

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Physique



Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **PHYSIQUE**

Spécialité : **Matériaux et Composants**

par : **M. Abdelghani SAM**

Sujet:

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
SEGREGATION AUX JOINTS DE
GRAINS DANS L'ALLIAGE Mg-RE**

Soutenu publiquement le 03/07/2012, devant le jury composé de :

M. A. KELLOU	Professeur à l'USTHB	Président
M^{elle} B. ALILI	Maitre de conférences/A, à l'USTHB	Directrice de mémoire
M^{elle} D. HAMMOUTENE	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M. N. HAINE	Maitre de conférences/A, à l'USTHB	Examineur
M^{elle} N. ILES	Maitre de conférences/B, à l'U. ORAN	Invitée

Remerciements

Tout d'abord remercions Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le droit chemin.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Djamel BRADAI de m'avoir accueilli dans son équipe (TPMT). Je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour m'avoir proposé le sujet, pour m'avoir donné le goût de la recherche scientifique, pour ses précieux conseils et son aide durant ces deux années de thèse, notamment dans l'étude de la ségrégation des terres rares (RE) dans le Mg. Je le remercie également pour le soins qu'il a bien voulu apporter à la lecture de ce mémoire.

Mes remerciements vont également au Docteur Baya ALILI pour m'avoir dirigé dans cette thèse. Ses conseils et sacrifices m'ont été de tout temps fort précieux.

Je remercie Monsieur le Professeur Abdelhafid KELLOU de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie également le Professeur Dalila HAMMOUTENE et le Docteur Nasreddine HAINE de l'USTHB d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement le Docteur Nadia ILES d'avoir répondu positivement à la demande de juger ce travail et sa disponibilité pendant la période de stage sur la génération des pseudopotentiels, je remercie également son équipe « Simulation des Propriétés Physiques des Matériaux » du « Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique » de l'Université d'Oran.

Je remercie particulièrement Lyacine pour son aide et son assistance précieuse pour le calcul Ab initio et il a largement contribué au contenu du mémoire.

Je remercie Messieurs Pr Ibn Khaldoun LEFKAIER et Djamel BOUTASSOUNA du Laboratoire des Sciences Fondamentales (Université Laghouat) pour m'avoir aidé à comprendre la ségrégation.

Pour mes séjours scientifiques, je remercie les étudiants d'Oran, RAMZI et KHALED, ceux de Laghouat, MOHAMMED et NASSIM, ainsi que les enseignants SAÏD, Sid AHMED, Bachir HALIFA et FARID de la cité universitaire.

Mes remerciements vont également à tous les membres de notre équipe TPMT : Samia, Hiba, Fayçal, Brahim, Khadîdja, Fadi, Yazid, Fairouz, Amina et qui ont contribué pleinement par leur sympathie et leur disponibilité à créer un cadre de travail extrêmement agréable dont je garderai un excellent souvenir. Je n'oublie pas mes amis : Mohamed, Farouk, Hamza, Bilal, Abdelkader et Abderrazak.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie.

Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et mon éternelle reconnaissance.

A mes frères et mes sœurs.

Je dédie aussi ce travail à tous l'équipe de **TPMT**.

Enfin, à tous ceux que je n'ai pas cités et qui me sont tout aussi chers.

Sommaire

Introduction.....	1
<i>Chapitre I : Généralités et considérations théoriques sur les alliages et le phénomène de ségrégation</i>	
Partie A : Généralités sur les alliages métalliques	4
1. Notion de Solutions solides	4
1.1. Types de solutions solides	5
a. Solutions solides de substitution	5
b. Solutions solides d'insertion	6
2. Thermodynamique des solutions.....	6
2.1. Solutions idéales.....	7
2.2. Solutions régulières	8
2.3. Solutions diluées	8
3. Joints de grains.....	9
3.1. Joints de grains spéciaux (CSL).....	11
3.2. Propriétés des joints de grains	12
4. Phénomène de diffusion	13
4.1. Différentes composantes et mécanismes de diffusion	13
4.2. Diffusion aux joints de grains.....	14
Partie B : Phénomène de ségrégation dans les alliages.....	15
1. Aspect de la ségrégation aux surfaces, aux interfaces	15
2. Macroségrégation.....	16
3. Microségrégation.....	18
4. Ségrégation Intergranulaire.....	18
4.1 Ségrégation d'équilibre	18
4.2 Ségrégation hors équilibre	19
4.3 Forces motrices de la ségrégation d'équilibre	19
<i>Chapitre II : Différentes approches à l'étude de la ségrégation</i>	
<i>Magnésium et ses alliages</i>	
Partie A : Différentes approches à l'étude de la ségrégation	22
1. Approches thermodynamiques à l'étude de la ségrégation d'équilibre	22
1.1. Equation générale de la ségrégation d'équilibre	22
a. Equation de Langmuir et McLean	24

b. Equation de Seah et Hondros	25
2. Calcul Ab <i>initio</i>	27
2.1. Problème à N corps.....	27
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	28
2.3. Approximation de Hartree-Fock	29
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
2.5. Equation de Kohn et Sham.....	32
2.6. Approximation de l'échange et corrélation.....	34
a. Approximation de la densité locale (LDA)	35
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	36
c. Fonctionnelles hybrides.....	36
2.7. Méthodes des pseudopotentiels	37
a. Pseudopotentiels à normée conservée.....	38
b. Pseudopotentiels Ultrasoft	38
Partie B : Magnésium et ses alliages	39
1. Propriétés physiques de magnésium.....	39
2. Alliages Magnésium-Terres rares (Mg-RE).....	40
Chapitre III : Méthodes de calcul	
1. Approche thermodynamique.....	42
1.1. Diagramme de ségrégation aux joints de grains	42
1.2. Effet de compensation pour la ségrégation aux joints de grains....	44
2. Calcul Ab <i>initio</i>	45
2.1. Protocole de calcul.....	45
2.2. Supercellule d'un joint de grains	46
2.3. Relaxation.....	47
Chapitre IV : Résultats et discussion	
1. Approche thermodynamique.....	48
2. Calcul Ab <i>initio</i>	51
2.1. Détails du calcul	51
2.2. Optimisation des structures	51
2.3. Relaxation des structures.....	55
2.4. Effet de la ségrégation des éléments RE sur la cohésion des grains	60
Conclusion	63

Annexes	65
Bibliographie.....	69

Introduction

Les alliages Mg-RE (Mg-Terres Rares) comme matériaux de structure constituent un nouveau domaine de recherche qui intéresse de plus en plus le monde scientifique et industriel par les propriétés remarquables que confèrent les éléments de terres rares à la matrice Magnésium. Ces alliages tendent à remplacer progressivement les alliages Mg-Al-Zn (séries AZ31 et AZ91) à cause de la précipitation de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ qui peut être parfois néfaste pour les propriétés du matériau. Les alliages Mg-RE précipitent quand ils sont en état de sursaturation obtenue par un recuit d'homogénéisation suivi d'une trempe [1].

La ségrégation joue un rôle très important dans beaucoup de processus d'intérêt pour les métallurgistes et les chimistes. Les mesures expérimentales de la ségrégation ont été rendues possibles ces vingt dernières années par l'utilisation de la spectroscopie des électrons Auger [2].

Il y a généralement deux différentes manières pour déterminer la composition des joints de grains, **la première** est l'analyse aux bords des régions du joint de grains (échantillons en lames minces) en utilisant la méthode analytique de la microscopie électronique à haute résolution, **la seconde** est l'analyse de la surface de la fracture (faciès) par le biais des techniques d'analyse *in-situ* des surfaces après une fracture le long des joints de grains fragilisés. Par conséquent, il y a un large spectre de systèmes présentant des difficultés fondamentales pour la détermination expérimentale de la composition des joints de grains [3].

En revanche, peu de recherches ont été conduites pour indiquer l'information chimique précise du joint de grains et le rôle de n'importe quelle ségrégation de soluté dissous. Une meilleure compréhension du phénomène de la ségrégation du soluté dissous dans le joint de grains aidera à mieux prévoir les propriétés mécaniques du matériau étudié.

La ségrégation intergranulaire est un domaine d'intérêt manifeste des scientifiques en raison du fait qu'elle joue un rôle important dans les modifications de beaucoup de propriétés mécaniques des matériaux. En effet, la ségrégation aux joints de grains intervient dans les phénomènes de fatigue, elle peut réduire

considérablement l'énergie de fracture intergranulaire. Elle est également impliquée dans la formation de cavités par fluage, dans la rupture par effet de corrosion sous contraintes, elle intervient aussi dans l'attaque chimique intergranulaire. L'application des méthodes spectroscopiques pour l'étude des processus de ségrégation a facilité la corrélation entre les propriétés mécaniques suscitées et la ségrégation intergranulaire [3].

Nous n'avons pas dans la littérature, d'étude effectuée sur la ségrégation des éléments solutés en terres rares (RE) dans la matrice Magnésium.

Nous avons entrepris, dans le cadre de ce travail, l'étude de la ségrégation aux joints de grains dans les alliages Magnésium-terres rares (Mg-RE), par deux approches, la première est basée sur une approche thermodynamique de **Seah** et **Hondros**, la seconde est un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) implémenté dans le code PWscf (Plane Wave self-consistent field).

Ce travail s'articule autour des quatre chapitres suivants :

Nous présentons dans **le premier chapitre**, généralités et considérations théoriques sur les alliages et les phénomènes de ségrégation, ce chapitre était scindé en deux parties :

- **Partie A** : Comporte les généralités sur les alliages métalliques.
- **Partie B** : Nous présentons y quelques considérations théoriques sur la ségrégation dans les alliages.

Le **second chapitre** comporte deux parties :

- **Partie A** : Nous évoquons quelques notions sur les approches de l'étude de la ségrégation par la méthode thermodynamique et par calcul *ab initio*.
- **Partie B** : Nous présentons dans cette partie le Magnésium et ses alliages.

Le **troisième chapitre** expose les différentes méthodes utilisées pour le calcul.

Nous consignons dans le **quatrième chapitre** les différents résultats obtenus avec leurs discussions.

CHAPITRE I :

Généralités et considérations théoriques sur les alliages et les phénomènes de ségrégation

Généralités sur les alliages métalliques

I.A.1 Notion de solutions solides

C'est une phase cristalline homogène et unique dans laquelle des atomes de «**soluté B**» viennent s'ajouter aux atomes de «**solvant A**» formant le réseau matriciel initial. Les alliages (combinaisons de deux ou plusieurs métaux) en général, sont à l'état de solution solide. Une solution solide peut exister dans un large domaine de composition et pour toute composition de ce domaine, le matériau est homogène; sa structure et ses propriétés diffèrent de celles des compositions voisines.

Dans certains cas, l'addition des atomes «**B**» au métal «**A**» est possible sans limitation ; les deux métaux «**A**» et «**B**» sont miscibles en toute proportion : «**A**» et «**B**» forment une solution solide continue à **miscibilité complète**, la solution solide est dite **illimitée**. Alors que dans la plupart des cas, il existe une concentration limite C_B **miscibilité partielle**, au-delà de laquelle la structure cristalline du métal «**A**» est modifiée, la solution solide est dite **limitée**.

Afin de déterminer la solubilité d'un composant métallique dans un autre, **Hume-Rothery** (1959) a précisé les facteurs favorables à cette solubilité par des règles semi-empiriques dites règles de **Hume-Rothery** [4]. Chaque facteur apparaît comme une condition nécessaire mais non suffisante :

- a. **Effet de taille atomique (Règle des 15%)** : Pour qu'un métal «soluté B» ait une solubilité importante dans un métal «solvant A», la taille des

atomes de soluté ne doit différer de plus de 15% de celle des atomes du solvant.

- b. Règle de valence :** La solubilité est plus forte pour un soluté de valence élevée dans un solvant de valence faible que dans le cas inverse.
- c. Facteur électrochimique :** La formation des composés intermédiaires stables limitera la solution solide primaire. La probabilité de formation de tels composés est reliée à l'affinité chimique des éléments participants : elle augmentera lorsqu'un des éléments tend à être plus électronégatif et l'autre à être plus électropositif.

I.A.1.1 Types de solutions solides

Selon la répartition des atomes de «**soluté B**» parmi les atomes du «**solvant A**» nous distinguons deux types majeurs de solution solides. Les solutions solides de substitution et les solutions solides d'insertion.

a. Solutions solides de substitution

Lorsque les rayons atomiques du **solvant «A»** et du **soluté «B»** sont peu différents l'un de l'autre, en pratique $\frac{\Delta r}{r} \text{ soluté} < 15\%$ (1ère règle de **Hume-Rothery**), les atomes du soluté remplacent un par un les atomes du solvant sur son réseau propre (Figure I.1). La structure cristalline n'est pas modifiée, mais en général, le paramètre varie avec la concentration d'atome « **B** ».

Les atomes « **A** » et « **B** » peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau. Mais souvent ce n'est pas le cas, par suite d'un ordre plus ou moins parfait ou inversement d'une tendance aux atomes de même espèce à se grouper (Figure I.2) [4].

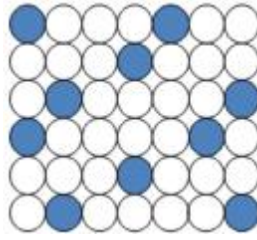


Figure I.1 : Schéma d'une solution solide de substitution.

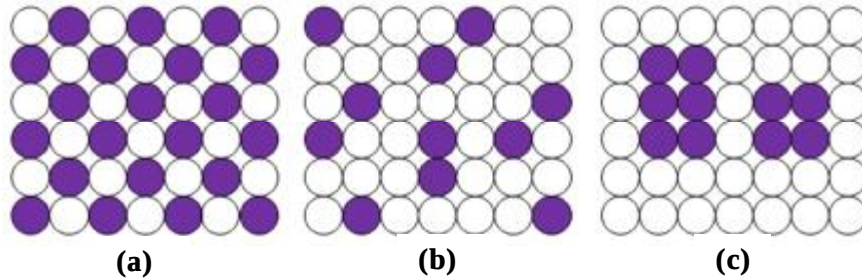


Figure I.2 : Structure des solutions solides : **(a)** Ordonnée, **(b)** Désordonnée, **(c)** Amas ou cluster.

b. Solutions solides d'insertion

Lorsqu'il se forme une solution solide d'insertion, les atomes du **soluté** «**B**» occupent les interstices (vides) du **solvant** «**A**» (Figure I.3). Les atomes n'occupent pas un interstice quelconque, mais occupent seulement ceux qui ont un volume suffisant pour les contenir. Les atomes insérables ont toujours un petit rayon atomique : H, B, N, C, O.

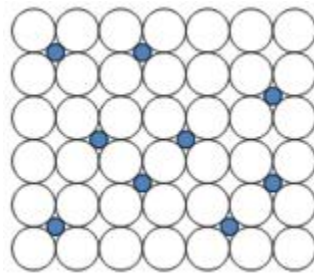


Figure I-3 : Schéma d'une solution solide interstitielle.

I.A.2 Thermodynamique des solutions

Une compréhension peu approfondie de la mécanique statistique suffit à décrire et à prédire beaucoup de propriétés thermodynamiques des solutions et

cela par l'intermédiaire du développement des modèles simples, les modèles les plus utilisés sont : les modèles de la solution **idéale, régulière et diluée**.

I.A.2.1 Solutions idéales

L'hypothèse principale pour ce type de solution est qu'il n'y ait pas un changement d'énergie associé au réarrangement des deux constituants « **A** » et « **B** » [5]. On appelle **solution idéale** une solution telle que le potentiel chimique μ_i de chacun des constituants peut se mettre sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(X_i) \quad (I.1)$$

Où : μ_i^0 , est le potentiel chimique molaire standard de l'élément **i**, X_i est la fraction molaire de l'élément **i**, **R** est la constante des gaz parfaits et **T** est la température.

$$g_i^{id} = \mu_i^{id} = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln(X_i) \quad (I.2)$$

$$G^{id} = \sum X_i \mu_i^{id} = RT \sum X_i \ln(X_i) \quad (I.3)$$

$$s_i^{id} = - \left(\frac{\partial g_i^{id}}{\partial T} \right) = -R \ln(X_i) \quad (I.4)$$

$$S^{id} = \sum X_i s_i^{id} = -R \sum X_i \ln(X_i) \quad (I.5)$$

D'où, g_i^{id} , s_i^{id} sont respectivement l'enthalpie libre molaire partielle de Gibbs et l'entropie molaire partielle de l'élément **i**, μ_i^{id} est le potentiel chimique molaire de l'élément **i**, X_i est la fraction molaire de l'élément **i**.

On déduit alors l'expression de l'enthalpie molaire partielle h_i^{id} de l'élément **i**:

$$h_i^{id} = \left[\frac{\partial \left(\frac{g_i^{id}}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = R \left[\frac{\partial \ln(X_i)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, X_i} = 0 \quad (I.6)$$

L'enthalpie molaire partielle de mélange de chaque élément **i** est nulle dans une solution idéale [6].

I.A.2.2 Solutions régulières

La plupart des solutions ne sont pas idéales, mais leur entropie de mélange est la même que celle des solutions idéales. Par contre, en raison des interactions entre les composants de la solution, il apparait un effet thermique lors de la formation de celle-ci ; de telles solutions sont appelées **solution régulières** [6]. Ce modèle fournit une bonne description qualitative pour beaucoup de phénomènes (ségrégation, chimie de surface, chimie des solutions...). Dans ce cas on remplace la fraction molaire X_i par l'activité a_i de solution où : $a_i = f_i X_i$ avec f_i coefficient d'activité donc l'enthalpie libre de l'élément i devient [7] :

$$g_i^{rg} = RT \ln(a_i) = RT \ln(X_i) + RT \ln(f_i) \quad (I.7)$$

$$G^{rg} = H^{rg} - TS^{rg} = \sum X_i (RT \ln(X_i) + RT \ln(f_i)) \quad (I.8)$$

Alors :

$$H^{rg} = RT \sum X_i \ln(f_i) \quad (I.9)$$

$$S^{rg} = RT \sum X_i \ln(X_i) \quad (I.10)$$

On définit le terme d'excès dans ce cas :

$$G^{ex} = G^{rg} - G^{id} = H^{rg} \quad (I.11)$$

I.A.2.3 Solutions diluées

Généralement, avec une faible concentration des solutés dans le solvant, la distance entre les atomes de solutés est très large, les interactions entre les solutés seront alors très faibles. Dans ce cas-là, on peut dire que l'activité des atomes de soluté est égale à la fraction molaire des solutés ($a_s = X_s$), dans ce sens, la solution suivra le comportement d'une solution idéale, et avec l'augmentation des éléments de soluté dans la solution, le comportement de solution va changer vers celui d'une solution régulière ($a_s = f_s X_s$) [8].

