des deux grains FCC conduit aux positions CSL de la structure noté B'.B' (cf. Figure 4.1). Cependant, une autre structure noté B.B peut être obtenue à partir de B'.B' en ajoutant un cisaillement de  $[1-20]a/10$ , où  $a$  est le paramètre du réseau (cf. Figure 4.1). Selon l'élément considéré et le potentiel interatomique choisi, ces deux structures peuvent être en concurrence [20].

La construction du joint  $\Sigma 5(310)[001]$  conduit à la structure  $C_0$  (cf. Figure 4.2). Cependant, comme on peut le voir sur la figure, les deux atomes au centre se trouvent très proches (plus proches que  $0.3\text{\AA}$ ). Ceci a conduit certains modélisateurs à remplacer ces deux atomes par un seul atome central pour former la structure dite C (cf. Figure 4.2). Bien que la structure C soit présentée comme la plus stable en général, nous considérerons également ici la structure  $C_0$ .

Chercher l'état fondamental d'un joint, c'est chercher la configuration spatiale qui minimise l'énergie totale de la boîte. À partir des structures idéales mentionnées ci-dessus, nous construisons un ensemble de configurations métastables avec des structures microscopiques différentes en utilisant une approche dite  $\delta$  - surface [63] [64]. Les deux grains d'un joint sont décalés l'un par rapport à l'autre, dans le plan  $(yz)$  parallèle à l'axe du joint, avec un pas de  $\frac{a}{5}$ . Une fois de plus, si deux atomes sont plus proches que  $0.3\text{\AA}$ , on en supprime un pour obtenir une configuration plus réaliste.

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

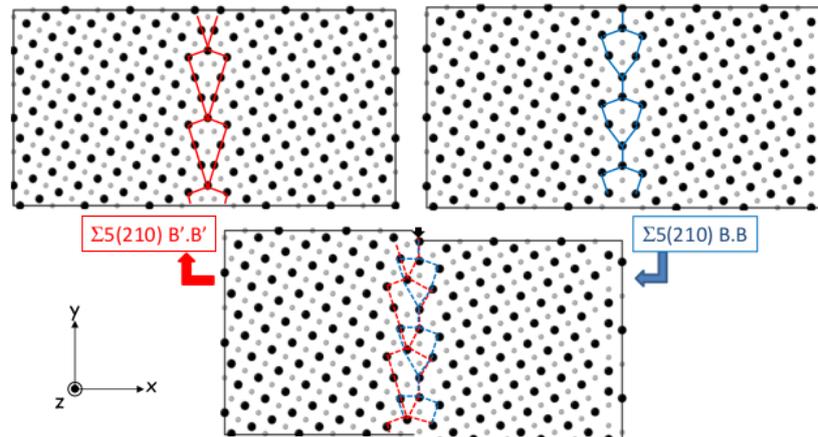


FIGURE 4.1. – Construction du joint  $\Sigma 5(210)$

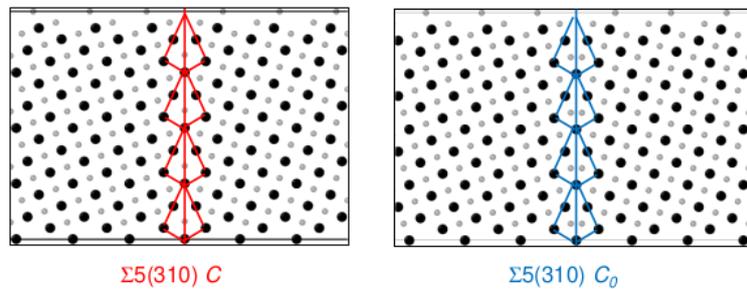


FIGURE 4.2. – Construction du joint  $\Sigma 5(310)$

On étudiera la stabilité de ces structures pour les éléments Fe et Ni dans leurs deux configurations magnétiques. Une fois l'ensemble de ces structures relaxées, l'état fondamental correspond à l'état de plus faible énergie.

### 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

#### 4.3.1. Énergie

##### 4.3.1.1. Énergie d'excès des joints de grains

Tous les calculs ont été effectués dans le cadre des potentiels TB-SMA présentés ci-dessus. L'énergie totale a été minimisée en utilisant une méthode de dynamique moléculaire trempée (QMD). Des conditions périodiques ont été appliquées dans trois directions et l'énergie totale a été minimisée par rapport aux positions atomiques  $(x_i, y_i, z_i)$  et à la dimension  $L_x$  c'est-à-dire perpendiculaire à la direction du joint de grains.

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

Comme mentionné précédemment, concernant le joint  $\Sigma 5(210)$ , plusieurs configurations initiales ont été utilisées. Les configurations idéales B'.B' et B.B, ainsi qu'un ensemble de configurations basé sur ces dernières mais décalées selon la direction y. Seules les deux configurations idéales C et C<sub>0</sub> ont été utilisées pour le joint  $\Sigma 5(310)$ .

Dans le cas du joint orienté (210), il est intéressant de noter que, quelle que soit la configuration initiale, même en partant de B.B, toutes les simulations conduisent à la configuration finale B'.B'. Effectivement, on peut voir sur la Figure 4.1 qu'un double glissement permet de passer de B.B à B'.B'. La seule façon de conserver la configuration B.B est de fixer le plan du joint pour éviter le glissement selon la direction y. Quoiqu'il en soit, cela signifie que dans ce cas du joint (210), la configuration B'.B' est la plus stable. Un tel glissement ne se produit pas pour le joint (310), ce qui implique de regarder les énergies de formation des différentes configurations C et C<sub>0</sub> d'une façon rigoureuse, sans appliquer de contrainte supplémentaire.

Ces énergies de formation  $E_{GB}$ , également appelées énergies d'excès, sont définies comme suit :

$$E_{GB} = \frac{E_{tot} - NE_{coh}}{2A} \quad (4.1)$$

où  $E_{tot}$  est l'énergie totale de la boîte après relaxation des positions atomiques et de la dimension  $L_x$ , N est le nombre d'atomes,  $E_{coh}$  est l'énergie de cohésion et A est la section transversale de la cellule de simulation ( $A = L_y L_z$ ).

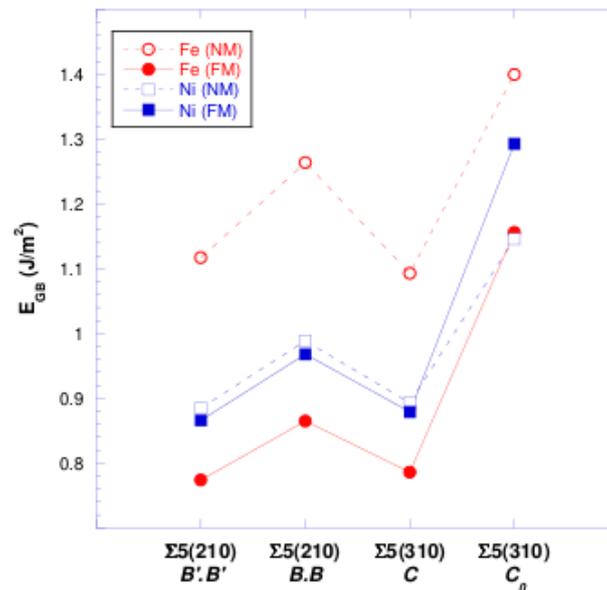


FIGURE 4.3. – Variation de l'énergie d'excès des joints de grains Fe et Ni dans les deux états magnétiques

Nous reportons les énergies de formation des différentes configurations, pour les

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

deux éléments Fe et Ni dans les cas magnétique et non magnétique sur la Figure 4.3.

Comme on peut le constater, la microstructure B'.B' est la microstructure la plus stable pour le joint  $\Sigma(210)$  et la microstructure C est la configuration la plus stable pour le  $\Sigma(210)$ , quel que soit l'élément et son état magnétique. Cependant, bien que le magnétisme ne joue pratiquement aucun rôle sur la valeur de l'énergie pour Ni, il la diminue significativement (réduction de 30%) dans le cas de Fe. En conséquence, les énergies d'excès de Fe, pour un joint donné, sont plus élevées que celles du Ni en l'absence de magnétisme, et plus faibles lorsque le magnétisme est pris en compte. En d'autres termes, il est plus facile de former un joint de grains pour Ni que pour Fe non magnétique mais c'est l'inverse dans le cas magnétique.

On peut également remarquer que les valeurs des énergies (210) et (310) sont presque similaires dans la configuration la plus stable (B'.B' et C), quel que soit l'élément et la configuration magnétique, alors qu'elles diffèrent pour les configurations B.B et  $C_0$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celles des calculs EAM pour le fer BCC non magnétique ( $1.11 J/m^2$  [19]), mais un peu plus faibles pour le nickel FCC ( $1.23 J/m^2$  [65]).

Enfin, rappelons que les stabilités actuelles sont déterminées à  $T = 0K$ , et que les petites différences constatées entre les différentes structures, en particulier entre B'.B' et B.B, suggèrent que les configurations les plus stables pourraient être inversées à température finie par des effets entropiques.

##### 4.3.1.2. Travail de séparation

Pour quantifier la stabilité des joints, nous calculons le travail de séparation  $W_{sep}$  qui est le travail nécessaire pour séparer d'une manière réversible deux grains. Il s'agit d'un paramètre important lors de l'étude des propriétés mécaniques des aciers. Le travail de séparation est défini par :

$$W_{sep} = 2E_{FS} - E_{GB} \quad (4.2)$$

où  $E_{FS}$  est l'énergie des surfaces libres formées après la séparation des deux grains.

Pour déterminer l'énergie des surfaces libres, nous relaxons une boîte de simulation semi-infinie dans laquelle nous supprimons la condition aux limites perpendiculairement à l'axe du joint, c'est-à-dire le long de la direction x. Le système est alors composé d'un joint et de deux surfaces libres comme illustré sur la Figure 4.4. Les énergies  $E_{FS}$  des surfaces libres relaxées (310) et (210) sont données dans le Tableau 4.1.

##### 4.3.1.3. Paramètre de fracture intergranulaire/transgranulaire

La fracture par clivage peut être définie comme la propagation rapide d'une fissure le long d'un plan cristallographique particulier. Les plans de clivage préférentiels sont ceux qui présentent la plus faible densité. Dans le cas du cristal BCC, il existe une

4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

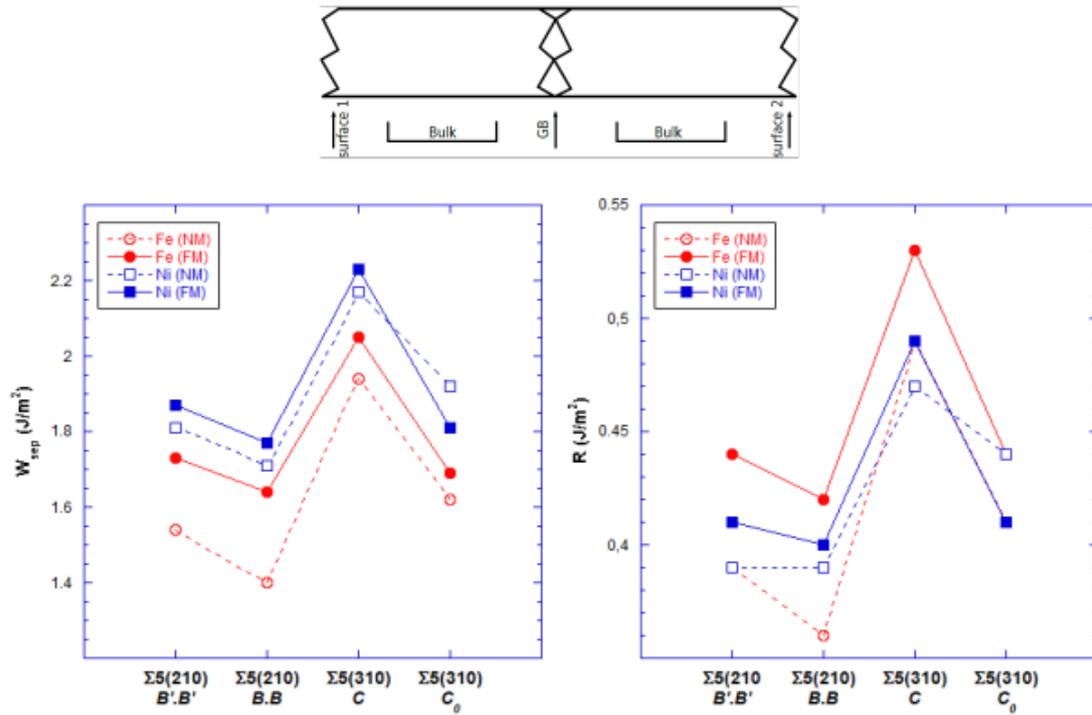


FIGURE 4.4. – Haut : boîte de simulation : la distance entre le joint de grain et les surfaces doit être suffisante pour négliger les interactions et avoir un vrai volume entre les défauts. Bas : Travail de séparation  $W_{sep}$  et facteur R.

température de transition ductile/fragile en dessous de laquelle le matériau est fragile et se casse par clivage sur les plans (100) ou (110).

	Fe		Ni	
	NM	FM	NM	FM
$E_{210}$	1.33	1.25	1.35	1.37
$E_{310}$	1.51	1.42	1.53	1.55
$\gamma^{pcp}$	1.94	2.05	2.17	2.23

TABEAU 4.1. – énergies des surfaces relaxées (210) et (310) et valeurs expérimentales des énergies de clivage dans le plan de clivage préférentiel (PCP). Les unités sont des  $J/m^2$

Les métaux FCC ne se clivent normalement pas, car il y a suffisamment de directions de glissement pour avoir un comportement ductile à toutes les températures. Cependant, certains métaux FCC peuvent se fracturer par clivage dans certaines cir-

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

constances (fissuration des aciers austénitiques dans des conditions de corrosion sous contrainte [66]).

Plusieurs mécanismes de clivage sont reportés. Lorsque les matériaux sont fragiles, ils se fissurent par clivage à travers le grain (fracture transgranulaire). Pour d'autres matériaux, la fissure se propage le long du grain (fracture intergranulaire). Le rapport  $R$  évalue à quel point une fracture est intergranulaire ou transgranulaire. Il est défini par :

$$R = \frac{W_{sep}}{2\gamma^{pcp}} \quad (4.3)$$

Où  $\gamma^{pcp}$  est l'énergie de surface du plan de clivage préférentiel (PCP), donnée dans le Tableau 4.1 (voir les tables dans [67] [68]).

Si  $R$  est proche de l'unité, le clivage est plutôt transgranulaire. Pour des valeurs plus faibles de  $R$ , une fracture intergranulaire est plus probable. Sur la Figure 4.4, nous reportons les différentes valeurs de  $R$  correspondant à chaque système étudié. Comme on peut le voir,  $R$  suit la même tendance que  $W_{sep}$ .

Avec des valeurs autour de 0,5, il indique une préférence pour la fracture intergranulaire quelle que soit la situation. Néanmoins, des différences entre  $W_{sep}$  et  $R$  sont notées. Les courbes  $R$  de Ni se situent entre celles du Fe(FM) et du Fe(NM) tandis que celles du travail de séparation du Ni sont toujours au dessus des courbes Fe. L'impact du magnétisme pour le Fe est fort, conduisant à une préférence plus marquée pour la fracture intergranulaire.

Notons enfin que le magnétisme inverse les tendances Fe/Ni. Dans la configuration magnétique, la tendance intergranulaire est plus marquée pour Fe alors que c'est l'inverse dans la configuration non magnétique.

### 4.3.2. Déformation globale

#### 4.3.2.1. Volume d'excès

L'analyse des structures étudiés se fera sur deux niveaux. Une analyse globale faisant intervenir le volume d'excès des joints, grandeur communément utilisée par les scientifiques pour caractériser les joints de grains; suivie d'une analyse locale, plus fine qui s'intéressera aux énergies par site et à la possible reconstruction des grandeurs énergétiques globales à partir de certains sites particuliers.

Le volume d'excès est lié à la façon dont les grains se décalent pour former le joint. C'est une grandeur purement géométrique, qui dépend de l'entropie des arrangements atomiques pour former les motifs des joints, il est défini comme suit :

$$\delta V = \frac{V_{tot} - V_0}{2A} \quad (4.4)$$

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

Où  $V_{tot}$  est le volume de la boîte relaxée (contenant deux joints de grains et un total de  $N$  atomes), et  $V_0$  est le volume correspondant à  $N$  atomes de volume, défini comme  $N \frac{a^3}{4}$ .

Contrairement à ce que suggère son nom, le volume d'excès a la dimension d'une distance. On a alors défini, un volume d'excès adimensionnel (par unité de paramètre de maille) donné par :

$$\frac{\delta V}{a} = \frac{L_x}{2A} - \frac{N}{8} \frac{a^2}{L_y L_z} \quad (4.5)$$

Si  $\frac{\delta V}{a}$  est négatif (resp. positif) alors la région du joint se contracte (se dilate) par rapport à un volume contenant un même nombre d'atome. L'amplitude du volume d'excès caractérise l'ampleur de la déformation. On peut voir dans la partie gauche de la Figure 4.5 que, quelle que soit la nature de l'élément, de l'état magnétique et du joint considéré,  $\frac{\delta V}{a}$  est positif. La région du joint s'est donc systématiquement étendue.

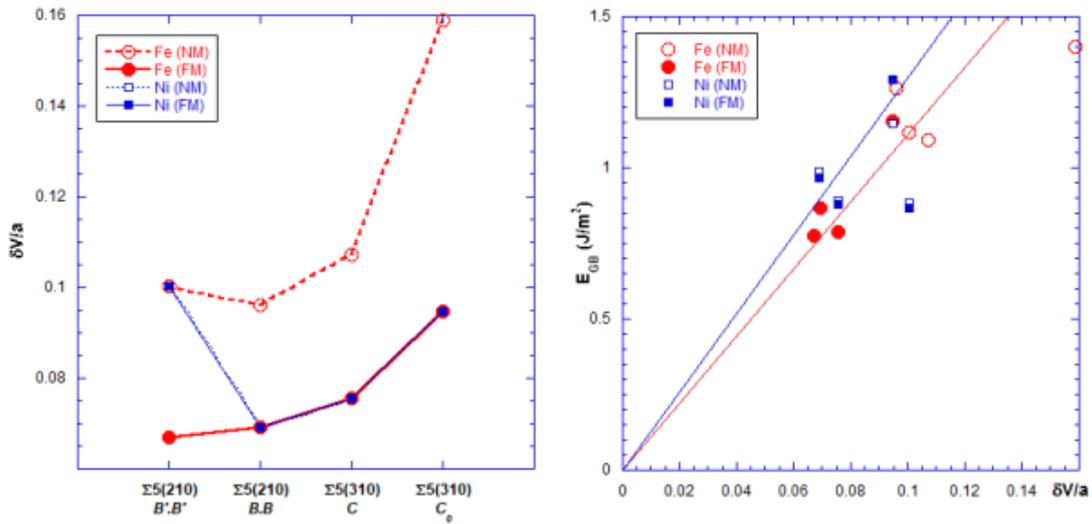


FIGURE 4.5. – (gauche) Variation du volume d'excès en fonction des joints dans les deux états magnétiques de Fe et Ni. (droite) Corrélation entre l'énergie d'excès et le volume d'excès. La droite bleu est la régression linéaire dérivée de [65] pour Ni. Celle rouge est la relation linéaire déduite des calculs SMA pour Fe.

En allant plus loin que la tendance générale, on trouve des différences subtiles entre les différents cas. Le plus frappant est l'impact du magnétisme dans le cas de Fe où il diminue le volume d'excès d'un facteur 2 environ alors qu'il ne joue aucun rôle pour Ni. On peut également noter que, sauf pour la structure B'.B', les courbes Ni et Fe non magnétique sont similaires. On peut être intrigué par le comportement irrégulier observé dans la structure B'.B' de Ni. En effet, on peut se demander pourquoi cette structure subit une telle expansion volumique alors qu'elle ne présente aucune

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

singularité du point de vue énergétique? Une explication qualitative plausible pourrait être la ressemblance entre les courbes de variation de l'énergie de Ni en volume (dans les deux états magnétiques) avec celle de Fe dans l'état non magnétique, bien plus qu'avec celle de Fe dans l'état ferromagnétique (cf. Figure 3.11). En effet cette similarité pourrait se retrouver dans l'expansion volumique de B'.B' qui est celui des quatre joints dont l'environnement local des sites de la région du joint ressemble le plus à celui en volume (cf Figure 4.1). Cependant, il serait intéressant d'approfondir ce point de façon plus quantitative dans le futur.

