



Université Frères Mentouri
Constantine

1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : 77/DS/2019
Série : 06/phy/2019

THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : PHYSIQUE

OPTION

SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

**SEGREGATION INTERGRANULAIRE DANS DES ALLIAGES
METALLIQUES DE STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE (Zr)**

Par: **Noureddine SELMI**

Soutenue le 25 / 04 / 2019

Devant le jury :

Présidente : N. KEGHOUCHE Prof. Univ. des Frères Mentouri-Constantine 1
Directeur de thèse : O. KHALFALLAH Prof. Univ. des Frères Mentouri-Constantine 1
Examineurs : H. BAAZIZ Prof. Université Mohamed Boudiaf-M'sila
Z. CHARIFI Prof. Université Mohamed Boudiaf-M'sila

Remerciements

Ce travail de thèse a été proposé et dirigé par le Professeur Omar KHALFALLAH, et effectué au Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM), du Département de Physique de l'Université des Frères Mentouri-Constantine 1.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Professeur Omar KHALFALLAH, d'avoir accepté de diriger mon travail de thèse, pour ses conseils scientifiques tout au long de ces années et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens également à remercier Madame Nassira KEGHOUCHE, Professeur à l'Université des Frères Mentouri-Constantine 1, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je remercie aussi, Monsieur Hakim BAAZIZ, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf-M'sila, de m'avoir fait l'honneur d'être membre de mon jury.

Mes remerciements vont également à Madame Zoulikha CHARIFI, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf-M'sila, qui m'a fait l'honneur d'accepter et de participer à mon jury.

Je tiens particulièrement à remercier le Directeur du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB), Monsieur Abdelmoumen KERRIS pour les facilités et les moyens offerts pendant toute la durée de ce travail.

Par la même occasion j'adresse mes remerciements à Mr Mourad KADOUMA, Directeur de Division de Technologie Nucléaire du CRNB, pour l'encouragement et la disponibilité des équipements pour la réalisation de la partie expérimentale de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Marc RAULOT, Professeur à l'Université de Lorraine, laboratoire LEM3-Metz, pour l'accueil qu'il m'a réservé pendant mon stage et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et à Monsieur Nassim BOUDALIA, doctorant au même laboratoire pour l'aide qu'il m'a apportée chaque fois que je l'ai sollicité.

Je remercie vivement Monsieur Redha MAZARI, Enseignant à l'Université Yahia Fares de Médéa, pour l'accueil cordial au sein de l'unité de calcul intensif HPC.

Je tiens à remercier également Monsieur Ahmed RAHMANI, Professeur de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, pour son aide précieuse, pour le soutien et pour l'encouragement.

J'adresse mes vifs remerciements à mes amis de travail : Mr. Ali SARI et Mr. Nouar BENSEMMA du CRNB, Mr. Omar MEGLAI, Mr. Fares KHALFALLAH et Mr. Hafidh MAHROUG de l'Université de M'sila, Mr. Mouhamed LAHMAR de l'Université de Boumerdes, Mr. Youcef AOUABDIA de l'Université de Constantine 3 et Mr. Abdelali HAYOUNE de l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine.

Merci enfin à tous ceux que j'ai peut-être oublié.

Dédicace

A la mémoire de ma très chère mère

A la mémoire de mon très cher père

رَجْمَهُمَا اللهُ

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A ma chère femme

A mes enfants : Meriem, Salsabil et Haroune

Et à tous mes amis.

Selmi Noureddine

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I. Joint de grains	
I.1 Défauts dans la structure cristalline	4
I.1.1 Introduction	4
I.1.2 Défauts ponctuels	4
I.1.3 Défauts linéaires ou dislocations	6
I.1.4 Défauts bidimensionnels ou plans	9
I.2 Joint de grains	10
I.2.1 Introduction	10
I.2.2 Définition	10
I.2.3 Degrés de liberté	10
I.2.4 Types des joints de grains	10
I.3 Modèles théoriques de la structure des joints de grains	14
I.3.1 Modèle géométrique	14
I.3.2 Modèle énergétique	23
I.4 Observation expérimentale des structures de joints de grains	27
I.5 Energie des joints de grains	28
I.6 Propriétés des joints de grains	30
I.6.1 Propriétés cinétiques	30
I.6.2 Propriétés mécaniques et physiques	31
Références du chapitre I	34
Chapitre II. Ségrégation intergranulaire	
Introduction	36
II.1 Aspects de la ségrégation	37
II.1.1 Ségrégation d'équilibre	37
II.1.2 Ségrégation hors équilibre	38
II.2 Ségrégation et précipitation intergranulaire	39
II.2.1 Forces motrice de la précipitation	39
II.2.2 Aspects structuraux de la précipitation	40

II.2.3 Relation entre ségrégation et précipitation	41
II.3 Effet de quelques paramètres sur la ségrégation	42
II.3.1 Solubilité solide du soluté	42
II.3.2 Taille atomique et électronégativité	42
II.3.3 Effet de la contrainte	44
II.3.4 Effet de la température	44
II.3.5 Effet des rayonnements	45
II.4 Effet de la structure des joints de grains	46
II.4.1 Indice de coïncidence (Σ)	46
II.4.2 Plan intergranulaire	47
II.4.3 Nombre de niveau de classification (CL)	47
II.4.4 Orientation du plan de joint	49
II.4.5 Spécialité du joint	49
II.5 Effet de la ségrégation sur les propriétés des matériaux	51
II.5.1 Fracture intergranulaire	51
II.5.2 Propriétés électriques	52
II.5.3 Corrosion intergranulaire	53
II.5.4 Facettage	53
II.5.5 Durcissement	54
Références du chapitre II	56

Chapitre III. Méthodes ab initio

III.1 Pourquoi la simulation ?	58
III.2 Les outils de modélisation des matériaux	58
III.3 Méthode ab initio	59
III.4 Base théorique de la méthode ab initio	59
III.4.1 Equation de Schrödinger	59
III.4.2 Approximation de Born-Oppenheimer	60
III.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	61
III.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	62
III.5.2 Equations de Kohn et Sham	63
III.5.3 Potentiels d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$	65
1- Approximation Locale de la Densité (LDA)	65

2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	66
III.6 Théorème de Bloch	67
III.7 Maillage de la zone de Brillouin	69
III.8 Pseudopotentiels	70
III.8.1 Les pseudopotentiels qui conservent la norme	71
III.8.2 Pseudopotentiels ultras doux	72
III.8.3 Méthode PAW (Projector Augmented Wave)	73
III.9 Description succincte du code de calcul ABINIT	74
Références du chapitre III	75

Chapitre IV. Ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$

Introduction	77
IV.1. Convergence et optimisation	78
IV.1.1 Paramètres ajustables	79
IV.1.2 Optimisation structurale	82
IV.1.2.a 1 ^{ère} méthode d'optimisation structurale	82
IV.1.2.b 2 ^{ème} méthode d'optimisation structurale	89
IV.2. Construction d'un joint de grains $\Sigma 17$	92
IV.2.1 Réseau des sites de coïncidence CSL (Coincidence Site Lattice)	96
IV.2.2 Energie interfaciale du joint de grains $\Sigma 17$	97
IV.3. Ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$	98
IV.3.1 Energies de ségrégation de l'étain (Sn)	99
IV.3.2 Cartes de densité de charge	101
IV.3.3 Ségrégation de Fe Cr et Ni	104
IV.4 Conclusion	105
Références du chapitre IV	106

Chapitre V. Etude de la cinétique d'oxydation du zircaloy-4

V.1 Introduction	107
V.2 Réacteur nucléaire	107
V.2.1 Applications	108
V.2.2 Fonctionnement des REPs	108
V.3 Gaine de crayon combustible	109

V.3.1 Exigences à satisfaire pour la gaine	109
V.3.2 Principales classes d'alliages de zirconium	110
V.3.2.1 Généralités	110
V.3.2.2 Alliages Zircaloy	111
V.3.2.3 Composition chimique du Zircaloy2 et 4	112
V.4 Effet des éléments d'addition	112
V.4.1. Eléments d'addition	112
V.4.2. Diagrammes de phases principaux	114
V.4.3 Propriétés chimiques-tenue à la corrosion	116
V.4.3.1 Action des métalloïdes de la 2ème famille-Oxygène	116
V.4.3.2 Action de l'air	116
V.4.3.3 Action de l'eau	118
V.5 Etude de la cinétique d'oxydation du zircaloy 4	118
V.5.1 Introduction	118
V.5.2 Méthode expérimentale	121
V.5.3 Résultats	122
V.5. 3.1 Diffraction des rayons x	122
V.5. 3.2 Diffraction des rayons x In situ (cinétique d'oxydation)	124
V.5. 3.3 Vieillissement à 350 °C dans le four HTK-1200	127
V.5. 3.4 Vieillissement du Zy4 à haute température (1050 °C)	128
V.5. 3.5 Microdureté	130
V.6 Conclusion	132
Références du chapitre V	133
Conclusion générale	135

Table des Figures

Figure I.1 : Défauts ponctuels : A) lacune, B) atome interstitiel, C) impureté de substitution, D) impureté interstitielle.....	4
Figure I.2 : Phénomène de diffusion ; déplacement des atomes du cristal.....	5
Figure I.3 : Pour une température T donnée, l'enthalpie libre du cristal est minimale pour une concentration c_0 de défauts ponctuels.....	5
Figure I.4 : Géométrie des dislocations dans un cristal à réseau cubique : (a) réseau sans défaut ; (b) dislocation coin ; (c) dislocation vis. Pour les deux types de dislocations on a indiqué le vecteur qui caractérise le déplacement des atomes du réseau cristallin, appelé vecteur de Burgers b [2].....	6
Figure I.5 : Dislocations. (a) Ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en A-C, (b) Circuits de Burgers (en haut, dans le cristal avec la dislocation ; en bas, le même circuit dans le cristal parfait), le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers b. On a surligné certaines rangées d'atomes afin de mieux visualiser la dislocation.....	7
Figure I.6 : Mouvements des atomes impliqués dans le déplacement d'une dislocation-coin sous l'action de la contrainte de cisaillement τ . Quand la dislocation émerge du cristal, il y a formation d'une marche (f) dont la largeur correspond à la valeur absolue du vecteur de burgers et la ligne de dislocation est perpendiculaire au plan de la figure [2].....	8
Figure I.7 : Types de joints :	11
(a) Joint de flexion, l'axe de rotation appartient au plan de l'interface.	
(b) Joint de torsion, l'axe de rotation est normal au plan de l'interface	
Figure I.8 :	11
(a) Joint de flexion symétrique.	
(b) Joint de flexion non symétrique.	
Figure I.9: Projection du plan (001) d'un réseau de structure CFC.....	12
Figure (I.10): Joint de grains de torsion $\{\Sigma=5 ; 53.13^\circ/[001], (001)\}$	12
Figure (I.11): Joint de grains de flexion symétrique $\Sigma=5 ; 53.13^\circ/[001], (120)\}$, projection de deux plans: (001), (002).....	13
Figure (I.12): Joint de grains de flexion non symétrique $\Sigma=5 ; 53.13^\circ/[001], (010)G1, (430)G2\}$	14
Figure I.13 : Les réseaux CSL et DSC sont formés par l'interpénétration des plans (001) d'un réseau cubique simple avec ceux désorientés par un angle $=28.1^\circ$ autour	

[001] ($\Sigma=17$). Les vecteurs de base du réseau DSC sont montrés dans le centre du diagramme [10].....15

Figure I.14: Plans (001) des deux réseaux cubiques simples interpénétrés et désorientés l'un par rapport à l'autre autour de [001] par $\approx 28.1^\circ$ ($\Sigma=17$). Le réseau "0" est indiqué par la maille carrée [10].....16

Figure I.15 : Configurations polyédriques d'atomes ou « unités structurales » observées dans les joints de grains [11-12].....18

Figure I.16: Joint de grains de flexion dans un réseau cubique.....19

(a) Zone de transition entre deux cristaux d'orientation différente.

(b) Répartition régulière de dislocations coins dans le plan du joint après relaxation des positions des atomes dans la région du joint.

Figure I.17 : Joints de flexion non symétriques n'ayant pas de champ de contraintes à long distance.....21

Figure I.18: Formation d'un joint de flexion symétrique.....22

Figure I.19 : Création d'un joint de torsion.....22

Figure I.20 : Schéma de la zone de calcul de la zone intergranulaire.....24

Figure I.21 : Définition du vecteur-translation T.....24

Figure I.22 : Influence de la désorientation sur l'énergie libre intergranulaire, à différentes températures, dans le cas des joints symétriques de flexion autour de $\langle 110 \rangle$, dans l'aluminium. ● : T = 0 K ; + : T = 440 K ; Δ : T = 900 K (T~Tf) [7].....26

Figure I.23 : Comparaison des énergies calculées et mesurées, dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$, dans l'aluminium [7].....27

Figure I.24 : Profile de gravage thermique joint-surfaces libres. La profondeur du sillon de gravage est d [30].....29

Figure I.25 : Variation de l'énergie d'un joint de grains de flexion symétrique autour de [100] et [110] dans l'aluminium [31].....30

Figure I.26 : Modèle de migration des joints de grains (a). GS est la surface des deux grains avec structure en marche. L'inter-espace entre les deux grains forme le joint de grains. (b) Formation de grandes marches au joint de grains par coagulation de marches monoatomiques [30].....31

Figure II.1 : Représentation schématique de la ségrégation interfaciale : les points noirs représentent les impuretés.....37

Figure II.2 : Les carbures de chrome peuvent précipiter le long des joints de grain et rendre l'acier inoxydable sensible à la corrosion intergranulaire.....	41
Figure II.3: Corrélation entre le facteur d'enrichissement du joint de grains et la solubilité solide du soluté [3].....	43
Figure II.4 : Ségrégation de C, P et Si au joint de grains symétrique $\{\Sigma 5, 36.9^\circ/[100], \{013\}\}$ en fonction de la température [1].....	46
Figure II.5 : Enthalpie de ségrégation du carbone (\square), du phosphore (Δ), et du silicium (\circ) dans Fe- α en fonction de l'indice de coïncidence Σ pour quelques joints de grains de flexion symétriques (symboles ouverts) et non symétriques (symboles pleins) [13].....	47
Figure II.6 : Enthalpie de ségrégation pour C (\square), P (Δ) et Si (\circ) dans Fe- α en fonction de la distance interplanaire effective divisée par le paramètre du réseau a : joints de grains symétriques (symboles ouverts) et non symétriques (symboles pleins) [3].....	48
Figure II.7 : Enthalpie de ségrégation pour carbone (\square), phosphore (Δ), et silicium (\circ) dans Fe- α en fonction du niveau de classification CL pour quelques joints de grains de flexion symétriques. Les symboles ouverts et pleins distinguent différents joints de grains correspondant au même niveau de classification CL [13].....	48
Figure II.8 : Dépendance de la ségrégation de (a) C, (b) P et (c) Si de l'orientation, pour un joint de grains de flexion symétrique dans le système Fe-Si-P-C, à 1173 K (\circ), 1073 K (Δ), 973 K (\square), 873 K (\bullet) et 773 K (\blacksquare) [1].....	50
Figure II.9 : Profils dureté-distance au joint de grains dans Zn avec 100 ppm at. de Al, et dans Zn avec 100 ppm at. de Au [18].....	55
Figure III.1 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel. Les noeuds et les oscillations dûes aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes.....	72
Figure IV.1 : Convergence de l'énergie totale de la maille élémentaire du Zr(hcp) en fonction de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}) avec la variation du nombre de points k (ngkpt). Les calculs sont effectués pour le pseudo-potentiel GGA-PBE-HGH avec t_{smear} fixé à 0,04 (H).....	81
Figure IV.2 : Energie totale de la maille élémentaire du Zr(hcp) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les quatre pseudopotentiels.....	81
Figure IV.3 : Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour différents pseudopotentiels.....	82 & 83

Figure IV.4 : Optimisation du paramètre cristallin « a » pour les différents pseudopotentiels.....	84 & 85
Figure IV.5 : Courbes des énergies totales en fonction du volume de la maille élémentaire du Zr(hcp) pour calculer le module de compression B0 et le paramètre B1.....	86
Figure IV.6 : Optimisation du paramètre cristallin « c » pour les différents pseudopotentiels.....	87
Figure IV.7 : Optimisation structurale E(totale) en fonction de (c/a) pour les différents pseudopotentiels et identification de E0, V0, B0 et B1.....	89
Figure IV.7 : Optimisation structurale E(totale) en fonction de (c/a) pour les différents pseudopotentiels et identification de E0, V0, B0 et B1.....	90
Figure IV.8 : Présentation schématique de la maille conventionnelle du zirconium sur le plan basal (0001).....	92
Figure IV.9 : Projection de deux plans ($2\bar{1}\bar{1}0$) de la structure hexagonale. Les atomes en noir correspondent à $x=0 \times a_1$ et les atomes en bleu correspondent à $x=0.5 \times a_1$	93
Figure IV.10 : Coordonnées des atomes du plan ($2\bar{1}\bar{1}0$) de la structure hexagonale. Les atomes en noir correspondent à $x=0 \times a_1$ et les atomes en bleu correspondent à $x=0.5 \times a_1$	94
Figure IV.11 : Projection de la supercellule selon l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Elle contient deux plans atomiques successifs (34 atomes x 2). Le plan présenté dans la figure est le plan ($2\bar{1}\bar{1}0$).....	94
Figure IV.12 : Projection le long de l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$ de la supercellule contenant le joint de grains. (a) La supercellule contient deux plans atomiques successifs dans la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$, le plan présenté dans la figure est le plan ($2\bar{1}\bar{1}0$), le plan du joint est $[0\bar{3}37]$ perpendiculaire au plan de la figure. (b) Le joint de grains est formé par des unités structurales répétées en rouge qui représentent des arrangements particuliers d'un nombre limité d'atomes.....	95
Figure IV.13 : Formation de la maille de coïncidence (CSL). Le plan présenté dans la figure est le plan ($2\bar{1}\bar{1}0$), $x=0 \times a$	96
Figure IV.14 : Ségrégation intergranulaire d'un atome de soluté (en jaune). a) atome de soluté dans la matrice, b) atome de soluté dans le joint de grains.....	99
Figure IV.15 : Projection de la supercellule selon l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Les sites sélectionnés pour la ségrégation sont indiqués sur la figure.....	99

Figure IV.16 : Variation de l'énergie de ségrégation avec la distance au plan du joint de grain ($0\bar{3}\bar{3}7$) pour l'alliage Zr (Sn). Le plan 0 est celui du joint de grains, les plans $\pm 1, \pm 2 \dots$, sont le premier, le deuxième..., plans parallèles au plan du joint de grain.....	101
Figure IV.17 : Cartes de densité de charge planaire pour différentes configurations de la supercellule relaxée contenant le joint de grains de flexion symétrique [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}\bar{3}7)$]. (a) sans Sn, (b) atome de Sn situé dans le plan du joint, (c) atome de Sn situé dans le premier plan parallèle au plan du joint, (d) atome de Sn situé dans le site 10 et (e) atome de Sn situé dans la matrice loin du plan du joint (site 29). Les numéros des sites indiqués sur la figure sont les mêmes que sur la figure IV.15. $x = 0$ ($x = \frac{1}{2} x a$): plan, dont les coordonnées x pour les atomes sont égales à 0 ($\frac{1}{2} \times a$ respectivement). La couleur jaune indique une augmentation de la densité électronique, la couleur bleue une diminution de la densité électronique.....	103
Figure V.1 : Schématisation d'un réacteur nucléaire (droite), et des assemblages des crayons combustibles(gauche).....	108
Figure V.2 : Coefficients de diffusion des éléments principaux pour le Zr.....	114
Figure V.3 : Diagramme d'équilibre Zr-O. Les températures sont données en Kelvin (K) [8].....	114
Figure V.4 : Diagramme d'équilibre Zr-métaux de transition (Fe, Cr, Ni et Sn)....	115
Figure V.5 : Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température et du temps de chauffage à l'air.....	117
Figure V.6 : Coupe schématique d'un crayon combustible dans le réacteur. PF et An représentent respectivement l'implantation des produits de fission et des actinides [10].....	119
Figure V.7 : Diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips.....	122
a) porte échantillon « Spinner », b) chambre de température « Anton Paar » HTK 1200.	
Figure V.8 : Microstructure du zircaloy 4 à l'état de réception, agrandissement 50×.....	122
Figure V.9 : Diffractogramme de DRX pour le Zry-4 à l'état de réception.....	123
Figure V.10 : Microscope optique Leitz METALLOVERT équipé par l'analyseur l'image Leica Quantimet-520.....	124
Figure V.11 : DRX in situ du Zy-4 pour différentes températures : 25, 350, 500, 830 et 1000°C.....	126

Figure V.12: Evolution de différentes phases formées en fonction de la température lors de l'oxydation du Zy-4.....	126
Figure V.13 : Diffractogramme des RX in situ du Zy-4 après différents temps de vieillissement à la température de 350 °C dans le four HTK.....	127
Figure V.14 : Evolution des deux zircons formées (monoclinique et quadratique) en fonction du temps de vieillissement à la température de 350 ° C dans le four HTK.....	128
Figure V.15 : Diffractogramme des RX du Zy-4 trempé à l'eau à 1050 °C après différents temps de vieillissement à cette température.....	129
Figure V.16 : Structure de <i>Widmanstätten</i> d'un échantillon Zy-4 trempé à 1050 °C après deux minutes de vieillissement. Agrandissement 200X.....	129
Figure V.17 : Développement de la surface du Zy-4 trempé à l'eau après des temps de vieillissement à 1050 °C. a) 00 min, b) 05 min, c) 10 min, d) 20 min.....	130
Figure V.18 : Microduromètre de type CONTROLAB à pénétration Vickers.....	131
Figure V.19 : Microdureté (mHv(0.5)) des échantillons du Zy-4 trempés à 1050°C après différents temps de vieillissement.....	131

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Energies des joints de grains pour différents métaux cfc [30].....	29
Tableau II.1 : Valeurs de l'électronégativité de métaux cfc.....	44
Tableau IV.1 : Valeurs de n_{gkpt} , t_{smear} et E_{cut} qui assurent la convergence pour les pseudopotentiels testés.....	80
Tableau IV.2 : Comparaison entre les valeurs des paramètres cristallins et du module de compression optimisés par le calcul ab initio et les valeurs bibliographiques trouvées expérimentalement [9].....	88
Tableau IV.1 : Comparaison entre les valeurs des paramètres cristallins et du module de compression optimisés par le calcul ab initio par la variation du rapport (c/a) et les valeurs bibliographiques obtenues expérimentalement.....	91
Tableau IV.2 : Quelques valeurs typiques d'énergie d'interface pour les métaux et alliages (mJ/m^2) [12, 13].....	97
Tableau IV.5 : Les énergies de ségrégation de Sn aux différents sites atomiques...100	100
Tableau IV.6 : Les énergies de ségrégation de Sn aux différents sites atomiques...100	100
Tableau IV.7 : Energies totales et énergies de ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$ pour le Fe et le Cr.....	104
Tableau V.1 : Composition chimique des Zircalloys 2 et 4 selon la spécification de l'ASTM B 350.90 [5].....	112
Tableau V.2 : Composition chimique du Zircaloy-4 (%).....	121

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, le gainage du combustible est généralement réalisé en alliages de zirconium, ce choix réside dans la conjonction de plusieurs propriétés. Les gaines des crayons du combustible, qui constituent la première barrière d'étanchéité, empêchent le passage des éléments radioactifs dans l'eau du circuit primaire dont la température atteint 350°C. Plus tard, ce seront ces mêmes crayons qui assureront la première protection pour l'environnement dans le cas où les assemblages irradiés sont stockés comme déchets. Les alliages les plus utilisés pour les gaines sont le zircaloy-2 et le zircaloy-4. L'exposition de ce matériau à l'irradiation et au vieillissement thermique à long terme peut favoriser deux phénomènes : l'oxydation de la gaine et la ségrégation intergranulaire d'un ou plusieurs éléments d'addition. Ce dernier phénomène induit la diminution ou l'augmentation de l'énergie de cohésion des joints de grains. Afin d'assurer la sûreté du fonctionnement des réacteurs nucléaires, il est nécessaire d'acquérir une compréhension fondamentale de la ségrégation aux joints de grains et de la cinétique d'oxydation.

Les joints de grains qui créent la microstructure des matériaux polycristallins, affectent fortement les propriétés des matériaux. En raison des différents états énergétiques, les joints de grains diffèrent en propriétés par rapport à l'intérieur des cristaux. Par exemple, un système tend à réduire son énergie totale par l'interaction des joints de grains avec d'autres défauts de réseau tels que les atomes de soluté ou d'impuretés. Ce qui surprend d'autant plus que ces impuretés ne sont présentes qu'à de très faibles concentrations en volume (10^{-5} voire 10^{-6} en fraction atomique) [1]. En conséquence, ces atomes s'accumulent (ségrégent) aux joints de grains à tel point que le joint peut devenir qualitativement différent par nature chimique par rapport à la matrice. Cela peut entraîner d'autres modifications des propriétés des joints de grains telles que la perte de plasticité ou la réduction de la résistance chimique (fissuration par corrosion) [2] mais aussi dans l'augmentation de la densité de courant critique dans les supraconducteurs à haute température [3], par conséquent, les joints de grains peuvent contribuer de manière substantielle au comportement du matériau. Il convient de noter que la présence des joints de grains limite l'application d'un matériau. C'est la raison pour laquelle on utilise des pales monocristallines dans les turbines, bien que leur production soit plus coûteuse et prend plus de temps [4].

Dans les matériaux polycristallins, les interfaces se présentent sous un des deux types suivants : interfaces homophases ou joints de grains, et interfaces hétérophases. Ces interfaces peuvent présenter des compositions chimiques différentes de celles des phases massives

qu'elles limitent. Ces différences de composition chimique résultent de transformations que l'on appelle ségrégations interfaciales.

Le terme « ségrégation » est utilisé dans la métallurgie et la science des matériaux pour décrire divers phénomènes en relation avec les processus de solidification. Lors de la solidification d'un alliage, des différences de concentration se produisent dans le moule à l'échelle du "mètre". De même, les différences de concentration peuvent être trouvées à l'échelle du "micro-mètre" entre les dendrites et l'espace interdendritique. Ces effets sont appelés macro-ségrégation et micro-ségrégation, respectivement [5] et résultent des différences de composition chimique entre le solidus et le liquidus à la température de fusion. La ségrégation aux joints de grain est limitée à l'échelle "nanométrique", mais peut atteindre des différences de concentration beaucoup plus importantes que celles en cas de macro/micro-ségrégation. Du point de vue de la longueur, la ségrégation aux joints de grains est qualifiée de nano-ségrégation [6, 7].

Un domaine spécifique correspond à la ségrégation en surface, qui joue un rôle important dans le dépôt des couches minces et la corrosion des métaux et alliages. Un aspect très important est la ségrégation hors d'équilibre en relation avec les problèmes des matériaux irradiés dans les réacteurs nucléaires [8].

L'étude présentée dans le cadre de cette thèse a une importance scientifique dans le domaine de la technologie nucléaire. Cette étude est scindée en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude du joint de grains. Nous commençons par la présentation des différents défauts de la structure cristalline, ensuite nous donnerons la définition des joints de grains, leurs types, et les différents modèles théoriques pour décrire la structure des joints de grains. Nous rappelons les techniques expérimentales d'observation des joints de grains. Nous citons également les différentes propriétés des joints de grains ; cinétiques, mécaniques et physiques.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions la ségrégation intergranulaire sous différents aspects. Nous passons en revue ses effets sur la structure des joints de grains. Nous citons le rôle de quelques paramètres sur la ségrégation et nous abordons les effets de la ségrégation sur les propriétés des matériaux.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes quantiques ab initio. Il débute par la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), puis la description du

théorème de Bloch, le maillage de la zone de Brillouin, et les pseudopotentiels utilisés. Ce chapitre est clôturé par une description succincte du code ABINIT utilisé dans ce travail.

Le quatrième chapitre présente dans sa première partie l'approche par simulation basée sur la méthode ab initio qui nous permet de calculer l'énergie totale des systèmes constitués, dans notre cas, par des défauts ponctuels comme les atomes de soluté et des défauts plans comme les joints de grains. Nous commençons par l'étude de Zr massif et la détermination des paramètres de convergence et d'optimisation pour différents pseudopotentiels. Nous passons ensuite à la construction de la supercellule qui contient le joint de grains $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)$] et la relaxation de la structure du joint. Puis, nous introduisons dans cette supercellule les atomes de soluté, en particulier l'étain comme élément d'addition principal dans les zircaloy 2 et 4, le fer, le chrome et le nickel. Nous calculons les énergies de ségrégation de ces éléments à partir des calculs des énergies totales du système. Ce chapitre est clôturé par des résultats et des discussions.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions expérimentalement, par la technique de diffraction des rayons X in situ, la cinétique d'oxydation du zircaloy 4 comme un matériau de gainage des crayons de combustible des réacteurs nucléaires.

Une conclusion générale, suivie par les perspectives ouvertes par ce travail clôturent le mémoire.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, Interfaces in Crystalline Materials, Clarendon Press, oxford, 1995.
- [2] E.D. Hondros, M.P. Seah, S. Hofmann, P. Lejček, in Physical Metallurgy, 4th edn., ed. By R.W. Cahn, P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp. 1201–1289
- [3] J.Y. Laval, T.S. Orlova, Supercond. Sci. Technol. 16, 2003, 1139.
- [4] R. Schafrik, R. Sprague, Adv. Mater. Proc. 162(4), 2004, 27.
- [5] H. Biloni, W.J. Boettinger, Solidification, in Physical Metallurgy, 4th edn., ed. by R.W. Cahn, P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp. 669–842
- [6] P. Lejček, Grain Boundary Segregation in Metals, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp 2–4.
- [7] P. Lejček, J. Janovec, R. Konečná, Acta Metall. Slov. 13, 2007, 117.
- [8] R.G. Faulkner, Int. Mater. Rev. 41, 1996, 198.

CHAPITRE I
JOINT DE GRAINS

I.1 Défauts dans la structure cristalline

I.1.1 Introduction

Les cristaux réels se distinguent du modèle parfait par la présence des accidents assez nombreux de la disposition régulière des atomes. Tout écart de la structure périodique d'un cristal s'appelle défaut ou imperfection. Les défauts de structure influent sensiblement sur les propriétés des solides, leur influence étant parfois déterminante. Les propriétés aussi sensibles à la structure, i.e. dépendant de ses défauts, sont la conductivité électrique, la photoconduction, la luminescence, la résistance et la plasticité, la couleur des cristaux, de la recristallisation et certaines autres peuvent être expliquées d'une façon convenable à partir de l'hypothèse de leur dépendance des défauts [1].

Les principaux défauts rencontrés dans les structures cristallines sont de trois types :

- défauts ponctuels ;
- défauts linéaires ;
- défauts plans.

I.1.2 Défauts ponctuels

➤ Lacunes - insertion - substitution

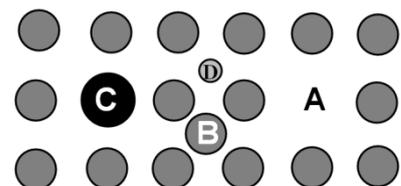
Les défauts lacunaires ou lacunes correspondent à l'absence d'un atome en site normal dans le réseau cristallin.

Les défauts interstitiels correspondent à la présence d'un atome étranger de petite taille dans les sites interstitiels du réseau. Lorsqu'un atome du cristal est en insertion, le défaut est dit auto-interstitiel.

Le défaut de substitution correspond à la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du cristal; (figure I.1).

Parmi tous ces défauts ponctuels, les lacunes jouent un rôle particulièrement important en facilitant le déplacement des atomes du cristal : c'est le phénomène de diffusion (figure I.2), processus primordial des transformations à haute température.

Figure I.1 : Défauts ponctuels : A) lacune, B) atome interstitiel, C) impureté de substitution, D) impureté interstitielle.



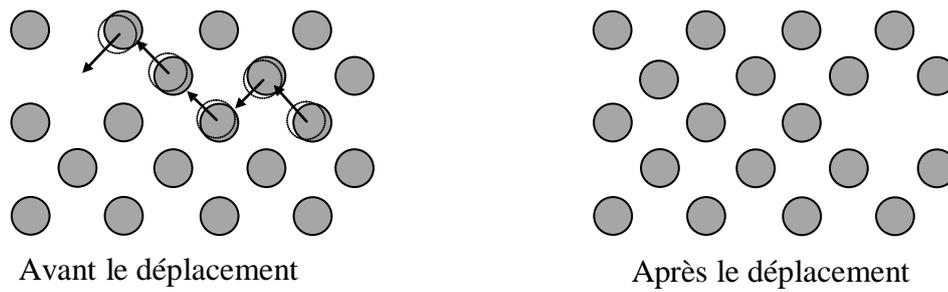


Figure I.2 : Phénomène de diffusion ; déplacement des atomes du cristal.

➤ **Concentration d'équilibre en lacunes**

La création de défauts lacunaires provient de l'agitation thermique; il existe alors une concentration d'équilibre en lacunes. Elle est nulle à la température de 0 K et augmente avec la température.

La création d'un défaut dans un cristal s'accompagne :

- d'une augmentation de son énergie interne U ou de son enthalpie H du fait du déplacement des atomes voisins de leur position d'équilibre ;
- d'une augmentation importante de son entropie S du fait du désordre introduit dans la structure ; au total, la formation d'un défaut entraîne une diminution de l'enthalpie libre G du système :

$$\Delta G = \Delta G_f - T\Delta S \tag{I.1}$$

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'enthalpie libre G est minimum, c'est à dire lorsque la variation de G avec la concentration en défauts est nulle. La concentration d'équilibre est alors c_0 (figure I.3).

Si ΔG_f représente l'enthalpie libre de formation d'une mole de défauts, la concentration d'équilibre c_0 s'écrit :

$$c_0 = \exp(-\Delta G_f / RT) \tag{I.2}$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

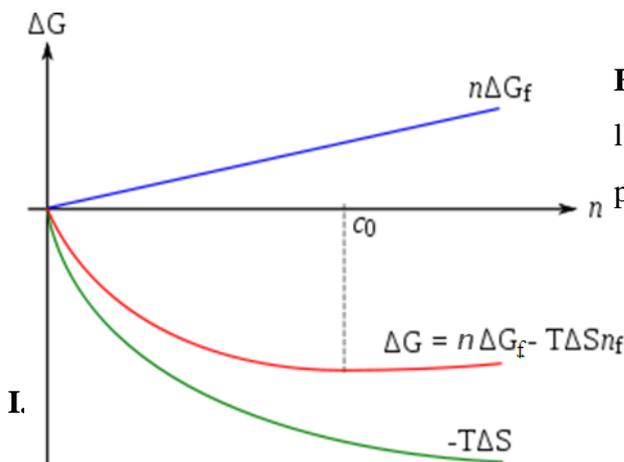


Figure I.3 : Pour une température T donnée, l'enthalpie libre ΔG du cristal est minimale pour une concentration c_0 de défauts ponctuels.

I.1.3 Défauts linéaires ou dislocations

Les dislocations sont des perturbations du réseau centrées autour d'une ligne ou rangée réticulaire. Pour mieux percevoir la géométrie de ces types de défauts, imaginons un cristal parfait coupé suivant un plan réticulaire ABCD (figure I.4) et imposons un déplacement d'une distance interatomique entre les deux blocs situés de part et d'autre de cette coupure.

Selon la direction de déplacement imposé, on distingue :

- les dislocations coin ;
- les dislocations vis ;
- les dislocations mixtes.

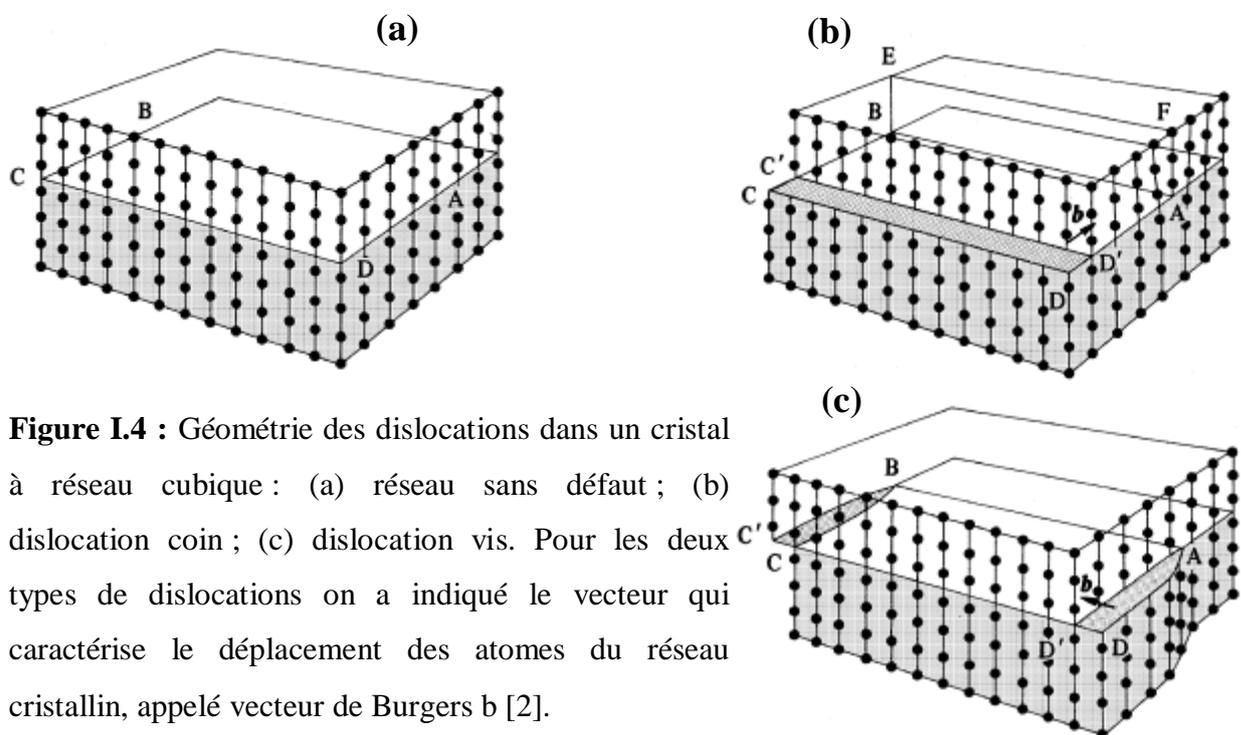


Figure I.4 : Géométrie des dislocations dans un cristal à réseau cubique : (a) réseau sans défaut ; (b) dislocation coin ; (c) dislocation vis. Pour les deux types de dislocations on a indiqué le vecteur qui caractérise le déplacement des atomes du réseau cristallin, appelé vecteur de Burgers b [2].

1- Dislocations coin

Le déplacement entre les deux blocs est effectué perpendiculairement à la ligne de front AB, la partie supérieure du cristal est comprimée et on y observe la formation d'un 1/2 plan réticulaire (figure I.4.b). Tout se passe comme si l'on avait inséré un 1/2 plan supplémentaire dans la partie supérieure du cristal. Ce type de défaut est appelé dislocation-coin et comme il est situé dans la partie supérieure du cristal, le défaut est alors nommé dislocation-coin positive. Si le coin avait été situé dans la partie inférieure du cristal, le défaut aurait été nommé dislocation-coin négative. La limite inférieure de ce plan réticulaire supplémentaire est appelée ligne de dislocation.

2- Dislocations vis

Le déplacement entre les deux blocs est effectué parallèlement à la ligne de front AB, on induit une distorsion hélicoïdale du cristal (figure I.4.c). La ligne de front AB constitue alors l'axe de cette distorsion. Le défaut ainsi créé est appelé dislocation-vis. Le pas de cette dislocation-vis peut être à droite ou à gauche.

Contrairement à une dislocation coin, le plan de glissement n'est pas défini de façon unique. Chaque plan de forte densité passant par la ligne de dislocation est un plan de glissement potentiel. Les dislocations vis peuvent donc se déplacer plus facilement.

3- Dislocations mixtes

Ce type de dislocation se forme lorsque le déplacement des deux blocs ne se fait ni perpendiculairement, ni parallèlement à la ligne de front AB. On retrouve les dislocations mixtes dans les boucles de dislocations (figure I.5). En A la dislocation est de type vis tandis qu'en B la dislocation est de type coin; entre les deux, la dislocation est de type mixte.

Les dislocations ont des conséquences mécaniques importantes. Si on calcule pour un cristal parfait la force nécessaire pour faire glisser un plan par rapport à un autre il faut compter sur des forces de l'ordre de 10^9 newtons. La force réellement requise est plutôt de l'ordre de 10^6 newtons. Cette facilité relative est principalement due à la présence de dislocation coin.

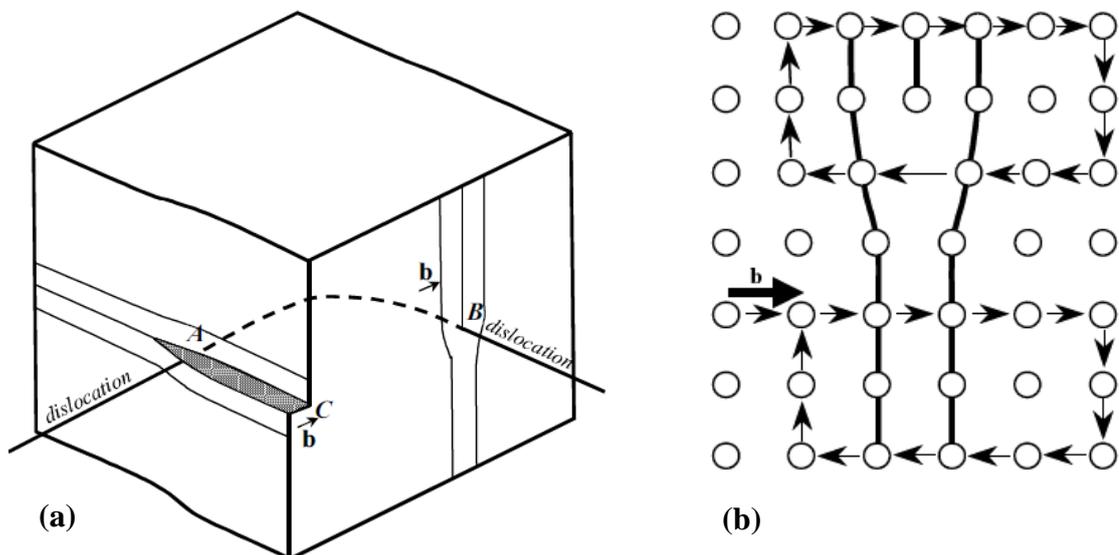


Figure I.5 : Dislocations. (a) Ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en A-C, (b) Circuits de Burgers (en haut, dans le cristal avec la dislocation ; en bas, le même circuit dans le cristal parfait), le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers b . On a surligné certaines rangées d'atomes afin de mieux visualiser la dislocation.

➤ **Mouvements des dislocations**

Le déplacement des dislocations dans les plans de glissement est à la base de la déformation plastique des matériaux à basse température ($T < 0,4.T_f$). En l'absence de dislocation, la déformation plastique nécessiterait la rupture simultanée de toutes les liaisons interatomiques du plan de glissement ; la contrainte appliquée serait alors de l'ordre du quinzième du module de cisaillement ($E/15$). Le constat expérimental comme quoi il fallait appliquer des contraintes très inférieures à cette contrainte théorique est à l'origine de la théorie des dislocations.

Le mouvement des dislocations se fait toujours dans une direction perpendiculaire à la ligne de dislocation et ce, quel que soit le type de dislocation. Lorsque la dislocation a traversé le cristal, on observe une marche de glissement correspondant au vecteur de Burgers de cette dislocation (figure I.6).

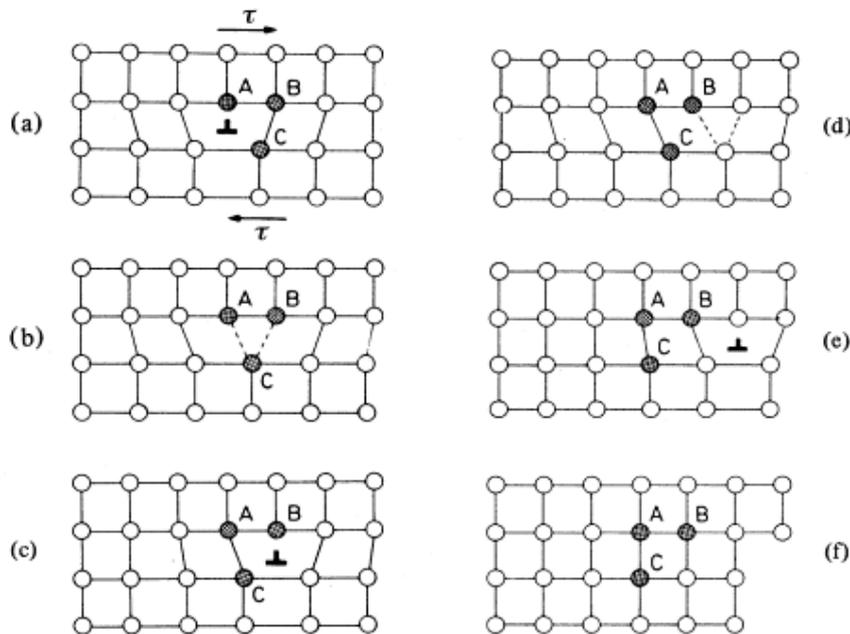


Figure I.6 : Mouvements des atomes impliqués dans le déplacement d’une dislocation-coin sous l’action de la contrainte de cisaillement τ . Quand la dislocation émerge du cristal, il y a formation d’une marche (f) dont la largeur correspond à la valeur absolue du vecteur de burgers et la ligne de dislocation est perpendiculaire au plan de la figure [2].

Dans le cas d'une dislocation coin, le mouvement se fait parallèlement à la force appliquée, tandis que dans le cas d'une dislocation vis, il se fait perpendiculairement à cette force.

Dans le cas d'une boucle fermée de dislocation à l'intérieur du cristal, étant donné que le mouvement se produit toujours perpendiculairement à la ligne de dislocation, la boucle s'agrandit jusqu'à déboucher à la surface du cristal. Dans les cristaux métalliques, les plans de glissement préférentiels des dislocations sont les plans cristallographiques de densité

maximale; les directions de glissement préférentielles sont les directions cristallographiques de densité maximale. Plans et directions cristallographiques de densité maximale définissent les systèmes de glissement des dislocations. La vitesse de déplacement des dislocations dépend de la contrainte appliquée et peut atteindre la vitesse du son.

I.1.4 Défauts bidimensionnels ou plans

➤ Joints de grains

Les polycristaux se composent d'un grand nombre de cristaux, petits grains monocristallins séparés par certaines zones de transition qui s'appellent joints de grains. Le joint est une surface entre deux monocristaux d'orientation différente, entre lesquels la continuité de la matière n'est pas interrompue. Le joint est une couche amorphe d'une épaisseur de quelques nanomètres et la région du joint entre les grains ne dépasse pas une ou deux distances interatomiques [1].

Il existe deux principaux types de joints :

- les joints de flexion qui contiennent l'axe de rotation des grains ;
 - les joints de torsion qui sont perpendiculaires à l'axe de rotation des grains
- Selon la valeur de l'angle de rotation θ entre les grains, on distingue les sous-joints de grain (si $\theta < 10^\circ$). Ces sous-joints de grains peuvent être décrits en termes de réseau de dislocation :
- réseau de dislocation coin dans le cas des sous-joints de flexion ;
 - réseau de dislocation vis dans le cas des sous-joints de torsion.