En conclusion, la solution diluée suivra le comportement de l'une des deux solutions (idéale et régulière), selon la concentration de l'élément de soluté (Figure I.4), elle peut aussi être en position intermédiaire aux deux cas.

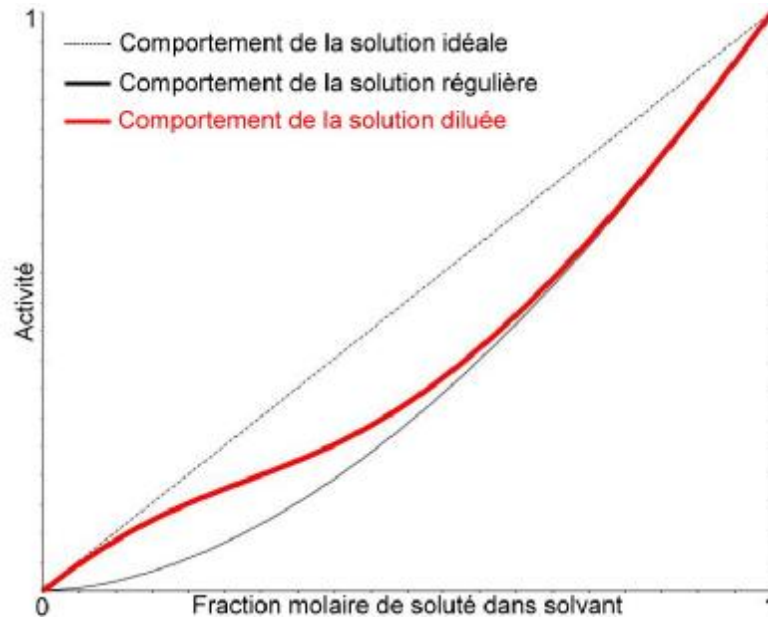


Figure I.4 : Evolution de l'activité en fonction de la fraction molaire pour les différents comportements d'une solution [8].

I.A.3 Joints de grains

Les matériaux cristallins couramment utilisés (à quelques exceptions près comme les semi-conducteurs ou les superalliages utilisés comme aubes de turbines en aéronautique) sont généralement polycristallins. A l'inverse du monocristal, le polycristal est formé d'un ensemble de grains de tailles plus ou moins grandes (de 1 μm à plusieurs millimètres selon le mode d'élaboration et les traitements thermomécaniques subis par le matériau). Ces grains sont juxtaposés les uns aux autres, les régions où les différents grains sont en contact sont appelées les **joints de grains**. Si les cristaux sont de nature différente, leur surface d'accolement est appelée **joint de phases** (Figure I.4). Ces régions sont des zones de transition interfaciale caractérisées par des structures plus ou moins perturbées permettant l'accommodation géométrique et cristallographique des grains constitutifs du polycristal [9, 10].

Les interfaces des joints de grains constituent des éléments majeurs de la microstructure d'un matériau et jouent un rôle primordial dans la plupart de ses propriétés d'emploi [11].

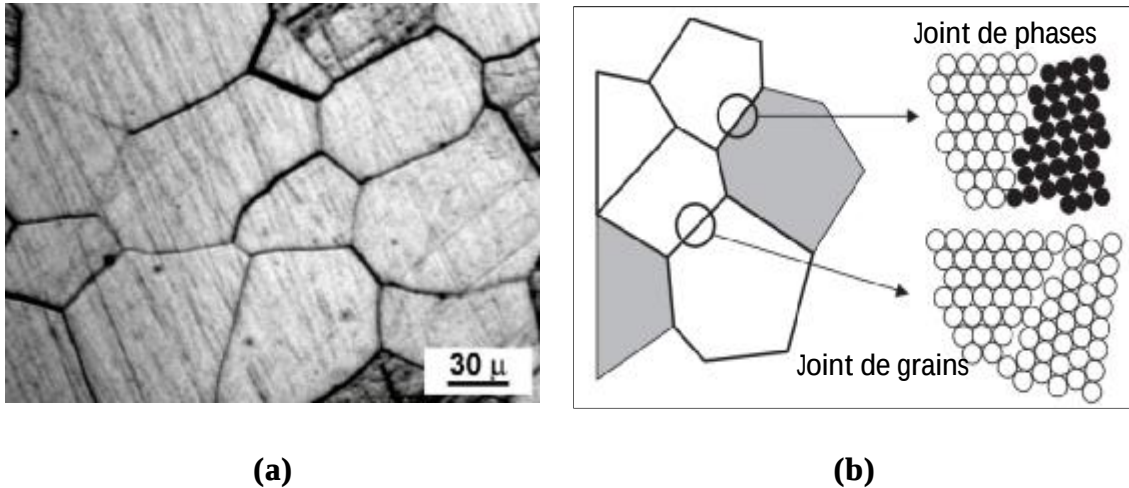


Figure I.5 : (a) Micrographie optique d'un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique, (b) schématisation à deux dimensions d'un joint de grains et d'un joint de phases.

Le joint de grains peut être considéré comme un arrangement bien défini d'atomes minimisant au mieux l'énergie d'excès de l'interface, par l'interpénétration de deux cristaux ayant subi une rotation et une translation l'un par rapport à l'autre. Ainsi, la description géométrique d'un joint de grains peut être représentée par «angle-axe» (θ $\langle uvw \rangle$) pour décrire la rotation relative (désorientation) entre deux cristaux.

L'axe de désorientation $\langle uvw \rangle$ représente deux degrés de liberté et l'angle de désorientation θ un degré de liberté. Cette représentation ne caractérise donc pas totalement la géométrie du joint de grains, mais constitue une base pour les relations entre les deux réseaux. La figure I.6 montre un joint de grains entre deux grains. Les deux cristaux ont 20° de désorientation entre eux [12].

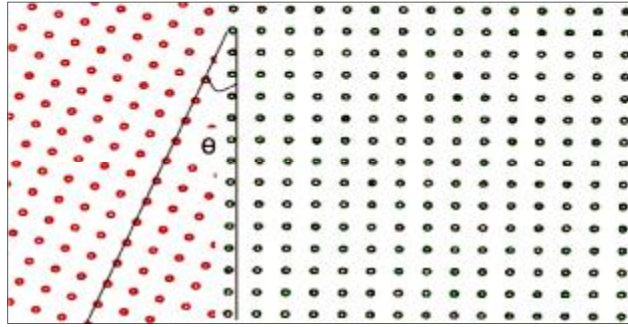


Figure I.6 : Schéma d'un Joint de grains avec une désorientation de 20° .

Il existe deux types de joints : les joints de **flexion** qui contiennent l'axe de rotation des grains (Figure I.7.a), et les joints de **torsion** qui sont perpendiculaires à cet axe (Figure I.7.b) [13].

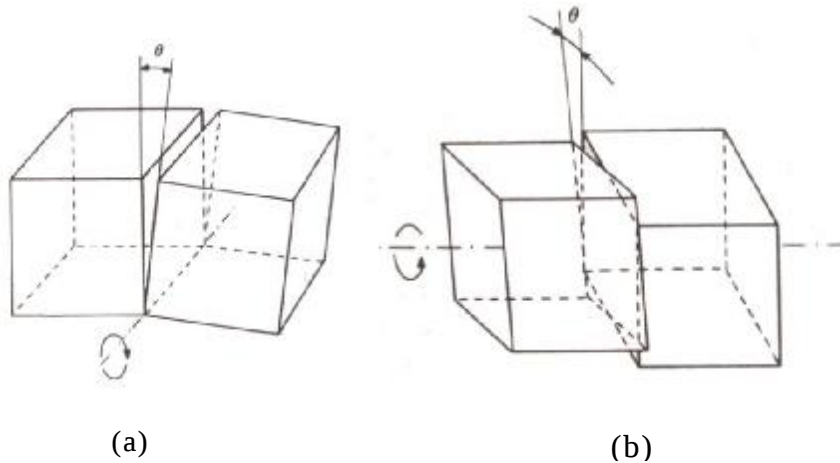


Figure I.7 : Types des joints, **(a)** joint de flexion, **(b)** joint de torsion.

I.A.1.1 Joints de grains spéciaux (CSL)

Pour une certaine orientation relative (appelée orientation de coïncidence) entre deux cristaux, une partie ou la totalité des sites du réseau dichromatique coïncide, c'est-à-dire qu'ils sont communs aux deux réseaux et formant un super réseau appelé **réseau de coïncidences des sites** (CSL : **Coincidences Sites Lattice**). Ce réseau est caractérisé par l'inverse de la densité (Σ) des sites coïncidents par rapport aux sites du cristal [14, 12], cette densité est décrite par la fonction :

$$\Sigma = \frac{\text{volume de la cellule élémentaire du CSL}}{\text{volume de la cellule élémentaire de réseau cristallin}} \quad (\text{I.12})$$

Si par exemple (Figure I.8) un réseau CSL a une rotation de 36.87° du réseau cubique autour de l'axe $\langle 100 \rangle$, ce réseau CSL possède une densité Σ :

$$\Sigma = \frac{a^3(\sqrt{5})^2}{a^3} = 5 \quad (\text{I.13})$$

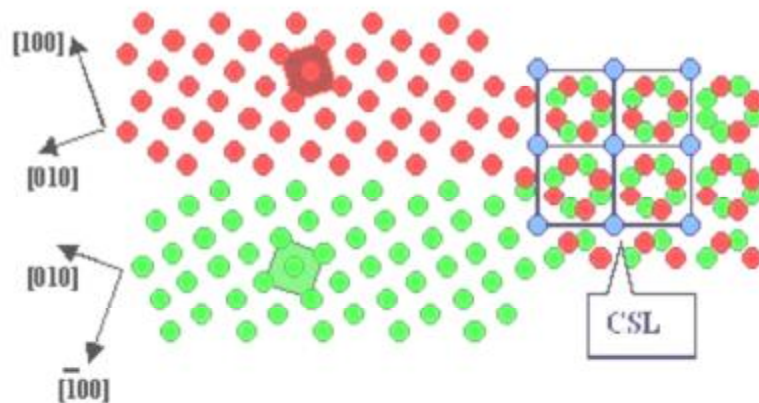


Figure I.8 : Représentation schématique de la géométrie du joint CSL pour une interface $\Sigma 5$ formée de deux réseaux cubiques simples en rotation 36.87° autour d'un axe $\langle 100 \rangle$.

I.A.3.2 Propriétés des joints de grains

Les joints de grains possèdent un certain nombre de propriétés remarquables parmi lesquelles [4] :

- Leur influence sur la déformation plastique ; les joints de grains empêchent les plans de glissement 'faciles' de se répercuter d'un grain à l'autre, ce qui rend le matériau plus résistant à la traction (un polycristal résistera mieux à la traction qu'un monocristal).
- La facilité avec laquelle s'y logent les atomes d'impuretés ou les précipités, cette propriété est à rapprocher de l'attraction entre dislocations et défauts ponctuels.
- La rapidité de l'autodiffusion le long des joints de grains.

- Lorsque la proportion de joints de grains est importante (cas des matériaux à nanostructures), leurs influences sur les propriétés thermodynamiques et cinétiques du matériau deviennent prédominantes.
- Les joints de grains jouent le rôle de sources et de puits de défauts ponctuels et dislocations. Au cours d'une trempe, les lacunes s'éliminent par exemple beaucoup plus vite au voisinage des joints qu'à l'intérieur des grains.
- Les joints de grains peuvent migrer de façon à former une configuration plus voisine de l'équilibre. Cette migration s'effectue par la diffusion, ce qui permet le réarrangement des atomes de part et d'autre part des joints.
- Les atomes d'impuretés peuvent ségréger aussi bien aux joints de grains qu'aux surfaces, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie interfaciale. Cette ségrégation s'effectue si la température n'est pas trop basse, pour que la diffusion soit possible. Cette ségrégation est la cause des phénomènes de fragilité intergranulaire et de corrosion intergranulaire.

I.A.4 Phénomène de diffusion

La diffusion est un phénomène de transport de la matière dans la matière, caractérisé à l'état solide par sa faible vitesse. Sous l'effet de ***l'agitation thermique***, les atomes d'un solide peuvent effectuer des sauts d'un site à un site voisin au sein d'un solide, ce qui provoque leur migration progressive. Les déplacements au sein du cristal, par mécanisme lacunaire ou interstitiel, sont moins rapides que ceux qui peuvent s'effectuer en surface ou dans les joints de grains (Figure I.9).

I.A.4.1 Différentes composantes et mécanismes de diffusion

Dans les matériaux polycristallins, une première composante de diffusion correspond au déplacement des atomes en direction des sites du réseau vacants résultant de l'existence de défauts ponctuels (lacunes et des atomes interstitiels) et des défauts à deux dimensions (des joints de grains, autres interfaces internes...). Ce type de diffusion porte le nom de diffusion de réseau

(diffusion de bulk). On parle d'**autodiffusion** dans le cas d'un déplacement des atomes d'un élément pur ou majoritaire et d'**hétérodiffusion** pour le déplacement des atomes d'un soluté au sein d'un solvant [10].

La mobilité des atomes dans les solides est rendue possible par le caractère imparfait de la structure cristalline. Les mécanismes de diffusion les plus fréquents dans un solide cristallin sont les suivants :

1. Mécanisme lacunaire ;
2. Mécanisme interstitiel ;
3. Diffusion superficielle ;
4. Diffusion dans un joint de grains.

I.A.4.2 Diffusion aux joints de grains

La diffusion due aux joints de grains est essentiellement liée à la microstructure du matériau et ne reflète pas ses caractéristiques chimique et cristalline. Les joints de grains étant des régions bidimensionnelles du cristal fortement désordonnées et riches en imperfections. En conséquence de cette structure particulière, l'énergie d'activation du processus de diffusion le long des joints de grains est, en général, beaucoup plus petite. Le joint de grains constitue de ce fait un chemin plus favorable au déplacement des atomes : ce qui explique pourquoi la diffusion intergranulaire est beaucoup plus rapide que la diffusion en volume [15].

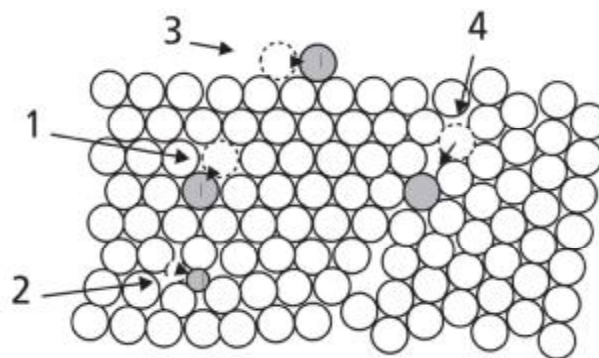


Figure I.9 : Mécanismes de diffusion les plus fréquents dans un solide cristallin.

(1): Mécanisme lacunaire; **(2)** : mécanisme interstitiel (envisageable uniquement pour des solutés de petite taille); **(3)** : diffusion superficielle; **(4)** : diffusion dans un joint de grains.

Phénomènes de ségrégation dans les alliages

Dans le domaine de la métallurgie, on définit la ségrégation comme l'hétérogénéité de la composition chimique sur le produit final. Elle est induite au cours de la solidification, cette ségrégation est plus souvent une source de faiblesse mécanique, pour les pièces produites et quel que soit le procédé utilisé : moulage, coulée continue, métallurgie des poudres, etc [16].

Notons que le terme de ségrégation est utilisé dans la métallurgie et la science des matériaux pour décrire des phénomènes divers. Pendant la solidification d'un alliage en fusion, les différences de concentrations se produisent à l'échelle **métrique**. Nous distinguons alors trois types de ségrégation : **macroségrégation**, **microségrégation**, **intergranulaire** dite aussi **nanoségrégation** (c'est-à-dire se produisant à l'échelle **nanométrique**).

I.B.1 Aspect de la ségrégation aux surfaces, aux interfaces

Dans un système hétérogène, lorsque l'on passe d'une phase à une autre phase adjacente, les propriétés physico-chimiques peuvent subir un changement remarquable. La zone qui est le lieu de ce changement est appelée **interface**. Dans un solide, les sites pour lesquels les atomes d'un des constituants possèdent une basse énergie sont le lieu d'une ségrégation d'équilibre. Le phénomène de ségrégation peut avoir lieu dans différents types de contact regroupant les surfaces libres, les interfaces entre phases, les défauts d'empilement, les interfaces précipité/matrice en plus des joints de grains. Ces

derniers sont les principales interfaces qui intéressent le plus les métallurgistes. Cependant, il faut noter que toutes ces interfaces se comportent d'une manière similaire malgré leur différence. Une visualisation plus complète du processus de la ségrégation est présentée sur la figure I.10 [5].

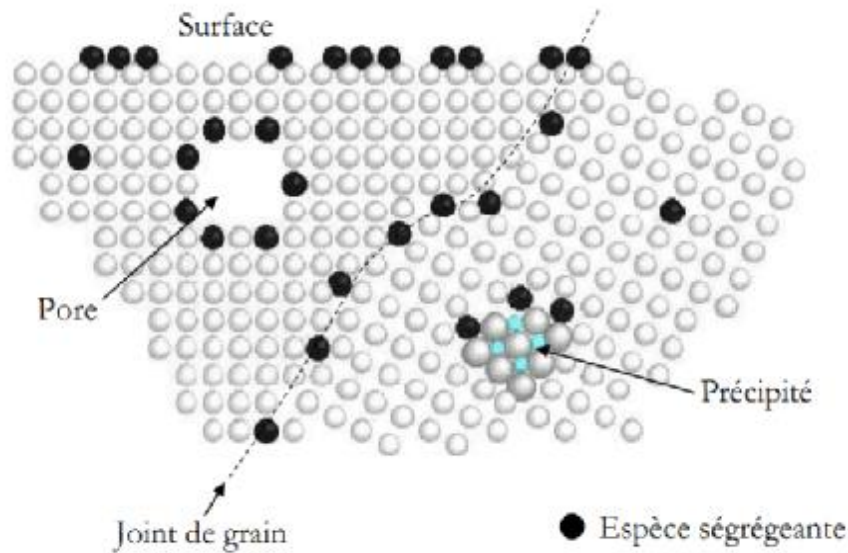


Figure I.10 : Schéma représentant la ségrégation aux différentes interfaces [5].