On peut se demander comment l'énergie d'excès varie avec le volume d'excès pour un même joint de grain. Pour répondre à cette question, des études précédentes utilisant des potentiels EAM ont été réalisées dans les cas de Ni et Cu. Les résultats ont révélé une tendance selon laquelle l'énergie d'excès est croissante avec le volume d'excès des joints d'une manière quasi linéaire  $E_{GB} = \alpha \frac{\delta V}{a}$ . Linéarité d'autant plus observée dans la limite des énergies de formation faibles. Le coefficient  $\alpha$  est fonction de l'élément considéré :  $\alpha = 13(8)$  pour Ni (Cu) [65]. Il est presque deux fois plus grand pour Ni que pour Cu. Sur la partie droite de la Figure 4.5, on trace la variation de  $E_{GB}$  en fonction de  $\frac{\delta V}{a}$  pour Ni et Fe.

Dans le cas de Ni, nos simulations sont globalement en bon accord avec la relation linéaire trouvée en EAM, sauf pour la structure B'.B' où le point est assez éloigné de la droite, montrant les limites de ce modèle linéaire. Pour Fe, on constate que la loi linéaire est grossièrement respectée quelque soit l'état magnétique, avec une pente intermédiaire entre Ni et Cu, à savoir  $\alpha = 11$ , à l'exception de la structure métastable  $C_0$ , qui présente le volume d'excès le plus large. Une nouvelle fois, cela implique d'être prudent avant de tirer des conclusions trop hâtives sur le lien entre énergie et volume d'excès d'un joint de grains.

##### 4.3.2.2. Microstructures

Nous présentons maintenant, plus en détail, la microstructure locale au voisinage des joints. En raison des ordres de grandeur impliqués des énergies, notre analyse est faite non seulement pour les structures les plus stables, mais aussi pour les autres. En effet, ces dernières peuvent être stabilisées à température finie ou apparaître comme des états de transition lors de certains processus dynamiques (diffusion d'impuretés, ségrégation sur un joint d'alliage ...). En outre, une analyse locale nous aidera à comprendre s'il y a des éléments qui gouvernent la stabilisation d'une microstructure par rapport à une autre.

**Les joints  $\Sigma 5(210)$  :** nous présentons sur la Figure 4.6 les deux microstructures (210) B'.B' et B.B obtenues après relaxation dans le cas de Fe. La première observation est que ces microstructures ne dépendent pas de l'état magnétique du système et qu'elles sont symétriques dans tous les cas. On observe aussi, qu'autour de l'axe central du joint, la structure fine est plus perturbée pour B'.B' que pour B.B. Sur la Figure 4.7, on

4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

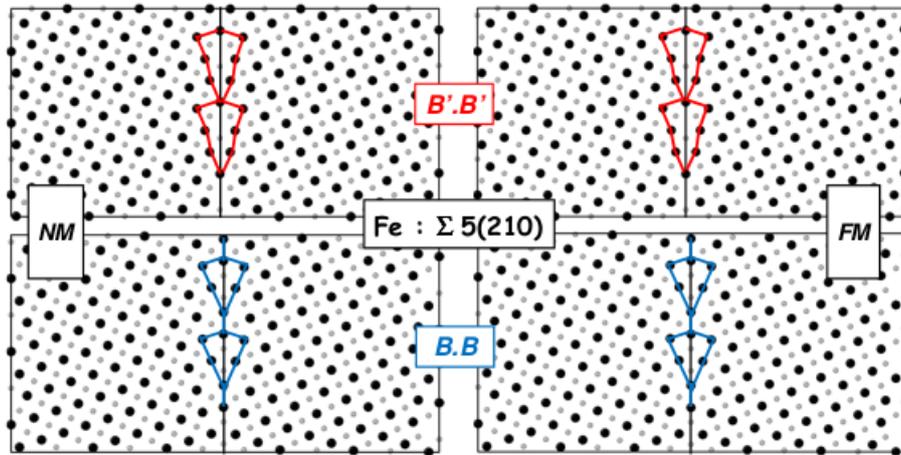


FIGURE 4.6. – Fe (210) B'.B' et B.B relaxés, dans les deux états magnétiques

présente les résultats relatifs au Ni. On retrouve les principaux résultats de Fe, à savoir une configuration symétrique qui ne dépend pas de l'état magnétique. La différence principale entre les deux éléments est observée pour le joint B'.B' où la microstructure est moins perturbée dans la région du joint pour Ni que pour Fe.

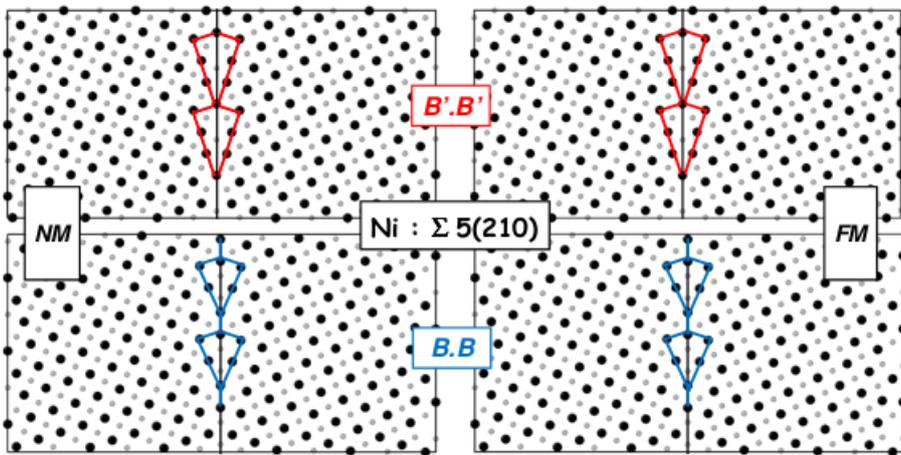


FIGURE 4.7. – Ni (210) B'.B' et B.B relaxés, dans les deux états magnétiques

**Les joints  $\Sigma 5(310)$  :** sur la Figure 4.8, nous présentons les résultats relatifs au Fe dans le cas du joint (310). La microstructure obtenue pour la configuration C est légèrement asymétrique. Le magnétisme ne joue quasiment aucun rôle par rapport à la microstructure. La situation est très différente pour  $C_0$ . Cette configuration se trouve fortement perturbée et non symétrique en absence de magnétisme, alors qu'elle est symétrique en présence de ce dernier. Notons que dans les deux cas magnétiques, la relaxation modifie considérablement les distances inter atomiques et éloigne les

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

atomes initialement beaucoup trop proches présents dans la structure  $C_0$  (cf. Figure 4.2).

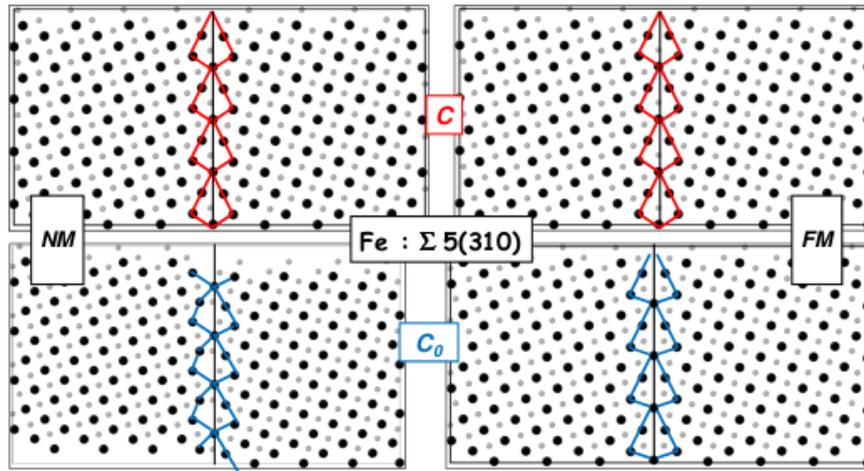


FIGURE 4.8. – Fe (310) C et  $C_0$  relaxés, dans les deux états magnétiques

Comme on peut le voir sur la Figure 4.9, le magnétisme a un effet similaire dans le cas des joints Ni.

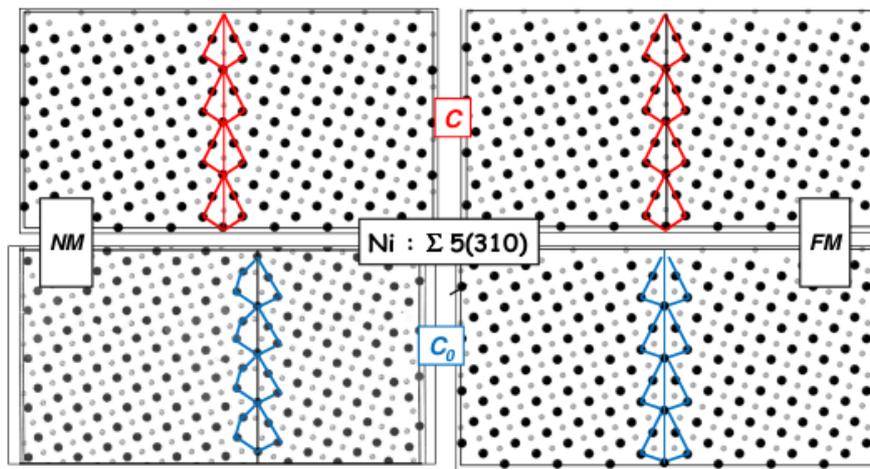


FIGURE 4.9. – Ni (310) C et  $C_0$  relaxés, dans les deux états magnétiques

#### 4.3.2.3. Profils et symétrie

Pour obtenir plus de détails sur les microstructures et l'effet du magnétisme, regardons la distribution des distances dans nos systèmes. Plus précisément, observons les distances entre les couches perpendiculaires aux plans [001]. Chacune de ces couches est numéroté  $n$ . Le numéro d'une couche peut être entier ou demi-entier comme défini sur la Figure 4.10. Les atomes formant les couches  $n$  appartiennent à un ensemble

4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

de plans [001] différents. Les atomes noirs sont appelés atomes du plan supérieur (*top plane*) et ceux gris sont appelés atomes du plan inférieur (*low plane*). Les couches n peuvent alors contenir des atomes *top*, des atomes *low* ou une combinaison des deux. Tout dépend du joint étudié.

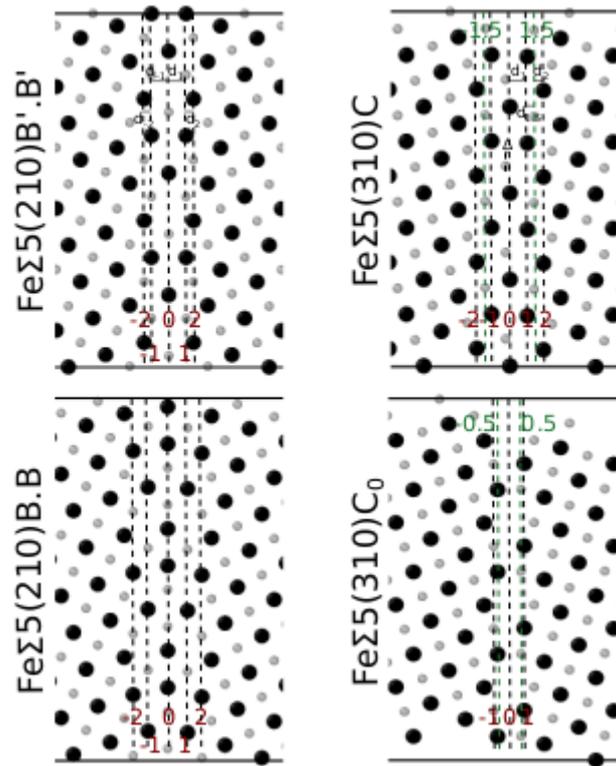


FIGURE 4.10. – Notation adoptée pour caractériser le profil des distances intercouches  $\Sigma 5(210)$  et  $\Sigma 5(310)$  des structures B'.B', B.B, C et C<sub>0</sub>. Les atomes gris et noirs appartiennent à deux plans horizontaux différents : *top plane* (atomes noirs), *low plane* (atomes gris).

Dans le cas des joints (210), on voit sur la Figure 4.10 que la couche médiane du joint  $n = 0$  contient des atomes *top* et des atomes *low*, la couche suivante  $n = 1$  contient aussi des atomes *top* et des atomes *low* et ainsi de suite. Pour cette orientation, la distance dans le volume entre deux couches successives est  $d_{volume} = 0.772\text{\AA}$  ( $0.792\text{\AA}$ ) pour Fe(pour Ni).

Dans le cas des joints (310), chaque couche contient des atomes d'un seul type. On a alors des couches contenant des atomes *top* et d'autres contenant des atomes *low*. Si  $n$  est entier (resp. demi entier), la couche est formée par des atomes *top* (resp. *low*). La distance  $d_n$  entre deux couches successives est la distance entre la couche  $n$  et la couche  $n-0.5$ , sauf pour  $d_1$  où elle représente la distance entre les couches  $n = 0$  et  $1$ . Cette exception est due au fait que les couches  $n = 0.5$  ou  $-0.5$  n'existent pas toujours. Comme on peut le voir sur Figure 4.10, la couche médiane du joint peut être considé-

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

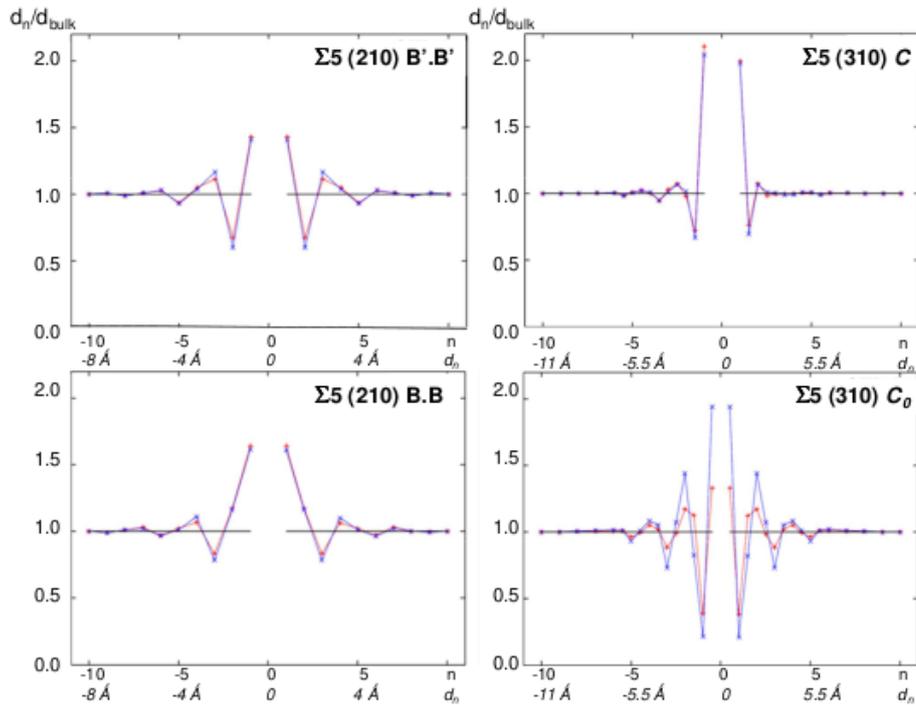


FIGURE 4.11. – Profil des distances  $d_n/d_{volume}$  Fe non magnétique (rouge) et ferromagnétique (bleu) pour les joints de grains  $\Sigma 5(210)$  B'.B' et B.B (gauche) et  $\Sigma 5(310)$  C et  $C_0$  (droite).

rée comme une bicouche composé par la vraie couche médiane  $n = 0$  et les couches extrêmement proches  $n = 0,5$  ou  $-0,5$  si elles existent. Pour caractériser les bicouches, on introduit la variable  $\Delta$  dont la norme est la distance entre les deux couches formant la bicouche. Si  $\Delta$  est positif (resp. négatif) alors la bicouche est formé par  $n = 0$  et  $0,5$  (resp.  $-0,5$ ). Notons enfin que, pour la configuration (310),  $d_{volume} = 0.546\text{\AA}$  (resp.  $0.558\text{\AA}$ ) pour Fe (resp. pour Ni).

La situation étant plus complexe pour Fe (effet du magnétisme, rupture de symétrie...), on va analyser en profondeur le cas des joints Fe.

- $\Sigma 5(210)$  : Commentons d'abord le profil de distance obtenu pour la structure stable B'.B'. Sur la Figure 4.11, on trace  $d_n/d_{volume}$  en fonction de  $n$  dans les deux configurations Fe(NM) et Fe(FM). Dans ce cas, le profil est symétrique de sorte que  $d_n = d_{-n}$ . Il est oscillant dans la région du joint avant d'être rapidement amorti dans le volume (pour  $n > 5$ ). Si l'on note u (resp. d), la situation où  $d_n/d_{volume} > 1$  (resp.  $< 1$ ), on peut voir que l'oscillation suit une séquence complexe u-d-u-u-d-0-0-... (où 0 signifie aucune variation par rapport au volume) et pas une séquence habituelle du type ...- d-u-d-u- .... Ce profil oscillant s'étend sur environ  $4\text{\AA}$  de chaque côté du joint. Dans le cas de la structure B.B, le profil est essentiellement le même, oscillant sur environ  $4\text{\AA}$  de chaque côté du

#### 4. Joints de grains purs – 4.3. À la recherche des microstructures les plus stables

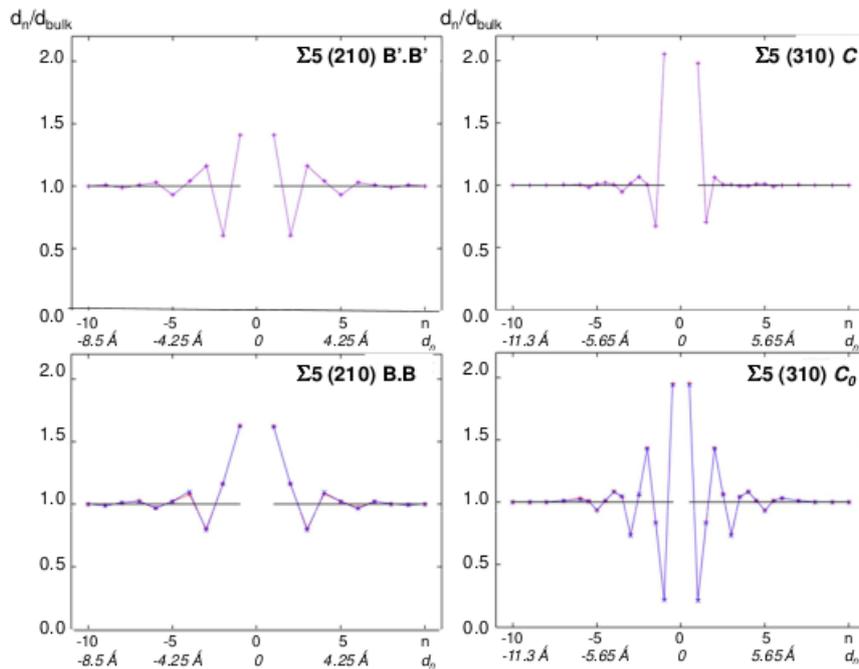


FIGURE 4.12. – Profil des distances  $d_n/d_{volume}$  Ni non magnétique (rouge) et ferromagnétique (bleu) pour les joints de grains  $\Sigma 5(210)$  B'.B' et B.B (gauche) et  $\Sigma 5(310)$  C et  $C_0$  (droite). Pour B'.B' et C, les courbes magnétiques et non magnétiques sont identiques.

joint mais selon une séquence légèrement différente. Pour les deux structures, on n'observe pas une influence significative du magnétisme sur les profils.

- $\Sigma 5(310)$  : Nous présentons sur la Figure 4.11 la distribution des distances inter couches pour Fe(NM) et Fe(FM). Commençons par la structure stable C. Le profil est maintenant fortement asymétrique entre  $d_n$  et  $d_{-n}$ . En effet, les oscillations s'amortissent plus rapidement du côté droit du joint, s'étalant sur  $2.5\text{Å}$  ( $n = 2.5$ ) alors qu'elles persistent jusqu'à  $5\text{Å}$  ( $n = -4$ ) du côté gauche. Les profils correspondants sont u-d-u-0-0-... à droite et u-d-0-u-0-d-0-0-... à gauche. Notons enfin qu'aucun effet du magnétisme n'est observé sur ces profils. Concernant la structure  $C_0$ , on retrouve un profil quasi-symétrique, s'étendant jusqu'à  $6\text{Å}$  de part et d'autre du joint (une situation qui ressemble au cas (210)). L'amplitude de l'oscillation est fortement réduite dans le cas Fe(NM) par rapport au cas Fe(FM) (de près d'un facteur 2).

