

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

**MEMOIRE DE MASTER**

**Domaine:** Sciences de la Matière  
**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des matériaux

**Présenté par**

**NIA Sabrina**

**THEME**

**Effet de la taille des grains sur la ségrégation  
intergranulaire (Ni-S)**

*Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:*

Mr .BENTIA Bachir

Examinateur

Mr .HELIFA Bachir

Examinateur

Mr .LEFKAIER Iben Khaldoun

Rapporteur

*- Promotion 2015/2016 -*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

- ❖ *A mes très chers parents que je ne saurai jamais remercier de leur longue patience, de leur compréhension et de leur soutien.*
- ❖ *À mes chers frères et mes chères sœurs qui m'ont constamment soutenu durant mes études et notamment dans les moments difficiles*
- ❖ *À mes neveux et mes nièces pour tous les moments de joie et de rigolade.*
- ❖ *A tous les membres de ma famille.*
- ❖ *A mes enseignants qui veillent toujours sur le flambeau du savoir afin d'éclairer le chemin pour le développement et l'avancement des sciences.*
- ❖ *A mes amis.*
- ❖ *A toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.*

## ***Remerciements***

Tout d'abord Je remercie ALLAH, de m'avoir donnée foi, volonté, et courage pour atteindre mon objectif.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Physiques des Matériaux de l'Université Amar Telidji de Laghouat sous la direction de Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, Professeur à l'Université de Laghouat. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et ma gratitude tout particulièrement pour ses efforts, son soutien et ses encouragements. Ses qualités scientifiques et sa passion pour la science m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres de jury Messieurs **BENTRIA Bachir** et **HELIFA Bachir** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance de ce mémoire.

Un grand merci à Monsieur **BENMOIZA Khalil**, Docteur à l'université de Laghouat, pour son aide et ses connaissances, qui m'ont été d'un grand secours en particulier lors du traitement des résultats.

Tout ma gratitude sincère est à l'égard de Monsieur **LAGOUNE Brahim**, Docteur à l'université de Laghouat, pour son soutien moral permanent et pour sa gentillesse.

Une pensée particulière à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière qui ont participé à notre formation durant les cinq années.

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble, en particulier **Awatif** et **Rokaia**.

J'aimerais enfin exprimer mon éternelle reconnaissance à mes parents, à mes frères et mes sœurs, tout en leurs exprimant mon affection particulière, pour m'avoir constamment soutenu durant mes études et notamment dans les moments difficiles.

# Sommaire

Liste des notations.....	1
Liste des figures.....	2
Liste des tableaux.....	4
Introduction générale.....	5
<b>Chapitre I: Elements bibliographiques</b>	
I.1. Formation du grain et joint de grain.....	9
I.2. Les défauts dans les métaux.....	10
I.3. Les joints de grains .....	12
I.4. La cristallographie du joint de grain.....	13
I.4.1. Description géométriques du joint de grain.....	13
I.4.2. La théorie des réseaux de site coïncidence CLS.....	14
I.5. La ségrégation inter faciale.....	18
I.5.1. La ségrégation d'équilibre .....	19
I.5.2. La ségrégation hors d'équilibre .....	21
I.6. Thermodynamique de la ségrégation d'équilibre – modèles existant.....	21
I.6.1. La théorie de Langmuir-McLean.....	22
I.6.2. Modèle de Seah et Hondros.....	22
I.6.3. La théorie de Fowler.....	23
I.6.4. La théorie de Guttmann .....	24
<b>Chapitre II : Effet de la taille de grain sur la ségrégation interfaciale</b>	
II.1. Introduction.....	27
II.2. Etude pour un système binaire.....	27
II.2.1. Etude de la ségrégation d'interface dans les solutions binaires.....	31
II.2.2. Equilibre thermodynamique entre les phases $\alpha$ et $\sigma$ .....	33

<b>II.3. Calcul des énergies de miscibilité pour les interfaces.....</b>	<b>35</b>
<b>II.4. Etude du système Nickel-Soufre (NiS).....</b>	<b>39</b>
II.4.1. Choix du système Nickel-soufre(NiS).....	39
<b>II.5. Calcul de la concentration en fonction de la variation de la taille de grain</b>	<b>40</b>
<b>II.6. Calcul sans l'influence de la taille de grain .....</b>	<b>47</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>49</b>
<b>Référence.....</b>	<b>52</b>

## Liste des notations

Notation	Désignation
$\alpha$	Solution solide
$\beta$	Solution solide
$\nu$	composant
$V$	Le volume
$\Omega$	Energie de miscibilité
$T$	Température
$P$	Pression
$C$	Concentration.
$X$	Fraction molaire
$H$	Enthalpie
$G$	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs
$a$	Activité
$f$	Coefficient d'activité, le poids statistique
$t$	l'épaisseur moyenne du joint de grain
$R$	le rayon moyen du grain, la constante des gaz parfaits
$\sigma$	Tension de interface; Phase d'interface
$Z$	Nombre de coordination
$Z_{//}$	Nombre de coordination dans un même plan
$Z_{\perp}$	Nombre de coordination dans un le plan parallèle adjacent
$\mu$	Potentiel chimique
$\omega$	Aire molaire
$\gamma$	Rapport des aires molaires
$\varepsilon$	Rapport des énergies de liaison
$\beta$	Facteur d'enrichissement, Phase métallique
$m$	Paramètre moyen de coordination vertical
$l$	Paramètre moyen de coordination horizontal

## Liste des figures

N°	Chapitre	Titre	Page
<b>Fig.I.1</b>	I	Solidification d'un métal	9
<b>Fig.I.2</b>	I	la variation de la taille de grain	10
<b>Fig.I.3</b>	I	Schématisation de la microstructure d'un métal réel	10
<b>Fig.I.4</b>	I	a) Micrographie d'un métal polycristallin; joints de grains représentées par attaque à l'acide. b) les cristallites (grains) orientées différemment dans un matériau	13
<b>Fig.1.5</b>	I	Schéma représente les variables qui donnent une description géométrique complète du joint de grains	14
<b>Fig.I.6</b>	I	Théorie de CSL ( <i>Coincidence Site Lattice</i> )	15
<b>Fig.I.7</b>	I	présentation géométrique de relation de coïncidence dans une maille cubique simple	17
<b>Fig.I.8</b>	I	L'évolution de l'énergie intergranulaire (en $\text{mJ.m}^{-2}$ ) calculée à 0 K pour des joints de flexion symétrique $\langle 110 \rangle$ de l'aluminium en fonction de la désorientation $\theta$	18
<b>Fig.I.9</b>	I	Illustration de la ségrégation dans un poly cristal	19
<b>Fig.I.10</b>	I	Isothermes de Fowler de joint de grain avec les résultats expérimentaux de la ségrégation de Se et Te dans Fe	24
<b>Fig.II.1</b>	II	Présentation schématique des dimensions d'un grain	28
<b>Fig.II.2</b>	II	Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain (calculer par l' équation (II.5)) en fonction de la température.	31

<b>Fig.II.3</b>	II	Représentation schématique du contact $\alpha - \beta$	37
		Ségrégation inter granulaire d'équilibre à différentes températures.	
<b>Fig.II.4</b>	II	Les courbes représentent notre modèle calculée par l'équation (II.22) pour des tailles de grain choisis.	42
<b>Fig.II.5</b>	II	Ségrégation inter granulaire d'équilibre à différentes températures	42
		Ségrégation inter granulaire d'équilibre à différentes températures.	
<b>Fig.II.6</b>	II	Les courbes représentent le modèle d'Ishida calculé par l'équation (II.4) pour des tailles de grain choisis	45
<b>Fig.II.7</b>	II	Comparaison entre notre modèle et modèle d'ISHIDA pour taille de grain supposée. 440 $\mu\text{m}$ avec l'expérience de Marion	46
		Concentration de soufre dans le joint de grain dans le nickel en fonction de la température. La courbe représente notre modèle et modèle d'ISHIDA	
<b>Fig.II.8</b>	II		48

## Liste des tableaux

N°	Chapitre	Titre	Page
<b>Tableau.I.1</b>	I	Différents types de défauts et leur concentration ou dimension moyenne et leur influence sur les propriétés des matériaux	11
<b>Tableau.I.2</b>	I	Les cinq degrés de liberté d'un joint de grains	14
<b>Tableau.II.2</b>	II	Valeurs moyennes $\bar{m}$ pour les structures cubique et hexagonale	39
<b>Tableau.II.3</b>	II	Propriétés physiques des métaux purs	40

**Introduction**

**Générale**

### Introduction générale

Depuis plus d'un quart de siècle, l'intérêt scientifique pour la ségrégation intergranulaire n'a cessé d'augmenter. Les premiers travaux d'envergure sur le sujet n'ont été publiés par Donald McLean qu'en 1957 [1]. Cet intérêt manifeste est lié au fait que la ségrégation aux joints de grains joue un rôle important dans les modifications de beaucoup de propriétés mécaniques des matériaux. En effet, la ségrégation aux joints de grains intervient dans certains phénomènes physique et chimiques dont leurs connaissances et maîtrise sont incontournables en génie dans les matériaux. En effet, la ségrégation intergranulaire est fortement impliquée dans la fracture des matériaux. Egalement, elle est impliquée dans la formation de cavités par fluage et dans la rupture par effet de corrosion sous contrainte. La ségrégation aux joints de grains intervient aussi dans les phénomènes de corrosion intergranulaire et de corrosion sous contrainte [2].

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. Il s'agit d'une étude essentiellement fondamentale visant à comprendre un phénomène élémentaire, néanmoins elle s'inscrit fortement dans le contexte économique et industriel actuel [3].

Durant quelques décennies, beaucoup de modèles théoriques ont été développés pour l'étude des phénomènes d'interface [3]. Ces modèles se basent essentiellement soit sur la thermodynamique, soit sur la mécanique statistique ou sur la mécanique quantique et des fois sur un couplage de ces théories. Ces méthodes diffèrent essentiellement par leur principe et par leur degré de complexité [3]. Bien qu'elle soit moins précise, la méthode thermodynamique classique se démarque des modèles suscités par sa simplicité à donner des résultats satisfaisants avec moins de difficultés de manipulations théoriques. Néanmoins, il faut noter que la méthode thermodynamique est toujours confrontée à trois difficultés majeures : la première est le manque de données thermodynamiques des composants surtout dans leur état solide ; la seconde est la difficulté de décrire théoriquement les systèmes réels d'une façon fiable est juste ; la troisième, la plus contraignante, est la nécessité de faire des mesures expérimentales de la ségrégation intergranulaire.

Dans notre travail, nous proposons un modèle thermodynamique simple de la ségrégation d'interface dans les solutions solides, où nous levons la dernière difficulté suscitée. Par ce modèle, nous étudions la ségrégation du soufre aux joints de grains dans le Nickel pur industriel. L'expérience a montré que ce métal perd sa ductilité (devient fragile) à haute température, ce qui est un comportement paradoxale ! L'expérience a montré également que l'enrichissement brusque du soufre au joints de grain de Ni à partir de 650° cause la fragilité de ce métal, alors que sa teneur en volume n'excédait pas quelques ppm [4]. Pour remédier à ce phénomène, trois solutions pourraient être envisageables : la première et de purifier le métal de plus en plus, ce qui est très onéreux. La seconde est de doper le métal avec une impureté qui va inhiber l'effet du soufre sur les joints de grains. Dans une étude systématique, Bentría [5] montre que cet élément consolidant est le tungstène. La troisième voie est de réduire la taille des grains, pour ainsi diminuer le taux de ségrégation du soufre aux joints de grains. Cette dernière voie est l'objet d'étude de notre travail.

Dans ce manuscrit, nous commençons dans un premier chapitre, de manière assez habituelle, par une revue de la bibliographie. Nous introduisons au préalable des notions et termes nécessaires à la compréhension du sujet. Nous mettons l'accent à la fin de ce chapitre sur les différents modèles théoriques de ségrégation d'équilibre établis à ce jour.

Le second chapitre est consacré à la description détaillée de notre modèle thermodynamique de ségrégation interfaciale. Nous appliquons ensuite ce modèle sur le système Ni(2ppmS). Nous calculons sous environnement MatLab la variation de la concentration du soufre dans les joints de grains du Nickel en fonction de la température pour différentes tailles de grains. Les résultats de notre formulation sont comparés avec les résultats obtenus en appliquant la formulation thermodynamique d'Ishida [6]. Nous validons enfin notre modèle par comparaison avec les résultats expérimentaux de Marion [3]. Le travail est terminé par une conclusion et perspectives.

# **Chapitre I.**

## **Éléments bibliographiques**

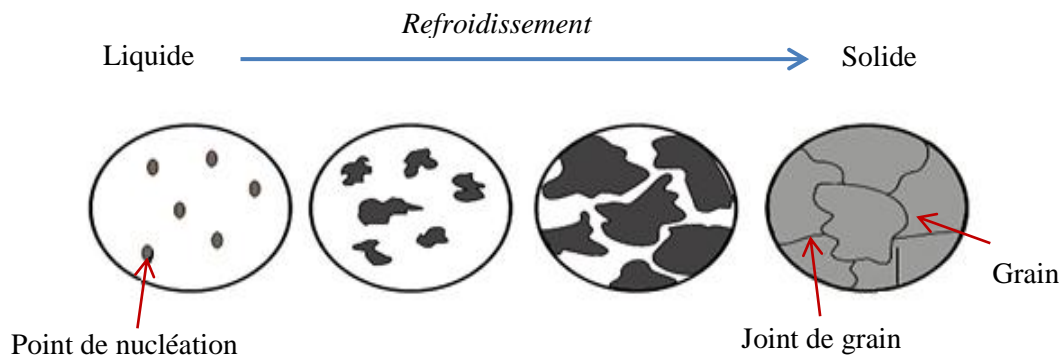
## I.1. Formation du grain et joint de grain

Les métaux représentent 2/3 des éléments du tableau périodique et environ 24% de la masse de la planète. Ce qui distingue les métaux des non métaux est leur liaison inter atomiques.

La plupart des métaux comme la plupart des solides ont des structures cristallines cubiques (CC et CFC) ou hexagonales (HC). Ces dernières structures sont formées par la solidification des métaux pour former des grains et joints de grains.

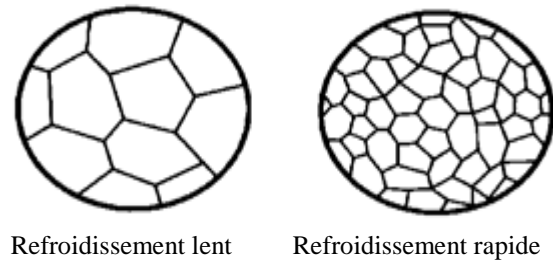
La plupart du temps, lorsqu'un matériau solidifie, de nombreux cristaux se forment dans le liquide. Le moment où le cristal commence à croître est appelé nucléation. A la température de solidification, les atomes du liquide, commencent à se lier entre eux aux points de nucléation et à former des monocristaux. Très souvent, la solidification est initiée par la présence d'impuretés dans le liquide. Lorsque la température diminue, les atomes vont se déposer sur les impuretés et le cristal va commencer à se former. Ce processus est appelé nucléation hétérogène [7].