I.B.2 Macroségrégation

La ségrégation peut être observée à différentes échelles. Lorsqu'elle est visible à l'échelle de pièces moulées, il s'agit de macroségrégation (Figure I.11). Ce type de ségrégation peut avoir un rayon d'action variant de 1cm à 1m. Elle se remarque par une nette différence dans la concentration en soluté entre les premières et les dernières fractions solidifiées des pièces coulées. Habituellement, la solidification débute à l'extérieur de la pièce et le front de solidification tend à se diriger vers les parties centrales (Figure I.12). Lorsque l'interface solide-liquide rejette le soluté, il se produit un enrichissement en soluté au cœur de la pièce, laissant celui-ci plus riche en soluté qu'en surface. ***Le phénomène de ségrégation est d'autant plus important que les dimensions des pièces sont grandes.*** [17]

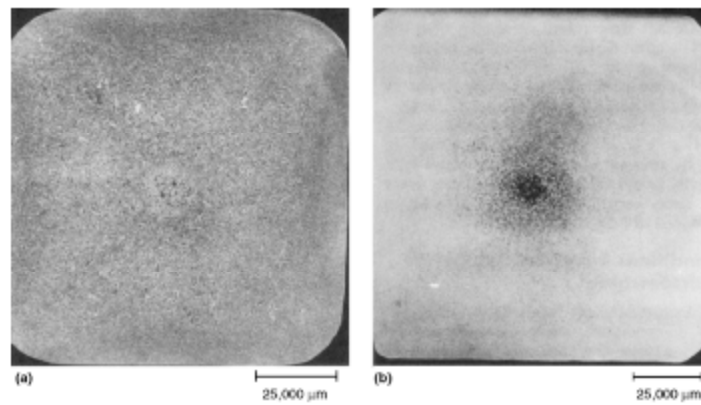


Figure I.11 : Macroségregation sur coupe transversale d'un lingot d'acier [17].

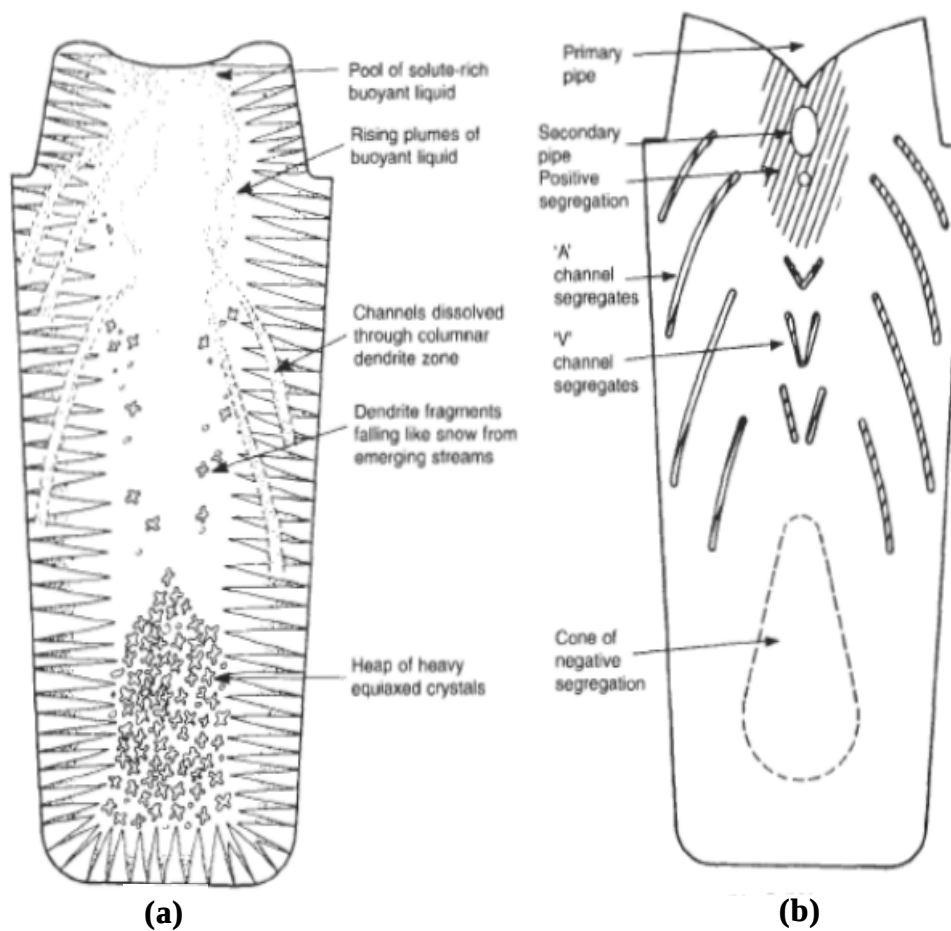


Figure I.12: Développement de la macroségregation dans un lingot d'acier, (a) au cours de la solidification, (b) à la fin de solidification [17].

I.B.3 Microségrégation

La microségrégation se distingue à l'échelle **dendritique**, généralement de 10 à 100 μm . Ce type de ségrégation présente un gradient de concentration à travers la section transversale des dendrites et peut souvent être éliminé en partie ou en totalité à l'aide d'un traitement thermique d'homogénéisation qui uniformise les concentrations des éléments d'alliage à l'intérieur des grains. La section qui suit explique plus explicitement la ségrégation sous trois conditions différentes : avec diffusion complète, sans diffusion et avec diffusion partielle dans le solide [17].

I.B.4 Ségrégation intergranulaire

La ségrégation intergranulaire est un phénomène d'enrichissement local en soluté (élément d'addition ou impureté) résultant d'une redistribution de celui-ci entre le cristal et certains sites d'imperfection du réseau cristallin (dislocations, surfaces, interfaces, etc.) (Figure I.10) lors d'un traitement thermique ou thermomécanique [18]. Pour tout matériau polycristallin, les conséquences de la ségrégation d'interface sur les propriétés structurales et fonctionnelles sont considérables : fragilité, corrosion intergranulaire, glissement intergranulaire, etc [19].

On distingue généralement deux types de ségrégation intergranulaire selon les forces motrices mises en jeu : **ségrégation d'équilibre** et **ségrégation hors d'équilibre**.

I.B.4.1 Ségrégation d'équilibre

La ségrégation d'équilibre est associée au désordre des atomes (soluté et solvant) qui constituent le matériau au niveau des interfaces où il y a des sites d'énergie différente de ceux dans le réseau auquel les atomes de solutés peuvent se déposer. Ce type de partitionnement des solutés entre le joint de grains et le cristal a été prédit par **McLean** en 1957 [20]. C'est aussi un phénomène d'adsorption réversible selon la force motrice qui joue un rôle très important pour le déplacement des atomes de soluté vers les sites d'énergie minimale dans

le système. Seul le cœur du joint est fortement affecté par la ségrégation d'équilibre [18].

I.B.4.2 Ségrégation hors équilibre

La ségrégation hors équilibre (expliquée par Westbrook en 1964 [21]) résulte du couplage des solutés avec les lacunes qui se déplacent vers les sources des joints de grains, lors d'une trempe, lors de l'application d'une contrainte, ou encore par collision des solutés avec une interface mobile.

La ségrégation hors équilibre est généralement due aux gradients thermiques de concentration en lacunes qui apparaissent lors des changements brusques de température. Une trempe entraîne par exemple un mécanisme de transport de paires lacune-soluté de la matrice vers le joint de grains qui joue alors un rôle de puits pour les défauts ponctuels. Le drainage du soluté par les joints de grains mobiles lors de la solidification, de la recristallisation et du grossissement des grains sont tous aussi considérés comme des phénomènes hors équilibre. Une ségrégation hors équilibre peut aussi résulter d'effets d'irradiation par les neutrons ou d'une déformation à grande vitesse. La ségrégation hors équilibre affecte une zone relativement large de part et d'autre du joint de grains, pouvant atteindre quelques microns [18].

La ségrégation hors équilibre est décrite plus succinctement que la ségrégation d'équilibre bien que le premier phénomène est aussi important que le second, car son approche théorique demeure moins avancée [19].

I.B.5 Forces motrices de la ségrégation d'équilibre

Les forces motrices sont soit d'origine **élastique**, soit d'origine **électronique**. La considération des forces du premier type est souvent suffisante pour comprendre l'interaction et pour obtenir des énergies de ségrégation avec une bonne approximation.

Dans les interactions **élastiques** on distingue deux types : les unes sont liées aux différences de taille (**effet stérique**) et les autres aux différences de modules

d'élasticité. Dans le premier cas, l'énergie d'interaction pour la ségrégation est égale à la diminution de l'énergie de déformation élastique qui résulte du fait qu'un atome trop gros (ou trop petit) pour un site du cristal trouve un site dans le joint de grains qui lui est mieux adapté. Dans le second cas, l'atome de soluté est considéré comme une inhomogénéité élastique, les effets sont généralement moins prononcés que ceux liés à la taille.

Les **effets électroniques** sont plus ou moins forts selon les différences d'électronégativité entre soluté et solvant, le rapport (nombre d'électrons de valence / atome : e/a) et le caractère angulaire des orbitales de valence. Ils sont faibles lorsque le soluté occupe un site dans le joint similaire à un site dans le cristal. Ils sont forts lorsqu'il y a formation de nouvelles liaisons, le site dans le joint diffère du site dans la matrice conduisant à une nouvelle densité d'états électroniques à l'interface [19].

CHAPITRE II :

Différentes approches à l'étude de la ségrégation.

Magnésium et ses alliages

Différentes approches à l'étude de la ségrégation

II.A.1 Approches thermodynamiques de l'étude de la ségrégation d'équilibre

II.A.1.1 Equation générale de la ségrégation d'équilibre

Selon les études sur la ségrégation [22, 23], à l'interface, de l'impureté I dans un système avec l'élément chimique de la matrice M , la ségrégation peut être représentée par la réaction réversible suivante :



Où ϕ représente l'interface. À l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de chaque espèce dans tous les points du système sont égaux et peuvent être décrits d'après la réaction précédente (II.1) comme :

$$\mu_M^\phi + \mu_I = \mu_M + \mu_I^\phi \quad (\text{II.2})$$

Où μ_M^ϕ et μ_I^ϕ sont respectivement les potentiels chimiques des éléments de la matrice M et de l'impureté I dans l'interface ϕ , μ_M et μ_I sont les potentiels chimiques dans le grain.

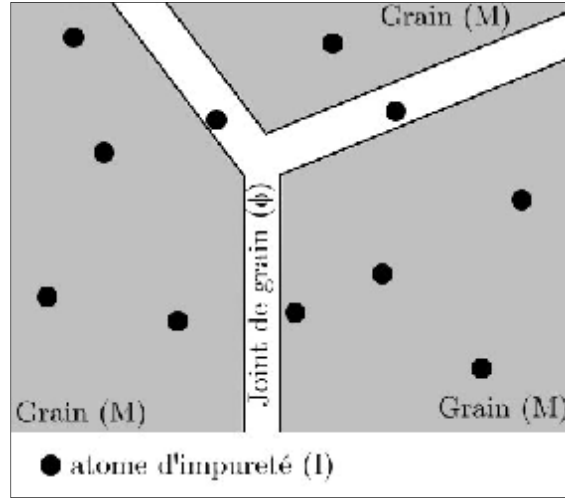


Figure II.1 : Structure d'un joint de grains avec des impuretés distribuées aléatoirement.

Les potentiels chimiques d'un élément i dans le grain et dans l'interface sont respectivement définis par les relations suivantes :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{II.3})$$

$$\mu_i^\phi = \xi_i^{0\phi} + RT \ln(a_i^\phi) - \sigma \omega_i \quad (\text{II.4})$$

Où $\xi_i^{0\phi}$ est l'énergie libre molaire partielle de l'élément i à l'interface, ω_i est l'aire molaire partielle de l'élément i dans l'interface, σ est la tension d'interface.

En substituant les équations (II.3) et (II.4) dans l'équation (II.2) et en utilisant le rapport général entre l'activité et la fraction molaire $a_i = f_i X_i$, l'équation générale de la ségrégation sera sous la forme suivante :

$$\frac{X_I^\phi}{(X_M^\phi)^{\frac{\omega_I}{\omega_M}}} = \frac{X_I}{(X_M)^{\frac{\omega_I}{\omega_M}}} \exp \left(-\frac{\Delta G_I^0 + \overline{\Delta G_I^E}}{RT} \right) \quad (\text{II.5})$$

Où X_i^ϕ et X_i représentent respectivement les fractions molaires de l'élément i ($i: I, M$) dans l'interface ϕ et dans le grain, telles que les quantités ΔG_I^0 et $\overline{\Delta G_I^E}$ sont données par :

$$\Delta G_I^0 = \xi_I^{0\phi} - \mu_I^0 - \frac{\omega_I}{\omega_M} (\xi_M^{0\phi} - \mu_M^0) \quad (\text{II.6})$$

et

$$\Delta \overline{G}_I^E = RT \left(\ln \frac{f_I^\phi}{f_I} - \frac{\omega_I}{\omega_M} \ln \frac{f_M^\phi}{f_M} \right) \quad (\text{II.7})$$

Dans cette notation, la valeur négative de $\Delta G_I = \Delta G_I^0 + \Delta \overline{G}_I^E$ implique un enrichissement de l'impureté (soluté) dans l'interface (ségrégation), alors qu'une valeur positive impliquerait plutôt un épuisement d'impuretés à l'interface.

L'équation (II.5) est relativement simple, alors que les équations (II.6) et (II.7) ne sont pas pratiques puisque les valeurs du potentiel chimique et du coefficient d'activité ne sont pas connues. Par conséquence, quelques approximations empiriques et semi-empiriques ont été dérivées pour estimer la température et la dépendance compositionnelle de la ségrégation. Le modèle le plus commun repose sur une solution régulière de substitution donnée selon **l'approximation quasi-chimique de l'ordre zéro**. Ce modèle suppose que les atomes de soluté et du solvant sont aléatoirement distribués parmi un nombre fixé de sites équivalents dans le volume et à l'interface [22].

a. Équation de Langmuir et McLean

En supposant une ségrégation d'interface dans les systèmes binaires sans interaction et en considérant l'approximation selon laquelle l'aire molaire du soluté est la même que celle du solvant ($\omega_I = \omega_M$), l'équation générale de la ségrégation simplifiée est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{X_I^\phi}{X^{0\phi} - X_I^\phi} = \frac{X_I}{1 - X_I} \exp \left(- \frac{\Delta G_I^0}{RT} \right) \quad (\text{II.8})$$

Et l'enthalpie libre de ségrégation s'écrit : $\Delta G_I^0 = \Delta H_I^0 - T\Delta S_I^0$

Dans cette approche, une quantité limitée de positions atomiques est disponible à une interface pour la ségrégation des solutés, cette quantité est représentée par une fraction molaire de la couche d'interface couverte de ségrégant à la saturation $X^{0\phi}$ [22]. Historiquement, l'équation de ségrégation de **Langmuir-McLean** a été la première description du comportement de ségrégation à l'interface solide en termes de composition et de température. Elle a été fréquemment utilisée pour caractériser la ségrégation dans les joints de grains, par exemple pour le phosphore dans le fer- α [24], ou l'indium dans le nickel [25].

b. Equation de Seah et Hondros

Seah et Handros ont appliqué *la théorie d'adsorption de gaz multicouches* de **Brunauer, Emmett et Teller** (BET) [26] pour une description analogue à celle de la théorie de BET mais qui soit valide dans l'état solide. Dans un système binaire dilué, l'équation de ségrégation est donnée par :

$$\frac{X_I^\phi}{X^{0\phi} - X_I^\phi} = \frac{X_I}{X_I^*} \exp\left(-\frac{\Delta G_I'}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

et l'enthalpie libre de ségrégation de ce modèle s'écrit sous la forme suivante

$$\Delta G_I' = \Delta G_I^0 - \Delta G_I^{sol} \quad (\text{II.10})$$

Où X_I^* est la limite de solubilité du soluté **I** dans la matrice **M**, ΔG_I^{sol} est l'énergie libre de la solution du soluté **I** dans la matrice **M** à la limite de solubilité [$X_I^* = \exp(\Delta G_I^{sol}/RT)$] [27].

Seah et Hondros expliquent leurs résultats de la ségrégation aux joints de grains de l'étain dans le fer [28, 29], ainsi que ceux du sulfure, du phosphore et de l'antimoine dans le fer et le nickel [30].

Pour un faible enrichissement à l'interface ($X_I^\phi \ll X^{0\phi}$), l'équation (II.9) se réduit à :

$$\beta_I = \frac{X_I^\phi}{X^{0\phi}} \cdot \frac{1}{X_I} = \frac{1}{X_I^*} \exp\left(-\frac{\Delta G_I'}{RT}\right) \quad (\text{II.11})$$

β_I est le rapport d'enrichissement d'interface.

L'analyse de beaucoup de données expérimentales de la ségrégation aux joints de grains montre que l'enthalpie libre de ségrégation $\Delta G_I'$ est faible et possède relativement une basse valeur comprise entre -20 et 0 kJ/mol. L'équation (II.11) peut ainsi être écrite sous la forme :

$$\beta_I = \frac{K}{X_I^*} \quad (\text{II.12})$$

Et

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_I'}{RT}\right) \quad (\text{II.13})$$

Où la valeur de K (coefficient de ségrégation) est comprise dans la gamme allant de 1.8 jusqu'à 10.8 pour une large variété des systèmes. En utilisant l'équation (II.12), le rapport d'enrichissement aux joints de grains d'un soluté I dans la matrice M , peut être prévu dans un ordre de grandeur sur la base d'une connaissance de la limite de solubilité dans le matériau [31].