En ce qui concerne les configurations du Ni, nous présentons sur la Figure 4.12 la distribution  $d_n/d_{volume}$  pour les deux structures stables B'.B' et C en utilisant les mêmes notations que pour Fe. Les profils sont symétriques, sans effet du magnétisme. La situation est similaire pour les deux autres structures B.B et  $C_0$ .

## 4.4. Analyse locale

### 4.4.1. Cartographie des énergies et des pressions locales

Dans la partie précédente, on a essayé d'étudier les joints  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$ , et les différentes configurations d'équilibre obtenues pour Fe et Ni dans les deux configurations magnétiques NM et FM, en utilisant des grandeurs globales telles que l'énergie d'excès et le volume d'excès. Dans cette partie, on essaye d'analyser d'une façon plus fine les configurations d'équilibres obtenues en utilisant des données locales (énergie d'excès par site, pression par site...) pour avoir une vision microscopique plus détaillée.

L'énergie d'excès par site est l'excès d'énergie d'un site par rapport à sa valeur dans le volume. L'énergie d'excès est donc une grandeur qui s'annule dans le volume. Cette énergie n'est autre que la contribution du site considéré à l'énergie d'excès du joint de grain. Cette cartographie peut être intéressante pour étudier la ségrégation aux joints de l'alliage Fe-Ni.

La pression est également un paramètre clé de la ségrégation aux joints d'alliage. En effet, l'élément de plus petit (resp. grand) rayon atomique ségrège sur les sites en compression (resp. en tension). La pression hydrostatique sur un site  $i$ , en SMA, est donnée par [69] :

$$P_i = \sum_j \left( A p \exp^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} - \beta q \frac{\exp^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)}}{E_i^b} \right) \frac{r_{ij}}{3r_0} \quad (4.6)$$

où la somme est effectuée jusqu'aux distances deuxièmes voisins et  $E_i^b$  est la partie attractive de l'énergie du site.  $p, q, A, \beta$  et  $r_0$  sont les mêmes paramètres utilisés dans l'énergie. Pour avoir la pression (en GPa), on multiplie la relation 4.6 (en eV) par  $1.602 \cdot 10^2 \cdot \frac{4}{a_0^3}$  pour les structures FCC. Notons qu'une pression positive (resp. négative) correspond à un site de compression (resp. tension). Tout comme l'énergie d'excès par site, la pression par site est nulle dans le volume.

Les cartes d'énergie et de pression d'excès par site, qu'on analyse ici, prouvent qu'il existe de sites plus perturbés que d'autres par la présence du joint. Ces sites, de pression élevée (sous contraintes forte), contribuant fortement à l'énergie d'excès du joint, se distinguent et permettent à eux seuls la reconstruction de grandeurs globales liées aux joints. Présentons ces cartes pour les différentes configurations. D'abord pour  $\Sigma 5(210)$  Fe (cf. Figure 4.13) et Ni (cf. Figure 4.14), puis pour  $\Sigma 5(310)$  Fe (cf. Figure 4.15) et Ni (cf. Figure 4.16).

#### 4.4.1.1. Joint $\Sigma 5(210)$ :

Commençons par commenter les cartes Fe(NM). Les sites de la structure B'.B' (la plus stable) ont des énergies et pressions par site plus basses que ceux de la structure

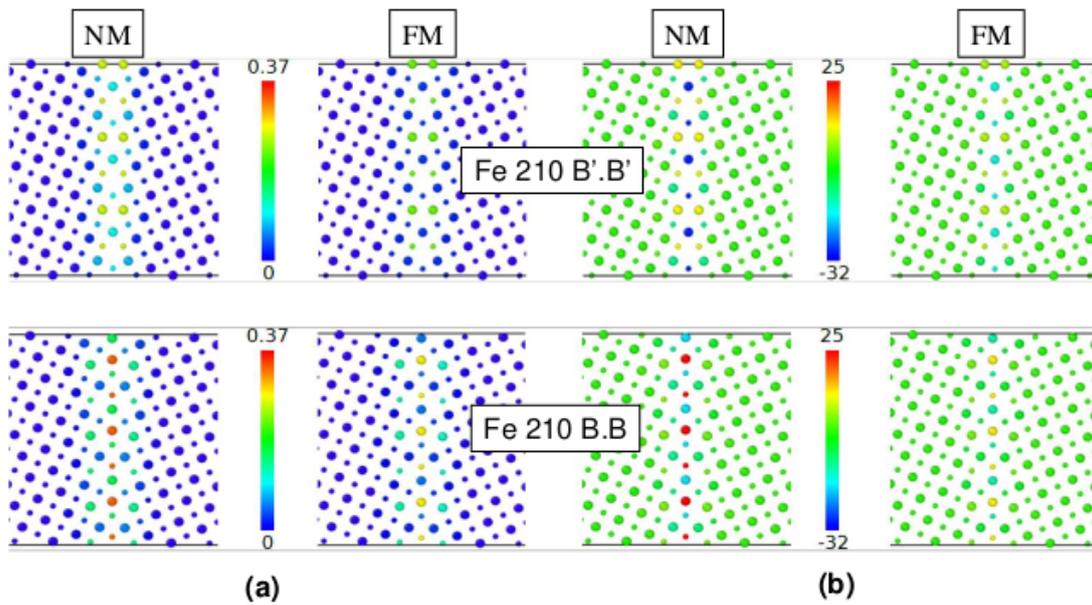


FIGURE 4.13. – Cartes Fe (210) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans les cas magnétique et non magnétique

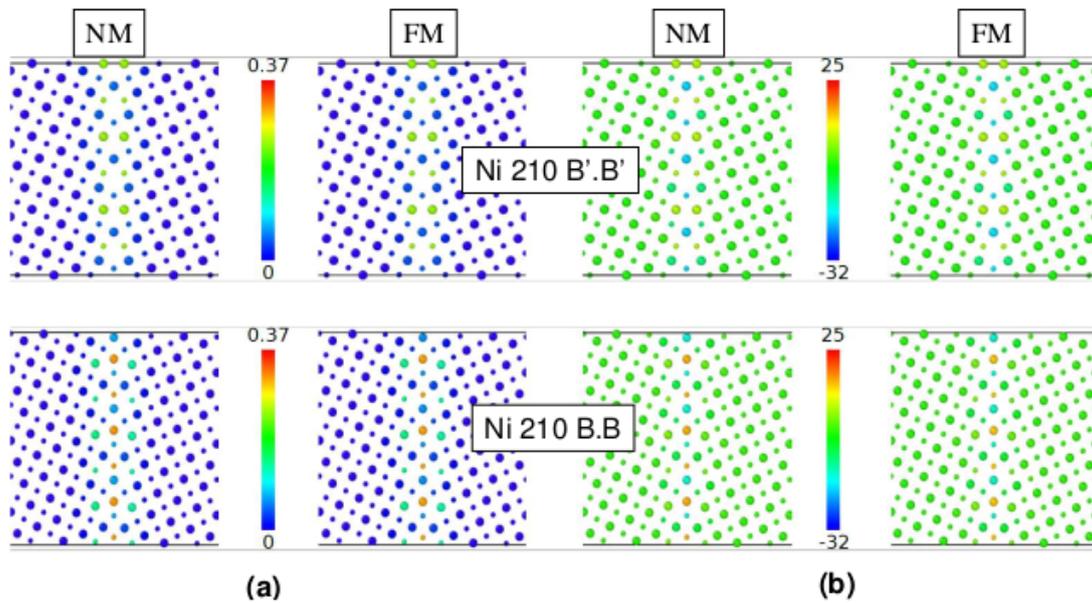


FIGURE 4.14. – Cartes Ni (210) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans les cas magnétique et non magnétique

B.B. De plus, tous les sites de la structure B'.B' subissent une contrainte en tension, ce qui est cohérent avec l'expansion latérale du joint lors de la relaxation, alors que quelques sites impliqués dans la structure B.B se trouvent en compression malgré cette dilatation globale de la boîte. Ces différences de pression par site peuvent conduire à

un comportement radicalement différent dans les problèmes de ségrégation. Notons enfin que le profil d'énergie d'excès par site est plus étendu pour B.B que pour B'.B', ce qui n'est pas le cas du profil de pression.

Considérons, maintenant le cas de Fe magnétique. Le magnétisme diminue fortement les énergies d'excès par site (en cohérence avec l'énergie de formation du joint) et élimine la quasi-totalité de la contrainte quel que soit son signe, aussi bien pour les structures B'.B' que B.B.

Même si, lors de l'étude globale, on n'avait pas détecté de changements notables dans la Figure 4.6 entre les structures NM et FM, les cartes d'énergie ou de pression correspondantes de la Figure 4.13 se révèlent fortement différentes. Cela signifie que, même si le magnétisme ne change pas la microstructure du joint, il modifie significativement ses propriétés.

Les cartes obtenues pour Ni présentent des tendances similaires, mais de moindre amplitude. En effet, la contrainte subie dans le cas non magnétique (l'énergie d'excès aussi) est plus faible que pour Fe. Les valeurs pour Ni sont moins amorties que pour Fe après introduction du magnétisme. On observe donc une contrainte plus importante pour Fe que Ni dans le cas NM alors que la situation est inversée dans le cas FM.

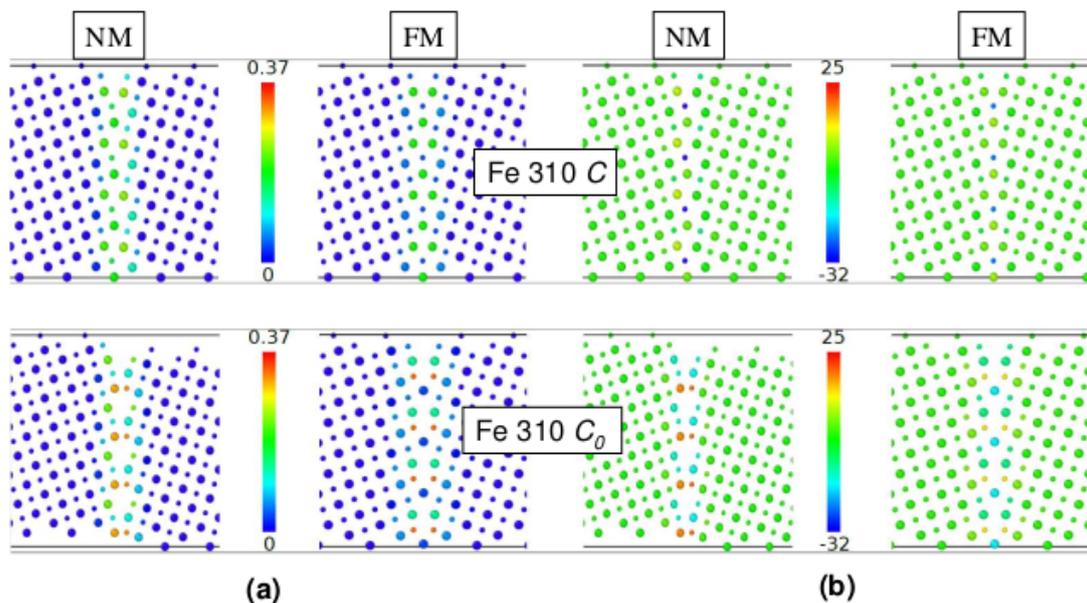


FIGURE 4.15. – Cartes Fe (310) (a) énergie d'excès (eV) (b) pression (GPa) dans les cas magnétique et non magnétique

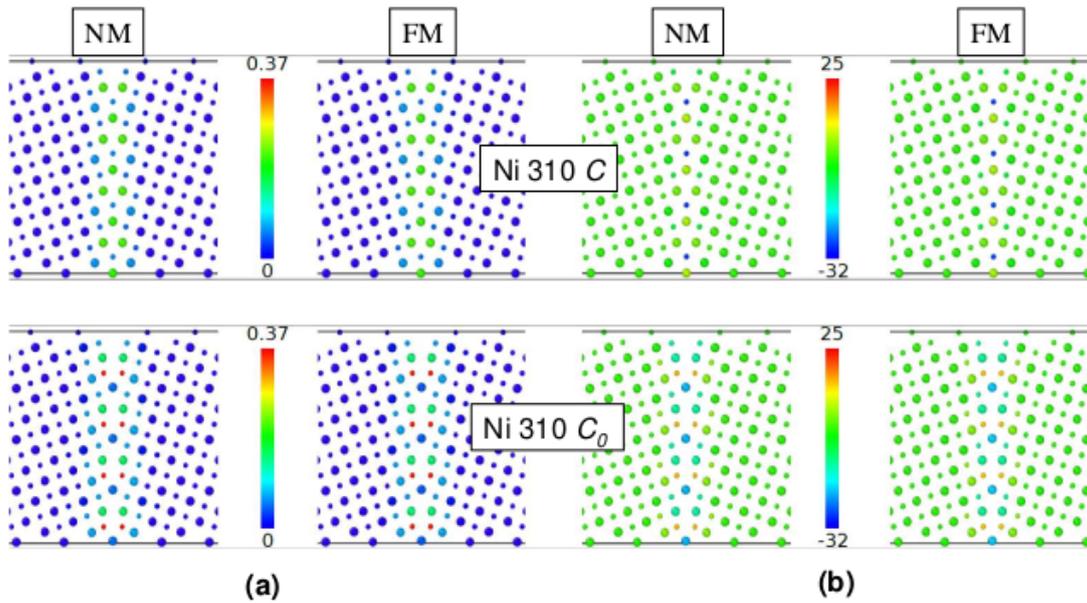


FIGURE 4.16. – Cartes Ni (310) (a) énergie d’excès (eV) (b) pression (GPa) dans le cas magnétique et non magnétique

#### 4.4.1.2. Joint $\Sigma 5(310)$ :

Dans le cas de la structure stable C, la tendance générale observée est que la majorité des sites soient soumis à une contrainte en tension. On observe tout de même quelques sites en compression dans le cas de la structure métastable  $C_0$  dans la configuration Ni(NM) mais en proportion inférieure à celle des joints (210). La différence principale des joints (310) par rapport aux joints (210) est la réduction drastique de la contrainte quel que soit l’état magnétique et l’élément considéré (Figures 4.15 4.16). Comme pour (210), on retrouve dans (310) quelques sites en tension dans la configuration stable C et quelques sites en compression dans la structure métastable  $C_0$ . L’effet est plus visible pour Fe que Ni. Une fois encore, comme on peut le voir sur la Figure 4.15, la contrainte est complètement relaxée dans la structure stable C quand on introduit le magnétisme. Le magnétisme a encore plus d’effet sur la structure  $C_0$ . Il change la microstructure et le signe de la contrainte, de sorte que des sites en compression deviennent des sites en tension.

#### 4.4.2. Reconstruction locale de l’énergie

On a vu à quel point les cartes locales d’énergie et de pression sont inhomogènes dans la région des joints, en fonction de la nature du joint, de la microstructure, et de l’état magnétique des éléments. L’idée dans cette partie est de repérer quels sont les atomes, parmi ceux qui forment les motifs des joints, qui contribuent le plus à leur énergie de formation. Ces atomes sont ceux dont l’énergie d’excès par atome est la plus forte. Pour identifier ces atomes, on fixe une énergie seuil  $E_{cut}$  et on ne

regarde que les sites qui ont une énergie d'excès supérieure à cette énergie seuil. Notons  $N_{at}$  le nombre d'atome ayant une énergie d'excès significative (supérieure à  $E_{cut}$ ),  $E_{GB}^*$  l'énergie d'excès globale du joint reconstruite à partir de ces seuls sites et  $\Delta E = E_{GB} - E_{GB}^*$  l'erreur relative par rapport à la valeur calculée en considérant la totalité des sites.

Lorsqu'on fixe  $E_{cut}$  à 0.001 eV, on arrive à reconstruire 95% de l'énergie globale du joint, avec  $N_{at} = 16 - 18$  sites non équivalents pour  $\Sigma 5(210)$  et  $N_{at} = 7 - 10$  sites pour  $\Sigma 5(310)$ . La perturbation induite par le joint est alors deux fois plus étendue pour le joint (210) que (310).

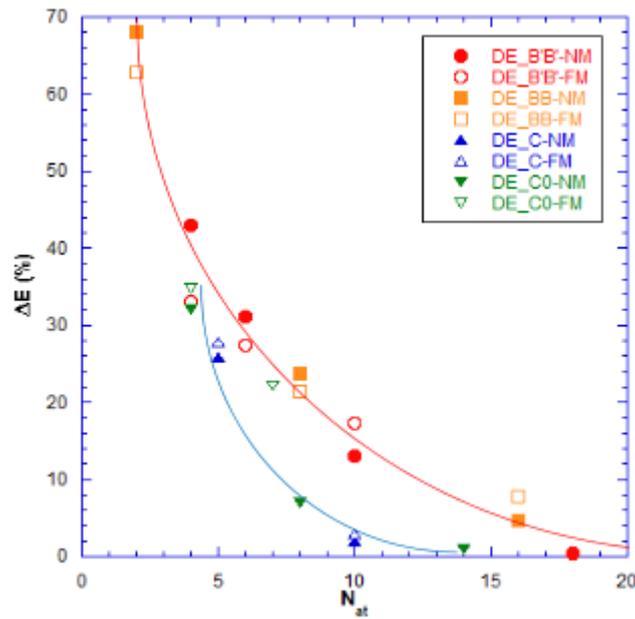


FIGURE 4.17. – Variation de l'erreur relative sur l'énergie des joints de grains en fonction de  $N_{at}$  pour Fe.  $N_{at}$  est le nombre d'atome qui contribue à l'énergie d'excès des joints par une énergie supérieure à une énergie de coupure  $E_{cut}$ .

Regardons maintenant le nombre minimal de sites nécessaires à la reconstruction de l'énergie d'excès, *i.e.* le nombre minimal de site requis pour reproduire les tendances générales des joints de grains étudiés. En prenant  $E_{cut} = 0.1$  eV, on arrive à reconstruire 70% de l'énergie d'excès globale et à reproduire, d'une façon semi qualitative, les différences de propriétés entre les joints en ne prenant en compte que 4-8 sites. Regarder la variation de  $N_{at}$  et  $\Delta E$  en fonction de  $E_{cut}$  nous permet de caractériser comment l'énergie globale dépend des sites considérés. Sur la Figure 4.17, on montre comment varie  $\Delta E$  en fonction de  $N_{at}$  dans le cas de cas Fe (les résultats ne dépendent pas de la nature de l'élément ou de son état magnétique). Cette variation est bien décrite par des exponentielles décroissantes dont la pente locale dépend de la nature

du joint considéré (210) ou (310).

L'utilisation d'un ensemble limité de sites afin de retrouver les différentes propriétés des joint représente un moyen utile de caractérisation des joints de grain à moindre coût de calcul.

### 4.4.3. Fonction de distribution radiale

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, qu'il existe des sites privilégiés dont les caractéristiques permettent de retrouver certaines propriétés globales des joints étudiés (énergie d'excès, comportement du volume d'excès...). Ces sites sont responsables de la majeure partie de l'énergie d'excès, nous avons regardé la coordinence moyenne  $n(r)$  de cet ensemble limité de sites afin d'identifier l'origine de la stabilité des différentes structures.  $n(r)$  peut être défini comme le nombre moyen par site de tous les voisins inclus dans une sphère de rayon  $r$  autour de tous ces sites.

Sur la Figure 4.18, nous traçons la différence  $dn(r)$  entre la coordinence moyenne de ces sites privilégiés et des atomes du volume. Puisque  $N_{at}$  est une fonction de  $E_{cut}$ ,  $dn(r)$  a été tracé à la fois pour l'ensemble étendu de sites qui participent à plus de 95% de l'énergie ( $E_{cut} = 0.001$  eV,  $N_{at} = 15$  atomes), et l'ensemble réduit qui ne contribue qu'à environ 70% de l'énergie ( $E_{cut} = 0.1$  eV,  $N_{at} = 5$  atomes), mais qui reproduit toutes les tendances qualitatives.