De façon générale, les joints de grains constituent des sources privilégiées de défauts ponctuels et de dislocations, mais ils forment également des barrières efficaces à leur propagation.

➤ Fautes d'empilement et macles

Dans les structures cristallines compactes, il peut y avoir faute d'empilement. Ainsi la structure CFC, caractérisée par une séquence d'empilement ABCABC, peut être perturbée suivant une séquence ABCBCA. Il peut également arriver que la séquence ABCABC passe à la séquence CBACBA suivant le schéma ABCABCACBA : il se forme alors une macle.

I.2 Joint de grains

I.2.1 Introduction

Dans le domaine des industries, les matériaux utilisés sont souvent de structure cristalline, c'est à dire formés de petits cristaux. Entre ces cristaux, des régions caractérisées par une structure plus ou moins ordonnée permettent une jonction géométrique et cristallographique. Ces régions sont appelées joints de grains.

I.2.2 Définition

Un joint de grains peut être défini comme la région de transition entre deux cristaux (ou grains) parfaits de matériau monophasé en contact mutuel. Les deux cristaux diffèrent par leurs orientations cristallographiques. La composition chimique des deux côtés du joint peut éventuellement être différente [3].

I.2.3 Degrés de liberté

La description géométrique d'un joint de grains fait intervenir d'une part cinq degrés de liberté (ddl) macroscopiques spécifiés par:

- L'axe de rotation $R = [uvw]$ est défini par deux angles indépendants: 2 ddl.
- L'angle de rotation θ : 1 ddl.
- L'orientation du plan de l'interface (hkl) définie par sa normale $n = [hkl]$ (deux angles indépendants): 2 ddl.

Et d'autre part trois degrés de libertés microscopiques correspondant aux translations rigides $T = (T_x, T_y, T_z)$, (T_x, T_y) parallèles et (T_z) perpendiculaire au plan du joint de grains [4].

I.2.4 Types des joints de grains

On définit différentes classes de joints de grains:

- Les joints de grains de flexion : qui sont les joints dont l'axe de rotation appartient au plan du joint.
- Les joints de grains de torsion : qui sont les joints dont l'axe de rotation est normal au plan du joint, (figure I.7) [5].
- Si le plan de l'interface est un plan de symétrie du bicristal; le joint de grains est dit symétrique, sinon le joint est dit non symétrique, (figure I.8 [6]).

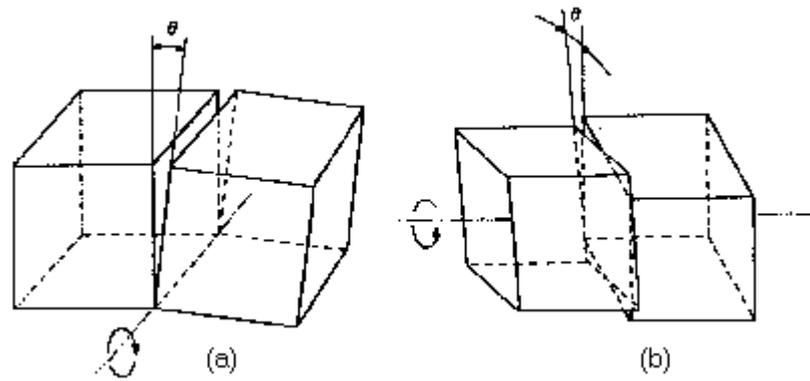


Figure I.7 : Types de joints :

- (a) Joint de flexion, l'axe de rotation appartient au plan de l'interface.
- (b) Joint de torsion, l'axe de rotation est normal au plan de l'interface.

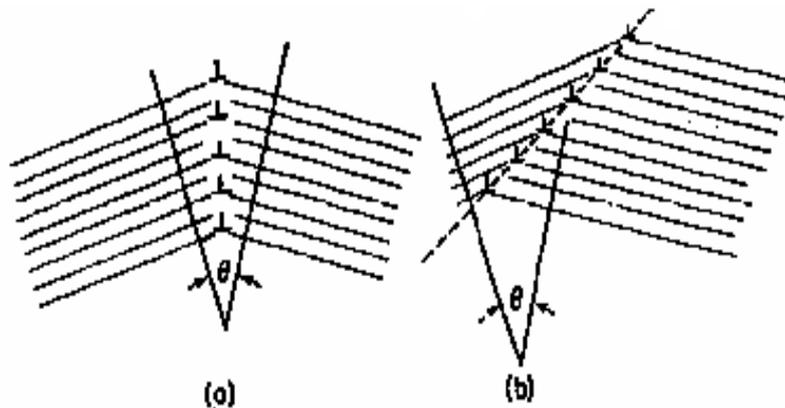


Figure I.8 :

- (a) Joint de flexion symétrique.
- (b) Joint de flexion non symétrique.

❖ Structure CSL

➤ Joint $\Sigma 5$

Pour construire un joint de grains, on commence par un réseau de structure cubique à faces centrées, figure (I.9), cette construction nécessite la définition des paramètres cristallographiques qui caractérisent le joint ; angle de rotation θ , axe de rotation $[uvw]$ et plan du joint (hkl) .

Comme exemple, nous avons choisi un joint d'indice de coïncidence $\Sigma = 5$, angle de rotation $\theta = 53.13^\circ$, axe de rotation $[001]$ et plan du joint qui est produit selon le type du joint.

La matrice de rotation d'un angle θ autour d'un axe $[uvw]$ est la suivante :

$$R = \begin{pmatrix} u^2 (1-\cos\theta) + \cos\theta & uv (1-\cos\theta) - w \sin\theta & uw (1-\cos\theta) + v \sin\theta \\ uv (1-\cos\theta) + w \sin\theta & v^2 (1-\cos\theta) + \cos\theta & vw (1-\cos\theta) - u \sin\theta \\ uw (1-\cos\theta) - v \sin\theta & vw (1-\cos\theta) + u \sin\theta & w^2 (1-\cos\theta) + \cos\theta \end{pmatrix}$$

Connaissant les positions initiales des atomes et la matrice de rotation nous avons calculé leurs positions finales c'est à dire les positions des atomes après rotation. A cette étape nous avons deux réseaux désorientés l'un par rapport à l'autre.

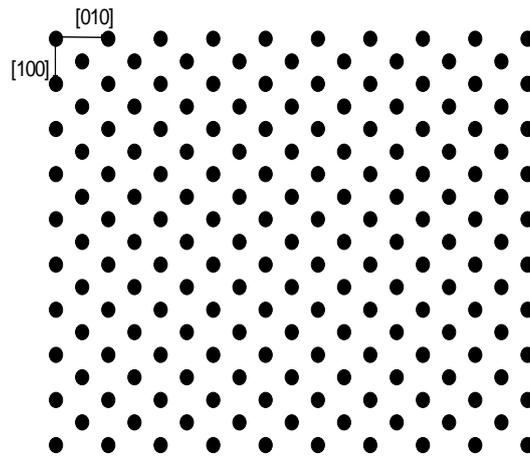


Figure (I.9): Projection du plan (001) d'un réseau de structure CFC.

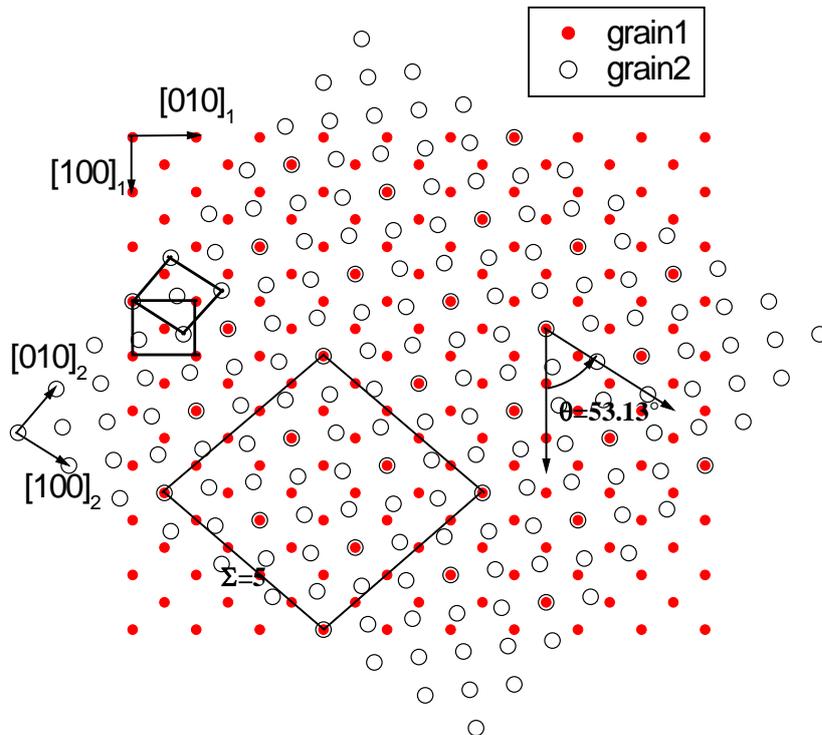


Figure (I.10): Joint de grains de torsion $\{\Sigma=5 ; 53.13^\circ/[001], (001)\}$.

Si on superpose le réseau CFC tourné d'un angle $\theta = 53.13^\circ$ sur un autre initial ($\theta = 0^\circ$), on obtient un joint de torsion avec les caractéristiques cristallographiques précédentes et le plan du joint est (001).

La figure (I.10) montre un joint de torsion $\{\Sigma = 5, \theta = 53.13^\circ/[001], (001)\}$; projection du plans (001) de deux monocristaux de structure CFC, l'un tourné par rapport à l'autre d'un angle $\theta = 53.13^\circ$ sur un axe [001].

Si on superpose le réseau CFC tourné d'un angle $(-\theta/2)$ sur un autre, tourné d'un angle $(+\theta/2)$, et on accorde le côté négatif du premier réseau avec le côté positif du deuxième, on obtient également un joint de flexion symétrique qui sépare les deux réseaux.

La figure (I.11) représente un joint de grains de flexion symétrique ; $\{\Sigma = 5, \theta = 53.13^\circ/[001], (120)\}$.

Pour former un joint de flexion non symétrique, on superpose un réseau CFC tourné d'un angle $\theta = 53.13^\circ$ sur un autre initial ($\theta = 0^\circ$), on accorde le côté négatif du premier réseau avec le côté positif du deuxième, on obtient un joint de flexion non symétrique ; $\{\theta = 53.13^\circ/[001], (010)_{G1}, (430)_{G2}\}$.

La figure (I.12) montre un joint de grains de flexion non symétrique $\{\theta = 53.13^\circ/[001], (010)_{G1}, (430)_{G2}\}$.

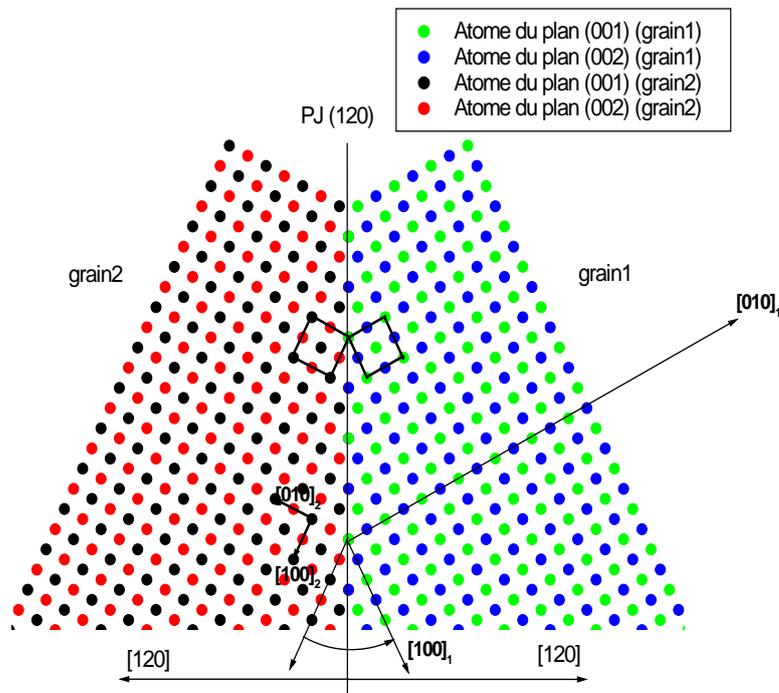


Figure (I.11): Joint de grains de flexion symétrique $\{\Sigma=5 ; 53.13^\circ/[001], (120)\}$, projection de deux plans: (001), (002).

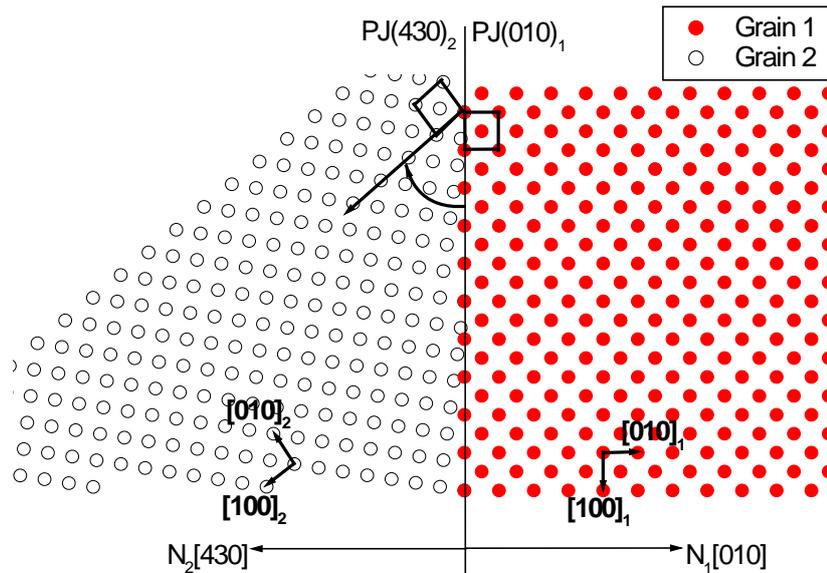


Figure (I.12): Joint de grains de flexion non symétrique $\{\Sigma=5 ; 53.13^\circ/[001], (010)_{G1}, (430)_{G2}\}$.

I.3 Modèles théoriques de la structure des joints de grains

Deux approches sont en fait complémentaires [7]: Les méthodes géométriques et les méthodes énergétiques.

- Les méthodes géométriques peuvent constituer une première étape et sont en tout cas bien adaptées à l'interprétation des micrographies électroniques de joints de grains.

- Les méthodes énergétiques sont à la fois moins critiquables dans le principe, plus précise et plus puissante, ouvrant de larges possibilités d'exploitation.

I.3.1 Modèle géométrique

Les modèles géométriques reposent sur une étude cristallographique plus ou moins approfondie du biréseau associé au joint de grains, c'est-à-dire de l'ensemble des nœuds des deux réseaux remplissant tout l'espace. Ils supposent que, loin du joint, les atomes occupent sensiblement les sites de chaque réseau et proposent une disposition des atomes dans la zone étroite du joint, selon des critères de distance ou de voisinage.

La structure des joints de grains et leur composition chimique déterminent leurs propriétés: énergie, cohésion, mobilité, diffusion, glissement,...etc, qui elles-mêmes gouvernent de nombreuses propriétés des matériaux polycristalins : corrosion, fatigue, fracture (sous

contrainte ou par corrosion), recristallisation, fragilisation par l'hydrogène, super plasticité, activité électrique [8].

Pour décrire la structure des joints de grains on définit les réseaux suivants :

➤ **Réseau de coïncidence de sites (CSL : Coincidence Site Lattice) :**

Deux réseaux cristallins A et B sont désorientés et interpénétrés. Le cristal A est fixé, le cristal B est translaté de façon qu'un point du réseau B coïncide avec un point du réseau A. Ce point est pris comme origine des coordonnées [9].

Les vecteurs de base de ce réseau sont les vecteurs qui lient le point de coïncidence avec les points de coïncidence les plus proches voisins selon les trois directions d'espace.

Le réseau de coïncidence étant un sous réseau du réseau A, la maille élémentaire du réseau de coïncidence est un multiple de la maille du réseau A (figure I.13) : l'indice de macle Σ est le nombre de nœuds du réseau A contenus dans la maille élémentaire du réseau de coïncidence. Plus cet indice est bas, plus le nombre de nœuds communs est grand.

$$\Sigma = \text{volume de la maille primitive C. S. L.} / \text{volume de la maille primitive du cristal}$$

Un tel joint est caractérisé par les indices du plan de joint quand celui-ci est le plan de symétrie ainsi que par l'indice ou densité du réseau de coïncidence Σ .

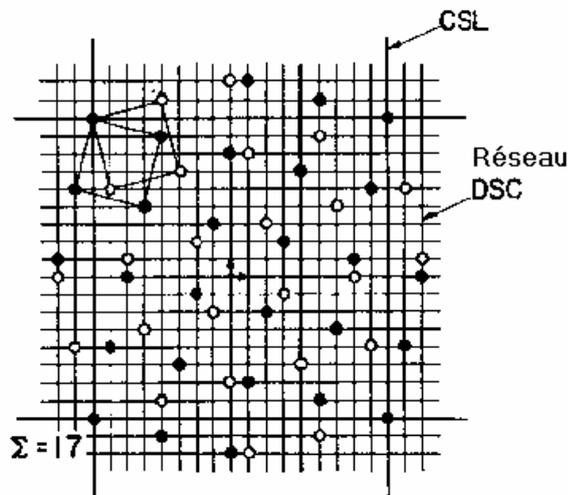


Figure I.13 : Les réseaux CSL et DSC sont formés par l'interpénétration des plans (001) d'un réseau cubique simple avec ceux désorientés par un angle $\theta=28.1^\circ$ autour [001] ($\Sigma=17$). Les vecteurs de base du réseau DSC sont montrés dans le centre du diagramme [10].

L'expérience confirme que les macles de bas indices ont des propriétés physiques et chimiques particulières.

La valeur du paramètre Σ donne une première idée de l'ordre susceptible d'exister dans la région intergranulaire. Cependant un joint étant également défini par son plan, la

considération d'un indice de coïncidence planaire σ défini par l'inverse de la densité de nœuds du réseau de coïncidence dans le plan du joint, est nécessaire pour comprendre la structure intergranulaire [10].

➤ **Réseau (D.S.C.) (Displacement Shift Complete)**

Partant d'un réseau de parfaite coïncidence, on rend ainsi compte de désorientations de quelques degrés. De même partant d'une désorientation singulière, on peut imaginer faire varier celle-ci par création de familles de dislocations. Mais celles-ci n'ont pas le vecteur de Burgers des dislocations parfaites du réseau de base. On les introduit en considérant un surréseau qui contient tous les sites des deux réseaux appelé DSC à la suite de Bollmann qui introduit le premier en 1970 (figure I.13). Tout vecteur joignant un site d'un réseau à un site de l'autre (en relation de coïncidence avec le premier) est aussi un vecteur du DSC. On voit que la maille d'un tel réseau est très petite, d'autant plus petite que Σ est plus grand. Les écarts aux désorientations singulières peuvent donc être interprétés en termes de dislocations dites secondaires du réseau DSC [11].

➤ **Réseau "0"**

Le réseau "0" est obtenu en étendant la notion de coïncidence à tout l'espace bicristallin ; ses nœuds correspondent à tous les points des deux cristaux ayant le même environnement (de même potentiel) en coïncidence, ces points étant occupés ou non par des atomes (figure I.14). Un réseau C.S.L est un sous-ensemble du réseau "0".

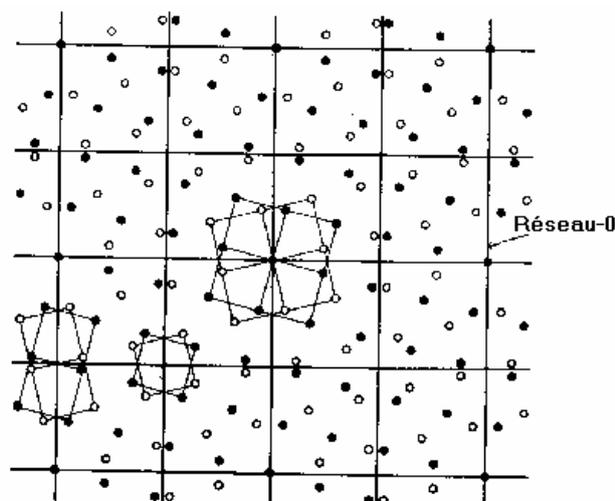


Figure I.14: Plans (001) des deux réseaux cubiques simples interpénétrés et désorientés l'un par rapport à l'autre autour de [001] par $\theta=28.1^\circ$ ($\Sigma=17$). Le réseau "0" est indiqué par la maille carrée [10].

➤ **Modèle des unités structurales**

La description de la structure atomique des joints de grains qui s'est révélée la plus utile est celle dite du modèle des unités structurales. Ce modèle décrit la zone intergranulaire en termes de configurations polyédriques distribuées périodiquement ou quasi périodiquement.

Les sept unités polyédriques utilisées par le modèle sont: tétraèdre, octaèdre, prisme trigonal, prisme trigonal tronqué, antiprisme carré, antiprisme carré tronqué, bimyramide pentagonale, [12, 13] (figure I.15) .

Les joints dont les énergies sont les plus basses sont qualifiés de joints favorisés et sont constitués d'une seule catégorie d'unités structurales. Tout joint peut alors être décrit par une combinaison d'unités structurales associées aux structures des joints favorisés les plus proches.

La description d'un joint en unités structurales n'est pas unique; pour un joint favorisé deux unités différentes, conduisant à des énergies très voisines, peuvent exister. Pour un joint non favorisé, les descriptions sont nombreuses, elles correspondent à différentes combinaisons des unités structurales.

Le modèle des unités structurales permet de prédire les sites favorables à la ségrégation d'un élément en attachant à chacun d'eux une énergie de ségrégation [12]. Réciproquement, la substitution ou l'insertion d'atomes étrangers dans les polyèdres conduit à une modification des unités structurales et elle permet d'interpréter une transformation de la structure du joint de grains.

L'existence des translations rigides a mené Chalmers et Gleiter [9] à proposer que la périodicité du joint plutôt que l'existence de la coïncidence soit le paramètre physiquement significatif.

Le concept d'unité structurale a été proposé à l'origine par Bishop et Chalmers [9] pour décrire les joints de coïncidence non relaxés. Il a été étendu aux structures des joints relaxés par Chalmers et Gleiter [9].

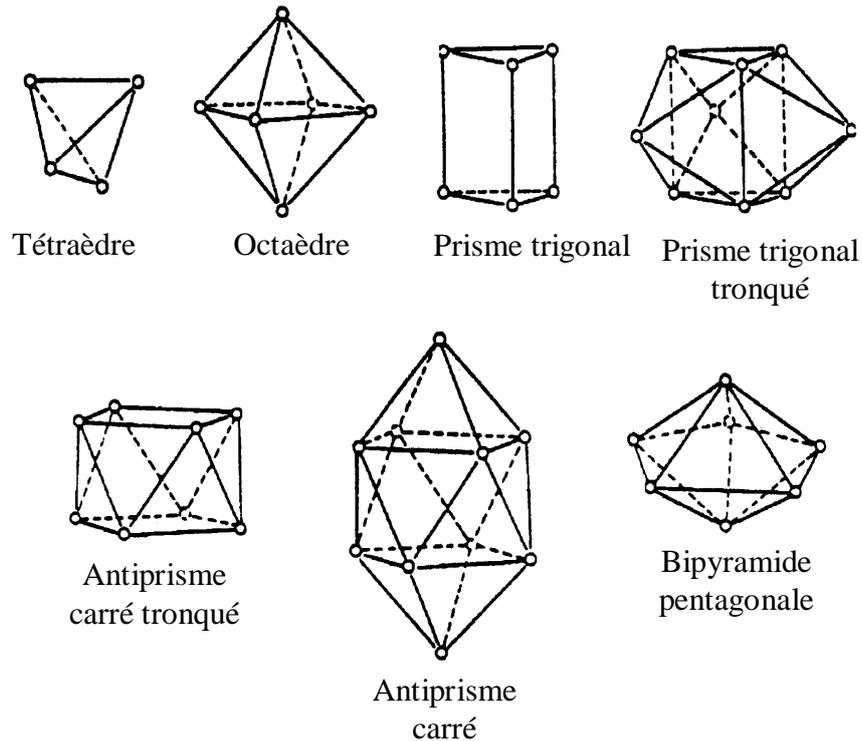


Figure I.15 : Configurations polyédriques d'atomes ou « unités structurales » observées dans les joints de grains [11-12].

➤ **Modèle à base de dislocations**

Dans la modélisation des interfaces on considère des réseaux de dislocations distribuées discrètement ou d'une manière continue. Plusieurs modèles utilisent les propriétés connues des dislocations discrètes pour déduire les propriétés d'une interface. Dans ce cadre ont été modélisés: les énergies intergranulaires, les champs de contraintes et de déformations élastiques, les coefficients de diffusion, les sources et puits de défauts ponctuels, les cinétiques de ségrégation, la migration, le glissement intergranulaire et le fluage interne des interfaces. Cette liste de propriétés rend le modèle des dislocations de première importance dans l'étude des interfaces.

En 1934, Taylor [5] dans son travail en plasticité cristalline, a calculé les champs de déplacement et de contrainte élastiques d'une paroi de dislocations coin (où la distance entre les dislocations est donnée par l'équation : $\frac{1}{D} = \frac{2\sin(\theta/2)}{b} \cong \frac{\theta}{b}$), cette paroi est appelée joint de grains de flexion symétrique à faible angle (figure I.16).

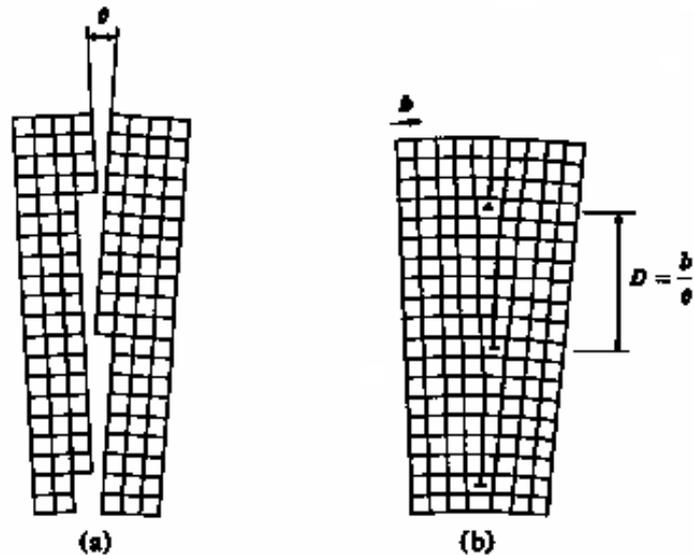


Figure I.16: Joint de grains de flexion dans un réseau cubique.

(a) Zone de transition entre deux cristaux d'orientation différente.

(b) Répartition régulière de dislocations coins dans le plan du joint après relaxation des positions des atomes dans la région du joint.

En 1939, J.M. Burgers a calculé les champs de déplacement et de contrainte élastique d'un joint de grains de flexion symétrique à faible angle et d'une interface hétérophase épitaxiale contenant un seul réseau de dislocations coin avec des vecteurs de Burgers parallèles à l'interface. En 1940, il a trouvé qu'un joint de grains de flexion peut être construit avec deux ensembles de dislocations coin. Un joint de grains de torsion est construit à partir de réseaux de dislocations vis.

En 1947, W.G. Burgers a donné une description des joints de grains à grand angle en termes de dislocations. L'augmentation d'énergie interne associée au joint de grains est d'autant plus grande que l'angle de désorientation θ est élevé.

Lorsque l'angle de désorientation θ est grand, il n'est plus possible de distinguer des dislocations individuelles. Les perturbations cristallines sont nombreuses et le joint de grains se présente alors comme une région de grand désordre atomique mais d'épaisseur très limitée (2 à 3 distances atomiques) [5].

Read et Shockley [14] ont montré que les joints de grains à faible angle ($\theta < 15$) peuvent être décrits en termes de familles de dislocations et l'énergie de joint de grains par unité de surface est donnée par la formule:

$$\sigma(\theta) = \sigma_0 \theta (A - \ln\theta) \quad (I.3)$$

$\sigma(\theta)$ augmente avec θ et possède un minimum quand θ tend vers zéro. Ils ont indiqué que leur formule est applicable seulement quand les dislocations intergranulaires sont distribuées périodiquement.

Les modèles de la structure des joints de grains à base de dislocations mènent à la distinction de deux types d'interfaces:

Dans le premier type, il n'existe pas de champ de contrainte à longue distance dans les deux cristaux délimitant l'interface. Les champs de contrainte associés à l'interface s'affaiblissent exponentiellement sur une distance comparable à une longueur d'onde caractéristique dans l'interface, tel que l'espacement moyen du réseau de dislocations. C'est l'interface qui est construite quand deux cristaux libres de contrainte sont collés sans application de contrainte externe.

Dans le second type, l'interface est associée à un champ de contrainte à longue distance qui tend vers zéro plus loin de l'interface. C'est l'interface qui sépare les couches minces épitaxiées sur des substrats épais.

On s'intéresse aux interfaces libres de contraintes à longue distance. Pour une telle interface Frank (1950) et Bilby (1955) ont trouvé que le contenu en dislocations est déterminé par une condition purement géométrique.

La classification des défauts linéaires aux interfaces dépend de la symétrie du bicristal. Elle est basée sur la condition que le défaut linéaire sépare des régions reliées par symétrie, dans l'interface, et où elles sont dégénérées énergiquement.

Une dislocation interfaciale a été créée par un processus de Volterra impliquant un déplacement uniforme à travers une surface de coupure suivi par une reconstruction. Le vecteur de Burgers de cette dislocation est défini par le déplacement uniforme à travers la coupure. Si le vecteur de Burgers est un vecteur de translation de la matrice cristalline, la dislocation isolée dans la matrice est dite parfaite. Il existe d'autre type de dislocations interfaciales qui ne séparent pas des régions dégénérées énergiquement, ce sont les dislocations interfaciales partielles [6], (figure I.17).

Bollmann (1970) puis Hirth et Balluffi (1973) ont établi deux classes de dislocations interfaciales: les intrinsèques, primaires ou secondaires et les extrinsèques.

A partir du modèle à base de dislocations on peut distinguer plusieurs types des joints :

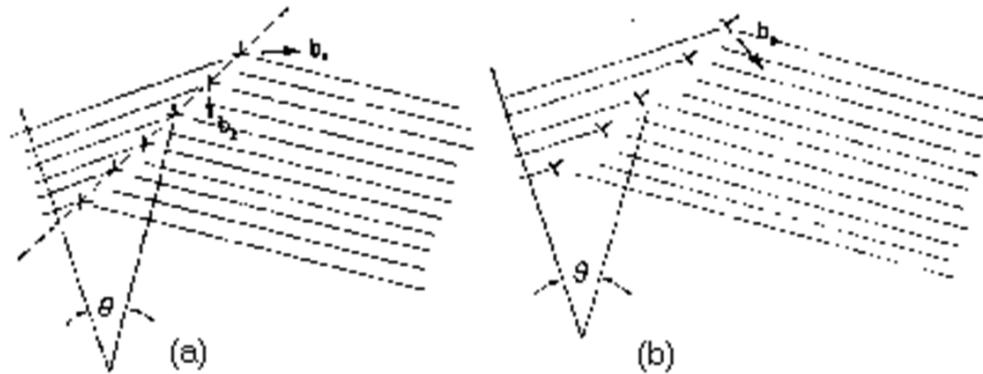


Figure I.17 : Joints de flexion non symétriques n’ayant pas de champ de contraintes à long distance.

➤ **Joint de flexion symétrique**

Pour former ce joint, examinons la suite des opérations de la figure (I.18) [6]. Dans la figure I.18(a), nous voyons deux cristaux, chacun d’entre eux étant découpé de façon qu’une surface ne soit pas un plan cristallographique d’atomes. Ces surfaces font un angle $\theta/2$ par rapport à la colonne verticale d’atomes. Dans la figure I.18(b), nous voyons les deux cristaux après leur réunion. Les cristaux sont inclinés l’un par rapport à l’autre d’un angle θ . Les points terminaux des colonnes d’atomes sont devenues de vraies dislocations coin. Pour s’arranger de façon à équilibrer le réseau du cristal de manière aussi compacte que possible, les atomes situés au voisinage du grain vont occuper les positions dessinées dans la figure I.18(c).

Aucun des arrangements (b) et (c) ne donne naissance à un champ de contraintes à longue distance, mais la région située autour de chaque dislocation coin (figure I.18(c)) est déformée élastiquement.

L’énergie nécessaire pour produire cette déformation élastique provient de l’énergie associée aux deux surfaces qui furent éliminées par la soudure des deux cristaux.

➤ **Joint de flexion non symétrique**

Nous supposons que l’angle de flexion entre les deux cristaux conserve la valeur θ . Il est possible de former un joint non symétrique en déplaçant simplement les dislocations coins d’un joint symétrique et passer ainsi du modèle (a) au modèle (b) (figure I.18). Un tel raisonnement ne tient pas compte du champ de contraintes entourant une rangée de

dislocations. Pour la figure I.18(b), les dislocations exercent réellement l'une sur l'autre des forces parallèles à leur plan de glissement [6].

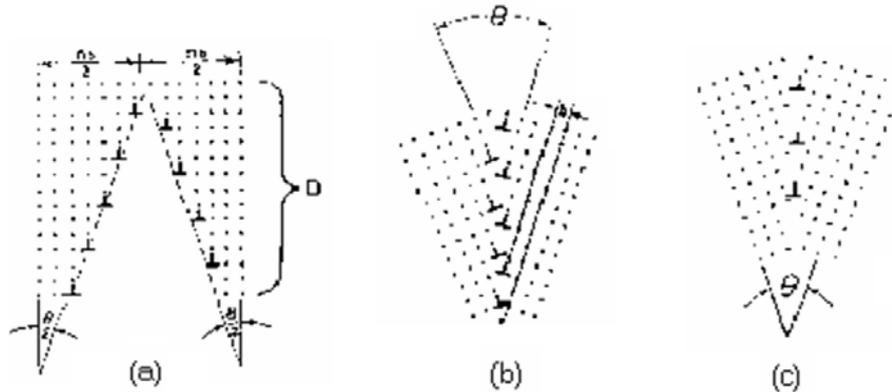


Figure I.18: Formation d'un joint de flexion symétrique.

➤ **Joint de torsion symétrique**

Supposons que l'on fasse subir à un monocristal les opérations décrites dans la figure I.19. On partage tout d'abord le cristal en deux, figure I.19(a). On fait subir une rotation d'un petit angle θ à une partie du cristal. Puis on unit les deux parties pour former le nouveau cristal de la figure I.19(b). La discontinuité introduite dans l'échantillon est appelée joint de torsion. Si un joint se trouve selon un plan cristallographique, les déplacements en rotation des rangées et des colonnes d'atomes sont symétriques par rapport au joint. On peut construire ce type de joint à partir de deux séries de dislocations vis orthogonales. Une verticale et l'autre horizontale [6].

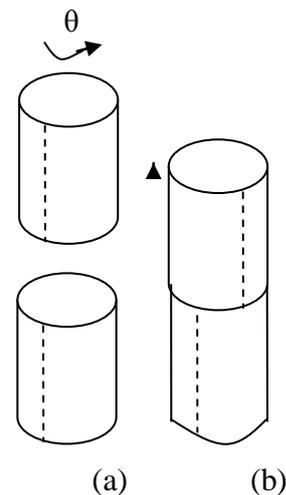


Figure I.19 : Création d'un joint de torsion.

➤ **Joint de torsion non symétrique**

Un joint de torsion non situé dans un plan cristallographique est asymétrique par rapport aux colonnes et aux rangées d'atomes situées de chaque côté. Il est analogue au joint de flexion non symétrique. Il faut au moins trois séries de dislocations vis de vecteurs de Burgers différents pour produire un joint de torsion non symétrique.

➤ **Joint quelconque**

Un joint d'orientation quelconque représente à la fois une flexion et une torsion des axes cristallographiques dans le plan du joint. On peut construire un tel joint par une combinaison convenable de joints de flexion et de torsion quelconque. En fait, le joint est construit à partir des arrangements de dislocations dont ils sont composés.

I.3.2 Modèle énergétique

Les modèles énergétiques, s'ils sont moins économes de moyens, sont aussi mieux adaptés à la détermination précise des structures de joints de grains. Ils fournissent en sous-produits de nombreuses informations qui peuvent être utilisées pour expliquer divers comportements des joints de grains. Les différences entre les divers calculs [15-21] portent sur :

- la nature du métal étudié.
- le type de potentiel interatomique retenu.
- la méthode de relaxation utilisée.

● **Méthodes et difficultés**

Il s'agit de trouver la structure du joint de grains conférant au bicristal l'énergie libre minimale. L'utilisation d'un ordinateur nécessite que le volume bicristallin, sur lequel porte le calcul, soit fini. La limitation de la zone de calcul (figure I.20) se fait perpendiculairement au plan de joint, en supposant qu'à une certaine distance, la structure est celle du monocristal et parallèlement au joint, en supposant qu'il existe une double périodicité selon Ox et Oz, ce qui revient à dire que le plan de joint est un plan réticulaire du réseau de coïncidence du bicristal. Il suffit donc de déterminer la structure d'un parallélépipède (bordé par des frontières suffisantes pour assurer le voisinage des atomes de la supercellule (Ω)).

La minimisation de l'énergie libre doit se faire par rapport aux différents paramètres caractérisant le bicristal à l'échelle atomique : le nombre de sites intergranulaires, les coordonnées des atomes de la zone du joint et le vecteur T définissant, à l'échelle atomique, la position relative des deux réseaux (figure I.21) et qui est le plus petit vecteur joignant un atome d'un cristal à un atome de l'autre cristal ; en général, pour un joint donné, la position de coïncidence exacte ($T = 0$) n'est pas celle d'énergie minimale [19, 20].

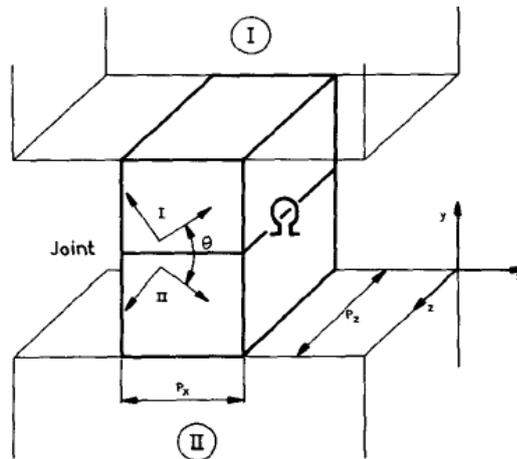


Figure I.20 : Schéma de la zone de calcul de la zone intergranulaire.

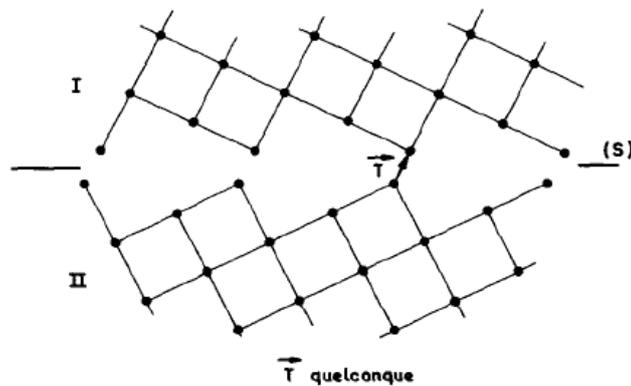


Figure I.21 : Définition du vecteur-translation T .

Une première difficulté concerne les étapes de relaxation dynamique [22] ou statique [19-21], à nombre d'atomes constant, qui apparaissent nécessairement au cours de calcul : en raison du grand nombre de variables, une telle relaxation conduit bien à une structure d'énergie libre minimale, mais "E" minimale peut n'être que relatif et la structure correspondante n'être que métastable [27].

La deuxième difficulté d'ordre théorique est le choix du potentiel interatomique. Les fonctions utilisées couramment sont des potentiels dits de forces centrales, faisant intervenir

uniquement les distances entre atomes. Ces fonctions sont soit ajustées empiriquement à partir des données du matériau, comme le paramètre du réseau, l'énergie de sublimation, le coefficient de compressibilité [15-20], soit déterminées théoriquement (méthode des pseudopotentiels) [25]. Les potentiels de forces centrales présentent deux défauts principaux : En toute rigueur, avec un tel potentiel, seul une structure c.f.c peut être stable [32] et d'autre part, un tel potentiel ne permet pas de rendre compte correctement des propriétés élastiques des matériaux [32]. Il est relativement aisé de trouver des fonctions rendant compte exactement des propriétés élastiques [16], mais de telles fonctions sont inutilisables dans un joint de grains, où il existe des distorsions bien supérieures à celles qu'on rencontre dans un solide déformé élastiquement.

Enfin, la minimisation directe de l'énergie libre est une opération inextricable et sans grande signification physique, puisque l'entropie ne peut être évaluée que pour un système à l'équilibre ; ce qui n'est pas le cas tout au cours de la relaxation. On est ainsi conduit par exemple [24] à déterminer, pour chaque valeur du nombre de sites intergranulaire [20, 22, 25] est une opération délicate ; elle apparaît comme la somme de plusieurs termes (entropies de configuration, de vibration, d'anharmonicité), faisant intervenir d'importantes approximations et certains de ces termes sont très sensibles à la forme de la courbe de potentiel interatomique, connue avec trop d'imprécisions. Les résultats concernant l'entropie intergranulaire devront donc être considérés avec prudence.

- **Comparaison entre énergies intergranulaires calculées et mesurées :**

Pour tester la validité d'un modèle, il faut confronter les prédictions qu'il permet et les faits expérimentaux. Une grandeur se prête bien à cette comparaison, en ce qui concerne les joints de grains : l'énergie intergranulaire, calculable par le modèle et mesurable par une technique appropriée [26, 27], à titre d'exemple « la technique du gravage thermique ». Un modèle de structure convenable doit en particulier conduire aux mêmes variations de l'énergie en fonction de la désorientation que celles observées expérimentalement.

- **Energies calculées dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ dans l'aluminium [20, 28]**

Le potentiel utilisé est une fonction de Morse, ajustée sur le paramètre de l'aluminium, la compressibilité à 0 K et l'énergie de formation d'une lacune et la recherche de la structure de moindre énergie a été faite en séparant les variables de positions et la variable du nombre de

sites intergranulaires. La figure I.22 montre comment varie l'énergie libre intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation [7], pour trois températures. Parmi les joints de forte désorientation, les macles (111) et (113) sont marquées par des minima très aigus d'énergie, même à haute température, alors que la macle (112), de faible indice elle aussi, se comporte comme un joint quelconque. Le calcul attribue une énergie nulle à la macle (111), alors que diverses déterminations expérimentales permettent de l'estimer à 80 erg/cm² : ce désaccord a pour origine l'hypothèse des forces centrales utilisées dans le calcul.

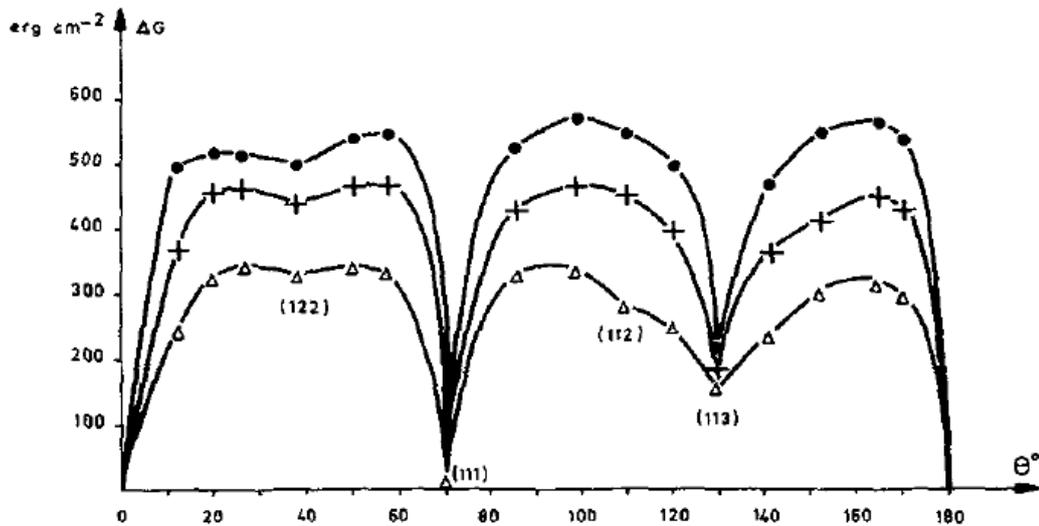


Figure I.22 : Influence de la désorientation sur l'énergie libre intergranulaire, à différentes températures, dans le cas des joints symétriques de flexion autour de $\langle 110 \rangle$, dans l'aluminium. ● : $T = 0 \text{ K}$; + : $T = 440 \text{ K}$; ▲ : $T = 900 \text{ K}$ ($T \sim T_f$) [7].

● **Energies mesurées dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$ dans l'aluminium** [20, 27, 28]

Les énergies relatives peuvent être mesurées en fonction de la désorientation, grâce à la méthode du nœud triple en équilibre, dans une série de tricristaux orientés, d'axe communs $\langle 110 \rangle$ et contenant tous un même joint, pris comme référence.

La figure I.23 permet de comparer, en fonction de la désorientation, la variation de l'énergie libre calculée à 920 K et de l'énergie relative mesurée à la même température [7]. La courbe des valeurs relatives mesurées a été graduée en valeurs absolues, en attribuant 80 erg/cm² à la macle (111). L'accord entre la courbe calculée et la courbe mesurée est tout à fait remarquable. L'étude expérimentale a confirmé les prédictions du modèle, en particulier la faible énergie de la macle (113) et l'énergie relativement élevée de la macle (112). Cette confirmation suggère une remarque concernant la notion géométrique d'indice de macle (ou de densité de coïncidence), qui conduirait à prévoir une énergie plus faible que la macle (112),

d'indice 3, devrait avoir une énergie plus faible que la macle (113), d'indice 11. Ce critère, souvent invoqué, ne permet pas de prévoir les orientations correspondant à de faibles énergies, car il ne dépend pas de la position du joint par rapport aux réseaux ; pour caractériser sommairement un joint de grains, il faudrait considérer la densité de sites communs aux deux réseaux contenus dans le plan de joint.