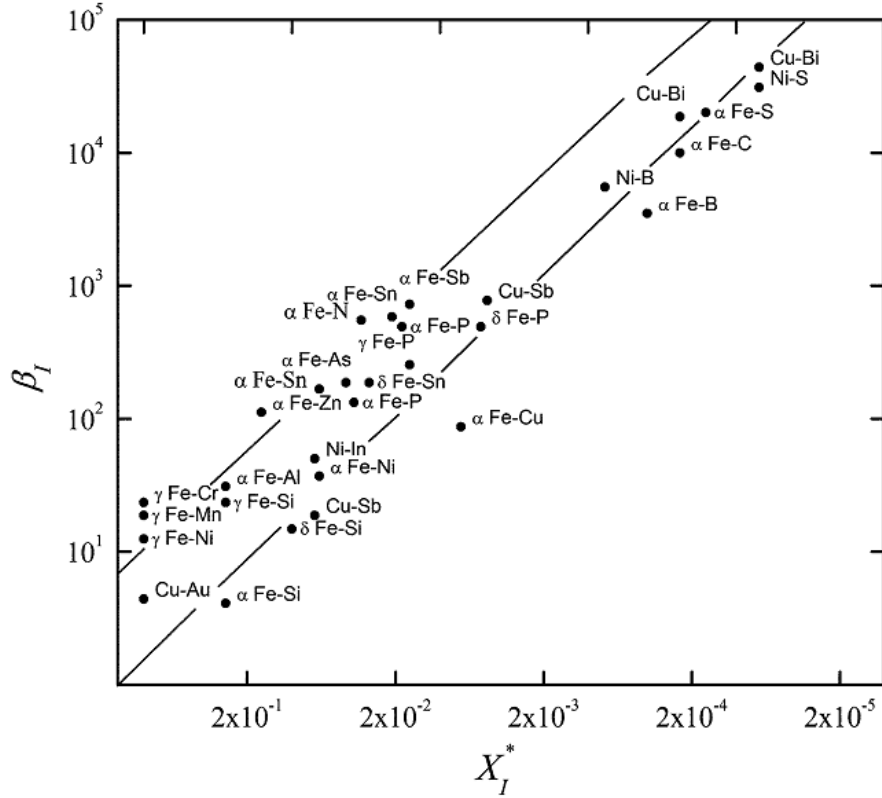


Figure II.2 : Corrélation entre le facteur d'enrichissement β_I mesuré aux joints de grains en fonction de la limite de solubilité X_I^* . [22]

K diminue avec l'augmentation de la température et de la concentration volumique du ségrégant. Ceci est causé par l'activité changeante en raison de l'interaction croissante d'impureté-impureté et de la nécessité que le ségrégant occupe les sites des joints de grains d'énergie plus élevée [32].

II.A.2 Calcul *Ab initio*

La ségrégation d'interface peut être simulée sur la base ***ab initio*** par la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons (méthode quantique), pour un système contenant un joint de grain sans/avec éléments d'impuretés. Ceci est certainement la manière la plus simple pour simuler les phénomènes de ségrégation. D'autres alternatives (classiques) peuvent exister pour la simulation des phénomènes de ségrégation d'interfaces telles que la statique moléculaire (MS) dynamique moléculaire (MD) ou les techniques de Monte-Carlo (MC) [23].

Parmi les méthodes quantiques, nous distinguons celles de type **Hartree-Fock** (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique). Les méthodes **post-Hartree-Fock** ne comprennent aucun traitement de la corrélation, tandis que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation des électrons. Ces méthodes nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

II.A.2.1 Problème à N corps

Les méthodes quantiques sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.14})$$

Où ψ la fonction d'onde et H l'Hamiltonien non-relativiste. Pour un système de N noyaux et n électrons, l'Hamiltonien du système est donné sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
H = & \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - R_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\
& + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}
\end{aligned} \tag{II.15}$$

M_i est la masse des noyaux aux positions R_i et m_i la masse des électrons aux positions r_i . Le premier et le second terme représentent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, le troisième représente l'interaction électrostatique entre noyaux et électrons. La répulsion inter-électronique se manifeste dans le quatrième terme, dit de répulsion coulombienne, qui peut s'interpréter comme l'énergie coulombienne classique, tandis que le dernier représente l'interaction coulombienne entre noyaux eux-mêmes.

Pour un système possédant N atomes et n électrons, le problème à traiter est un problème à $(N + n)$ particules en interaction électromagnétique, la complexité de ce problème serait très importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- Approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- Approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.A.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger (II.14) est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, **Max Born** et **Robert Oppenheimer** [33] ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. Cette approximation *considère la position des noyaux atomiques fixes et leur énergie cinétique peut donc être négligée* et le terme *d'interaction entre noyaux, est considéré comme une constante* (que l'on notera V_{nn}). De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel

d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\psi = (T + U + V_{ext})\psi = E\psi \quad (\text{II.16})$$

Bien que l'approximation de Born Oppenheimer permet de réduire d'une façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, le problème restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps, et la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut être découpée en contributions à une particule, en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu.

II.A.2.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associés à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci n'est valable que pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est négligé. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de **Pauli** (les électrons sont des fermions) car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème peut être contourné par la description de la fonction d'onde comme un **déterminant de Slater** (II.17) construit à partir des n spin-orbitales

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.17})$$

La méthode **Hartree-Fock** est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde de type **Slater**. Les équations de **Hartree-Fock** peuvent être vues comme une équation de Schrödinger appliquée à un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes. L'inconvénient

majeur de cette méthode est le manque de corrélation électronique, qui peut être définie, pour les méthodes *ab initio*, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite HF.

II.A.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Historiquement les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent **L.H. Thomas** [34] et **E. Fermi** [35] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle même, amélioré par **P.A. Dirac** [36] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. Un peu plus tard, **J.C. Slater** [37] proposera un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré par l'introduction d'un potentiel local. Cette méthode appelée **Hartree-Fock-Slater**. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de **Hohenberg** et **Kohn** en 1964 [38] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

La densité électronique d'un système à N électrons associée à une fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{II.18})$$

Où ρ est normée à n . La DFT repose donc, sur les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** [38]. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un **principe variationnel** par rapport à ρ .

Théorème 1 :

Il y a une et une seule correspondance entre la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ pour un système à plusieurs électrons (atome, molécule,...), et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, une conséquence immédiate ressort et est que la valeur probable de l'état fondamental de n'importe quelle observable physique $\hat{O}$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental

$$O[\rho] = \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{O} | \psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{II.19})$$

Théorème 2 :

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_f(\mathbf{r})$ de l'état fondamental, dans ce cas-là la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental $E_{V_{ext}}[\rho]$ est de la forme :

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ E_{V_{ext}}[\rho] &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Où la densité fonctionnelle de **Hohenberg-Kohn** $F_{HK}[\rho]$ est **universelle** pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne contient aucune information de système. $E_{V_{ext}}[\rho]$ atteint sa valeur **minimale** (qui est l'énergie de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à $V_{ext}(\mathbf{r})$.

Le schéma où illustre l'apport que fournit le premier théorème de **Hohenberg-Kohn**. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution **traditionnelle** de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe permettra la détermination des différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée. Le premier théorème de **Hohenberg-Kohn** représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que **toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental**.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & \Leftarrow & \rho_f(\mathbf{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \psi_i(\mathbf{r}) & \rightarrow & \psi_f(\mathbf{r}) \end{array}$$

Comme conséquence du deuxième théorème, et plus précisément du fait que la densité de l'état fondamental minimise $E_{V_{ext}}[\rho]$, la méthode variationnelle de **Rayleigh-Ritz** peut être utilisée pour obtenir la densité de l'état fondamental et que $E_{V_{ext}}[\rho]$ déterminée pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} , est égale à l'énergie de l'état fondamental. Uniquement cette énergie a une signification physique.

La fonctionnelle de **Hohenberg-Kohn** $F_{HK}[\rho]$ ne contient aucune information concernant les noyaux et leur positions, par conséquent, la fonctionnelle est la même pour tout système à plusieurs électrons. Malheureusement $F_{HK}[\rho]$ n'est pas connue, et à ce niveau, la DFT reste formellement une théorie exacte non utilisable.

II.A.2.5 Equation de Kohn et Sham

Une étape très importante vers l'application de la DFT a été réalisée par **Kohn et Sham** lorsqu'ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle F_{HK} comme suit :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_X[\rho] + V_C[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Où $T_0[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons supposés sans interaction, la contribution de Hartree qui décrit l'interaction avec le champ obtenu en moyennant $V_H[\rho]$ sur les positions des autres électrons, $V_X[\rho]$ et $V_C[\rho]$ représentent respectivement les fonctionnelles d'échange et de corrélation [39].

Bien qu'aucun site de l'interaction électron-électron n'est tenu en compte, $V_H[\rho]$ est déjà une bonne approximation pour l'interaction électronique, et nous pouvons ainsi écrire :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.22})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissantes entre elles, soumises à deux potentiels extérieurs $V_{XC}[\rho]$ et $V_{ext}[\rho]$ avec l'Hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.23})$$

$$\hat{H}_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.24})$$

Avec l'opérateur de l'échange-corrélation donné par la fonctionnelle dérivative

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II.25})$$

Le théorème de **Kohn-Sham** peut être maintenant formulé et la densité exacte de l'état fondamentale $\rho(\mathbf{r})$ pour système de n électrons est donnée comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.26})$$

Où la fonction d'onde pour une particule $\phi_i(\mathbf{r})$ est n solutions de minimum d'énergie de l'équation de **Kohn** et **Sham**.

$$H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.27})$$

Et maintenant, on n'a pas gagné beaucoup. Pour trouver la densité de l'état fondamental, on n'a pas besoin d'utiliser le second théorème de **Hohenberg-Kohn**, mais on peut compter sur la résolution d'équations de Schrödinger, comme des particules sans interaction. L'utilisation de l'équation Schrödinger *régulière* aurait conduit à un système beaucoup plus difficile de couplage des équations différentielles, due de l'interaction électron-électron.

Les opérateurs de **Hartree** et d'échange-corrélation dépendent de la densité, qui à son tour dépend de $\phi_i(\mathbf{r})$ qui sont recherchées. Ceci signifie que nous traitons un problème d'auto-cohérence.

Les solutions $\phi_i(\mathbf{r})$ déterminent l'équation originale (V_H et V_{XC} dans H_{KS}), et l'équation ne peut pas être résolue par écrit et avant sa solution soit connue. Une procédure itérative est nécessaire pour échapper à ce paradoxe. Certainne densité de départ ρ_0 , et l'Hamiltonien sera construit avec elle. Le problème aux valeurs propres est résolu, et les résultats dans un ensemble de $\phi_1(\mathbf{r})$ à partir de laquelle une densité ρ_1 peut-être dérivée.

Très probablement ρ_0 sera différente de ρ_1 . Maintenant ρ_1 est utilisé pour construire H_{KS2} , qui donnera ρ_2 , etc. La procédure peut être mise en place de telle façon que cette série converge vers une densité de ρ_f qui génère un H_{KSf} qui donne comme solution à nouveau ρ_f : cette densité finale est alors compatible avec l'Hamiltonien (voir la figure II.3) [40].

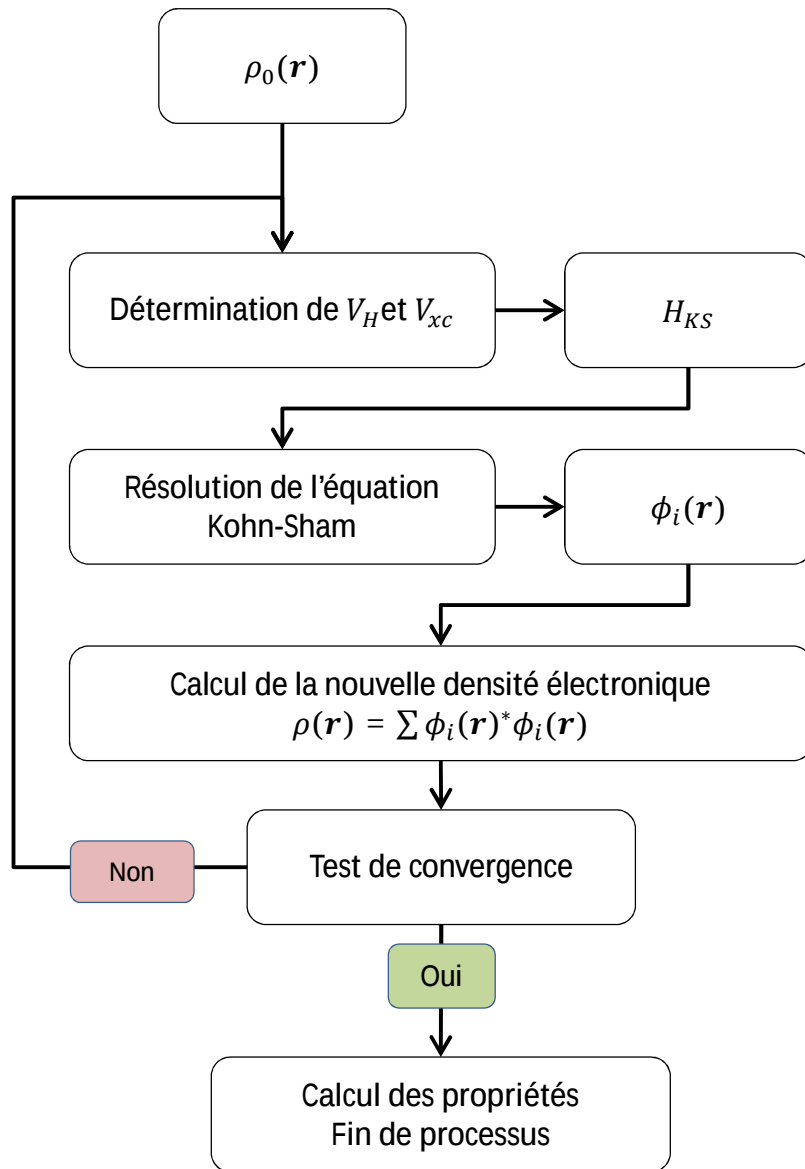


Figure II.3 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de **Kohn-Sham**

II.A.2.6 Approximation de l'échange et corrélation

Comme il a été mentionné dans la section précédente, l'équation de **Kohn** et **Sham** peut être résolue si la fonctionnelle d'échange-corrélation est connue. Etant donné le fait qu'aucune expression exacte n'est connue, l'introduction de certaines approximations serait nécessaire. De ce fait, deux grandes familles de fonctionnelles ont été proposées,

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité soit exacte, le potentiel d'échange qui résulte du principe d'exclusion de **Pauli** et les corrélations induites par le mouvement des électrons les uns par rapport aux autres, ne peuvent être calculés que en moyennant certaines approximations. L'une des premières tentatives pour l'estimation du terme d'échange et de corrélation, est l'approximation de la densité locale :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.28})$$

Où ε_{XC}^{hom} est l'énergie d'échange et corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogènes de densité ρ . Pour certains systèmes (magnétiques par exemple) il est nécessaire d'introduire l'effet du spin dans la densité, et l'approximation d'échange et de corrélation LSDA dans ce cas serait alors :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho, \sigma] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\mathbf{r}), \sigma)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.29})$$

Avec la densité moyenne qui est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow \quad (\text{II.30})$$

Et la polarisation de spin par :

$$\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow \quad (\text{II.31})$$

Bien qu'elle soit simple, La LDA fournit de bons résultats pour beaucoup de systèmes réels avec une densité électronique lentement variante. Mais pour des systèmes fortement inhomogènes telles que les molécules ou les réactions en surface, la LDA ne concorde pas avec certains résultats comme la surestimation des énergies de liaison et de cohésion (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30 % et peuvent atteindre 50%), la sous-estimation des paramètres de maille à l'équilibre. Aussi, elle donne le fer comme étant stable dans la structure FCC au lieu de BCC [39].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

En réalité la densité électronique dans un système n'est pas homogène en tout point $\mathbf{r}$ **mais** elle varie spatialement. La LDA peut être améliorée en introduisant non seulement la densité mais également son gradient dans l'expression de l'échange et corrélation induisant ainsi une correction semi-locale. C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [41]. Celle-ci s'exprime par :

$$V_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \Delta\rho^\uparrow, \Delta\rho^\downarrow) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.32})$$

Plusieurs formes de cette approximation semi-locale ont été développées par **Perdew** et **Wang** (GGA-PW) [42], **Perdew-Burke-Ernzerh** (GGA-PBE) [43], et la Meta-GGA [44], la différence entre celles-ci, réside dans le choix des dérivées de l'énergie d'échange et corrélation par rapport aux gradients de densité d'ordre supérieur à un, ainsi qu'aux détails de la paramétrisation. Ces fonctionnelles apportent une nette amélioration de la précision pour le calcul des propriétés structurales et électroniques. Cependant, la valeur du gap d'énergie pour les semi-conducteurs reste considérablement sous-estimée par les fonctionnelles GGA classiques.

c. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides prennent en compte la partie exacte de l'échange, l'une des premières est celle de **A.D. Becke** [45] :

$$V_{XC}^{Hyb} = \alpha(V_x - V_x^{GGA}) + V_{XC}^{GGA} \quad (\text{II.33})$$

Où α est un paramètre ajustable et V_x est l'énergie exacte de l'échange. Une large famille de fonctionnelles non locales a été proposée par la suite, afin d'améliorer la précision sur l'estimation de l'énergie d'échange et de corrélation.

Les meilleures fonctionnelles sont celles qui présentent un très faible écart par rapport aux résultats expérimentaux pour les atomes, les molécules et les solides. Cependant, il faudrait également prendre en considération le fait que les

conditions générales des méthodes expérimentales sont différentes de celle de la DFT qui reste limitée à $T = 0K$.

II.A.2.7 Méthode des Pseudopotentiels

L'idée de base de la méthode des pseudopotentiels est d'obtenir les états de valence d'un système sans avoir recours à calculer les états de cœur. Ces derniers sont localisés près du noyau, très peu sensibles à l'environnement, et difficiles à représenter sur une base d'ondes planes, car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. Par contre, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau, ce sont-elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. D'où le principe de la méthode, qui consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par les cœurs ioniques inertes appelé pseudopotentiel. Ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence, sans inclure explicitement dans le calcul, les électrons du cœur.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(\mathbf{r})$ (Figure II.4), L'égalité $\psi^{ps}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome, et à l'intérieur de cette sphère la forme $\psi^{ps}(\mathbf{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [46].

La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. Il existe trois grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Humann *et al* [47].
- Les pseudopotentiels Ultra-doux introduit par Vanderbilt. [48]
- Les pseudopotentiels Dual-Space Gaussien introduits par Goedecker *et al* [49].