La première observation est que l'essentiel des tendances obtenues par l'ensemble large sont reproduites en prenant l'ensemble limité. En effet, les quelques atomes de l'ensemble limité suffisent pour caractériser les différentes structures. Notons que  $dn(r)$  est positif pour les distances légèrement en dessous de la distance premiers voisins dans le volume. Ceci est cohérent avec l'introduction, par les joints, de très courtes distances par rapport au cristal parfait. Cette tendance est la même dans tous les cas, en particulier dans le cas de la structure  $C_0$  où la relaxation permet d'avoir une coordinence courte distance similaire à la structure stable C malgré le fait que cette dernière est plus compacte.

Comme on peut le voir sur la Figure 4.18, la configuration B'.B' la plus stable des joints  $\Sigma 5(210)$ , présente une fonction de distribution radiale plus proche de celle du volume que la structure B.B où les écarts par rapport au volume sont notables surtout pour des distances comprises entre les premiers voisins  $r_0$  et les second voisins  $r_c^1$ . Notons enfin que les différences structurales des joints  $\Sigma 5(310)$  sont moins claires malgré que l'ensemble limité des sites arrive à reproduire la différence des énergie de formation des deux structures C et  $C_0$ .

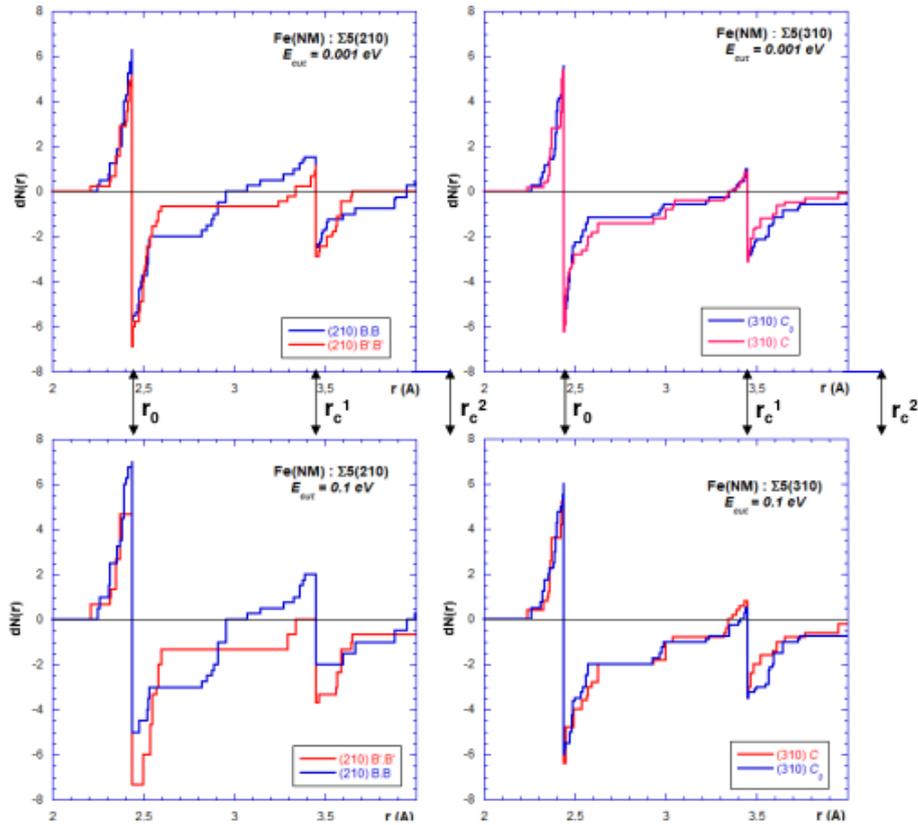


FIGURE 4.18. – Variation de la coordinnence moyenne dans la région du joint de grains par rapport au volume pour Fe non magnétique. La coordinnence moyenne est calculée sur un ensemble limité d'atomes qui contribuent à 95% ( $E_{cat} = 0.001 eV$ , courbe en haut) et 70% ( $E_{cat} = 0.1 eV$ , courbe en bas) de l'énergie totale d'excès. On indique les distance en volume premiers voisins  $r_0$ , seconds voisins  $r_c^1$  et troisièmes voisins  $r_c^2$ .

## 4.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude théorique de l'effet du magnétisme sur les stabilités relatives des microstructures principales des joints du type  $\Sigma 5(210)$  et  $(310) [001]$ . Dans ce but, nous avons mis en oeuvre des simulations de Dynamique Moléculaire trempée, fondées sur le potentiel SMA que nous avons développé dans ce but au chapitre précédent, afin d'identifier quelles sont les microstructures les plus stables pour les différentes configurations et les comparer.

Les résultats sont similaires pour Fe et Ni, bien que les effets magnétiques s'avèrent plus importants dans le premier cas où le magnétisme diminue significativement l'énergie d'excès des joints. Nous avons aussi démontré que le magnétisme réduit fortement la contrainte dans la région des joints et qu'il peut modifier le profil de

#### 4. Joints de grains purs – 4.5. Conclusion

relaxation. Pour quelques orientations, le magnétisme peut même changer la microstructure des joints. Mais le résultat principal reste que, même lorsque le magnétisme ne change pas la microstructure des joints, il modifie drastiquement ses propriétés énergétiques et sa carte des contraintes. Enfin, nous avons proposé une analyse locale qui nous a permis de classer les stabilités relatives des différentes structures dans les joints en utilisant seulement quelques sites atomiques privilégiés.

Dans le chapitre suivant on étudiera la ségrégation d'alliage dans les limites diluées et on fera une comparaison entre ségrégation de surface et ségrégation de joint de grains dans le cas des alliages Fe(Ni).

# 5. Alliage FeNi

## Sommaire

5.1	Préambule	97
5.2	Ségrégation aux joints dans les deux limites diluées	97
5.2.1	Joint $\Sigma 5(210)$ dans la structure B'.B'	98
5.2.2	Joint $\Sigma 5(310)$ dans la structure C	100
5.3	Ségrégation d'impureté en surface	102
5.3.1	Surface (100)	102
5.3.2	Surface (210)	103
5.3.3	Surface (310)	105
5.4	Ségrégation de surface : étude en concentration	106
5.4.1	Généralités	106
5.4.2	Isothermes de ségrégation obtenues	107
5.4.2.1	Haute température : $T > T_c$	107
5.4.2.2	Basse température : $T < T_c$	108
5.5	Conclusion	110

## 5.1. Préambule

La première étape sur le chemin de la modélisation de la ségrégation d'équilibre aux joints de grains dans l'alliage FeNi, qui est l'une des causes de son vieillissement, est de l'étudier dans la limite diluée. Cette étude n'est d'ailleurs pas que préliminaire à une étude à concentration finie dans la mesure où les aciers des internes de cuve contiennent moins de 15 % de Ni. Nous allons donc étudier, dans le potentiel d'alliage SMA dédié à cette étude, comment le magnétisme joue sur cette ségrégation à  $T=0K$ , pour les structures stables des deux joints précédemment modélisés dans les deux éléments purs. Afin de comprendre l'origine des comportements observés, nous comparerons nos résultats à la ségrégation à la surface libre de même orientation que les plans d'accrochage des joints, afin de mettre en évidence les ressemblances et les différences entre les moteurs des deux phénomènes. Nous terminerons en revenant sur réseau rigide pour calculer les isothermes de ségrégation, sur toute la gamme de concentration et de température, à la surface (100) de FeNi ferromagnétique, cette fois en utilisant le modèle TBIM lui aussi développé dans ce but.

## 5.2. Ségrégation aux joints dans les deux limites diluées

La première étape de notre étude de la ségrégation aux joints de grains  $\Sigma 5(210)$  et  $\Sigma 5(310)$  est effectuée en limite diluée, ce qui consiste à considérer une impureté (respectivement Ni, Fe) et à la placer successivement en volume puis dans la région affectée par la présence du joint dans la matrice pure (respectivement Fe, Ni), dans les structures les plus stables préalablement déterminées et relaxées au chapitre précédent. On notera Fe(Ni) et Ni(Fe) les deux limites diluées, d'abord en Ni puis en Fe. Le joint est ensuite relaxé en Dynamique Moléculaire trempée dans le potentiel SMA d'alliage qui a été paramétré dans le troisième chapitre de cette thèse. Rappelons que les boîtes de simulation contiennent, en raison des conditions périodiques, deux joints "tête bêche" suffisamment éloignés pour qu'il n'y ait pas d'interaction élastique à distance, et que les calculs sont réalisés à 0 K, donnant la tendance intrinsèque du système à la ségrégation de l'un ou l'autre élément, indépendamment d'un possible effet de température ultérieur. Ce calcul intègre bien sûr l'effet du magnétisme *via* la version du potentiel SMA choisie.

La quantité qui caractérise la tendance de l'impureté à occuper préférentiellement (ou non) un site particulier  $i$  du joint est l'énergie de ségrégation par site, définie comme la différence d'énergie du système selon que l'impureté occupe un site de volume ou le site  $i$  considéré.

$$E_{seg}(i) = E_{tot}^{impureté \text{ au site } i} - E_{tot}^{impureté \text{ en volume}} \quad (5.1)$$

D'après cette définition,  $E_{seg}(i)$  est négatif si l'impureté a tendance à ségréger sur le

site  $i$  et positif dans le cas contraire où il est énergétiquement plus favorable pour elle de rester en volume. Afin de visualiser le comportement de chaque système étudié, nous adoptons deux modes de représentation, soit une cartographie des énergies de ségrégation par site qui permet d'identifier un possible lien entre ségrégation et microstructure, soit une vision moyennée par plan parallèle au plan du joint (attention, il ne s'agit pas là d'un profil de concentration puisqu'il n'y a qu'un atome d'impureté).

### 5.2.1. Joint $\Sigma 5(210)$ dans la structure B'.B'

Intéressons nous tout d'abord à la ségrégation au joint  $\Sigma 5(210)$ . Les cartes d'énergies de ségrégation par site sont données sur la Figure 5.1, et les courbes moyennes en fonction de la distance au plan du joint dans la Figure 5.2, dans les deux limites diluées et pour les deux états magnétiques.

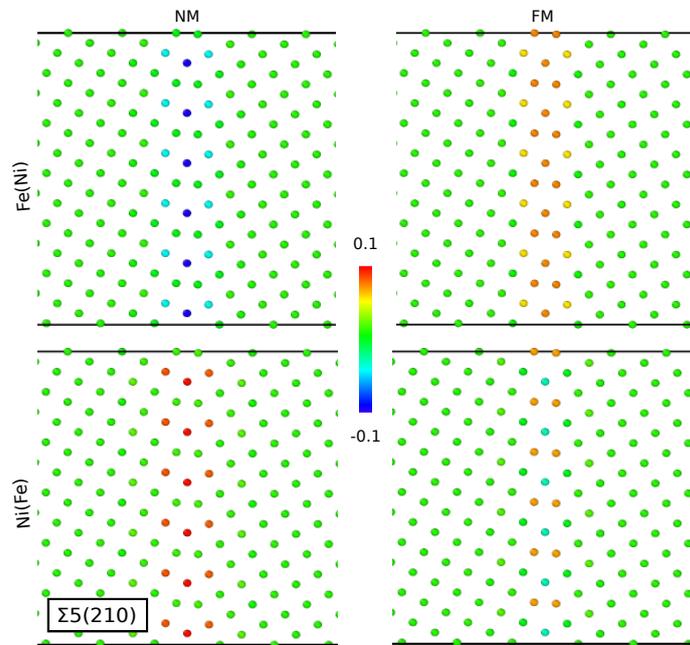


FIGURE 5.1. – Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site pour la microstructure stable  $\Sigma 5(210)$  B'-B', en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques.

Ces figures appellent plusieurs commentaires. Tout d'abord, dans le cas non magnétique, on observe que le Nickel a tendance à ségréger au joint quelle que soit la concentration, et ce avec la même énergie puisqu'on trouve des valeurs négatives quand l'impureté est l'atome de Ni, et positive quand c'est l'atome de Fe. La région du joint est trouvée globalement enrichie en Ni, de façon totalement symétrique par rapport au plan du joint. Une vision plus détaillée révèle que cet enrichissement se fait de façon hétérogène puisqu'il est surtout important dans le plan du joint, négligeable dans le plan voisin, puis à nouveau significative dans le troisième plan, avant

## 5. Alliage FeNi – 5.2. Ségrégation aux joints dans les deux limites diluées

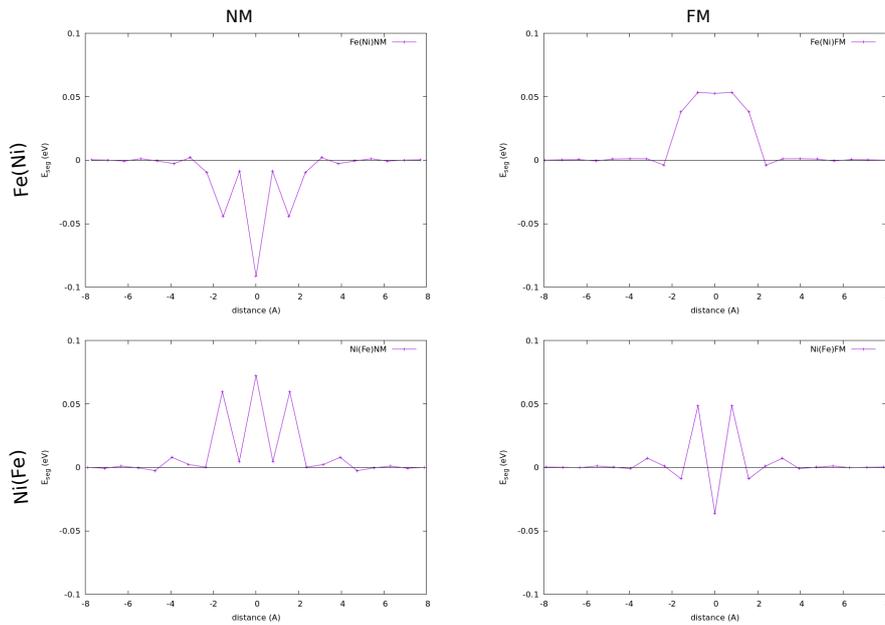


FIGURE 5.2. – Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la couche centrale du joint stable  $\Sigma 5(210)$  B'-B'. Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques.

de pouvoir être négligé au-delà.

L'introduction du magnétisme change drastiquement cette tendance. Tout d'abord, dans le cas d'une impureté de Ni dans Fe, on peut voir que la ségrégation s'inverse puisque cette énergie est positive dans toute la région du joint, et ce de façon homogène et symétrique sur les trois premiers plans avant de s'annuler au-delà. Dans l'autre limite diluée, le comportement est encore différent puisque le magnétisme ne modifie que l'enrichissement du plan du joint. Ainsi dans ce cas, le Fer vient ségréger sur le plan du joint, mais évite de le faire dans les plans qui l'entourent (pas de ségrégation sur le plan voisin, et ségrégation de Ni sur le suivant). Ces comportements différents illustrent bien la sensibilité du phénomène de ségrégation à l'état magnétique du système et à sa concentration. Ils peuvent être vus comme la signature du fait que deux des trois effets moteurs en général évoqués pour piloter la ségrégation (effet d'énergie de site et effet de taille) sont ici très faibles et que le troisième effet, l'effet d'alliage (tendance à l'ordre ou à la séparation de phases), s'inverse ici quand on introduit le magnétisme.

On peut toutefois se demander jusqu'à quel point on aurait pu prévoir ce comportement complexe à partir de la connaissance des cartes d'énergie de défaut et de pression locale dans les métaux purs tracées au chapitre précédent. Rappelons que schématiquement, Nickel et Fer ont à peu près le même rayon atomique sauf dans le cas non magnétique où le Fer est plus petit et que par ailleurs Ni est plus cohésif

que Fe. On aurait donc pu s'attendre plutôt à un enrichissement du joint en Fe pour diminuer l'énergie de défaut positive dans le joint de Fe ou de Ni purs, quelque soit l'état magnétique, ce qui n'est pas le cas sauf pour Ni(Fe) magnétique. Les cartes d'énergie d'excès ne suffisent donc pas à prédire la ségrégation de l'impureté. La carte de pression dans le joint non magnétique montre un plan de joint en forte tension, effet qui s'estompe quand on introduit le magnétisme, et dans le cas de Ni. Cela n'explique pas la ségrégation observée de l'impureté de Ni dans Fe non magnétique (un atome plus gros vient soulager la contrainte initialement en tension). Il semble donc bien que les effets usuels d'énergie de défaut et de désaccord de maille sont ici trop petits pour piloter la ségrégation de l'impureté et que seul l'effet d'alliage est assez fort pour le faire et expliquer *a minima* l'inversion de ségrégation systématiquement observée en fonction de l'état magnétique, au moins sur le plan du joint, dans les deux limites diluées.

### 5.2.2. Joint $\Sigma 5(310)$ dans la structure C

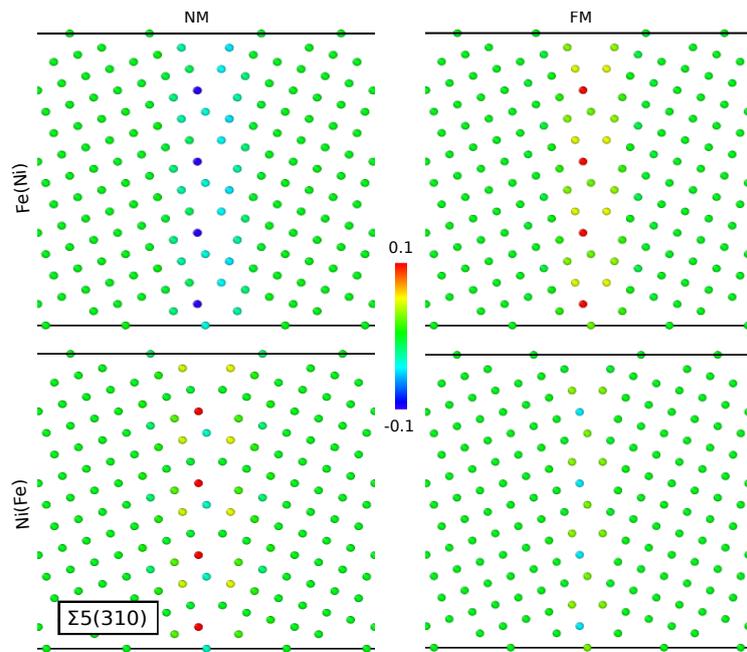


FIGURE 5.3. – Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site pour la microstructure stable  $\Sigma 5(310)$  C, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques.

Considérons maintenant le cas du joint  $\Sigma 5(310)$  C dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques, pour lequel nous donnons les cartes d'énergie de ségrégation sur la Figure 5.3 et leur dépendance en distance par rapport au plan du joint sur la Figure 5.4. Rappelons que dans ce cas la couche  $n = \pm 0.5$  n'est pas toujours présente (Figure 4.10) et que les configurations  $\Sigma 5(310)$  ne sont pas aussi symétriques que les (210). L'effet asymétrique introduit par la couche  $n = \pm 0.5$  est d'autant plus

## 5. Alliage FeNi – 5.2. Ségrégation aux joints dans les deux limites diluées

spectaculaire que  $\Delta$  est grand ( $\Delta$  est l'écart algébrique précédemment défini entre cette couche et la couche centrale  $n = 0$ ). On peut voir sur la Figure 5.4 que c'est dans le cas de Fe(Ni)NM que cette asymétrie est la plus forte. Pour les autres configurations,  $\Delta$  étant petit, les effets sont moins spectaculaires.

