

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث 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 : Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présenté par

Ms.TOUIL Dalal Radia

THEME

***Etude thermodynamique de la co-ségrégation du soufre et du tungstène
aux joints de grains du nickel***

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr. GUIBADJ Abdenacer	MCA	Président
Mr. BOUTASSOUNA Djamel	MAB	Examineur
Mr. HELIFA Bachir	MCA	Examineur
Mr. LEFKAIER Iben Khaldoun	Pr.	Encadreur

Promotion 2016/2017

Dédicace

♥ *À la plus belle créature que Dieu a créé sur terre,
À cette source de tendresse, de patience et de
générosité. À ma mère !*

♥ *À ma défunte grand-mère.*

♥ *À tous les membres de ma famille.*

♥ *À tous les membres de ma promotion.*

♥ *À mes amis, Messaouda, Khaïra, Zoulikha et Om
Amer, Fadila.*

♥ *À tous mes professeurs.*

D. R. Touil



Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH, de m'avoir donnée foi, volonté et courage pour mener à bien mon travail de mémoire de master.

En achevant ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à mon encadreur Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, Professeur à l'Université de Laghouat, pour ses efforts, son soutien et ses encouragements et pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement.

Mes remerciements vont également aux membres de jury: **Mr. GUIBADJ Abdenacer** pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que **Mr. BOUTASSOUNA Djamal** pour avoir eu l'amabilité de lire et de juger ce travail.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du Laboratoire Physique des Matériaux de l'UATL, pour m'avoir aidé et encouragé dans l'achèvement de mon mémoire.

Un grand merci à **M. Sabrina NIA**, doctorante à l'université de Laghouat, à Messieurs **M. Naidjate, A. Benghia, B. Dehina, Mr. K. Benmouaiza**, pour leur aide. Ils m'ont été d'un grand secours en particulier lors du traitement des résultats.

Enfin, je tiens à remercier tous mes collègues étudiants des masters de **physique** et de **chimie** et tous les enseignants de département des sciences de la matière et plus particulièrement nos enseignants à qui je dois toute ma gratitude sincère et mon profond respect, en l'occurrence : Messieurs **B. Lagoune, M. Halit, B. Bentria, M. Yousfi, C. Kadiri, A. Guibadj** et **Mme. Rokaia HAMDI**.

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passés ensemble.

Table de la matière

Liste des notations.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Eléments bibliographiques

I.1. Introduction.....	3
I.2. Les joins de grains.....	3
I.3. La ségrégation intergranulaire.....	4
I.4. Forces motrices de la ségrégation interfaciale.....	5
I.5. Effet des impuretés dans le nickel	5

Chapitre II : Modèle Thermodynamique généralisé de la ségrégation

II.1. Introduction.....	8
II.2. Choix du modèle théorique et des systèmes à étudier.....	8
II.3. Equilibre thermodynamique.....	10
II.3.1. Traitement de l'interface pour les alliages binaires.....	10
II.3.2. Traitement de l'interface pour les alliages ternaires.....	11
II.4. La proposition de Maclean.....	12
II.4.1. La proposition de Maclean (model 1).....	12
II.4.2. La proposition de Maclean (model 2).....	12
II.5. La proposition d'Ishida.....	12
II.5.1. La proposition d'Ishida pour l'étude d'un système binaire.....	12
II.5.2. La proposition d'Ishida pour l'étude d'un système ternaire.....	14
II.6. Le modèle de Maclean-Ishida modifié.....	14
II.6.1. Model de Maclean-Ishida pour l'étude d'un système binaire.....	14

II.6.2. Model de Maclean-Ischida pour l'étude d'un système ternaire.....	16
II.7. Modèles de Boutassouna.....	17
II.7.1. Model de Boutassouna pour les solutions binaires.....	17
II.7.2. model dans les solutions ternaires.....	23
Chapitre III : Résultat et discussions.	
III.1. Introduction.....	25
III.2. Etude des systèmes binaires Ni(S) et Ni(W).....	26
III.2.1. Calcul de la ségrégation intergranulaire dans le système Ni (~ppm de S).....	26
III.2.2. Calcul de la ségrégation intergranulaire dans le système Ni(W).....	33
III.3. Etude de l'influence des tailles des grains sur la ségrégation intergranulaire du soufre.....	36
III.4. Calcul de la ségrégation intergranulaire dans le système Ni-S-W.....	43
Conclusion générale.....	46
Références bibliographiques.....	48
Annexe.....	50