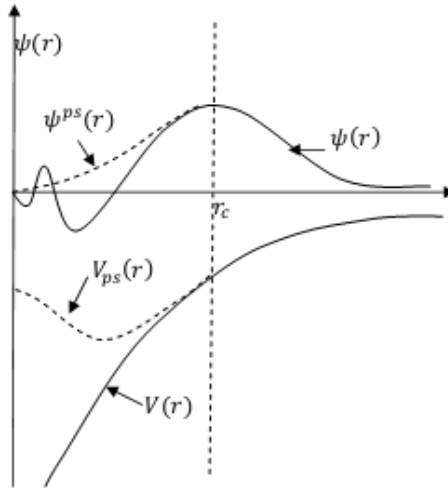


Figure II.4 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel

a. Pseudopotentiels à norme conservée (NCPP)

Un pseudopotentiel valide doit être doux et transférable. Le terme doux est utilisé pour décrire un pseudopotentiel qui nécessite peu d'ondes planes et la transférabilité est liée à la reproduction par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise. Pour cela, on utilise le concept de conservation de norme. Dans cette option, les pseudopotentiels sont construits de manière à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur r_c [46].

b. Pseudopotentiels Ultrasoft

En 1990, Vanderbilt [48] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de réaliser ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

Magnésium et ses alliages

Le nom Magnésium provient du nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnesia. Cette ville était extrêmement riche en Magnésium et ce sous différentes formes. En Angleterre, Joseph Black reconnut le Magnésium comme un élément en 1755, et Humphry Davy isola la forme métallique pure par électrolyse en 1808 à partir d'un mélange de magnésie et d'oxyde de mercure HgO. Le Magnésium et ses alliages sont le plus largement reconnus par le fait qu'ils jouent un rôle très important dans les produits de consommation automobile et électronique [50].

Les alliages de Magnésium peuvent globalement se grouper en deux familles : ceux qui **contiennent du zirconium, et ceux qui n'en contiennent pas**. Cet élément d'addition influe de manière prépondérante sur la structure granulaire de l'alliage. Il permet d'obtenir une granulation très fine (30~50 microns avec des moulages au sable) et relativement régulière si l'on compare avec la structure dendritique des alliages Mg-Al-Zn.

II.B.1 Propriétés physiques du Magnésium

Le Magnésium est l'élément atomique N° 12, son symbole chimique est Mg. A cause de la présence naturelle de trois isotopes de masse 24g (77,4%), 25g (11,5%) et 26g (11,1%), sa masse atomique est 24,312 g/mol. Il forme un réseau solide à **mailles hexagonales**, bien visible lorsqu'il est condensé lentement. C'est un métal d'aspect blanc argenté, malléable quand il est pur, et d'une grande légèreté : sa masse volumique est 1 740 kg/m³ à 20 °C. La transformation solide-liquide se produit à 650°C. La transformation liquide-gaz se fait à 1 105°C sous pression d'une atmosphère. [51]

II.B.2 Alliages Magnésium-Terres rares (Mg-RE)

Les éléments des terres rares sont connus dans le monde depuis la découverte du minerai noir « **Ytterbite** » (renommé en gadolinite en 1800) par le lieutenant **Carl Axel Arrhenius** en 1787, à une carrière dans le village de **Ytterby**, en Suède [52]. Les terres rares, plus communément nommées RE (Rare Earth), constituent une série de 15 éléments allant du Lanthane (La 57) au Lutécium (Lu 71). Les terres rares sont généralement subdivisées en 2 groupes, les terres rares légères (du La au Eu) et les terres rares lourdes (du Gd au Lu).

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y) et les quinze lanthanides. Du point de vue de l'économie mondiale, ils font partie des métaux stratégiques.

Dans les alliages à base de Magnésium, une addition de terres rares permet, (en homogénéisant la solution et en diminuant le taux de porosité) d'améliorer les propriétés de fonderie et la soudabilité. Mais on observe alors une détérioration générale des propriétés mécaniques, à l'exception de la résistance au fluage [52]. Ils présentent par ailleurs une bonne résistance à la corrosion, du même ordre que celle des alliages d'Aluminium et des propriétés mécaniques élevées à température ambiante [53]

Élément	Structure	$a[\text{\AA}]$	c/a	$M_a[\text{g/mol}]$	$R_a[\text{\AA}]$	χ	$X_{\max}^*[\%at]$	$T_{\max}[\text{K}]$
Y	HCP	3.648	1.571	88.90	1.60	1.22	3.5	832
Sc	HCP	3.308	1.592	44.95	1.80	1.36	15.8	980
La	HCP	3.774	1.612	138.90	1.95	1.10	0.17	885
Nd	HCP	3.658	1.612	144.24	1.85	1.14	0.61	825
Gd	HCP	3.633	1.591	157.25	1.80	1.20	2.07	706

Tableau II.1 : Propriétés physiques des éléments Terres Rares (RE) [54]

- a : Paramètre de maille élémentaire en[$\text{\AA}$].
- c/a : Rapport des paramètres de maille élémentaire
- M_a : Masse atomique en [g/mol].
- R_a : Rayon atomique en[$\text{\AA}$].

- χ : Electronégativité
- X_{max}^* : Maximum de la limite de solubilité en[% *atomique*].
- T_{max} : Température correspondant à la limite de solubilité en [K].

CHAPITRE III :

Méthodes de calcul

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de calcul de l'énergie de ségrégation aux joints de grains par l'approche thermodynamique utilisée par **P. Lejcek** et par le calcul *ab initio*.

III.1 Approche thermodynamique

La difficulté majeure dans l'étude thermodynamique de la ségrégation aux joints de grains réside dans la détermination de l'énergie de ségrégation. La méthode proposée par **P. Lejcek** [23] dépend des caractéristiques et des paramètres thermodynamiques de l'alliage. D'après les lois thermodynamiques, l'enthalpie libre de ségrégation ΔG_I^0 s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta G_I^0 = \Delta H_I^0 - T\Delta S_I^0 \quad (\text{III.1})$$

Où ΔH_I^0 et ΔS_I^0 sont l'enthalpie et l'entropie de ségrégation respectivement.

D'après les équations (II.8, II.9), il y a une relation entre l'énergie de ségrégation et la concentration des impuretés dans le joint de grains X_I^ϕ . A partir des valeurs de ΔH_I^0 et ΔS_I^0 , nous déterminons l'énergie de ségrégation.

III.1.1 Diagramme de ségrégation aux joints de grains

Se basant sur l'analyse thermodynamique, Watanabe *et al* [55] proposent de construire des **diagrammes de ségrégation aux joints de grains** (figure III.1). Un diagramme de ce type serait mieux représenté par la dépendance de ΔH_I^0 en orientation du grain et du produit de la température avec le logarithme de la limite de solubilité solide qui lui correspond :

$$\Delta H_I^0(X_I^*) = \Delta H^*(X_I^* = 1) + \nu R[T \ln X_I^*(T)] \quad (\text{III.2})$$

- $\Delta H^*(X_I^* = 1)$: est l'enthalpie de ségrégation d'un élément complètement soluble aux joints de grains.
- ν : paramètre reflétant l'écart par rapport à l'idéalité du système binaire à la limite de la solubilité ($a = [X]^\nu$: où a représente l'activité de la solution).

Le diagramme de ségrégation aux joints de grains nous permet de prédire les valeurs de l'enthalpie de ségrégation ΔH_I^0 quel que soit l'élément d'impureté, connaissant sa limite de solubilité avec la matrice [3]. Nous donnons dans la figure III.1 les valeurs théoriques de ΔH_I^0 pour des joints de grains quelconques du fer- α sont représentées en lignes continues auxquelles sont juxtaposées les données expérimentales de la ségrégation de quelques solutés dans le fer- α polycristallin.

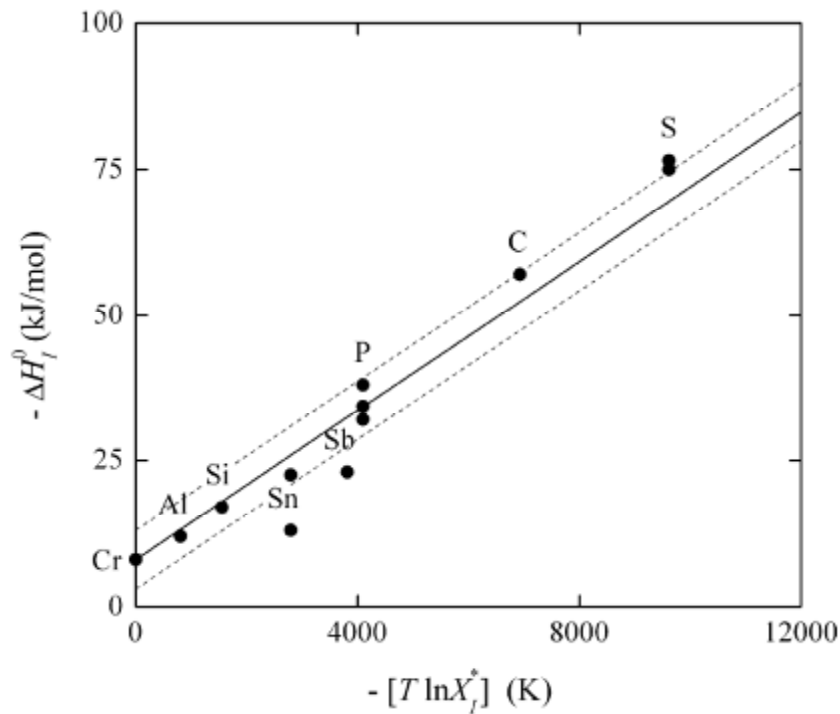


Figure III.1 : Valeurs théoriques (en lignes continues) de l'enthalpie de ségrégation, ΔH_I^0 , pour des éléments ségrégés dans des joints de grains quelconques du fer- α , les points (en cercles noirs pleins) représentent les valeurs expérimentales, les lignes discontinues correspondent à l'écart, de $\pm 5 \text{ kJ/mol}$, aux valeurs théoriques [3].

III.1.2 Effet de compensation pour la ségrégation aux joints des grains

Pour la description complète de la ségrégation aux joints de grains, la connaissance de l'entropie est requise, ce terme est négligé dans beaucoup d'études de ségrégation. **Seah** et **Lea** [56] évaluent la contribution individuelle de l'entropie due à la vibration et estiment la limite des valeurs de l'entropie de ségrégation aux joints de grains entre $\pm 3.5R$ (R est la constante des gaz parfaits). Cette valeur de l'entropie de ségrégation ne peut être négligée, surtout dans le cas de l'anisotropie de ségrégation aux joints de grains. L'entropie et l'enthalpie de ségrégation sont liées par une relation linéaire :

$$\Delta S_I^0 = \frac{\Delta H_I^0}{T_c} + \sigma_I \quad (\text{III.3})$$

Où

- T_c : la température de compensation de l'effet considéré, elle représente les variations de l'enthalpie et de l'entropie de ségrégation accompagnant les variations de toutes les variables thermodynamiques intensives affectées par les changements d'orientation des joints des grains.
- σ_I : l'entropie de ségrégation de l'élément I à un joint avec $\Delta H_I^0 = 0$, il représente la configuration négative de l'entropie du système à T_c .

La figure III.2 illustre bien le fait qu'à la température T_c , l'enthalpie libre de ségrégation est la même pour tous les joints de grains, indépendamment de leurs orientations f .

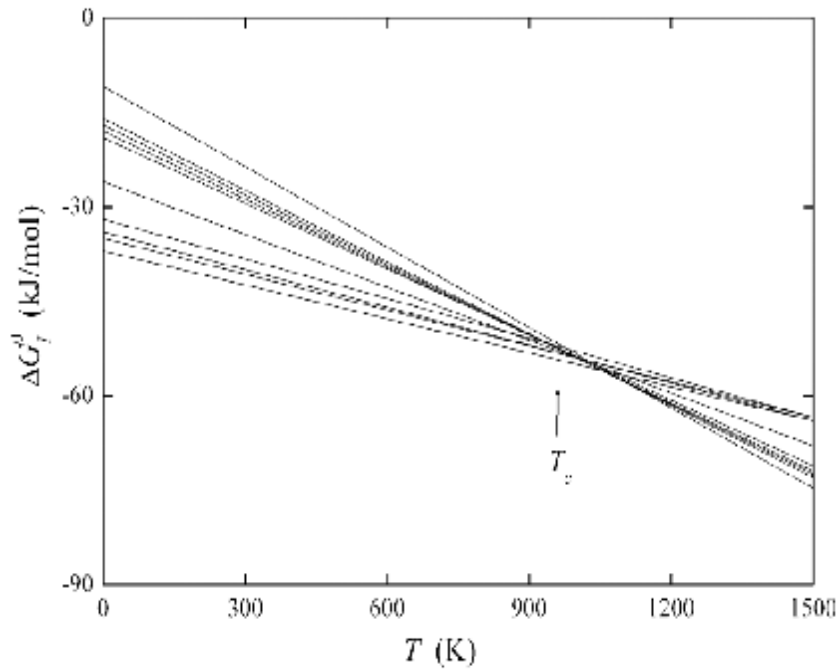


Figure III.2 : Evolution de l'enthalpie libre de ségrégation du phosphore ΔG_p^0 dans le système fer- α aux différentes orientations des joints de grains en fonction de la température.

III.2 Calcul *ab initio*

Généralement, l'énergie de ségrégation est définie comme étant la différence entre l'énergie d'une impureté dans le joint de grain et celle d'une impureté dans un volume de cristal [57]. Cette énergie peut indiquer si l'impureté tend à ségréger dans le joint de grains ou non. Pour un signe négatif de cette énergie, on peut dire qu'il y a une ségrégation. Le cas positif correspondrait à la situation où les impuretés vont préférer s'insérer dans le grain, ou former avec l'élément de la matrice d'autres phases sous certaines conditions de température et de concentration des impuretés dans la matrice [58].

III.2.1 Protocole de calcul

La simulation de la ségrégation par les méthodes *ab initio* consiste en la prédiction des zones dans lesquelles les éléments d'impuretés vont être plus stables: soit dans les joints de grains (ségrégation), ou dans les grains (absence

de ségrégation). Une impureté ségrégée aux joints des grains est considérée comme un défaut complexe (impureté + joint de grains) dans la structure cristallographique, et pour les simuler, certaines étapes sont incontournables :

- Construction graphique des grains et du joint de grains (supercellules), pour extraire les positions cristallines des différents sites.
- Relaxation des supercellules
- Calcul des énergies totales des différents systèmes relaxés.

III.2.2 Supercellule d'un joint de grains

Tous les modèles utilisés dans le calcul de l'énergie de ségrégation par *ab initio* exigent de spécifier la structure du joint de grains considéré.

L'outil de visualisation graphique GBStudio (voir Annexe A) ne pouvant générer des joints de grains spéciaux que dans le système Cubique, nous avons généré un joint de grain de type *flexion aléatoire* à partir des paramètres de la maille élémentaire du Magnésium (Mg) optimisée ($a = 3.1991\text{\AA}$, $c = 5.1921\text{\AA}$). Dans ce cas, le joint de grains est formé par une supercellule de 56 atomes d'une structure Monoclinique avec les paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 3.1991\text{\AA} & b = 20.1403\text{\AA} & c = 25.0618\text{\AA} \\ \alpha = 90.000^\circ & \beta = 90.000^\circ & \gamma = 85.444^\circ \end{array}$$

Le joint de grains généré (Figure III.4) a un angle de rotation de 29.97° avec un axe de rotation $\langle 100 \rangle$ perpendiculaire au plan de joint de grains (001), sa taille (*GBspacing*) vaut **0.5nm** (cette valeur se situe bien dans la gamme des valeurs indiquées dans la littérature et qui est autour d'une dizaine d'Angströms [59]). Le but essentiel de la génération des joints de grain est la récupération des positions d'atomes de ce joint.

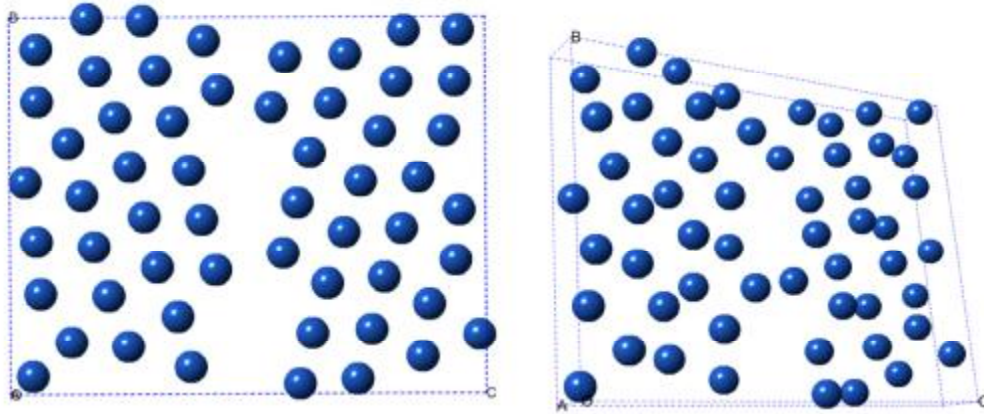


Figure III.4 : Images illustratives de la supercellule d'un joint de grains de 56 atomes de Magnésium.

III.2.3 La relaxation

Afin de trouver l'état d'équilibre de la structure d'un joint de grains ou de toute autre structure non relaxée, nous avons conduit une série de calculs de l'énergie totale lesquels, dépendent du changement des positions atomiques dans la supercellule. Ce changement obtenu par de petites incrémentations avec l'algorithme BFGS¹ (implémenté dans le code PWscf) vise à avoir une structure complètement relaxée énergétiquement.

¹ En mathématiques, la méthode de **Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)** est une méthode permettant de résoudre un problème d'optimisation non linéaire sans contraintes

CHAPITRE IV :

Résultats et Discussions

Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude de la ségrégation des éléments Terres Rares (RE : Sc, Y, La, Nd et Gd) dans les alliages de Magnésium (Mg) par deux voies ; la première se basant sur le calcul de l'énergie de ségrégation par une approche thermodynamique dans le but de construire le diagramme d'enrichissement de ségrégation, alors que dans la deuxième, nous nous basons sur le calcul des énergies totales par la méthode *ab initio*.