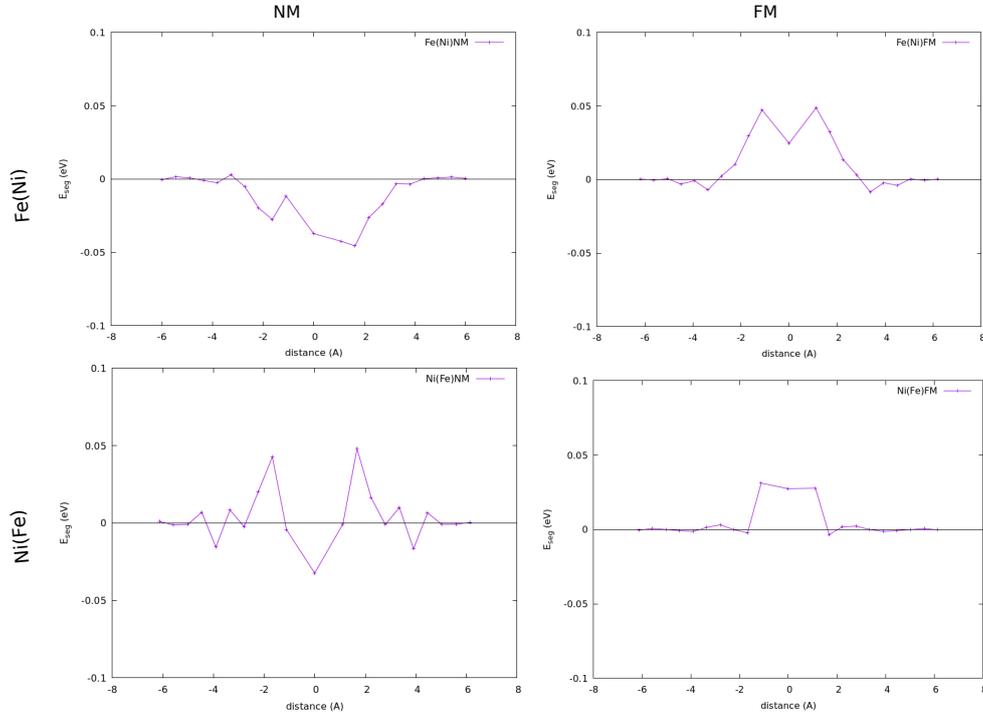


FIGURE 5.4. – Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la couche centrale du joint stable  $\Sigma 5(310)$  C. Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques.

Mise à part la symétrie, on identifie de fortes différences entre  $\Sigma 5(310)$  et  $\Sigma 5(210)$ . C'est dans le cas dilué en Ni que ces différences sont le moins fortes. Ainsi on retrouve bien une ségrégation de Ni au joint, certes plus asymétrique dans Fe(Ni) non magnétique, qui s'inverse en une ségrégation de Fe quand on introduit le magnétisme. La comparaison des deux joints fait apparaître des résultats totalement différents quand on considère le cas dilué en Fe, Ni(Fe), en ce qui concerne le plan central du joint puisqu'on trouve cette fois un enrichissement de ce plan en Fe dans le cas non magnétique qui s'inverse en Ni dans le cas magnétique, soit une inversion de ségrégation sur ce plan par rapport au joint  $\Sigma 5(210)$  B'.B'. La situation autour du joint est quant à elle retrouvée similaire au cas du joint précédent. Les cartes d'énergie d'excès et de pression autour des joints purs ne nous aident malheureusement pas plus que précédemment, seul l'effet du magnétisme étant clairement identifié comme inversant toujours la nature de l'élément qui ségrège!

### 5.3. Ségrégation d'impureté en surface

Nous venons de voir que les trois moteurs habituellement invoqués pour prédire la ségrégation de surface ne se sont guère révélés efficaces pour prédire la ségrégation aux joints, du moins dans le système FeNi. On peut donc légitimement se demander ce qu'il en est de la ségrégation de surface dans ce système afin de voir si cette limitation vient du passage de la surface au joint, ou des singularités du système FeNi. Pour répondre à cette interrogation, nous présentons dans ce paragraphe les résultats de la modélisation de la ségrégation d'une impureté sur différentes surfaces de FeNi dans le même potentiel SMA que pour le joint, d'abord dans le cas d'une surface (100), considérée comme la surface moyenne dans la structure cfc, puis dans celui des deux surfaces de plus haut indice qui servent de plans de base à la construction de nos deux joints, soit les surfaces (210) et (310), dans les deux états non magnétique et ferromagnétique. La relaxation se fait une nouvelle fois par dynamique moléculaire trempée.

On décrit le système en terme de plans parallèles à la surface, la surface étant repérée par  $n = 0$ , le plan en dessous par  $n = 1$ , etc.... L'énergie de ségrégation sur un plan  $n$  est donné par :

$$E_{seg}(i) = E_{tot}^{impureté \text{ dans le plan } n} - E_{tot}^{impureté \text{ en volume}} \quad (5.2)$$

On adoptera le même mode de représentation que pour le joint, à savoir des cartes d'énergie de ségrégation par site d'une part, et des courbes montrant son évolution en fonction de la distance à la surface d'autre part.

#### 5.3.1. Surface (100)

Les cartes et courbes pour les deux limites diluées et les deux états magnétiques sont montrées respectivement dans les Figures 5.5 et 5.6.

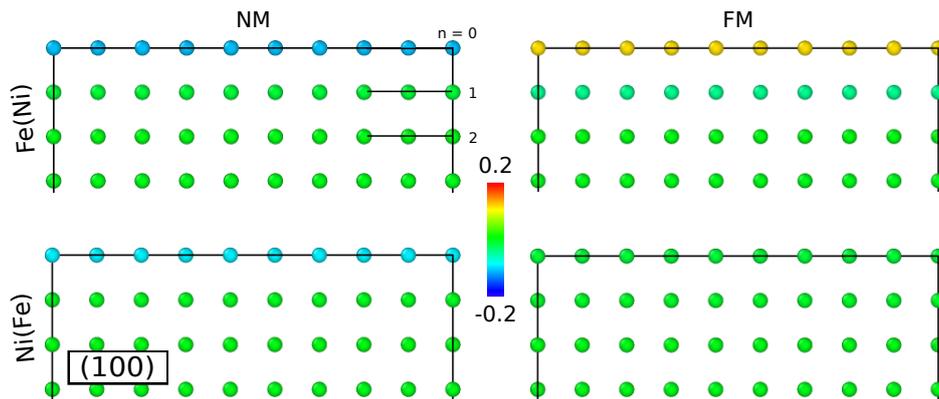


FIGURE 5.5. – Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques.

## 5. Alliage FeNi – 5.3. Ségrégation d'impureté en surface

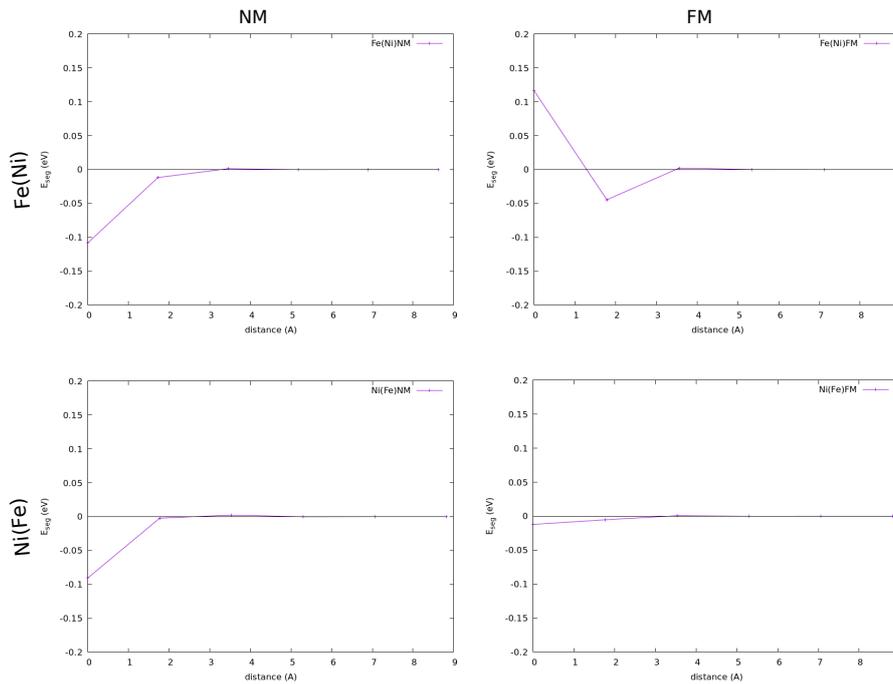


FIGURE 5.6. – Courbes des énergies de ségrégation de l'impureté en fonction de la distance par rapport à la surface (100). Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques.

On peut voir que même dans le simple cas de la surface, les arguments simples habituellement utilisés sont insuffisants. Ainsi, ce n'est pas l'élément de plus basse énergie de surface qui ségrège toujours puisque, dans le cas non magnétique, Fe ne ségrège que dans le cas dilué en Fer Ni(Fe), Ni occupant préférentiellement la surface dans la limite diluée en Ni. Ainsi c'est ici l'impureté qui ségrège dans tous les cas, ce qui relève plutôt de l'effet de taille (du moins dans les modèles d'élasticité). Une nouvelle fois l'introduction du magnétisme vient brouiller les pistes en inversant la ségrégation dans le cas dilué en Ni, pour lequel Ni vient cette fois ségréger en sous-surface, et en la supprimant presque dans la limite diluée en Fe.

### 5.3.2. Surface (210)

Comme précédemment, on repère le plan de la surface par  $n = 0$  et les plans inférieurs par les entiers supérieurs. La première constatation est qu'on retrouve globalement les mêmes tendances que pour la surface (100), et donc des différences avec le joint de grains  $\Sigma 5(210)$ . En particulier, dans le cas non magnétique, on trouve comme pour la (100) que c'est toujours l'impureté qui ségrège ici alors que dans le joint c'était toujours le nickel. Il y a donc une inversion de tendance dans le cas Ni(Fe). Par ailleurs l'énergie de ségrégation diminue ici de façon monotone avec la distance à la surface alors que c'était de façon oscillante en s'éloignant du plan du joint de grains.

5. Alliage FeNi – 5.3. Ségrégation d'impureté en surface

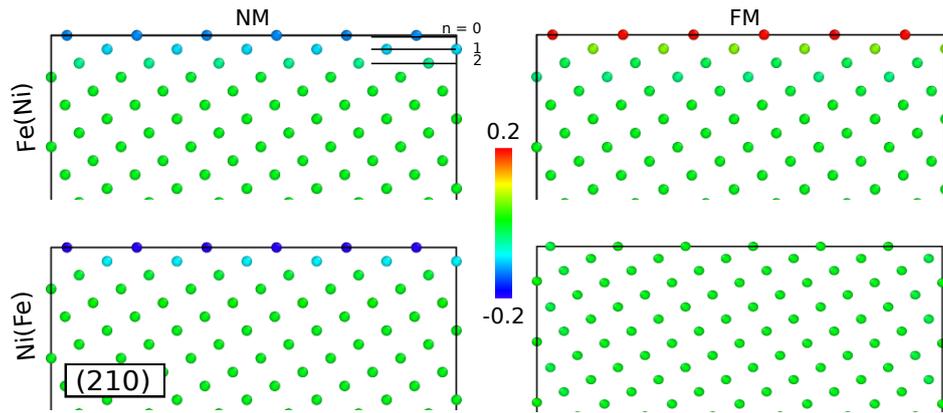


FIGURE 5.7. – Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques.

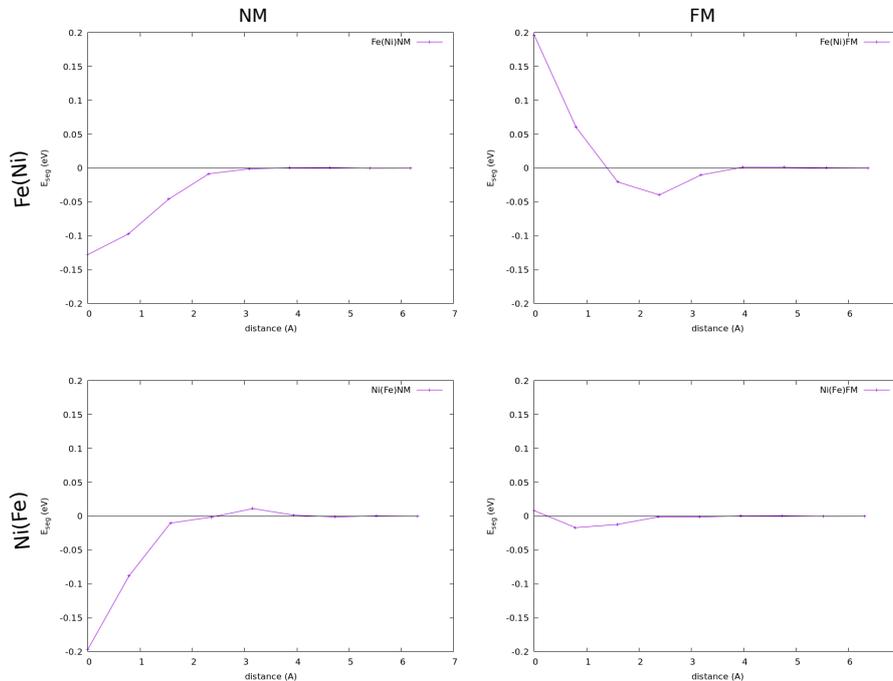


FIGURE 5.8. – Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la surface (210). Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques.

Une nouvelle fois le magnétisme change le signe de l'énergie de ségrégation dans la limite Fe(Ni) où l'impureté ne ségrège plus que faiblement sur le deuxième plan sous la surface, l'amortissement se faisant plus lentement que pour la surface (100). Dans la limite diluée Ni(Fe) le magnétisme diminue à nouveau drastiquement l'énergie de ségrégation puisque, à la surface  $n = 0$ , l'énergie est divisée par 20 par rapport aux autres situations.

### 5.3.3. Surface (310)

Les cartes et courbes pour cette orientation sont portées sur les Figures 5.9 et 5.10.

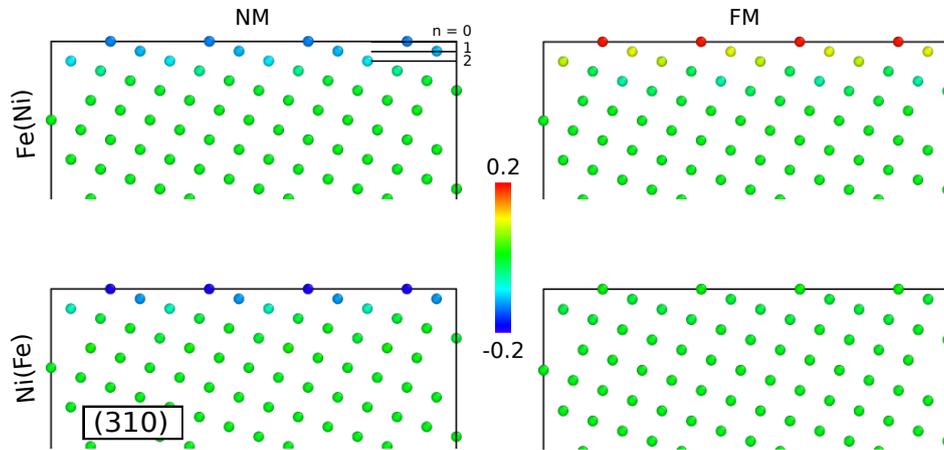


FIGURE 5.9. – Cartes des énergies de ségrégation (eV) par site, en limites diluées, dans les différentes configurations magnétiques.

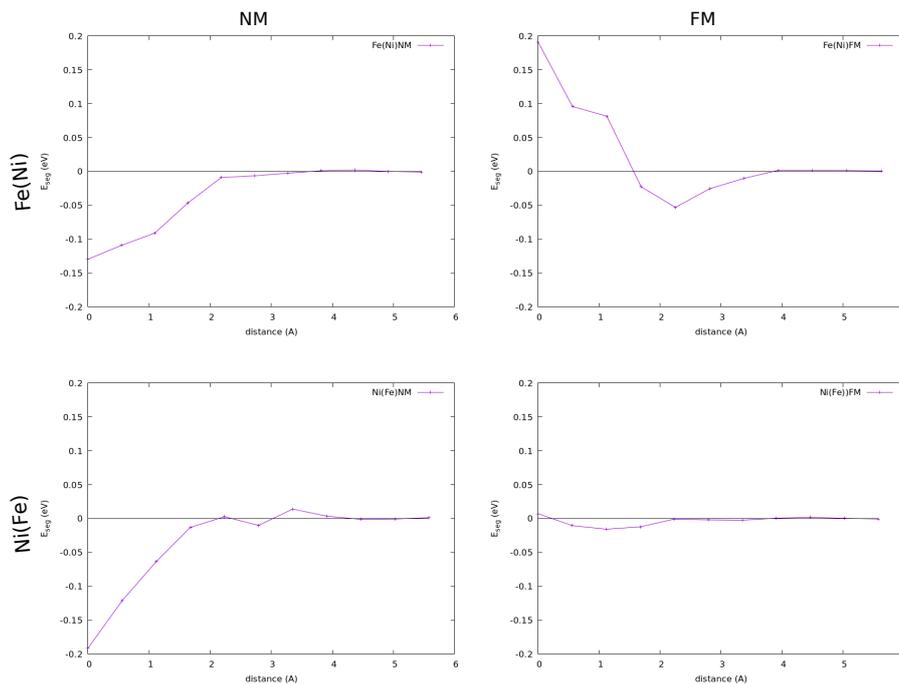


FIGURE 5.10. – Courbes des énergies de ségrégation en fonction de la distance par rapport à la surface (310). Les énergies de ségrégation sont tracées dans les deux limites diluées pour les deux configurations magnétiques.

Les conclusions générales qu'on peut en tirer concernant la surface (310) sont similaires à celles de la surface (210), même si les énergies sont légèrement perturbées

par rapport au cas (210). En effet, on voit par exemple sur la Figure 5.10 que l'énergie de ségrégation présente des oscillations plus marquées pour Ni(Fe) NM qui s'étendent sur sept plan atomiques. On retrouve donc, comme pour la surface (210), une ségrégation de l'impureté quelle que soit la limite diluée dans le cas non magnétique, alors qu'on trouvait une ségrégation de Ni dans les deux limites pour le joint  $\Sigma 5(310)$ . Par ailleurs, le magnétisme joue le même rôle que pour la surface (210). Il change le signe de l'énergie de ségrégation dans la limite Fe(Ni) où l'impureté ségrège à la surface pour la configuration non magnétique mais pas dans le cas magnétique (Figure 5.9). D'une façon générale, les dépendances en distance à la surface de l'énergie de ségrégation sont plus étendues et les énergies sont amplifiées.

## 5.4. Ségrégation de surface : étude en concentration

Avant de compléter l'étude de la ségrégation d'impureté, dans le joint comme en surface, par une étude en température sur toute la gamme de concentration dans le même potentiel SMA (ce qui fera l'objet d'un autre travail de thèse), nous présentons ici une étude plus simple des isothermes de ségrégation à la surface (100) de l'alliage FeNi, dans le cadre cette fois du modèle TBIM sur réseau rigide précédemment paramétré, dans le seul cas ferromagnétique qui est le plus riche puisque présentant des phases ordonnées à basse température. Bien que ce modèle soit d'une précision inférieure à la DFT, et qu'il ne permette pas de relaxation comme le SMA, il a montré son efficacité en reproduisant les résultats obtenus par des méthodes *ab initio*. On se place donc ici sur un réseau rigide fcc et on cherche les états d'équilibre en utilisant une méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique pour différentes concentrations de volume. On étudie la ségrégation de surface pour deux températures différentes. Une basse température, inférieure à la température de transition ordre-désordre, où l'on observe en volume l'existence de phases ordonnées et une température haute où l'alliage est désordonné.

On suppose comme précédemment que le cristal peut être décrit comme un empilement de plans atomiques (p) parallèles à la surface libre définie par  $p=0$ . La concentration en Ni d'un plan (p) est donnée par  $c_p = \frac{N_p(Ni)}{N_p^{tot}}$ . où  $N_p(Ni)$  est le nombre d'atome de Ni dans le plan (p) et  $N_p^{tot}$  est le nombre total d'atomes dans le plan (p).

### 5.4.1. Généralités

L'un des avantages du TBIM est de permettre de séparer et de quantifier les contributions des différents moteurs de ségrégation. Comme déjà dit, on décompte en général trois moteurs : un effet de surface qui fait ségréger à la surface l'espèce qui a l'énergie de surface la plus faible (ici Fe), un effet d'alliage qui favorise un enrichissement en

## 5. Alliage FeNi – 5.4. Ségrégation de surface : étude en concentration

surface du majoritaire dans un alliage avec tendance à l'ordre et génère ensuite un profil de concentration oscillant sous la surface, et enfin un effet de taille qui ne joue pas ici dans la mesure où Fe et Ni ont quasiment le même rayon atomique dans le cas ferromagnétique.