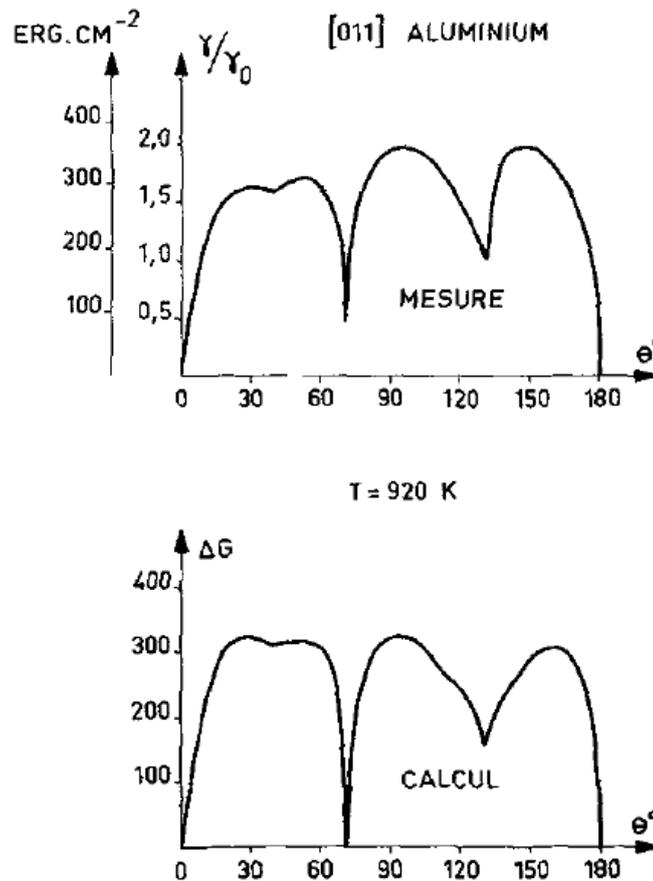


Figure I.23 : Comparaison des énergies calculées et mesurées, dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$, dans l'aluminium [7].

I.4 Observation expérimentale des structures de joints de grains

Les techniques expérimentales les plus utilisées pour observer les structures des joints de grains sont: la microscopie à champ ionique, la microscopie électronique en transmission, la diffraction des rayons X [3].

L'observation directe des joints de grains au microscope à champ ionique a prouvé que la région intergranulaire est étroite; son épaisseur est de quelques diamètres atomiques ($4 \approx 1.5$ nm).

Cependant, il n'est pas possible d'employer cette technique pour déterminer la position de tous les atomes dans le joint, en raison des effets de relaxation surfacique et des difficultés dans la formation de l'image de tous les atomes dans cette région qui est fortement distordue.

Néanmoins, les observations au microscope électronique en transmission ont prouvé l'existence des relaxations atomiques collectives menant aux réseaux de dislocations intergranulaires, et aux relaxations des structures contrôlées à l'échelle du réseau "0" dans certains joints [10].

On n'a pu observer aucune dislocation structurelle dans les joints ayant une grande déviation par rapport à des désorientations CSL [3].

I.5 Energie des joints de grains

L'énergie du joint de grains joue un rôle important dans ses diverses propriétés telles que la ségrégation des impuretés, la mobilité, la fracture, la diffusion et la cavitation [29].

Les énergies intergranulaires peuvent être déterminées en recuisant des fils métalliques à température élevée dans le vide, et en mesurant l'angle dièdre qui se forme à l'intersection entre le joint et la surface (figure I.24). Cette méthode est appelée technique du gravage thermique. L'angle dièdre est mesuré par interférométrie optique ou par microscopie électronique à balayage. L'équilibre des énergies interfaciales est donné par l'équation suivante :

$$\gamma_{\text{ig}} = 2\gamma^{\text{SV}} \cos(\theta^{\text{SV}}/2) \quad (\text{I.4})$$

γ_{ig} : énergie du joint de grains.

γ^{SV} : énergie interfaciale solide-vapeur.

La mesure de θ^{SV} permet de déterminer le rapport $\gamma_{\text{ig}}/\gamma^{\text{SV}}$, et si γ^{SV} est connu, alors on déduit γ_{ig} [30].

Le tableau I.1 illustre le rapport $\gamma_{\text{ig}}/\gamma^{\text{SV}}$ pour plusieurs métaux de cfc. On peut remarquer que le rapport $\gamma_{\text{ig}}/\gamma^{\text{SV}}$ change approximativement de 0,25 à 0,35 pour les métaux cfc.

L'argent et l'or ont des énergies de joint de grains très similaires, tandis que l'énergie des joints de grains du cuivre est plus haute. Le gradient de l'énergie intergranulaire par rapport à la température est négatif pour les métaux cfc [30].

Métal	γ_{jg}/γ^{sv} (mJ/m ²)	T (°C)	γ_{jg} (mJ/m ²)
Al	0.23	450	324
Cu	0.34	950	625
Ni	0.38	1060	866
Ag	0.25	950	375
Au	0.27	1000	378
Pt	0.29	1300	660

Tableau I.1 : Energies des joints de grains pour différents métaux cfc [30].

Dans un métal pur, l'énergie du joint, définie comme l'excès d'énergie par rapport à l'énergie réticulaire, varie avec ses caractéristiques structurales; les premiers calculs effectués sur l'aluminium montrent une courbe qui présente des minima aigus dont certains se situent à énergie nulle (figure I.25). Ces minima correspondent à des positions angulaires de désorientation remarquables, c'est-à-dire à des positions de coïncidence pour lesquelles l'ordre atomique dans le joint est élevé.

Pour la plupart des métaux, les valeurs maximales calculées correspondant à l'énergie d'un joint général sont de l'ordre du joule par m². Les variations de l'énergie de joint, et notamment les valeurs faibles et nulles permettent de comprendre les différences de comportement vis-à-vis de la ségrégation que l'on observe d'un joint à un autre à l'intérieur d'un même polycristal [31].

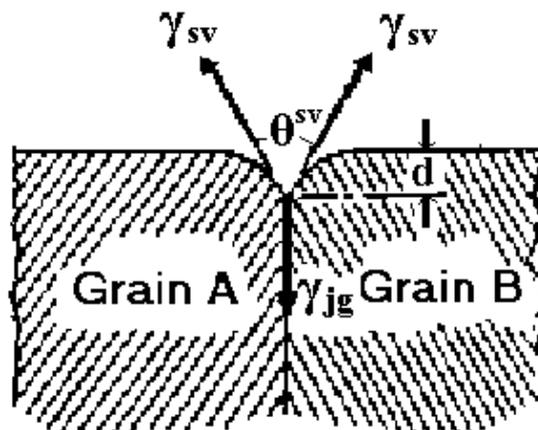


Figure I.24 : Profil de gravage thermique joint-surfaces libres. La profondeur du sillon de gravage est d [30].

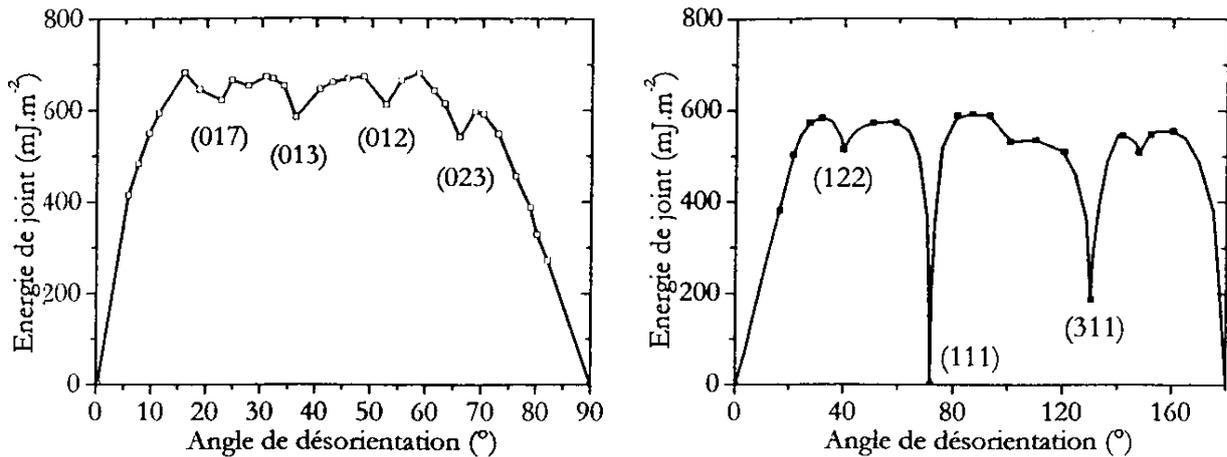


Figure I.25 : Variation de l'énergie d'un joint de grains de flexion symétrique autour de [100] et [110] dans l'aluminium [31].

I.6 Propriétés des joints de grains

I.6.1 Propriétés cinétiques

➤ Diffusion

Les nombreuses expériences comportant le transport de matière par diffusion le long des joints pendant le fluage, l'agglomération, l'électromigration, et la thermomigration, démontrent que la diffusion aux joints de grains se produit par un mécanisme à base de défauts et/ou de lacunes.

La présence des atomes de solutés ou d'impuretés dans les joints de grains peut modifier considérablement le coefficient de diffusion intrinsèque du joint. Gupta et Rosenberg ont observé que 1 at.% de tantale (Ta) dans l'or augmente l'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire dans le solvant d'environ 0.3 eV. On suggère également que les effets de diffusion observés peuvent être dus aux modifications de la structure du joint de grains provoquées par les atomes de solutés [29].

➤ Mobilité

Les joints de grains peuvent migrer de façon à former une configuration se rapprochant de l'équilibre. Cette migration s'effectue par diffusion, ce qui permet le réarrangement des atomes de part et d'autre du joint, (figure I.26).

Les études de Aust et Rutter ont démontré que certains joints de grains de grande angle, ayant des rapports d'orientation de réseau proche de ceux du CSL, migrent plus rapidement que les autres joints de grains en présence des atomes de soluté et à des températures plus basses. Ces

joints favorisés ont des mobilités plus fortes et des énergies d'activation faibles, ils correspondent aux interfaces avec $\Sigma=5, 7, 13, 17$.

De telles différences dans le comportement de migration parmi les différents joints de grands angles, sont contrôlées généralement par l'interaction sélective des atomes d'impureté ou de solutés dans le métal pur avec les différentes structures de joint de grains.

L'orientation du plan du joint de grains a également une forte influence sur la migration. Ces effets anisotropes de migration s'expriment davantage aux basses températures qu'aux températures élevées, et sont généralement observés pour des joints de grains avec Σ petit [29].

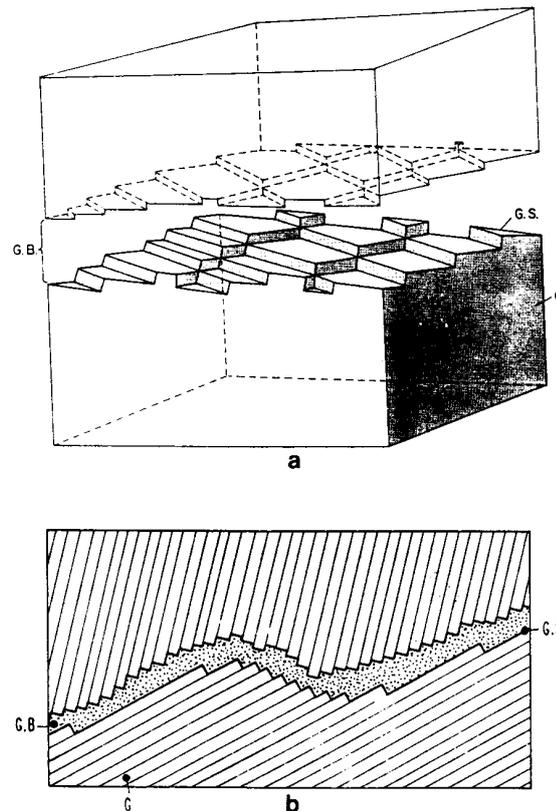


Figure I.26 : Modèle de migration des joints de grains (a). GS est la surface des deux grains avec structure en marche. L'inter-espace entre les deux grains forme le joint de grains. (b) Formation de grandes marches au joint de grains par coagulation de marches monoatomiques [30].

I.6.2 Propriétés mécaniques et physiques

➤ Glissement

Le glissement aux joints de grains qui comporte la translation relative de deux grains adjacents par un cisaillement parallèle au joint, est important dans la déformation des métaux aux températures au-dessus de $0.4 T_f$ (température de fusion).

Gleiter et Chalmers [29], ont mesuré des taux de glissement très bas pour les joints de grains caractérisés par des petits Σ .

A haute température, une partie non négligeable de la déformation plastique est attribuée au glissement relatif des cristaux contigus le long des joints de grains ; glissement intergranulaire [32].

Watanabe *et al.* [29] ont étudié la dépendance entre glissement et désorientation du joint de grains pour les bicristaux de zinc, et ils ont trouvé un minimum du taux de glissement pour le joint proche de $\Sigma 17$ (joint de flexion $\theta = 49.5^\circ / [11\bar{2}0]$), et pour le joint proche de $\Sigma 9$ (joint de flexion à 2° de $56.6^\circ / [10\bar{1}0]$).

➤ **Fracture et cavitation**

Les joints de grains de petits Σ résistent, à haute température, au glissement et à la fracture. Les joints généraux à grand angle ont une rupture facile. La plus forte fragilisation du joint de grains général est peut être due à l'augmentation du nombre de sites de ségrégation avec l'augmentation du nombre de dislocations secondaires dans l'interface.

L'expérience montre que les joints de grains de coïncidence (CSL) et de faibles angles sont difficiles à fracturer. Les joints de grains CSL peuvent constituer des obstacles à la propagation des fissures de façon que la rupture intragranulaire s'arrête sur ces joints.

Watanabe [29] a conclu que les joints à petits angles (proche de $\Sigma = 1$) et les joints de coïncidence à petit Σ sont résistants à la rupture, tandis que les joints de grand angle sont les sites préférentiels de la rupture intergranulaire.

➤ **Durcissement**

Dans une zone de fil métallique raffiné contenant différents solutés, on observe que les interfaces de petits Σ sont moins dures que des joints non- Σ .

Un modèle de ségrégation intergranulaire hors équilibre, basé sur des interactions soluté-lacune, a été proposé pour expliquer le durcissement excessif des joints en présence du soluté. On trouve les plus petits durcissements de joint lorsque Σ correspond à la plus petite interaction des atomes de solutés [29].

➤ **Propriétés électriques**

Lormand a calculé la résistivité de joints de grains en utilisant une méthode de pseudo potentiel. Il a conclu que la résistivité dépend de la désorientation θ , et il a montré qu'elle est minimale pour des joints de coïncidence.

Nakamichi a mesuré la résistivité électrique à 4.2 K de différents joints dans l'aluminium raffiné. Il a trouvé que la résistivité spécifique ρ_{jg} des joints de grains est donnée par :

$$\rho_{jg} = A \sin(\theta/2) + B \sin(\phi/2) \quad (I.5)$$

où θ est l'angle de flexion et ϕ est l'angle de torsion, les valeurs de A et B dépendent de l'angle de désorientation et de la valeur de Σ .

La résistivité intergranulaire est attribuée aux dislocations du joint de grains. Généralement elle résulte de la diffusion des électrons par la région de cœur des dislocations.

L'addition d'impuretés change considérablement la résistivité des joints de grains; par exemple l'augmentation de la résistivité de l'alliage Al(Ag) est attribuée à la ségrégation de Ag au joint de grains de Al.

Poullain *et al.* [29] ont étudié les propriétés structurales et électriques des joints de grains dans des bicristaux de silicium. Ils ont trouvé que les joints $\Sigma 9$ et $\Sigma 13$ ne constituent pas de barrière de potentiel, tandis que les joints $\Sigma 27$ et généraux présentent toujours une activité électrique.

Les études récentes ont également mis en évidence les avantages possibles des joints de grains Σ dans les matériaux supraconducteurs [29].

Références du chapitre I

- [1] P. Pavlov, A. khokhlov, Physique du solide, Editions Mir Moscou, 1989, pp 90-122.
- [2] Jean Pierre Mercier, G erald Zambelli, Wilfried Kurz, Introduction à la science des matériaux. Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, 1999, pp 179-186.
- [3] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, J. Wiley & S. Ltd (Eds), Third revised and enlarged edition, 1995, pp 1-2 et 388-389.
- [4] D. Wolf and K. L. Merkle, in Materials Interfaces, D. Wolf and S. Yip, Chapman & Hall, London, 1992, pp 92-93.
- [5] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambilli, Traité des matériaux. Tome 1, Introduction à la science des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1995, pp 143-146.
- [6] J. et J.R. Weertman, Théorie  l mentaire des dislocations, Masson et Cie, 1970, pp 211-226.
- [7] M. Biscondi. Département de métallurgie : Ecole nationale supérieure des mines. Journal de Physique Colloques, 1975, 36 (C4), pp.C4-57-C4-69.
- [8] P. Lejcek and S. Hofmann, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 20, (1), 1995, pp 1- 85.
- [9] H. Gleiter in Physical Metallurgy, R.W. Cahn and P. Haasen (Eds), volume 2, Fourth revised and enhanced edition, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp 844-847.
- [10] R. W. Balluffi, in Interfacial Segregation, W. C. Johnson and J. M. Blakely (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 193-237.
- [11] J. Philibert, A. Vignes, Y. Br chet, P. Combrade. Métallurgie du minerai au matériau, Masson, Paris, 1998, pp 489-505.
- [12] C. L. Briant in Materials Interfaces, D. Wolf and S. Yip (Eds), Chapman & Hall, London, 1992, p 467.
- [13] S. Nichols, Scripta Met, 15, 1981, pp 423-426.
- [14] D. A. Smith, in : Materials Interfaces, D. Wolf and S. Yip, Chapman & Hall, London, 1992, p 212-227.
- [15] H. Wiedersich and P. R. Okamoto, in: interfacial segregation, W. C. Johnson and J. M. Blakely (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 405-432.
- [16] J. Y. Boos, dans : Interfaces et Surfaces en métallurgie, G. Martin, J. Levy, J. Oudar, G. Saada et G. Saintfort (Eds), Trans.Tech.Publications, 1975, pp 17-30 et 403-420.

- [17] M. Guttman and D. Mclean in : Interfacial segregation, W. C. Johnson and J. M. Blakely, (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 299-303.
- [18] F. Berthier, B. Legrand and G. Tréglia, *Acta Mater.* Vol. 47, No. 9, 1999, pp 2705-2715.
- [19] A. P. Sutton and V. Vitek, *Acta Metall.*, 30, 1982, p 2011-2033.
- [20] Adrian P. Sutton, *Electronic structure of materials*, Clarendon Press, Oxford, 1993, pp 34-35.
- [21] Wolf, D., *J. Phys. France*, 46, 1985, C1-197.
- [22] A. P. Sutton, R. Ballufi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Oxford Science Publications, Oxford, 1996, 70-115.
- [23] P. Lejcek, V. Paidar, J. Adamek and S. Hofmann, *Acta Mater.* Vol. 45, N° 09, 1997, pp 3915-3926.
- [24] P. Lejcek and S. Hofmann, *Interface Science*, 3, 1996, pp 241-267.
- [25] A. Donald, *Phil. Mg.*, 34, 1976, 1185.
- [26] F. Christien, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001.
- [27] X. Xie, Y. Mishin, *Acta Materiala* 50, 2002, pp 4303-4313.
- [28] A. Walder. *Les matériaux pour moteurs d'avions du présent et de l'avenir*, ONERA, France, 1999, pp 1-10.
- [29] G. Palumbo and K. T. Aust. in : *Materials Interfaces*, D. Wolf and S. Yip, Chapman & Hall, London, 1992, pp 190-211.
- [30] J. M. Howe, *Interfaces in materials*, John Wiley & Sons Inc. 1997, pp 307-376.
- [31] G. Saindrenan, R. Le Gall, F. Christien, *Endommagement interfacial des métaux*, Ellipses Edition, Paris, 2002, pp39-53 et p100.
- [32] J. Bennard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson et Cie, Paris, 1969, pp 158-161.

CHAPITRE II
SEGREGATION INTERGRANULAIRE

Introduction

En science des matériaux, la ségrégation exprime la même notion qu'en sociologie : rassembler en des lieux déterminés, une partie de la population qui a été choisie sur un critère de reconnaissance explicitable. S'agissant de science des matériaux, la population est constituée par l'ensemble des atomes du matériau ; la ségrégation interfaciale exprime donc le rassemblement, sur les interfaces du matériau, d'une (ou le plusieurs) espèce (s) chimique (s) déterminée (s). En fait il s'établit un équilibre entre la concentration interfaciale et celle du volume du grain, mais le rapport entre ces deux concentrations peut atteindre des valeurs considérables ($>10^4$).

La ségrégation ne doit toutefois pas être confondue avec la précipitation. Dans le premier cas la sursaturation n'est pas une condition nécessaire, alors qu'elle l'est pour le second ; en d'autres termes, la ségrégation d'un élément peut intervenir sans qu'une limite de solubilité ne soit atteinte ou dépassée. Par ailleurs, la précipitation conduit à la formation de phases tridimensionnelles, alors que la ségrégation consiste en un enrichissement qui est généralement limité à une ou quelques monocouches atomiques.

La ségrégation peut concerner tout alliage constitué d'au moins deux éléments formant entre eux une solution solide, et ceci, quelles que soient les concentrations respectives des divers éléments d'alliages.

A priori, la ségrégation peut s'effectuer sur toutes les interfaces du matériau : surface libre, surface interne (pore, fissure), joint de grains, joint interphases, faute d'empilement, bien que sur chacune d'entre elles la ségrégation ait sa spécificité au plan thermodynamique, cinétique et structurale.

La figure II.1 illustre la ségrégation interfaciale sur les différentes interfaces d'un matériau : par rapport à sa concentration dans les grains, l'impureté symbolisés par les points noirs se retrouve à de très fortes concentration sur les différentes interfaces du métal : surface libre, surface interne ; joint de grains, joint interphase.

Des études expérimentales ont montré que de faibles additions d'éléments d'impureté modifient considérablement plusieurs propriétés du matériau comme la dureté et la ductilité. Ces modifications sont directement liées à l'apparition de la ségrégation aux joints de grains [1].

La ségrégation interfaciale est le résultat de l'interaction entre un défaut chimique (atome étranger) et un défaut structural du matériau (tel qu'une surface ou un joint de grains). La concentration près du défaut, dans un alliage $A_{1-c}B_c$ est différente de celle en volume [1, 2].

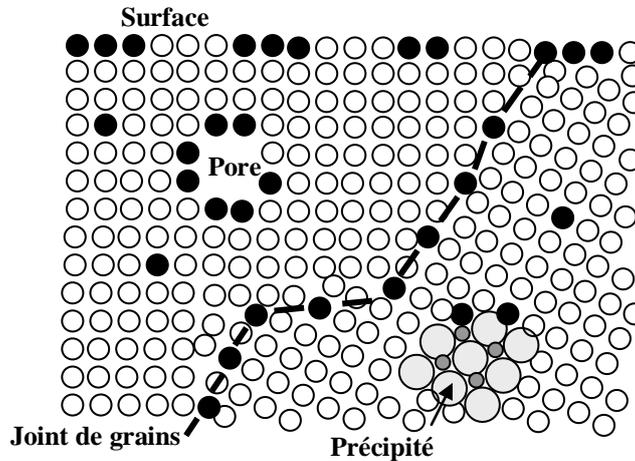


Figure II.1 : Représentation schématique de la ségrégation interfaciale : les points noirs représentent les impuretés.

II.1 Aspects de la ségrégation

- Ségrégation d'équilibre

La ségrégation d'équilibre se produit en raison des inhomogénéités dans le matériau où le nombre de sites pour lesquels les atomes de solutés ont une énergie libre inférieure est élevé. Ces sites apparaissent aux interfaces telles que la surface libre, les joints de grains, aussi bien que sur les défauts d'empilement et les dislocations.

Dans la limite infiniment diluée de l'élément A qui ségrège dans une matrice B, on considère que les concentrations relatives $C_1(A)$ et $C_2(A)$, aux sites 1 et 2, obéissent à la relation de Maxwell-Boltzmann [3]:

$$\frac{C_1(A)}{C_2(A)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{12}}{RT}\right) \quad (\text{II.1})$$

ΔG_{12} est la différence de l'énergie libre entre les sites 1 et 2.

L'interface peut être le lieu d'une ségrégation d'équilibre, dite aussi ségrégation de Gibbs. L'introduction des atomes étrangers dans la structure de l'interface modifie son énergie libre. Les éléments dissous qui abaissent l'énergie interfaciale se déplacent vers l'interface, et ceux qui l'augmentent s'en éloignent.

Il apparaît de part et d'autre du plan de l'interface une variation de composition, sur une profondeur de l'ordre de 1 nm, qui ne dépend que de l'équilibre local de la distribution des atomes entre l'interface et son proche voisinage.

Le terme de ségrégation d'équilibre est réservé à des variations de composition très localisées qui subsistent après un long maintien thermique d'homogénéisation.

La ségrégation d'équilibre est un phénomène qui intervient à toute température mais qui est accentué quand la température diminue [4].

La distribution d'équilibre du soluté entre le joint et la matrice est gouvernée par le minimum de l'énergie libre du système à une température donnée [1].

- Ségrégation hors équilibre

La ségrégation hors équilibre des éléments d'alliage sur des surfaces et aux interfaces est un phénomène très répandu. Elle se produit par suite de deux processus fondamentalement différents:

a- Le transfert préférentiel de composants d'alliage à travers les interfaces internes, il est induit par évaporation, dissolution ou oxydation préférentielle.

b- L'accouplement préférentiel entre les composants d'alliage et les flux de défauts. Les défauts coulent vers les puits, ou émanent des sources après des changements de température ou pendant l'irradiation avec des particules énergiques ou un rayonnement qui produisent des lacunes et des interstitiels dans tous les cristallites. Ces défauts qui échappent à la recombinaison mutuelle migrent aux températures élevées vers les puits de défaut tels que les surfaces et les interfaces [5].

L'interface peut agir comme source ou puits de défauts ponctuels, dont un gradient de concentration lié aux caractéristiques chimiques et cristallographiques du matériau fait lui-même apparaître une ségrégation d'éléments dissous, ségrégation hors équilibre, sur des distances au plan moyen de l'interface comprises entre 1 et 10 nm. Les causes de ce gradient sont très diverses et pas toujours élucidées. Le gradient dont l'établissement est le plus facile à comprendre est celui qui résulte de la ségrégation d'équilibre avec appauvrissement en soluté des régions proches du joint [6].

La distribution hors équilibre du soluté entre le joint de grains et la matrice est induite par des contraintes extérieures, telles que la trempe, les radiations, les mouvements des joints de grains et la croissance des précipités [1]

II.2 Ségrégation et précipitation intergranulaire

II.2.1 Forces motrice de la précipitation

En raison d'une confusion fréquente entre ségrégation et précipitation, il convient de préciser les différences entre les deux phénomènes et aussi, les relations qui peuvent les lier.

La précipitation est un phénomène qui ne peut apparaître que dans des solutions solides sursaturées. Ce phénomène complexe est généralement décomposé en deux phases :

- la germination caractérisée par l'apparition de petits cristaux (germes),
- la croissance au cours de laquelle les germes se développent jusqu'à concurrence de la fraction volumique telle qu'elle est définie par la thermodynamique

Dans une solution solide α , la germination d'une phase β , 1^{er} stade est la précipitation, est sous la dépendance de plusieurs termes d'énergie dont certains sont antagonistes :

- Un terme ΔG^β , négatif si le système a atteint sa température de transformation : c'est l'enthalpie libre de formation de la nouvelle phase ; ce terme qui tend à faire naître le précipité, augmente avec la sursaturation, c'est-à-dire avec l'écart entre la température thermodynamique de la transformation et la température réelle du matériau. Ce terme constitue la force motrice de la précipitation.
- Des termes positifs, retardateurs du phénomène :
 - o ΔG^Φ : énergie de formation des nouvelles interfaces précipité-matrice,
 - o ΔG^{el} : énergie de déformation élastique (variation de volume) associée à la formation du germe de précipité dans une matrice de nature et de volume spécifique différents.

La somme de ces termes constitue l'enthalpie libre de la germination.

$$\Delta G = G^\beta + \Delta G^\Phi + \Delta G^{el}$$

Cette enthalpie libre est fréquemment plus faible au joint de grains qu'en volume car, en site intergranulaire, les termes positifs (donc les énergies retardatrices) peuvent être plus faibles que dans le grain. En effet :

- le joint de grains a une énergie supérieure (ou au plus égale) à celle du cristal, ce qui réduit donc ΔG^Φ approximativement de la valeur de l'énergie de joint ;

- en raison d'une structure atomique moins compacte dans le joint que dans le cristal, l'accommodation d'un germe de précipité est plus facile au joint, ce qui réduit aussi le terme ΔG^{el} .

Pour ces raisons, on peut donc s'attendre à observer préférentiellement les précipités de la phase β en site intergranulaire plutôt qu'à l'intérieur des grains, puisque les germes s'y formeront plus facilement, autrement dit, la taille critique du germe stable y est plus faible. En d'autres termes encore, la précipitation intergranulaire nécessite une moindre sursaturation que la précipitation intragranulaire. Au cours du refroidissement, la précipitation intergranulaire apparaît donc à température plus élevées (donc plus tôt lors d'un refroidissement) que la précipitation homogène, qui se produit dans le grain. En suivant ce raisonnement, on devrait toujours observer la précipitation intergranulaire dans matériaux polycristallins, ce qui n'est pas le cas. En fait, l'explication précédente est incomplète dans la mesure où elle ne repose que sur des considérations thermodynamiques qui présuppose que le joint a la même composition que le grain et qu'elle fait abstraction de toute considération cinétique ; or, le comportement réel d'un matériau donné ne peut être correctement prévu qu'à la condition de :

- connaître précisément la valeur des termes d'énergie ci-dessus (il arrive les écarts entre joint et grain ne soient pas très importants),
- prendre en compte la ségrégation,
- connaître les cinétiques de différents phénomènes et notamment les données de la diffusion : une transformation peut être favorisée thermodynamiquement et n'avoir pas le temps de se faire.

II.2.2 Aspects structuraux de la précipitation

Lorsque la précipitation s'effectue simultanément dans le joint de grains, on observe parfois au voisinage du joint de grains une zone dépourvue de précipités ou une zone dans laquelle les précipités sont de plus faibles dimensions qu'à l'intérieur du grain lui-même. Cet appauvrissement résulte de la migration vers le joint des espèces constitutives des précipités. Dans ces zones, les concentrations peuvent passer en dessous des limites de solubilités ce qui y interdit alors toute précipitation. Ce phénomène n'est pas sans rappeler la précipitation des carbures de chrome et la déchromisation des rives du joint qui sont à l'origine de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables (figure II.2). Dans ce cas précis, la précipitation n'apparaît qu'en site intergranulaire. Ce type de microstructure explique des faciès de rupture comme ceux que l'on observe sur un métal qui a subi la perte ductilité à chaud.

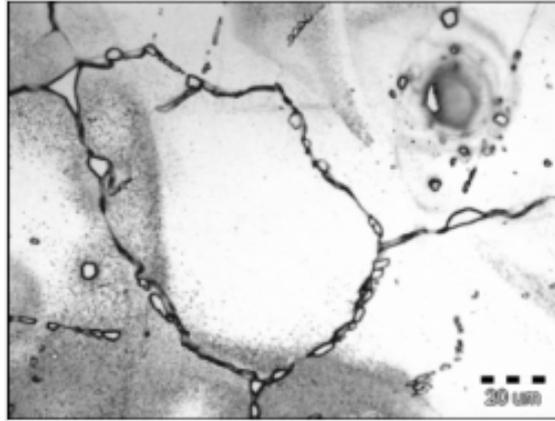


Figure II.2 : Les carbures de chrome peuvent précipiter le long des joints de grain et rendre l'acier inoxydable sensible à la corrosion intergranulaire.

II.2.3 Relation entre ségrégation et précipitation

Pour que la précipitation intergranulaire puisse se produire, il faut que le joint de grains contienne les espèces nécessaires à la constitution du précipité. Or, plusieurs cas peuvent se présenter suivant la valeur de l'énergie de ségrégation de ces espèces.

- $\Delta G^{\text{seg}} = 0$: il n'y a pas de ségrégation ; la concentration du joint est donc identique à celle du grain ($X^J = X^V$). Malgré l'absence de surconcentration, le joint de grains peut rester un site privilégié de précipitation mais pour des raisons autre que la surconcentration des éléments précipitables (ΔG^{el} , ΔG^{Φ}).
- $\Delta G^{\text{seg}} < 0$: la ségrégation intergranulaire est possible. Sous réserve des conditions cinétiques, le joint de grains peut être enrichi en éléments constitutifs du précipité. Cette surconcentration permettra alors d'atteindre plus rapidement la sursaturation nécessaire à la précipitation qui sera favorisée au joint.
- $\Delta G^{\text{seg}} > 0$: le joint est appauvri en éléments précipitables. La concentration y sera plus faible que dans la matrice, voire inexistante ; la précipitation intergranulaire sera défavorisée, voire impossible.

Il y a donc des interactions possibles entre ségrégation et précipitation, mais on ne peut pas pour autant en déduire que la ségrégation est le stade précurseur de la précipitation puisqu'à ségrégation nulle (cas $\Delta G^{\text{seg}} = 0$ ci-dessus), on peut néanmoins observer une précipitation intergranulaire. A l'inverse, une couche ségrégée présente une structure propre (2D) dont la stabilité peut être suffisante pour qu'elle n'évolue pas précipitation intergranulaire.

Remarque

- La force motrice de la précipitation étant la sursaturation, le phénomène ne peut se produire que dans des solutions solides sursaturées, alors que la ségrégation s'observe aussi dans des solutions solides non saturées. C'est une différence forte entre ségrégation et précipitation.
- L'enrichissement du joint de grains par ségrégation peut contribuer à sursaturer le joint au point d'y provoquer une précipitation qui n'apparaîtra pas dans les grains si la sursaturation ne s'y manifeste pas. En pareil cas, le matériau présentera uniquement une précipitation intergranulaire.

II.3 Effet de quelques paramètres sur la ségrégation

L'intensité de la ségrégation est liée aux différents paramètres: chimiques, mécaniques, thermiques et cristallographiques.

II.3.1 Solubilité solide du soluté

Dans le système binaire, impureté B dans matrice A, Hondros et Seah ont montré qu'il existe une relation inverse entre la solubilité solide du soluté $(X_B^s)^{\max}$ et le facteur d'enrichissement r qui est égal au rapport de la concentration du soluté au joint sur la concentration du soluté dans le volume, la corrélation est bonne en considérant la gamme des solubilités et des rapports couverts (cinq ordres de grandeur), figure II.3 [7].

II.3.2 Taille atomique et électronégativité

A.P. Sutton et V. Vitek ont effectué une étude atomistique de deux joints de grains de flexion $\{\Sigma=5 ; 36.87^\circ/[001], (210)\}$ et $\{\Sigma=17 ; 28.07^\circ/[001], (530)\}$ contenant des impuretés substitutionnelles en faible concentration pour étudier l'effet de taille et l'effet chimique. Ils ont choisi trois systèmes différents:

Deux systèmes; Ag dans Cu, Cu(Ag), et Bi dans Cu, Cu(Bi) qui ont presque la même électronégativité (Cu(1.90), Ag(1.93), Bi(2.02) [8], mais des tailles différentes ($r_{Ag} / r_{Cu} = 1.13$) et ($r_{Bi} / r_{Cu} = 3.00$) et ils ont trouvé une absence totale de ségrégation aux sites considérés dans le premier système Cu(Ag). Dans le deuxième système, Cu(Bi), la ségrégation de Bi est favorisée sur certains sites, ce qui montre l'influence des tailles atomiques relative du soluté et du solvant sur la ségrégation. La ségrégation de l'impureté de grande taille est favorisée [9, 2].

EA_A : affinité électronique de l'atome A (valeur négative de l'énergie de l'ajout d'un électron).

Tableau II.1 : Valeurs de l'électronégativité de métaux cfc.

Métal	Cu	Ni	Ag	Bi	Ir	Pd	Ru	Pt	Rh	Au
Nom	Cuivre	Nickel	Argent	Bismuth	Iridium	Palladium	Ruthénium	Platine	Rhodium	Or
Electro-négativité	1.90	1.91	1.93	2.02	2.20	2.20	2.20	2.20	2.28	2.54

II.3.3 Effet de la contrainte

Une ségrégation hors équilibre se produit quand le flux des lacunes n'est pas produit à partir d'un changement de la température mais à partir d'une contrainte appliquée à température constante. Le flux des lacunes est dirigé par la contrainte pour relâcher la déformation et par conséquent, il dirige à son tour les atomes de soluté en excès, par le couplage lacune-soluté vers les joints de grains parallèles à l'axe de la contrainte. La source des atomes de soluté est plutôt les autres joints de grains que la matrice, vu que l'énergie d'activation pour la diffusion dans les joints de grains est bien plus petite que celle de la diffusion dans la matrice. Dans les aciers, le problème est compliqué par la dissolution et la précipitation (favorisées par la contrainte) des carbures intergranulaires qui produisent la première ségrégation hors équilibre. Des variations dans la ségrégation du phosphore en fonction des contraintes de tension et de compression pour les aciers au Cr ont été observées et interprétées par Shinoda et Nakamura [3, 12].

II.3.4 Effet de la température

La ségrégation intergranulaire a lieu si la température n'est pas trop basse, la diffusion doit être possible. Elle disparaît à haute température, par suite de la tendance à l'homogénéisation de la solution solide [4].

La prédiction théorique et l'observation expérimentale montrent que la ségrégation de soluté à l'interface diminue avec l'augmentation de la température dans les systèmes binaires. Pour le système multicomposé, le comportement de ségrégation est dû aux interactions mutuelles et compétition des sites. Ce système contient des impuretés qui sont caractérisées par une grande tendance à la ségrégation (enthalpie de ségrégation $|\Delta H_1^0|$ très grande) et un soluté avec une

faible tendance à la ségrégation ($|\Delta H_1^0|$ très petite). A basse température, les impuretés ségrégent fortement, donc le joint devient sursaturé alors que le soluté n'existe pas dans le joint.

Avec l'augmentation de la température, la concentration des impuretés au joint de grains diminue lentement ce qui autorise la ségrégation du soluté.

La figure (II.4) montre que la ségrégation de Si (soluté), C et P (impuretés) dans les joints de grains de Fer dépend de la température. La grande interaction répulsive entre P et Si (92Kj/mole) permet une ségrégation importante de P entre 773 et 1173 K. Avec l'augmentation de la température, le silicium ségrége fortement et la ségrégation de P et C diminue [1].

II.3.5 Effet des rayonnements

Le phénomène de ségrégation induit par rayonnement a son origine dans l'accouplement entre les flux de défauts et les flux des éléments d'alliage.

La ségrégation en avant exige que les flux de défaut transportent les éléments d'alliage excédent les distances microstructurales typiques, c'est-à-dire, de petites fractions d'un micron jusqu'à plusieurs microns.

Les expériences sur l'effet des rayonnements sur la ségrégation sont faites par des neutrons ou des particules chargées (électrons et ions) de hautes énergies ($\geq 1\text{MeV}$).

Les particules de hautes énergies produisent des défauts ponctuels (des interstitiels et des lacunes) et des groupes de lacunes avec approximativement une distribution aléatoire presque dans tout le matériau.

A haute température, les petits groupes de lacunes formés en cascade peuvent probablement être décomposés thermiquement ou bien être annulés par l'absorption des interstitiels. Ces défauts qui sont mobiles et recombinaison sont réintégrés dans la structure du cristal aux puits, tels que, des surfaces, des joints de grains et des dislocations. Par conséquent, l'irradiation à température élevée induit des flux de défauts à partir de l'intérieur des grains jusqu'aux puits spatiaux discrets. Puisque le mouvement des défauts est dû aux mouvements des atomes, les flux des atomes et des défauts sont couplés. Les gradients de concentration induisent la diffusion des éléments de ségrégation et l'état quasi-stable peut être établi durant l'irradiation dans lequel le flux défaut-soluté est équilibré par la diffusion due aux gradients de solutés [13].

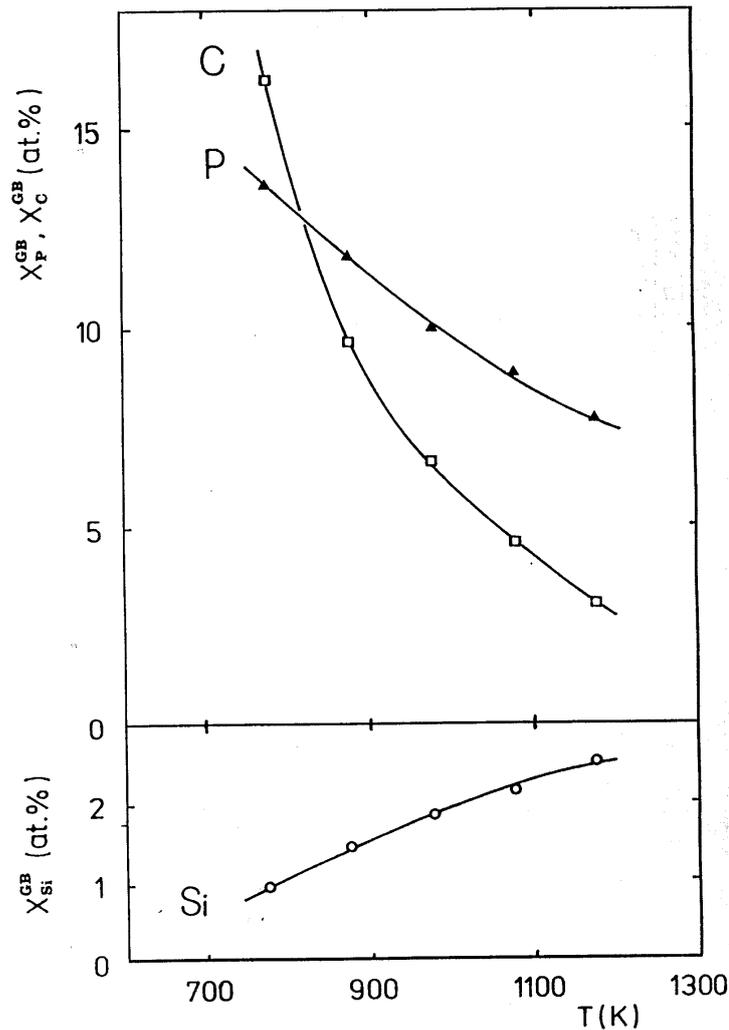


Figure II.4 : Ségrégation de C, P et Si au joint de grains symétrique $\{\Sigma 5, 36.9^\circ/[100], \{013\}\}$ en fonction de la température [1].

II.4 Effet de la structure des joints de grains

II.4.1 Indice de coïncidence (Σ)

La figure (II.5) montre que les joints de grains de flexion symétriques (symboles ouverts), caractérisés par des faibles valeurs de Σ ($\Sigma \leq 13$), possèdent des faibles valeurs absolues de l'enthalpie de ségrégation ΔH_1^0 , qui augmente lentement avec l'augmentation de Σ . Entre les valeurs $\Sigma = 13$ et $\Sigma = 17$, un fort changement de la tendance de ségrégation se produit. Les études sur les joints de grains avec $\Sigma \geq 17$ ont caractérisé des valeurs de $|\Delta H_1^0|$ élevées et relativement similaires [13].

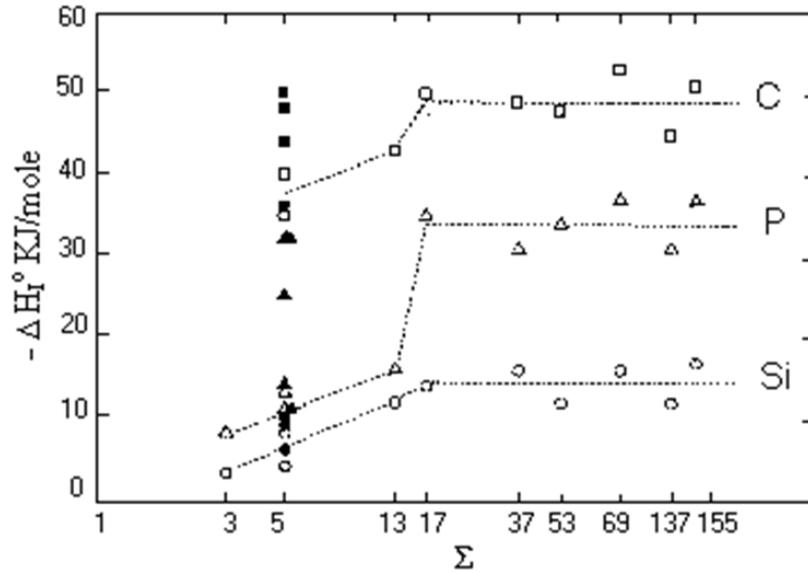


Figure II.5 : Enthalpie de ségrégation ΔH_I^0 du carbone (\square), du phosphore (Δ), et du silicium (\circ) dans Fe- α en fonction de l'indice de coincidence Σ pour quelques joints de grains de flexion symétriques (symboles vides) et non symétriques (symboles pleins) [13].

II.4.2 Plan intergranulaire

L'expérience montre que le degré de ségrégation aux joints de grains augmente quand l'espacement interplanaire moyen entre plans cristallins parallèles au joint dans chaque réseau adjacent, d_{eff} , diminue [14] :

$$d_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \{d_1(\text{hkl}) + d_2(\text{hkl})\} \quad (\text{II.3})$$

Cette relation a été confirmée par Suzuki *et al.* (1981) concernant la ségrégation de P aux joints de grains de Fe, par Ogure *et al.* et par Bouchet et Priester (1987) pour d'autres systèmes [15]. La figure II.6 montre que les valeurs élevées de $|\Delta H_I^0|$ correspondent aux joints de grains de faibles valeurs de d_{eff}/a . Cependant, les joints de grains qui possèdent des valeurs élevées de d_{eff}/a apparaissent pour des faibles valeurs de $|\Delta H_I^0|$. La transition entre ces deux groupes se produit à $d_{\text{eff}}/a < 0.196$ [13].

II.4.3 Nombre de niveau de classification (CL)

Les joints symétriques dans les bicristaux monophasés ainsi que leurs axes de flexion peuvent être classés à l'aide d'une construction géométrique exprimant la relation entre la distance réticulaire et la normale au joint dans les réseaux CFC et CC [16].

Les joints de grains qui possèdent des unités structurales simples et ont de faibles valeurs de CL ($CL \leq 3$), apparaissent avec de faibles valeurs de $|\Delta H_1^0|$ de ségrégation si on les compare avec les valeurs élevées de $|\Delta H_1^0|$ pour les joints de grains caractérisés par $CL \geq 4$, figure (II.7) [13].

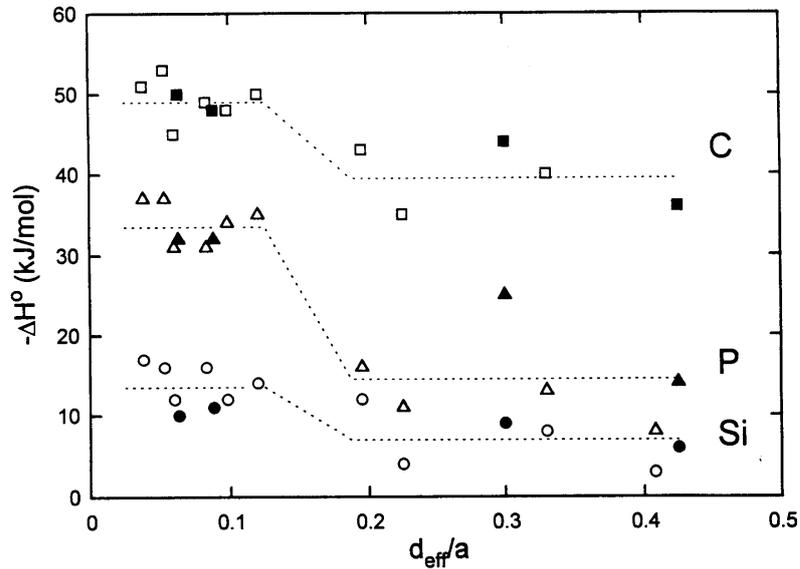


Figure II.6 : Enthalpie de ségrégation ΔH_1^0 pour C (\square), P (Δ) et Si (\circ) dans Fe- α en fonction de la distance interplanaire effective divisée par le paramètre du réseau a : joints de grains symétriques (symboles vides) et non symétriques (symboles pleins) [3].