Les tailles finales individuelles des cristaux dépendent du nombre de points de nucléation. La taille des monocristaux augmente par l'addition progressive d'atomes et croisse jusqu'à ce qu'il touche le cristal voisin en formation (figure I.1). Le cristal ainsi formé est un polycristal. Chaque monocristal est appelé grain et les joints entre les monocristaux, joints de grains. La zone du joint de grain est formée d'atomes qui généralement n'ont pas de structure cristalline (zone désordonnée).



**Fig. I.1** : Solidification d'un métal [7].

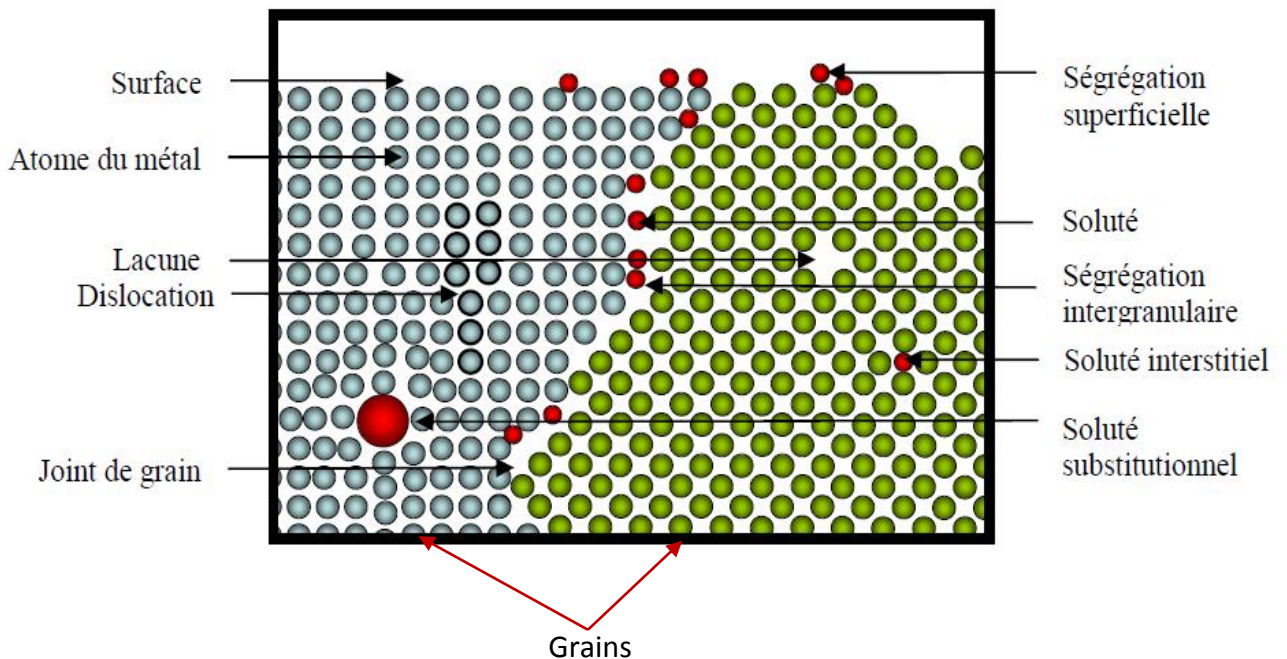
Un refroidissement rapide où la présence d'impuretés est en plus grand nombre (on peut en ajouter volontairement) résultera en un plus grand nombre de points de nucléation et par conséquent, de grains de plus petites tailles (structure à grains fins) (figure I.2). Un refroidissement lent résultera généralement en des grains plus grands [7].



**Figure I.2:** la variation de la taille de grain [8]

## I.2. Les défauts dans les métaux

Les cristaux parfaits formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire sont des cristaux idéaux. En revanche, les cristaux réels ont des structures qui diffèrent, au moins localement, de cet arrangement périodique, car ils sont le siège de défauts de différentes natures (figure I.3). Ces défauts peuvent être sans dimension (défauts ponctuels), à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grains, fautes d'empilement, macles, surfaces libres) ou à trois dimensions (précipités, inclusions) [9].



**Fig. I.3 :** Schématisation de la microstructure d'un métal réel [3].

Certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (module d'Young, coefficient de dilatation linéique, propriétés magnétiques et ferroélectriques). D'autres, en revanche, sont fortement influencées par la nature et la

## ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

concentration des défauts qu'ils contiennent (comportement sous contrainte, phénomène de diffusion et traitement thermique, conductibilité électrique, etc.)[10].

Le tableau I.1 décrit différents types de défauts, en donnant leur concentration ou dimension moyenne et leur influence sur les propriétés des matériaux [10].

Dimensions	Types	Concentration ou dimension caractéristique	influence
<b>0</b>	lacune	concentration : $\approx 10^{-4}$ à température de fusion $\approx 10^{-15}$ à température ambiante	Diffusion à l'état solide
	Défauts interstitiels	concentration : $\approx 10^{-10}$ à température de fusion $\approx 10^{-30}$ à température ambiante	Propriétés mécaniques
	Atomes étrangères	concentration : de l'ordre de la ppm jusqu'à 0.1%	propriétés mécaniques: conductibilité électrique des isolants et des semi-conducteurs
	Défaut de Frenkel et de Schottky	concentration : $\approx 10^{-15}$ à température ambiante	conductibilité électrique des cristaux ioniques
<b>1</b>	Dislocations	densité : $\approx 10^{-6}$ à $10^{-10}$ $\text{Cm.cm}^{-3}$ (métaux) $\approx 10^4$ $\text{cm.cm}^{-3}$ (cristaux ioniques)	propriétés mécaniques ; ductilité ; ténacité
<b>2</b>	Macles: joints de grains, défauts d'empilement	taille des grains : de 1mm à 1cm	ductilité ; propriétés mécaniques
<b>3</b>	Précipités inclusions	Dimension : 5 nm à 100 mm	propriétés mécaniques ; traitements thermiques ; propriétés magnétiques

Un métal réel ne peut quasiment jamais être totalement pur, il contient toujours des éléments étrangers en faible quantité qu'on appelle 'solutés' susceptibles de ségréger aux interfaces du métal [3]. Ces solutés peuvent se répartir en deux catégories:

- **Espèces volontairement présentes** : il s'agit d'éléments d'addition ajoutés (ou laissés) pour leurs propriétés chimiques, physiques ou métallurgiques. Par exemple un ajout de molybdène dans un acier inoxydable permet d'augmenter sa résistance à la corrosion.

- **Impuretés** : ce sont des espèces issues du minerai ou du recyclage d'alliages et dont l'élimination n'est pas entièrement effectuée pour des raisons qui peuvent être économiques ou technologiques, ou simplement parce qu'elles n'ont pas d'effet négatif notable [3].

### I.3. Les joints de grains

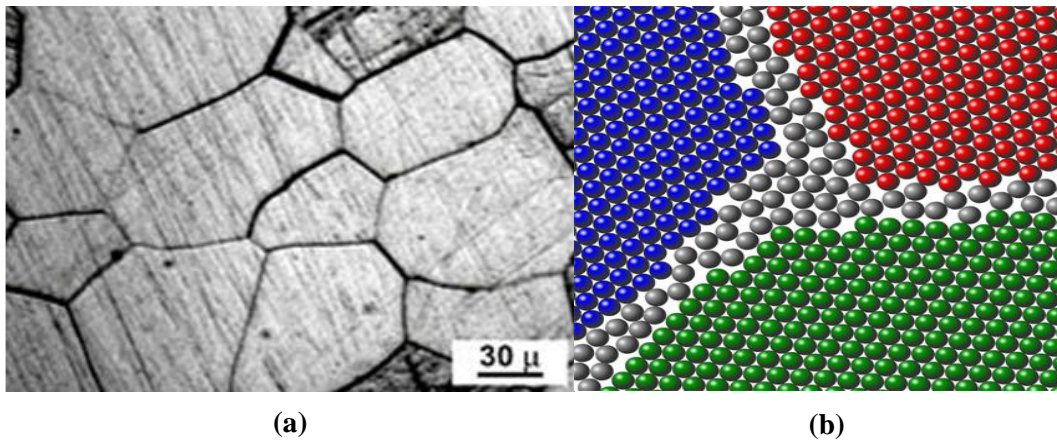
Parmi les défauts à deux dimensions comprennent les joints de grains ne verrons que les joints de grains. Un joint de grains est, par définition, la surface qui sépare deux monocristaux d'orientations différentes dans un agrégat poly cristallin [7].

Les joints de grains sont des éléments majeurs constitutifs des matériaux cristallins. Ils jouent un rôle important dans toutes les propriétés de ces matériaux, d'autant plus que la taille des grains (cristaux) diminue et/ou que des procédés d'élaboration et de transformation se développent permettant de jouer sur leur diversité et leur répartition dans les polycristaux [11].

En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable de l'ordre du nanomètre (2 à 3 distances interatomiques) (figure I.4) [7].

Les joints de grains jouent un rôle primordial dans les propriétés mécaniques des solides polycristallins. Lors de la déformation des polycristaux, l'influence des joints est appréciée à différentes échelles :

- À l'échelle microscopique, on considère les interactions entre les dislocations du réseau cristallin et les défauts propres constituant la microstructure des joints. Ce faisant ainsi, on perd de vue les interactions à grande distance entre les grains.
- à l'échelle macroscopique, on considère que l'influence des joints provient des effets des incompatibilités de déformation élastique et plastique entre les grains d'un agrégat polycristallin. Ce faisant ainsi, on perd de vue les phénomènes particuliers qui se produisent au niveau des joints du fait de leurs caractéristiques propres, en n'envisageant que des effets moyens de grains à grains [12].



**Figure I.4 :** a) Micrographie d'un métal polycristallin; joints de grains représentés par attaque à l'acide. b) les cristallites (grains) orientées différemment dans un matériau [13]

## I.4. La cristallographie du joint de grain

### I.4.1. Description géométriques du joint de grain

Il est tout à fait erroné de penser que les joints de grains sont toujours des zones de désordre atomique. Certains joints spécifiques possèdent des structures cristallines bien ordonnées. Une dénomination spéciale est faite pour ce type de joints de grains [14].

La cristallographie d'un joint de grain est décrite par la « désorientation » entre les réseaux cristallins des deux grains qu'il sépare.

Un certain nombre de paramètres sont nécessaires pour caractériser cristallographiquement les joints de grains. Ces paramètres constituent les *degrés de liberté géométriques* du joint de grains. On peut les séparer en paramètres macroscopiques et paramètres microscopiques.

Les degrés de liberté macroscopiques sont au nombre de cinq variables (tableau I.2) :

- L'angle  $\theta$  de la rotation  $\mathbf{R}$  entre les deux cristaux.
- L'axe de rotation  $[uvw]$  défini par deux cosinus directeurs.
- L'orientation du plan du joint définie par les deux cosinus directeurs de sa normale  $\vec{n}$ .

Ces cinq variables indépendantes sont thermodynamiques suffisantes à donner une description géométrique complète du joint de grains (figure I.5) [14].

Tableau I.2. Les cinq degrés de liberté d'un joint de grains [14]

	Paramètres macroscopiques	
	Nombre	Type
Opération d'interface	2	Axe de rotation [uvw]
	1	Angle de rotation $\theta$
Plan d'interface	2	Orientation du plan du joint n

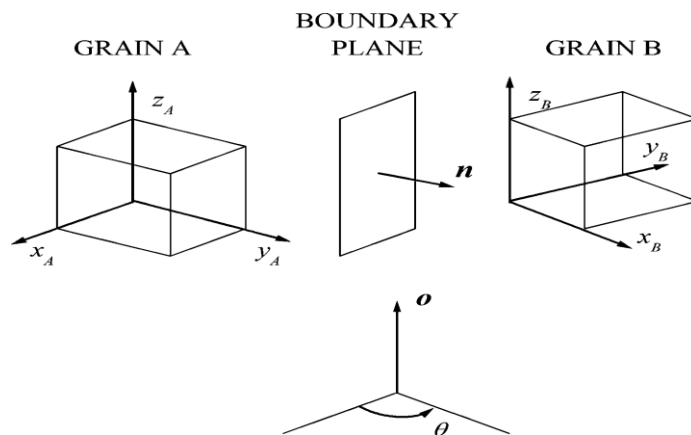


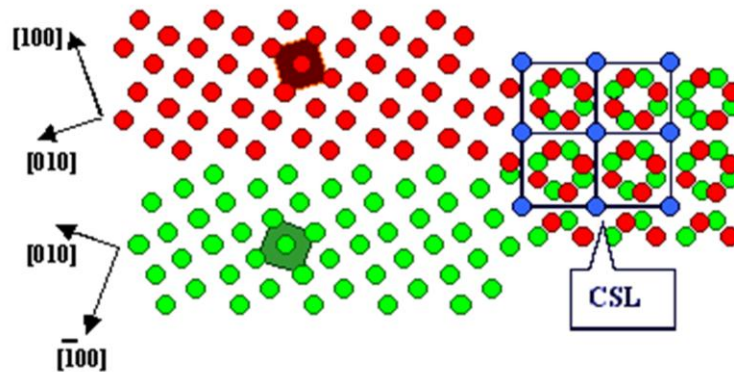
Fig I.5: Schéma représente les variables qui donnent une description géométrique complète du joint de grains

#### I.4.2. La théorie des réseaux de site coïncidence CLS

Historiquement, la première tentative pour comprendre le comportement des joints de grains a été introduite par Friedel [7] en 1926 avec le concept de coïncidence. Le concept de coïncidence initialement appliqué aux macles « twin GB » (GB : *Grain Boundary*), a été étendu à tout joint de grains dans des matériaux de structure simple par Ranganathan, puis par Bollmann [7]. Ce dernier a introduit des outils « bicristallographiques » spécifiques.

La recherche de la *symétrie bicristalline* généralisée à tout joint de grains dans tout matériau, quelle que soit sa structure, c'est cette méthodologie que nous présentons rapidement dans un premier temps, toujours avec l'objectif de cette partie est de présentée l'aspect « nomenclature de joints de grains bicristallin ».