A titre d'illustration, nous montrons sur la Figure 5.11 les isothermes de ségrégation, caractérisant la variation de la concentration du plan de surface  $c_0$  en fonction de la concentration de volume  $c$  pour l'alliage  $Fe_{1-c}Ni_c$ , en séparant les deux effets à température fixée. On voit que dans la partie de la figure diluée en Nickel ces deux effets s'ajoutent pour donner une ségrégation importante du Fer à la surface. Dans la partie concentrée en Nickel, ils agissent en sens opposé. Cette compétition peut avoir comme effet une ségrégation du Fer moins prononcée voire une inversion du profil de ségrégation.

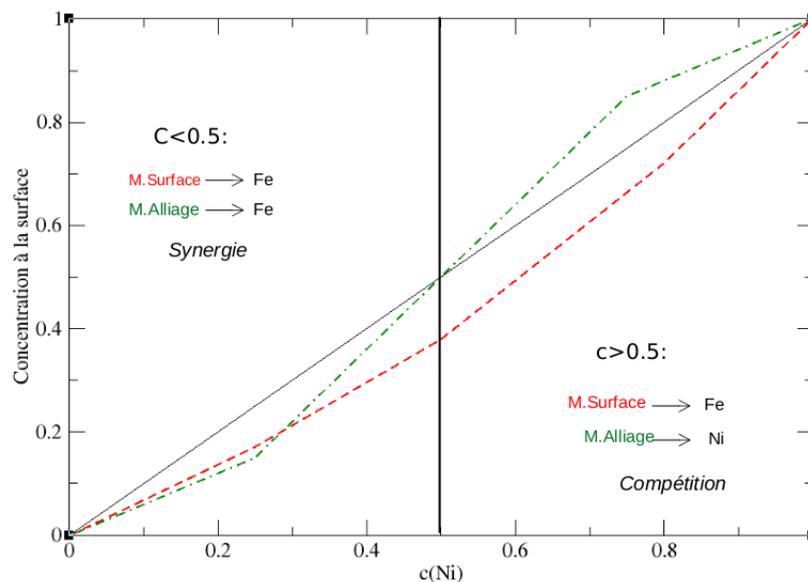


FIGURE 5.11. – Isothermes de ségrégation quand on découple les moteurs : effet d'alliage *versus* effet de surface

### 5.4.2. Isothermes de ségrégation obtenues

Nous allons maintenant coupler ces deux effets pour décrire la variation du profil de concentration, et donc des isothermes de ségrégation, en fonction de la température, selon que le système est désordonné ( $T > T_c$ ) ou partiellement ordonné ( $T < T_c$ ).

#### 5.4.2.1. Haute température : $T > T_c$

Les isothermes de ségrégation correspondant aux concentrations de la surface ( $p = 0$ ) et des deux plans sous-jacents ( $p = 1, 2$ ) à  $T = 500K$  sont illustrées sur la Fi-

gure 5.12.

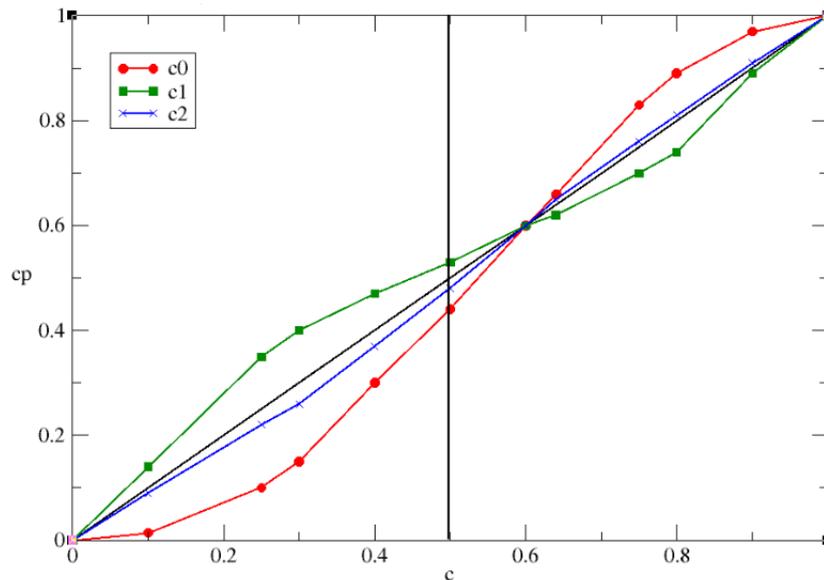


FIGURE 5.12. – Isothermes de ségrégation :  $T = 500K > T_c$

Les résultats essentiels quant à la composition du plan de surface sont les suivants :

- $c \leq 0.5$  : ségrégation du Fer du côté dilué en Nickel. dans cette partie les moteurs de surface et d'alliage travaillent en synergie pour faire ségréger le Fer ;
- $0.5 \leq c \leq 0.62$  : dans cette gamme de concentration, l'effet d'alliage n'est pas encore assez fort pour inverser la tendance mais la ségrégation du Fer est moins prononcée ;
- $0.62 \leq c$  : l'effet d'alliage l'emporte et c'est le Nickel qui ségrège à la surface.

Par ailleurs, on observe bien un comportement oscillant du profil de concentration, comme attendu d'un système présentant une tendance à l'ordre, qui s'amortit rapidement à partir du second plan sous la surface.

#### 5.4.2.2. Basse température : $T < T_c$

Lorsque la température est inférieure à la température de transition ordre/désordre, la mise en ordre du système influence la ségrégation en surface. En effet, dans un système de taille finie, avoir une structure ordonnée dans le cœur du volume, influence les compositions de surfaces. On présente les résultats obtenus pour  $T = 200K$ .

Intéressons nous d'abord à la variation de la composition de la surface  $c_0$  en fonction de celle du volume illustrée sur la Figure 5.13 et analysons les configuration obtenues.

## 5. Alliage FeNi – 5.4. Ségrégation de surface : étude en concentration

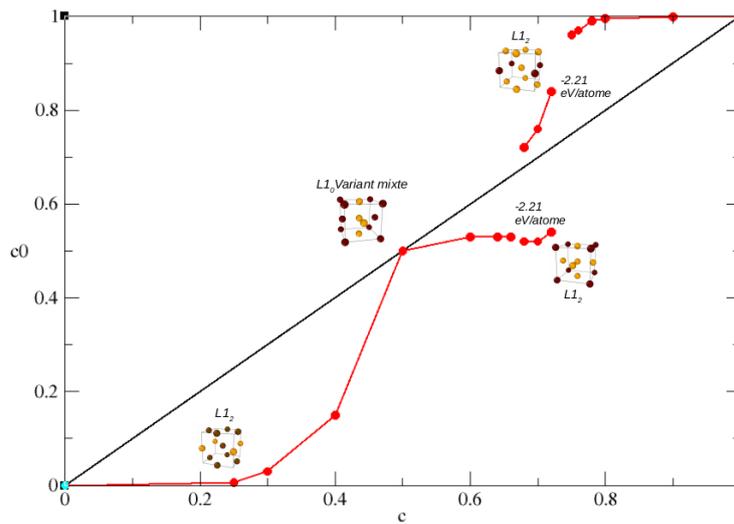


FIGURE 5.13. – Composition de la surface :  $T = 200K < T_c$

- $C_{volume} = 0.25$  : La structure ordonnée correspondant à cette concentration est une  $L1_2$ . Cette structure est une alternance de plans purs et de plans mixtes. Puisque les deux moteurs de ségrégation favorisent la ségrégation du Fer dans cette gamme de concentration, la terminaison de surface est le plan de Fer pratiquement pur.
- $C_{volume} = 0.5$  : La structure ordonnée correspondant à cette concentration est une  $L1_0$ . Cette structure peut être considérée, selon la direction d'observation, comme une alternance de plans purs (variant alterné) ou une alternance de plans mixtes (variant mixte). Ici la terminaison de surface adoptée par le système est le variant mixte pour la surface libre. Ce choix n'est pas toutefois pas évident, puisqu'un calcul (cf. Annexe C) montre que les deux variants ont la même énergie du moins à  $T = 0K$ . La température lève donc cette dégénérescence.
- $0.68 \leq C_{volume} \leq 0.74$  : les simulations montrent l'existence d'une bi-stabilité de phase dans cette gamme de concentration, correspondant aux deux terminaisons possibles de la structure  $L1_2$  : terminaison pur Nickel ou terminaison mixte, résultant de la compétition entre effet d'alliage et de surface. Énergétiquement, là encore aucune de ces deux terminaisons n'est favorisée par rapport à l'autre à  $T=0K$  (cf. Annexe C), de sorte que la métastabilité à température finie se traduit par la convergence de la simulation vers l'une ou l'autre solution selon la configuration initiale choisie.

Le profil de concentration des trois premiers plans est illustré par les isothermes de ségrégation pour  $p = 0, 1, 2$  sur la Figure 5.14. On constate que le comportement oscillant est plus marqué qu'à haute température et que la bi-stabilité observée en surface s'étend naturellement aux plans sous-jacents. On peut donc légitimement se deman-

der si cette bistabilité thermodynamique pourrait être à l'origine d'un comportement complexe de la cinétique de ségrégation.

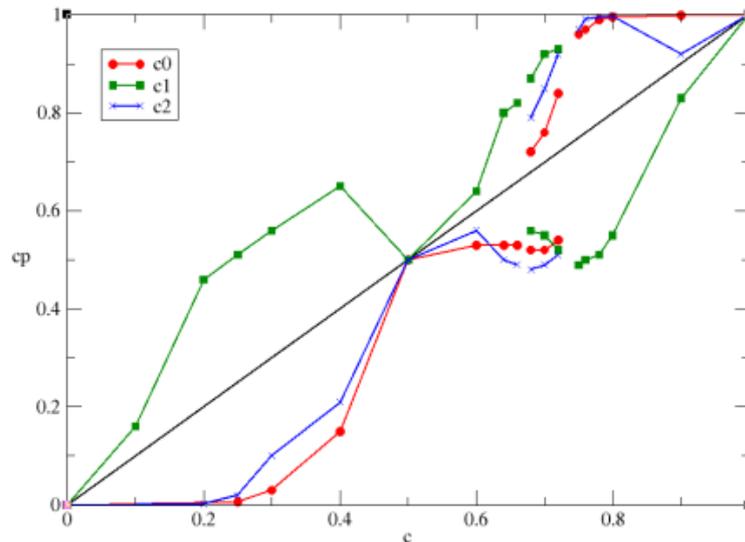


FIGURE 5.14. – Isothermes de ségrégation;  $T < T_c$

## 5.5. Conclusion

L'étude de la ségrégation d'impureté à température nulle aux deux joints de grains  $\Sigma 5(210)$  et  $\Sigma 5(310)$  a mis en évidence une grande complexité de comportements, avec des inversions de la ségrégation à la fois en fonction de la concentration (limites diluées en Ni ou Fe), de l'état magnétique et de la structure des joints étudiés. Il est du coup difficile de prédire la nature de l'espèce qui ségrège en fonction des moteurs usuellement invoqués en surface, nécessitant donc la mise en oeuvre de simulations numériques, prenant en particulier en compte l'effet du magnétisme, pour solutionner le problème. L'étude des surfaces libres caractérisant l'orientation des joints révèle non seulement des comportements différents de ceux observés aux joints, mais aussi difficilement prédictibles à partir de la connaissance des moteurs précédemment évoqués, mettant en relief la complexité du système FeNi quant à la modélisation des phénomènes de ségrégation, tant aux joints qu'en surface.

## 6. Conclusion et perspectives

Le travail de recherche présenté ici s'intègre dans un travail à long terme visant à modéliser le vieillissement des aciers austénitiques, élaborés en introduisant des impuretés métalliques (Ni, Cr) dans une solution solide de Fer. C'est la ségrégation de ces impuretés aux différents défauts du matériau, en particulier aux joints de grains, qui est responsable de ce vieillissement en modifiant ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Ce phénomène est particulièrement nocif dans l'industrie du nucléaire où ces aciers sont les constituants des internes de cuve des REPs en France. Il s'agit donc d'un problème industriel réel et inévitable qu'il faut prendre au sérieux à la fois à un niveau financier, en réduisant le coup des consommables, et surtout d'un point de vue de sûreté des installations où le vieillissement des pièces utilisées peut engendrer un dysfonctionnement des systèmes.

Comprendre et prédire le vieillissement des aciers austénitiques nécessite donc de modéliser la ségrégation des impuretés aux défauts du matériau, à la fois à l'équilibre thermodynamique, et hors équilibre sous irradiation. De nombreux travaux théoriques s'y sont attachés dans le cas de l'alliage Fe(Cr), beaucoup moins dans le système Fe(Ni) qui a fait l'objet de ce travail. L'étude de la ségrégation impose tout d'abord d'avoir un modèle énergétique qui décrive avec précision les interactions atomiques, qui soit peu coûteux numériquement et qui prenne en compte toute la physique du problème, spécialement le magnétisme qui joue un rôle fondamental dans ce système. Pour cela nous avons développé un potentiel interatomique à N-corps dans l'approximation dite du Second Moment des Liaisons Fortes (SMA), qui prend en compte le magnétisme de façon effective par l'ajustement d'une base de données issues de calculs basés sur la DFT. Nous avons fait le choix d'introduire plus de physique dans le problème en recalant les énergies de cohésion minimales à leurs valeurs expérimentales. Ce choix permet de reproduire les bonnes tendances des énergies de surface, prérequis essentiel dans l'étude de la ségrégation de surface et plus généralement celle des impuretés aux défauts. Pour assurer une stabilité mécanique, nous avons contraint le potentiel SMA à satisfaire l'équation d'état universelle de Rose qui assure des constantes élastiques physiques. En parallèle, dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'à l'ordre chimique sur un réseau rigide, nous avons développé un modèle d'Ising effectif lui-aussi dérivé des Liaisons Fortes (Tight-Binding Ising Model TBIM), qui met en jeu une description phénoménologique de l'énergie interne sous forme d'une somme d'interactions de paire effectives, bien adaptée à un traitement thermostatistique sur réseau rigide.

Nous avons commencé par étudier l'effet du magnétisme sur la structure des joints de grains  $\Sigma 5$  (210) et (310) [001] des deux éléments constitutifs purs Fe et Ni en utilisant le potentiel SMA dans des simulations de Dynamique Moléculaire Tournée. Nous

avons démontré que l'effet du magnétisme, plus important pour Fe que Ni, diminue significativement non seulement l'énergie d'excès des joints, mais aussi la contrainte qu'ils induisent dans leur voisinage, et qu'il modifie le profil de relaxation. Même lorsque le magnétisme ne change pas la microstructure, il modifie considérablement les propriétés énergétiques des différents sites ainsi que la carte des pressions locales.

Nous avons ensuite étudié la ségrégation au voisinage de ces joints dans les limites diluées Fe(Ni) et Ni(Fe), où nous avons pu montrer que la nature de l'élément qui ségrège et le profil de ségrégation perpendiculairement aux joints dépend de la concentration, de l'orientation du joint et de son état magnétique. Le phénomène n'est donc pas prédictible sur la base des moteurs généralement invoqués dans le cas de la ségrégation de surface. Pour aller plus loin dans cette comparaison, les résultats dans les joints ont été comparés à ceux obtenus pour la ségrégation au voisinage de la surface, permettant de tirer des leçons générales sur les similitudes et différences des deux types de ségrégation. Enfin, nous avons réalisé une étude, en concentration et en température, de la ségrégation sur une surface (100) dans le cas de l'alliage FeNi magnétique en utilisant le TBIM sur réseau rigide. Nous avons montré, avec des méthodes statistiques exactes du type Monte Carlo, la relation forte entre magnétisme, mise en ordre et la complexité des surfaces d'alliages ordonnées pour certaines concentrations.

La suite logique de cette étude sera bien sûr tout d'abord de terminer l'étude de la ségrégation aux joints avec le potentiel SMA en explorant toute la gamme de concentration et de température par des simulations Monte Carlo fondées sur notre potentiel SMA. L'étude pourrait ensuite être généralisée au système ternaire Fe(Ni,Cr). L'étape suivante vers une modélisation complète du vieillissement devrait être d'introduire des lacunes dans le système, caractériser la diffusion (énergies de formation et de migration, fréquence d'attaque...) des lacunes et interstitiels en utilisant notre modèle énergétique SMA, et développer les outils nécessaires à la connaissance des chemins réels de la diffusion, à savoir des simulations Monte Carlo cinétiques qui décrivent la mobilité des défauts et des espèces chimiques. Enfin, on pourra s'attaquer au problème de la ségrégation cinétique où il faudra prendre en compte la diffusion des interstitiels et rendre compte du couplage entre flux de défauts et d'espèces chimiques en calculant les coefficients d'Onsager qui rendent compte de ce couplage. Une étude systématique permettra *in fine* de déterminer les différents régimes de ségrégation en fonction des conditions de températures et d'irradiation.

# Bibliographie

- [1] Xu HAN. « Modélisation de la fragilisation due au gonflement dans les aciers inoxydables austénitiques irradiés ». Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012 (cf. p. 19).
- [2] JB PIOCHAUD, CS BECQUART et C DOMAIN. « Ab initio and Atomic kinetic Monte Carlo modelling of segregation in concentrated FeCrNi alloys ». Thèse de doct. 2014, p. 05107 (cf. p. 19, 21, 35).
- [3] SG DRUCE, G GAGE et G JORDAN. « Effect of ageing on properties of pressure vessel steels ». In : *Acta Metallurgica* 34.4 (1986), p. 641-652 (cf. p. 20).
- [4] IV VERNYHORA, VA TATARENKO et SM BOKOCH. « Thermodynamics of fcc-Ni-Fe alloys in a static applied magnetic field ». In : *International Scholarly Research Notices* 2012 (2012) (cf. p. 22).
- [5] Dmitry TARENTYEV, Xinfu HE, E ZHURKIN et al. « Segregation of Cr at tilt grain boundaries in Fe-Cr alloys : A Metropolis Monte Carlo study ». In : *Journal of Nuclear Materials* 408.2 (2011), p. 161-170 (cf. p. 22).
- [6] Evgeny E ZHURKIN, Dmitry TARENTYEV, Marc HOU et al. « Metropolis Monte-Carlo simulation of segregation in Fe-Cr alloys ». In : *Journal of nuclear materials* 417.1-3 (2011), p. 1082-1085 (cf. p. 22).
- [7] F SOISSON, A BARBU et G MARTIN. « Monte Carlo simulations of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation ». In : *Acta materialia* 44.9 (1996), p. 3789-3800 (cf. p. 22).
- [8] Gabriele CACCIAMANI, Jozefien DE KEYZER, Riccardo FERRO et al. « Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems ». In : *Intermetallics* 14.10 (2006), p. 1312-1325 (cf. p. 23).
- [9] LJ SWARTZENDRUBER, VP ITKIN et CB ALCOCK. « The Fe-Ni (iron-nickel) system ». In : *Journal of phase equilibria* 12.3 (1991), p. 288-312 (cf. p. 23).
- [10] Myriam SANSA, Fabienne RIBEIRO, Adnene DHOUIB et al. « Effect of magnetism on surface segregation in FeNi alloys ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 28.6 (2016), p. 064003 (cf. p. 23).
- [11] M GRUJICIC et P DANG. « Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys ». In : *Materials Science and Engineering : A* 201.1-2 (1995), p. 194-204 (cf. p. 24).