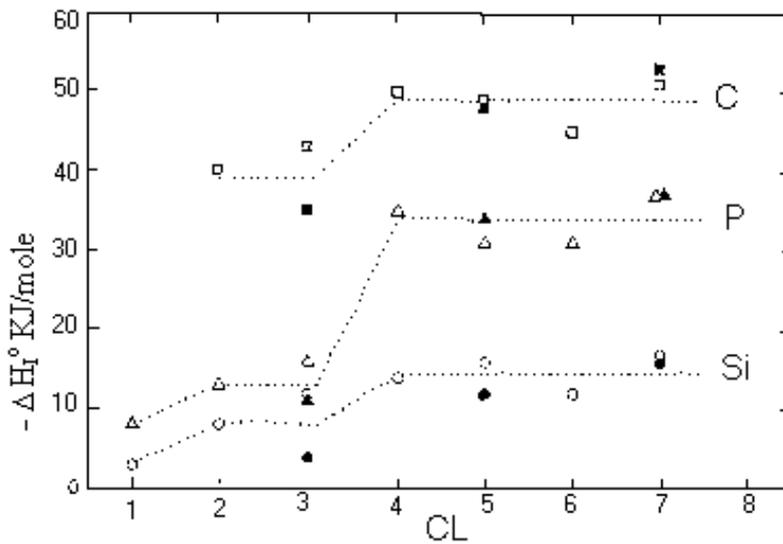


Figure II.7 : Enthalpie de ségrégation ΔH_1^0 pour carbone (\square), phosphore (Δ), et silicium (\circ) dans Fe- α en fonction du niveau de classification CL pour quelques joints de grains de flexion symétriques. Les symboles vides et pleins distinguent différents joints de grains correspondant au même niveau de classification CL [13].

II.4.4 Orientation du plan de joint

La ségrégation aux joints de grains augmente avec l'augmentation de l'angle de désorientation θ , de $\theta = 0^\circ$ (monocristal), à $\theta = 10^\circ \dots 15^\circ$. Cette augmentation dépend de la densité des dislocations constituant la structure.

Suzuki *et al.* ont observé une forte ségrégation de P dans Ni aux plans des joints de grains ayant de grandes valeurs d'indices de Miller et une faible ségrégation aux plans des joints de grains ayant de faibles indices de Miller [1]. Il n'y a pas de ségrégation de S aux joints de macles cohérents et aux joints de grains symétriques $\{113\}$ dans Ni, alors qu'un enrichissement en soufre est observé aux joints de grains non symétriques possédant de forts indices de Miller.

La Figure (II.8) représente l'influence de l'orientation du plan sur la concentration de soluté aux joints de grains. Elle est minimale pour le carbone aux joints de grains: $\{\Sigma = 5, 53.1^\circ/[100], \{012\}\}$, $\{\Sigma = 5, 36.9^\circ/[100], \{013\}\}$ et $\{\Sigma = 13, 22.6^\circ/[100], \{015\}\}$ et pour le phosphore aux joints de grains $\{012\}$ et $\{015\}$ à 773 K et trois maximums aux joints de grains $\{012\}$, $\{015\}$ et $\{013\}$ à 1173 K.

II.4.5 Spécialité du joint

Un joint est dit spécial si sa désorientation est une désorientation de coïncidences au sens du modèle CSL.

Le degré de ségrégation est mesuré par la détermination de l'effet des atomes du soluté qui induisent une diminution de l'énergie interfaciale du joint et par l'emploi de l'expression de Gibbs pour les solutions infiniment diluées (ségrégation d'équilibre) :

$$\Gamma = -(X/KT) \, d\gamma/dX \quad (\text{II.4})$$

Γ est l'excès de concentration interfaciale, X est la concentration du soluté dans la matrice et γ est l'énergie interfaciale. Gleiter a trouvé que $(d\gamma/dX)$ est plus faible pour le joint de macle $\{70.5^\circ/\langle 110 \rangle, \{112\}\}$ que pour le joint de flexion le plus général $\{54.8^\circ/\langle 110 \rangle, \{112\}\}$, dans les alliages infiniment dilués de cuivre dans le plomb (Pb(Cu)).

Howell *et al.* ont observé les taux de ségrégation du chrome aux joints de l'alliage W-Cr (30 ppm). Ils ont trouvé que la concentration intergranulaire du chrome est de 6% aux joints $\{\Sigma \approx 33, 20^\circ/\langle 110 \rangle, \{112\}\}$ et de 12% aux joints $\{\Sigma \approx 57, 44^\circ/\langle 110 \rangle, \{112\}\}$. Alors que, la concentration du chrome au joint de macle n'est pas significative.

Ce type d'étude montre que la ségrégation intergranulaire est plus forte aux joints généraux qu'aux joints spéciaux [17].

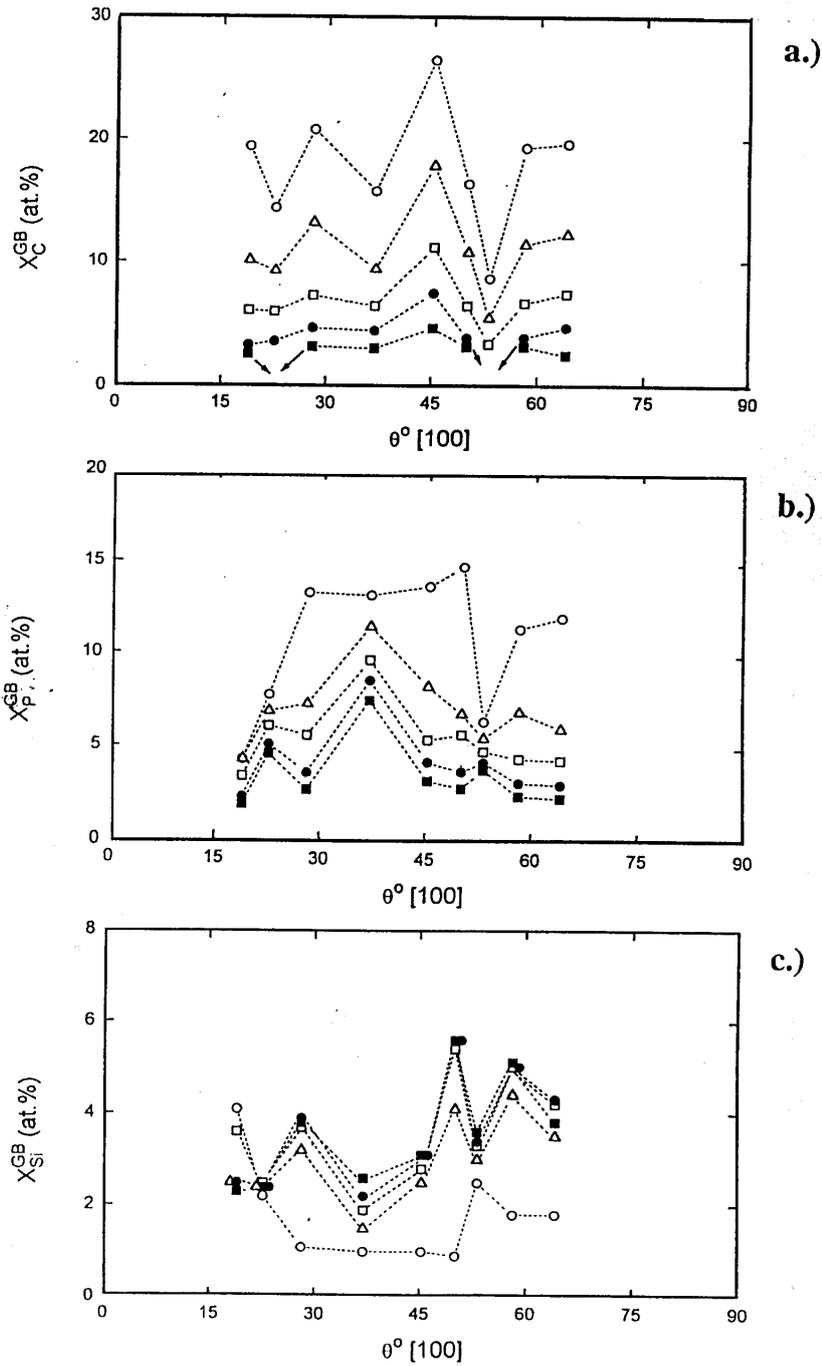


Figure II.8 : Dépendance de la ségrégation de (a) C, (b) P et (c) Si de l'orientation, pour un joint de grains de flexion symétrique dans le système Fe-Si-P-C, à 1173 K (○), 1073 K (Δ), 973 K (□), 873 K (●) et 773 K (■) [1].

II.5 Effet de la ségrégation sur les propriétés des matériaux

II.5.1 Fracture intergranulaire

On distingue deux types de rupture intergranulaire à basse température : ductile et fragile. La rupture ductile, qui n'intervient qu'après une importante déformation plastique, exige une forte dépense d'énergie. La rupture ductile est induite par une précipitation intergranulaire.

La rupture fragile, qui n'est pas précédée d'une grande déformation plastique du métal, exige une dépense d'énergie moindre. La rupture fragile est due à une ségrégation intergranulaire.

L'expérience montre que les impuretés ont des influences spécifiques, parfois opposées, sur la fragilité d'un métal. Ainsi, tout se passe comme si les joints de grains du fer étaient consolidés par le carbone mais fragilisés par le soufre et ceux du molybdène consolidés par le carbone mais fragilisés par l'oxygène. Encore est-il permis de se demander si la consolidation apportée par un élément résulte d'une influence propre, ou d'une action sur la ségrégation d'un autre élément particulièrement fragilisant [6].

Le premier stade d'une rupture intergranulaire, comme de toute rupture, est celui de la naissance d'une fissure. Une fissure peut naître sur un joint de grains s'il constitue un obstacle à la déformation plastique, c'est-à-dire une barrière pour les dislocations.

Une fissure peut également naître dans un joint à la rencontre de plans de glissement de deux grains, c'est-à-dire à l'intersection de deux empilements de dislocations.

En déformation plane, et dans un solide infini, une fissure de longueur $2a$ progresse sous une contrainte normale :

$$\sigma_n \geq \sqrt{2\gamma E/\pi(1-\nu^2)a} \quad (\text{II.5})$$

γ : énergie de création de surface du matériau

E : module d'Young du matériau

ν : coefficient de Poisson du matériau

L'énergie de création d'une surface est mise sous la forme :

$$\gamma = \frac{1}{2}(2\gamma_S - \gamma_J + \gamma_P) \quad (\text{II.6})$$

γ_S : énergie de surface du métal

γ_J : énergie intergranulaire du métal

γ_P : travail de déformation plastique avant rupture du métal

A partir des équations (II.5) et (II.6), la propagation de la fissure intergranulaire est d'autant plus aisée que :

- L'énergie de surface est faible.
- L'énergie de joint est grande.
- Le travail de déformation plastique, donc la ductilité, sont faibles.

Les éléments ségrégués aux joints peuvent avoir des influences plus ou moins importantes sur chacun des trois termes précédents. Un élément qui a pour principal effet de diminuer l'énergie des joints les consolide (cas du carbone dans le fer et le molybdène). Au contraire, un élément qui a pour principal effet de diminuer l'énergie de surface fragilise les joints d'un métal (cas du soufre dans le fer et de l'oxygène dans le molybdène) [6].

Un joint contenant une fraction atomique N_i d'un élément i s'en trouve consolidé ou fragilisé selon que la dérivée partielle suivante est positive ou négative [6]:

$$\partial(2\gamma_S - \gamma_J + \gamma_P) / \partial N_i$$

Pour la région du cristal où l'accumulation des impuretés se produit, la plus grande concentration sur des joints accélère également la coségrégation de différentes impuretés, avec des implications importantes de fragilisation. Par exemple, Sn, Sb, P et Si ont des interactions attractives avec Ni dans les aciers. Mais, l'effet de telles interactions peut augmenter ou diminuer la fragilisation, selon que la coségrégation se produit sur les joints [18].

II.5.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques telles que la résistivité de la matrice et du joint de grains, le potentiel d'électrode des joints de grains dans un électrolyte et la force thermo-électromagnétique (fem) sont affectées significativement par la ségrégation intergranulaire.

La force thermo-électromagnétique (fem) des régions intergranulaires a été mesurée pour plusieurs alliages dilués de : Cu, Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Sb, Au, Hg, Tl, Pb et Bi par Arkharov *et al.* Les changements dans la résistivité électrique des matériaux sont dus aux changements des résistivités de la matrice et du joint [19].

Nakamichi a attribué l'augmentation de la résistivité de l'alliage Al(Ag) à la ségrégation de Ag aux joints de grains de Al [20].

Dans la céramique semi-conductrice la ségrégation de Ca^{2+} , couplée à un épuisement de Fe^{2+} aux joints généraux, dans les ferrites de MnZn augmente la résistivité de ces joints d'environ 10^5 fois par rapport aux grains [20].

II.5.3 Corrosion intergranulaire

Dans un métal ou un alliage, une pile de corrosion peut se former entre un joint de grains et la surface. Ce phénomène provoque une corrosion intergranulaire, autrement dit une attaque sélective des joints de grains. Ce phénomène résulte souvent d'un traitement thermique, au cours duquel une ségrégation ou une précipitation s'est produite aux joints de grains.

En pratique, on connaît surtout la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables et de certains alliages d'aluminium.

La sensibilisation d'un acier inoxydable correspond à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains. La cinétique globale du processus dépend de deux mécanismes :

- D'une part, le taux de germination augmente avec la sursaturation, donc avec un abaissement de la température.
- D'autre part, la vitesse de diffusion du carbone vers les joints de grains augmente avec la température [21].

Des études montrent l'importance de la pureté de la matrice et surtout des ségrégations intergranulaires : plus la matrice est pure moins l'attaque est importante mais anisotrope, plus la ségrégation intergranulaire est importante plus la pénétration est importante dans les cas testés.

La corrosion intergranulaire maximale dans Ni est obtenue pour 1% Si. Dans le couple Ni-S (1 ppm) la microscopie analytique montre une ségrégation bidimensionnelle du S dans le plan des joints de grains [19, 2]. Cette ségrégation a été confirmée par fracture intergranulaire et dosage en spectrométrie Auger. Cette dernière technique après fracture par chargement en hydrogène a aussi permis l'étude de l'effet de la ségrégation de l'oxygène sur la corrosion intergranulaire du nickel [22].

II.5.4 Facettage

La ségrégation peut induire le facettage des joints de grains ou le supprimer. La ségrégation stabilise certains joints plus que d'autres. Le facettage des joints de grains dans un alliage Fe-0.04%C dopé avec 0.02% de Te est attribué à la ségrégation de Te dans les joints, il en résulte que le facettage est important dans tous les joints où les concentrations de Te sont relativement fortes. Donald [23] avait observé un très important facettage des joints de grains dans l'alliage Cu-0.0115%Bi qui n'a pas été observé dans le Cu pur. Pour les deux cas, aucune information cristallographique sur les facettes n'a été donnée [17].

II.5.5 Durcissement

Un effet de couplage entre la dureté de l'acier et le taux de ségrégation intergranulaire du phosphore a été observé: la fragilité intergranulaire n'apparaît que si le revenu de l'acier s'accompagne d'une ségrégation notable du phosphore et que le durcissement associé au maintien à 320°C est suffisant. L'application d'une contrainte de traction en cours de maintien à 320°C aggrave la fragilité intergranulaire. Les résultats sont synthétisés sous la forme d'une relation empirique permettant de prévoir la température de transition ductile - fragile en fonction de la dureté et du taux de ségrégation intergranulaire [24].

X. Xie et Y. Mishin ont évalué l'effet de la ségrégation aux joints de grains et le désordre sur la décohésion des joints de grains. Ils ont trouvé que la ségrégation de Ni dans NiAl rend les joints de grains plus ductiles [25].

Les études de A. Walder sur quelques matériaux visent à leur conférer des propriétés mécaniques élevées associées à une ductilité compatible avec une application industrielle. Elles consistent à modifier leur composition par ajout d'éléments métalliques comme Nb, Ta, Cr, Co, Mo, W, Fe et Re à des concentrations de 2 à 10% atomiques (additions majeures), dont le rôle consiste à les durcir en solution solide ou à développer la présence de plusieurs phases (multiphasage). Une autre voie, qui peut être utilisée parallèlement à la précédente, consiste à ajouter des éléments à ségrégation intergranulaire comme le bore, à de faibles concentrations (additions mineures). Par exemple la ductilité de Ni₃Al polycristallin est notablement améliorée par la ségrégation intergranulaire du bore [26].

La figure (II.9) montre que 100 atomes ppm d'aluminium rendent le joint plus dur dans le Zinc de haute pureté [19].

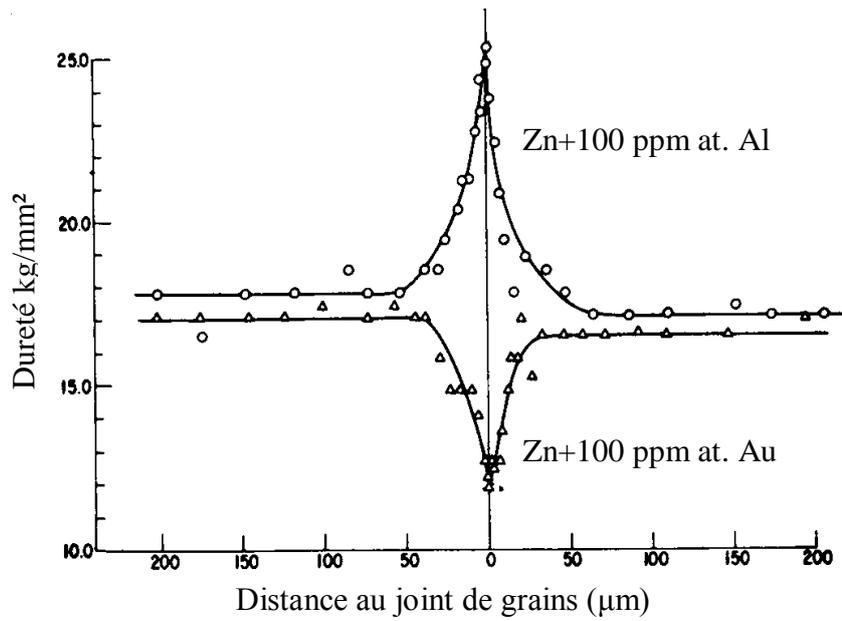


Figure II.9 : Profils dureté-distance au joint de grains dans Zn avec 100 ppm at. de Al, et dans Zn avec 100 ppm at. de Au [18].

Références du chapitre II

- [1] P. Lejcek and S. Hofmann, *Interface Science*, 3, 1996, pp 241-267.
- [2] J. Creuse, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud à Orsay, 2000.
- [3] E. D. Hondros, M. P. Seah, S. Hofmann, P. Lejcek in : *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn and P. Haasen (Eds), volume 2, fourth revised and enhanced edition, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp 1201-1289.
- [4] J. Bennard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson et Cie, Paris, 1969, pp 158-161.
- [5] H. Wiedersich and P. R. Okamoto, in : *Interfacial segregation*, W. C. Johnson and J. M. Blakely (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 405-432.
- [6] J. Y. Boos, dans *Interfaces et Surfaces en métallurgie*, G. Martin, J. Levy, J. Oudar, G. Saada et G. Saintfort (Eds), Trans.Tech.Puplications, 1975, pp 17-30 et 403-420.
- [7] M. Guttman and D. Mclean in *Interfacial segregation*, W. C. Johnson and J. M. Blakely, (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 299-303.
- [8] H. Gleiter in *Physical Metallurgy*, R.W. Cahn and P. Haasen (Eds), volume 2, Fourth revised and enhanced edition, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp 844-847.
- [9] F. Berthier, B. Legrand and G. Tréglia, *Acta Mater.* Vol. 47, No. 9, 1999, pp 2705-2715.
- [10] A. P. Sutton and V. Vitek, *Acta Metall.*, 30, 1982, pp 2011-2033.
- [11] Adrian P. Sutton, "Electronic structure of materials", Clarendon Press, Oxford, 1993, pp 34-35.
- [12] J. Bennard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson et Cie, Paris, 1969, pp 158-161.
- [13] P. Lejcek and S. Hofmann, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20, (1), 1995, pp 1-85.
- [14] Wolf, D., *J. Phys. France*, 46, 1985, C1-197.
- [15] V. Paidar, *Acta Metall.* Vol. 35, No. 8, 1987, pp 2035-2048.
- [16] A. P. Sutton, R. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Oxford Science Publications, Oxford, 1996, pp 70-115.
- [17] R. W. Balluffi, in: *Interfacial Segregation*, W. C. Johnson and J. M. Blakely (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 193-237.
- [18] R. M. Thomson in: *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn and P. Haasen (Eds), volume 3, fourth revised and enhanced edition, North-Holland, Amsterdam, 1996, p 2285

- [19] A. Joshi in : Interfacial segregation, W. C. Johnson and J. M. Blakely, (Eds), American Society For Metals, USA, 1977, pp 39-109.
- [20] G. Palumbo and K. T. Aust. In: Materials Interfaces, D. Wolf and S. Yip, Chapman & Hall, London, 1992, pp 190-211.
- [21] D. Landolt. Traité des matériaux, Tome 12, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993, pp 278-285.
- [22] P. Lejcek, V. Paidar, J. Adamek and S. Hofmann, Acta Mater. Vol. 45, N° 09, 1997, pp 3915-3926.
- [23] A. Donald, Phil. Mg., 34, 1976, 1185.
- [24] F. Christien, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001.
- [25] X. Xie, Y. Mishin, Acta Materiala 50, 2002, pp 4303-4313.
- [26] A. Walder. Les matériaux pour moteurs d'avions du présent et de l'avenir, ONERA, France, 1999, pp 1-10.

CHAPITRE III
MO METHODES AB INITIO

III.1 Pourquoi la simulation ?

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

III.2 Les outils de modélisation des matériaux

Les outils de modélisation se classent tout naturellement en trois catégories, suivant qu'il est question :

- De modélisation de la liaison chimique. Il s'agit de suivre l'évolution des liaisons chimiques au cours de la sollicitation. Ce sont des calculs de structure électronique aussi prédictifs que possible. L'outil est la simulation à partir des premiers principes ab initio.
- De modélisation à l'échelle atomique des événements rapides (endommagement, propagation d'ondes de choc, collision nucléaire,...). Ces phénomènes impliquent un nombre élevé d'atomes pendant de nombreuses périodes de vibration atomique. La dynamique moléculaire est l'outil approprié.
- De modélisation des cinétiques lentes de vieillissement, c'est-à-dire d'évolution ou de relaxation de la microstructure. Diverses méthodes sont utilisées, déterministes ou stochastiques, aux échelles atomique, micronique ou macroscopique, la méthode de Monte Carlo est la plus utilisée.

La ségrégation interfaciale peut être calculée sur la base des méthodes ab initio de premiers principes de la mécanique quantique par une solution approximative précise de l'équation de Schrödinger pour un système de plusieurs électrons. C'est certainement la manière la plus précise pour étudier le phénomène de ségrégation, mais elle prend beaucoup de temps par rapport aux méthodes basées sur l'utilisation des potentiels dans le cas de la dynamique moléculaire.

III.3 Méthode ab initio

Les méthodes ab initio permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative à l'aide des équations de la mécanique quantique. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux. Ce sont les méthodes numériques les plus exactes et fiables en sciences des matériaux tant que la taille du système le permet [1].

Une méthode ab initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (Density Functional Theory) a donc été employée dans cette étude pour calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés, à l'aide du code ABINIT qui a été développé par le groupe d'ABINIT, responsabilité académique : Xavier Gonze, Unité PCPM, Université Catholique De Louvain 1, Belgique. Ce code dispose d'une licence publique générale (General Public License) [2].

III.4 Base théorique de la méthode ab initio

III.4.1 Equation de Schrödinger

La structure géométrique, les modes de vibration, les enthalpies de réaction ainsi que d'autres observables se dérivent de la structure électronique du système étudié. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps.

Les méthodes ab initio proposent de résoudre approximativement l'équation de Schrödinger à un électron (équation (III.1)) en utilisant comme données le numéro atomique des atomes constituant le matériau étudié ainsi que leurs coordonnées dans l'espace.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{III.1})$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, et E est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de cette équation ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes (atomes, ions ou molécules possédant un seul électron). Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

L'un des problèmes principaux de la théorie microscopique de la matière condensée consiste à résoudre cette équation pour un ensemble de particules en interaction : les noyaux ; particules

lourdes chargées positivement, et les électrons ; particules légères chargées négativement (équation (III.2)).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Avec : } \hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \vec{R}_i}{M_i}, \quad \hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^M \nabla_j^2 \vec{r}_j$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad \hat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

L'opérateur Hamiltonien est ici limité aux interactions coulombiennes. T_N est l'énergie cinétique des noyaux, T_e est l'énergie cinétique des électrons, V_{ee} est le potentiel d'interaction électron-électron, V_{NN} est le potentiel d'interaction noyau-noyau, V_{Ne} est le potentiel d'interaction noyau-électron, \vec{r} est la position des électrons, et \vec{R} est la position des noyaux.

$\hbar = h/2\pi$ la constante de Plank en J.s, m_e la masse d'un électron et M_i la masse du noyau i , L'opérateur ∇^2 correspond au laplacien.

e la charge élémentaire en C, $(1/4\pi\epsilon_0)$ la permittivité du vide en J.m.C⁻², Z_i et Z_j les numéros atomiques des noyaux i et j , $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ la distance entre deux électrons i et j et $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ la distance entre deux noyaux i et j et $|\vec{R}_i - \vec{r}_j|$ la distance entre un noyau i et un électron j .

Donc, l'hamiltonien total d'un système comportant M électrons et N noyaux s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^M \nabla_j^2 \vec{r}_j + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.3})$$

III.4.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Cette approximation est justifiée par la masse relativement élevée des noyaux par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois celle de l'électron). Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes.

Il est possible d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique (équation (III.4)).

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_0) = \chi(\vec{R}_0) \Psi_{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (\text{III.4})$$

où $\chi(\vec{R}_0)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}_0)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position \vec{R}_0 .

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique (équation (III.5)). C'est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

$$E = E_{\text{nucl}}(\vec{R}_0) + E_{\text{elec}}(\vec{R}_0) \quad (\text{III.5})$$

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes (équations (III.6) et (III.7)) :

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}_0) = E_{\text{elec}}(\vec{R}_0) \Psi_{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (\text{III.6})$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}_0) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}_0)] \Psi_{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}_0) = E_{\text{elec}}(\vec{R}_0) \Psi_{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (\text{III.7})$$

Rappelons que les électrons sont des fermions, particules indiscernables de spin demi-entier ; ils doivent satisfaire au principe d'exclusion de Pauli, ce qui impose à la fonction d'onde électronique d'être antisymétrique dans l'échange de deux électrons quelconques.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité permet de résoudre l'équation (III.7) et de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système polyélectronique en considérant les corrélations électroniques à différents niveaux d'approximation.

III.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'Hamiltonien \hat{H} , d'un système de N électrons soumis à un potentiel extérieur, V_{ext} s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \vec{r}_i \right) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (\text{III.8})$$

Où \hat{T} représente l'opérateur énergie cinétique des électrons, \hat{U} est la répulsion coulombienne entre les électrons, et \hat{V} est l'interaction des électrons avec le potentiel extérieur qui inclut l'interaction électrostatique avec les noyaux atomiques fixes.

La théorie de la Fonctionnelle de la Densité est basée sur les travaux de Thomas [4] et de Fermi [5], Ceux-ci calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique. En 1928, Dirac [6] introduisait le terme d'échange prédit antérieurement par Hartree mais sans aucune prise en compte de la corrélation électronique. Celle-ci fut finalement ajoutée par Wigner.

Ensuite, Slater [7], Hohenberg et Kohn [8] ont formulé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, plus connue sous le sigle DFT (Density Functional Theory), comme une théorie exacte pour traiter le problème à N corps. Le théorème de Kohn et Sham [9] a permis

ultérieurement, grâce à l'utilisation de fonctionnelles approchées, de calculer concrètement l'état fondamental des systèmes réels.

Le principe de la DFT est de remplacer la fonction d'onde d'un système à N électrons (la résolution de l'équation de Schrödinger) par une observable physique. Cette observable permet à priori de trouver l'hamiltonien qui dépend seulement des 3N coordonnées d'espace, du nombre des noyaux et du nombre total des électrons. Cet observable est la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui, par intégration à travers tout l'espace, donne le nombre N d'électrons.

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace. Elle tend vers zéro quand \vec{r} tend vers l'infini. Son intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons.

$$\begin{cases} \lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases}$$

$\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X par exemple).

III.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn [8] :

1- Pour tout système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur, ce potentiel extérieur est déterminé de façon unique (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Il en résulte que toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. L'énergie totale, fonctionnelle unique de la densité de charge des particules, s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{III.9})$$

où $\int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.10})$$

où $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (c'est à dire la répulsion

coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et corrélation, E_{xc} . Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2- L'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de la fonctionnelle. La densité qui minimise cette fonctionnelle, est la valeur exacte de la densité à l'état fondamental, $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{III.11})$$

Bien que l'expression exacte de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ ne soit pas connue, le problème peut être résolu en utilisant le théorème de Kohn et Sham [1965] [9].

III.5.2 Equations de Kohn et Sham

La théorie de Kohn et Sham suppose que la densité exacte de l'état fondamental du système à N corps est égale à celle d'un système d'électrons indépendants décrits par des fonctions monoélectroniques $\Psi_i(\vec{r})$. Dans ce cas, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.12})$$

La minimisation de la fonctionnelle de la densité $E(\rho(\vec{r}))$ par rapport aux fonctions monoélectroniques Ψ_i , soumises à la contrainte d'orthonormalisation $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, conduit aux équations de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \vec{r} + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.13})$$

où $V_{Hartree}$ est le potentiel de Hartree, V_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation qui n'est pas connu de façon exacte. Le terme d'échange provient du principe d'exclusion de Pauli selon lequel la fonction d'onde d'un système polyélectronique doit être antisymétrique dans l'échange de deux électrons quelconques.

Les équations de Kohn et Sham permettent de transformer le problème à N corps en un système d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif moyen dû aux autres électrons.

Afin de résoudre ces N équations à un électron, il faut proposer une expression pour l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et donc approximer cette fonctionnelle.

Comme les opérateurs qui interviennent dans les équations de Kohn-Sham dépendent de la solution recherchée, ces équations doivent être résolues par méthode auto-cohérente.

L'énergie totale du système peut s'exprimer de la manière suivante [10] :

$$E_{\text{tot}}^{\text{KS}} = \sum_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right| \Psi_i \right\rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr_i \frac{\rho(r)\rho(r_i)}{|r-r_i|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|r-R_i|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i-R_j|} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{III.14})$$

Où :

$$\sum_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right| \Psi_i \right\rangle = T_e^0$$

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr_i \frac{\rho(r)\rho(r_i)}{|r-r_i|} = E_H$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|r-R_i|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i-R_j|} = E_{\text{ext}}$$

où T_e^0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, E_H le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et le terme d'échange-correlation $E_{\text{xc}}[\rho]$ comprend la déviation à l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Z_i et Z_j désignent la charge des noyaux i et j .

Déterminer l'état fondamental du système revient à résoudre, de manière autocohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_H(r) + V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \right]}_{H^{\text{KS}}} \left| \Psi_i \right\rangle = \epsilon_i \left| \Psi_i \right\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e \quad (\text{III.15})$$

Avec:

$$V_H(r) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr_i \frac{\rho(r_i)}{|r-r_i|}$$

$$V_{\text{ext}}(r) = \frac{\partial E_{\text{ext}}}{\partial \rho(r)} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|r-R_i|}$$

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho(r)}$$

ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale Ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{III.16})$$

La somme des trois termes $V_H + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}$ représente un potentiel effectif V_{eff} local.

Le problème lié à la self-interaction qui résulte de l'utilisation de fonctions d'ondes indépendantes, doit être également pris en compte. Ce problème peut être résolu dans de très

nombreux cas [11], mais pas toujours de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [12].

A ce stade, tous les termes de l'énergie, avec le potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation.

III.5.3 Potentiels d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

Dans le cas général, les effets dûs aux interactions entre électrons sont de trois sortes :

1- L'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale Ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne dépend pas de la charge de l'électron.

2- La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est liée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r_i}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin.

L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation.

3- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en compte la correction du terme de l'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie cinétique réelle.

1- Approximation Locale de la Densité (LDA)

Dans le cas où la densité électronique varie suffisamment lentement, l'approximation LDA (Local Density Approximation) peut être utilisée. La fonctionnelle d'échange et corrélation peut alors s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III.17})$$

où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

Cela signifie qu'autour de la position \vec{r} , on suppose que le système réel peut être remplacé par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Un gaz uniforme d'électrons est un système infini composé d'une densité constante d'électrons immergés dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électronéutralité.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.18})$$

L'énergie d'échange est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{1/3} \quad (\text{III.19})$$

L'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électrons a pu être calculée avec une grande précision en fonction de la densité, à partir de calculs Monte Carlo quantiques par Ceperley et Alder [13]. De nombreux travaux ultérieurs en particulier par Vosko *et al.* [14], Perdew et Zunger [15] ont permis d'établir diverses expressions paramétrisées du terme d'échange et corrélation $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en LDA, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faibles.

2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) Perdew [16, 17] apporte une amélioration par rapport à l'approximation LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$, alors que dans l'approximation GGA, le potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$, et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{III.20})$$

Comme dans le cas de la LDA, de nombreuses formes de fonctionnelles ont été proposées pour la GGA. La plus courante est celle de Perdew *et al.* [18].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mals décrits.

III.6 Théorème de Bloch

Dans un cristal, le potentiel effectif auquel est soumis un électron est périodique :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{III.21})$$

où \vec{R} est un vecteur de translation de la maille élémentaire dans l'espace réel avec :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (\text{III.22})$$

Les n_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i sont les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire.

Dans l'équation de Kohn-Sham monoélectronique, $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\vec{r} + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r})$, l'Hamiltonien \hat{H} d'un électron d'un cristal, soumis à un potentiel effectif périodique, est invariant par translation. \hat{H} commute avec l'opérateur translation $\hat{T}_{\vec{R}}$ qui transforme \vec{r} en $\vec{r} + \vec{R}$, $[\hat{H}, \vec{R}] = 0$ ces deux opérateurs admettent un système commun de fonctions propres : $\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$ et $\hat{T}_{\vec{a}_i}\Psi(\vec{r}) = \lambda\Psi(\vec{r})$ où λ est la valeur propre de $\hat{T}_{\vec{a}_i}$.

Soit N_i le nombre total de mailles du cristal dans la direction \vec{a}_i . Les fonctions d'onde satisfont aux trois conditions périodiques cycliques de Born-Von Karman :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) \quad (\text{III.23})$$

Pour N_i translations dans la direction \vec{a}_i , $\hat{T}_{N_i\vec{a}_i}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \lambda^{N_i}\Psi(\vec{r})$ La condition périodique cyclique impose donc $\lambda^{N_i} = 1$, c'est-à-dire $\lambda = e^{i2\pi P_i/N_i}$ où P_i est un entier.

Introduisons les vecteurs du réseau réciproque, \vec{a}_i^* définis par $\vec{a}_i\vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$, soit \vec{k} , un vecteur de l'espace réciproque de composantes $k_i = p_i/N_i$ sur la base des \vec{a}_i^* .

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 (p_i/N_i)\vec{a}_i^* \quad (\text{III.24})$$

L'opérateur translation $\hat{T}_{\vec{R}}$ est le produit des 3 translations selon les vecteurs $n_i\vec{a}_i$.

$$\hat{T}_{\vec{R}} = \hat{T}_{n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3} = \hat{T}_{n_1\vec{a}_1} + \hat{T}_{n_2\vec{a}_2} + \hat{T}_{n_3\vec{a}_3}$$

On en déduit que :

$$\hat{T}_{\vec{R}}\Psi(\vec{r}) = \exp[i(\vec{a}_1\vec{a}_1^* n_1 k_1 + \vec{a}_2\vec{a}_2^* n_2 k_2 + \vec{a}_3\vec{a}_3^* n_3 k_3)]\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R})$$

La relation (III.25), qui résulte de la périodicité du potentiel cristallin est appelée condition de Bloch.

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}) \quad (\text{III.25})$$

Par translation de vecteur \vec{R} , la fonction d'onde est multipliée par le facteur de phase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$, valeur propre de l'opérateur translation. La densité de probabilité de présence de l'électron, $|\Psi(\vec{r})|^2$ est périodique de période \vec{R} , comme le potentiel effectif.

Ecrivons la fonction d'onde sous la forme du produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

D'où : $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ et $\hat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$

En utilisant la condition de Bloch, on obtient :

$$\hat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\Psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.26})$$

Cette relation montre que $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique de \vec{r} , de période \vec{R} . Ce résultat constitue un énoncé du théorème de Bloch.

Les fonctions d'onde des électrons soumis à un potentiel périodique appelées fonctions de Bloch.

Le théorème de Bloch permet de décrire toute fonction d'onde comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde k (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système. Ce théorème s'écrit donc sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{avec} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{III.27})$$

La fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ se décompose en série de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} c_{i,k,G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{III.28})$$

où les vecteurs \vec{G} sont des vecteurs du réseau réciproque, c'est-à-dire tel que $\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m$ avec \vec{r} un vecteur du réseau direct et m un nombre entier quelconque.

Les équations de Kohn-Sham exprimées dans la base des vecteurs \vec{G} pour un vecteur \vec{k} donné s'écrivent :

$$\sum_{G'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{GG'} + \text{TF}(u)(\vec{G} - \vec{G}') \right) c_{i,k,G'} = \epsilon c_{i,k,G} \quad (\text{III.29})$$

où $\delta_{GG'}$ représente le symbole de Kronecker et $\text{TF}(u)(\vec{G})$ la Transformée de Fourier de la fonction u prise en \vec{G} .

Pour résoudre numériquement ce problème, on coupe la base des vecteurs \vec{G} au-delà d'un certain vecteur de coupure \vec{G}_c . On peut alors écrire l'équation (III.29) sous forme matricielle et associer aux valeurs propres ε_i les vecteurs propres de composantes $c_{i,k,G}$.

On associe au vecteur \vec{G}_c une énergie, que nous appellerons énergie de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2(\vec{k} + \vec{G}_c)^2}{2m} \quad (\text{III.30})$$

Toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à E_c ($E_{\text{cut-off}}$ en anglais) sont prises en compte.

Rappelons que, selon l'équation (III.27), les valeurs du vecteur d'onde \vec{k} qui satisfont aux conditions cycliques sont quantifiées ; le nombre de valeurs discrètes de \vec{k} dans une maille élémentaire du réseau réciproque c'est-à-dire dans une Zone de Brillouin, est égal au nombre total de mailles $N_1.N_2.N_3$ du cristal. Le vecteur d'onde \vec{k} est défini à un vecteur translation \vec{G} du réseau réciproque près avec : $\vec{G} = \sum_{i=1}^m m_i \vec{a}_i^*$ où les m_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i^* définissent une maille élémentaire du réseau réciproque. Il suffira de restreindre le domaine de variation de \vec{k} à la portion irréductible par les opérations de symétrie, de la première zone de Brillouin.

III.7 Maillage de la zone de Brillouin

Les fonctions de Bloch à partir des orbitales de Kohn-Sham $\Psi_i(\vec{r})$ sont définies, en principe, sur un nombre infini de vecteurs d'onde \vec{k} de la zone irréductible de Brillouin. Il est nécessaire de résoudre l'équation (III.30) pour chaque point \vec{k} . Le calcul de l'énergie totale du système s'effectue en intégrant la somme des énergies des bandes de chaque point \vec{k} sur la zone de Brillouin. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. On notera que plus la supercellule est grande, plus la zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée. Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage au point k de la zone de Brillouin.

Différentes méthodes ont été proposées ; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack [19] qui se sert de la symétrie du système pour générer une grille de points. Dans la suite de ce travail, cette méthode est celle qui sera utilisée. Dans notre cas, elle est constituée d'un maillage non régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin $n \times n \times l$ et $n \times m \times l$.

III.8 Pseudopotentiels

Pour réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème, nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. Une façon possible de simplifier le problème, en particulier quand on veut utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal, est alors de distinguer entre deux types d'orbitales : les orbitales de cœur, les plus basses en énergie et les orbitales de valence. Les orbitales de cœur sont peu sensibles à l'environnement, elles ne participent pas à la liaison chimique. Les fonctions d'onde de cœur sont bien localisées autour des sites atomiques et présentent des oscillations rapides. Le nombre de nœuds de leur partie radiale s'exprime en fonction des nombres quantiques principal, n , et orbital, l , par $(n-l-1)$. Ces orbitales sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes.

Les fonctions d'onde des électrons de valence sont beaucoup plus délocalisées dans les régions interstitielles et peuvent être bien représentées, loin des sites atomiques, par un petit nombre d'ondes planes. Elles déterminent les propriétés physico-chimiques du matériau. Toutefois, les fonctions d'onde de valence ne peuvent être correctement décrites partout dans l'espace par une superposition d'ondes planes, car celles-ci ne peuvent reproduire correctement le comportement oscillatoire dans la région de cœur. Les pseudopotentiels permettent de remplacer le fort potentiel attractif des noyaux et l'effet d'écran des électrons de cœur, par un potentiel effectif beaucoup plus faible, agissant sur les électrons de valence. Cette approche permet de réduire le problème à la résolution de l'équation de Schrödinger des électrons de valence soumis à un pseudopotentiel à variation douce.

Le pseudopotentiel est inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur,
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur,
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence,
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes [10].

Exemples de pseudopotentiels

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont été créés: les pseudopotentiels dits à conservation de norme (Hamman *et al.* [20]), les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultradoux ou US (Vanderbilt [21]) et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme (Blöchl [22]).

III.8.1 Les pseudopotentiels qui conservent la norme

Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation.

En pratique les fonctions d'ondes Ψ_i^V représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde Ψ_i^{PS} (figure III.1). Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c , l'égalité $\Psi_i^{PS}(r) = \Psi_i^V(r)$ est imposée. A l'intérieur de cette sphère, la forme de Ψ_i^{PS} est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dûs à l'orthonormalisation des fonctions d'onde [23]. Les pseudo-fonctions d'onde peuvent être ainsi obtenues avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'ondes de Kohn-Sham. Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en $-\frac{1}{r}$ autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [24].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne écrantée par les électrons du cœur, celle des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence dûe au principe de Pauli et les termes d'échange-corrélation.

Celle-ci est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [23].

La construction d'un pseudopotentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le

pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau afin de ne pas faire apparaître de terme de fréquence élevée dans l'espace réciproque [25].

Hamman *et al.* [20], puis Bachel *et al.* [26] ou Troullier et Martins [27] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials).

Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

D'autres classes de pseudopotentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée ou relaxée (ultradoux).

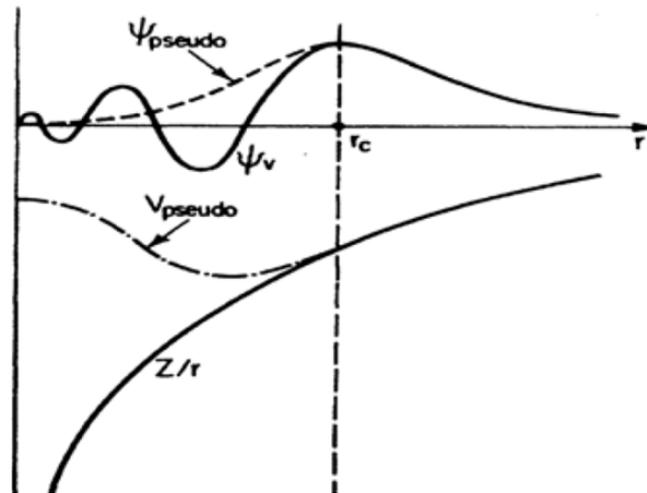


Figure III.1 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel. Les nœuds et les oscillations dues aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes.

III.8.2 Pseudopotentiels ultradoux

Les pseudopotentiels qui conservent la norme ont de grandes difficultés à représenter les orbitales de valence localisées des éléments de la deuxième période, des éléments de transition de la série 3d, des lanthanides et actinides. Vanderbilt [21] a proposé une nouvelle génération de pseudopotentiels dits ultradoux qui ne respectent pas la conservation de la norme. Le rayon de coupure peut être augmenté, ce qui permet de limiter la partie oscillatoire

de la fonction d'onde. L'utilisation de potentiels ultradoux permet de réduire l'énergie maximale des ondes planes utilisées par un facteur 2 à 4 pour les métaux de transition et les éléments de la deuxième période.

Dans cette méthode, la non-conservation de la norme conduit à un déficit de charge dans les sphères de rayon R_c qu'il convient de compenser pour obtenir une densité électronique correcte.

III.8.3 Méthode PAW (Projector Augmented Wave)

Conçue par Blöch [22], cette méthode combine les principes de base des pseudopotentiels et des méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (Linear Augmented Plane Waves (LAPW)).

L'idée de la méthode PAW est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante [10].

A l'intérieur des cœurs, par contre, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume.

Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions de l'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne [10].

La méthode PAW a été testée et comparée aux méthodes LAPW et aux pseudopotentiels ultradoux pour de nombreux systèmes (Blöch [22]; Kresse et Joubert [28]). Ces auteurs ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides, et pour les systèmes magnétiques [2].

III.9 Description succincte du code de calcul

Le code ABINIT est développé par le groupe d'ABINIT. Responsabilité académique : Xavier Gonze, Unité PCPM, Université Catholique De Louvain 1, Belgique. Ce code dispose d'une licence publique générale (General Public License) [29].

ABINIT est un code dont le programme principal permet de calculer l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes formés par des électrons et des noyaux (des atomes et des molécules périodiques) dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant des pseudopotentiels et une base des ondes planes.

ABINIT comprend également des options pour optimiser la géométrie de la maille et calculer les forces et les contraintes, pour effectuer des simulations par dynamique moléculaire en utilisant ces forces, ou pour produire des tenseurs diélectriques.

Le code ABINIT utilisera l'approche DFT avec la méthode des pseudopotentiels et une base d'ondes planes. Nous utiliserons alors un traitement de la fonction d'échange corrélation de type GGA qui est le plus adapté pour décrire les métaux de transition à moindre coût au niveau du calcul numérique [30].

ABINIT utilise un fichier d'entrée, « t4.in » et un fichier « t42.files ». Dans «t42.files» sont référencés les fichiers d'entrées, de sorties, ainsi que le pseudopotentiel utilisé. Abinit va lire ce fichier pour savoir quelle entrée utiliser, où écrire en sortie, et quel pseudopotentiel sont à utiliser.

Dans les cas où la maille comporterait plusieurs atomes, il suffit de rajouter à la suite les différents pseudopotentiels utilisés pour chaque atome, dans l'ordre dans lequel on a annoncé les atomes dans le fichier d'entrée.