La théorie des réseaux de site coïncidence (CSL (Figure I.6) : *Coïncidence Site Lattice*) permet d'attribuer un indice de coïncidence  $\Sigma$ , à un joint de grain connaissant sa désorientation. Le réseau de coïncidence est défini comme le plus petit réseau inclus dans les réseaux de deux grains. Le joint de grain est un réseau ordonné formé de nœuds coïncidant parfaitement appartenant initialement aux deux grains avant d'effectuer la désorientation.



**Figure I.6 :** Théorie de CSL (*Coïncidence Site Lattice*) [15]

Un réseau CSL est caractérisé par un indice de coïncidence  $\Sigma$ , nombre entier, défini par [16] :

$$\Sigma = \frac{\text{Volume de la maille de coïncidence}}{\text{Volume de la maille primaire du cristal}} = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

L'indice de coïncidence  $\Sigma$  est le nombre de nœuds du réseau I contenu dans la maille élémentaire du réseau de coïncidence et  $\rho$  est la densité de nœuds communs aux deux réseaux cristallins dans le réseau CSL. Plus l'indice  $\Sigma$  est bas, plus le nombre de nœuds communs est grand [17]. L'indice  $\Sigma$  est relié aussi aux indices du plan du joint ( $hkl$ ) :

$$\Sigma = n(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Avec} \quad n = 1 \text{ ou } 1/2$$

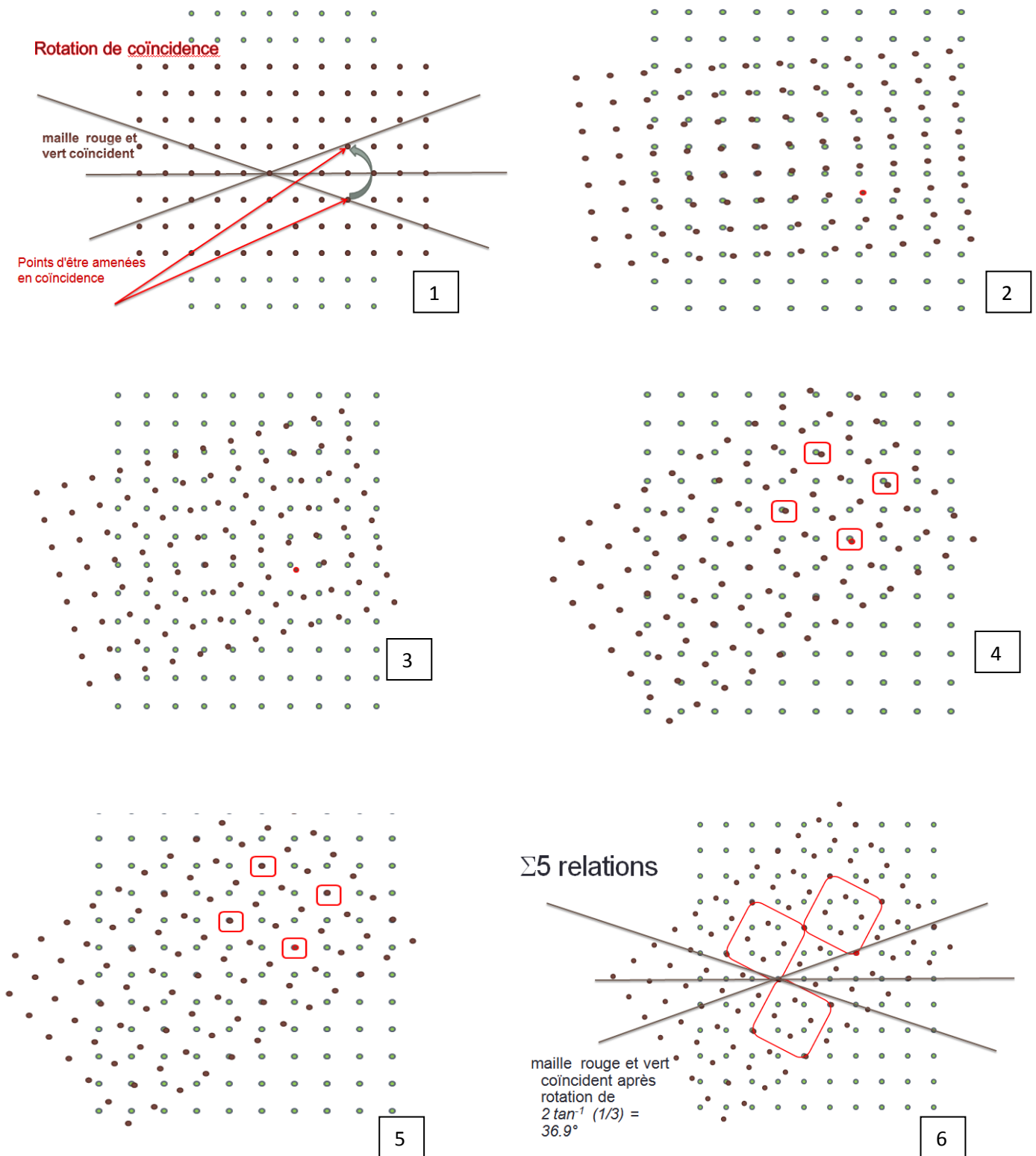
Dans les matériaux de symétrie cubique, les indices de coïncidence sont tous impairs, donc il faut diviser le nombre  $\Sigma$  obtenue jusqu'à on obtient un nombre impaire et sont reliés à l'angle de rotation (à grand angle  $>15^\circ$ ) par l'expression suivante:

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left( \frac{k}{h} \right) \quad (I.2)$$

Tel que  $k$  et  $h$  sont les indices de Miller de plan ( $hkl$ ).

Il existe plusieurs angles de rotation assurant des réseaux de coïncidence, donc des valeurs différentes de  $\Sigma$ .

Nous voulons à travers l'exemple suivant présenter une méthode géométrique explicative de la construction d'un joint de grain  $\Sigma 5$ . Dans la figure I.7, nous présentons comment calculer l'angle et le type de  $\Sigma 5$ . Nous avons deux structures cubiques simples, en rouge et en vert (figure I.7). Nous procédons à une rotation de la structure rouge par rapport à la verte maintenue fixe jusqu'à la coïncidence de quelques points. Le nombre de nœuds rouge ou vert dans le réseau carré du joint de grain est 5, d'où la notation  $\Sigma 5$ .

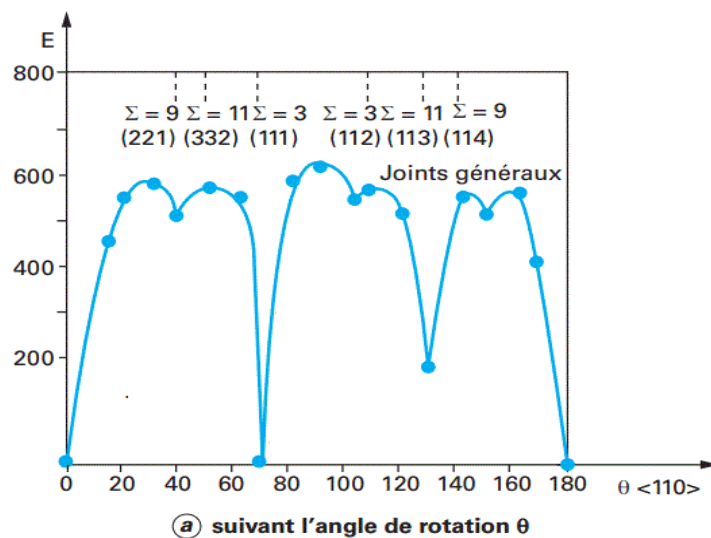


**Fig. I.7 :** présentation géométrique de relation de coïncidence dans une maille cubique simple.

Nous remarquons que après l'orientation de maille 2 (rouge) par rapport à la maille 1(verte) de  $36.9^\circ$  on obtient une coïncidence de certain site, ce coïncidence représente le GB  $\Sigma 5$  [notre travail].

Les méthodes énergétiques sont à la fois moins critiquables dans le principe, plus précises et plus puissantes, ouvrant de larges possibilités d'exploitation [18]. Il s'agit de trouver la structure du joint de grains conférant au bicristal l'énergie libre minimale.

L'évolution de l'énergie intergranulaire des joints de flexion symétrique  $\langle 110 \rangle$  en fonction de la désorientation  $\theta$  montre qu'aucun rapport biunivoque n'existe entre la valeur de  $\Sigma$  et l'énergie (figure II-7). En particulier, les macles (111) et (113) sont marquées par des minima très aigus d'énergie. L'énergie du joint  $\Sigma 9$  est plus élevée que celle de  $\Sigma 11$  et, pour une même valeur de  $\Sigma$ , l'énergie dépend du plan du joint : très basse pour  $\Sigma 3 \{111\}$ , elle a une valeur élevée pour  $\Sigma 3 \{211\}$ , comparable à celle des joints généraux voisins (figure I.8) [14].



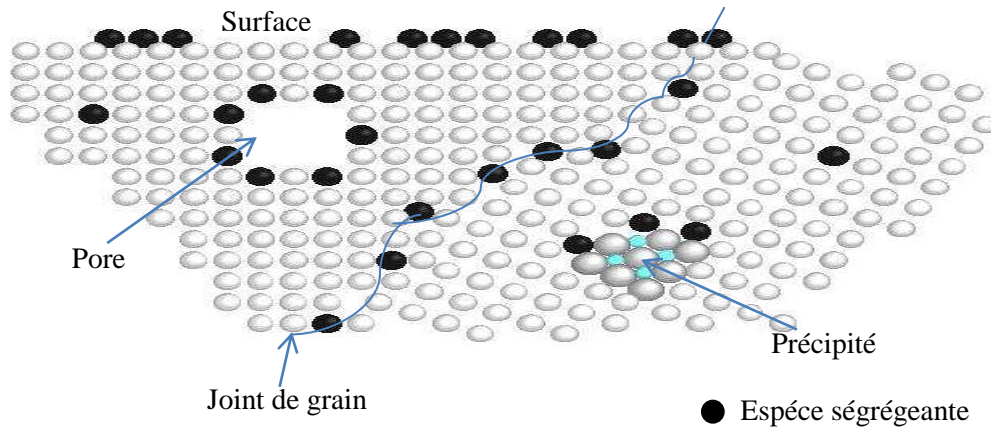
**Figure I.8:** L'évolution de l'énergie intergranulaire (en  $\text{mJ.m}^{-2}$ ) calculée à 0 K pour des joints de flexion symétrique  $\langle 110 \rangle$  de l'aluminium en fonction de la désorientation  $\theta$  [14].

## I.5. La ségrégation inter faciale

La ségrégation aux joints de grains résulte de la redistribution du soluté (ajout contrôlé ou impureté) entre les cristaux et les joints lors d'un traitement thermique ou thermomécanique. Pour tout matériau polycristallin, l'enrichissement en soluté aux joints a des conséquences importantes sur les propriétés structurales et fonctionnelles : fragilité ou consolidation, corrosion intergranulaire, modification des propriétés électriques [19].

On appelle ségrégation « interfaciale » le regroupement d'atomes de solutés sur les interfaces d'un matériau (**figure I.9**) : surfaces, joints de grains, joints interphases.

Le phénomène de ségrégation a reçu différents noms selon les défauts où il apparaît: interaction lacune-métal et interstitiel-métal pour les défauts ponctuels, atmosphère de Cottrell pour les dislocations, effet de Suzuki pour les fautes d'empilements et, de façon plus transparente, ségrégation superficielle et inter granulaire pour les défauts bidimensionnel correspondants [20].



**Fig. I.9 :** Illustration de la ségrégation dans un polycristal [20].

Les types de surfaces de contact entre phases sont classés en deux catégories principales [3] :

- a- Surfaces externes** : qui sont les interfaces entre une phase condensée (solide ou liquide) et une phase vapeur (ou vide). Elles sont aussi dites surfaces libres.
- b- Surfaces internes** : qui peuvent comprendre :
  - Interface entre monocristaux de la même phase ou de phases différentes, appelée joints de cristaux ou joints de grains.
  - Interface entre phases condensées de structures et compositions différentes.

On distingue généralement deux types de ségrégation selon les forces motrices mises en jeu :

- La ségrégation d'équilibre.
- La ségrégation hors équilibre.

### I.5.1. La ségrégation intergranulaire d'équilibre

La ségrégation peut concerner tout alliage constitué d'au moins deux éléments formant entre eux une solution solide. Cependant, le cas le plus couramment étudié est celui où l'espèce ségrégeante est en minorité. Cela recouvre deux possibilités à savoir un soluté ajouté volontairement ou une impureté résiduelle à l'équilibre thermodynamique [3]. Il s'agit donc

d'un état stable invariant dans le temps, qui est en fait le stade final de la cinétique de diffusion.

Il convient de noter que la ségrégation se différencie de la précipitation, au sens où la ségrégation se produit alors que le diagramme d'équilibre du système prédit l'existence d'une solution solide. Autrement dit, le diagramme d'équilibre, en toute rigueur, ne prend pas en compte l'existence d'interfaces et s'applique à un monocristal de dimensions infinies [3].

### ❖ **Forces motrices de la ségrégation interfaciale**

#### ➤ *Energie interfaciale*

Un système réel, quel qu'il soit, tend toujours vers un état d'équilibre de plus faible enthalpie libre possible. La ségrégation se produit quand elle engendre un abaissement de l'enthalpie libre du système solvant-soluté. L'abaissement de l'enthalpie libre qui accompagne le passage d'un atome d'impureté du volume vers l'interface peut avoir comme origine :

- ✓ la baisse de l'énergie élastique du métal, dite relaxation ;
- ✓ la modification de l'énergie interfaciale ;
- ✓ les variations de l'enthalpie et de l'entropie de mélange du système impureté-métal dans le joint relativement à celle du grain.

Ces causes sont additives mais certaines peuvent parfois ne pas avoir d'influence ou même être antagonistes. La ségrégation interfaciale s'effectue donc si l'enthalpie libre du métal baisse du fait de la somme de ces trois contributions.

#### ➤ *La relaxation de l'énergie élastique*

Les atomes d'impuretés ont quasiment toujours une taille différente de celle des atomes de la matrice. Par conséquent leur présence, qu'ils soient substitutionnels, ou même interstitiels déforme le réseau cristallin, ce qui correspond à une variation d'énergie élastique emmagasinée dans le cristal. Toute transformation qui contribuera à réduire la concentration du soluté dans la solution solide s'accompagnera donc d'une variation de l'énergie élastique correspondante. Le passage d'un atome de soluté du volume (cristal) vers une interface, où peuvent exister des sites de meilleure accommodation de l'atome de soluté, mène donc à un abaissement de l'énergie du cristal si cela contribue à abaisser l'énergie élastique du système. Ce moteur de ségrégation est celui retenu par McLean pour établir l'équation de la ségrégation intergranulaire dont nous parlerons plus loin.