- [12] M GRUJICIC, SG LAI et P GUMBSCH. « Atomistic simulation study of the effect of martensitic transformation volume change on crack-tip material evolution and fracture toughness ». In : *Materials Science and Engineering : A* 231.1-2 (1997), p. 151-162 (cf. p. 24).
- [13] R MEYER et P ENTEL. « Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe 1- x Ni x studied by molecular-dynamics simulations ». In : *Physical Review B* 57.9 (1998), p. 5140 (cf. p. 24).
- [14] Giovanni BONNY, RC PASIANOT et Lorenzo MALERBA. « Fe–Ni many-body potential for metallurgical applications ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17.2 (2009), p. 025010 (cf. p. 24).
- [15] Igor A ABRIKOSOV, Andreas E KISSAVOS, Francois LIOT et al. « Competition between magnetic structures in the Fe rich fcc FeNi alloys ». In : *Physical Review B* 76.1 (2007), p. 014434 (cf. p. 24).
- [16] Myriam SANSA. « Modélisation du vieillissement des aciers Fe (Ni) par des approches atomistiques ». Thèse de doct. 2017 (cf. p. 24, 38, 39, 41, 46, 48, 49, 56, 60, 64).
- [17] David L OLMSTED, Stephen M FOILES et Elizabeth A HOLM. « Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals : I. Grain boundary energy ». In : *Acta Materialia* 57.13 (2009), p. 3694-3703 (cf. p. 24, 73).
- [18] Pavel LEJČEK et Siegfried HOFMANN. « Thermodynamics and structural aspects of grain boundary segregation ». In : *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 20.1 (1995), p. 1-85 (cf. p. 24, 74).
- [19] Sutatch RATANAPHAN, David L OLMSTED, Vasily V BULATOV et al. « Grain boundary energies in body-centered cubic metals ». In : *Acta Materialia* 88 (2015), p. 346-354 (cf. p. 24, 74, 78).
- [20] F BERTHIER, B LEGRAND et G TRÉGLIA. « New Structures and Atomistic Analysis of the Polymorphism for the sigma 5 (210)[001] Tilt Boundary ». In : *Interface Science* 8.1 (2000), p. 55-69 (cf. p. 24, 74, 75).
- [21] K HAMPEL, DD VVEDENSKY et S CRAMPIN. « Magnetic structure near (310) tilt boundaries in iron ». In : *Physical Review B* 47.8 (1993), p. 4810 (cf. p. 25, 38, 74).
- [22] WT GENG, Arthur J FREEMAN, R WU et al. « Embrittling and strengthening effects of hydrogen, boron, and phosphorus on a  $\Sigma$  5 nickel grain boundary ». In : *Physical Review B* 60.10 (1999), p. 7149 (cf. p. 25, 38, 74).
- [23] ERWAN.. ADAM. « ETUDES DE SURFACES ET D'INTERFACES DANS LE CADRE DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE ». Thèse de doct. 1999 (cf. p. 28).
- [24] Louise PRIESTER. « Structures et défauts de structure des joints de grains ». In : *PlastOx 2007-Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité-Environnement 2007* (2009), p. 45-55 (cf. p. 29).
- [25] L PRIESTER. « Approche géométrique des joints de grains. Intérêt et limite ». In : *Revue de physique appliquée* 15.4 (1980), p. 789-830 (cf. p. 29).

- [26] Nicholas METROPOLIS, Arianna W ROSENBLUTH, Marshall N ROSENBLUTH et al. « Equation of state calculations by fast computing machines ». In : *The journal of chemical physics* 21.6 (1953), p. 1087-1092 (cf. p. 33).
- [27] Alfred B BORTZ, Malvin H KALOS et Joel L LEBOWITZ. « A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems ». In : *Journal of Computational Physics* 17.1 (1975), p. 10-18 (cf. p. 34).
- [28] Loup VERLET. « Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules ». In : *Physical review* 159.1 (1967), p. 98 (cf. p. 37).
- [29] Pierre HOHENBERG et Walter KOHN. « Inhomogeneous electron gas ». In : *Physical review* 136.3B (1964), B864 (cf. p. 38).
- [30] Walter KOHN et Lu Jeu SHAM. « Self-consistent equations including exchange and correlation effects ». In : *Physical review* 140.4A (1965), A1133 (cf. p. 38).
- [31] François DUCASTELLE. « Order and Phase Stability in Alloys. » In : (1991) (cf. p. 38).
- [32] Alan F WRIGHT et Susan R ATLAS. « Density-functional calculations for grain boundaries in aluminum ». In : *Physical Review B* 50.20 (1994), p. 15248 (cf. p. 38).
- [33] JC HAMILTON, Donald J SIEGEL, Istvan DARUKA et al. « Why do grain boundaries exhibit finite facet lengths? » In : *Physical review letters* 90.24 (2003), p. 246102 (cf. p. 38).
- [34] Daniel SCHEIBER, Reinhard PIPPAN, Peter PUSCHNIG et al. « Ab initio calculations of grain boundaries in bcc metals ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 24.3 (2016), p. 035013 (cf. p. 38).
- [35] Tomoyuki TAMURA, Masayuki KARASUYAMA, Ryo KOBAYASHI et al. « Fast and scalable prediction of local energy at grain boundaries : machine-learning based modeling of first-principles calculations ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 25.7 (2017), p. 075003 (cf. p. 38).
- [36] Takayuki NISHIYAMA, Atsuto SEKO et Isao TANAKA. « Application of machine learning potentials to predict grain boundary properties in fcc elemental metals ». In : *Physical Review Materials* 4.12 (2020), p. 123607 (cf. p. 38).
- [37] Somesh Kr BHATTACHARYA, Shingo TANAKA, Yoshinori SHIHHARA et al. « Ab initio study of symmetrical tilt grain boundaries in bcc Fe : structural units, magnetic moments, interfacial bonding, local energy and local stress ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 25.13 (2013), p. 135004 (cf. p. 38).
- [38] Ivan BLESKOV, Tilmann HICKEL, Jörg NEUGEBAUER et al. « Impact of local magnetism on stacking fault energies : A first-principles investigation for fcc iron ». In : *Physical Review B* 93.21 (2016), p. 214115 (cf. p. 38).
- [39] Preetma SOIN, Andrew P HORSFIELD et D NGUYEN-MANH. « Efficient self-consistency for magnetic tight binding ». In : *Computer Physics Communications* 182.6 (2011), p. 1350-1360 (cf. p. 39).

- [40] Ralf DRAUTZ et DG PETTIFOR. « Valence-dependent analytic bond-order potential for magnetic transition metals ». In : *Physical Review B* 84.21 (2011), p. 214114 (cf. p. 39).
- [41] Michael E FORD, Ralf DRAUTZ, Thomas HAMMERSCHMIDT et al. « Convergence of an analytic bond-order potential for collinear magnetism in Fe ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 22.3 (2014), p. 034005 (cf. p. 39).
- [42] Myriam SANSA, Fabienne RIBEIRO, Bernard LEGRAND et al. « Tight-Binding modelling of ferromagnetic metals and alloys ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* (2017) (cf. p. 39, 41).
- [43] TRÉGLIA, G., DUCASTELLE, F. et SPANJAARD, D. « Effect of coulomb correlations on energy bands in ferromagnetic transition metals : Ni, Co and Fe ». In : *J. Phys. France* 43.2 (1982), p. 341-353. DOI : [10.1051/jphys:01982004302034100](https://doi.org/10.1051/jphys:01982004302034100). URL : <https://doi.org/10.1051/jphys:01982004302034100> (cf. p. 42).
- [44] James H ROSE, John R SMITH et John FERRANTE. « Universal features of bonding in metals ». In : *Physical review B* 28.4 (1983), p. 1835 (cf. p. 44).
- [45] D SPANJAARD et MC DESJONQUÈRES. « Comment on" Universal features of bonding in metals" ». In : *Physical Review B* 30.8 (1984), p. 4822 (cf. p. 44).
- [46] Graeme J ACKLAND. « Two-band second moment model for transition metals and alloys ». In : *Journal of nuclear materials* 351.1-3 (2006), p. 20-27 (cf. p. 44).
- [47] F DUCASTELLE et F GAUTIER. « Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys : Applications to the calculation of ordering energies ». In : *Journal of Physics F : Metal Physics* 6.11 (1976), p. 2039 (cf. p. 45).
- [48] G TREGLIA, F DUCASTELLE et F GAUTIER. « Generalised perturbation theory in disordered transition metal alloys : application to the self-consistent calculation of ordering energies ». In : *Journal of Physics F : Metal Physics* 8.7 (1978), p. 1437 (cf. p. 45).
- [49] G TRÉGLIA, B LEGRAND et F DUCASTELLE. « Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the tight-binding Ising model ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 7.7 (1988), p. 575 (cf. p. 45, 49).
- [50] Igor A ABRIKOSOV, Andreas E KISSAVOS, Francois LIOT et al. « Competition between magnetic structures in the Fe rich fcc FeNi alloys ». In : *Physical Review B* 76.1 (2007), p. 014434 (cf. p. 50).
- [51] W. A. A. MACEDO et W. KEUNE. « Magnetism of Epitaxial fcc-Fe(100) Films on Cu(100) Investigated in Situ by Conversion-Electron Mossbauer Spectroscopy in Ultrahigh Vacuum ». In : *Phys. Rev. Letters* 61.4 (1988), p. 475 (cf. p. 51).
- [52] RD ELLERBROCK, A FUEST, A SCHATZ et al. « Mössbauer effect study of magnetism and structure of fcc-like Fe (001) films on Cu (001) ». In : *Physical review letters* 74.15 (1995), p. 3053 (cf. p. 51).

- [53] O. N. MRYASOV, A. I. LIECHTENSTEIN, L. M. SANDRATSKII et al. « Magnetic structure of FCC iron ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 3.39 (1991), p. 7683 (cf. p. 51).
- [54] J KÜBLER. « Magnetic moments of ferromagnetic and antiferromagnetic bcc and fcc iron ». In : *Physics Letters A* 81.1 (1981), p. 81-83 (cf. p. 51).
- [55] Dimitris A PAPACONSTANTOPOULOS et al. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Springer, 1986 (cf. p. 54).
- [56] James H ROSE, John R SMITH et John FERRANTE. « Universal features of bonding in metals ». In : *Physical review B* 28.4 (1983), p. 1835 (cf. p. 58).
- [57] D SPANJAARD et MC DESJONQUÈRES. « Comment on " Universal features of bonding in metals " ». In : *Physical Review B* 30.8 (1984), p. 4822 (cf. p. 58).
- [58] D WOLF et S PHILLPOT. « Role of the densest lattice planes in the stability of crystalline interfaces : A computer simulation study ». In : *Materials Science and Engineering : A* 107 (1989), p. 3-14 (cf. p. 73).
- [59] D WOLF. « Structure and energy of general grain boundaries in bcc metals ». In : *Journal of applied physics* 69.1 (1991), p. 185-196 (cf. p. 73).
- [60] David M SAYLOR, Bassem S EL DASHER, Anthony D ROLLETT et al. « Distribution of grain boundaries in aluminum as a function of five macroscopic parameters ». In : *Acta Materialia* 52.12 (2004), p. 3649-3655 (cf. p. 73).
- [61] William T READ et W SHOCKLEY. « Dislocation models of crystal grain boundaries ». In : *Physical review* 78.3 (1950), p. 275 (cf. p. 73).
- [62] D YESILLETEN et TA ARIAS. « Atomic-level physics of grain boundaries in bcc molybdenum ». In : *Physical Review B* 64.17 (2001), p. 174101 (cf. p. 73).
- [63] D SCHEIBER, R PIPPAN, P PUSCHNIG et al. « Ab initio search for cohesion-enhancing impurity elements at grain boundaries in molybdenum and tungsten ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 24.8 (2016), p. 085009 (cf. p. 75).
- [64] Xuebang WU, Yu-Wei YOU, Xiang-Shan KONG et al. « First-principles determination of grain boundary strengthening in tungsten : dependence on grain boundary structure and metallic radius of solute ». In : *Acta Materialia* 120 (2016), p. 315-326 (cf. p. 75).
- [65] Jonathan J BEAN et Keith P MCKENNA. « Origin of differences in the excess volume of copper and nickel grain boundaries ». In : *Acta Materialia* 110 (2016), p. 246-257 (cf. p. 78, 81, 82).
- [66] Alan F.LIU. *Mechanics and Mechanisms of Fracture : An Introduction*. ASM International, 2005 (cf. p. 80).
- [67] H-P CHENG et Donald E ELLIS. « First-principles potentials in modeling structure and thermodynamics of Fe-Ni alloys ». In : *Physical Review B* 39.17 (1989), p. 12469 (cf. p. 80).

- [68] H CHAMATI, NI PAPANICOLAOU, Y MISHIN et al. « Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe (1 0 0) ». In : *Surface Science* 600.9 (2006), p. 1793-1803 (cf. p. 80).
- [69] Christine MOTTET. « Étude par simulation numérique d'agrégats libres mono-et bi-métalliques ». Thèse de doct. Aix-Marseille 2, 1997 (cf. p. 88).
- [70] Auriane ETIENNE. « Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables ». Thèse de doct. Université de Rouen, 2009 (cf. p. 120, 122).
- [71] PR OKAMOTO et LE REHN. « Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys ». In : *Journal of Nuclear Materials* 83.1 (1979), p. 2-23 (cf. p. 121).
- [72] Stephen M BRUEMMER, Edward P SIMONEN, Peter M SCOTT et al. « Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals ». In : *Journal of Nuclear Materials* 274.3 (1999), p. 299-314 (cf. p. 122, 123).
- [73] SJ ZINKLE, PJ MAZIASZ et RE STOLLER. « Dose dependence of the microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steel ». In : *Journal of Nuclear materials* 206.2-3 (1993), p. 266-286 (cf. p. 122).
- [74] Oriane SENNINGER. « Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation ». Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2013 (cf. p. 123).

# ANNEXES

## A. Effet de l'irradiation

La ségrégation induite par irradiation (RIS) conduit à une redistribution des éléments de soluté et d'impureté dans le matériau. Ce phénomène se traduit par un enrichissement ou un appauvrissement des éléments d'alliage sur les puits de défauts et principalement au niveau des joints de grain, mais aussi des dislocations, des surfaces libres... Comme expliqué précédemment, l'irradiation induit dans l'alliage des défauts ponctuels dont la concentration est plus importante qu'à l'équilibre thermique. La concentration de ces défauts étant fixée au niveau des puits de défauts par l'équilibre thermodynamique, il apparaît un gradient de concentration entre le puits de défauts et le volume et donc un flux de défauts ( $\vec{J}_V, \vec{J}_I$ ) vers le puits.

Le couplage entre le déplacement de défauts et celui des éléments de l'alliage modifie la composition de l'alliage au niveau du puits. Le sens de ce couplage est contrôlé par les propriétés de diffusion des différents éléments (mécanisme de diffusion, fréquence des sauts...). Pour illustrer cette corrélation, prenons un exemple simple d'une lacune se déplaçant dans un alliage A-B (par saut d'atome) et regardons comment les fréquences d'échange de cette lacune avec les atomes de l'alliage ( $f_i$ ) influencent la ségrégation, cf. Figure .1.

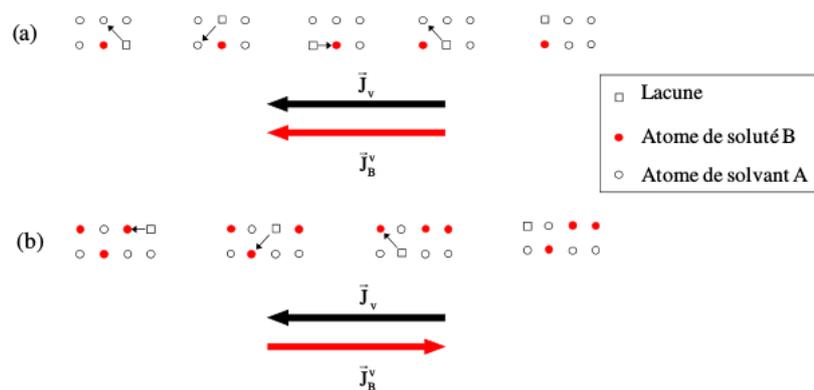


FIGURE .1. – La lacune migre vers le puits de défauts à gauche (non représenté) (a) Effet d'entraînement pour B :  $f_A > f_B$ , la fréquence d'échange des lacunes est plus élevée avec les atomes A qu'avec les atomes B (b) Effet Kirkendall inverse pour B :  $f_A < f_B$ , la fréquence d'échange des lacunes est plus élevée avec les atomes B qu'avec les atomes A[[70]]

Si  $f_A > f_B$  le flux de lacunes et le flux d'atomes B sont dans le même sens, un enrichissement de B est alors observé au niveau des puits.

Si  $f_A < f_B$  le flux d'atomes B est dans le sens opposé au flux de lacunes, un appauvrissement de B est alors observé au niveau des puits.

La RIS est un phénomène cinétique, dépendant de la température et du flux d'irra-

diation comme illustré Figure .2. Elle peut agir dans le même sens que la ségrégation d'équilibre mais aussi entrer en compétition avec celle-ci, ce qui produit des phénomènes complexes à étudier. Identifier les moteurs principaux de la ségrégation s'avère une tâche aussi difficile que fondamentale afin de prédire le comportement de ces matériaux une fois sous irradiation.

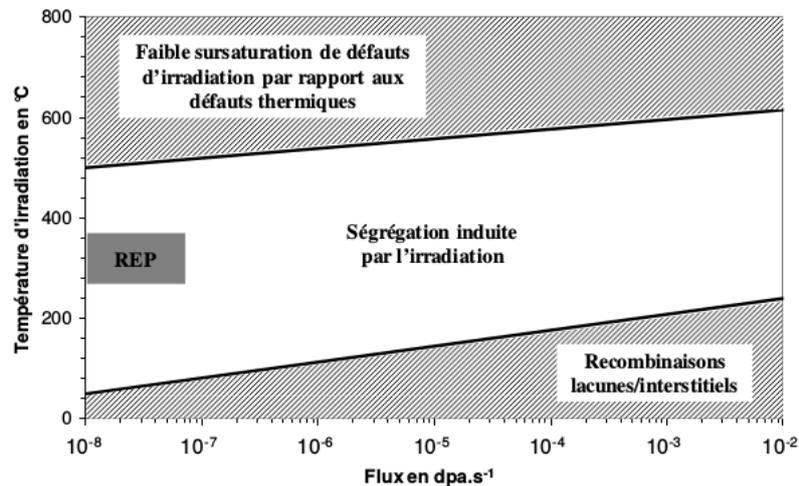


FIGURE .2. – Classification des différents domaines de comportement selon la température et le flux caractéristiques de l'irradiation, D'après[71]

On peut définir 3 régimes différents selon les conditions d'irradiation :

- **Basses températures (inférieures à 80 °C pour un flux de REP)** : la mobilité des défauts ponctuels est faible. Il y a peu de ségrégation sur les puits et la recombinaison entre lacune et interstitiel est prédominante.
- **Hautes températures (supérieures à 500 °C)** : la concentration des défauts ponctuels stables thermiquement est élevée. L'effet de l'irradiation est donc peu important.
- **Moyennes températures (entre 80 et 500 °C)** : la RIS est maximale. Le domaine de fonctionnement des REP se trouve dans cette zone.

Dans le cas d'un alliage Fe-Cr-Ni, il a été montré de façon expérimentale que les coefficients de diffusion hors irradiation de ces éléments sont différents[71] :

$$D_{Cr} > D_{Fe} > D_{Ni}$$

A titre d'exemple, la Figure .3 présente les coefficients de diffusion du Cr, du Ni et du Fe dans un alliage Fe-15Cr-20Ni-Si. Quelque soit la température, la même tendance est conservée.

Le Cr s'échange plus rapidement avec les lacunes créées par l'irradiation ce qui induit un appauvrissement en Cr au niveau des joints de grains. Par contre le Ni

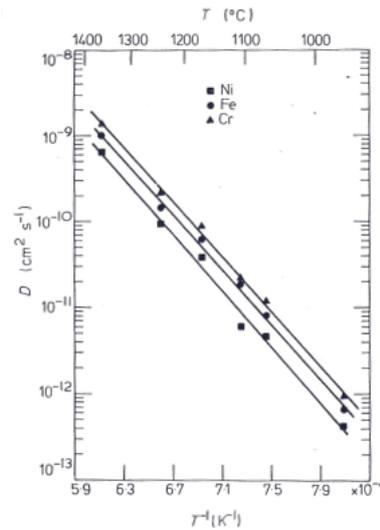


FIGURE .3. – Coefficients de diffusion du Cr, du Fe et du Ni en fonction de l'inverse de la température dans un alliage Fe-15Cr-20Ni-Si, D'après[70]

s'échange moins rapidement avec les lacunes et donc s'enrichit aux joints de grains, par effet Kirkendal[72]. Certains auteurs estiment que c'est ce mécanisme de diffusion lacunaire, c.f. Figure .4, qui permet d'expliquer la RIS aux joints de grains pour des conditions d'irradiation similaires à celles des REP.

Le second mécanisme fait intervenir les atomes interstitiels, c.f. Figure .5. Les interstitiels vont se coupler avec les atomes de petites tailles et lorsque ces interstitiels s'éliminent sur les puits de défauts, ils entraînent les atomes de solutés avec lesquels ils se sont couplés. C'est l'effet d'entraînement. Les complexes interstitiel-soluté sont en général très mobiles. Ces mécanismes interstitiels prédominent aux basses températures et aux faibles doses. Lorsque la température ou la dose d'irradiation est plus élevée, le mécanisme lacunaire devient prédominant[73].