IV.1 Approche thermodynamique

Pour construire le diagramme d'enrichissement des solutés RE aux joints de grains dans les systèmes Mg-RE (RE : Sc, Y, La, Nd et Gd), nous faisons appel au modèle de **Seah et Hondros** et principalement à l'équation (II.9). La méthode utilisée dans ce modèle consiste à calculer l'enthalpie libre de ségrégation $\Delta G'_{RE}$ aux joints de grains à partir de la différence entre l'enthalpie libre de ségrégation ΔG^0_{RE} (du modèle de **McLean**) et l'enthalpie libre des solutés ΔG^{Sol}_{RE} (voir l'équation (II.10)). Ces deux grandeurs sont aussi utilisées dans l'expression de l'enthalpie libre de ségrégation ΔG^0_I du modèle de **McLean** (équation II.8).

L'enthalpie libre de ségrégation ΔG^0_{RE} s'obtient à partir de l'équation (III.1), ce terme nécessite le calcul de l'enthalpie de ségrégation ΔH^0_{RE} et de l'entropie de ségrégation ΔS^0_{RE} . Le terme enthalpique ΔH^0_{RE} s'obtient par l'équation (III.2) alors que le terme entropique ΔS^0_{RE} se déduit de l'équation (III.3). Pour conduire ce calcul de l'enthalpie libre de ségrégation $\Delta G'_{RE}$ aux joints de grains, les paramètres auxquels nous avons accès sont l'enthalpie libre des solutés ΔG^{Sol}_{RE} (calculée pour chacun des cinq éléments RE et représentée dans la Figure IV.1), le coefficient d'activité ν (trouvé dans la littérature pour le

cas des éléments Cadmium [6] et Argent [60] dissous dans le Magnésium, ν est représenté dans la Figure IV.2, la valeur 2 a été retenue pour ce coefficient). Par ailleurs, nous n'avons pas accès aux paramètres déterminés par l'expérience, à savoir l'enthalpie de ségrégation $\Delta H^*(X_I^* = 1)$, la température de compensation T_c et l'entropie σ_{RE} . Afin de remédier à ce problème, nous proposons dans ce présent travail de procéder de la manière suivante :

- Développer une expression de ΔG_I^0 en fonction des trois paramètres inaccessibles (ΔH^* , T_c et σ_I)
- Etablir un système de trois équations en variant la concentration (mesurée expérimentalement)
- Résolution du système.

A partir des équations (III.1), (III.2) et (III.3), nous obtenons l'expression de ΔG_I^0 en fonction de (ΔH^* , T_c et σ_I) (développée en annexe C) :

$$\Delta G_I^0 = (\Delta H^* + \nu RT \ln(X_I^*)) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) - T\sigma_I \quad (\text{IV.2})$$

Pour avoir nos trois équations, trois mesures de concentrations doivent être effectuées pour au moins deux éléments dissous dans la matrice, tel que le coefficient de ségrégation K (donné par l'équation (II.13)) et qui varie de 1.8 jusqu'à 10.8 [22].

Dans le cas présent, on ne dispose malheureusement pas des données expérimentales de la concentration des éléments terres rares dissous dans le Mg (au niveau du grain et des joints de grains). Mais dans le cas où ces données deviennent accessibles, nous pourrions alors résoudre notre système et établir le diagramme d'enrichissement des éléments terres rares dans le Magnésium. De même, il serait possible d'étendre ce travail à d'autres alliages binaires à base de Magnésium.

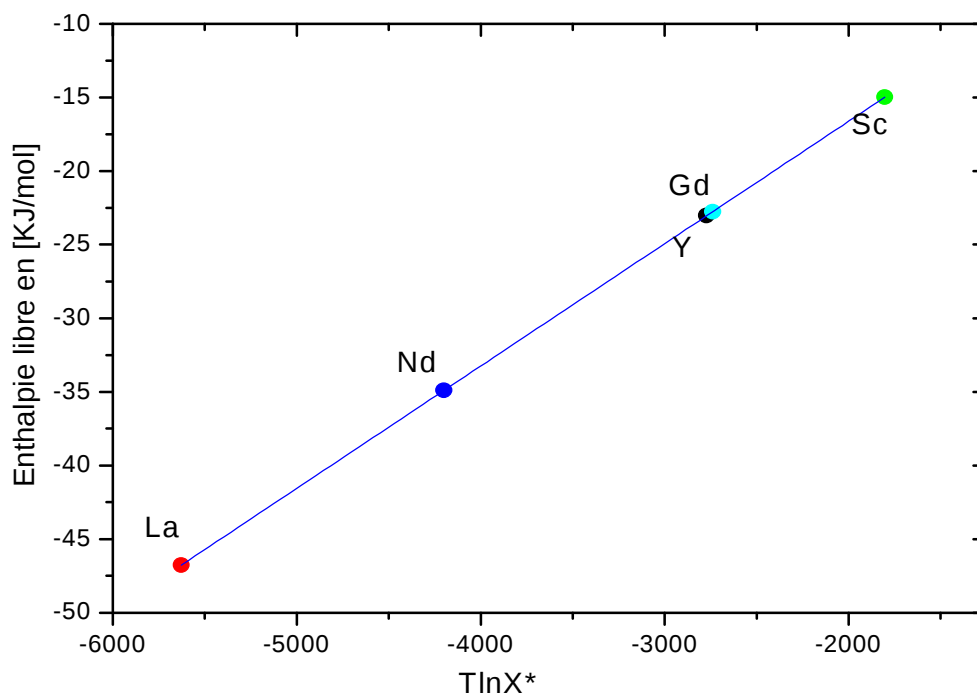


Figure IV.1 : Enthalpie libre de la solution Mg-RE en fonction du maximum de la limite de solubilité des différents éléments solutés RE : La, Y, Nd, Gd et Sc.

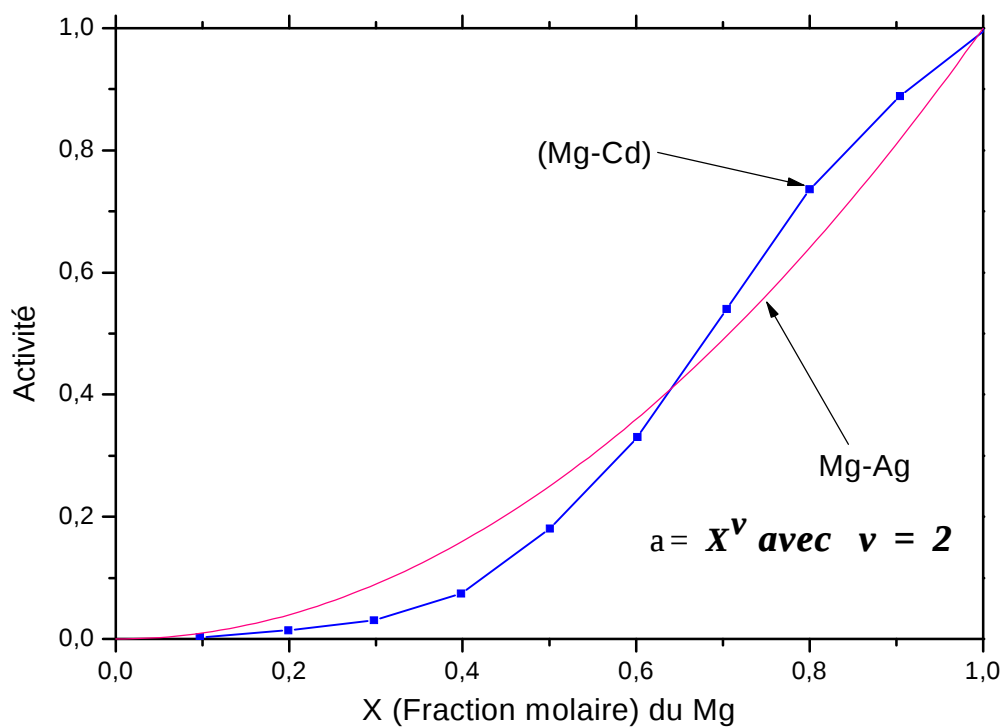


Figure IV.2 : Evolution de l'activité de Cd et Ag dans la matrice dans les alliages Mg-Ag et Mg-Cd avec le modèle de la solution régulière [6, 60].

IV.2 Calcul *Ab initio*

Au départ, nous avons projeté de calculer les énergies totales de la supercellule de Mg avec les cinq (5) éléments Terres Rares (RE : Sc, Y, La, Nd et Gd), mais à cause de certaines difficultés, entre autres liées à l'indisponibilité des pseudopotentiels des deux derniers éléments (Nd et Gd) dans la bibliothèque du code PWscf, nous nous sommes restreints au calcul des énergies des trois premiers éléments (Sc, Y et La). Notons toutefois que nous avons tenté, sans succès, de générer les pseudopotentiels des éléments (Nd et Gd), par les deux approximations LDA (PZ) et GGA (PW91), avec différentes configurations (électrons de valence), en utilisant deux codes de génération de pseudopotentiels (Atom-Ultrasoft et FHI98PP-NC).

IV.2.1 Détails du calcul

Avant de développer tous les détails du calcul, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode des pseudopotentiels que nous avons choisis et fixés pour nos calculs avec les configurations électroniques pour les états de valence pour chaque élément (Mg : $2p^6 3s^1 3p^{0.75}$, Sc : $3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, Y : $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ et La : $5s^2 5p^6 5d^1 5s^{1.5} 6p^{0.5}$). L'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques est remplacée par le pseudopotentiel ultrasoft de Vanderbilt, Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons opté pour l'approximation GGA (PW91). Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées dans la base des ondes planes avec une énergie de coupure ($E_{cutoff} = 25\text{Ry}$). Dans la zone de Brillouin, nous avons pris une grille de $(4 \times 1 \times 1)$ points pour la relaxation des supercellules contenant les joints de grain et $(6 \times 1 \times 1)$ pour les calculs SCF (Self Consistent Field), ie : calcul des énergies totales sans et avec l'impureté.

IV.2.2 Optimisation des structures

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres expérimentaux ou d'un autre modèle. Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de

l'énergie totale en fonction du volume (à $T=0K$) à l'aide de l'équation d'état de **Murnaghan** [39] donnée par :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (IV.3)$$

E_0 est l'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée. B_0, B'_0 , sont respectivement, le module de compression qui mesure la rigidité du cristal il est donné au zéro absolu, et sa dérivée

Pour chaque métal pur Mg, Y, La, et Sc, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, sachant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse. Les courbes d'optimisation des différents éléments simples sont reportées sur la figure IV.3.

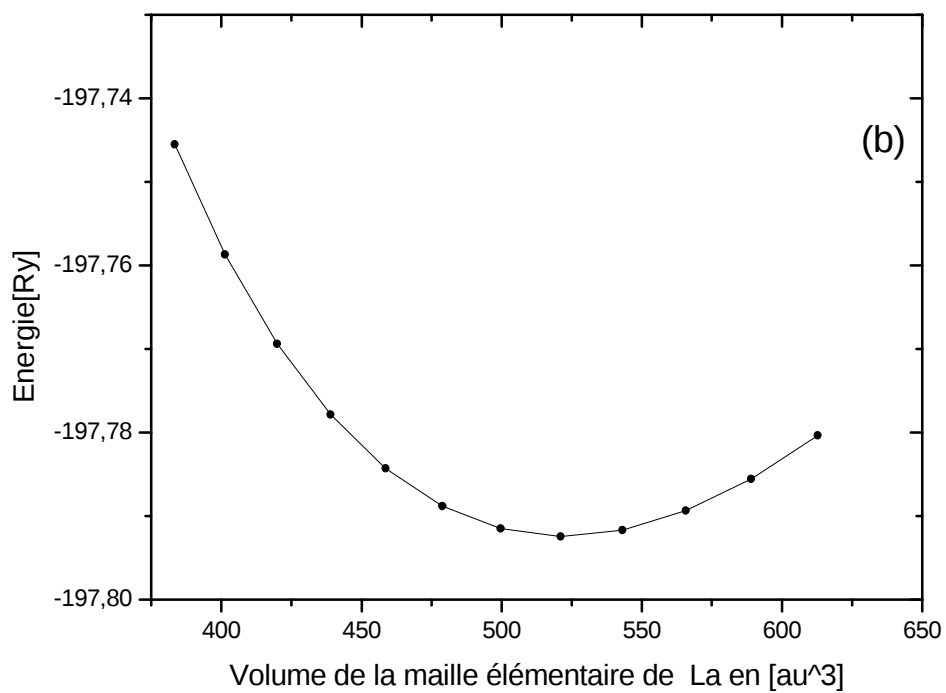
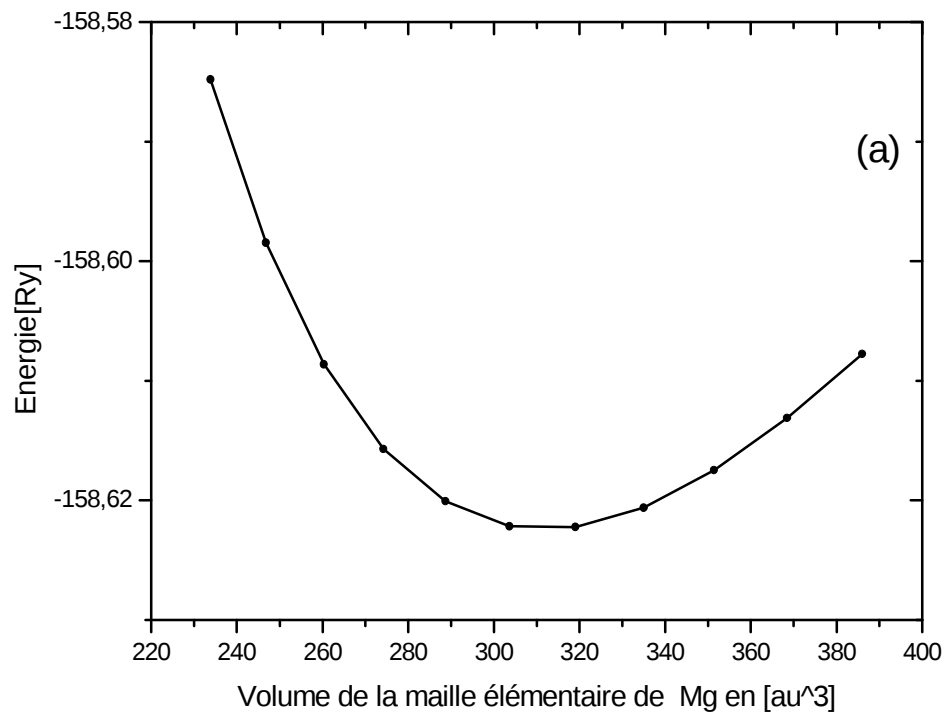
Pour chaque courbe (figure IV.3), nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température $T=0K$, qui peut être déterminé à l'aide de l'équation d'état de **Murnaghan** ainsi que le module de compression. Les résultats pour les différents éléments sont consignés dans le tableau IV.1 et comparés aux données de la littérature dont nous disposons.

		Mg(hcp)	Y(hcp)	La(hcp)	Sc(hcp)
Paramètre de maille a [Å]	Cal	3.1991	3.648	3.8114	3.284
	Exp	3.20 ^[61]	3.644 ^[54]	3.774 ^[54]	3.309 ^[54]
$\frac{c}{a}$	Cal	1.627	1.58	1.575	1.586
	Exp	1.623 ^[61]	1.571 ^[54]	1.612 ^[54]	1.592 ^[54]
Module de compression [GPa]	Cal	35.4	40.7	26.7	54.1
	Exp	35.4 ^[61]	41.2 ^[54]	27.9 ^[54]	56.6 ^[54]

Tableau IV.1 : Propriétés structurales des éléments simples, calculées à ($T=0K$)

Pour les éléments simples : (Mg et Y), les paramètres de maille (a et c/a) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [54, 61], pour les deux autres, le paramètre a a été légèrement surestimé pour l'élément (La), alors que

le deuxième, (c/a) a été un peu sous-estimé. Pour le dernier élément (Sc), les deux paramètres ont été légèrement sous-estimés.



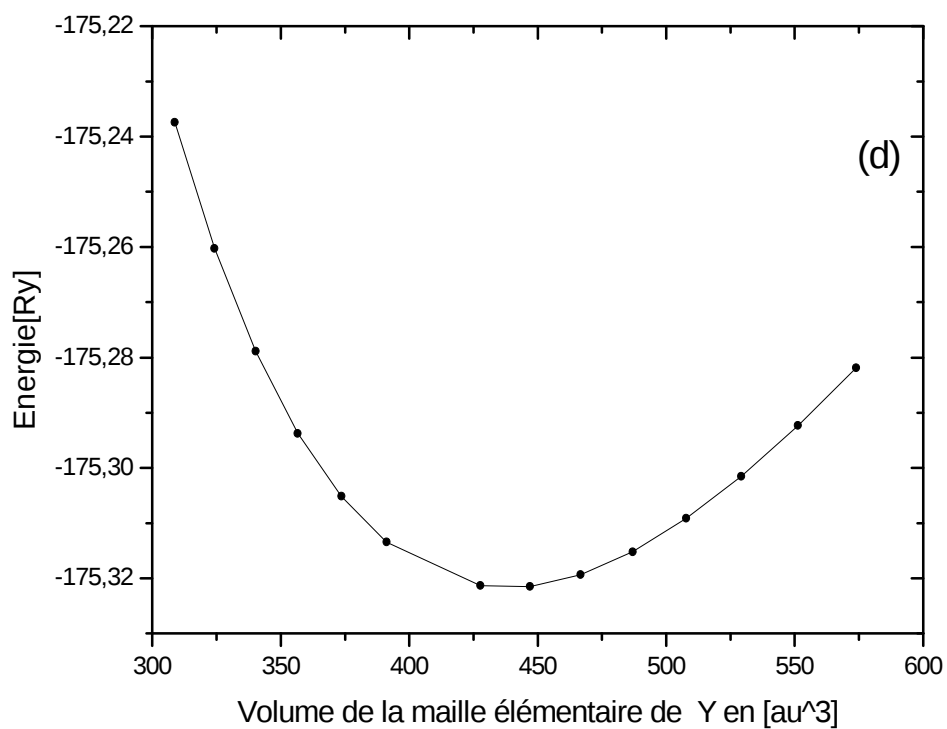
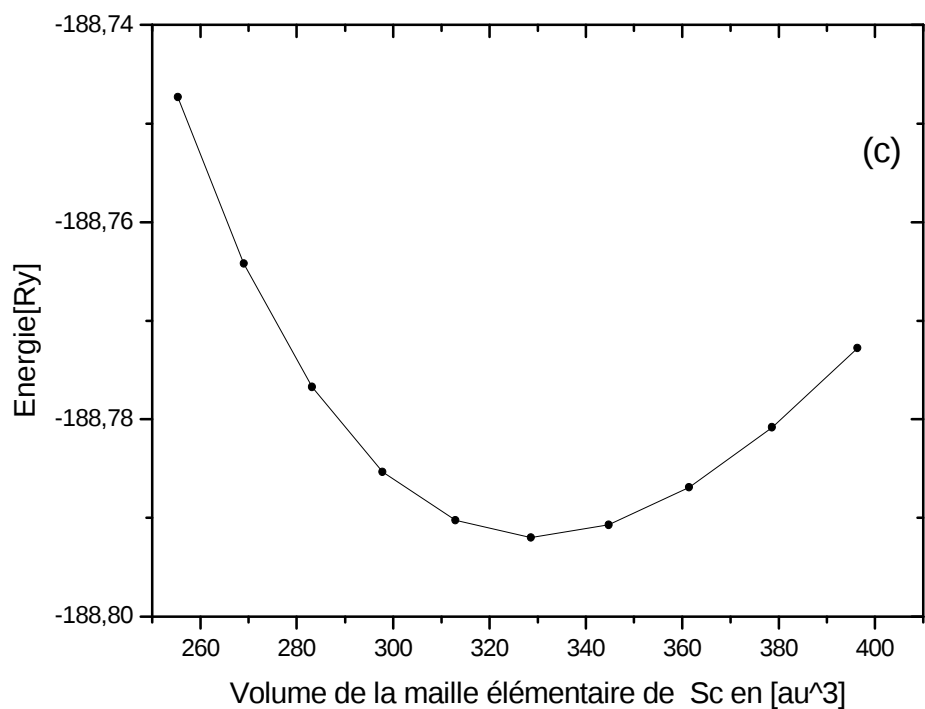


Figure IV.3 : Courbes d'optimisation des éléments simples :
(a) : Mg, **(b) :** La, **(c) :** Sc et **(d) :** Y.