Références du chapitre III

- [1] Florence Gupta, Thèse de doctorat, Etude du comportement du produit de fission césium dans le dioxyde d'uranium par méthode ab initio, université Paris XI U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2008.
- [2] www.abinit.org
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 1927, p 84, 457.
- [4] Thomas, L.H. , The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of alpha-particles, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23, 1927, p. 713–716.
- [5] E.R. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Physik A*, 48, 1928, p. 73–79.
- [6] (Article 1) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*117, 1928, 610. (Article 2) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*118, 1928, 351.
- [7] J. c. Slater, *Quantum theory of atomic structure*. McGraw-Hill Book Company, INC., New York, 1960.
- [8] P. Hohenberg et W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136(3), 1964, p. B864–B871.
- [9] W. Kohn et L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140, 1965, p. A1133– A1138.
- [10] Hocine Megchiche, Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse III– Paul Sabatier, Etude théorique de la migration de lacunes et de l'oxygène interstitiel dans le nickel solide soumis à un processus d'oxydation, 2007.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 45, 1981, 5048.
- [12] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 1988, 3098.
- [13] D.M. Ceperley et B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1980, p. 566–569.
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58, 1980, p. 1200–1211.
- [15] J.P. Perdew, et A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, 23, 1981, p. 5048–5079.
- [16] J.P. Perdew, Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1985, p. 1665–1668.

- [17] J.P. Perdew, Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward, *Physica B*, 172, 1992, p. 1–6x.
- [18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, et C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces : applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, 46, 1992, p. 6671–6687.
- [19] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Phys. Rev.*, B 13, 1976, 5188.
- [20] D.R. Hamman, , M. Schulter, , et C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1979, p. 1494–1497.
- [21] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, 41, 1990, p. 7892–7895.
- [22] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 50, 1994, p. 17953–17979.
- [23] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1992, 1045.
- [24] U. Von Barth, C.D. Gellat, *Phys. Rev.*, B 21, 1980, 2222.
- [25] W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.*, 9, 1989, 115.
- [26] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, *Phys. Rev.*, B 26, 1982, 4199.
- [27] N. Troullier, et J.L. Martins, *Phys. Rev.*, B 43, 1991, 8861.
- [28] G. Kresse, et D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 59(3), p. 1758–1775, 1999.
- [29] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, *Comput. Mat. Sci.* 25, 2002, 478.
- [30] Alexandre Poty, Thèse de doctorat, Etude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire, Université Paul Verlaine de Metz, 2010.

CHAPITRE IV
SEGREGATION AU JOINT DE
GRAINS $\Sigma 17$

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons l'approche par simulation basée sur la méthode de premier principe ab initio dans la base de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), cette méthode nous permet de calculer des énergies totales des systèmes constitués, dans notre cas, par des défauts ponctuels comme les atomes de soluté, et des défauts planaires comme les joints de grains. L'objectif de ce travail est de calculer les énergies de ségrégation intergranulaire des solutés dans le zirconium pour simuler le cas du zircaloy 4.

Nous évaluerons aussi les résultats des calculs pour différentes étapes de cette étude, nous exposerons les résultats finaux relatifs aux calculs des énergies de ségrégation intergranulaire et la discussion de ces résultats.

Notre étude consiste à simuler la ségrégation au joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)$] dans le zirconium, qui est l'élément de base de l'alliage zircaloy utilisé pour le gainage des crayons combustibles des réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Le zircaloy est un alliage de zirconium de structure cristalline hcp, contient des éléments d'addition suivants : Sn, Fe, Cr, Ni et O. ces éléments sont ajoutés pour améliorer les propriétés mécaniques comme la résistance à la corrosion pour le cas de l'étain (Sn). La ségrégation intergranulaire de cet élément (Sn) conduit à l'appauvrissement des grains par cet élément et à l'enrichissement des joints de grains, ce qui conduit à la dégradation des propriétés de résistance à la corrosion.

❖ Plan de travail et Méthodologie de calcul

Pour étudier la ségrégation intergranulaire dans un métal, il suffit de calculer les énergies :

- du monocristal de métal pur ;
- du bicristal de métal pur ;
- du bicristal avec un atome du soluté situé loin du joint ;
- du bicristal avec un atome du soluté situé sur un site du joint ;
- des sites atomiques de la structure du bicristal.

De ce fait, cette étude sera réalisée en trois étapes :

- La première étape a pour objet d'étudier la convergence et l'optimisation structurale du Zr massif.
- La deuxième étape est consacrée à la construction de la supercellule contenant le joint de grains et au calcul de son énergie totale après la relaxation.

- La troisième étape est, quand à elle, consacrée à l'étude du système après la substitution d'un atome de matrice (Zr) par un atome de soluté (Sn, Fe, Cr et Ni) dans différents sites atomiques : dans le joint de grains et dans des sites loin du joint, et au calcul des énergies de ségrégation des solutés pour chaque site.

Dans ce travail, et sur la base de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), nous avons utilisé le code de calcul ABINIT v.7.4.3 version parallèle [1-3].

Notre laboratoire (LMDM) manque des ressources informatiques nécessaires pour notre étude.

Pour pallier à ce problème, on était contraint d'utiliser les ressources informatiques suivantes:

- Le CLUSTER du Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine (Metz). Ce CLUSTER possède 320 cœurs (2.98 GHz).
- La Plate-forme de calcul intensif (HPC) de l'Université Yahia Farès de Médéa, avec 384 cœurs (3.06 GHz).

IV.1. Convergence et optimisation

L'objectif de cette étape est de choisir le pseudopotentiel optimal parmi plusieurs pseudopotentiels. Trois grandes familles de pseudopotentiels sont disponibles: les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [4] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [5].

Dans notre calcul, nous avons utilisé les pseudopotentiels à conservation de norme (Norme-Conserving Pseudopotentials), avec cinq approximations, deux approximations du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) et trois approximations de la densité locale (LDA : Local Density Approximation):

- o GGA-PBE-HGH (Goedecker pseudopotential).
- o GGA-PBE-Trouiller-Martins (fhi98PP): Trouiller-Martins-type, GGAPerdew/Burke/Ernzerhof (1996).
- o LDA-HGH-40zr.4.hgh (Hartwigsen-Goedecker-Hutter (1998))
- o LDA-HGH-40zr.12.hgh (Hartwigsen-Goedecker-Hutter (1998))
- o LDA-Trouiller-Martins : (Troullier-Martins (1994)).

IV.1.1 Paramètres ajustables

La convergence et l'optimisation sont basées sur la variation de l'énergie totale du système (Zr massif) en fonction de paramètres suivants : ngkpt, Ecut, tsmear.

- **Energie de coupure** (Ecut) : représente l'énergie d'un électron libre définie par une fonction d'onde plane. Toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à Ecut-off sont prises en compte.
- **Echantillonnage de la zone de Brillouin**(ngkpt) : dans nos calculs, la discrétisation de la zone de Brillouin a été effectuée par l'algorithme de Monkhorst et Pack qui se sert de la symétrie du système pour générer une grille de points [6].Le système avec un nombre infini d'électrons est transformé en un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par maille élémentaire. Chaque bande est calculée pour un nombre fini de points k.
- **Temperature de « Smearing »** (tsmear) : donne l'élargissement des nombres d'occupation. Si noccpt=3, On peut considérer ce paramètre comme un paramètre physique de température qui est basé sur la statistique de Fermi-Dirac. Si noccpt=4, 5, 6, ou 7, l'élargissement ne repose pas sur la statistique de Fermi-Dirac, et tsmear est seulement un paramètre de convergence [7].

Nous avons utilisé les valeurs suivantes pour ces paramètres :

- tsmear : 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 et 0.05 Hartree
- ngkpt : 2×2×1 (nkpt 4), 3×3×2 (nkpt 18), 4×4×3 (nkpt 48), 5×5×3 (nkpt 75), 6×6×4 (nkpt 144), 8×8×6 (nkpt 384), 10×10×6 (nkpt 600), 12×12×7 (nkpt 1008), 14×14×9 (nkpt 1764) et 16×16×10 (nkpt 2560).
- Ecut : 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, -120 et 140 Hartree

Les paramètres cristallins de la maille élémentaire du Zr avec la structure hexagonale compacte sont a=b=6.1 Bohr, c=9.7 Bohr. Le calcul a été fait à l'aide de trois boucles imbriquées : une pour tsmear, la deuxième pour ngkpt et la troisième pour Ecut.

➤ Résultats

L'objectif des calculs des énergies totales de la maille élémentaire du Zr pour différents pseudopotentiels est de choisir les bonnes valeurs des paramètres de convergence (tsmear, ngkpt et Ecut).

Pour chaque valeur de tsmear, nous avons calculé la différence entre les énergies totales : $E_{totale}(ngkpt=16 \times 16 \times 10)$ et $E_{totale}(ngkpt=i \times i \times k)$, $i=2,3,4,5,6,8,10,12,14$ et 16 , $k=1,2,3,4,6,7,9$

et 10). On choisit les valeurs des paramètres de convergence t_{smear} , n_{gkpt} et E_{cut} de telle sorte que la différence d'énergie est de l'ordre de 1 meV.

Les résultats des calculs montrent que la convergence et l'optimisation pour chaque pseudopotentiel correspond aux valeurs citées dans le tableau 1.

Tableau IV.1 : Valeurs de n_{gkpt} , t_{smear} et E_{cut} qui assurent la convergence pour les pseudopotentiels testés.

Pseudopotentials	E_{cut} (Hartree)	t_{smear} (Hartree)	n_{gkpt}
GGA-PBE-Trouiller-Martins	70	0.04	$8 \times 8 \times 6$
GGA-PBE-HGH	100	0.04	$8 \times 8 \times 6$
LDA-Trouiller-Martins	60	0.04	$8 \times 8 \times 6$
LDA-HGH-40zr.4.hgh	70	0.03	$8 \times 8 \times 6$
LDA-HGH-40zr.12.hgh	60	0.02	$8 \times 8 \times 6$

La figure (IV.1) montre la convergence de l'énergie totale de la maille élémentaire du Zr(hcp) en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} pour le pseudopotentiel GGA-PBE-HGH comme un exemple des pseudopotentiels testés. La figure IV.1 (a) donne cette convergence pour différents valeurs de n_{gkpt} . La figure IV.1 (b) montre le choix de la valeur optimale E_{cut} pour $n_{gkpt} 8 \times 8 \times 6$.

La figure (IV.2) montre la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les quatre pseudopotentiels. On remarque que les valeurs de (E_{cut}) qui assurent la convergence d'énergie sont grandes (60, 70 et 100 Hartree), ces valeurs nécessitent des temps de calcul importants.

Le choix de la valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour assurer la convergence de l'énergie totale est basé sur la différence entre l'énergie totale pour une valeur de $E_{cut}(j)$ et celle pour la valeur de $E_{cut}(i)$ précédente, cette différence doit être inférieure à 1meV.

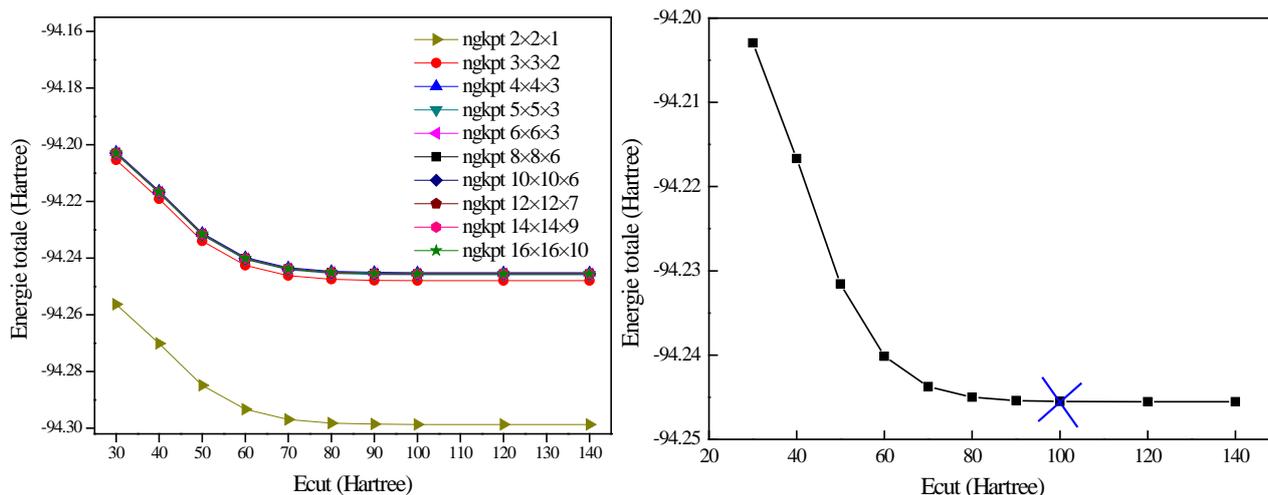


Figure IV.1 : Convergence de l'énergie totale de la maille élémentaire du Zr(hcp) en fonction de l'énergie cinétique de coupure (Ecut) avec la variation du nombre de points k (ngkpt). Les calculs sont effectués pour le pseudopotentiel GGA-PBE-HGH avec tsmear fixé à 0,04 (H).

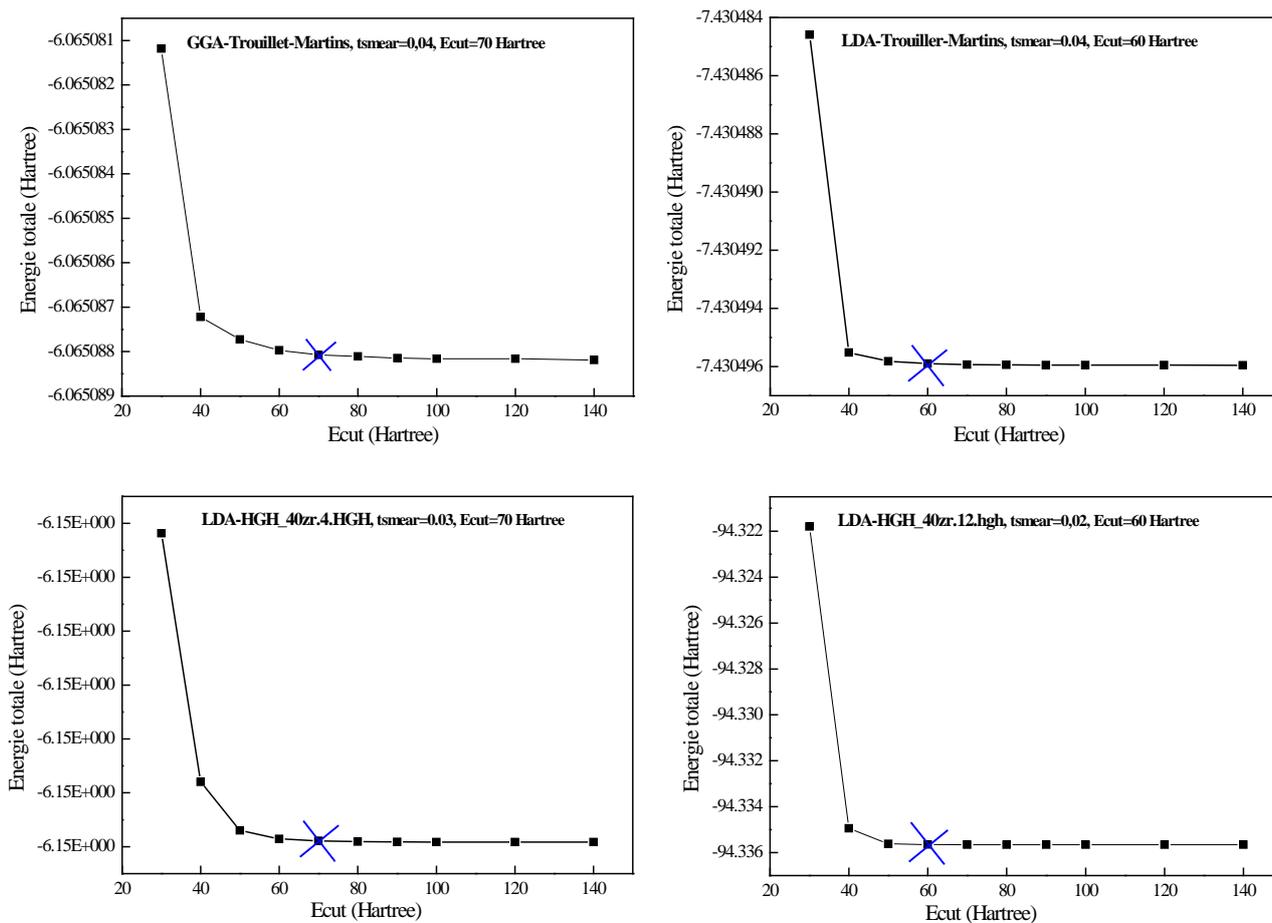


Figure IV.2 : Energie totale de la maille élémentaire du Zr(hcp) en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour les quatre pseudopotentiels.

IV.1.2 Optimisation structurale

L'optimisation structurale de la maille élémentaire de Zr se fait par la variation de l'énergie totale en fonction du volume :

- Soit en modifiant les paramètres cristallins a et c .
- Soit en modifiant le rapport (c/a).

Dans notre travail, nous avons utilisé les deux méthodes, mais nous avons retenu les résultats obtenus par la première méthode.

IV.1.2.a 1^{ère} méthode d'optimisation structurale : Variation de a et c

Nous avons calculé les énergies totales de la maille élémentaire de Zr avec les nouvelles valeurs optimisées de E_{cut} , t_{smear} et $ngkpt$ en modifiant les valeurs des paramètres cristallins a et c ; $a = a_0 \pm \Delta a$ ($a_0 = 5.7 - 6.6$ Bohr, $\Delta a = 0.1$ Bohr) et $c = c_0 \pm \Delta c$ ($c = 9.2 - 10.2$ Bohr, $\Delta c = 0.1$ Bohr).

Les résultats pour différents pseudopotentiels nous ont donné la variation de l'énergie totale en fonction du volume V de la maille élémentaire de Zr(hcp) pour chaque valeur de c (figure (IV.3)).

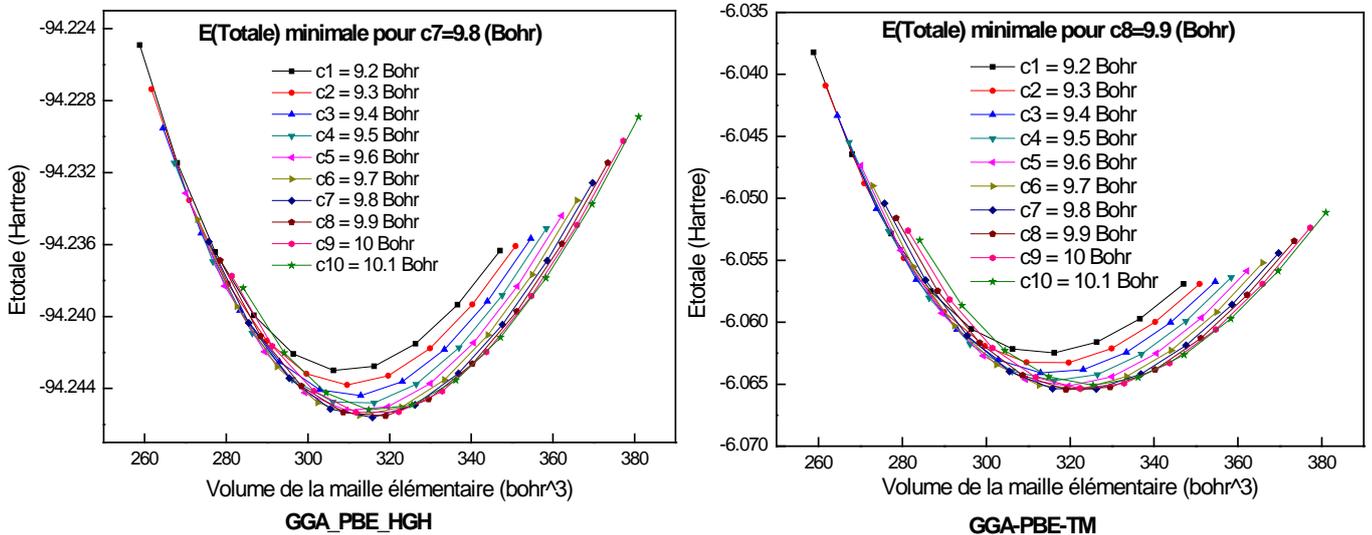


Figure IV.3 : Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour différents pseudopotentiels.

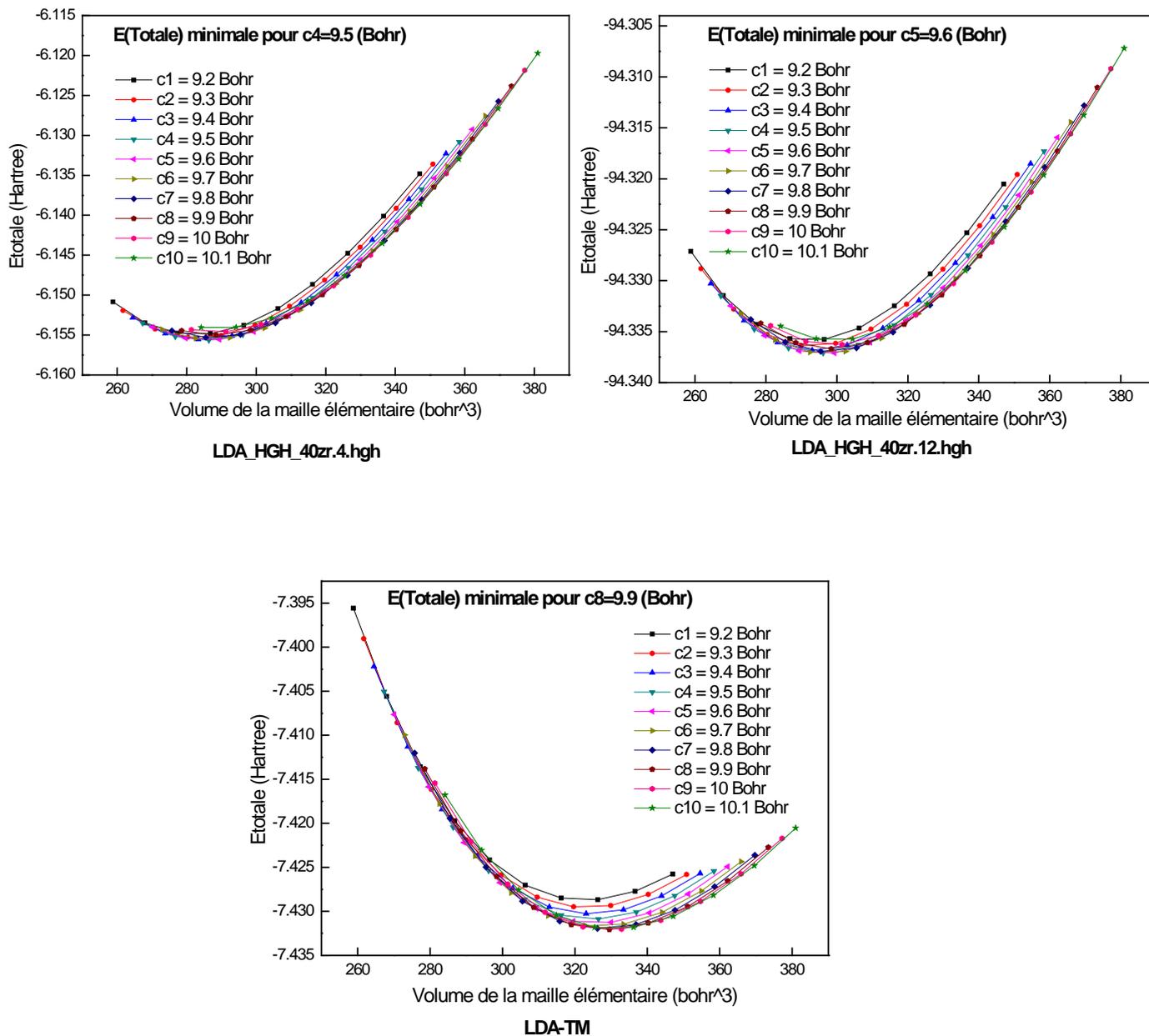


Figure IV.3 : Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour différents pseudopotentiels.

○ Calcul du paramètre cristallin d'équilibre (a_0)

D'après les courbes de la figure (IV.3), on choisit la valeur du paramètre cristallin « c » pour chaque pseudopotentiel de tel sorte que l'énergie totale correspondante soit minimale.

L'identification de la valeur du paramètre cristallin « c », nous ont permis de calculer et retracer la courbe $E(\text{totale})$ en fonction de V pour différents valeurs de a ($a = a_0 \pm \Delta a$).

Nous avons ajusté la courbe selon l'équation polynomiale suivante :

$$E(V) = AV^2 + BV + C$$

Le volume V_0 correspondant à l'énergie minimale est calculé par la dérivée nulle de l'énergie totale par rapport au volume à V égal V_0 (courbe rouge après le fit).

$$\frac{d(E)}{dV} \Big|_{V=V_0} = 0, \text{ donc } V_0 = -B/2A$$

Pour la structure hcp, $V_0 = (\sqrt{3}/2)a_0^2c_0$, donc : $a_0 = \sqrt{[(V_0/c_0)(2/\sqrt{3})]}$

Pour chaque pseudopotentiel, on cherche toujours le minimum de l'énergie, ce minimum est le minimum de la courbe parabolique.

Par exemple, pour le pseudopotentiel GGA-PBE-HGH, et après le fit de la courbe parabolique, $V_0=315,6256 \text{ Bohr}^3$, $c_0=9.8 \text{ Bohr}$, donc $a_0 = 6.0983 \text{ Bohr}$.

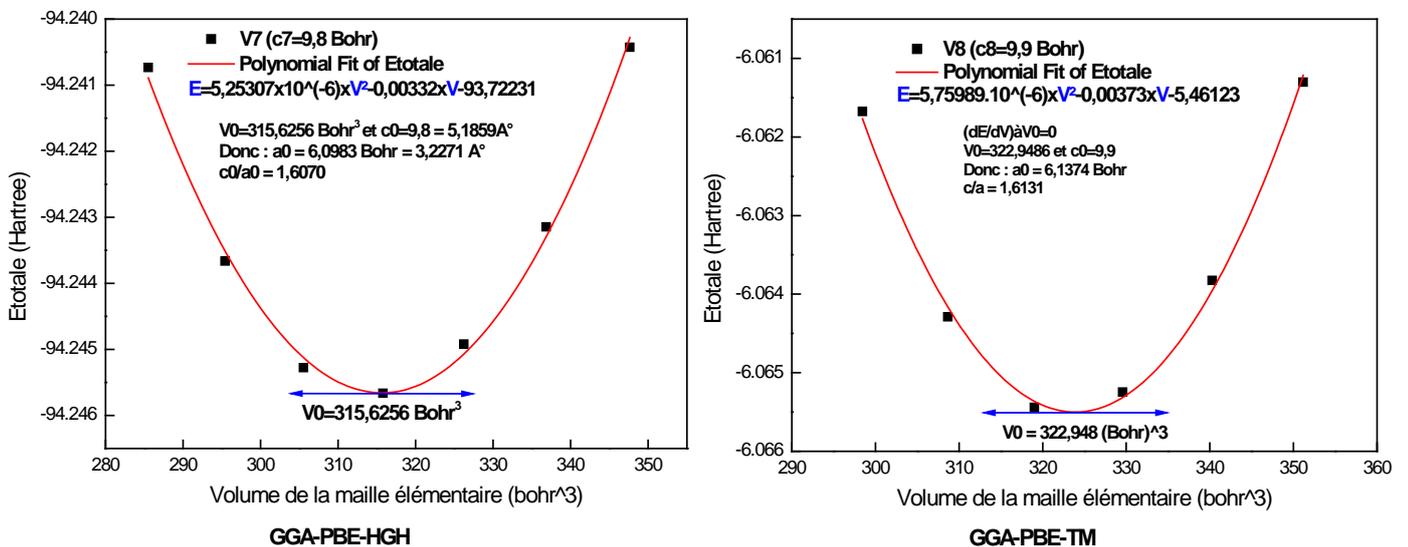


Figure IV.4 : Optimisation du paramètre cristallin « a » pour les différents pseudopotentiels.

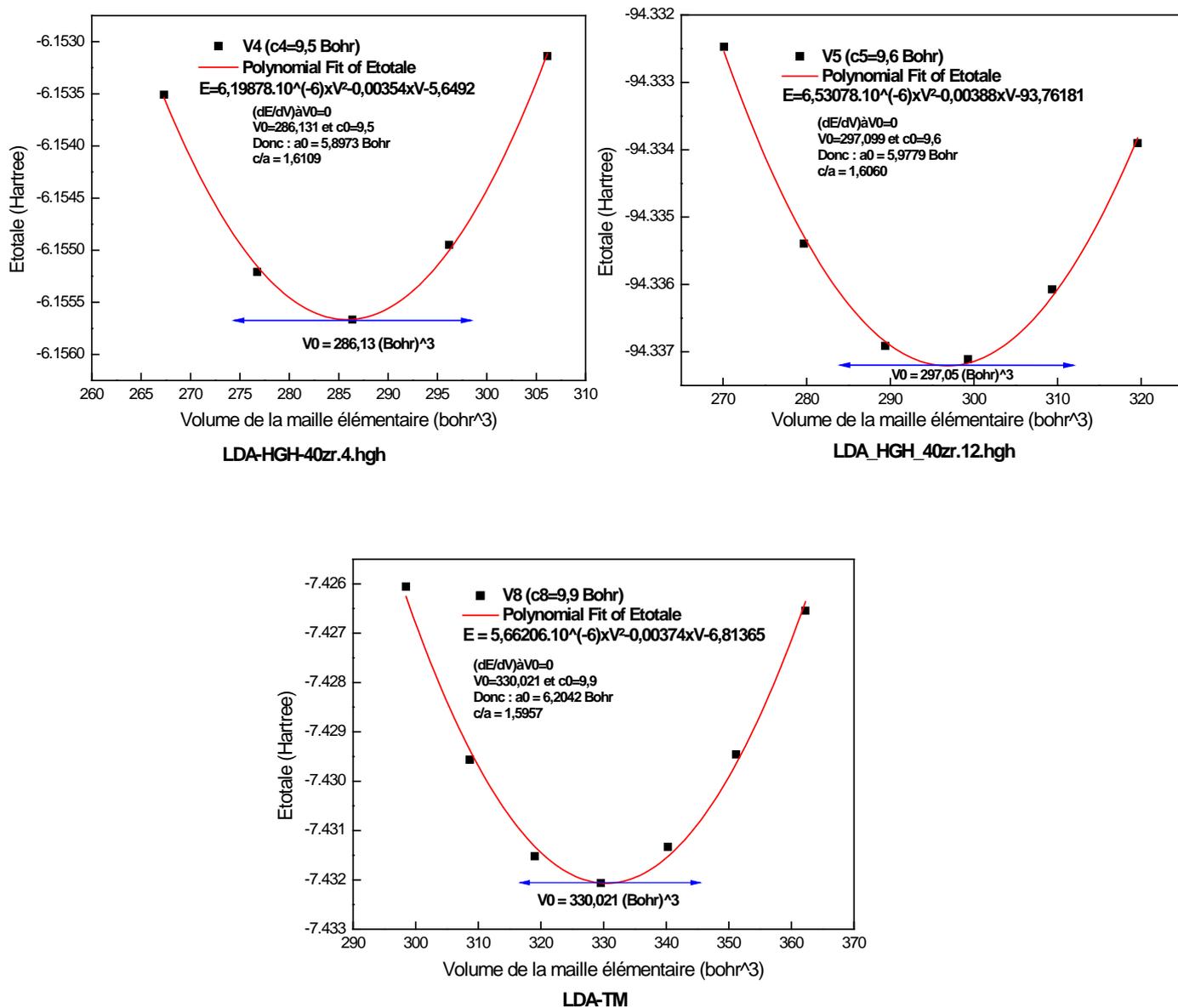


Figure IV.4 : Optimisation du paramètre cristallin « a » pour les différents pseudopotentiels.

○ Calcul du module de compression B_0

Pour calculer le module de compression pour le Zr (hcp), nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, ensuite, nous avons ajusté ces courbes selon l'équation d'état de Birch-Murnaghan suivante [8]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_1 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (IV.1)$$

Nous avons quatre paramètres à déterminer : E_0 , V_0 , B_0 et B_1 .

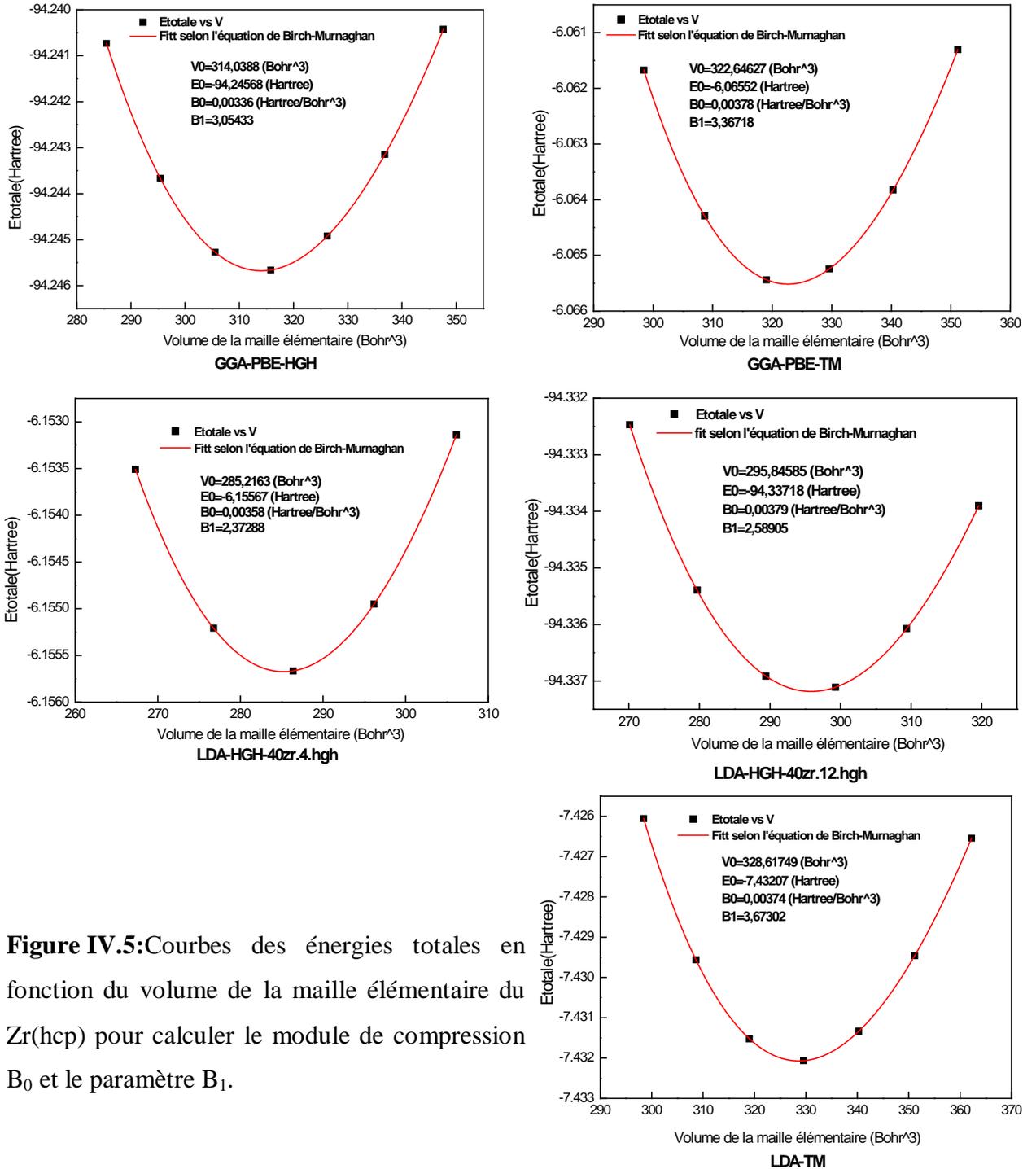


Figure IV.5: Courbes des énergies totales en fonction du volume de la maille élémentaire du Zr(hcp) pour calculer le module de compression B_0 et le paramètre B_1 .

o Optimisation de c

Pour bien optimiser notre structure, nous avons fait le même calcul, mais cette fois-ci on fixe le paramètre « a » ($a = a_0$) et on fait varier le paramètre « c » ($c = c_0 \pm \Delta c$ ($c = 9.2-10.2$ Bohr, $\Delta c = 0.1$ Bohr).

Les résultats des calculs sont traduits par les courbes des énergies totales en fonction du volume V, le fit de chaque courbe nous a donné la nouvelle valeur de « c_0 » qui correspond au minimum de l'énergie totale.

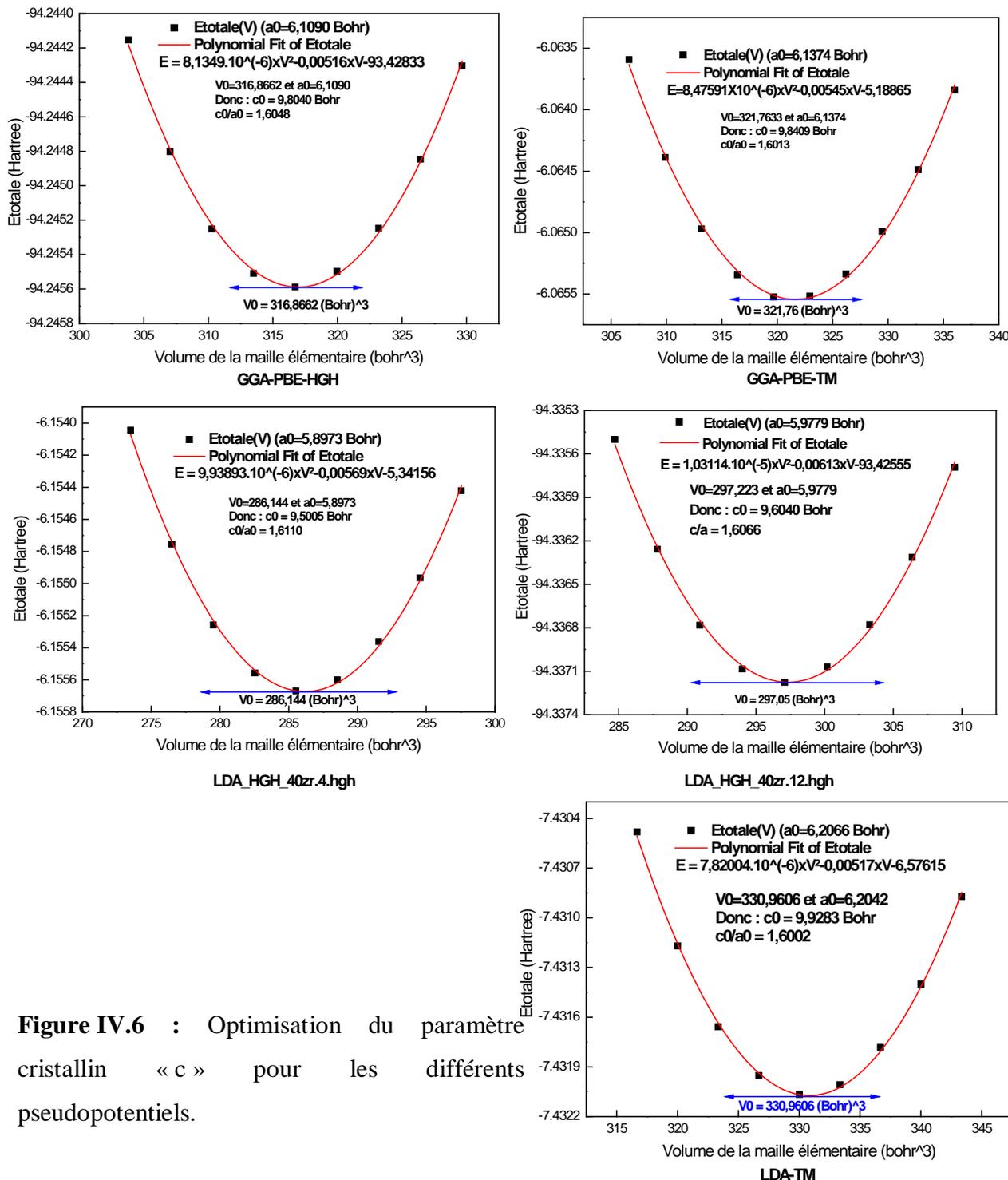


Figure IV.6 : Optimisation du paramètre cristallin « c » pour les différents pseudopotentiels.

Après l'identification des deux paramètres cristallins « a_0 » et « c_0 » qui correspondent à l'énergie totale minimale pour chaque pseudopotentiel, on peut maintenant choisir le meilleur pseudopotentiel en comparant les paramètres cristallins et le module de compression optimisés par le calcul ab initio et les valeurs expérimentales de la littérature.

Tableau IV.2 : Comparaison entre les valeurs des paramètres cristallins et du module de compression optimisés par le calcul ab initio et les valeurs bibliographiques trouvées expérimentalement [9].

	Expérimentale (à 4(K))	GGA-PBE- HGH	GGA-TM	LDA-TM	LDA-GGH-4	LDA-GGH-12
a (Å)	3.23	3.2327	3.2478	3.2831	3.1207	3.1634
$\Delta a/a_{\text{exp}}$		(0.08%)	(0.55%)	(1.64%)	(3.38%)	(2.06%)
c (Å)	5.15	5.1880	5.2196	5.2538	5.0274	5.0822
$\Delta c/c_{\text{exp}}$		(0.74%)	(1.35%)	(2.01%)	(2.38 %)	(1.32%)
c/a	1.5944	1.6048	1.6071	1.6002	1.6189	1.6066
$\Delta(c/a)/(c/a)_{\text{exp}}$		(0.65%)	(0.8%)	(0.36%)	(1.54%)	(0.77%)
B_0 (GPa)	97	100.33	111.21	110.03	105.33	111.50
$\Delta B_0/ B_{0\text{exp}}$		(3.43%)	(14.65%)	(13.43%)	(8.59%)	(14.95%)

La comparaison entre les résultats obtenus pour les différents pseudopotentiels montre que la bonne optimisation est celle qui correspond aux pseudopotentiels GGA-PBE-HGH, et GGA-Trouiller-Martins, et un bon accord avec les valeurs bibliographiques trouvées expérimentalement.

Pour le pseudopotentiel GGA-PBE-HGH, la valeur du paramètre cristallin (a) est identique à la valeur expérimentale (écart de 0.08%). Pour le paramètre cristallin (c), il y a une petite différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale (écart de 0.74%). La valeur du module de compression (B_0) est très proche de la valeur expérimentale (écart de 3.43%) (tableau 2).

IV.1.2.b 2^{ème} méthode d'optimisation structurale : Energie totale en fonction de (c/a)

Pour confirmer les résultats précédentes, nous avons calculé l'énergie totale pour la maille élémentaire de Zr en fonction du volume mais cette fois-ci en faisant varier le rapport (c/a) de 1.580 jusqu'à 1.62 avec un pas de 0.05. Pour assurer les valeurs des rapports (c/a), nous avons changé les valeurs des paramètres cristallins a et c comme suit : $5.85 < a < 6.35$ Bohr, où $\Delta a = 0.05$ Bohr et $9.243 < c < 10.287$ Bohr, où $\Delta c \sim 0.08$ Bohr.

Pour chaque pseudopotentiel, nous avons choisi le rapport (c/a) pour lequel l'énergie totale est minimale. Ensuite, on fait le fit en utilisant l'équation (IV.1) de Birch-Murnaghan pour calculer E_0 , V_0 , B_0 et B_1 .

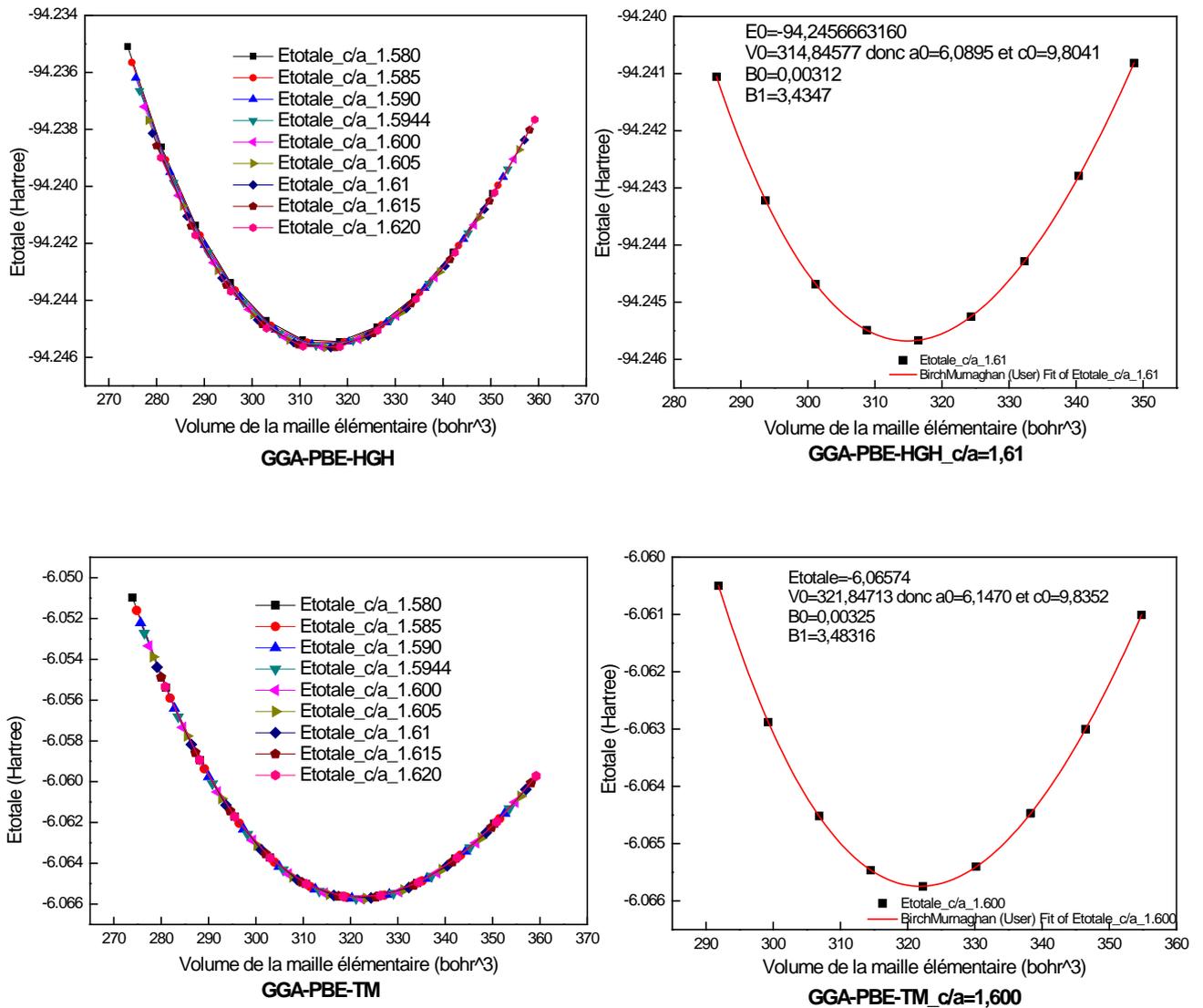


Figure IV.7 : Optimisation structurale E(totale) en fonction de (c/a) pour les différents pseudopotentiels et identification de E_0 , V_0 , B_0 et B_1 .