### ➤ *Modification d'énergie inter faciale*

On peut définir une énergie libre pour toute interface, y compris les interfaces internes telles que les joints de grains comme une mesure des liaisons chimiques non satisfaites dans un milieu quasi-bidimensionnel moins organisé que le cristal parfait. On parle alors d'énergie interfaciale, une grandeur scalaire qui est homogène à une énergie par unité de surface ( $J.m^{-2}$ ). Si dans un alliage, en se localisant dans une interface, une espèce chimique diminue l'énergie des liaisons chimiques non satisfaites, il s'ensuivra une baisse de l'énergie libre interfaciale. En d'autres termes il s'agit d'un effet tensio-actif. Cela constitue une force motrice pour la ségrégation de cette espèce.

### ➤ *Enthalpie libre de mélange*

La variation de l'enthalpie et de l'entropie de mélange du système impureté-métal dans le joint relativement à celle du grain est la troisième force motrice possible de la ségrégation interfaciale. Cette contribution a été modélisée par Wynblatt et Ku [3] avec des résultats proches des valeurs mesurées. Cependant, il est très difficile d'appliquer ce modèle aux métalloïdes tels que le soufre, en raison de la difficulté à déterminer les paramètres nécessaires (énergie de surface, rayon atomique) [3].

## **I.5.2. La ségrégation hors d'équilibre**

La ségrégation présentée précédemment est dite « d'équilibre » car nous avons considéré que les matériaux sont à l'équilibre thermodynamique, s'agissant de leur microstructure, et que les seules forces motrices susceptibles de les faire évoluer sont celles de la ségrégation. Cependant, les matériaux réels sont fréquemment hors d'équilibre, du fait de leur histoire thermo-mécanique susceptible d'augmenter les densités de défauts cristallins. Cet état distinct des prévisions de la thermodynamique peuvent engendrer des ségrégations interfaciales dont les lois sont différentes de celles de la ségrégation d'équilibre. La thermodynamique de la ségrégation hors d'équilibre fait intervenir des paramètres relatifs à la cinétique du traitement thermo-mécanique du matériau [4].

## **I.6. Thermodynamique de la ségrégation d'équilibre – modèles existant**

Les modèles qui décrivent la ségrégation intergranulaire peuvent être globalement divisés en ceux basés sur l'approche thermodynamique classique et ceux issus de la

thermodynamique statistique. Les premiers, plus anciens, donnent une description globale du phénomène [21].

Les théories d'adsorption pour l'interface solide-solide et la surface solide-vide sont analogues directs des théories bien connues dans le domaine de l'adsorption sur les surfaces libres de solides [22].

### I.6.1. La théorie de Langmuir-McLean

C'est à McLean et Guttman [21] que l'on doit la première formalisation thermodynamique de la ségrégation. McLean a développé un modèle pour des systèmes condensés qui décrit la ségrégation inter faciale d'équilibre. On considère une solution diluée A-B, dans laquelle le soluté B (substitutionnel en première approche) est présent en concentration atomique  $C_B$  en volume. On limite aussi la saturation du joint en soluté à la valeur d'une monocouche, ce qui correspond au remplissage complet du plan du joint par les atomes B. A température T, à l'équilibre, la concentration inter granulaire en solutés  $C_j$

$$\frac{C_j}{1-C_j} = \frac{C_B}{1-C_B} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (I.3)$$

avec  $E_s$  l'énergie de ségrégation (en eV/at) et  $k_B$  la constante de Boltzmann [20].

### I.6.2. Modèle de Seah et Hondros

Le modèle de Mclean admet la saturation du joint en solutés égale à une monocouche. Cette hypothèse peut facilement être justifiée dans le cas d'une solution en substitution, dans laquelle les atomes de solutés occupent les sites du réseau dans le plan du joint de grains. Cependant, les solutés en insertion subissent eux aussi le phénomène de ségrégation ; d'autre part, de nombreuses observations suggèrent la présence des ségrégations d'épaisseurs supérieures à la monocouche, ces considérations ont été à la base des travaux de Seah et Hondros qui envisagent la possibilité d'une ségrégation multicouches [20], dite théorie BET (Batler & E & Taylor):

$$\frac{X_b}{(X_b^0 - X_b)} = \frac{X_c}{X_c^0} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (I.4)$$

avec  $X_b^0$  est la limite de solubilité au joint de grain,  $X_b$  est la fraction réelle couverte par leségrégant,  $X_c$  est la fraction molaire du soluté dans le volume.

$$X_c^0 = \exp(\Delta G_{sol} / RT) \text{ et } \Delta G = \Delta G' + \Delta G_{sol}$$

### I.6.3. La théorie de Fowler

Les théories abordées ci-dessus supposent que les atomes ségrévés sont non-interagissant. Fowler remédia à ceci et introduisit une énergie d'interaction  $\omega$  entre des atomes d'adsorbat adjacents, tel qu'ils s'attirent l'un vers l'autre pour  $\omega$  négatif ou se repoussent pour  $\omega$  positif, tout en s'appuyant sur sa théorie analogue d'adsorption [2] pour les corps solides.

Fowler par un traitement thermodynamique statistique aboutit à l'équation de ségrégation suivante :

$$\frac{X_b}{(X_b^0 - X_b)} = \frac{X_c}{(1 - X_c)} \exp\left(\frac{(-\Delta G - Z_1 \omega (X_b / X_b^0))}{RT}\right) \quad (I.5)$$

où  $X_b^0$  est la limite de solubilité au joint de grain,  $Z_1$  est le numéro de coordination latérale pour les atomes du ségrégant dans la couche de joint de grain

Si  $\omega=0$ , cette théorie se réduit à celle de Langmuir- McLean. Cependant, lorsque  $\omega$  devient de plus en plus négatif, la ségrégation affiche des élévations graduelles plus raides jusqu'à ce qu'elle devienne discontinue. Cette transition dans le comportement de la courbe de ségrégation est montrée dans la figure I.10, et qui contient également les résultats expérimentaux de la ségrégation de Se et Te dans le fer [2]. Pour  $Z_1 \omega$  au dessous (valeur algébrique) de  $-4RT$ , les courbes deviennent en forme de S, comme c'est le cas de la courbe de  $Z_1 \omega = -6RT$ . Toutefois, cette courbe finale de la ségrégation ne suit pas la solution en forme de S à l'équation (I.4), mais aux mouvements de manière discontinue de A à B, du fait qu'à une température donnée, on ne peut pas avoir deux fractions molaires distinctes du même élément au joint de grain.

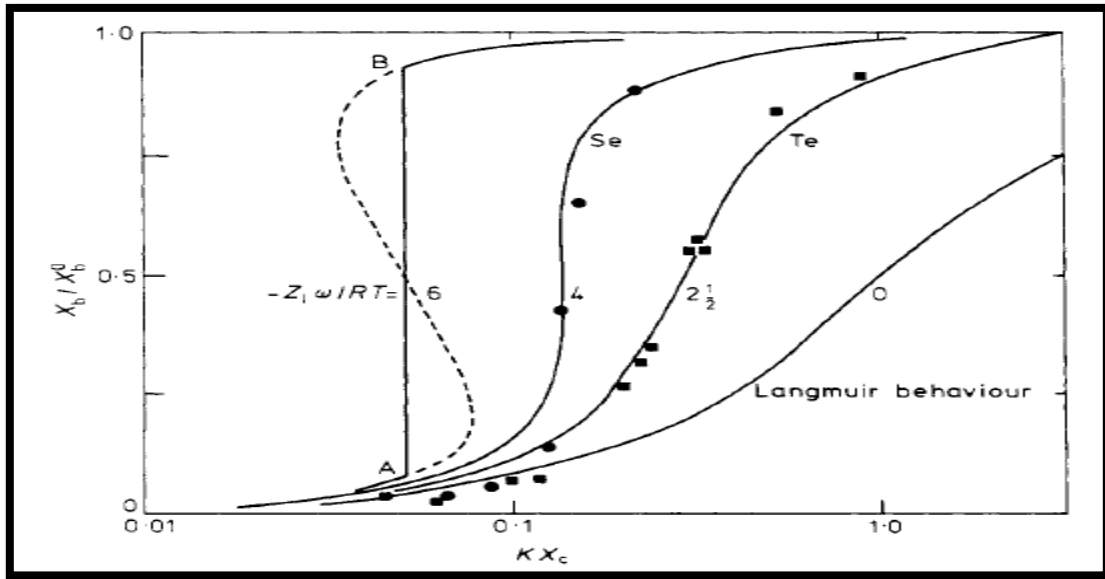


Fig. I.10: Isothermes de Fowler de joint de grain avec les résultats expérimentaux de la ségrégation de Se et Te dans Fe [2].

### I.6.4. La théorie de Guttman

Cette théorie est actuellement la plus utilisée. Gutmann [2] a développé la théorie de Fowler pour des systèmes multicomposants (ternaire et plus) où l'on assiste au phénomène de co-ségrégation. Dans ce cas, Guttmann tient en compte les interactions entre les espèces co-ségrégées. Ce développement est essentiel d'expliquer le comportement de ségrégation aboutissant aux échecs intergranulaires dans des matériaux de l'ingénierie. Guttmann exprima la co-ségrégation pour un système ternaire par la formule suivante [2]:

$$\frac{X_{bi}}{X_{bi}^0} = \frac{(X_{c1} \exp(-\Delta G_i / RT))}{(1 + \sum_{j=1}^2 X_{cj} (\exp(-\Delta G_j / RT) - 1))} \quad (I.6)$$

où  $X_{b1}$  et  $X_{b2}$  sont typiquement les couches unitaires fractionnaires molaires isolées par les éléments d'impureté et d'alliage du contenu en vrac  $X_{c1}$  et  $X_{c2}$ , respectivement.

De plus,  $\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + \alpha'_{12} X_{(b)}$  et  $\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + \alpha'_{12} X_{b1}$

Où  $\Delta G_1^0$  et  $\Delta G_2^0$  sont séparément les énergies libres de ségrégation de l'impureté et des éléments d'alliage dans la matrice. Les coefficients d'interaction  $\alpha'$  se réfèrent aux changements d'énergies de liaison entre plus-proches-voisins lors de la formation des liaisons impureté-alliage. Des valeurs numériques ont été déterminées de la chaleur de mélange [2], mais de meilleures valeurs peuvent être obtenues des mesures des effets des

éléments d'alliage sur les solubilités des impuretés. Dans la première approche, avec une certaine simplification [17] :

$$\alpha'_{12} = \alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13} \quad (I.7)$$

Où les indices 1, 2 et 3 se réfèrent respectivement à l'impureté, à l'alliage aux atomes de la matrice. Les  $\alpha_{ij}$  ne sont que les paramètres d'interaction molaire de la solution régulière binaires définis par :

$$\alpha_{ij} = ZN_0 \left[ \epsilon_{ij} - \frac{1}{2}(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \right] \quad (I.8)$$

où  $Z$  est le nombre de coordination et  $N_0$  est le nombre d'Avogadro et  $\epsilon_{ij}$  sont les énergies d'interaction entre atomes plus-proches-voisins  $i$  et  $j$ .

Numériquement, le paramètre d'interaction  $\alpha_{ij}$  peut être déterminé à partir des enthalpies mélange  $H_{ij}^m$  [17] aux concentrations molaires  $N_i$  et  $N_j$  de  $i$  et  $j$  respectivement:

$$\alpha_{ij} = H_{ij}^m / N_i N_j \quad (I.9)$$

# **Chapitre II.**

## **Effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire**

## II.1. Introduction

Il est bien connu que l'origine de la rupture intergranulaire dans les matériaux est due essentiellement à la ségrégation de certaines impuretés aux joints de grain. C'est pour cette raison que beaucoup de fabricants essayent d'identifier et de diminuer la concentration des impuretés nocives, notamment pour les propriétés mécaniques des matériaux. Une des méthodes est de réduire la taille des grains des matières en général ; par des traitements thermiques, afin de conférer des meilleures propriétés mécaniques au matériau. Ces impuretés résiduelles peuvent cependant migrer ou non vers les joints de grains lors d'une telle opération. Ils peuvent donc soit consolider ou non l'amélioration des propriétés mécaniques. L'étude de l'effet de la taille des grains est un sujet important qui a retenu l'attention des scientifiques depuis des décennies [3].

Dans ce chapitre, nous calculons la concentration du soufre dans les joints de grains du Nickel pour des tailles des grains différentes. Rappelons que le soufre est l'élément le plus nocif pour le nickel [5].

## II.2. Etude pour un système binaire

Ishida[6] a effectué un calcul thermodynamique simple pour clarifier l'effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire en utilisant une formule qui décrit la ségrégation des solutés X en équilibre dans un système binaire A-X.

A l'équilibre, la ségrégation de soluté aux joints des grains peut être décrite par l'équation de McLean [3] :

$$\frac{x^b}{(1-x^b)} = \left( \frac{x^m}{1-x^m} \right) \exp \left( \frac{\Delta G_x^s}{RT} \right) \quad (II.1)$$

où  $x^b$ ,  $x^m$  et  $\Delta G_x^s$  sont respectivement la fraction molaire du soluté au joint de grain (*boundary*), la fraction molaire du soluté dans la matrice (grain) et l'énergie libre molaire de ségrégation.

Pour une valeur infime d'impureté dans le grain, la valeur de  $x^m$  est généralement supposée être égale à la concentration en volume  $x^0$  parce que le nombre totale des atomes de soluté aux joints des grains est généralement beaucoup plus faible que la teneur en volume. Toutefois Ishida montre que cette supposition est des fois erronée.

La relation entre la matrice (grain) et la fraction molaire du soluté proposé par Ishida est [6] :

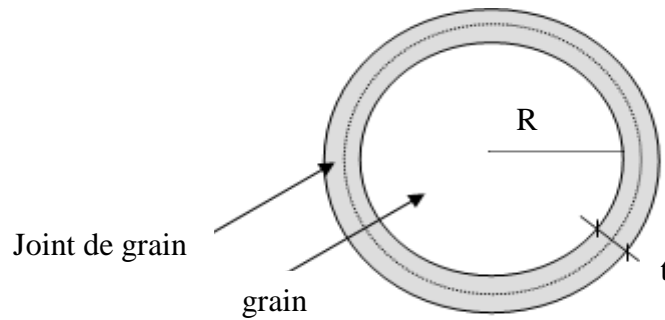
$$x^0 = x^b f + x^m (1 - f) \quad (II.2)$$

où  $f$  joue le rôle d'un poids statistique, donné par :

$$f = [(t/2)(4\pi R^2)] / 4/3\pi R^3 = 3t/2R$$

où  $t$  est l'épaisseur moyenne du joint de grain et  $R$  est le rayon moyen du grain.