Liste des notations

Notation	Désignation
α	Solution solide
β	Solution solide
ν	composant
V	Le volume
Ω	Energie de miscibilité
T	Température
P	Pression
C	Concentration, Constante
X	Fraction molaire
H	Enthalpie
G	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs, Module du cisaillement
a	Activité
f	Coefficient d'activité, le poids statistique
σ	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
μ	Potentiel chimique
ω	L'aire molaire
γ	Rapport des aires molaires
ε	Rapport des énergies de liaison
β	Facteur d'enrichissement, Phase métallique
m	Paramètre moyen de coordination vertical
l	Paramètre moyen de coordination horizontal

Liste des figures

N°	Chapitre	Titre	Page
Chapitre I			
Fig. I.1	I	(a) Formation des limites de grains dans les presses de solidification, (b) une image réelle de l'or GB par TIGE. [BEN 15]	4
Fig. I.2	I	Micrographie optique suite à une attaque acide qui creuse les joints de grain [ALX 11]	4
Fig. I.3	I	Les énergies de ségrégation d'impuretés à S5 (210) [100] GB et à (210) surface en fcc Ni: a) les énergies de ségrégation (eV / at) en sites de substitution GB (cercles pleins) et interstitiels (cercles ouverts); B) les énergies de ségrégation (en eV / at) en sites de substitution FS (cercles pleins) [RAZ 15].	6
Fig. I.4	I	Valeurs théoriques de la résistance maximale à la traction (TTS : Theoretical Tensile Strength) pour un ensemble d'éléments du tableau périodique [BEN 15]	7
Chapitre II			
Fig. II.1	II	Schéma illustrant l'interface dans l'approche : (a) modèle de multicouches ;(b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire; X est l'épaisseur.	9
Fig. II.2	II	Présentation schématique des dimensions d'un grain	13
Fig. II.3	II	Représentation schématique du contact $\alpha - \beta$	21
Chapitre III			
Fig. III.1	III	Ségrégation en hystérisis calculée par l'équation (II.12).	27
Fig. III.2	III	Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes concentrations de S en volume du système Ni(S) calculée l'équation (II.12).	28
Fig. III.3	III	Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes concentrations de S en volume du système Ni(S) calculée l'équation (II.14).	29
Fig. III.4	III	Ségrégation intergranulaire dans le système Ni(S) à différentes concentrations de S calculée selon le modèle de Boutassouna.	31
Fig. III.5	III	Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes températures. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales, WDX et Auger.	32

Fig. III.6	III	Concentration de soufre dans les joints de grains du nickel en fonction de la température.	33
Fig. III.7	III	Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes concentrations de W en volume du système Ni(W) calculée selon l'équation (II.14).	34
Fig. III.8	III	Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes températures, ● Valeurs expérimentales AES basées sur l'analyse quantitative de ségrégation monocouche, ■ Valeurs expérimentales pour une ségrégation uniforme en profondeur [SAG 00].	35
Fig. III.9	III	Concentration de soufre dans le joint de grain dans le nickel en fonction de la température. La courbe représente Maclean2 et l'expérience [SAG 00].	36
Fig. III.10	III	Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain en fonction de la température calculer par l' équation (II.14) (la fraction molaire est constante).	38
Fig. III.11	III	Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain en fonction de la température calculer par l' équation (II.14) (la fraction volumique est constante).	39
Fig. III.12	II	Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain en fonction de la température calculer par l' équation (II.35) (la fraction molaire est constante).	40
Fig. III.13	III	Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain en fonction de la température calculer par l' équation (II.35) (la fraction volumique est constante).	41
Fig. III.14	III	Diagramme d'équilibre du système nickel-soufre [BRG 70]	42
Fig. III.15	III	Concentration de soufre dans le joint de grain dans le nickel en fonction de la température.	42
Fig. III.16	III	Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain en fonction de la température calculée par les équations (II.72) (II. 73)(II. 74).	43
Fig. III.17	III	Contrainte de traction maximale calculée (résistance à la traction) pour différentes concentrations de Soufre et de tungstène, et la résistance résultent de la Co-ségrégation de S et W avec des Concentrations possibles.SW3 signifie un atome S et un atome W dans le site N °3 [BEN 15].	45