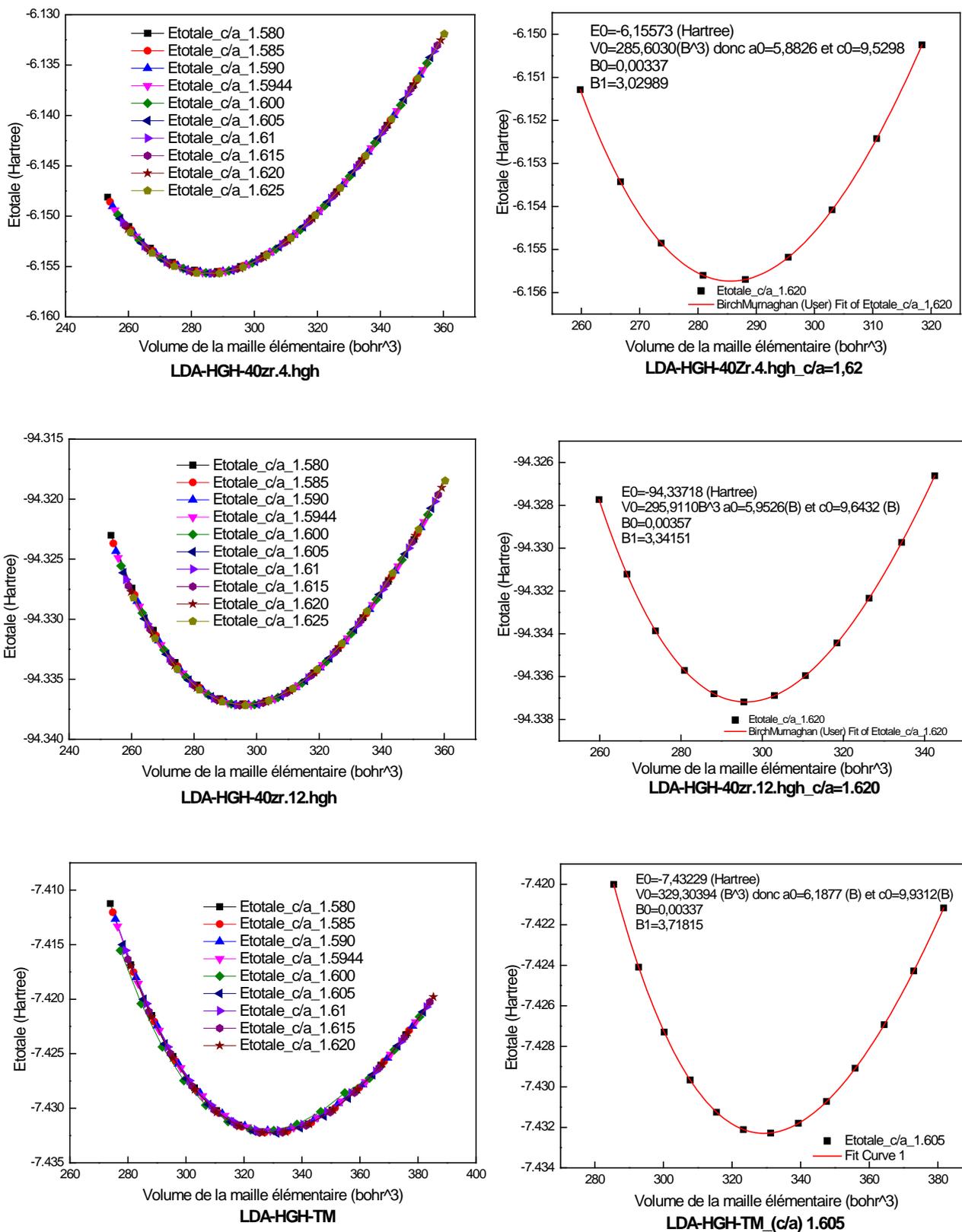


Figure IV.7 : Optimisation structurale $E(\text{totale})$ en fonction de (c/a) pour les différents pseudopotentiels et identification de E_0 , V_0 , B_0 et B_1 .

Tableau IV.3 : Comparaison entre les valeurs des paramètres cristallins et du module de compression optimisés par le calcul ab initio par la variation du rapport (c/a) et les valeurs bibliographiques obtenues expérimentalement.

	Expérimentale (à 4 K)	GGA-PBE- HGH	GGA-TM	LDA-TM	LDA-GGH-4	LDA-GGH-12
a (Å)	3.23	3,2224	3,2529	3,2744	3,1129	3,1500
c (Å)	5.15	5,1881	5,2046	5,2554	5,0430	5,1030
c/a	1.5944	1.61	1.60	1.605	1.6200	1.62
B ₀ (GPa)	97	91,7936	95,6184	99,1489	99,1489	105,0331

Les résultats des calculs montrent :

- Un bon accord entre les valeurs du tableau 2 trouvées par la 2^{ème} méthode en modifiant le rapport (c/a) et les valeurs du tableau 1 trouvées en modifiant les paramètres cristallins (a) et (c).
- Les meilleurs pseudopotentiels sont le GGA-PBE-HGH et le GGA-Trouiller-Martins.

IV.2. Construction du joint de grains $\Sigma 17$

Pour construire le joint de grains $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)$] nous avons suivi les étapes suivante :

- En basant sur la maille conventionnelle du zirconium avec la structure hcp (figure IV.8), nous avons tracé le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$, figure (IV.9), les coordonnées cartésiennes des atomes du plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$ sont montrées dans la figure (IV.10).

- Nous avons fait une rotation d'angle de coïncidence $\theta = 24.85^\circ$ autour de l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$. La rotation par cet angle θ donne un réseau des sites de coïncidence CSL (Coincidence-Site Lattice). La supercellule produite contient deux plans successifs, chaque plan contient 34 atomes en Zr, les dimensions de la supercellule sont $a = a_0 = 6.109$ Bohr, $b = 2\sqrt{3}a_0/\cos\theta = 23.322$ Bohr, $c = 7c/\cos\theta = 75.613$ Bohr, (figure IV.11).

Pour former le joint de grains, nous avons dupliqué le premier grain, où, $x' = x$, $y' = y$ et $z' = -z$. La nouvelle supercellule est contient 134 atomes, ses dimensions selon les trois axes sont : $a = 6.109$ Bohr, $b = 23.322$ Bohr, $c = 75.613 \times 2 = 151.227$ Bohr, (figure IV.12). Donc le joint de grains de flexion symétrique formé est : [$\Sigma 17, \theta = 49.71^\circ / [2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)$].

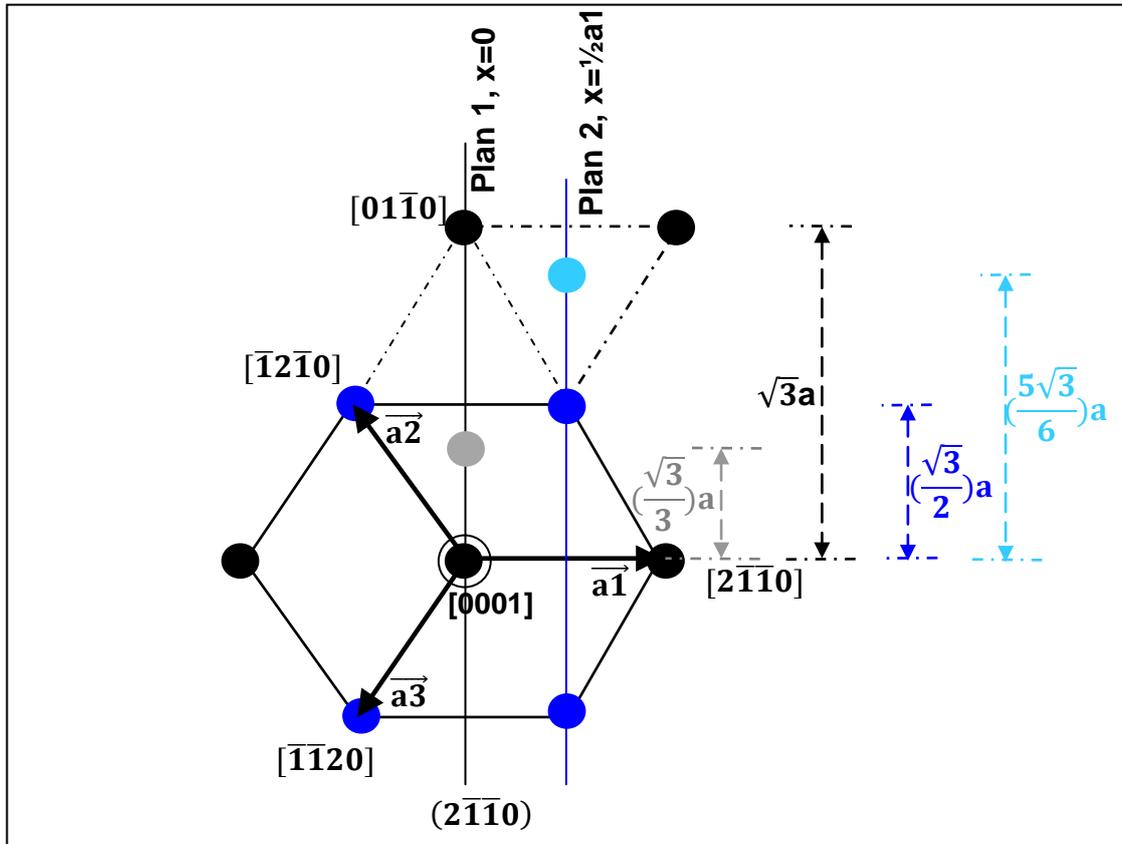


Figure IV.8 :Présentation schématique de la maille conventionnelle du zirconium sur le plan basal (0001).

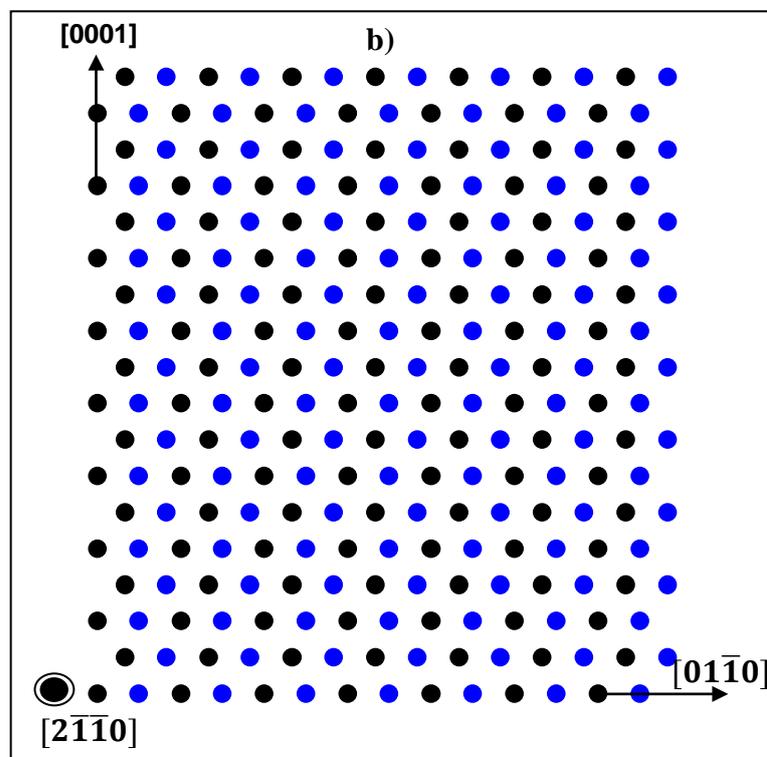
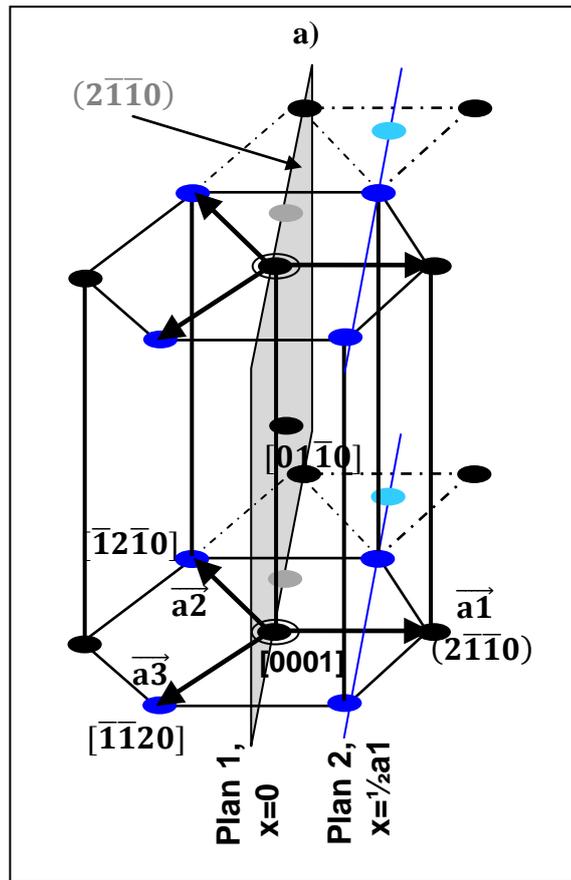


Figure IV.9 : Projection de deux plans (2 $\bar{1}\bar{1}0$) de la structure hexagonale.

Les atomes en noir correspondent à $x=0 \times a_1$ et les atomes en bleu correspondent à $x=0.5 \times a_1$.

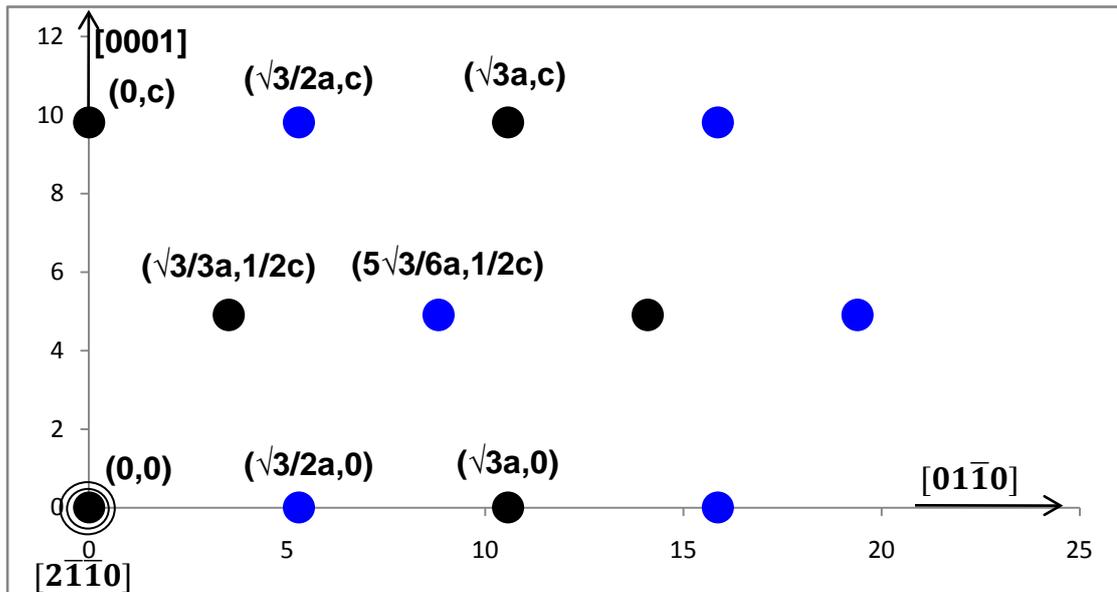


Figure IV.10 : Coordonnées des atomes du plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$ de la structure hexagonale. Les atomes en noir correspondent à $x=0 \times a_1$ et les atomes en bleu correspondent à $x=0.5 \times a_1$.

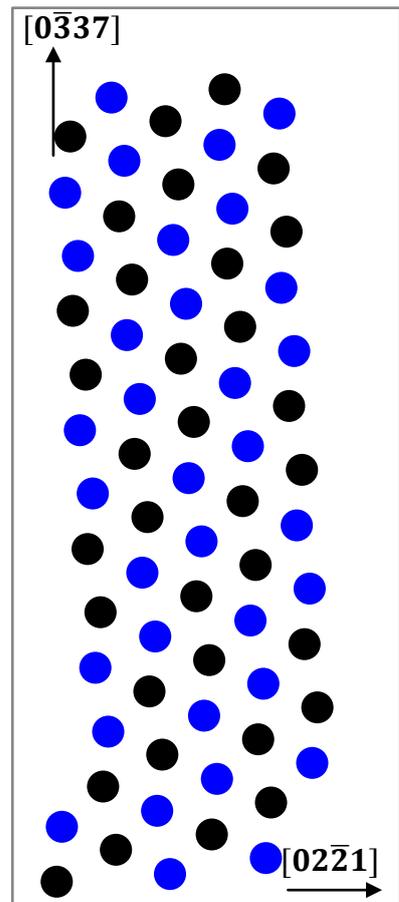


Figure IV.11 :Projection de la supercellule selon l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Elle contient deux plans atomiques successifs (34 atomes \times 2). Le plan présenté dans la figure est le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$.

L'extension de la supercellule dans la direction $[0\bar{3}37]$ perpendiculaire au plan du joint et dans la direction opposée est limitée à la distance entre un atome du plan et son image.

L'extension de la super cellule dans la direction $[02\bar{2}1]$ parallèle au plan du joint est fonction de la période de la structure du joint. On entend par structure celle obtenue à l'aide des unités structurales. Après la duplication de la supercellule selon la direction $[02\bar{2}1]$, les unités structurales sont formées. La figure (IV.12) montre la périodicité de ces unités structurales.

Dans la figure (IV.12), le plan du joint de grains est le plan (xz). Les conditions périodiques aux limites (periodic boundary conditions) sont adoptées dans les deux directions x et y [10], ce qui nous a permis de couper la supercellule selon la direction z.

Dans le cadre des travaux de Watanabe *et al.* sur le glissement des joint de grains [11], Ils ont cité le joint de grains de flexion de quasi-coïncidence (near-coïncidence boundary) $\Sigma 17$ ($\theta = 49.5^\circ$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ tilt). Dans notre cas, nous avons une coïncidence totale avec l'angle $\theta = 49.71^\circ$.

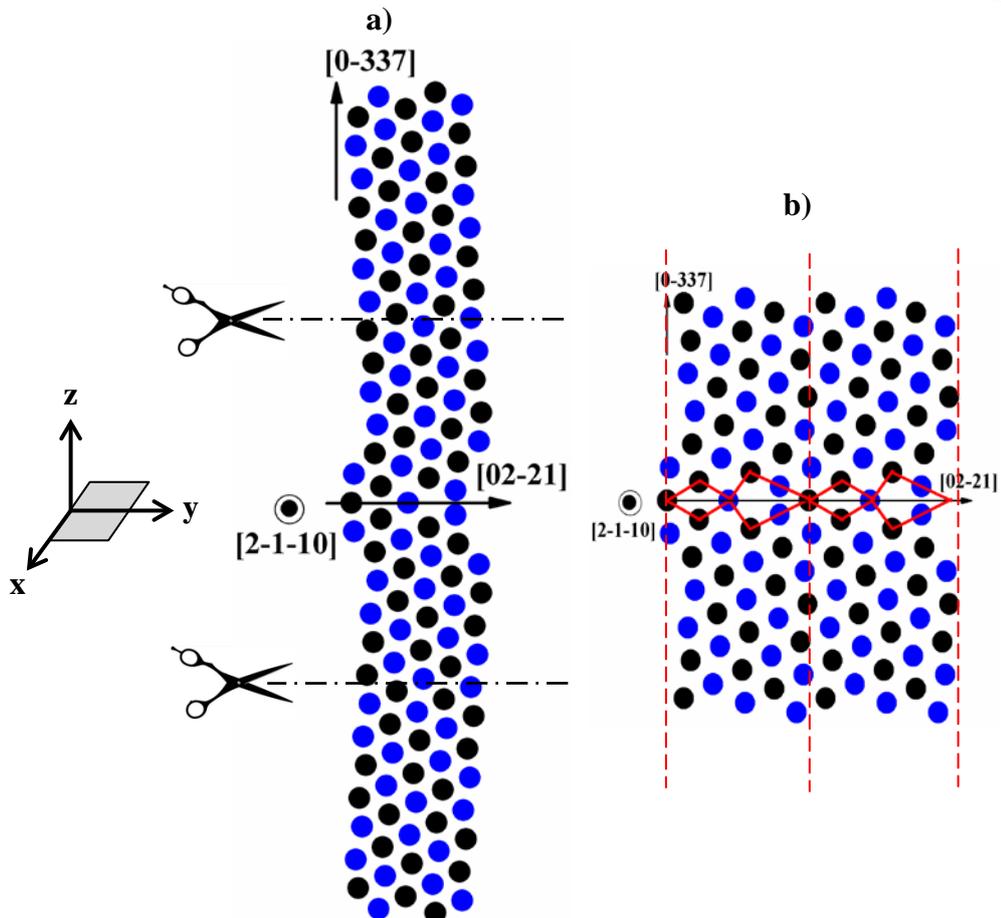


Figure IV.12 :Projection le long de l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$ de la supercellule contenant le joint de grains. (a) La supercellule contient deux plans atomiques successifs dans la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$, le plan présenté dans la figure est le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$, le plan du joint est $[0\bar{3}37]$ perpendiculaire au plan de la figure. (b) Le joint de grains est formé par des unités structurales répétées en rouge qui représentent des arrangements particuliers d'un nombre limité d'atomes.

IV.2.1 Réseau des sites de coïncidence CSL (Coincidence Site Lattice)

Pour confirmer la valeur de l'indice de coïncidence Σ , nous avons superposé deux plans $(2\bar{1}\bar{1}0)$ avant et après la rotation par l'angle $\theta=49.71^\circ$ selon l'axe de rotation $[2\bar{1}\bar{1}0]$, la figure (IV.13) présente une coïncidence totale des quatre points de la maille de coïncidence.

La plus petite maille de coïncidence contient 34 atomes.

Donc la maille de coïncidence contient 17 mailles élémentaires, parce que la maille élémentaire pour la structure hcp contient deux atomes. L'indice de coïncidence Σ est le rapport entre le volume de la maille de coïncidence et le volume de la maille élémentaire.

$$\Sigma = V_{SC}/V_{Zr} = (\text{Nombre des atomes de la maille de coïncidence}) / (\text{Nombre des atomes de la maille élémentaire hcp}) = [(34+34)/2]/2=17.$$

Où : nous avons (34) atomes dans le 1^{er} plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$; $x=0 \times a$, et (34) atomes dans le 2^{ème} plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$; $x=1/2 \times a$, (/2) : chaque atome contribue par le moitié dans la maille de coïncidence, (/2) : nous avons deux atomes par maille élémentaire hcp.

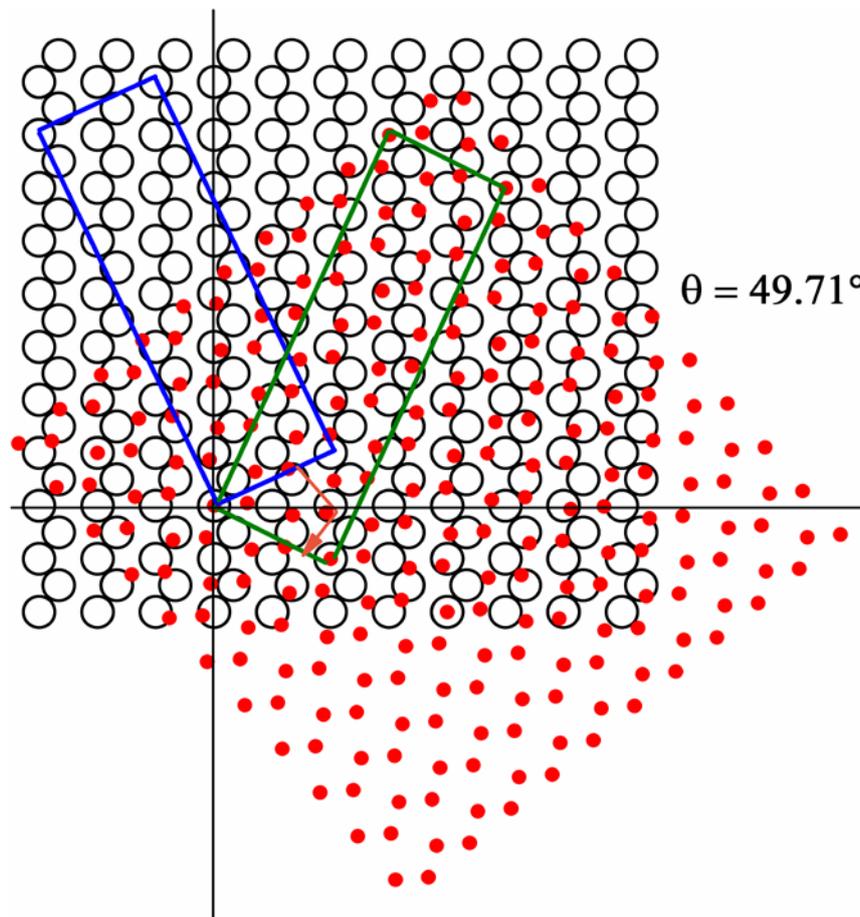


Figure IV.13 : Formation de la maille de coïncidence (CSL). Le plan présenté dans la figure est le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$, $x=0 \times a$.

IV.2.2 Energie interfaciale du joint de grains $\Sigma 17$

Pour minimiser le temps de calcul, nous avons remplacé la supercellule de 134 atomes par une autre de 60 atomes contient le plan du joint. Nous avons calculé l'énergie interfaciale pour cette supercellule. Cette énergie $\gamma_{(JG)}$ est définie comme la différence entre deux énergies divisée par la surface de la supercellule contient le joint de grains [12], équation (2) :

- Energie totale de la supercellule de N atomes contient le joint de grains (E_{JG})
- Energie totale des mailles élémentaires dont le nombre des atomes de ces mailles est égale à N atomes. La maille primitive pour la structure hcp est contient deux atomes($(N/2) \times E(Zr_{hcp})$).

$$E = \frac{E_{JG} (N \text{ atomes}) - (N/2) \times E(Zr_{hcp})}{2 \times a_{SC} \times b_{SC}} \quad (IV.2)$$

a_{SC} et b_{SC} : dimensions de la surface du joint de grains après la relaxation de la supercellule, (6.17 Bohr et 23.58 Bohr, respectivement). Nous avons deux surfaces qui sont du même type, ce qui est reflété par le nombre 2 dans le dénominateur de l'équation (IV.2).

Le calcul de l'énergie interfaciale pour cette supercellule nous a donné la valeur de 358.6 mJ/m², valeur proche aux valeurs de quelques métaux et alliages (Tableau 4).

Tableau IV.4 : Quelques valeurs typiques d'énergie d'interface pour les métaux et alliages (mJ/m²) [12, 13].

Métaux hcp	Joint de grains {10 $\bar{1}2$ } [12]	Métal ou alliage (cfc, bcc)	Surfaces libres (T=T _f) [13]	Joint de grains [13]
Y	364.8	Al	1080 (660 °C)	324 (450 °C)
Hf	449.1	Ag	1136 (961 °C)	375 (950 °C)
Zr	253.8	Au	1400 (1063 °C)	378 (1000 °C)
Tl	43.0	Cu	1710 (1083 °C)	615 (925 °C)
Ti	317.4	acier inox. (AISI 304)	2088 (1421 °C)	835
Mg	129.5	W	2634 (3410 °C)	1080 (2000 °C)

T_f : Temperature de fusion du matériau

IV.3. Ségrégation de l'étain au joint de grains $\Sigma 17$

Pour étudier la ségrégation des solutés (Sn, Cr, Fe et Ni) au joint de grains $\Sigma 17$ dans le zirconium, nous avons substitué un atome de Zr dans la supercellule par un soluté dans différents sites atomiques :

- c) Dans le plan de joint,
- d) Dans des sites près du joint,
- e) Dans des sites loin du joint.

Chaque fois on calcule l'énergie totale du système qui contient l'atome de soluté, et on fait la différence entre l'énergie totale de la supercellule où l'atome de soluté est situé dans un site (i) et l'énergie totale du même système avec l'atome de soluté situé dans la matrice (figure IV.14).

Avec la supposition d'une solution infiniment diluée, l'énergie de la ségrégation d'un atome de soluté situé au site i, ΔE_i^{seg} , est calculée par la formule suivante [14, 15] :

$$\Delta E_i^{seg} = E_i^{tot}(\text{soluté}) - E_M^{tot}(\text{soluté}) \quad (\text{IV.3})$$

où $E_i^{tot}(\text{soluté})$ [respectivement $E_M^{tot}(\text{soluté})$] est l'énergie totale du système relaxé avec un atome de soluté situé au site intergranulaire i [respectivement situé sur un site de la matrice].

Si l'énergie de ségrégation est négative, le site intergranulaire i est favorable à la ségrégation.

L'énergie totale a été calculée pour la supercellule qui contient le joint de grains formé par 59 atomes de Zr après la relaxation. Nous avons remplacé un atome de Zr situé dans un site i par un atome de Sn. Le calcul est répété pour des sites non équivalents dans ce système: site intergranulaire et sites dans les plans parallèles au plan du joint. Les sites et leur équivalence avec symétrique sont les suivants : GB et 30, 1 et 31, 2 et 32, 3 et 33, 4 et 34, 5 et 35, 10 et 40, et ainsi de suite (figure IV.15). Le site GB est un site dans le plan du joint, le site 1 est dans le premier plan parallèle au plan du joint et le site 2 est dans le second plan parallèle au plan du joint, les sites suivants sont des sites dans des plans atomiques plus éloignés. Le site 29 correspond à un site dans la matrice.

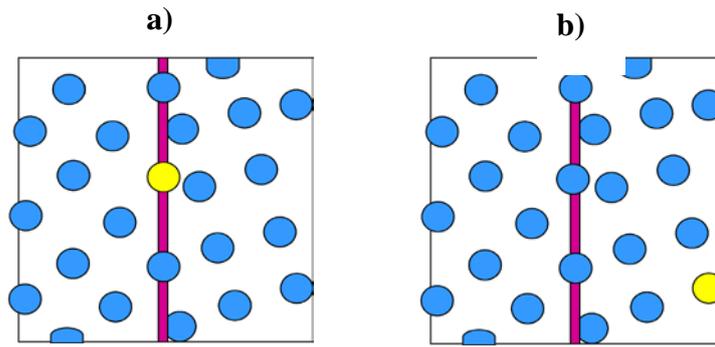


Figure IV.14 : Ségrégation intergranulaire d'un atome de soluté (en jaune). a) atome de soluté dans la matrice, b) atome de soluté dans le joint de grains.

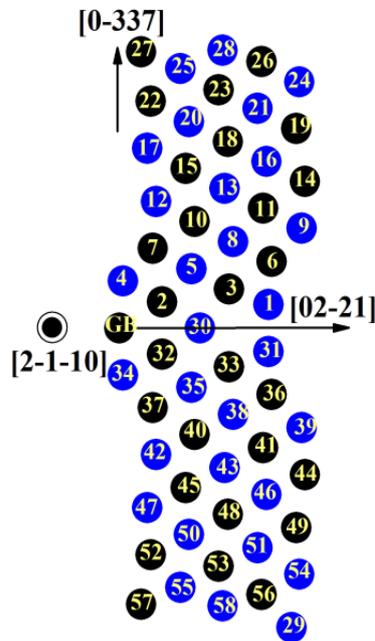


Figure IV.15 : Projection de la supercellule selon l'axe $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Les sites sélectionnés pour la ségrégation sont indiqués sur la figure.

IV.3.1 Energies de ségrégation de l'étain (Sn)

Pour calculer les énergies de ségrégation de Sn au joint de grains $\Sigma 17$ et aux différents sites atomiques de la supercellule, nous avons commencé par la supercellule relaxée comme configuration initiale des données d'entrée, et nous avons substitué un atome de Zr avec un atome de Sn dans différents sites atomiques: dans le joint de grains, dans des sites proches et loin du joint, et dans la matrice. Pour chaque calcul de l'énergie totale de la supercellule, nous avons relaxé la supercellule en présence de l'atome de Sn. L'équation (IV.3) est appliquée pour calculer les énergies de ségrégation pour chaque site.

Le tableau IV.5 montre des valeurs des énergies totales de la supercellule en Hartree pour les différents sites de l'atome d'étain.

Tableau IV.5 : Les énergies de ségrégation de Sn aux différents sites atomiques.

Sites du Sn	E_i^{Totale} (Hartree)
GB	-179.851570089
1	-179.86933760
2	-179.85644769
3	-179.85879647
4	-179.85839518
5	-179.85780030
6	-179.85979797
7	-179.85803327
8	-179.85531471
9	-179.85825945
10	-179.85746070
29 (Matrice)	-179.86529391

Le tableau 6 montre les énergies de ségrégation de Sn aux différents sites atomiques de la supercellule.

Tableau IV.6 : Les énergies de ségrégation de Sn aux différents sites atomiques.

Sites du Sn	ΔE_i^{seg} (meV)
GB	373.44
1	-110.03
2	240.72
3	176.80
4	187.72
5	203.91
6	149.55
7	197.57
8	271.55
9	191.42
10	213.15
29 (Matrice)	0

Les résultats des calculs des énergies de ségrégation de Sn aux différents sites atomiques du bicristal montrent que: pour le site du plan du joint de grain, l'énergie de ségrégation "Eseg"

est de 373.44 meV avec une valeur positive, donc la ségrégation est défavorable (figure IV.16).

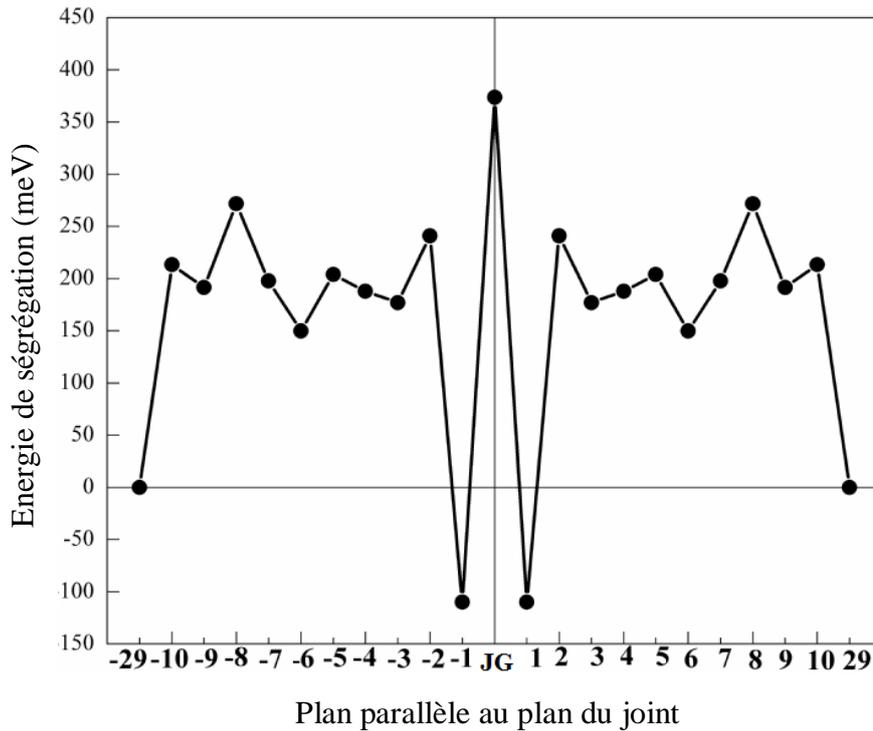


Figure IV.16 : Variation de l'énergie de ségrégation avec la distance au plan du joint de grain (03 $\bar{3}$ 7) pour l'alliage Zr (Sn). Le plan 0 est celui du joint de grains, les plans ± 1 , ± 2 ..., sont le premier, le deuxième..., plans parallèles au plan du joint de grain.

Pour le site (1) du premier plan parallèle au plan du joint, l'énergie de ségrégation est $E_{\text{seg}} = -110,03$ meV avec une valeur négative, donc la ségrégation est favorable. Pour les autres sites, les énergies de ségrégation sont positives, comme indiqué dans le tableau IV.5. Ceci implique énergiquement qu'il est assez difficile pour Sn de remplacer un atome de Zr dans ces sites, c'est-à-dire, la ségrégation est défavorable. Par conséquent, le site (1) du premier plan parallèle au plan du joint pour un atome de Sn est plus stable que d'autres sites de la supercellule de Zr.

IV.3.2 Cartes de densité de charge

La relation entre la ségrégation et la structure électronique reste relativement qualitative et moins étudiée. Dans les systèmes métalliques, la présence d'un soluté au joint de grains induit des changements dans les liaisons chimiques, en termes d'occupation des états de liaison ou des états de non-contraint, de type covalent ou ionique, ce qui conduit à un effet de consolidation ou de fragilisation intergranulaire.

En utilisant l'utilitaire cut3d d'ABINIT, nous avons extrait et tracé les données des cartes de densité de charge planaire pour la supercellule qui contient le joint de grains pour les configurations suivantes:

- 1- La supercellule relaxée ne contenant que des atomes de Zr et le joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ$]/ $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $(0\bar{3}37)$,
- 2- atome de Sn situé dans le plan du joint de grain (site GB),
- 3- atome Sn situé dans le premier plan parallèle au plan du joint (site 1),
- 4- atome de Sn situé dans le site 10,
- 5- atome de Sn situé dans la matrice loin du joint de grains (site 29).

La figure (IV.17) montre des sections des cartes de densité de charge électronique pour chaque configuration atomique de la supercellule contenant le joint de grains pour deux plans parallèles ($x = 0$ et $x = \frac{1}{2} a$).

Lorsque l'atome Sn est situé au joint de grains (figure IV.17 (b)) et dans la matrice (figure IV.17 (e)), la densité de charge montre qu'il existe une faible interaction entre l'atome Sn et les atomes Zr les plus proches voisins.

Si l'atome Sn est dans le premier plan parallèle au plan du joint (figure IV.17 (c)), la densité de charge est modifiée par rapport à la configuration électronique de la supercellule sans Sn (figure IV.17 (a)).

Lorsque l'atome de Sn est dans le site 10, la figure IV.17 (d) montre une petite perturbation de la densité de charge autour de l'atome de Sn.

Les distances entre l'atome Sn dans différents sites et son premier plus proche voisin (1NN) ont été calculées. On trouve que les valeurs des distances Sn-Zr (1NN) pour les différents sites sont comprises entre 5,46 et 6,07 Bohr.

L'analyse de la distribution de densité de charge électronique montre qu'il existe une forte interaction entre l'atome Sn dans le site 1 et son premier atome Zr le plus proche dans le site 31, cette interaction est décrite par le chevauchement entre les densités de charges électroniques de ces atomes et par la distance atomique: 5,46 Bohr, qui représentent la valeur minimale de 1NN. Ceci implique qu'il est tout à fait possible que Sn remplace un atome de Zr dans ce site, contrairement à d'autres sites qui sont assez difficiles à remplacer par un atome de Zr, en particulier le site du joint de grain.

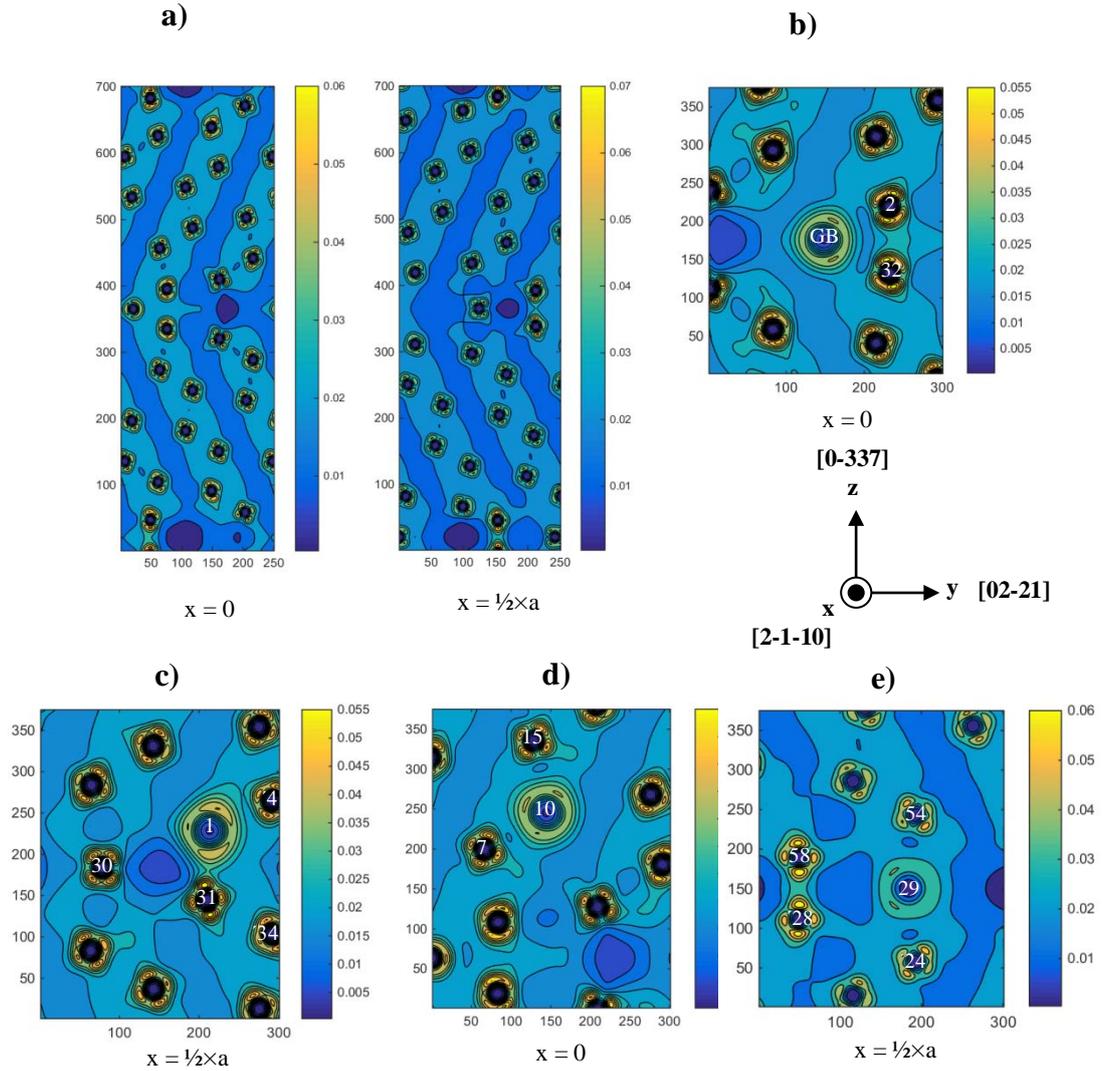


Figure IV.17 : Cartes de densité de charge planaire pour différentes configurations de la supercellule relaxée contenant le joint de grains de flexion symétrique $[\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)]$. (a) sans Sn, (b) atome de Sn situé dans le plan du joint, (c) atome de Sn situé dans le premier plan parallèle au plan du joint, (d) atome de Sn situé dans le site 10 et (e) atome de Sn situé dans la matrice loin du plan du joint (site 29). Les numéros des sites indiqués sur la figure sont les mêmes que sur la figure IV.15. $x = 0$ ($x = \frac{1}{2} \times a$): plan, dont les coordonnées x pour les atomes sont égales à 0 ($\frac{1}{2} \times a$ respectivement). La couleur jaune indique une augmentation de la densité électronique, la couleur bleue une diminution de la densité électronique.

IV.3.3 Ségrégation de Fe Cr et Ni

Après construction et la relaxation de la supercellule qui contient le joint de grains $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0]$, $(0\bar{3}37)$], et la définition des positions atomiques d'équilibre et les nouvelles dimensions de la supercellule, nous avons substitué l'atome de Zr par un atome de soluté parmi les éléments suivants : Fe, Cr et Ni dans deux sites atomiques : dans le plan du joint et dans la matrice (le site le plus loin du joint). Chaque fois, on calcule l'énergie totale du système qui contient l'atome de soluté, et on fait la différence entre l'énergie totale de la supercellule où l'atome de soluté est situé dans le site du joint de grains et l'énergie totale du même système avec l'atome de soluté situé dans la matrice selon l'équation (IV.3).

Le tableau IV.7 donne des valeurs des énergies totales de la supercellule pour différents cas de l'atome de soluté; situé soit dans le plan du joint $\Sigma 17$, soit dans la matrice, et les valeurs des énergies de ségrégation du soluté au joint de grains.

Tableau IV.7 : Energies totales et énergies de ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$ pour Fe et Cr.

Atome de soluté	Sites	E_i^{Totale} (Hartree)	$\Delta E_{\text{JG}}^{\text{seg}}$ (meV)
Fe	Joint de grains	-195.712366	765.97
	Matrice	-195.740515	
Cr	Joint de grains	-185.753369	-145.53
	Matrice	-185.748021	
Ni	Joint de grains	-210.054154	273.77
	Matrice	-210.064215	

Les résultats des calculs des énergies de ségrégation ont montré que la valeur de l'énergie de ségrégation de Fe au joint de grains $\Sigma 17$ est de 765.97 meV avec une valeur positive, ce qui montre que la ségrégation est défavorable, alors que pour le cas de l'atome Cr, l'énergie de ségrégation est de -145.53 meV, valeur négative montre que la ségrégation est favorable pour les sites du joint de grains. Pour l'atome Ni, la ségrégation est défavorable avec une valeur positive de 273.77 meV.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par le premier principe ab initio la ségrégation des éléments d'addition du zircaloy-4 Sn, Fe, Cr et Ni dans le joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ$ / $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $(0\bar{3}37)$]. En utilisant le code de calcul ABINIT, nous avons commencé par les calculs d'optimisation et de convergence sur Zr avec la structure cristalline hcp. Nous avons choisi les pseudopotentiels à conservation de norme (Norme-ConservingPseudopotentials) avec cinq approximations ; deux approximations du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :GGA-PBE-HGH, GGA-PBE-Trouiller-Martins ;et trois approximations de la densité locale LDA (Local Density Approximation) : LDA-HGH-40zr.4.hgh, LDA-HGH-40zr.12.hgh etLDA-Trouiller-Martins. Les résultats ont montré que les pseudopotentiels GGA-PBE-HGH et GGA-PBE-Trouiller-Martins sont les pseudopotentiels optimaux et permettent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

Ensuite, nous avons décrit les étapes de construction de la supercellule qui contient le joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$. Après la relaxation de cette supercellule et l'obtention des positions atomiques d'équilibre et des nouvelles dimensions de la supercellule, nous avons substitué l'atome de Zr par l'atome Sn,Fe, Cr et Ni dans le joint de grains, et pour le Sn dans les différents sites atomiques de la supercellule et fait la relaxation à nouveau pour différents cas de substitution.Nous avons calculé les énergies totales afin de calculer les énergies de ségrégation de ces éléments.