Un traitement simple par considération géométrique, peut aboutir à une telle formulation. Nous considérons le grain comme étant de forme sphérique de rayon  $R$  et le joint de grain la calotte qui l'entoure d'épaisseur  $t$  (figure II.1).



**Fig.II.1.**Présentation schématique des dimensions d'un grain

De l'équation (II.2), nous obtenons la fraction molaire de la matrice :

$$x_m = \frac{x_0 - x^b f}{1 - f} \quad (II.3)$$

En remplaçant (II.3) dans la relation de Maclean (II.1), on obtient comme suit :

$$\frac{x^b}{(1 - x^b)} = \frac{(x^0 - x^b f) / (1 - f)}{1 - ((x^0 - x^b f) / (1 - f))} \exp\left(\frac{\Delta G_x^s}{RT}\right) \quad (II.4)$$

Sachant que  $f$  est très faible ( $f \ll 1$ , car  $R$  est le de l'ordre d'une dizaine, voire d'une centaine de  $\mu\text{m}$ , et  $t$  de l'ordre du nm), l'expression (II.4) devient :

$$\frac{x^b}{(1-x^b)} = \frac{x^0 - x^b f}{1-x^0} \exp\left(\frac{\Delta G_x^s}{RT}\right) \quad (II.5)$$

Dans un premier temps, nous reprenons le calcul d'Ishida pour un système binaire hypothétique, en utilisant le solveur de MatLab, dans le but de traiter ensuite un alliage bien défini. Nous reprenons les données d'Ishida. Le système binaire est infiniment dilué, et l'impureté est tensio-active ( $\Delta G_x^s > 0$ ). Ces données sont :

- ✓ la fraction en volume de l'impureté  $x^0$  égal à  $10^{-5}$  ;
- ✓ l'épaisseur  $t$  est supposé 1nm
- ✓ l'énergie libre de ségrégation  $\Delta G$  est 100 KJ/mol[18].

Le programme écrit en MATLAB pour résoudre l'équation (II.5) est comme suit:

## EFFET DE LA TAILLE DE GRAIN SUR LA SEGREGATION

```
% effet de la taille du grain sur la ségrégation dans NiS (ISHIDA)
clear all; close all; clc
syms T; %variable
syms x; %variable
syms S; %variable
R=8.314; %la constante des gaz parfaits en J.mol-1.K-1
x0=10-5; %la concentration
t=10-9; % l'épaisseur moyenne du joints de grains en metre
R1=10*10-6; % le rayon de la surface en metre
dG=100*103; %Enthalpie libre en j.mol-1
f=(3*t)/(2*R1); %fraction volumique
T=200:25:1500;

for i=1:53;

    H=log((x0-(f*x)-(x0*x))/(x-(x0*x)))+(dG/(R*T(i)));
    S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface

end
plot(T,S,'r','linewidth',2)
hold on
R2=30*10-6; % le rayon de la surface en mètre
f=(3*t)/(2*R2); %fraction volumique
for i=1:53;

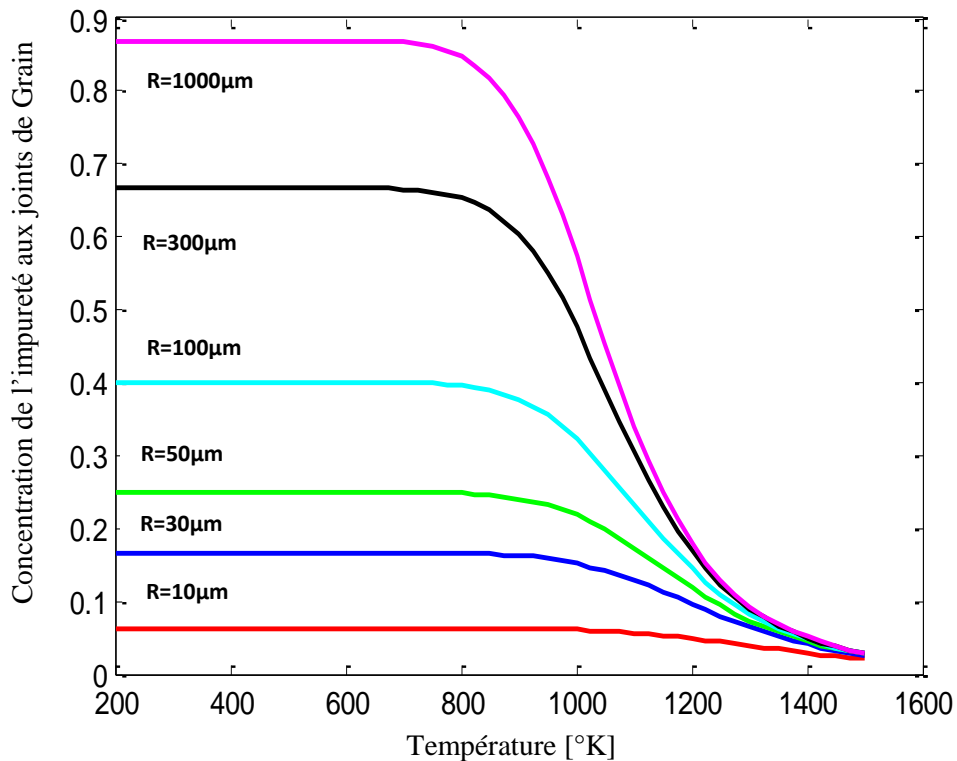
H=log((x0-(f*x)-(x*x0))/(x-(x0*x)))+(dG/(R*T(i)));
S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface

end
plot(T,S,'b','linewidth',2)
hold on
R3=50*10-6; % le rayon de la surface en mètre
f=(3*t)/(2*R3); %fraction volumique
for i=1:53;

H=log((x0-(f*x)-(x*x0))/(x-(x0*x)))+(dG/(R*T(i)));
S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface

end
plot(T,S,'g','linewidth',2)
hold on
R4=100*10-6; % le rayon de la surface en mètre
f=(3*t)/(2*R4); %fraction volumique
for i=1:53;
H=log((x0-(f*x)-(x*x0))/(x-(x0*x)))+(dG/(R*T(i)));
S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface
end
plot(T,S,'c','linewidth',2)
hold on
R5=300*10-6; % le rayon de la surface en mètre
f=(3*t)/(2*R5); %fraction volumique
for i=1:53;
H=log((x0-(f*x)-(x*x0))/(x-(x0*x)))+(dG/(R*T(i)));
S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface
end
plot(T,S,'k','linewidth',2)
hold on
R6=1000*10-6; % le rayon de la surface en mètre
f=(3*t)/(2*R6); %fraction volumique
for i=1:53;
H=log((x0-(f*x)-(x*x0))/(x-(x0*x)))+(dG/(R*T(i)));
S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface
end
plot(T,S,'m','linewidth',2)
```

La variation de la fraction molaire aux joints de grains de l'impureté pour un système binaire hypothétique en fonction de la température, est donnée par le graphe de la figure II.2.



**Fig.II.2.** Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain (calculer par l' équation (II.5)) en fonction de la température.

La figure II.2 montre l'effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire. Cette dernière est très marquée à des températures plus basses ( $T < 600^\circ\text{K}$ ). On remarque que le comportement de ségrégation de l'impureté aux joints de grains est le même pour toutes les tailles de grains. On note donc l'existence de deux zones de ségrégation. La première zone où il y a un fort enrichissement des joints de grains en impureté. La seconde zone où cet enrichissement s'affaiblit. Par ailleurs, on remarque également que chaque fois que la taille des grains augmente, les joints de grains s'enrichissent de plus en plus en impureté, mais l'étendue en température du fort enrichissement se réduit.

**II.2.1. Etude de la ségrégation d'interface dans les solutions binaires**

Deux solutions homogènes différentes  $\alpha$  et  $\beta$  binaires solides ou liquides, constituées des mêmes composants  $i$  et  $j$ , sont mis en contact. L'interface, considérée plane, est

symbolisée par la phase  $\sigma$ . Le potentiel chimique de chaque composant dans chacune des deux phases étudiées peut être obtenu par la relation :

$$\mu_v^\alpha(T, P, x_v^\sigma) = \mu_{0v}^\alpha(T, P_{0v}) + V_{0v}^\alpha(P - P_{0v}) + RT \ln a_v^\alpha \quad (II.6)$$

$$\mu_v^\beta(T, P, x_v^\sigma) = \mu_{0v}^\beta(T, P_{0v}) + V_{0v}^\beta(P - P_{0v}) + RT \ln a_v^\beta \quad (II.7)$$

où l'indice '0' indique que la grandeur physique considérée est relative à l'état pur du composant en question.

$\mu, V, P, x$  et  $a$  sont respectivement, le potentiel chimique, le volume molaire, la pression, la fraction molaire et l'activité thermodynamique du composant  $v=i, j$ .

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique:

$$\begin{cases} T(\alpha) = T(\beta) = T(\sigma) = T \\ P(\alpha) = P(\beta) = P(\sigma) = P \\ \mu_\theta^{(\alpha)} = \mu_\theta^{(\beta)} = \mu_\theta^{(\sigma)} = \mu_\theta \end{cases}$$

A l'équilibre thermodynamique, ces potentiels chimiques des équations (II.6);(II.7) sont égaux. On aboutit, par conséquent, à l'expression donnant la différence de pression réalisant l'équilibre de chacun des deux systèmes binaires et mono composants, soit :

$$(P - P_{0v}) = \frac{RT}{\Delta V_{0v}^{\alpha \rightarrow \beta}} \ln \frac{a_v^\beta}{a_v^\alpha} \quad (II.8)$$

Avec  $v= i, j$ .

$$(P - P_{0i}) = \frac{RT}{\Delta V_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}} \ln \left( \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (II.9)$$

$$(P - P_{0j}) = \frac{RT}{\Delta V_{0j}^{\alpha \rightarrow \beta}} \ln \left( \frac{a_j^\beta}{a_j^\alpha} \right) \quad (II.10)$$

En multipliant les expressions (II.8) et (II.9) par  $\Delta V_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  et en éliminant la pression  $P$  on aboutit :

$$\Delta V_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta} (P_{0j} - P_{0i}) = RT \left( \frac{\Delta V_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{0j}^{\alpha \rightarrow \beta}} \right) \ln \left( \frac{a_j^\beta}{a_j^\alpha} \right) - \ln \left( \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (II.11)$$

Finalement on aboutit à l'équation reliant les activités thermodynamiques des composants dans chacune des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , soit :

$$\boxed{\frac{a_i^\alpha}{(a_j^\alpha)^\rho} = K_0 \frac{a_i^\beta}{(a_j^\beta)^\rho}} \quad (II.12)$$

Avec 
$$K_0 = \exp\left(\frac{(P_{0j} - P_{0i})(V_{0i}^\beta - V_{0i}^\alpha)}{RT}\right); \rho = \frac{\Delta V_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{0j}^{\alpha \rightarrow \beta}}$$

### II.2.2. Equilibre thermodynamique entre les phases $\alpha$ et $\sigma$

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques pour chacun des composants  $i$  et  $j$  dans les phases  $\alpha$  et  $\sigma$  sont égales. Cette égalité suffit pour décrire l'équilibre des phases  $\varphi$  ( $\varphi = \alpha, \beta$ ). On d'aboutit ainsi à l'expression de la tension d'interface  $\sigma$ , soit :

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{1}{w_{0i}}(P - P_{0i})\Delta V_{0i}^{\alpha \rightarrow \sigma} + \frac{RT}{w_{0i}} \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\sigma} \quad (II.13)$$

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{1}{w_{0j}}(P - P_{0i})\Delta V_{0j}^{\alpha \rightarrow \sigma} + \frac{RT}{w_{0j}} \ln \frac{a_j^\alpha}{a_j^\sigma} \quad (II.14)$$

En multipliant chacune des équations par  $w_{0i}$  et en remplaçant les termes de différence de pression par leurs expressions (II.8) et (II.9) nous obtenons l'expression donnant l'activité thermodynamique d'interface de chaque composant  $i$  et  $j$ , soit :

$$\boxed{\frac{a_i^\sigma}{(a_j^\sigma)^\lambda} = K \frac{a_i^\alpha}{(a_j^\alpha)^\lambda} \left(\frac{a_i^\alpha}{(a_j^\beta)}\right)^{\lambda \eta_j} \left(\frac{a_j^\beta}{(a_j^\alpha)}\right)^{\eta_i}} \quad (II.15)$$

$$K = \exp\left(\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i})w_{0i}}{RT}\right); \lambda = \frac{w_{0i}}{w_{0j}} \quad \eta_\nu = \frac{V_{0\nu}^\sigma - V_{0\nu}^\alpha}{V_{0\nu}^\beta - V_{0\nu}^\alpha}$$

$$\nu = i, j \text{ et } w_{0\nu} = f^* \cdot N_A^{1/3} V^{2/3}.$$

Avec  $f^* = 1,12$  pour les structures non compactes et  $f^* = 1,09$  pour les structures compactes.

Il est important de signaler que la formulation thermodynamique (II.17) est purement théorique et possèdent un aspect de généralisation, donc applicable à tout type de surface de contact (surface libre, joint de grains, interface plane), et à tout type de phase (solution solide, solutions liquide, solution intermédiaire, combinaison intermétallique).

S'agissant du système Ni(S), où le joint de grain est un contact entre deux phases identiques  $\alpha = \beta$ , les coefficients  $\eta$  de l'équation (II. 15) deviennent :  $\eta_i = \eta_j = 1$  et l'équation (II.15) prend la forme suivante :

$$\frac{a_i^\sigma}{(a_j^\sigma)^\lambda} = K \frac{a_i^\alpha}{(a_j^\alpha)^\lambda} \quad (II.16)$$

avec  $\lambda = \frac{w_{0i}}{w_{0j}}$  et  $K = \exp\left(\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i})w_{0i}}{RT}\right)$

On exprime l'activité thermodynamique en fonction du coefficient d'activité  $\gamma$  et de la concentration par la manière suivante :

$$a_v^\phi = x_i^\phi \gamma_i^\phi = x_i^\phi \exp\left[\frac{\Omega(1-x_\theta)^2}{RT}\right] \quad (II.17)$$

Où  $\Phi = \alpha, \beta, \sigma$  et  $\Omega$  est l'énergie de miscibilité.