Ces phénomènes de transport peuvent être quantifiés. Naturellement, les premières études de la ségrégation ont fait appel à des lois du type loi de Fick qui donnent le flux d'une espèce A en fonction des coefficients de diffusion et des gradients de concentration :

$$\vec{J}_A = - \sum_B D_{AB} \vec{\nabla} C_B \quad (.1)$$

Ce vecteur caractérise la quantité d'espèce A qui traverse une unité de surface par unité de temps. Dans ces modèles, les flux  $\vec{J}_A$  sont exprimés en fonction des gradients de concentration  $C_B$  et des coefficients de diffusion partiels  $D_{AB}$ .

Cependant, pour rendre compte de la complexité de la diffusion (contribution des différents moteurs de la diffusion qu'il soit direct ou indirect, couplage entre différents

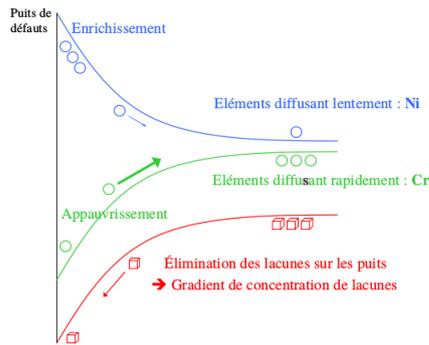


FIGURE .4. – Mécanisme lacunaire[[72]]

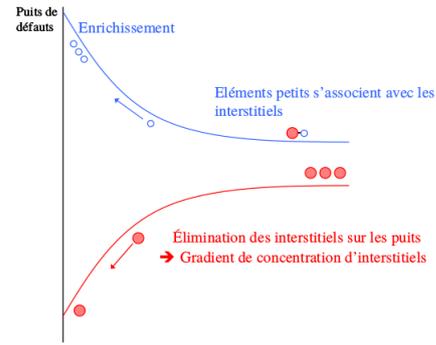


FIGURE .5. – Mécanisme interstitiel[[72]]

flux...) il faut passer à une description plus complexe : *la théorie d'Onsager ou théorie des processus irréversibles*. Dans cette théorie, les flux des différents éléments sont exprimés comme une combinaison linéaire des forces motrices thermodynamiques.

$$\vec{J}_A = - \sum_B L_{AB} \vec{X}_B \quad (.2)$$

où

$X_B$  correspondent aux forces thermodynamiques c'est-à-dire aux gradients de potentiels chimiques  $\nabla \mu_B$ .

$L_{AB}$  sont des coefficients phénoménologiques appelés coefficients d'Onsager. Ces coefficients sont la réponse cinétique à l'excitation chimique permettant de coupler le comportement de A et B.

En égalisant les deux expressions donnant le flux de l'espèce, on peut trouver les coefficients de diffusion partiels en fonction des coefficients d'Onsager :

$$D_{AB} = - \sum_k L_{Ak} \frac{d\mu_k}{dC_B} \quad (.3)$$

où k balaie toutes les espèces chimiques présentes dans le système.

La matrice d'Onsager des migrations par le défaut D (lacune ou interstitiel)[74] est définie par :

$$L^D = \begin{pmatrix} L_{AA}^D & L_{AB}^D \\ L_{BA}^D & L_{BB}^D \end{pmatrix} \quad (.4)$$

On pose  $L_{BD} = -(L_{BB}^D + L_{BA}^D)$

Le signe de  $L_{BD}$  détermine le sens du couplage entre le défaut D et l'atome B. S'il est négatif alors le défaut D et l'atome B se déplacent en sens inverse sinon ils se déplacent dans le même sens.

Ces coefficients sont très difficiles à déterminer expérimentalement mais peuvent être estimés par simulation numérique.

## B. Données DFT

Cette annexe regroupe différentes données DFT avant et après décalage expérimental. On y retrouve les énergies en fonction du paramètre de réseau : les énergies des éléments purs, de l'alliage désordonné et des différentes phases ordonnées d'alliage.

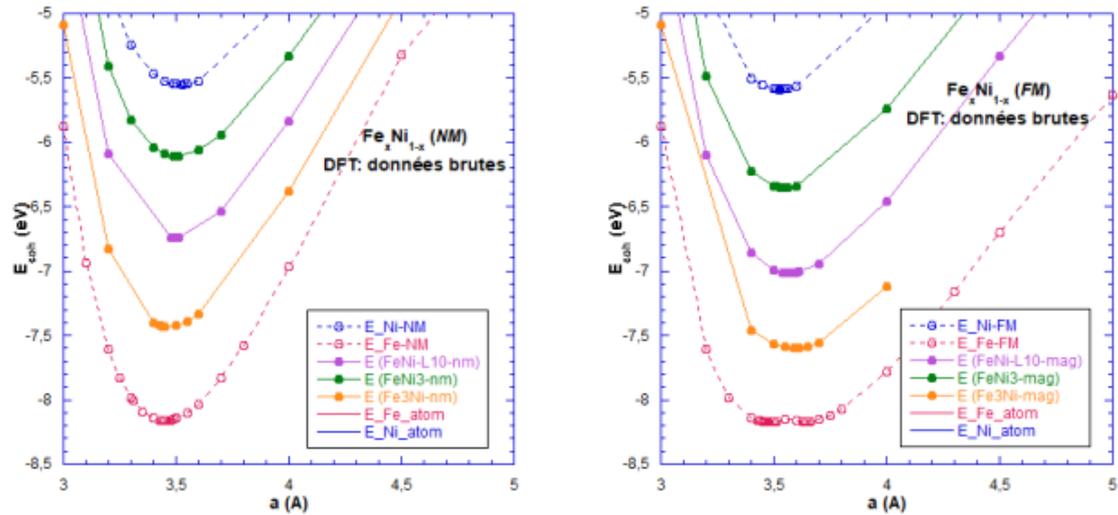


FIGURE .6. – Données brutes DFT

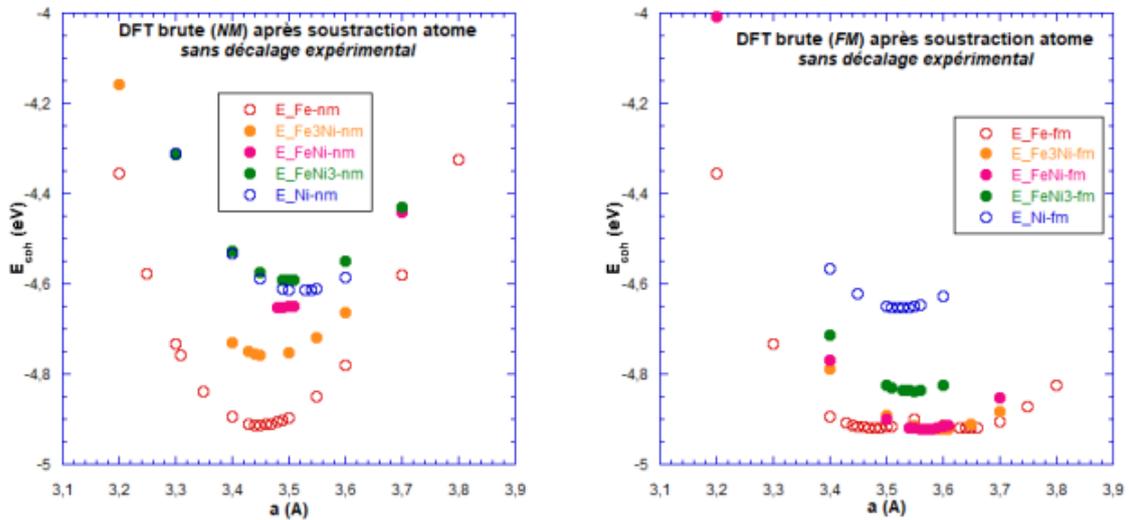


FIGURE .7. – Données DFT après décalage de V atome libre

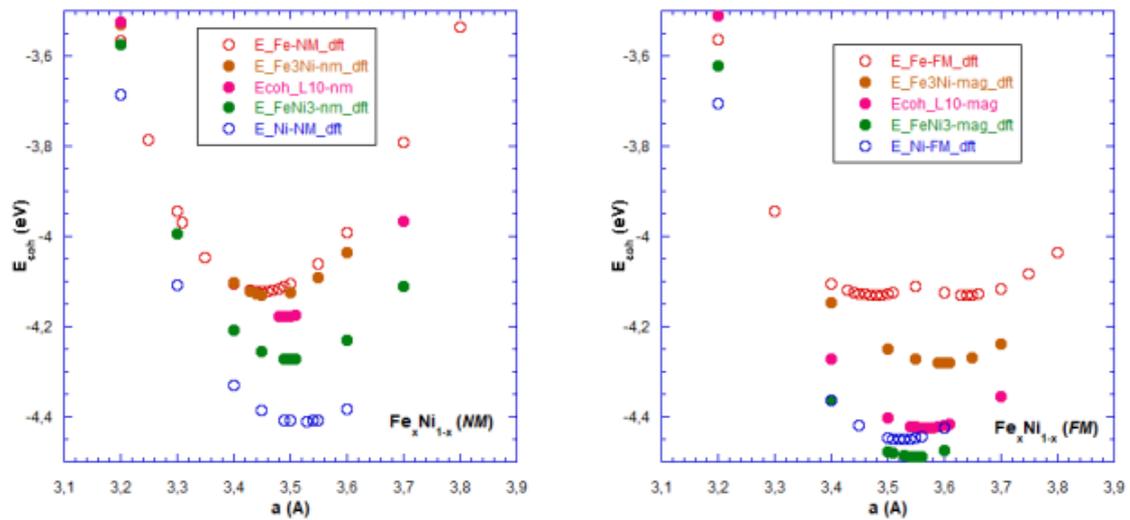


FIGURE .8. – Données DFT après décalage expérimental

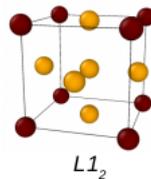
## C. Surfaces et énergies

### C.1. Analyse premiers voisins en volume

Chaque atome d'un réseau C.F.C est entouré de 12 premiers voisins. Dans un alliage (AB) ordonné, la nature des voisins dépend de l'arrangement des atomes.

#### C.1.1. Nature des premiers voisins $L1_2$

La structure  $L1_2$  est caractérisée par une alternance de plans purs (A) et de plans mixtes (AB) selon la direction (100).

FIGURE .9. – Structure  $L1_2$ 

Une analyse des premiers voisins pour un alliage  $A_{0.75}B_{0.25}$  donne :

- I. Si on observe un atome d'un plan (AB) :
  - \* un atome A est entouré de :
    - Dans le plan au dessus : 4 atomes A.
    - Dans le même plan : 4 atomes B.
    - Dans le plan au dessous : 4 atomes A.
  - \* un atome B est entouré de :
    - Dans le plan au dessus : 4 atomes A.

- Dans le même plan : 4 atomes A.
  - Dans le plan au dessus : 4 atomes A.
- II. Si on observe un atome d'un plan (A) : A est entouré de :
- Dans le plan au dessus : 2 atomes A et 2 atomes B.
  - Dans le même plan : 4 atomes A.
  - Dans le plan au dessous : 2 atomes A et 2 atomes B.

### C.1.2. Nature des premiers voisins $L1_0$

La  $L1_0$  (une des structures ordonnées pour un alliage  $A_{0.5}B_{0.5}$ ) peut être décrite de plusieurs manières selon la direction d'observation.

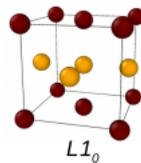


FIGURE .10. – Structure  $L1_0$

Selon la direction  $[001]$ , cette structure apparaît comme une alternance de plans purs A,B,A,B... alors que selon la direction  $[100]$ , elle apparaît comme une alternance de plans mixtes.

L'analyse de la nature des premiers voisins donne :

I. Pour le variant alterné :

- \* un atome A est entouré de :
  - Dans le plan au dessus : 4 atomes B.
  - Dans le même plan : 4 atomes A.
  - Dans le plan au dessous : 4 atomes B.
- \* un atome B est entouré de :
  - Dans le plan au dessus : 4 atomes A.
  - Dans le même plan : 4 atomes B.
  - Dans le plan au dessous : 4 atomes A.

II. Pour le variant mixte :

- \* un atome A est entouré de :
  - Dans le plan au dessus : 2 atomes A et 2 atomes B.
  - Dans le même plan : 4 atomes B.
  - Dans le plan au dessous : 2 atomes A et 2 atomes B.
- \* un atome B est entouré de :
  - Dans le plan au dessus : 2 atomes A et 2 atomes B.
  - Dans le même plan : 4 atomes A.
  - Dans le plan au dessous : 2 atomes A et 2 atomes B.

## C.2. Autour des surfaces libres

Le premier défaut visible par rapport à l'alliage parfait est le fait que le volume est fini. Cet alliage a donc nécessairement une surface libre. Lorsqu'il s'agit d'une phase ordonnée, la question est de savoir si les différentes configurations possibles sont équivalentes. L'énergie de surface dépend de la nature des liaisons qui ont été 'coupées'. L'orientation de la surface et sa composition jouent alors naturellement un rôle important par rapport à la stabilité de certaines configurations par rapport à d'autres.

*Méthode adoptée :*

Dans la suite, on ne considère que les plans  $P_0$  (la surface libre) et  $P_1$  (le plan au dessous). Ceci suppose que le reste de l'alliage (infini) conserve une énergie équivalente d'un cas à l'autre. La comparaison des énergie par site  $\epsilon_{site}$ , du système formé par les deux premiers plans, nous renseignera sur la stabilité relative des différentes configurations. On appellera  $n$  le nombre d'atome par plan et  $n_{vois}(i)$  le nombre de premiers voisins de l'atome  $i$ .

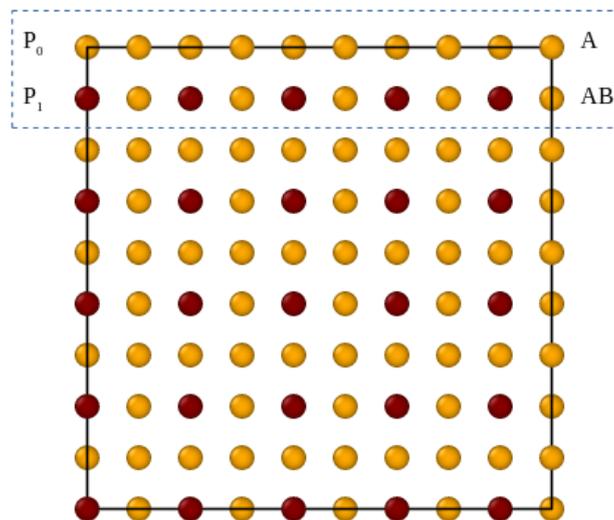


FIGURE .11. – exemple illustrant la méthode utilisée

Prenons une surface comme illustrée dans la figure .11. Le calcul de l'énergie du système formé par  $(P_0, P_1)$  donne :

$$\epsilon_{sys} = \sum_{P_0, i=1}^n \sum_{j=1}^{n_{vois}(i)} v_{ij} + \sum_{P_1, i=1}^n \sum_{j=1}^{n_{vois}(i)} v_{ij} \quad (.5)$$

où  $v_{ij}$  est l'énergie d'interaction entre les atomes  $i$  et  $j$ .

L'énergie par site est alors égale à :

$$\epsilon_{site} = \frac{\epsilon_{sys}}{2n} \quad (.6)$$

On calcule des énergies par site et non pas par atome.

### C.2.1. Volume $L1_2$

La surface libre parfaite d'une phase ordonnée  $L1_2$  pour un alliage  $A_{0.75}B_{0.25}$  peut être soit une surface pure (A) soit une surface mixte (AB).

**Surface (A)** Ce cas illustrée à la Figure .11 donne :

$$\begin{aligned} \epsilon_{sys} &= n * (6v_{AA} + 2v_{AB}) + \frac{n}{2} * (8v_{AA} + 4v_{AB}) + \frac{n}{2} * (12v_{BA}) \\ &= 10 * n * (v_{AA} + v_{AB}) \end{aligned}$$

Ce qui donne une énergie par site égale à :

$$\epsilon_{site} = \frac{\epsilon_{sys}}{2n} = 5 * (v_{AA} + v_{AB}) \quad (.7)$$

**Surface (AB)** Par rapport à la surface pure (A), pas les mêmes liaisons ont été coupées.

$$\begin{aligned} \epsilon_{sys} &= \frac{n}{2} * (4v_{AA} + 4v_{AB} + 8v_{AB}) + n * (8v_{AA} + 4v_{AB}) \\ &= 10 * n * (v_{AA} + v_{AB}) \end{aligned}$$

Ce qui donne une énergie par site égale à :

$$\epsilon_{site} = \frac{\epsilon_{sys}}{2n} = 5 * (v_{AA} + v_{AB}) \quad (.8)$$

**Interprétation** Bien que la nature des liaisons coupées à la surface ne soit pas la même selon que la surface est du type (A) ou (AB), les énergies par site des deux premiers plans sont *identiquement égales*.

Ces deux surfaces sont donc équivalentes d'un point de vue énergétique. Pour un alliage  $A_{0.75}B_{0.25}$  qui s'ordonne selon une structure  $L1_2$ , lors d'une trempe à une température  $T < T_c$ , les deux type de surface (A) et (AB) sont équivalentes. Ce qui va probablement provoquer une dégénérescence des états possibles lors de l'étude de la ségrégation en surface si la surface est orientée (001).

### C.2.2. Volume $L1_0$

Le cas d'une surface libre pour une structure  $L1_0$  est plus riche que précédemment car selon la direction d'observation, on peut avoir un variant mixte et un variant alterné C.1.2.

**Variant alterné(VA)** Un variant alterné donne nécessairement une surface libre pure (A) ou (B).

1. Surface libre (A) :

$$\begin{aligned}\epsilon_{sys} &= n * (4v_{AA} + 4v_{AB}) + n * (4v_{BA} + 4v_{BB} + 4v_{BA}) \\ &= 4 * n * (3v_{AB} + v_{AA} + v_{AB})\end{aligned}$$

Ce qui donne une énergie par site égale à :

$$\epsilon_{site} = \frac{\epsilon_{sys}}{2n} = 2 * (3v_{AB} + v_{AA} + v_{AB}) \quad (.9)$$

2. Surface libre (B) :

$$\begin{aligned}\epsilon_{sys} &= n * (4v_{BB} + 4v_{AB}) + n * (8v_{AB} + 4v_{AA}) \\ &= 4 * n * (3v_{AB} + v_{AA} + v_{AB})\end{aligned}$$

Ce qui donne une énergie par site égale à :

$$\epsilon_{site} = \frac{\epsilon_{sys}}{2n} = 2 * (3v_{AB} + v_{AA} + v_{AB}) \quad (.10)$$

Ces deux configurations donnent des situations énergétiques équivalentes

**Variant mixte(VM)** La  $L1_0$  considérée comme une alternance de plan (AB) implique une surface libre (AB), qui donne, d'un point de vue énergétique :

$$\begin{aligned}\epsilon_{sys} &= \frac{n}{2} * (2v_{AA} + 2v_{BB} + 12v_{AB}) + \frac{n}{2} * (4v_{AA} + 4v_{BB} + 16v_{AB}) \\ &= n * (3v_{AA} + 3v_{BB} + 14v_{AB})\end{aligned}$$

Ce qui donne une énergie par site égale à :

$$\epsilon_{site} = \frac{\epsilon_{sys}}{2n} = \frac{3v_{AA} + 3v_{BB} + 14v_{AB}}{2} \quad (.11)$$

**VM vs VA pour un alliage FeNi** L'énergie par site de la configuration VM diffère de celle VA, ce qui suggère que l'une est plus stable que l'autre. Le rapport donne :

$$\left| \frac{\epsilon_{site,VM}}{\epsilon_{site,VA}} \right| = \frac{3v_{AA} + 3v_{BB} + 14v_{AB}}{4v_{AA} + 4v_{BB} + 12v_{AB}} \quad (.12)$$

Dans l'alliage FeNi :  $v_{FeFe} = -0.3566eV$ ,  $v_{NiNi} = -0.37eV$ , et  $v_{FeNi} = -0.3973eV$ , d'où :

$$\left| \frac{\mathcal{E}_{site,VM}}{\mathcal{E}_{site,VA}} \right| = 1.0088 \quad (.13)$$

Ces énergies sont égales au centième d'eV près. Ce résultat indique que; lors de la trempe de alliage complètement désordonné à une température inférieure à la température critique; les deux variants peuvent apparaître avec des probabilités pratiquement égales.