Pour le module de compression, un parfait accord a été observé pour les quatre éléments. Ceci confirme le bon choix des pseudopotentiels que nous avons utilisés pour nos calculs puisque les valeurs prédites sont très satisfaisantes.

Une fois les paramètres structuraux des différents éléments sont déterminés, nous allons construire nos supercellules contenant les joints de grains en dupliquant la structure optimisée dans les différentes directions de l'espace, et ce selon le type de joint de grains à générer ainsi que le nombre d'atomes requis à cet effet et qui est proportionnel au temps de calcul. Nous avons besoin de deux types de supercellules ; une supercellule de 64 atomes (sans le joint de grain) avec et sans éléments d'impuretés et une supercellule de 56 atomes (avec un joint de grain) avec et sans impuretés. Pour chaque supercellule, un calcul de relaxation basé sur le calcul des forces entre atomes est nécessaire, afin de trouver les positions optimisées des atomes constituant la supercellule. Dans ce qui suit, nous allons présenter tous nos résultats concernant cette partie du travail.

IV.2.3 Relaxation des structures

Pour chaque distribution (supercellule), nous avons à la fois optimisé et relaxé les paramètres de la supercellule et les positions atomiques respectivement. Et ce grâce au calcul « vc-relax » (Variable Cell Relaxation) implémenté dans le code PWscf. Les valeurs des paramètres géométriques de la supercellule avant et après relaxation sont portées dans le tableau IV.2.

Après relaxation, nous remarquons une petite compression de la supercellule, traduite par une légère diminution des deux paramètres a et b , tandis que les paramètres angulaires restent inchangés. Cette compression est due à un petit déplacement des atomes suivant l'axe c (vers les grains) ce qui a engendré un petit rétrécissement des deux autres paramètres (a et b) tel qu'il est schématisé dans la figure IV.4

Paramètres géométriques	Avant relaxation	Après relaxation	Ecart
$a[\text{\AA}]$	3.1991	3.1990	-0.0001
$b[\text{\AA}]$	20.1403	20.1401	-0.0002
$c[\text{\AA}]$	25.0618	25.0618	0.0000
$\alpha[^\circ]$	90.000	90.000	0.0000
$\beta[^\circ]$	90.000	90.000	0.0000
$\gamma[^\circ]$	85.444	85.444	0.0000

Tableau IV.2 : Paramètres géométriques de la supercellule du joint de grains avant et après relaxation.

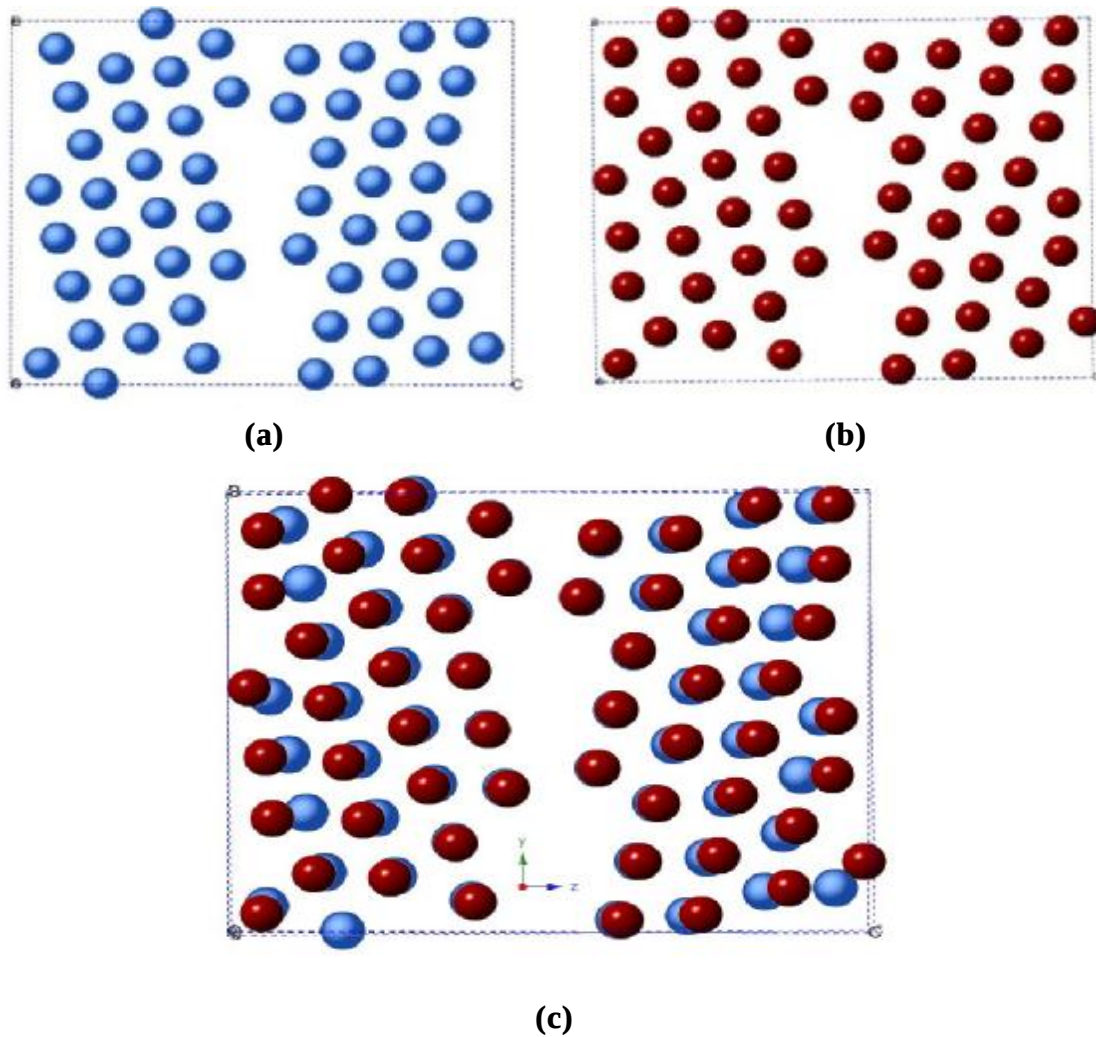


Figure IV.4 : Représentation des joints de grains :
(a) : avant relaxation, **(b) :** après relaxation, **(c) :** comparaison entre les deux.

Après relaxation de la supercellule, nous avons choisi pour nos éléments (Y, La et Sc) trois différents sites sur les parois du joint de grains, (16, 18 et 20) représentés en couleur rouge sur la figure IV.5. En raison de symétrie, tout autre site est équivalent à l'un des trois sites choisis. Pour chaque élément nous avons fait un calcul de relaxation dans chaque site et les énergies des états relaxés sont portées sur le tableau IV.3

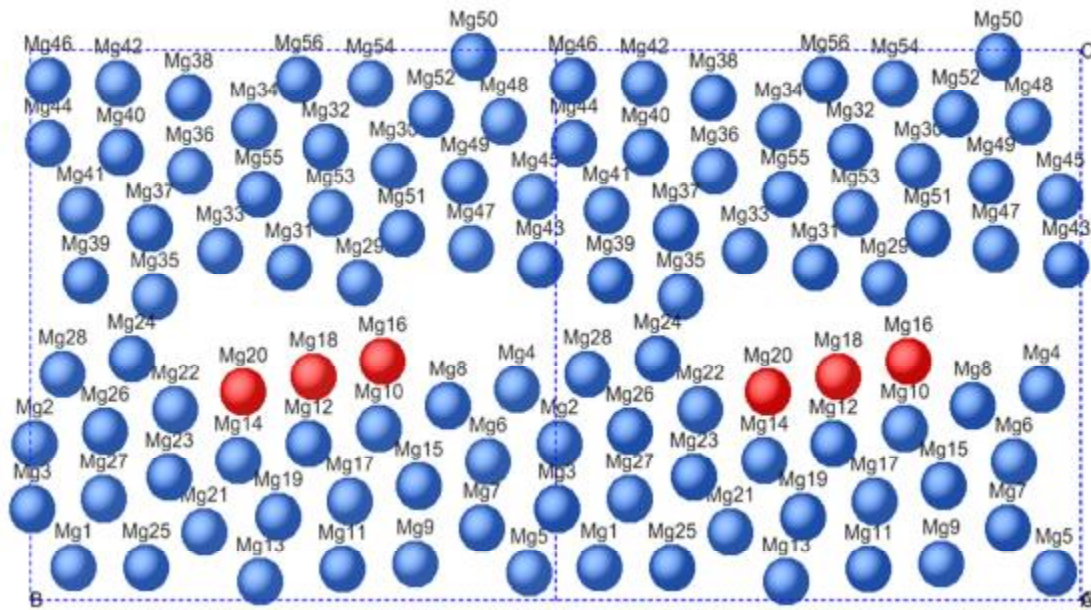


Figure IV.5 : Sites choisis pour l'étude de la ségrégation

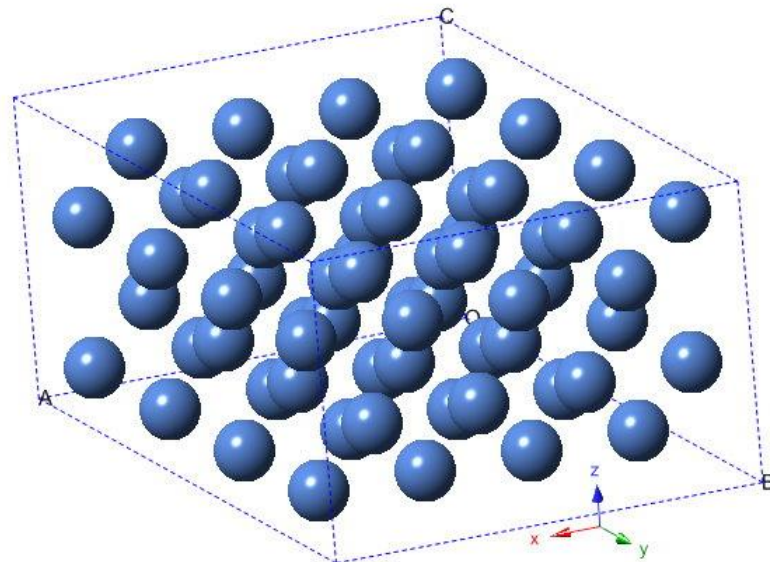


Figure IV.6 : Supercellule du Magnésium en volume contenant 64 atomes (4x4x4) de structure hexagonale et leurs paramètres ($a = b = 1.279nm$ et $c = 1.038nm$)

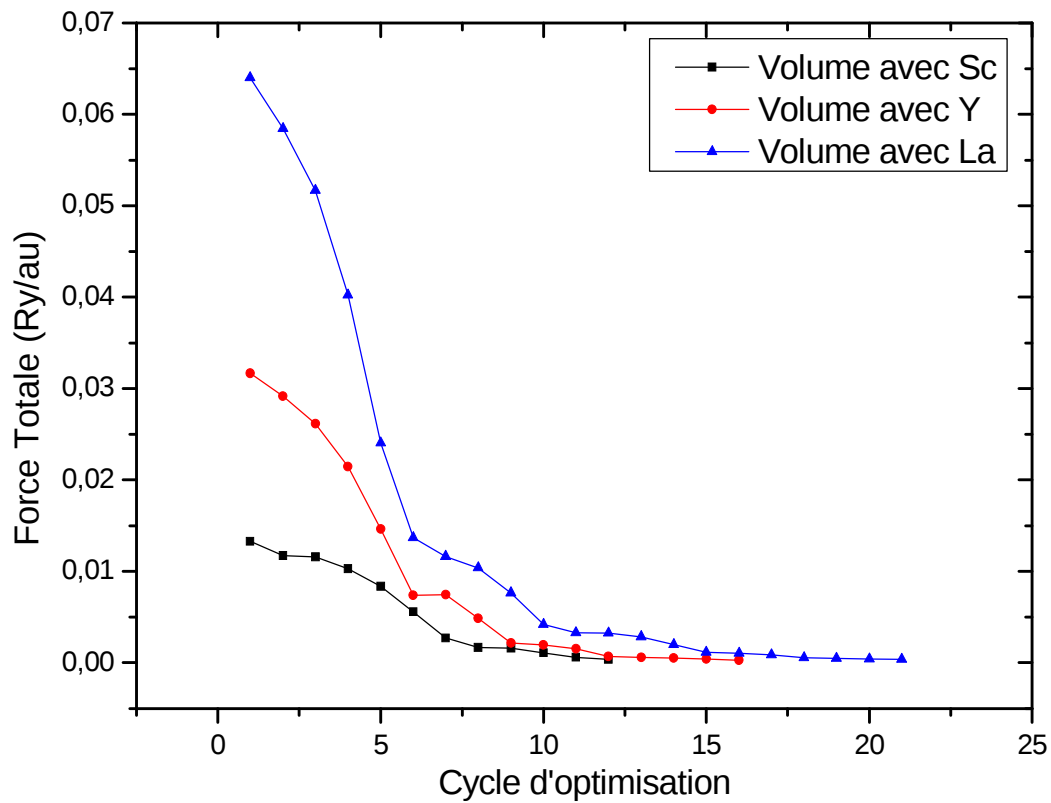


Figure IV. 7 : Evolution de la force totale au cours de cycle d'optimisation de la supercellule de Magnesium avec les impuretés (Y, La et Sc)

La figure IV.7, montre l'importance de la relaxation des supercellules, par l'évolution des forces totales au cours de la relaxation. La convergence est atteinte au pliées après 20 cycles d'optimisation et la force exercée sur un atome par ses plus proches voisins est le minimum possible.

Nous avons refait la même procédure, construction puis relaxation d'une supercellule contenant un joint de grains avec un élément d'impureté placé cette fois loin du joint (dans le volume). Le tableau IV.3 récapitule toutes les énergies totales des deux types de la supercellule, avec et sans éléments d'impuretés dans les trois sites. Ces énergies nous permettent d'avoir une idée sur la préférence de sites des éléments injectés dans la matrice.

Elément	Energies totales en [Ry]				
	RE dans le volume	Site 16	Site 18	Site 20	ΔE
Y	-4449,54020	-4449,54263	-4449,53674	-4449,53649	-0,00243
La	-4460,78453	-4460,79400	-4460,78795	-4460,78029	-0,00947
Sc	-4456,26007	-4456,26366	-4456,26316	-4456,26818	-0,00358

Tableau IV.3 : Energies totales pour les différentes configurations, ΔE signifie la différence d'énergie entre l'élément dans le site 16 et dans le volume.

D'après les résultats du tableau IV.3, nous remarquons que les trois éléments préfèrent ségréger aux joints de grain, de plus, le site préféré des trois éléments est le site 16 dont l'énergie est la plus basse. Pour les deux autres sites, 18 et 20, une différence positive d'énergie dans le cas de l'élément (Y), ainsi que le site 20 pour l'élément (La), alors que pour le troisième élément (Sc), la différence d'énergie dans les trois sites est négative, et l'ordre de préférence de sites est comme suit, 16, 18 puis 20. Cette préférence est due essentiellement à la déformation locale introduite par la substitution des atomes de la matrice (Mg) par des atomes d'impureté de taille plus grande (Voir tableau IV.4). Sachant que lors de la formation d'un joint de grain à partir de deux cristaux, il en résulte une compression hydrostatique dans des sites tel que (le site 18 dans notre cas) et une expansion hydrostatique dans d'autres site tels que le 16 et 20 [62]. Les atomes d'impuretés plus grands que ceux de la matrice vont nécessairement choisir les sites caractérisés par une expansion hydrostatiques tandis que les sites compressés vont accueillir les éléments les moins petits.

Outre le facteur de taille, La préférence de site 16 dans notre cas peut également être expliquée en termes de nombre de plus proches voisins. Puisque l'atome d'impureté placé dans le site 16 compte quatre (4) plus proches voisins contre trois (3) dans les deux autres sites. Nous avons également fait une comparaison directe entre les différences d'énergie des différents éléments, à partir desquels, nous remarquons que toutes ces énergies sont négatives. Le signe (-) de cette énergie signifie que les éléments étudiés ont tendance à ségréger aux joints de grain, et que l'élément le plus ségrégent est le (La) dont

la différence est la plus grande en valeur absolue, l'élément (Sc) vient en seconde position.

Élément (RE)	Différence de taille avec Mg	Différence d'électronégativité avec Mg
La	30 %	0.22
Sc	6.6 %	0.05
Y	20 %	0.09

Tableau IV.4 : Ecart des tailles et d'électronégativité des éléments RE (Y, La et Sc) avec Mg.