On remplace (II.19) dans (II.17), on obtient :

$$\frac{x_i^\sigma \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\sigma)^2}{RT}\right)}{(x_j^\sigma)^\lambda \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\sigma)^2}{RT}\right)^\lambda} = K \frac{x_i^\alpha \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\alpha)^2}{RT}\right)}{(x_i^\alpha)^\lambda \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\alpha)^2}{RT}\right)^\lambda} \quad (II.18)$$

On pose  $x_i^\sigma = 1 - x_j^\sigma$ , l'équation (II.18) devient :

$$\frac{x_\theta^\sigma \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\sigma)^2}{RT}\right)}{(1-x_\theta^\sigma)^\lambda \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\sigma)^2}{RT}\right)^\lambda} = K \frac{x_\theta^\alpha \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\alpha)^2}{RT}\right)}{(1-x_\theta^\alpha)^\lambda \exp\left(\frac{\Omega(1-x_\theta^\alpha)^2}{RT}\right)^\lambda} \quad (II.19)$$

En utilisant la relation (II.3) qui lie la taille du grain à la fraction molaire, l'expression (II.19) prend la forme suivante :

$$\frac{x_{\theta}^{\sigma} \exp\left(\frac{\Omega^{\sigma}(1-x_{\theta}^{\sigma})^2}{RT}\right)}{(1-x_{\theta}^{\sigma})^{\lambda} \exp\left(\frac{\Omega^{\sigma}(1-x_{\theta}^{\sigma})^2}{RT}\right)^{\lambda}} = K \frac{\left(\frac{x^0 - x^b f}{1-f}\right) \exp\left(\frac{\Omega\left(1-\left(\frac{x^0 - x^b f}{1-f}\right)\right)^2}{RT}\right)}{\left(1-\left(\frac{x^0 - x^b f}{1-f}\right)\right)^{\lambda} \exp\left(\frac{\Omega\left(1-\left(\frac{x^0 - x^b f}{1-f}\right)\right)^2}{RT}\right)^{\lambda}} \quad (II.20)$$

où 
$$K = \exp\left(\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) w_{0i}}{RT}\right).$$

### II.3. Calcul des énergies de miscibilité pour les interfaces

Le calcul des énergies de miscibilité ou paramètres d'interactions pour les surfaces et les interfaces est fait selon une procédure statistique simple.

La détermination de ces paramètres, notés  $\Omega^{(\sigma)}$ , contenus dans les expressions des compositions des surfaces et des interfaces nécessite la connaissance des coefficients  $\bar{m}$  et  $\bar{l}$  pour chaque type de phase aussi bien pour l'interface ou la surface que pour les deux phases en contact. En admettant que l'interface n'est formée que d'une seule monocouche (voir figure II.3), la valeur de l'énergie de miscibilité  $\Omega^{(\sigma)}$  de l'interface a pour expression :

$$\Omega^{(\sigma)} = \bar{m}^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + \bar{l}^{(\sigma)} \Omega^{(\sigma)} + \bar{m}^{(\beta)} \Omega^{(\beta)} \quad (II.21)$$

Ou encore :

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{\bar{m}^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)} \Omega^{(\beta)}}{1 - \bar{l}^{(\sigma)}} \quad (II.22)$$

Le nombre  $\bar{l}^{(\sigma)}$  est la valeur moyenne du paramètre  $l^{(\sigma)}$ . Ce dernier s'exprime par :

$$l^{(\sigma)} = \frac{Z_{//}^{(\sigma)}}{Z_{\perp}^{(\alpha)} + Z_{\perp}^{(\beta)} + Z_{//}^{(\sigma)}} \quad (II.23)$$



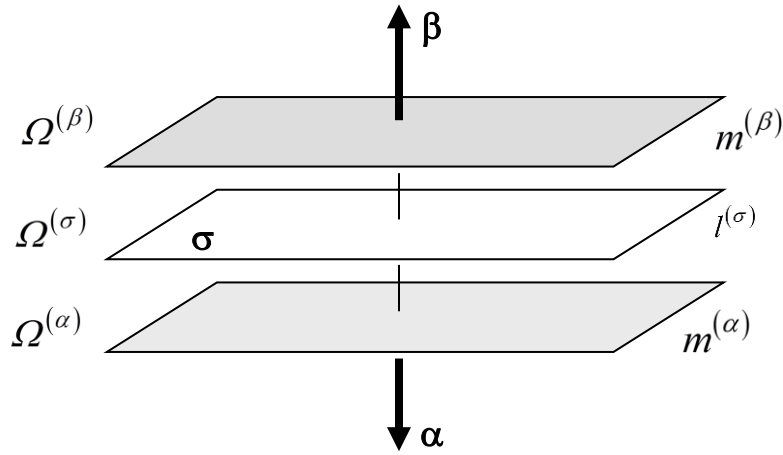


Fig.II.3: Représentation schématique du contact  $\alpha - \beta$

Un atome  $\nu$  (i ou j) appartenant au plan d'interface possédera  $Z_{\perp}^{(\alpha)}$  atomes premiers proches voisins du côté de la phase  $\alpha$  et  $Z_{\perp}^{(\beta)}$  atomes premiers proches voisins du côté de la phase  $\beta$ . Sur le même plan de l'atome  $\nu$ , on comptera  $Z_{//}^{(\sigma)}$  proches voisins (figure II.3). Supposons que :

$$\frac{\Omega^{(\sigma)}}{Z^{(\sigma)}} \approx \frac{\Omega^{(\alpha)}}{Z^{(\alpha)}} \approx \frac{\Omega^{(\beta)}}{Z^{(\beta)}} \quad (II.24)$$

où  $Z^{(\alpha)}$  et  $Z^{(\beta)}$  sont les nombre de coordination de la structure  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement ; Chacun des plan  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\sigma$  contribuera avec un poids statistique respectif  $m^{(\alpha)} = Z_{\perp}^{(\alpha)} / Z^{(\alpha)}$ ,  $m^{(\beta)} = Z_{\perp}^{(\beta)} / Z^{(\beta)}$  et  $l^{(\sigma)} = Z_{//}^{(\sigma)} / Z^{(\sigma)}$ . A cet effet, l'énergie de miscibilité  $\Omega^{(\sigma)}$  d'interface aura comme expression :

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{m^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + m^{(\beta)} \Omega^{(\beta)} + l^{(\sigma)} \Omega^{(\sigma)}}{m^{(\alpha)} + m^{(\beta)} + l^{(\sigma)}} \quad (II.25)$$

Ce qui revient à dire que :

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{m^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + m^{(\beta)} \Omega^{(\beta)}}{m^{(\alpha)} + m^{(\beta)}} \quad (II.26)$$

Si le contact est entre deux polycristaux  $\alpha$  et  $\beta$ , alors l'expression (II.26) s'écrira :

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{\bar{m}^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)} \Omega^{(\beta)}}{\bar{m}^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)}} \quad (II.27)$$

Où  $\bar{m}^{(\alpha)}$  et  $\bar{m}^{(\beta)}$  sont respectivement les valeurs moyennes de  $m^{(\alpha)}$  et  $m^{(\beta)}$ .

Ces valeurs moyennes peuvent être calculées par un procédé statistique simple dans le cas où l'on considérerait que les structures  $\alpha$  et  $\beta$  sont l'une des structures cs, cc, cfc et hc. Dans cette approche, on considère que la surface du polycristal ne présente que les plans de base (100), (110), (111). Pour chaque type de face (plan)  $f$ , nous en comptons le nombre de faces possible à avoir dans la maille élémentaire, soit  $N^{(f)}$ , et nous calculons ensuite le poids statistique de ce type de face par l'expression suivante :

$$P^{(f)} = \frac{N^{(f)}}{\sum_f N^{(f)}} \quad (II.28)$$

A cet effet, les valeurs moyennes  $\bar{m}^{(\alpha)}$  et  $\bar{m}^{(\beta)}$  auront comme expressions respectives:

$$\bar{m}^{(\alpha)} = \frac{\sum_f m_f^{(\alpha)} P^{(f)}}{\sum_f P^{(f)}} \quad (II.29)$$

$$\bar{m}^{(\beta)} = \frac{\sum_f m_f^{(\beta)} P^{(f)}}{\sum_f P^{(f)}} \quad (II.30)$$

où  $m_f^{(\alpha)} = Z_{\perp}^{(\alpha)} / Z^{(\alpha)}$ ,  $m_f^{(\beta)} = Z_{\perp}^{(\beta)} / Z^{(\beta)}$  où le plan de  $Z_{\perp}$  est la face  $f$ .

Le tableau.II. 2 résume les valeurs moyennes  $\bar{m}$  pour des structures cubiques et hexagonales. Pour la structure hc, le poids statistique de la face (1000) est le plus dominant. Nous avons omis la structure cs (cubique simple) du fait que tous les éléments (sauf un) des éléments du tableau périodique, notamment les métaux, n'ont pas cette structure.

**Le tableau.II. 2.** Valeurs moyennes  $\bar{m}$  pour les structures cubique et hexagonale [2]

Structure	Face $f$	Nombre de faces $f$	Poids statistique $P_f$	$m_f$	$\bar{m}$
Cubique à faces centrées (cfc)	100	6	$6/26 \approx 0.231$	1/3	$4/13 \approx 0,3077$
	110	12	$12/26 \approx 0.461$	1/3	
	111	8	$8/26 \approx 0.308$	1/4	
Cubique centré (cc)	100	6	$6/26 \approx 0.231$	1/3	$7/26 \approx 0,2692$
	110	12	$12/26 \approx 0.461$	1/4	
	111	8	$8/26 \approx 0.308$	1/4	
Hexagonal compact (hc)	1000			1/4	$1/4 = 0,25$

S'agissant d'un contact entre deux phases identiques  $\alpha=\beta$ , nous aboutissons à l'égalité suivante :  $\Omega^{(\sigma)} = \Omega^{(\alpha)}$ , qui est une approximation un peu grossière du fait que le joint de grain est caractérisé par une distorsion des liaisons et donc une variation de l'énergie de miscibilité est certaine, petite soit-elle, quand il s'agit d'une même phase en contact.

## II.4. Etude du système Nickel-Soufre

### II.4.1. Choix du système Nickel-soufre

Le système Nickel-soufre est l'un des systèmes qui a suscité un intérêt particulier des chercheurs. Le nickel industriel pur, comporte une infime partie de soufre (l'ordre de quelques ppm). Lors de la solidification de la coulée du métal (Ni), il apparaît un caillage témoignant d'une perte de ductilité à chaud, alors que le métal solide à haute température devrait être ductile ! [2]. Les investigations ont montré que cette perte de ductilité est due à la ségrégation accélérée du soufre au cours de la solidification [3]. Cet effet a été observée entre autres sur des alliages fer-nickel, mais aussi d'une manière plus globale dans la majorité des alliages de nickel, d'où l'intérêt de notre étude.

Dans notre travail, nous présentons une formulation thermodynamique qui traite de l'effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire et que nous appliquons ensuite sur un alliage binaire infiniment dilué nickel- quelques ppm soufre, noté Ni(S) : Ni est le solvant et S est le soluté. Les résultats de notre formulation seront comparés avec les résultats obtenus en appliquant la formulation thermodynamique d'Ishida.

La valeur de l'énergie de miscibilité de la solution solide Ni-S a été prise des travaux

de Boutassouna [2].

Le tableau.II.3 présente les différentes propriétés et grandeurs des composants de ces éléments.

**Le tableau.II.3** Propriétés physiques des métaux purs

<b>Grandeurs</b> \ <b>Eléments</b>	<b>Ni</b>	<b>S</b>
Tension d'interface ( $J/m^2$ )	1.725	0.069
Aire molaire ( $m^2/mol$ )	57200.31	33358.32
Energie de miscibilité $\Omega^{(\sigma)} = \Omega^{(\alpha)}$ (J/mol)	6180.9	6180.9

### **II.5. Calcul de la concentration en fonction de la variation de la taille du grain**

Nous avons établi un programme de MATLAB pour calculer la concentration de soufre dans les joints de grains de Nickel pour différentes tailles de grains. Les tailles des grains choisis sont 100 $\mu$ m, 300 $\mu$ m, 500 $\mu$ m et qui se positionnent au tour de la taille du grain du travail expérimental de Marion [3] et qui est de 440 $\mu$ m.

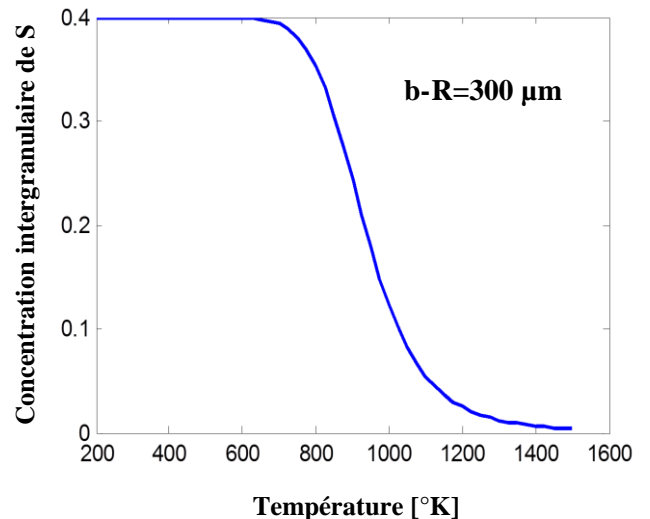
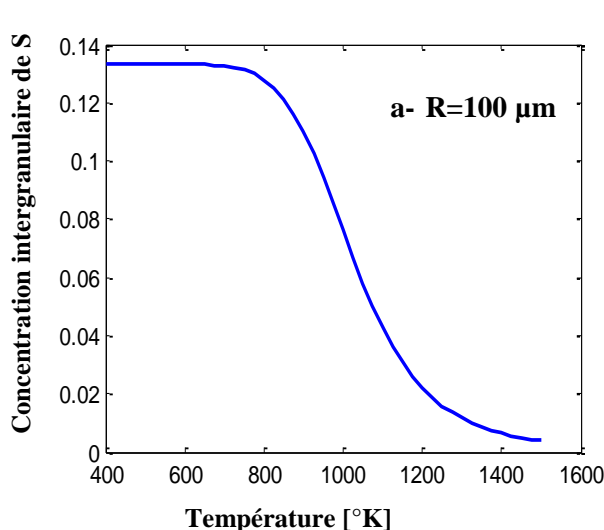
Le programme écrit en MATLAB pour résoudre L'équation (II.20) est comme suit:

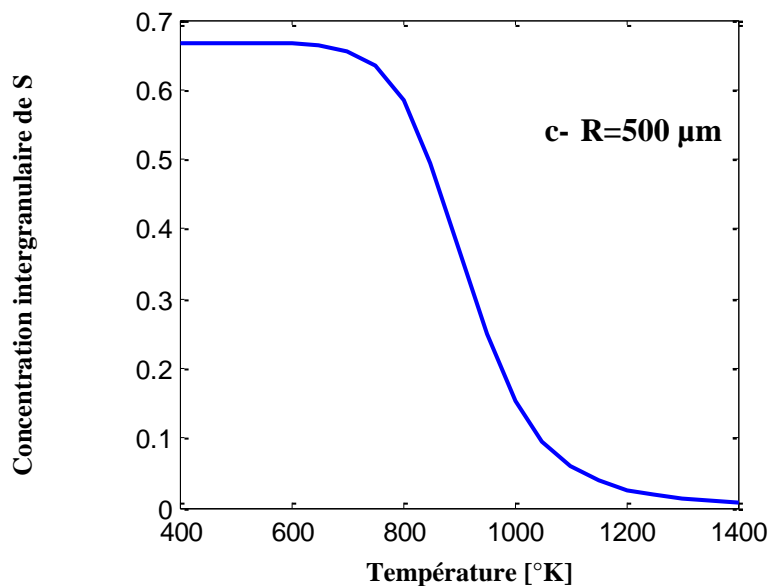
```

%concentration de Soufre dans dans le joint de gain de Nickel
clear all;clc
% les indices: 1=j= Ni      2=i= S
syms T x                  %variable
R=8.314;                  %la constante des gaz parfaits en J.mol^-
1.K^-1
s01=1.725;                % tension d'interface de Ni en J/m2
s02=0.069;                %tension d'interface de S en J/m2
w0i=57200.31;            % AIRE MOLLAIRE DE Ni en m2/mol
w0j=33358.32;            % AIRE MOLLAIRE DE S en m2/mol
omega1=6180.9;           % énergie de miscibilité du Ni-S en J/mol
omega2=6180.9;           % énergie de miscibilité du Ni-S à l'interface
en J/mol
x0=2*10^-6;              % fraction molaire du soufre
lamda=0.583;             % rpport des aires molaires S/Ni
t=10^-9;                  % l'épaisseur moyenne du joints de grains en
en metre
R1=100*10^-6;            % le rayon de la surface en metre
f=(3*t)/(2*R1);          %fraction volumique
T=400:50:1500;           %Temperature en °K
syms x                    %variable
for i=1:23;
xm=(x0-(x*f))/(1-f);
K0=((s01-s02)*(w0i)/(R*T(i)));
H=(x/((1-x)^lamda))*exp((omega2/(R*T(i)))*((1-x)^2*(1-lamda)));
Y=(xm/((1-xm)^lamda))*exp((omega1/(R*T(i)))*((1-xm)^2*(1-lamda)));
M=H-(exp(K0)*Y);
C(i)=[solve( M , x )];
end
plot(T,C,'b' , 'linewidth',2)

```

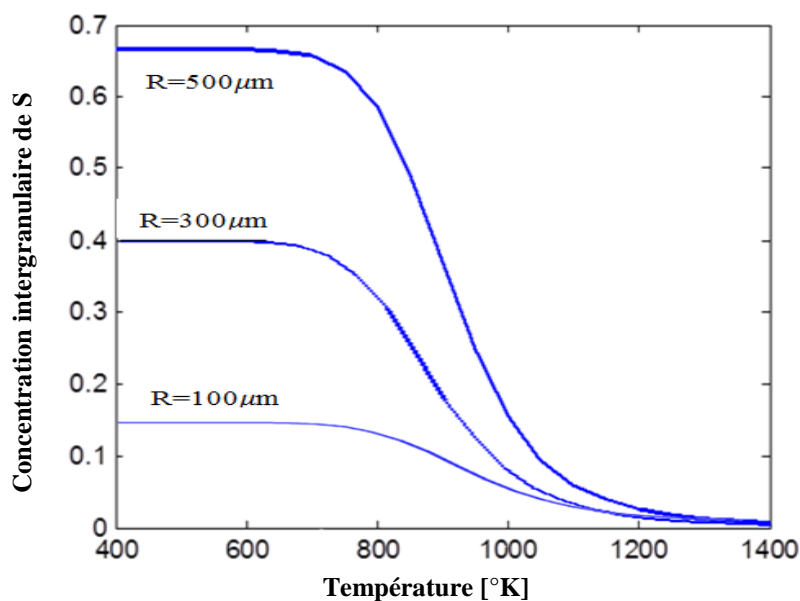
Les résultats de calculs sont présentés dans les graphes de la figure (II.4). Nous avons établi un programme de MATLAB pour calculer la concentration de soufre dans les joints de grains de Nickel





**Fig.II.4.** Ségrégation inter granulaire d'équilibre à différentes températures. Les courbes représentent notre modèle calculée par l'équation (II.20) pour des tailles de grain choisis.

Les calculs montre que la ségrégation du soufre aux joints de grains du Ni a un double comportement : un enrichissement fort est constant en température et qui s'affaibli presque brusquement à des températures élevées. La comparaison de l'intensité de la ségrégation du soufre en fonction de la taille des grains est donnée par la figure II.5.



**Fig.II.5.** Ségrégation inter granulaire d'équilibre à différentes températures.

Les graphes de la figure (II.5) montrent la forte ségrégation augmente avec l'augmentation de la taille du grain : 13.33 % pour la taille de 100  $\mu\text{m}$  ; 40% pour la taille de 300 $\mu\text{m}$  ; 66.67% pour la taille de 500 $\mu\text{m}$ . Toutefois, et à très haute température ( $T$  °K) l'enrichissement faible en soufre des joints de grains de Ni est pratiquement le même pour toutes les tailles des grains choisies.

Vu le comportement des courbes de ségrégation dans la figure II.5, à des tailles de grains bien supérieures à 500  $\mu\text{m}$ , on s'attend à ce que la ségrégation du soufre aux joints soit presque totale. On pourrait peut-être voir dans cette valeur très élevée de la concentration l'origine de l'effet très fragilisant du soufre sur les joints de grains du nickel.

Nous avons ensuite, comme nous l'avons mentionné §II.3.1, un calcul similaire est fait par le modèle thermodynamique d'Ishida. Les résultats de calculs par MatLab sont présentés dans la figure II.6

## EFFET DE LA TAILLE DE GRAIN SUR LA SEGREGATION

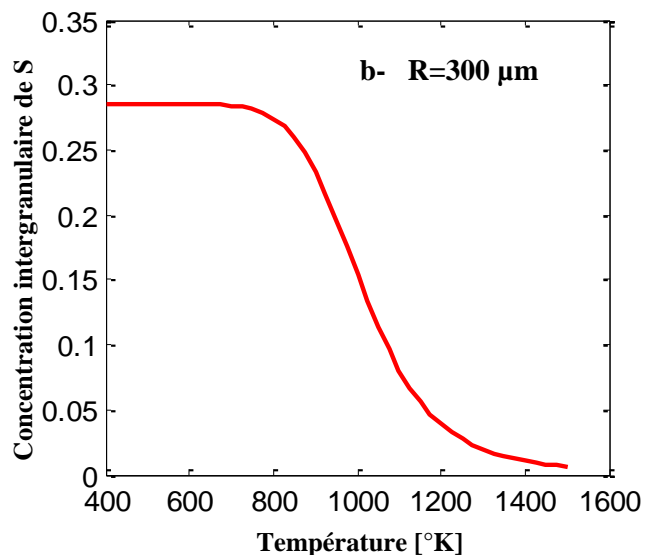
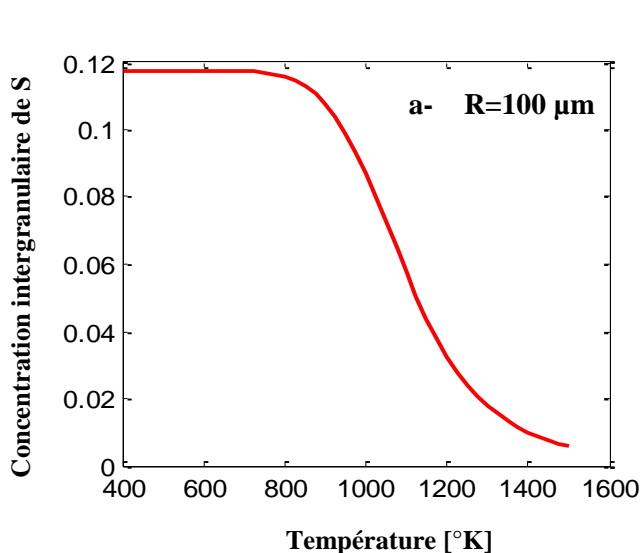
❖ Nous avons fait le même travail par le modèle d'Ishida.

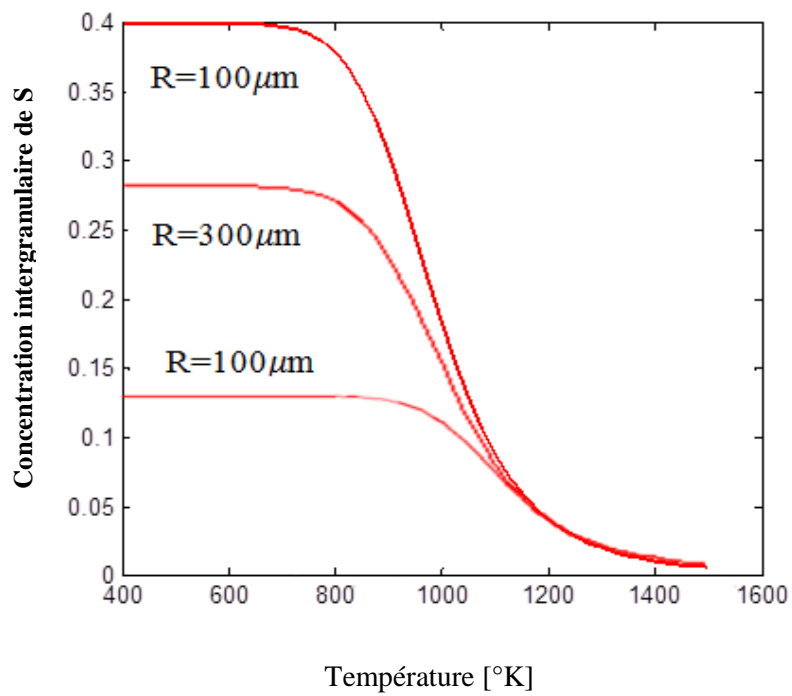
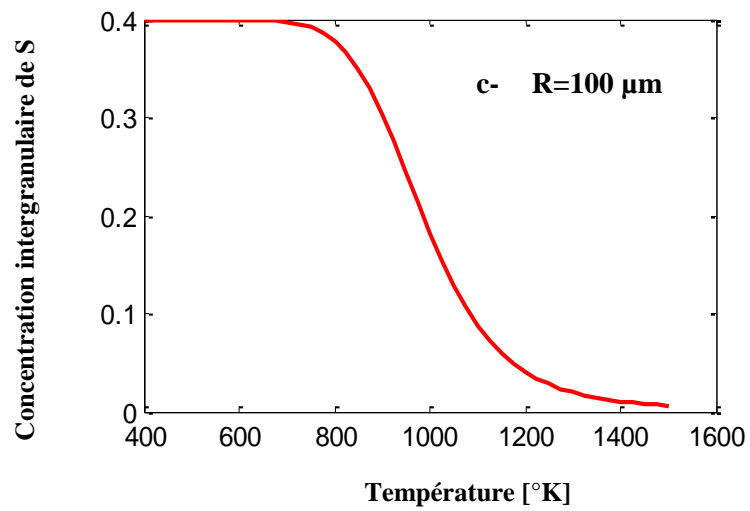
```
% effet de la taille du grain sur la ségrégation dans NiS (ISHIDA)
clear all; close all; clc
syms T; %variable
syms x; %variable
syms S; %variable
R=8.314; %la constante des gaz parfaits en J.mol^-1.K^-1
x0=2*10^-6; %la concentration
t=10^-9; % l'épaisseur moyenne du joints de grains en metre
R2=300*10^-6; % le rayon de la surface en metre
dG=100*10^3; %Enthalpie libre en j.mol^-1
f=(3*t)/(2*R1); %fraction volumique
T=200:25:1500;

for i=1:53;

    H=log((x0-(f.*x)-(x0.*x))/(x-(x0.*x)))+(dG./(R*T(i)));
    S(i)=solve(H, x); % concentration de S dans à l'interface

end
plot(T,S,'r','linewidth',2)
```



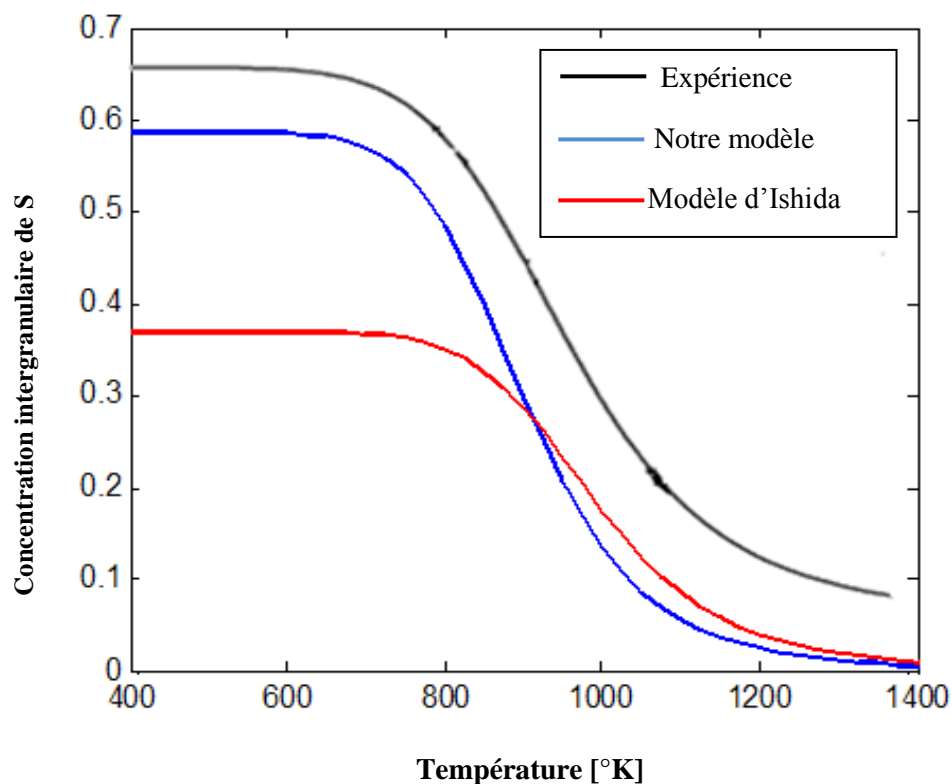


**Fig.II.6.** Ségrégation inter granulaire d'équilibre à différentes températures. Les courbes représentent le modèle d'Ishida calculé par l'équation (II.5) pour des tailles de grain choisis.