Les énergies de ségrégation ont montré que la ségrégation de Sn aux sites du joint de grains est défavorable, mais elle est favorable pour les sites du premier plan parallèle au plan du joint. Pour les sites des autres plans parallèles au plan du joint, la ségrégation est défavorable. Le calcul des énergies de ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$ pour Fe, Cr et Ni montre que la ségrégation est défavorable pour Fe et Ni, mais elle est favorable pour Cr, ce qui conduit à l'enrichissement du joint en chrome et l'appauvrissement de la matrice par cet élément et par conséquent à la dégradation des propriétés de résistance à la corrosion.

Nous allons relier cette partie de l'étude de ségrégation de Sn, Fe, Cr et Ni au joint de grains $\Sigma 17$ dans le zirconium par la partie de l'étude de la cinétique d'oxydation du zircaloy 4, matériau de gainage des crayons de combustible des réacteurs nucléaires.

Références du chapitre IV

- [1] www.abinit.org
- [2] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, *Comput. Mat. Sci.* 25 ,2002, 478.
- [3] Eberhard Engel · Reiner M. Dreizler, *Theoretical and Mathematical Physics.Density Functional Theory.An Advanced Course*, Springer, 2011.
- [4] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev.*, B, 41,1990, 7892–7895.
- [5] P. Blochl, *Phys. Rev.*, B50, 1994, 17953.
- [6] H. J. Monkhorst et J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13, 1976, 5188.
- [7] M. Verstraete and X. Gonze, *Phys. Rev. B*, 2002.
- [8] F. Birch, “Finite elastic strain of cubic crystals,” *Physical Review*, vol. 71, Issue 11, 1947, 809-824.
- [9] Fisher ES, Renken CJ. *Phys Rev*, 1964;135:A482.
- [10] J. Wang and I. J. Beyerlein. Atomic Structures of [0-110] Symmetric Tilt Grain Boundaries in Hexagonal Close-Packed (hcp) Crystals, *ModellingSimul. Mater.Sci. Eng.* 20, 024002,2012,22pp.
- [11]G. Palumbo and K. T. Aust. in "Materials Interfaces.Atomic-level structure and properties", Dieter Wolf and Sidney Yip, Chapman & Hall, London, 1992, pp 190-211.
- [12] Z. Pei, X. Zhang, T. Hickel, M. Friák, S. Sandlöbes, B. Dutta, J. Neugebauer, *npj Computational Materials*. 3(6), 2017,1.
- [13] J. Besson, N. Billon, S. Cantournet, Y. Chastel, A.F Gourgues-Lorenzon, J.M. Haudin, B. Monasse, L. Nazé, *Matériaux pour l’ingénieur*, ISBN: 978-2-911762-68-1. École des mines de Paris., Paris 2006, p 16.
- [14] A.C.P. Jain, D.R. Trinkle, *Acta Mater.* 122, 359, 2017.
- [15] B. Lezzar, O. Khalfallah, A. Larere, V. Paidar, O. Hardouin Duparc, *Acta Mater.* 52, 2004, 2809.

CHAPITRE V
ETUDE DE LA CINETIQUE
D'OXYDATION DU ZIRCALOY-4

V.1 Introduction

Toute installation est constituée de matériaux variés, qu'ils soient fonctionnels ou structurels. Dans les installations nucléaires, certains matériaux sont soumis à des contraintes et sollicitations très spécifiques: température et pression élevées combinées aux transmutations ou déplacements atomiques induits par les rayonnements aux effets variés: corrosion, fluage, gonflement, fragilisation, déformation sous irradiation... Statiquement, la plupart des défaillances des systèmes nucléaires est liée à des problèmes de matériaux.

Les alliages de zirconium sont essentiellement utilisés dans les réacteurs nucléaires modérés et refroidis à l'eau. Absorbant peu les neutrons thermiques, ils sont choisis pour réaliser divers éléments de structure et les tubes de gainage. Formant la première barrière, leur intégrité doit donc être garantie parfaitement. Diverses sollicitations liées à l'irradiation et à la corrosion peuvent cependant conduire à développer une fissuration dans ces composants critiques [1].

Dans ce chapitre nous consacrons une partie à l'étude bibliographique sur le zircaloy : principales classes d'alliages de zirconium, effet des éléments d'addition, diagrammes de phases principaux, et propriétés chimiques-tenue à la corrosion.

Dans la deuxième partie, nous étudions la cinétique d'oxydation sous air du zircaloy 4 par la diffraction des rayons X in situ et nous simulons expérimentalement l'accident de perte de réfrigérant primaire (LOCA).

Avant d'entamer l'étude des alliages de zirconium, nous commençons d'abord par un bref aperçu sur les réacteurs nucléaires, leurs composants et leurs applications principales.

V.2 Réacteur nucléaire

Un réacteur nucléaire est un ensemble de dispositifs comprenant une enceinte enfermant un « cœur » dans lequel une réaction en chaîne peut être initiée, modérée et contrôlée par des agents humains via des protocoles et des dispositifs de modération de la fission nucléaire et d'évacuation de la chaleur.

Dans le cœur, sous l'effet d'une collision avec un neutron, le noyau atomique de certains gros atomes, dits fissiles, peut se casser en deux (se fissionner), en libérant une grande quantité de chaleur et en produisant 2 ou 3 neutrons chacun étant capables de produire une nouvelle fission (créant ainsi la réaction en chaîne). La matière fissile qui constitue le cœur des réacteurs est en général de l'uranium enrichi ou du plutonium, encapsulé dans des crayons regroupés en assemblages de combustible nucléaire (figure V.1)[2].

Ces réacteurs sont industriels, civils ou militaires, ou encore dédiés à la recherche.

V.2.1 Applications

Les applications des réacteurs nucléaires comprennent essentiellement :

- la production de chaleur, qui elle-même alimentera un autre usage, tel qu'une production de vapeur pour obtenir un travail mécanique, une production d'électricité, une production d'eau douce par dessalement, etc. ;
- la production de plutonium à usage militaire ou à usage civil ;
- la production de neutrons libres ou d'isotopes radioactifs, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire (réacteurs de recherche).

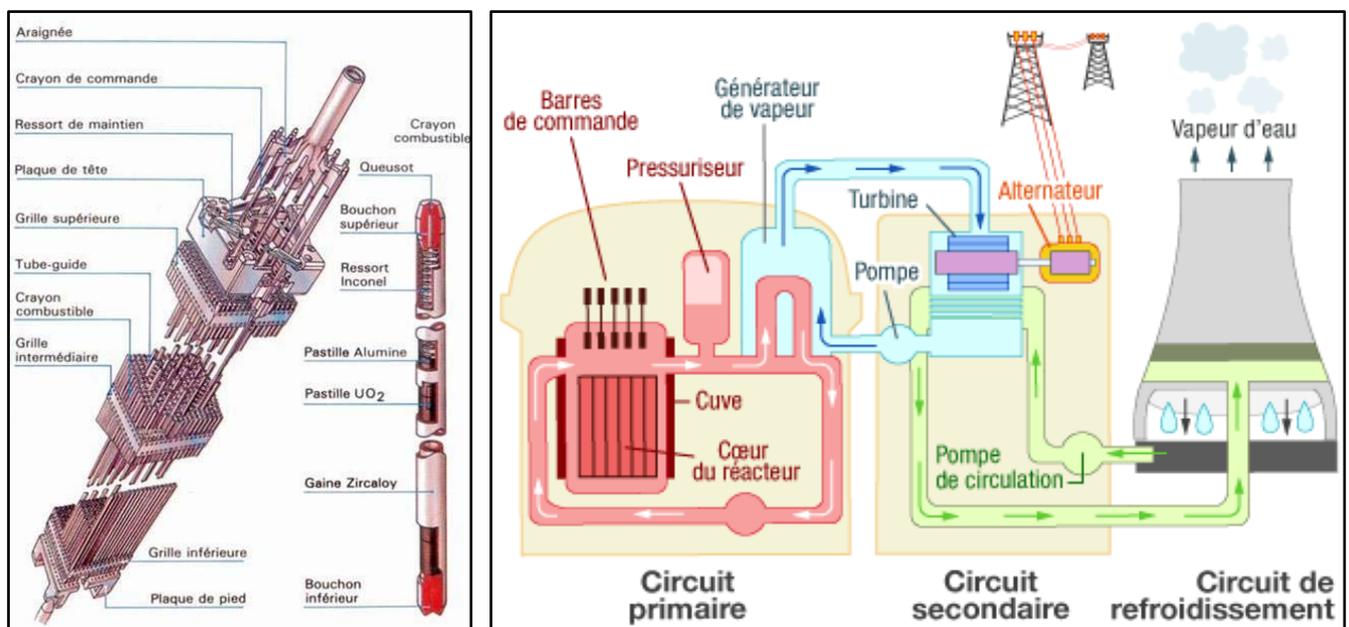


Figure V.1 :Schématisation d'un réacteur nucléaire (droite), et des assemblages des crayons combustibles(gauche).

V.2.2 Fonctionnement des REPs

Le cœur du réacteur est la source d'énergie. Comparable au foyer d'une chaudière, il produit de la chaleur. Il est composé d'éléments de combustibles contenant de l'uranium enrichi à 3,5 % ou du MOX (8,5 % de plutonium et 91,5 % d'uranium appauvri). Ces éléments sont entourés d'une gaine métallique en « zircaloy », première barrière de protection destinée à piéger les produits radioactifs qui se forment.

Le cœur est contenu dans une cuve métallique étanche, revêtue intérieurement d'acier inoxydable. Il comporte des dispositifs de pilotage, et notamment des barres de contrôle en

cadmium, ainsi que des dispositifs de sécurité. Cette enceinte constitue une seconde barrière de protection.

De l'eau à haute pression circule à l'intérieur de la cuve entre les éléments de combustible. Elle prélève la chaleur produite dans les éléments de combustible et joue également le rôle de modérateur. La pression de cette eau primaire atteint 155 atmosphères pour les réacteurs à eau pressurisée (REP).

À la sortie de la cuve, la température de l'eau primaire est d'environ 300° C. Cette eau passe ensuite dans un échangeur de chaleur, où elle se refroidit en vaporisant l'eau d'un circuit secondaire. Dans le générateur de vapeur, l'eau secondaire baigne les tubes où circule l'eau primaire avant qu'elle ne retourne dans la cuve du réacteur. À la sortie du générateur, la pression de la vapeur secondaire est de 70 atmosphères (pour les REPs).

Le circuit secondaire est également un circuit fermé. La vapeur produite est envoyée dans une turbine. La turbine entraîne un alternateur qui lui est couplé. L'alternateur produit le courant électrique qui sera envoyé sur le réseau national à haute tension. La vapeur secondaire est condensée à la sortie de la turbine, avant d'être recyclée dans les générateurs de vapeur.

Le cœur du réacteur, le circuit primaire et les générateurs de vapeur sont contenus dans un bâtiment étanche constitué d'une simple ou double enveloppe en béton. Ce bâtiment mesure environ 50 m de diamètre et 60 m de hauteur. Il est mis en dépression pour empêcher les fuites vers l'extérieur. Cette enceinte apporte une troisième barrière de protection.

V.3Gaine de crayon combustible

V.3.1 Exigences à satisfaire pour la gaine

La gaine est soumise à la pression du réfrigérant, compensée en partie par une contre pression interne d'hélium, ce qui entraîne plusieurs exigences [3] :

- Propriétés mécanique adaptées aux conditions de fonctionnement imposées (Ex : résistance à la pression interne des gaz de fission se dégageant hors du combustible).
- Compatibilité chimique satisfaisante avec le caloporteur qui transporte la chaleur hors du cœur du réacteur (H₂O).
- Compatibilité avec le combustible.
- Faible capture des neutrons. Cette propriété est impérative si l'on veut utiliser un combustible à l'uranium naturel (HWR) et elle conditionne l'enrichissement du combustible dans le cas des autres réacteurs à neutrons thermiques.

- Résistance suffisante aux effets de l'irradiation (fragilisation, gonflement...), surtout si le flux de neutrons rapides est important.

- Gaine ayant une résistance mécanique suffisante : état métallurgique du zircaloy, géométrie régulière (épaisseur, ovalisation),

La réaction chimique de la gaine avec l'eau doit être aussi limitée que possible dans son ampleur et dans ses conséquences :

- Matériau ayant une bonne résistance à la corrosion,

- Texture de gaine amenant une orientation tangentielle des hydrures (une orientation radiale pouvant provoquer une fissuration).

V.3.2 Principales classes d'alliages de zirconium

V.3.2.1 Généralités

A l'inverse des métaux classiques, pour lesquels il est relativement facile de dégager les grandes lignes de formulation d'alliages et leurs applications spécifiques industrielles, le zirconium offre à ce point de vue une image encore très incomplète et confuse. Cette situation résulte d'un ensemble de causes [4]:

- Le zirconium est un métal très « jeune ». Malgré l'énorme quantité de travail de recherches qu'il a suscité, seules des tendances se sont dégagées jusqu'ici : la plupart des études systématiques sur les alliages sont postérieures à 1948.

- Le zirconium est un élément de transition, sa nature complique par elle-même la question des alliages qu'il peut former. Les facteurs suivants : les dimensions de l'atome et de l'ion Zr, sa valence, suivant la température, la forme des zones de Brillouin, ces facteurs interviennent pour définir la compatibilité avec les divers autres métaux.

- La pureté du métal a une grande importance : suivant qu'on emploie comme base la qualité éponge ou crystal bar, suivant les contaminations éventuelles pendant la fusion, les caractères et propriétés de l'alliage étudié peuvent être profondément modifiés. Ceci a surtout été vrai aux débuts de la vie industrielle et scientifique du zirconium, mais tend à disparaître depuis que l'influence des causes de contaminations a été étudiée et que ces dernières ont été réduites par une technologie plus rigoureuse.

- Certaines techniques de transformation, comme la fonderie de pièces, ne se sont pas encore dégagées de difficultés considérables et de contamination massive (carbone par le graphite). Il en résulte qu'il est difficile de dire actuellement quels sont les alliages de zirconium « pour fonderie », et même d'étudier les formules les plus souhaitables et leurs propriétés réelles.

La plupart des alliages qui seront évoqués seront donc des formules de corroyage, c'est-à-dire utilisables sous forme de demi-produits forgés, extrudés, étirés ou laminés.

Ainsi qu'il est apparu dans l'exposé des propriétés physiques, mécaniques et chimiques du zirconium pur, un certain nombre d'impuretés et d'additions ont une action spécifique qu'il convient de souligner, car elles interviennent dans toute la métallurgie du métal et de ses alliages.

- l'hydrogène, au-delà de 1015 ppm, entraîne une fragilité (résilience avec concentration de contraintes) qui est très dangereuse. Un traitement de trempe (après chauffage au-dessus de 325 °C) peut annihiler la fragilité, mais celle-ci reparaît par revenu et précipitation de l'hydrure.

- L'oxygène augmente la dureté et la résistance mécanique mais sans profit pour le fluage (dès 400 °C). Il est admis jusqu'à 0,05-0,10 %.

- L'azote, comme l'oxygène, augmente la dureté et la résistance mécanique (dès 260 °C le gain se réduit) mais il a des inconvénients graves : il réduit la résistance au choc (surtout avec la présence des fissures) et de plus la résistance à l'eau à température élevée.

Il est admis jusqu'à 40 ppm ; mais l'addition de Sn + Fe combat efficacement les effets néfastes de l'azote.

- Le carbone change peu les propriétés mécaniques, mais abaisse fortement la résistance à l'eau et à la vapeur à température élevée, à l'attaque par les acides, ainsi que la résistance aux gaz à température élevée (oxygène, azote air, SO₂, CO et CO₂, hydrocarbures, etc...).

- L'étain combat les effets néfastes de l'azote, surtout en présence de Fe, et mieux de Fe + Ni + Cr en petites quantités.

V.3.2.2 Alliages Zircaloy

Se sont essentiellement les alliages Zr-Sn avec additions conjointes de Fe, Ni et Cr. Une influence favorable de l'étain avec Fe + Ni + Cr, surtout sur les propriétés mécaniques (à la température ordinaire et à chaud) ainsi que sur la résistance à la corrosion (à l'eau à température élevée), même en présence d'azote. Plusieurs grades sont fabriqués :

Zircaloy 1 : 2,5 % Sn ;

Zircaloy 2 : 1,5 % Sn et 0,05% Ni;

Zircaloy 3 : 0,25 % Sn ;

Zircaloy 4 : 1,5 % Sn.

V.3.2.3 Composition chimique du Zircaloy2 et 4

Le matériau de gainage des réacteurs le plus utilisé est le zircaloy (Zy), dans lesquels la présence d'étain et d'oxygène améliore la résistance mécanique tandis que la résistance à la corrosion aqueuse est améliorée par des ajouts de fer, chrome et nickel, ce dernier favorisant cependant l'absorption d'hydrogène (Tableau 1).

Tableau V.1 : Composition chimique des zircaloy 2 et 4 selon la spécification de l'ASTM B 350.90 [5].

Alliages	Composition (% massique)					
	Etain	Fer	Chrome	Nickel	Oxygène	Azote
Zircaloy 2	1,20-1,70	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	0,08-0,15	< 0,008
Zircaloy 4	1,20-1,70	0,18-0,24	0,07-0,13	< 0,007	0,08-0,15	< 0,008

- **Zircaloy 4** : Sa composition est voisine de celle du zircaloy 2, mais ne comporte pas d'addition de nickel, Cet élément, en effet, favorise l'absorption de l'hydrogène produit par l'attaque à chaud :
 - soit dans l'eau
 - soit plus encore dans les fluides organiques de refroidissement (du type Terphényl à 450-500 °C).

On sait que l'absorption d'hydrogène entraîne la fragilité, qui s'étend par diffusion à toute la section. La suppression du nickel, dans la formule du zircaloy 4, évite ce défaut dont les risques de gravité croissent avec les durées de service.

V.4 Effet des éléments d'addition

V.4.1. Eléments d'addition

Les besoins en propriétés mécaniques et résistance à la corrosion ont permis de sélectionner plusieurs éléments d'addition majeurs :

- **Effets de l'élément O**

La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase α du zirconium est d'environ 30%at quelle que soit la température. Le domaine de solubilité de l'oxygène en phase α s'étend à haute température jusqu'à la fusion. Cet atome est en solution solide d'insertion sur les sites octaédriques et stabilise la phase α (800 à 1500 ppm).

Enfin, notons que l'oxygène conduit à un effet durcissant en solution solide dans les alliages base Zr, à 20°C. Il est de ce fait ajouté volontairement aux alliages industriels, en proportion contrôlée, pour les renforcer [6].

● **Effets de l'élément Sn**

L'étain se caractérise par une grande facilité de mise en solution dans le zirconium en phases α et β respectivement : environ 3 at% à 800°C, et 8 at % à 980 °C. Au delà de cette limite, l'étain est mobilisé dans une phase intermétallique Zr_4Sn . Cette phase est très rarement rencontrée pour les teneurs habituelles des alliages industriels ($\theta \rightarrow 1.5\%$ en masse). L'étain est donc en solution solide de substitution dans les alliages industriels.

Notons que l'étain a un effet de durcissement en solution, à froid et à chaud, et permet ainsi une amélioration des caractéristiques de fluage thermique [6].

L'étain a été principalement ajouté pour améliorer la résistance à la corrosion. On sait maintenant qu'il contribue à contrebalancer les effets délétères de l'azote vis-à-vis de la corrosion. L'étain augmente la vitesse d'attaque et la précocité du break-away pour l'alliage binaire. Mais en présence de fer l'attaque est ralentie et l'étain par ailleurs combat l'effet de l'azote, du carbone et de l'aluminium : il faut au moins 850 ppm de Fe pour Sn = 2.5 % et l'azote peut être admis alors jusqu'à 700 ppm. Le nickel et le chrome ont le même effet que le fer.

● **Effets des éléments Fe, Cr, Ni**

Faibles teneurs de fer, chrome et nickel ont été ajoutés pour améliorer les propriétés de corrosion. Ainsi, partant du Zircaloy-1 qui contenait comme seule addition 1.7 % d'étain, on développa le Zircaloy-2 avec un ajout de Fe, Cr et Ni, bientôt suivi par le zircaloy-4 dans lequel le nickel a été éliminé pour réduire la prise d'hydrogène lors de l'oxydation.

● **Effets de l'élément Nb**

Le niobium est l'élément principal de la deuxième grande classe d'alliages industriels. Soluble à toute concentration en phase β .

La figure (V.2) regroupe les coefficients de diffusion des éléments en solution dans le zirconium.

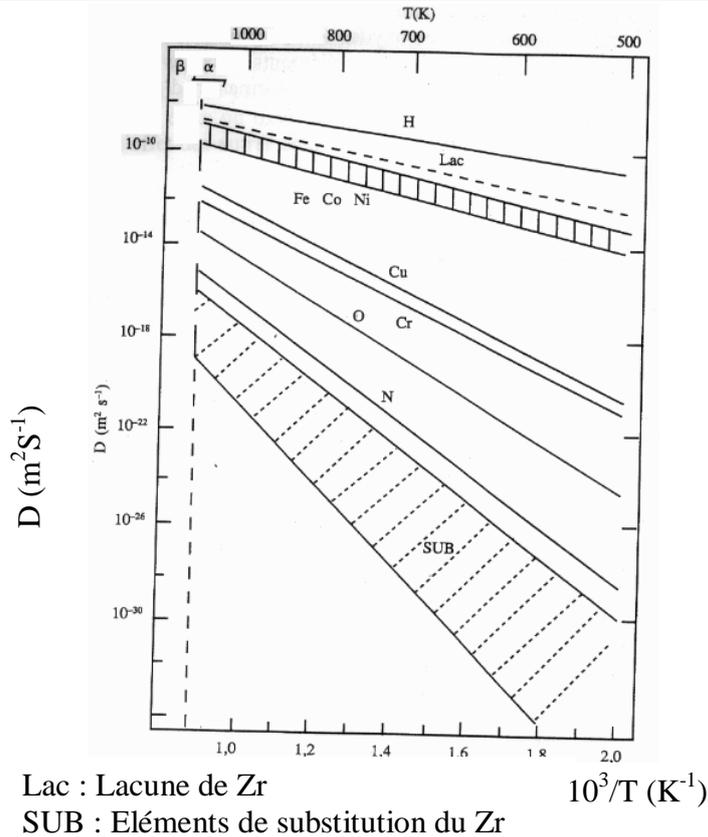


Figure V.2 : Coefficients de diffusion des éléments principaux pour le Zr.

V.4.2. Diagrammes de phases principaux

Le diagramme Zr-O est présenté dans la figure (V.3). La présence d'oxygène en solution augmente la température de transition α - β [7]. Le domaine de solubilité de l'oxygène en phase α s'étend à haute température jusqu'à la fusion.

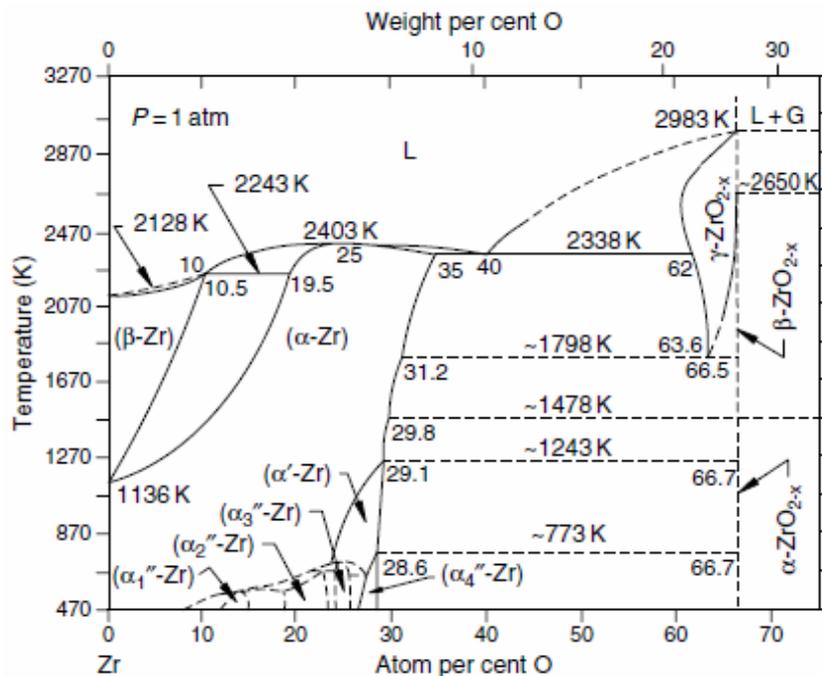


Figure V.3 : Diagramme d'équilibre Zr-O. Les températures sont données en Kelvin (K) [8].

L'existence d'oxydes intermédiaires est très peu probable. Lorsqu'ils sont détectés par rayon X, ceux-ci peuvent être interprétés comme des solutions solides Zr(O) ordonnées. La forte affinité de l'oxygène pour le zirconium est à souligner. La réaction d'oxydation est très énergétique ($Zr + O_2 \Rightarrow ZrO_2$, $\Delta G = 1030 \text{ kJ. mole}^{-1}$), plaçant l'équilibre métal-oxyde dans la partie inférieure de diagramme d'énergie libre de formation des oxydes (Hellingham). On pourra aussi noter que le zirconium est un des rares éléments capables de réduire l' UO_2 à haute température, rendant possible la formation d'uranium liquide en cas de situation accidentelle.

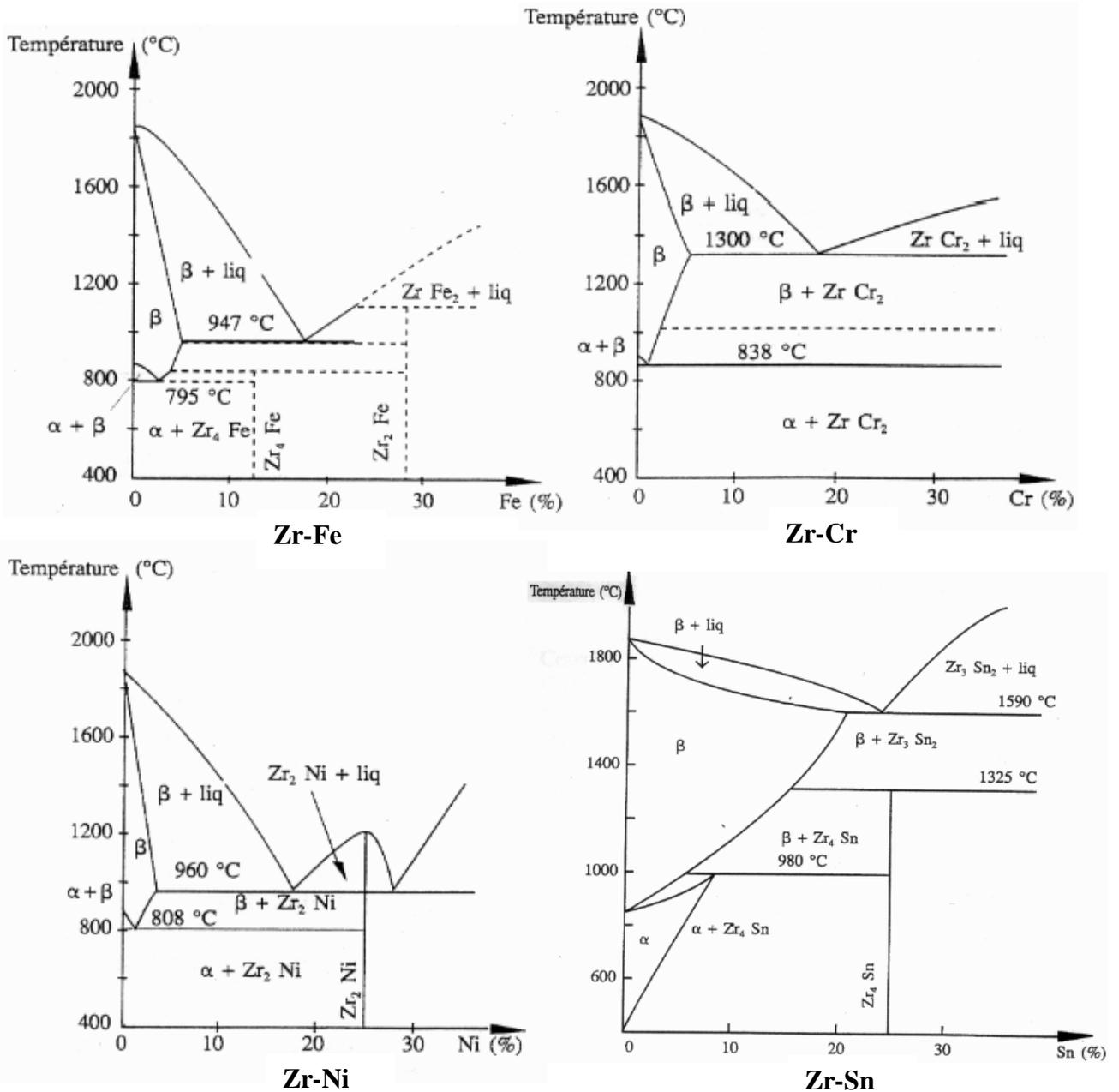


Figure V.4: Diagramme d'équilibre Zr-métaux de transition (Fe, Cr, Ni et Sn).

Les diagrammes Zr-Fe, Zr-Cr et Zr-Ni, sont d'allures semblables (figure V.4). Ces éléments de transition ont une solubilité très limitée dans le zirconium (de l'ordre de 150 ppm total à la température ambiante) et précipitent sous forme de secondes phases dont les structures sont dérivées des composés $ZrCr_2$ et Zr_2Ni : les $Zr(Cr, Fe)_2$ sont normalement hexagonaux à basse température et cubiques à face centrée à haute température. Cependant, les deux structures sont généralement trouvées indifféremment, parfois adjacentes. Les précipités $Zr_2(Ni, Fe)$, assez rares dans le Zircaloy-4, l'influence des teneurs en éléments d'alliage sur les températures de transformation a été déterminée de façon précise. Pour les compositions correspondant à la moyenne des teneurs de spécification, la température de début de transformation α - β se situe à 805 °C, la dissolution des précipités est terminée à 845°C et seule la phase β reste présente au-dessus de 997 °C. Une augmentation de teneur en étain ou oxygène élève ces températures de transformation, mais l'effet des autres éléments d'addition (Fe, Cr, Ni) reste faible.

Le diagramme Zr-Sn montre la facilité de mise en solution de l'étain dans le zirconium. La phase de précipitation à l'équilibre (Zr_4Sn) n'a été que très rarement observée, généralement à la suite d'une trempe depuis le domaine β . Dans les conditions habituelles d'utilisation, l'étain est toujours en solution solide de substitution.

V.4.3 Propriétés chimiques-tenue à la corrosion

Seules seront étudiées les propriétés chimiques intéressantes soit le métallurgiste, soit les usages nucléaires connus. On verra en particulier l'action des atmosphères gazeuses : oxygène, air, vapeur d'eau, qui ont une incidence évidente sur la technologie et les emplois du métal et de ses alliages [4].

V.4.3.1 Action des métalloïdes de la 2^{ème} famille-Oxygène

La réaction avec le zirconium est rapide, même pour des températures relativement basses ; jusqu'à 200 °C environ, le film d'oxyde formé empêche la progression de l'oxydation. A température plus élevée (vers 500 °C), l'oxyde diffuse dans le métal et l'oxydation peut reprendre : l'autoprotection cesse donc. L'oxyde ne peut pas être réduit par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone.

V.4.3.2 Action de l'air

Le chauffage dans l'air a une importance évidente pour la technologie de transformation des métaux. Par chauffage au-dessus de 500-550 °C, on voit apparaître un film de teinte foncée,

qui se recouvre d'un film blanchâtre pour des températures plus hautes. Au-dessus de 700 °C, la pellicule d'oxyde en contact avec le métal contient aussi du nitrure.

Les données qui suivent sont relatives à l'alliage Zircaloy 2 (1.5 % Sn, 0.12 % Fe, 0.10 % Cr, 0.05 % Ni), mais elles sont très voisines de celles qui seraient relatives au zirconium non allié. Jusqu'à 500 °C, le film reste mince et compact, la vitesse de croissance est faible : il y a donc protection jusqu'à cette température (figure V.5).

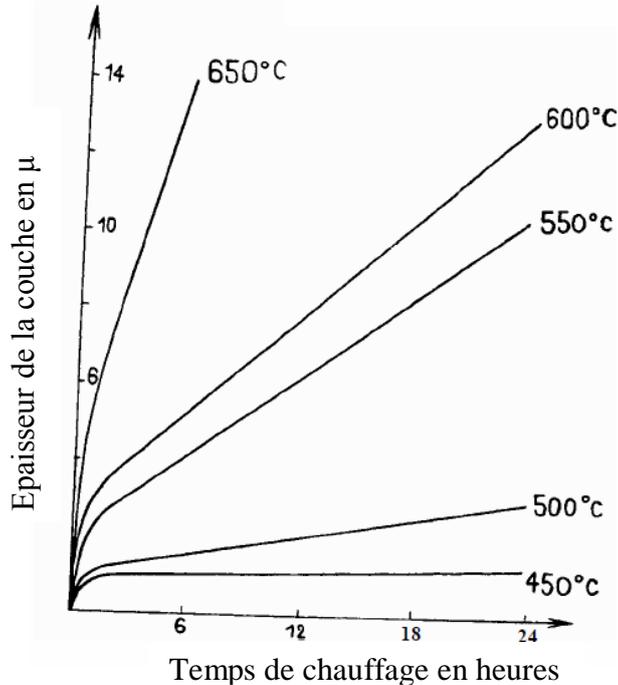


Figure V.5 : Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température et du temps de chauffage à l'air.

De 500 à 800 °C, la croissance est plus rapide, et surtout elle cesse d'être régulière : on voit se former vers le métal des pénétrations locales de forme hémisphérique, la texture de l'oxyde montrant des fissures parallèle à l'interface métal-oxyde. Ces pénétrations locales se produisent en générale sur l'échantillon étudié, quand l'épaisseur du film atteint 15 à 25 μ : leur développement plus ou moins précoce est en relation avec la présence de phases telles que carbure, siliciure etc... et avec leur répartition. Elles se développent progressivement avec le temps, et recouvrent finalement toute la surface, se groupant en arrangements de plus en plus grande dimension. L'interface métal-oxyde devient ainsi entièrement « ondulée » et le film cesse d'être de couleur foncée pour devenir blanchâtre. Pour des échantillons d'épaisseur moyenne, on commence à noter un agrandissement des grandes faces, qui est surtout important au-dessus de 800 °C.

De 800 °C à 1000 °C, la vitesse d'oxydation s'accroît, l'interface est totalement ondulée, le film blanchâtre est fissuré s'écaille localement. Les échantillons plats s'agrandissent, si leur

épaisseur est suffisamment faible et finissent par se désagréger totalement. On voit aussi apparaître deux constituants différents dans le film d'oxyde, visibles particulièrement en lumière polarisée : le film normal est toujours au contact de l'air, ce qui signifie que la diffusion de l'oxygène et de l'azote est plus rapide que celle du métal dans la phase oxyde.

Au-dessus de 1000 °C, la formation du film est encore plus rapide, mais le phénomène d'agrandissement cesse [4].

V.4.3.3 Action de l'eau

On estime qu'à température égale, l'attaque par l'eau est 40 fois plus rapide que par l'oxygène seul. Cette accélération est attribuée à l'action spécifique de l'hydrogène dégagé par réduction de l'eau, qui agirait par :

- fissuration du film d'oxyde (dégagement à l'état moléculaire) ;
- Fragilisation du métal sous-jacent (hydruration) ;
- Formation d'hydrure à l'interface (décomposé ensuite).

V.5 Etude de la cinétique d'oxydation du zircaloy 4

V.5.1 Introduction

La gaine de crayon combustible représente la première barrière du confinement des produits radioactifs. L'utilisation des alliages de zirconium pour le gainage des crayons combustibles des réacteurs nucléaires à eau pressurisée est liée à leur faible absorption neutronique, à une bonne résistance à la corrosion, aux bonnes propriétés mécaniques à haute température [1], à leur meilleure compatibilité avec le combustible et à leur résistance suffisante aux effets d'irradiation (fragilisation, gonflement ...) (figure V.6). Ce matériau est soumis aux conditions extrêmes d'utilisation, et aux divers phénomènes qui dégradent leurs caractéristiques, parmi ces phénomènes, l'oxydation par l'eau.

A la pression atmosphérique, et à une température inférieure à 866 °C, le Zr apparaît comme la phase α -hcp. Entre 866 °C et 1850 °C, Zr apparaît comme la phase β -bcc. A la température ambiante et à une pression d'environ 2 GPa et plus, la phase α -hcp est transformée en phase ω -hexagonale simple [8].

Le diagramme de phase du système binaire Zr-O présenté dans la figure (V.3) montre, d'une part, qu'une grande quantité d'oxygène peut se dissoudre dans des positions interstitielles

(jusqu'à 30% à 500 ° C), et la formation de l'oxyde de zirconium (la zircone ZrO_2), d'une autre part [9].

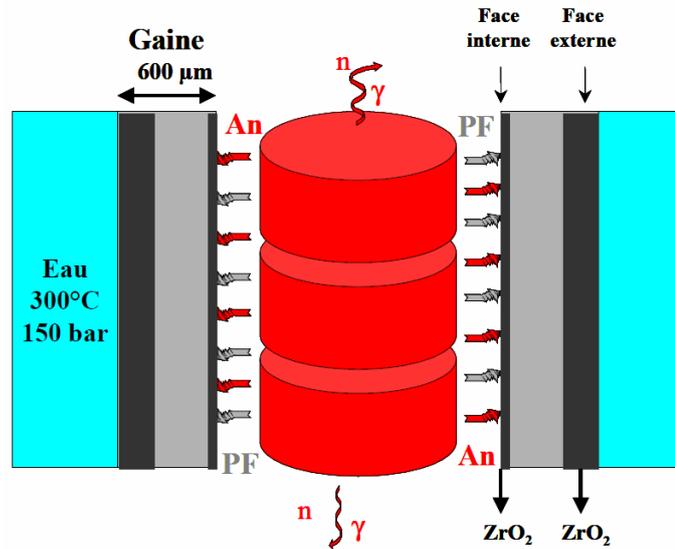


Figure V.6 : Coupe schématique d'un crayon combustible dans le réacteur. PF et An représentent respectivement l'implantation des produits de fission et des actinides [10].

A la pression atmosphérique, et à une température inférieure à 1170 °C, la structure cristalline du ZrO_2 est monoclinique, entre 1170 °C et 2370 °C, la structure monoclinique devient structure quadratique, et de 2370 °C à 2706 °C, la structure est cubique [10, 11].

L'oxydation du zirconium et de ses alliages progresse par un stade diffusif de type anionique, où la croissance des produits de l'oxydation du métal est réalisée par le transport d'oxygène du milieu gazeux vers l'interface métal/oxyde (interface interne) selon la réaction globale suivante [12, 13]:



Seulement, une partie de l'oxygène qui arrive à l'interface interne entre dans cette réaction; alors que l'autre partie est dissoute dans le métal sous-jacent par le mécanisme de diffusion [14].

Parise [15] a donné une relation entre les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium- α et les températures entre 300 °C et 600 °C :

$$D=0,594.10^{-14}.\exp[-197237/RT] \quad (V.2)$$

où D est en $m^2.s^{-1}$, R = 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T est en Kelvin.

Ce même type de relation a été obtenu par Debuigne [16] pour des températures comprises entre 650 °C et 850 °C:

$$D=4,44.10^{-4}.\exp[-214016/RT] \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{V.3})$$

Concernant les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone résultant de l'oxydation du métal, Parise donne la relation suivante entre 150 °C et 500 °C:

$$D=6,79.10^{-8}.\exp[-131524/RT] \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{V.4})$$

Entre 400°C et 850°C, Debuigne donne:

$$D=1,05.10^{-7}.\exp[-122474/RT] \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{V.5})$$

- **Formation et évolution de la zircone**

La transition cinétique de corrosion a pu être expliquée par l'existence d'une transformation de phase dans la zircone. Dans le cas de l'oxydation du zirconium, le facteur de Pilling-Bedworth (rapport entre le volume spécifique de l'oxyde et celui du métal de base) est de l'ordre de 1.56 [17, 18]. La zircone qui se forme initialement au contact du zirconium est donc soumise à des efforts de compression considérables pour accommoder son foisonnement (quelques GPa). Ceci conduit à la croissance de la zircone sous la phase allotropique stable à haute pression, la phase quadratique. Tant que l'épaisseur de zircone reste faible, les contraintes de compression qui stabilisent cette structure quadratique sont équilibrées par des efforts de tension dans le métal sous-jacent, mais, pour une épaisseur critique, l'écoulement plastique dans le métal conduit à une chute des contraintes de compression et donc à une déstabilisation de la phase quadratique en phase monoclinique. Cette transformation de type martensitique s'accompagne du développement d'une porosité qui compense les incompatibilités de déformation des grains de l'oxyde. On obtient alors une zircone constituée de deux couches : près de l'interface oxyde-métal, une fine épaisseur (environ 1 µm) de zircone très majoritairement quadratique qui assure la fonction protectrice, et le reste, constitué de zircone monoclinique poreuse. C'est pourquoi, après la transition cinétique, la vitesse de corrosion correspond à celle obtenue pour une couche protectrice dont l'épaisseur serait de l'ordre du micron.

Enfin, à forte épaisseur de zircone ($> 80 - 120 \mu\text{m}$), l'oxyde peut perdre sa cohésion mécanique et se détacher de son rapport, il y a desquamation.

V.5.2 Méthode expérimentale

Dans le présent travail, nous avons commencé par la microstructure du Zy-4 à l'état de réception (phase α). Pour suivre la cinétique d'oxydation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X in situ aux différentes températures : 25, 350, 500, 830 et 1000 °C, DRX in situ à la température de 350 °C aux différents temps de vieillissement: 00, 10, 20, 40 et 60min.

Lors d'un accident de perte de réfrigérant primaire (Loss-Of-Coolant-Accident :LOCA), la gaine de crayon combustible est soumise à une augmentation rapide de la température (800-1200 °C), ce qui conduit à une oxydation accélérée jusqu'à la trempe par les injecteurs de sécurité [1]. Pour simuler cet accident, nous avons réalisé des expérimentations de diffraction des rayons X sur des échantillons de Zy-4 trempés à 1050 °C après différents temps de vieillissement à cette température (05, 10 et 30 sec, 01, 02, 05, 10 et 20 min).

Les analyses de DRX ont été réalisées avec le diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips en mode θ - θ (configuration Bragg-Brentano), équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($K\alpha_{Cu}$: 1,5406 Å). Le détecteur interfacé est de type à gaz xénon. Les portes échantillons utilisés sont le spinner et la chambre « Anton Paar » "HTK 1200" équipée d'un four qui peut atteindre la température 1200 °C (figure V.7).

Le matériau étudié est l'alliage de zirconium d'usage nucléaire; le zircaloy-4. La composition chimique élémentaire de cet alliage est définie par la technique de fluorescence X (XRF) (Tableau V.2).

Tableau V.2 :Composition chimique du Zircaloy-4 (% massique).

Elément	Concentration (% massique)
Zr	97,243
Sn	2,423
Fe	0,220
Cr	0,105
Hf	traces

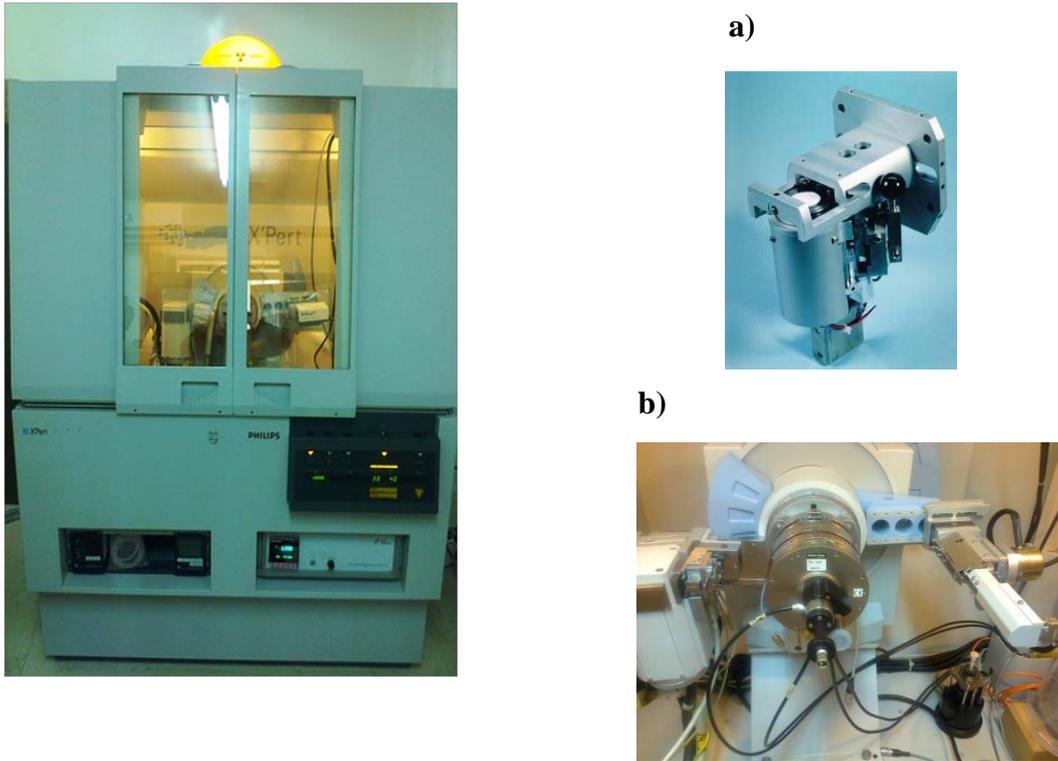


Figure V.7 : Diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips.

a) porte échantillon « Spinner »,

b) chambre de température « Anton Paar » HTK 1200.

V.5.3 Résultats

V.5.3.1 Diffraction des rayons X

Le matériau est du zircaloy 4, possède une structure métallographique polycristalline à grains équiaxes dont la taille moyenne est de $4.5 \mu\text{m}$ et une microdureté Hv (0,5) de 180 (kg/mm^2) (figure (V.8)). La diffraction des rayons X de l'échantillon Zy-4 à l'état de réception est représentée dans la figure (V.9). La structure cristallographique de ce matériau est hexagonale compacte (hcp-Zr α).

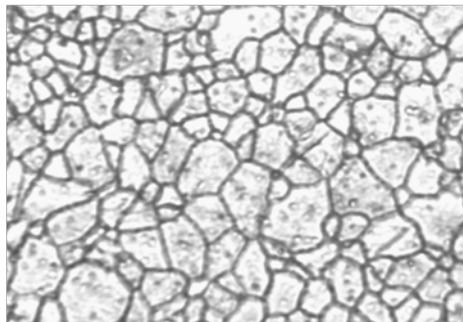


Figure V.8 : Microstructure du zircaloy 4 à l'état de réception, agrandissement 50 \times .