La ségrégation de l'élément (La) est favorisée par le facteur stérique (différence de tailles des deux atomes ; impureté et matrice), qui selon la référence [63] doit excéder une valeur critique de 15% pour que le plan de joint de gains soit sensible à la ségrégation. L'importante différence de taille entre cet élément et l'élément de la matrice (30%) lui a permis d'être l'élément le plus ségrégent. Quant au deuxième (Sc) malgré son facteur de taille défavorable, sa ségrégation est due essentiellement à la différence d'électronégativité avec les atomes de la matrice (Mg), cet élément est légèrement plus ségrégent que le (Y) qui possède un facteur stérique favorable, le cas de ces deux éléments nous renseigne sur l'importance de ce facteur électronique (différence d'électronégativité) qui est un facteur déterminant dans l'étude de la ségrégation.

IV.2.5 Effet de la ségrégation des éléments RE sur la cohésion des grains

La ségrégation intergranulaire modifie considérablement le comportement des joints de grains même si ces éléments sont en quantités infimes dans le matériau. Ce phénomène a été mis en évidence et étudié en corrélation avec ses effets remarquables sur les propriétés et les processus métallurgiques des matériaux tels que : fragilité ou consolidation, corrosion et glissement inter granulaire, modification des propriétés électriques...etc.

Dans ce qui suit, nous avons étudié l'effet de la ségrégation des éléments RE sur la cohésion des grains de la matrice Mg, et ce grâce au calcul de l'énergie de cohésion définie comme l'énergie requise pour séparer les constituants d'un cristal en atomes neutres, libres et au repos, infiniment éloignés les uns des autres et ayant la même configuration électronique [61]. Ces énergies ont été prédites pour chaque élément, ainsi que les énergies de liaison entre les atomes RE et les atomes de la matrice Mg. Pour cela nous avons utilisé l'équation suivante :

$$E_{AB}^{coh} = E_{AB} - E_A - E_B$$

Où E_i énergie de l'élément $i : (A, B)$ et E_{AB} est l'énergie totale de de composé AB .

Les différentes valeurs trouvées sont portées sur le tableau IV.5 et comparées aux valeurs expérimentales.

	Energie de cohésion en [eV/atome]	
	Calcule	C. Kittel [61]
Mg-Mg	-1.57	-1.51
Sc-Sc	-4.30	-3.90
Y-Y	-4.35	-4.37
La-La	-4.45	-4.47
Mg-Sc	-2.86	-
Mg-Y	-2.85	-
Mg-La	-2.95	-

Tableau IV.5 : Energies de cohésion calculées par la méthode des pseudopotentiels

Pour les éléments (Mg, La, Sc et Y), les énergies de cohésion prédites par la méthode des pseudopotentiels sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, tandis que pour l'élément (Sc), notre méthode a légèrement surestimé son énergie de ségrégation. Ces résultats confirment une fois de plus, le bon choix des pseudopotentiels des éléments, que nous avons fait.

Pour les énergies de liaison entre les différents éléments et les atomes de la matrice, aucune donnée expérimentale n'a été trouvée dans la littérature pour cette grandeur. En comparant nos différentes valeurs trouvées par calcul, nous remarquons que les énergies de liaison entre les éléments terres rares (RE) et les atomes de la matrice Mg sont toutes supérieures (en valeur absolue) à l'énergie de cohésion de l'élément Mg ceci met en évidence l'effet cohésif que possèdent ces éléments sur les grains lorsqu'ils sont injectés dans la matrice du magnésium. De plus, parmi les trois éléments RE, l'élément (La) possède la plus grande énergie de liaison (en valeur absolue) avec les atomes Mg. Par conséquent, cet élément est le plus cohésif parmi les trois éléments RE étudiés.

Conclusion

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la ségrégation des terres rares (RE) aux joints de grains des alliages Mg-RE par deux approches :

La première approche, est basée sur un modèle thermodynamique pour établir le diagramme d'enrichissement de nos alliages Mg-RE (RE : Y, La, Sc, Nd, et Gd) par une tentative de calcul de l'enthalpie libre de ségrégation.

Nous avons proposé une nouvelle méthodologie de calcul de l'enthalpie libre de ségrégation dans le cas d'inaccessibilité des paramètres thermodynamiques (ΔH^* , T_c et σ_I) à représenter l'enthalpie libre de la solution Mg-RE à base de Magnésium en utilisant le maximum de la limite de solubilité des différents éléments solutés RE suivants : La, Y, Nd, Gd et Sc.

La seconde approche basée sur le calcul *ab initio* par le code PWscf a consisté :

Tout d'abord, pour chaque métal pur Mg, Y, La, et Sc, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre pour déterminer les paramètres structuraux en accord avec les résultats expérimentaux, ceci a confirmé le bon choix des pseudopotentiels que nous avons utilisé pour nos calculs puisque les valeurs prédites sont très satisfaisantes.

Ensuite nous avons calculé des énergies totales des deux types de supercellules (joint de grains et volume), avec ou sans éléments d'impuretés dans trois sites représentatifs (16, 18 et 20).

Nous avons remarqué que les trois éléments préfèrent ségréger aux joints de grain, de plus, le site préférentiel des trois éléments est le site 16. Cette préférence est due essentiellement à la déformation locale introduite par la substitution des atomes de la matrice (Mg) par des atomes d'impureté de taille plus grande.

La ségrégation de l'élément (La) est favorisée par le facteur stérique (différence de tailles des deux atomes - impureté et matrice).

Parmi les trois éléments RE (Y, La, et Sc), l'élément (La) possède la plus grande énergie de liaison (en valeur absolue) avec les atomes Mg. Par conséquent, cet élément est le plus cohésif parmi les trois éléments RE étudiés.

Comme perspectives, l'étude expérimentale par des mesures de concentrations des impuretés RE aux joints de grains est nécessaire pour l'étude thermodynamique.

Appliquer d'autres modèles proches de la réalité pour le calcul de l'énergie de ségrégation et une proposition d'autres études de la ségrégation aux joints de grains avec deux types d'impuretés dans le joint de grains.

ANNEXES

Annexe A : GBStudio

GBStudio est un logiciel de génération facile et systématique des coordonnées atomiques dans les monocristaux et les joints de grains. Il a été conçu pour modéliser des structures des joints de grains dans diverses géométries dont les joints spéciaux (CSL : **Coincident Site Lattice**), les limites torsion. En ce logiciel, les frontières CSL de cristaux cubiques à $\Sigma 99$ peuvent être construites en sélectionnant quelques paramètres dans la base des données. Un menu d'édition est mis en œuvre pour modifier la configuration inappropriée atomique à la frontière. Le logiciel est distribué via Internet comme une applet Java utilisable sur les navigateurs Web.

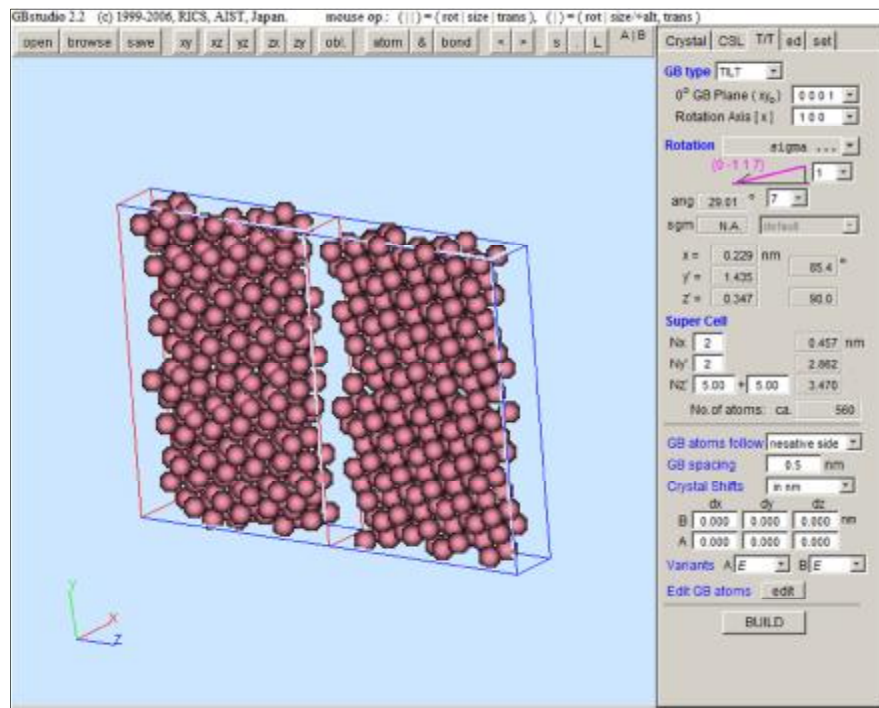


Figure (A.1) : Image illustrant la page GBStudio montrant une supercellule d'un joint de grains

Annexe B : PW-SCF

PW-SCF (*Plane-Wave Self-Consistent Field*) est un code de calcul open source pour la recherche dans la structure électronique, simulation, optimisation. Il est basé sur la méthode des pseudopotentiels ainsi que sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle perturbation de la densité (DFPT). Il inclut les méthodes de la réponse linéaire qui peuvent être utilisées pour le calcul des structures électroniques, des courbes de dispersion des phonons, ainsi que les constantes diélectriques. Il est gratuit pour les utilisateurs et pour mieux s'informer, un manuel a été mis à leur disposition sur (www.pwscf.org).

Annexe C : Enthalpie libre de ségrégation

L'équation de l'enthalpie libre de ségrégation dans le modèle de **Seah** et **Hondros** est écrite sous la forme :

$$\Delta G_I' = \Delta G_I^0 - \Delta G_I^{sol} \quad (C.1)$$

et

$$\Delta G_I^o = \Delta H_I^0 - T\Delta S_I^0 \quad (C.2)$$

Notons que l'enthalpie ΔH_I^0 et l'entropie ΔS_I^0 de ségrégation sont donnée par le diagramme de ségrégation aux joints de grains et l'effet de compensation entropie-enthalpie respectivement :

$$\Delta H_I^0 = \Delta H^* + \nu R(T \ln X_I^*) \quad (C.3)$$

et

$$\Delta S_I^0 = \frac{\Delta H_I^0}{T_c} + \sigma_I \quad (C.4)$$

On remplace les équations (C.3 et C.4) dans l'équation (C.2), et on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta G_I^o &= \Delta H_I^0 - T \left(\frac{\Delta H_I^0}{T_c} + \sigma_I \right) \\ \Delta G_I^o &= \Delta H_I^0 - T \frac{\Delta H_I^0}{T_c} - T\sigma_I \\ \Delta G_I^o &= \Delta H_I^0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) - T\sigma_I \end{aligned} \quad (C.5)$$

Finalement

$$\Delta G_I^o = (\Delta H^* + \nu R(T \ln X_I^*)) \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) - T\sigma_I \quad (C.6)$$

Annexe D : Station de travail

Dell Precision T7500

Processeur : Intel® Xeon® 6 cœurs (X5690) 3.4 Ghz

La RAM : DDR3, 24 Go : 1333 MHz

Disque dur : 1000 Go

Système d'exploitation : Ubuntu 10.4



Bibliographie

- [1] H. Friedrich et S. Schumann, *Research for a “New Age of Magnesium” in the automotive industry*, Journal of Material Processing Technology, vol. 117, (2001), pp. 276-281.
- [2] K. L. Luthra et C. L. Briant, *Thermodynamics of segregation in alloy*, vol 19 (1988), p 2091.
- [3] P. Lejcek, Materials Science and Engineering, vol. A 462, (2007), pp. 76–85.
- [4] J. Bénard et A. Michel, *Métallurgie Générale*, Paris: Masson et Cie, (1969).
- [5] D. Boutassouna, Mémoire de magister, «*Approche thermodynamique généralisée de la segregation d'équilibre d'interface dans les système condonsés*» Université Laghouat, Laghouat, (2000).
- [6] J-F. Marucco, *Chimie des Solides*, Paris, EDP sciences, (2004).
- [7] Y. A. Chang et O. W. Alan, *Materials Thermodynamics*, USA: Wiley & Sons, (2010).
- [8] R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, New Yourk: John Wiley & Sons, (1970), pp. 100-101.
- [9] P. Lours, *Sciences des Matériaux*, France: École des Mines d'Albi-Carmaux, (2004).
- [10] M. Dupeux, *Aide-Mémoire Science des Matériaux*, Paris: Dunod, (2004).
- [11] L. Priester et J. Thibaul-Penisson, *Joints de grains - Théorie et expérimentation*, Techniques de l'Ingénieur.
- [12] B. Alili, Thèse de Doctorat d'Etat « *Contribution à l'etude des transformation de phases dans les alliages de Cuivre* », USTHB, Alger, 2007.
- [13] W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli, *Introduction à la sciences des matériaux*, lausanne: Presses Polytechniques et universitaires romandes, (1995).
- [14] D. Bradai, Thèse de Doctorat d'Etat, « *Contribustion a l'etude de la precipitation et de la dissolution discontinues dans le systeme MgAl* », USTHB, Alger,(1999).
- [15] C. Leymonie, *Les traceurs radioactifs en métallurgie physique*, Paris: Dunod, (1960).
- [16] A. Addad, Thèse de Doctorat, *Contribution à l'etude exprimentale des microségrégation dans les aciers presentant une reactionperitectique*, Institut national polytechnique de Lorraine, Lorraine, France, (2007).
- [17] S. Thibodeau, Thèse de Doctorat, *Influence des vibrations à basse fréquence sur la microstructure d'alliages Al-Mg coulés en moule permanent*, Québec: université Laval, (2009).
- [18] L. Priester, *les goints de grians de la théorie à l'ingénierie*, France: EDP sciences, 2006.
- [19] L. Priester, *Physico-chimie des joints de grains: ségrégation - précipitation*, France: EDP Sciences, (2009), pp. 57–70.
- [20] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, London: Oxford University Press, (1957).
- [21] J. H. Westbrook, Metall Rev, vol. 9 (1964), pp. 415-70.
- [22] P. Lejcek et S. Hofmann, Stuttgart: Solid State and Materials Sciences, vol. 20, (1995), pp. 1-85.
- [23] P. Lejcek, *Grain Boundary segregation in metals*, New York: Springer, (2010).
- [24] H. Erhart et H. J. Grabke, Met. Sci, vol. 15, (1981), pp. 401-409.
- [25] T. Muschik, S. Hofmann, W. Gust et B. Redel, Appl Surf Sci, vol. 37, (1989), p. 439.

- [26] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, J. Am. Chem. Soc, vol. 60, (1938), p. 309.
- [27] P. S. Hofmann, *Solute Segregation at Grain Boundaries*, Interface Science, (1996).
- [28] E. D. Hondros et M.P.Seah, Scr Metall, vol. 6 ,(1972), p. 1007.
- [29] M. P. Seah et E. D. Hondros, Proc R SOC London Ser. A, vol. 335, (1973), p. 191.
- [30] R. H. Jones, TMS.AIME.Conf.Proc, (1986), p. 277.
- [31] S. Hofmann, *Segregation at grain boundaries*, CRC Press, (1990), p. 107.
- [32] R. W. Briant, Metall Trans, vol. 21A, (1990), p. 2339.
- [33] M. Born et R. Oppenheimer, Ann Physik, vol. 84, (1927), p. 457.
- [34] L. Thomas et H. Pros, Cambrige Philos Soc, vol. 23, (1927), p. 542.
- [35] E. Fermi, Rend Accad Lincei, vol. 6, (1927), p. 602.
- [36] P. Dirac, A. Proc. Cambrige Philos.Soc, vol. 26, (1930), p. 376.
- [37] J. C. Slater, Phys Rev, vol. 81, (1951), p. 385.
- [38] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys.Rev.B, vol. 136, (1964), p. 864.
- [39] L. Rabahi,Mémoire de Magister *Étude Atomistique (Ab initio)des alliages intermétalliques Fe₂Al(Zr, Nb) eT Fe₂(Zr, Nb) dans la phase Heusleret de Laves*, Alger: USTHB, (2010).
- [40] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods*, Springer, Universiteit Leuven (2004).
- [41] D. C. Langreth et J. P. Perdew, Phys.Rev B, vol. 21, (1980), p. 5469.
- [42] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys Rev B, vol. 33, (1986), p. 8822.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke et M. Eenzhof, Phys Rev Lett, vol. 77, (1996), p. 3865.
- [44] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, Phys Rev Lett, vol. 82, (1999), p. 2544.
- [45] A. D. Becke et J. Chem, Phys Rev Lett, vol. 98, (1993) p. 5648.
- [46] S. Boucena,Mémoire de Magister *Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium*, Sétif: UFAS, (2010).
- [47] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, Phys Rev Lett , vol. 43, (1979), pp. 1494-1497.
- [48] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, vol. 32, (1985), pp. 8412-8416.
- [49] C. Hartwigsen, S. Goedecker et J.Hutter, Phys Rev. B, vol. 58, (1998), p. 3641.
- [50] K. U. Kainer, *Magnesium Alloys and their Applications*, New York: Wiley, (2000).
- [51] P. H. Galvin, *Métallurgie du magnésium*, Techniques de l'Ingénieur.
- [52] K. U. Kainer, *Magnesium Alloys and their Applications*, New York: Wiley, 2000.
- [53] G. Lagrené, *Fonderie et moulage des alliages de magnésium*, Techniques de l'Ingénieur.
- [54] D. R. Lide et al, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Florida: CRC Press, (2010), pp. 752-758.
- [55] T. Watanabe et S. Kitamura, Acta Metall, vol. 28, (1980), p. 455.
- [56] M. P. Seah, C. Lea, Philos Mag, vol. 31, (1985), p. 1241.
- [57] A. Maiti, M. F. Chisholm, S. J. Pennycook et S.T.Pantelides, Phys Rev Lett, vol. 77, (1996), p. 7.
- [58] Z. Guoyin, Z. Hui, Gao Ming et Wei Dan, Journal of Rare Earths, vol. 25, (2007), pp. 348-351.
- [59] I. Kaur et W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Stuttgart: Ziegler Press, (1989).

- [60] P. Lejcek, *Interface Science*, vol. 1, (1993), pp. 163-174.
- [61] C. Kittel, *Physique de l'etat solide*, Paris: Dunod, (1998).
- [62] X. Y. Liu, Wei Xu, S. M. Foiles et J. B. Adams, *App Phys Lett*, vol. 72, (1998).
- [63] L. Priester, *Joints de grains et plasticité cristalline*, Paris, Lavoisier, (2011).