Les courbes obtenus ont un comportement similaire que les courbes de ségrégation des figures II.4 et II.5, sauf que l'intensité de la ségrégation de S aux joints de grains de Ni est moins prononcés que celle obtenue par notre modèle. De ce fait, une comparaison avec des résultats expérimentaux est souhaitée pour valider ces deux modèles (le nôtre et celui d'Ishida).

Marion [3] par analyse de spectroscopie Auger, trace la variation de la concentration du soufre aux joints de grains de Ni pour une taille moyenne de grain égale à 440 $\mu\text{m}$  (figure II.7).

La figure II.7 montre que la valeur de saturation au joint de grain de taille 500 $\mu\text{m}$  du soufre est de 58,67% pour notre modèle contre 40% pour le modèle d'ISHIDA, alors que la valeur expérimentale est estimée à 66,7% pour une taille moyenne de grain de 440  $\mu\text{m}$  proche de celle du calcul. Egalement, le comportement général de la variation de la ségrégation intergranulaire de S en fonction de la température est similaire à celui de l'expérience. Nous pouvons donc conclure que nos résultats sont globalement plus proches de l'expérience que ceux du modèle d'Ishida.



**Fig.II.7.** Comparaison entre notre modèle et modèle d'ISHIDA pour taille de grain choisie. 440 $\mu\text{m}$  avec l'expérience de Marion [3].

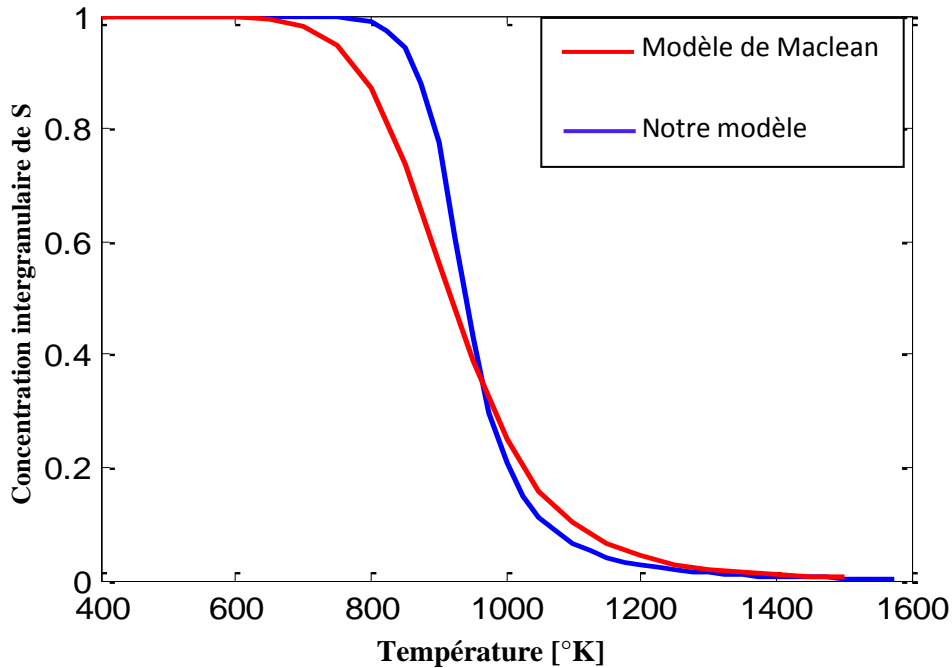
## II.6. Calcul sans l'influence de la taille de grain

Si l'on considère l'approche d'Ishida sans tenir compte de l'effet de la taille des grains, nous obtenons la formulation de MacLean (équation II. 5). Si on néglige le terme de l'influence de la taille des grains dans notre modèle, nous nous référons ainsi à l'équation II.20.

La programmation de la résolution des équations (II.5) et (II.20), donnant la concentration d'intergranulaire du soufre dans Ni(S), est écrite en programme MATLAB comme suit :

```
%concentration de Soufre dans à l'interface Ni-S
clear;clc
% les indices: 1=i= Ni      2=j= S
Syms T x                  %variable
R=8.314;                  %la constante des gaz parfaits en
J.mol^-1.K^-1
s01=1.725;                % tension d'interface de Ni en J/m2
s02=0.069;                %tension d'interface de S en J/m2
w0i=57200.31;            % AIRE MOLLAIRE DE Ni en m2/mol
w0j= 33358.32;           % AIRE MOLLAIRE DE S en m2/mol
omega1=6180.9;           % énergie de miscibilité du Ni-S en
J/mol
omega2=6180.9;           % énergie de miscibilité du Ni-S à
l'interface en J/mol
x0=2*10^-6;              % fraction molaire du soufre
lamda=0.583;             % rpport des aires molaires S/Ni
t=10^-9;                  % l'épaisseur moyenne du joints de
grains
T=400:50:1500;           %Temperature en°K
syms x                    %variable
for i=1:23;
KK=((s01-s02)*(w0j)/(R*T(i)));
H=(x/((1-x)^lamda))*exp((omega2/(R*T(i)))*((1-x)^2-lamda*x^2))-
exp(KK)*(xa/((1-xa)^lamda))*exp((omega1/(R*T(i)))*((1-xa)^2-
lamda*xa^2)) ;
xs(i)=[solve( H , x )]; % concentration de S dans à
l'interface
end
plot(T,xs,'r' , 'linewidth',2)
```

Les résultats des calculs sont présentés dans la figure II.8.



**Fig.II.8.** Concentration de soufre dans le joint de grain dans le nickel en fonction de la température.  
La courbe représente notre modèle et modèle d'ISHIDA.

Les courbes de ségrégation obtenue sont similaires. Nous remarquons que l'évolution de la ségrégation inter granulaire du soufre avec la température se traduit par une pente plus importante centrée en  $T=680^{\circ}\text{C}$  qui est très proche de celle expérimentale qui est de  $650^{\circ}\text{C}$  obtenue par Boutassouna [4]. On passe donc d'une situation de ségrégation forte à une situation pour laquelle la ségrégation est quasi nulle sur un intervalle de température plus étroit. L'acuité de cette pente est plus marquée par notre modèle que par le modèle de MacLean, ce qui laisse penser à l'existence d'une ségrégation en hystérisis ce qui est confirmée par les travaux de Marion [3].

**Conclusion**

**Générale**

### Conclusion générale

L'étude théorique de l'effet de la taille des grains sur la ségrégation des joints de grains dans les systèmes nickel – soufre a été effectuée par méthode thermodynamique classique.

A l'issue de notre étude, nous pouvons conclure ce qui suit :

- En se basant sur des formulations fondamentales avérées, nous avons établi un modèle thermodynamique simple qui traite la ségrégation interfaciale (joints de grain, interphase, surface) dans les solutions solides.
- Nous avons montré qu'effectivement, malgré la pureté du Nickel, la concentration du soufre, infime soit-elle dans les grains (2ppm), peut avoir une valeur très élevée dans les joints de grain.
- Nous avons montré que la ségrégation du soufre dans les joints de grains du nickel pur varie en fonction de la température de maintien d'une manière moins brusque d'un joint de grain riche en soufre vers un joint de grain pauvre. La comparaison avec les résultats du modèle de MacLean, modifié par Ishida, est assez concordante.
- Par notre modèle thermodynamique, notre calcul du taux de recouvrement du soufre au joint de grain du Ni pour une taille moyenne égal à  $440 \mu\text{m}$  corrobore les résultats expérimentaux. Egalement, pour cette taille de grain, le comportement de la ségrégation du soufre aux joints de grain du Ni en fonction de la température est équivalent à celui établi par l'expérience.
- Nous avons montré que l'effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire du soluté (soufre) est beaucoup moins prononcé, lorsque cette taille est relativement petite. Ce calcul répond ainsi à l'objectif principal posé dans ce travail.
- Notre modèle pourrait servir comme un moyen simple et rapide pour avoir une idée générale sur l'effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire d'équilibre, sans que des investigations expérimentales onéreuses soient faites. Il s'agit donc d'un outil d'aide.

# Références

## Références bibliographiques

- [1] McLean, D., Grain boundaries in metals. 1957, Oxford: Clarendon Press.
- [2] Djamal BOUTASSOUNA. Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre d'interface dans les systèmes condensés. Mémoire de Magister université de Laghouat, 2000, 154p.
- [3] M. Allart, Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud : cas du système nickel – soufre. Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2012, 300p.
- [4] Djamal BOUTASSOUNA, Ibn Khaldoun LEFKAIER, thermodynamic modeling of sulphur surface segregation in nickel. 23rd International Conference on Metallurgy and Materials: METAL 2014, May 21st - 23rd 2014, Brno, Czech Republic.
- [5] Bentria tayeb. Ab-Initio Study of Impurities Segregation in Nickel Grain Boundaries. Thèse de doctorat université de laghouat, 2015
- [6] K. Ishida. Effect of grain size on grain boundary segregation. Alloys and Compounds 235 (1996) p244-249.
- [7] A. RASKIN. Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques, Université Médicale Virtuelle Francophone. 2009-2010.
- [8] Modification des propriétés des matériaux. GCI 116 P.240-246. <http://slideplayer.fr/slide/1302599/>
- [9] Les défaut dans un solide, 16 juin 2010. <http://www.etudier.com/dissertations/Les-D%C3%A9faut-Dans-Un-Solide/57229.html>.
- [10] Philippe Lours, Fabien Baillon, Au Cœur des Matériaux Cristallins, 24/03/2015. [http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/module\\_SM.html](http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/module_SM.html).
- [11] Louissette Priester, Joints de grains dans les matériaux cristallins. Jeudi 9 avril 2009 <http://www.csns.in2p3.fr/Joints-de-grains-dans-les>.
- [12] Colette Rey, Denis Solas, Olivier Fandeur. Chapitre 3: Les joints de grains dans la déformation à froid. Louissette Priester. Joints de grains et plasticité cristalline, Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Hermes, pp.121-173, 2012, [https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction\\_%C3%A0\\_la\\_science\\_des\\_mat%C3%A9riaux/D%C3%A9fauts\\_dans\\_les\\_cristaux](https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_science_des_mat%C3%A9riaux/D%C3%A9fauts_dans_les_cristaux).
- [13] [https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction\\_%C3%A0\\_la\\_science\\_des\\_mat%C3%A9riaux/D%C3%A9fauts\\_dans\\_les\\_cristaux](https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_science_des_mat%C3%A9riaux/D%C3%A9fauts_dans_les_cristaux).
- [14] Louissette Priester, Les joints de grains de la théorie de l'ingénierie. Science des matériaux . avril 2006.
- [15] [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_7/backbone/r7\\_1\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_7/backbone/r7_1_2.html)
- [16] L. Priester et J. Thibault-Penisson, techniques de l'ingénieur joints de grains de la théorie et expérimentation. 10/06/2010.
- [17] H. Tenzenas du Montcel, L. Nazé, V. Maurel, N. Souai, R. Logé, J.Y. Guedou-Ingénierie des joints de grains dans les alliages à base de Nickel-19ème congrès français de Mécanique-Marseille, 24-28 août 2009.

- [18] Moulhem Scherazed,thèse de magister,Universités de Costantine,2002.
- [19] Jean-Philippe COUZINIÉ, Brigitte DÉCAMPS, Louissette PRIESTER. Le joint de grains réel - Influences de la température et de la chimie - Interactions entre défauts ponctuels et joints de grains : la ségrégation. v1 .10 sept 2012.
- [20] Frédéric CHRISTIEN. Ségrégation interfaciale dans les métaux. Matériaux. Université deNantes, 2013.
- [21] PRIESTER Louissette. Ségrégation intergranulaire et rupture des matériaux cristalline.in 'Joints de grains et plasticité cristalline'.Mécanique et ingénierie des matériaux.Paris,2011, 341p
- [22] [https://en.wikipedia.org/wiki/Segregation\\_in\\_materials#Theories\\_of\\_Segregation](https://en.wikipedia.org/wiki/Segregation_in_materials#Theories_of_Segregation).

## المخلص

قمنا في هذا العمل بحسابات ترموديناميكية بسيطة لتقييم تأثير حجم الحبوب على الانعزال ما بين الحبيبات في محلول صلب عند التوازن بين مختلف الأطوار حيث اعتمدنا على معادلات أساسية ترموديناميكية في السطح البيني للمحلول Ni- 2ppm S . إتمدنا في حساباتنا على البرمجة بلغة الماتلاب. ووفقا لحسابات ترموديناميكية ، أظهرنا أنه على الرغم من محتوى متناهي في الصغر للمذاب في الحجم ، يكون انعزال الكبريت (S) تقريبا كليا في حدود الحبوب. كما أن هذا الانعزال يقل مع تناقص حجم الحبوب مما يمكن من تصور طريقا تكنولوجيا لتجنب الآثار الضارة لل S على Ni . و لقد قمنا بإجراء مقارنة نموذجنا مع نموذج ماكلين، بصيغته المعدلة من قبل إيشيدا. فبيئنا صحة نموذجنا بالمقارنة مع القياسات التجريبية، حيث كانت النتائج تقريبا متوافقة.

الكلمات المفتاحية : ترموديناميك، الانعزال، حجم الحبوب، حدود الحبوب.

## Résumé

Nous avons effectué un calcul thermodynamique simple pour évaluer l'effet de la taille des grains sur la ségrégation aux joints de grain à l'aide d'équations principales de la thermodynamique d'équilibre d'interface. Notre choix s'est porté sur le système Ni-2ppm S. Les calculs ont été faits sous environnement MatLab. Par calcul thermodynamique, nous avons montré que malgré la teneur infinitésimale du soluté en volume, la ségrégation de S est presque totale aux joints de grain de Ni. De surcroît, cette ségrégation décroît avec la diminution de la taille des grains, ce qui envisage une voie technologique pour éviter l'effet nocif de S sur le Ni. La comparaison de notre modèle est faite avec celui de MacLean modifié par Ishida. La validation de notre modèle est faite par comparaison avec les mesures expérimentales. La concordance des résultats est bonne.

**Mots Clés :** Thermodynamique, la ségrégation, la taille des grains, joints de grain.

## Summary

We have performed a simple thermodynamic calculation to evaluate the effect of grain size on grain boundaries segregation by using main equations of interfacial equilibrium thermodynamics. Our choice fell on the system Ni-2ppm S. Calculations were made in MatLab environment. By thermodynamic calculations, we have shown that despite the infinitesimal content of solute volume, the S segregation is almost total Ni at the grain boundaries. Moreover, this segregation decreases with decreasing grain size, which may be considered as a technological route to avoid the harmful effect of S on the Ni. The comparison of our model is made with MacLean model modified by Ishida. Validation of our model is made by comparison with the experimental measurements. The concordance of the results is good.

**Keywords:** thermodynamics, segregation, grain size, grain boundaries.