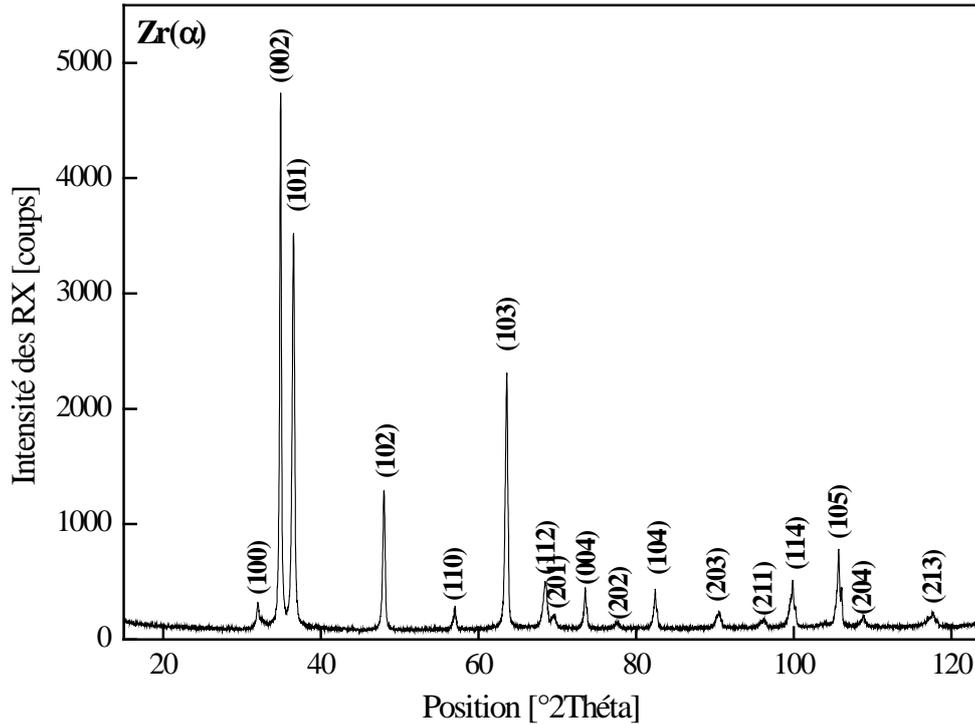


Figure V.9: Diffractogramme de DRX pour le Zry-4 à l'état de réception.

- **Préparation métallographique des échantillons de zircaloy 4**

Nous avons suivi les étapes de préparation suivantes selon la norme de métallographie ASTM utilisée pour les alliages de zirconium [19] :

a. Meulage : papier abrasif : 240- 400- 600- 800

b. Polissage mécanique : Al₂O₃ de 5 µm – Nylon – 200 à 300 tpm – 5 min

Al₂O₃ de 0.05 µm – Lecloth – 300 à 400 tpm – 5 min

c. Polissage électrolytique : Solution

3 ml H₂O

50 ml méthanol (CH₃OH)

43 ml éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH)

4.5 ml perchloric acid

25 Volts 20 °C 3sec. Cathode en acier inox.

d. Anodisation : Solution 27 ml H₂O

46 ml éthyl alcohol (C₂H₅OH)

15 ml acetic acid (CH₃COOH)

8 ml glycerol (C₃H₈O₃)

4 ml phosphoric acid

1.6 gcitricacid

70 (0 – 70 V en 1 min.) 7 min. Cathode en Pt.

A l'aide d'un microscope optique du type Leitz METALLOVERT équipé d'un analyseur d'image du type Leica Quantimet-520 (figure V.10), nous avons suivi l'évolution de la microstructure des échantillons après différents traitements thermiques.



Figure V.10: Microscope optique Leitz METALLOVERT équipé par l'analyseur l'image Leica Quantimet-520.

V.5.3.2 Diffraction des rayons X In situ (cinétique d'oxydation)

La diffractométrie des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances réticulaires entre les plans d'empilement. Le rayonnement X diffracté doit vérifier la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \text{ (V.6)}$$

Avec :

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

➤ **Conditions d'analyse par la DRX**

- Anode: Cu
- Tension/Intensité : 45kV/ 40 mA .
- Radiation K- α 1 du cuivre : 1,5406 Å, K- α 2 : 1,54443 Å.
- Filtre : Nickel.
- Masque 10
- Receiving Slit Size [mm] 0,5
- Spinning : 2 s/t.
- Tube: Empyrean XRD tube Cu LFF HR DK174433
- Détecteur: à gaz Xénon
- Balayage : du 15 à 125 °2 θ .
- Pas (step size) : 0,02 °2 θ .
- Pas du temps (step time) : 2 s.

L'échantillon de Zy-4 a un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 0,9 mm, placé dans la chambre "HTK-1200" pour la DRX In situ sous air. Les différentes températures d'essai sont : 25, 350, 500, 830 et 1000 °C.

Quand la valeur de la température programmée du four est atteinte, la diffraction est immédiatement lancée et les résultats sont présentés sous forme de diffractogrammes.

Les résultats de DRX In situ montrent que :

- À 25 ° C, il n'y a que la phase Zr- α , le pic principal de cette phase est de $2\theta = 34,83^\circ$.
- La formation des phases ZrO₂ monoclinique et quadratique commence à partir de 350 °C, les pics les plus intenses de ces phases sont respectivement de $2\theta = 28,24^\circ$ et $30,28^\circ$.
- à 350 °C, la formation des zircons monoclinique et quadratique est très faible, dont la fraction volumique est négligeable par rapport de la phase Zr- α majoritaire.
- Entre 350 °C et 1000 °C, il y a une évolution importante des zircons monoclinique et quadratique, figure (V.11).
- Lorsque la température est égale ou supérieure à 830 ° C, il y a une formation de la phase Zr- β et disparition de la phase Zr- α , le pic principal de la phase Zr- β est à $2\theta = 35,8^\circ$.

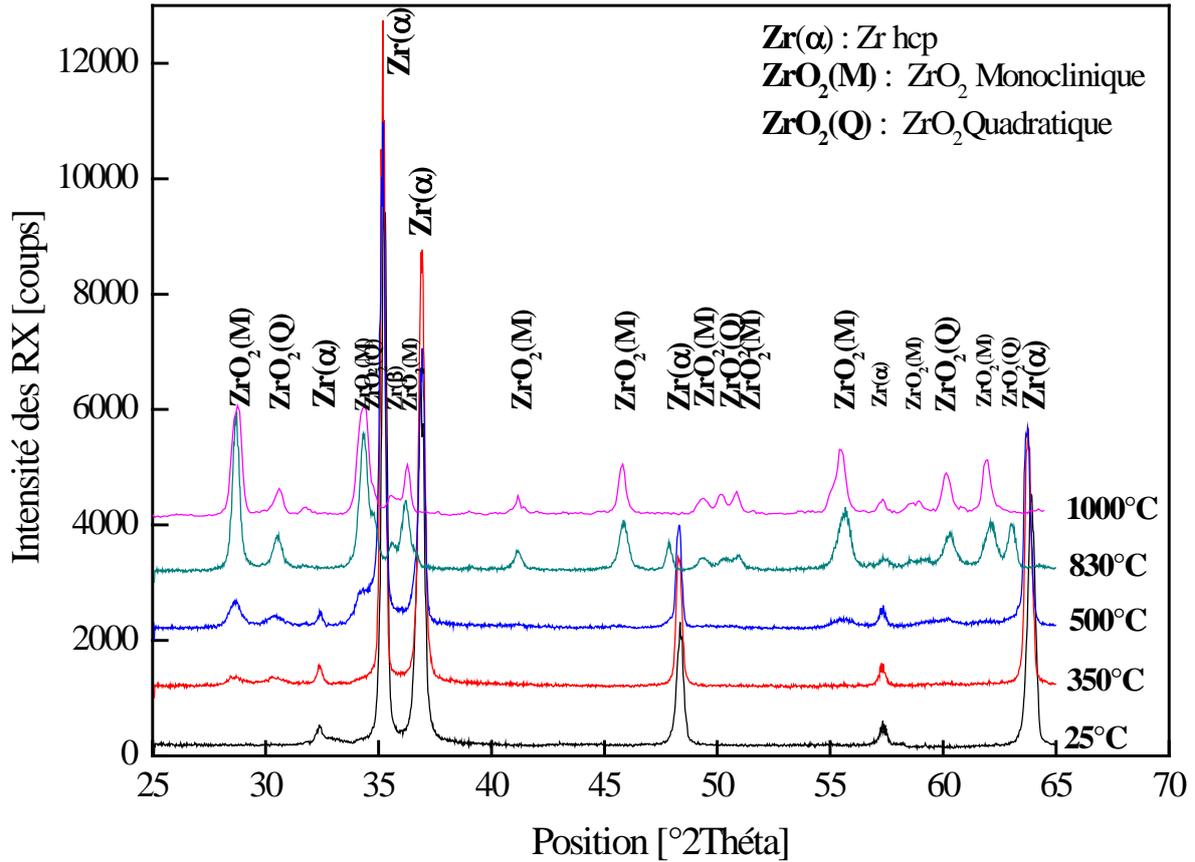


Figure V.11: DRX in situ du Zy-4 pour différentes températures : 25, 350, 500, 830 et 1000°C.

La figure (V.12) donne l'évolution de différentes phases formées lors de l'oxydation du Zy-4.

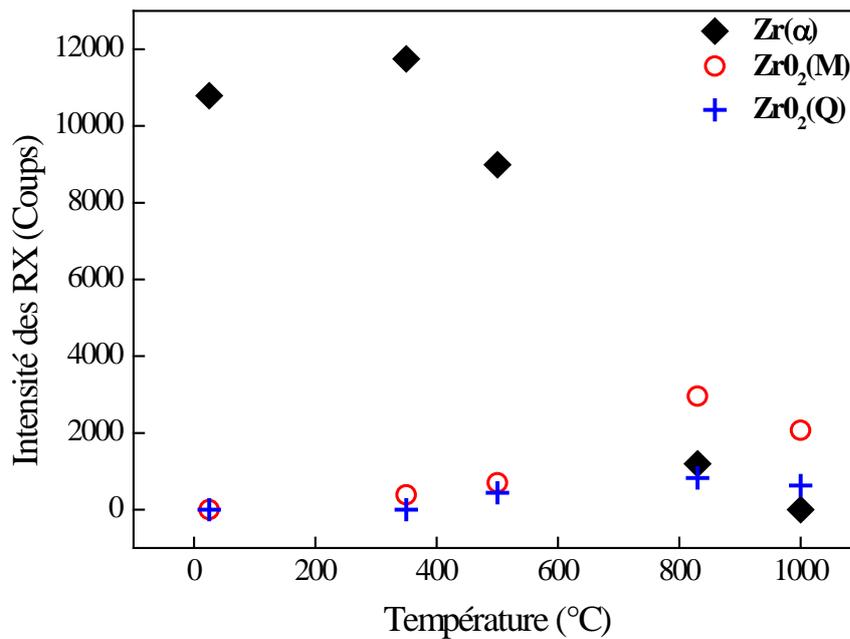


Figure V.12: Evolution de différentes phases formées en fonction de la température lors de l'oxydation du Zy-4.

La diminution de la fraction volumique de la phase Zr- α est directement liée à la formation de la zircone ZrO_2 sur la surface de l'échantillon. Par conséquent, nous constatons une augmentation de la fraction volumique des zircons avec l'augmentation de la température à cause de la diffusion de l'oxygène.

V.5.3.3 Vieillissement à 350 °C dans le four HTK-1200

Afin de suivre la microstructure du Zy4 à la température des gaine des crayons combustible des réacteurs REPs, nous avons effectué des DRX in situ à la température de 350 °C après de différents temps de vieillissement à cette température : 00min, 10min, 20min, 40min et 60min (figure V.13).

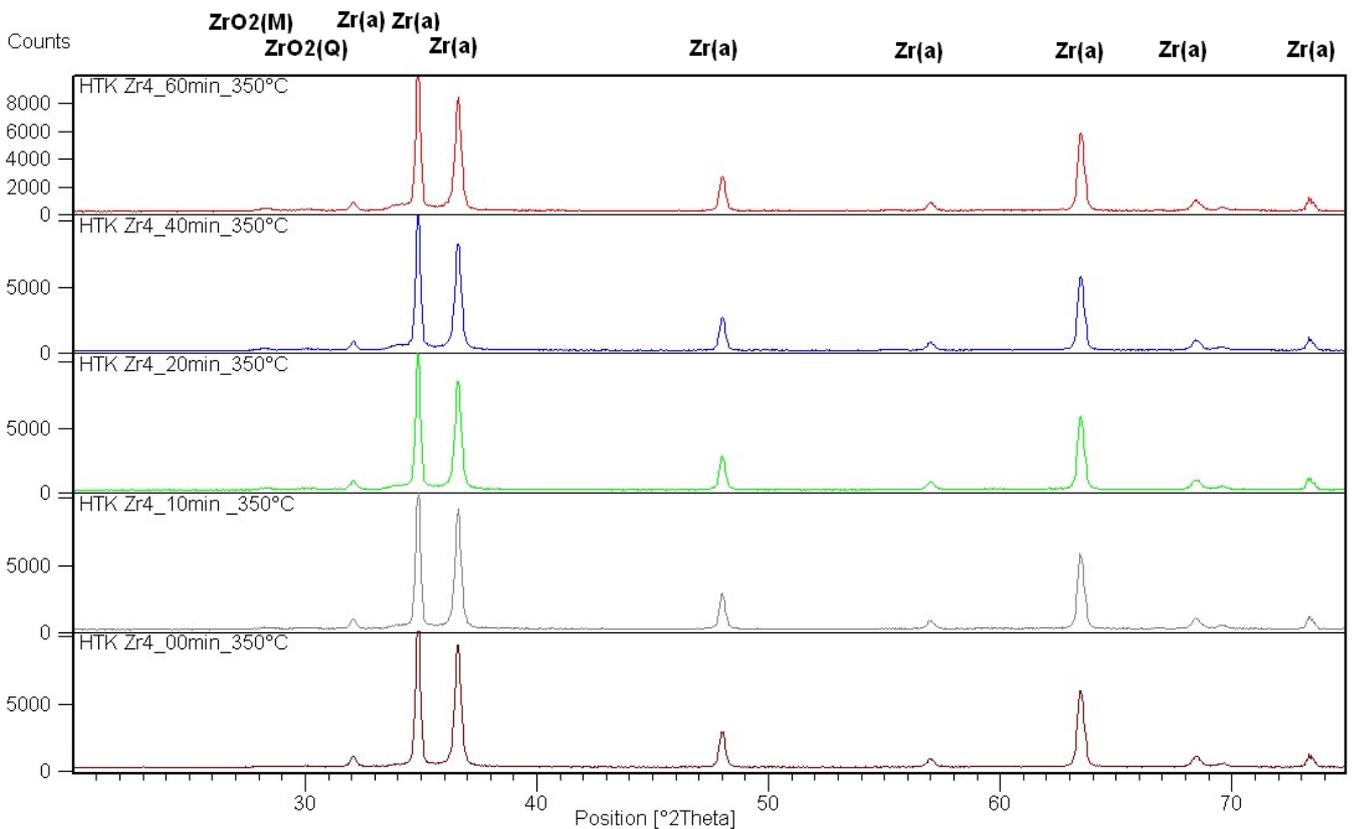


Figure V.13 : Diffractogramme des RX in situ du Zy-4 après différents temps de vieillissement à la température de 350 °C dans le four HTK.

Avant de lancer la diffraction in situ à 350 °C, l'échantillon est maintenu vieilli pendant les intervalles cités ci-dessus. Le temps de vieillissement nous permet d'étudier l'influence de ce dernier sur les phases formées.

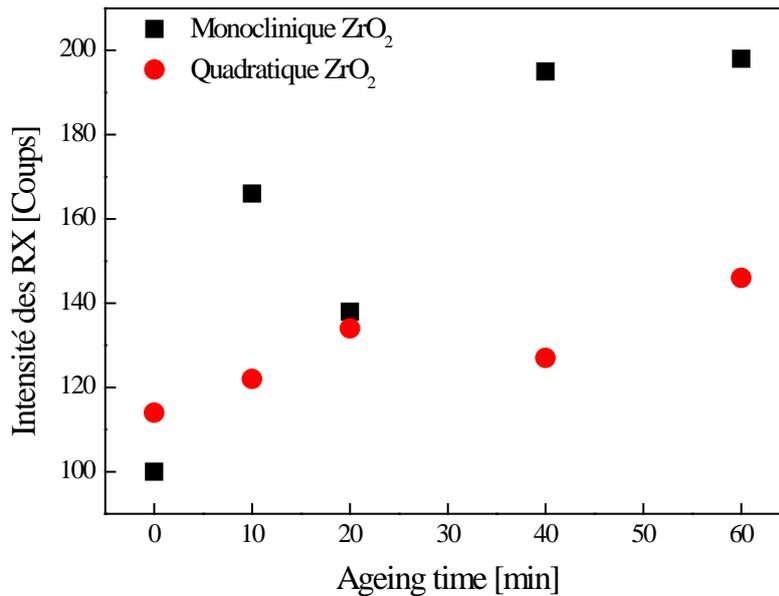


Figure V.14: Evolution des intensités des deux zircons formés (monoclinique et quadratique) en fonction du temps de vieillissement à la température de 350 °C dans le four HTK.

Les résultats de diffraction des rayons X in situ à la température de 350 °C, nous ont montré que le temps de vieillissement à cette température n'affecte pas la microstructure du Zy4, dont l'intensité des RX diffractée par les zircons monoclinique et quadratique est très faible et n'augmente pas avec l'augmentation du temps de vieillissement. La fraction volumique de la phase Zr- α reste stable et majoritaire.

V.5. 3.4 Vieillissement du Zy4 à haute température (1050 °C)

Au cours d'un accident de perte de réfrigérant primaire (LOCA), les gaines de crayon combustible sont soumises à une oxydation à haute température qui atteint 1000 °C avant d'être trempées par l'eau des injecteurs de sécurité. La teneur globale en oxygène et sa distribution affectent fortement les propriétés de la gaine.

Nous avons étudié ce cas sur des échantillons de Zy-4 trempés à 1050 °C après différents temps de vieillissement à cette température (05 sec, 10 sec, 30 sec, 01 min, 02 min, 05 min, 10 min et 20 min), les résultats trouvés sont montrés sur la figure (V.15).

Le diffractogramme de la figure (V.15) montre que au temps de vieillissement de 05 secondes à 1050 °C et trempé à l'eau, il n'y a pas de formation de la couche d'oxyde, le matériau reste en structure Zr- α , tandis que entre 10 secondes et 20 minutes; il y a une importante évolution des zircons monoclinique et quadratique d'une part, et disparition de la phase Zr- α à partir de deux minutes de vieillissement à 1050 °C, d'une autre part (figure V.15).

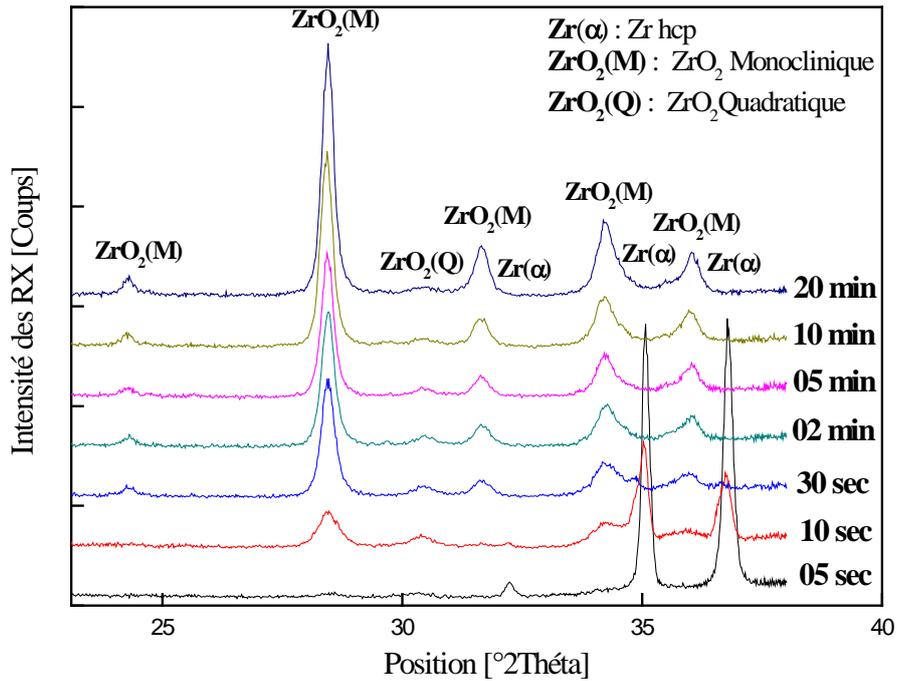


Figure V.15 : Diffractogramme des RX du Zy-4 trempé à l’eau à 1050 °C après différents temps de vieillissement à cette température.

La figure (V.16) montre qu’après la trempe à l’eau à 1050 °C, et après l’enlèvement de la couche d’oxyde par le polissage, le matériau donne une structure dite « Widmanstätten », cette Structure ou réseau de Widmanstättenforme de lamelles ou aiguilles croisées, apparaît à l’origine dans les aciers trempés brusquement après un chauffage au-dessus de 1 000 °C.

Il y a deux aspects de la structure de Widmanstätten : structure de tressage (basketweaves structure BW) présentée dans la figure (V.16), et structure de plaque parallèle (parallel plate structure PP).

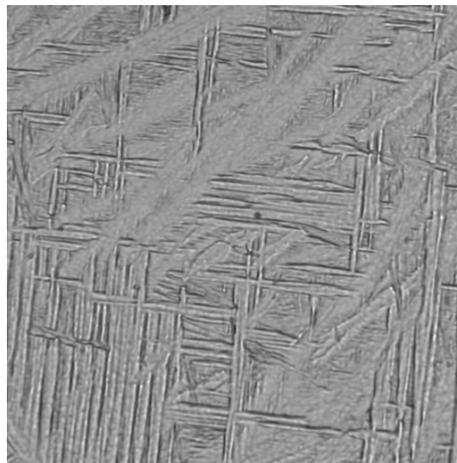


Figure V.16 : Structure de Widmanstätten d’un échantillon Zy-4 trempé à 1050 °C après deux minutes de vieillissement. Agrandissement 200X.

- **Evolution de la surface**

La figure (V.17) montre l'évolution de la surface des échantillons trempés à l'eau après des temps de vieillissement à 1050 °C : 00 min, 05 min, 10 min et 20 minutes.

Le zircaloy 4 à l'état de réception est de couleur gris, A 05 minutes de vieillissement à 1050 °C, la surface montre un film de teinte foncée. A 10 min, la surface du film devienne entièrement « ondulée » s'écaille localement et le film cesse d'être de couleur foncée pour devenir blanchâtre à 20 min, où le film blanchâtre est fissuré (break-away).

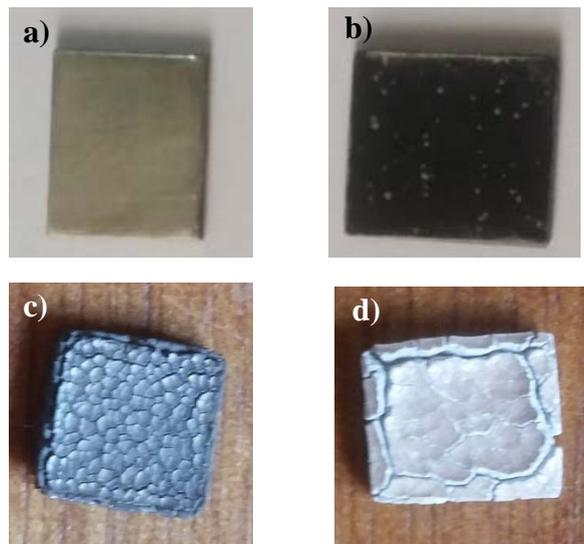


Figure V.17 : Développement de la surface du Zy-4 trempé à l'eau après des temps de vieillissement à 1050 °C. a) 00 min, b) 05 min, c) 10 min, d) 20 min.

V.5.3.5 Microdureté

La dureté d'un métal caractérise la résistance à la déformation, elle est définie comme la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui. Pour des conditions expérimentales données, la dureté du métal est d'autant plus grande que la pénétration du corps est plus faible.

Dans notre cas, les mesures de microdureté ont été effectuées sur un microduromètre de type CONTROLAB à pénétration Vickers, avec une charge de 500g (figure V.18).

La microdureté Vickers de 500 g d'un échantillon Zy-4, chauffé jusqu'à 1050 °C et trempé à l'eau après différents temps de vieillissement à cette température, est augmentée de 207 (kg/mm²) pour 05 secondes de vieillissement jusqu'à 1120 (kg/mm²) pour 300 secondes de vieillissement (figure V.19).



Figure V.18 : Microduromètre de type CONTROLAB à pénétration Vickers.

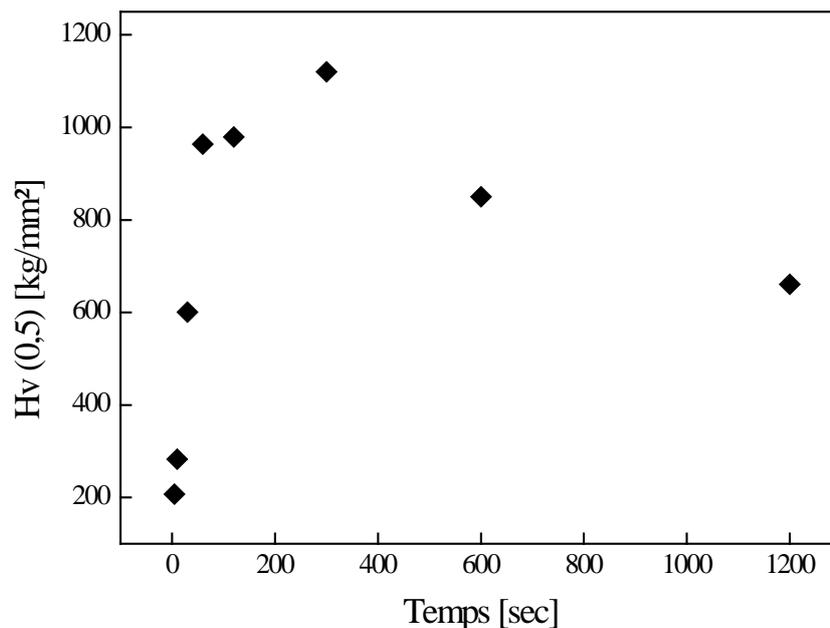


Figure V.19: Microdureté (mHv(0.5)) des échantillons du Zy-4 trempés à 1050°C après différents temps de vieillissement.

La comparaison entre les deux figures (V.15) et (V.19), nous ont donné les remarques suivantes :

- Pour le temps de 05 secondes de vieillissement à la température de 1050 °C, le spectre de DRX montre seulement la phase Zr(α). La valeur de la microdureté est de 207 kg/mm², plus grande que la valeur du Zy4 à l'état de réception 180 kg/mm², cette

augmentation est liée directement à la diffusion de l'oxygène dans le matériau, sachant que cet élément « oxygène » est un élément durcissant.

- Avec l'augmentation du temps de vieillissement à 1050 °C de 10 secondes à 05 minutes, la valeur de la microdureté augmente rapidement de 283 kg/mm² jusqu'à la valeur maximale 1120 kg/mm². Le spectre de DRX montre la formation des zircons ZrO₂ monoclinique et quadratique à la fois à partir de 10 secondes de vieillissement. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, la fraction volumique des zircons augmente, alors que la phase Zr(α) disparaît à 30 secondes.
- À 10 minutes et à 20 minutes du vieillissement à 1050 °C, nous avons une diminution de la valeur de microdureté jusqu'à 661 kg/mm². Cette diminution est induite par la sursaturation du matériau par l'oxygène, l'apparition d'écailllements et de fissurations par la suite (break-away).

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique d'oxydation du zircaloy-4 dans l'air par la technique de diffraction des rayons X in situ aux différentes températures; 25, 350, 500, 830 et 1000 °C. Les résultats montrent que les phases de zircons monoclinique et quadratique sont formées à la température de 350 °C. La fraction volumique de ces phases augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 1000 °C où la phase α disparaît complètement. La zircone qui se forme initialement au contact du zirconium est donc soumise à des efforts de compression considérables pour accommoder son foisonnement (quelques GPa). Ceci conduit à la croissance de la zircone sous la phase allotropique stable à haute pression, la phase quadratique.

Pour simuler le cas de l'accident de perte de réfrigérant primaire (LOCA), nous avons étudié des échantillons de Zry-4 trempés à 1050 °C après différents temps de vieillissement à cette température. La trempe à l'eau à 1050 °C donne la structure de « Widmanstätten », structure ne plus recherchée à cause de leurs propriétés mécaniques néfastes. Avec l'augmentation du temps de vieillissement de 10 secondes à 05 minutes à 1050 °C, la valeur de la microdureté est augmentée rapidement, et accompagnée par l'augmentation des fractions volumiques des zircons monoclinique et quadratique. À 10 et 20 minutes de vieillissement à 1050 °C, nous avons une diminution de la valeur de microdureté, formation d'un film de teinte foncée, devient blanchâtre, et apparition des écailllements et des fissurations (break-away).

Références du chapitre IV

- [1] A. Stern, J.-C. Brachet, V. Maillot, D. Hamon, F. Barcelo, S. Poissonnet, A. Pineau, J.-P. Mardon and A. Lesbros, Investigations of the Microstructure and Mechanical Properties of Prior-Structure as a Function of the Oxygen Content in Two Zirconium Alloys, *Journal of ASTM International*, Vol. 5, No. 4, Paper ID: JAI101119, 2008.
- [2] Jacques Ligou, *Introduction au génie nucléaire*, PPUR presses polytechniques, France, 1997.147-191.
- [3] H. Bailly, D. Ménessier et C. Prunier, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement*.Edt EYROLLES, Paris, 1996, 169-282.
- [4] Jean Herenguel. *Métallurgie spéciale, Tome III ; Le zirconium et ses alliages*. Institut national des Sciences et Techniques nucléaires Saclay. Presses Universitaires de France 108. Boulevard Saint-Germain, Paris VI, 1962, 9-45, 51-126.
- [5] T. Andersson, A. Wilson, Ductility of Zircaloy canning tubes in relation to stress ratio in biaxial testing, in: J. Schemel, T. Papazoglou (Eds.), *4th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP681, 1979, pp. 60–71.
- [6] C. Toffolon, thèse de doctorat de l'université Paris 6, "Etude métallurgique et calculs des diagrammes des phases des alliages base zirconium du système Zr-Nb-Fe-(O,Sn)", 2000, 1-16.
- [7] M. Miyake, M. Uno, S. Yamanaka, *Journal of Nuclear Materials* 270, 1999, 233-241.
- [8] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, *Phase Transformation: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 2007, 6-11, 42.
- [9] D. Yacoub, *Experimental Study of Zirconium Alloys Oxidation at High Water Steam Pressure and Modelling of Mechanisms*, Ph.D. Thesis, Superior National School of Mines, Saint-Etienne, 2007.
- [10] N. Bererd, *Irradiation Effects on the Zirconium Oxidation and the Uranium Diffusion in the Zirconia*, Ph.D. Thesis, Claude Bernard University-Lyon I, Chevarier Alain (Dir.), 2003.
- [11] W. Qin, C. Nam, H. L. Li and J. A. Szpunar, Tetragonal Phase Stability in ZrO₂ Film Formed on Zirconium Alloys and Its Effects on Corrosion Resistance, *Acta Materialia*, Vol. 55, No. 5, 2007, 1695-1701.
- [12] N. Pétigny, *Comparison of Two Zirconium Alloys Oxidation by in-Situ and ex-Situ X-Ray Diffraction: Texture, Phase*, Ph.D. Thesis, Bourgogne University, Dijon, 1999.

- [13] P. Putoud, Alloys Oxidation of the Zircaloy-4 Type with Different Contents of tin at 400°C in the Steam. Analyzes of Phases in Presence and Their Evolution, Ph.D. Thesis, Compiègne Technology University, Compiègne, 1995.
- [14] A.L. Lowe, Jr. And G.W. Parry, Zirconium in the nuclear industry, Proceedings of the 3rd international conference, sponsored by ASTM committee B-10 on reactive and refractory metals and alloys ASTM, Quebec City, Canada, 10-12 Aug. 1976, ASTM, 1977.
- [15] M. Parise, Mechanisms of Zirconium Alloys Corrosion: Study of the Oxidation initial Kinetics and the Mechanical Behaviour of the Metal-Oxide System, Ph.D. Thesis, Superior National School of Mines, Paris, 1996.
- [16] J. Debuigne, J.P. Guerlet, and P. Lehr, Fundamental Aspects of Zirconium Oxidation Phenomena with Pure Oxygen, Proc. IX^{me} Colloque de Métallurgie, Sacley, 9, 1966.
- [17] G. P. Sabol, S. G. McDonald, and G. P. Airey, Microstructure of the oxide films formed on zirconium-based alloys³ Zirconium in nuclear applications, ASTM STP 551, American Society for Testing and materials, 1974, 435-448.
- [18] J.Y. Park, B.K. Choi, Y.H. Jeong, Y.H. Jung, Journal of Nuclear Materials, 340, 2005, 237-246.
- [19] E407-99, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Annual Book of ASTM Standards 2005, Section Three, Metals Test Methods and Analytical, Volume 03.01, p 496-516.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à l'étude de la ségrégation intergranulaire des éléments d'alliage du zircaloy 2 et 4 dans le zirconium sur la base des premiers principes ab initio de la mécanique quantique. En utilisant le code de calcul ABINIT, nous avons étudié le zirconium massif, nous avons décrit les étapes de construction du joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)$] dans un bicristal de Zr de structure hcp. Nous avons calculé les énergies de ségrégation de Sn, Fe, Cr et Ni aux différents sites atomiques de la supercellule contenant ce joint de grains $\Sigma 17$.

Nous avons commencé par les calculs de convergence et d'optimisation sur le Zr avec la structure cristalline hcp. Nous avons utilisé les pseudopotentiels à conservation de norme (Norme-Conserving Pseudopotentials) avec cinq approximations ; deux approximations du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) : GGA-PBE-HGH, GGA-PBE-Trouiller-Martins ; et trois approximations de la densité locale LDA (Local Density Approximation) : LDA-HGH-40zr.4.hgh, LDA-HGH-40zr.12.hgh et LDA-Trouiller-Martins. Les résultats ont montré que les pseudopotentiels GGA-PBE-HGH et GGA-PBE-Trouiller-Martins sont les pseudopotentiels optimaux et permettent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

Nous avons construit et relaxé la supercellule CSL qui contient le joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$ [$\theta = 49.71^\circ / [2\bar{1}\bar{1}0], (0\bar{3}37)$]. Son énergie a été calculée et a une valeur de 358 mJ/m². Après l'obtention des positions atomiques d'équilibre et des nouvelles dimensions de la supercellule, nous avons substitué l'atome de Zr par l'atome de Sn dans le joint de grains, et dans les différents sites atomiques de la supercellule et fait la relaxation à nouveau pour différents cas de substitution. Nous avons calculé les énergies totales afin de calculer les énergies de ségrégation de Sn dans les différents sites proches et loin du joint de grains.

Nous avons calculé les énergies de ségrégation de Fe, Cr et Ni au joint de grains $\Sigma 17$.

Les énergies de ségrégation ont montré que la ségrégation de Sn aux sites du joint de grains est défavorable, mais elle est favorable pour les sites du premier plan parallèle au plan du joint. Pour les sites des autres plans parallèles au plan du joint, la ségrégation est défavorable.

Dans les cas où l'atome de soluté Sn est situé au joint de grains, ou, situé dans la matrice pour le site le plus loin du joint, les cartes de densité de charge montrent qu'il y a une faible interaction entre le Sn et les atomes de Zr les plus proches.

Dans le cas où l'atome Sn est situé sur un site du premier plan parallèle au plan du joint, les cartes de densité de charge montrent qu'il y a une forte interaction entre l'atome de Sn et son premier proche voisin Zr, cette interaction est décrite par le chevauchement des charges électroniques de ces atomes, ceci implique qu'il est tout à fait possible que l'atome de Sn remplace l'atome de Zr dans ce site, contrairement aux d'autres sites qui sont assez difficiles de remplacer l'atome de Zr par un atome de Sn.

Le calcul des énergies de ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$ pour le Fe, le Cr et le Ni montre que la ségrégation est défavorable pour le Fe et le Ni, mais elle est favorable pour le Cr, ce qui conduit à l'enrichissement du joint en chrome et l'appauvrissement de la matrice par cet élément et par conséquent à la dégradation des propriétés de résistance à la corrosion de la gaine des crayons de combustible.

L'étude expérimentale de la cinétique d'oxydation du zircaloy 4 par la diffraction des rayons X in situ aux températures : 25, 350, 830, et 1000°C montre que les phases monoclinique et quadratique de la zirconite ZrO_2 sont légèrement formées à la température de 350 °C. La fraction volumique de ces phases augmente avec la température jusqu'à 1000 °C où la phase α disparaît complètement.

En présence d'oxygène, et à une température comprise entre 25 et 350 °C, une grande quantité d'oxygène peut se dissoudre dans des positions interstitielles, mais le zircaloy-4 garde ses propriétés. Entre 350 et 1050 °C, nous avons une importante évolution des deux phases de zirconite ; monoclinique et quadratique, où le zircaloy 4 perd ses propriétés.

La simulation expérimentale de l'accident LOCA par l'étude de l'effet de trempe à 1050 °C après différents temps de vieillissement des échantillons Zry-4 montre la formation de la structure «Widmanstätten» caractérisée par des propriétés mécaniques néfastes. Avec l'augmentation du temps de vieillissement de 10 secondes à 05 minutes, la valeur de la microdureté est augmentée rapidement, et accompagnée par l'augmentation des fractions volumiques des zirconites monoclinique et quadratique. À 10 et 20 minutes de vieillissement à 1050 °C, nous avons une diminution de la valeur de microdureté et apparition des écaillements.

La formation des zircons monoclinique et quadratique mène à l'augmentation de la dureté et à la diminution de la conductivité thermique, donc, à la dégradation des propriétés mécaniques et thermiques du zircaloy4. Ce qui augmente la probabilité de fissuration du matériau, et par conséquent, la contamination du circuit primaire de refroidissement du réacteur nucléaire.

L'étude de la ségrégation des solutés au joint de grains $\Sigma 17$ dans le zirconium pourrait être étendue de façon intéressante pour étudier ce phénomène pour des concentrations plus fortes en atomes de soluté de Sn, Fe, Cr et Ni.

الانعزال في حدود الحبيبات في السبائك المعدنية ذات البنية السداسية المترصّة (Zr)

ملخص :

في هذا العمل ، قمنا بدراسة الانعزال لعناصر سبائك 2 zircaloy و 4 zircaloy في حدود الحبيبات في الزركونيوم بالإعتماد على المبادئ الأولى لميكانيكا الكم *ab initio*. باستخدام برنامج الحساب Abinit ، درسنا الزركونيوم الصلب ذو البنية السداسية المترصّة *hcp* واستخدمنا أشباه الكمونات المحفوظة على المعيار مع خمس تقريبات : اثنان GGA وثلاث LDA. وقد أظهرت نتائج التقارب والتحسين أن أشباه الكمونات GGA-PBE-HGH و GGA-PBE-TM هي الأمثل حيث سمحت بتوافق جيد مع النتائج النظرية و التجريبية. لقد قمنا بوصف خطوات بناء خلية عظمى تحتوي على الحد الحبيبي المثني المتناظر $[0\bar{3}37]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ $\theta=49.71^\circ$ في الزركونيوم ثنائي البلورة. حسبنا الطاقات الكلية للخلية العظمى المسترخاة وذلك من أجل حساب طاقات الانعزال للقصدير Sn في مختلف المواقع القريبة والبعيدة عن الحد الحبيبي. حسبنا أيضا طاقات الانعزال للحديد Fe ، الكروم Cr و النيكل Ni في الحد الحبيبي $\Sigma 17$. لقد أظهرت طاقات الانعزال أن انعزال Sn في مواقع الحد الحبيبي غير مقبول ، لكنه مقبول في المواقع الموجودة في المستوي الأول الموازي لمستوي الحد. بالنسبة للمواقع الأخرى الموجودة في المستويات الموازية لمستوي الحد ، فإن الانعزال غير مقبول. حسبنا طاقات الانعزال عند الحد الحبيبي $\Sigma 17$ للعناصر Fe ، Cr و Ni ، بين أن الانعزال غير مقبول لـ Fe و Ni ، لكنه مقبول بالنسبة لـ Cr ما يؤدي إلى إثراء الحد الحبيبي بالكروم وإفقار الحبيبات من هذا العنصر ، و الذي يُضعف خصائص مقاومة التآكل. قمنا أيضا بدراسة تجريبية لحركية أكسدة 4 zircaloy في الهواء بواسطة انعراج الأشعة السينية مع التسخين في آن واحد في درجات حرارة مختلفة : 25 ، 350 ، 500 ، 830 و 1000 درجة مئوية. أظهرت النتائج أن الطور أحادي الميل والطور الرباعي يتشكلان عند درجة الحرارة 350 درجة مئوية و تزداد كميتهم مع زيادة درجة الحرارة حتى تصل إلى 1000 درجة مئوية. لمحاكاة حالة حادث تضيق المبرد (LOCA) ، قمنا بدراسة عينات من 4 zircaloy المُبرّد بسرعة شديدة في الماء بعد عدة أزمنة مختلفة من الشيخوخة عند 1050 درجة مئوية. هذا التبريد الشديد في الماء أعطى لنا بنية "Widmanstätten" ذات الخصائص الميكانيكية الرديئة. مع زيادة زمن الشيخوخة من 10 ثوان إلى 5 دقائق ، لاحظنا زيادة في كمية أطوار أكسيد الزركونيوم أحادي الميل والرباعي مصحوبة بزيادة سريعة في قيمة الصلابة المجهريّة. بعد 10 و 20 دقيقة من الشيخوخة ، لاحظنا ظهور تقسّرات تلتها تقسّرات شديدة.

الكلمات المفتاحية : الانعزال في حدود الحبيبات ، حساب *ab initio* ، DFT ، خليط الزركونيوم Zy ، معادن انتقالية ، أكسدة عند الحرارة العالية.

Intergranular segregation in metallic alloys of hexagonal close packed structure (Zr)

Abstract

In this work, we studied the intergranular segregation of zircaloy 2 and zircaloy 4 alloy elements in zirconium on the basis of the first principles ab initio of quantum mechanics. Using the ABINIT computer code, we studied the bulk zirconium of hcp structure using the norm-conserved pseudopotentials with five approximations: two GGAs and three LDAs. The convergence and optimization results showed that the pseudopotentials GGA-PBE-HGH and GGA-PBE-TM are the optimal pseudopotentials allowing a good agreement with theoretical and experimental results. We have described the construction steps of the supercell containing the symmetric tilt grain boundary: $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ$][$2\bar{1}\bar{1}0$],($0\bar{3}37$)] in the Zr. We calculated the total energies of the relaxed supercell to calculate the Sn segregation energies in the different sites near and far from the grain boundary. We have calculated the segregation energies of Fe, Cr and Ni at $\Sigma 17$ grain boundary. The calculation of the segregation energies shows that the segregation of Sn at the grain boundary sites is unfavorable, but it is favorable for the sites of the first plane parallel to the grain boundary plane. For the sites of the other plans, parallel to the grain boundary plane, the segregation is unfavorable. The segregation energies calculation at $\Sigma 17$ grain boundary for the Fe, Cr and Ni elements shows that the segregation is unfavorable for Fe and Ni, but it is favorable for the Cr. This leads to the enrichment of the boundary by chromium and the depletion of the bulk by this element and consequently to the degradation of the corrosion resistance properties. The oxidation kinetics of zircaloy 4 in the air was investigated experimentally by in situ x-ray diffraction at different temperatures, namely: 25, 350, 500, 830 and 1000 °C. The XRD spectrums show that the monoclinic and quadratic phases are formed at a temperature of 350 °C and their volume fractions increase with temperature till to 1000 °C. In order to simulate the Loss of Coolant Accident (LOCA), we studied quenched Zry-4 samples after different aging times at 1050 °C. This quenching leads to the appearance of the "Widmanstätten" structure with poor mechanical properties. The analysis of the XRD spectrums and the microhardness curve show that the increase of the aging time from 10 seconds to 5 minutes leads to an increase in the volume fractions of the monoclinic and quadratic zirconia, accompanied by a rapid increase in the microhardness. After aging for 10 and 20 minutes, there is an appearance of chipping followed by severe cracks (break-away).

Keywords: Intergranular segregation, ab initio calculation, DFT, zircaloy, transition metals, high temperature oxidation.

Ségrégation intergranulaire dans des alliages métalliques de structure hcp (Zr)

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la ségrégation intergranulaire des éléments d'alliage du zircaloy 2 et zircaloy 4 dans le zirconium sur la base des premiers principes ab initio de la mécanique quantique. En utilisant le code de calcul ABINIT, nous avons étudié le zirconium massif de structure hcp avec l'utilisation des pseudopotentiels à conservation de norme avec cinq approximations ; deux GGA et trois LDA. Les résultats de convergence et d'optimisation ont montrés que les pseudopotentiels GGA-PBE-HGH et GGA-PBE-TM sont les pseudopotentiels optimaux et permettent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. Nous avons décrit les étapes de construction de la supercellule contenant le joint de grains de flexion symétrique $\Sigma 17$ [$\theta=49.71^\circ/[2\bar{1}\bar{1}0],(0\bar{3}37)$] dans le bicristal de Zr. Nous avons calculé les énergies totales de la supercellule relaxée afin de calculer les énergies de ségrégation de Sn dans les différents sites proches et loin du joint de grains. Nous avons calculé les énergies de ségrégation de Fe, Cr et Ni au joint de grains $\Sigma 17$. Le calcul des énergies de ségrégation montre que la ségrégation de Sn aux sites du joint de grains est défavorable, mais elle est favorable pour les sites du premier plan parallèle au plan du joint. Pour les sites des autres plans, parallèles au plan du joint, la ségrégation est défavorable. Le calcul des énergies de ségrégation au joint de grains $\Sigma 17$ pour le Fe, le Cr et le Ni, montre que la ségrégation est défavorable pour le Fe et le Ni, mais elle est favorable pour le Cr. Ceci conduit à l'enrichissement du joint en chrome et l'appauvrissement de la matrice par cet élément et par conséquent à la dégradation des propriétés de la résistance à la corrosion. La cinétique d'oxydation du zircaloy 4 dans l'air a été étudiée expérimentalement par la diffraction des rayons x in situ aux différentes températures : 25, 350, 500, 830 et 1000 °C. Les spectres de DRX montrent que les phases monoclinique et quadratique sont formées à la température de 350 °C et leurs fractions volumiques augmentent avec la température jusqu'à 1000 °C. Afin de simuler l'accident de perte de réfrigérant (LOCA), nous avons étudié des échantillons de Zy-4 trempés après différents temps de vieillissement à 1050 °C. Cette trempe mène à l'apparition de la structure de « Widmanstätten » avec des propriétés mécaniques médiocres. L'analyse des spectres de DRX et de la courbe de microdureté montre que l'augmentation du temps de vieillissement de 10 secondes à 05 minutes, mène à une augmentation des fractions volumiques des zircons monoclinique et quadratique, accompagnée d'une augmentation rapide de la microdureté. Après des vieillissements de 10 minutes et de 20 minutes, on constate une apparition des écaillements suivies par des graves fissurations.

Mots clés : Ségrégation intergranulaire, calcul ab initio, DFT, zircaloy, Métaux de transition, oxydation à haute température.