Liste des tableaux

N°	Chapitre	Titre	Page
Chapitre II			
Le tableau II.1	II	Expressions de l'activité thermodynamique	20
Le tableau II.2	II	Valeurs moyennes \bar{m} pour les structures cubique et hexagonale [BOT 00]	23
Chapitre III			
Le tableau III.1	III	Les données de la méthode de Maclean1 pour le système Ni(S).	26
Le tableau III.2	III	Les données de la méthode de Maclean2 pour le système Ni(S).	28
Le tableau III.3	III	Les données de la méthode de Boutassouna pour le système Ni(S).	30
Le tableau III.4	III	Données physiques des métaux purs.	30
Le tableau III.5	III	Concentration des principaux éléments présents dans le matériau de l'étude [ALL 12].	31
Le tableau III.6	III	Les données de la ségrégation dans le système Ni(W).	34
Le tableau III.7	III	Les données de la méthode de Maclean2-Ishida Pour le système Ni(S).	37

Introduction

Général

Introduction générale

Les phénomènes de ségrégation d'interface ont suscités l'attention de beaucoup de chercheurs et d'ingénieurs depuis presque un siècle. Ce phénomène important est quasi-présent dans les matériaux métalliques et céramiques ou semi-conducteurs. Qu'il s'agit de surface libre ou de joint de phases ou de joint de grains, l'interface ainsi désignée comme terme générale donne lieu à l'accumulation d'impuretés qu'on ne peut se débarrasser lors de la formation d'un matériau. Les propriétés physiques, chimiques, mécaniques, optiques et magnétiques en dépendent largement. Ainsi, le phénomène de ségrégation d'interface est présent dans beaucoup de domaines de domaines de l'industrie et dans le génie des matériaux d'une manière générale.

Beaucoup d'études, que ce soit théorique ou expérimentales, ont été faites pour comprendre le phénomène de ségrégation d'interface. Les premières études ont été faites par MacLean [MAC 57] qui dérivait ce phénomène d'une manière analogue au phénomène d'adsorption étudié bien avant par Langmuir [MAC 57]. D'autres travaux ont suivi jusqu'à ce jour pour cerner les différents aspects de ce phénomène [VSN 11, MAC 57, ISH 96, ALL 12, BOT 00].

Il est important de noter que les phénomènes de ségrégation d'interface, plus particulièrement aux joints de grains jouent un rôle vital en métallurgie. Les propriétés physiques ou mécaniques des métaux et alliages en dépendent beaucoup. En effet, et à titre d'exemple, les propriétés du nickel dépendent beaucoup de la présence du soufre [SAN 96]. Cette présence s'avère nocive pour le nickel [SAN 96, ALL 12]. En effet, lors du refroidissement de la coulée du nickel, ce dernier, en phase solide, s'écaille brusquement à chaud, montrant un signe de fragilisation des joints de grains [SAN 96]. A l'instar, des études faites pour élucider ce phénomène [TAN 09, SAN 96, ALL 12], nous venons par ce modeste travail porter une petite contribution pour proposer une solution à la fragilisation des joints de grains du nickel causée par le soufre. La coségrégation intergranulaire du tungstène est une solution, sachant que cet élément est le plus consolidant des joints de grains de Ni [BEN 15]. Notre étude se base sur les approches thermodynamiques de MacLean [MAC 57] et de Boutassouna [BOT 00] et d'Ishida [ISH 96].

Le manuscrit est organisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous donnons quelques notions simples sur les joints de grains et sur la ségrégation intergranulaire et nous justifions enfin le choix du soufre et du tungstène parmi un bon nombre des éléments du tableau périodiques qui fragilise ou non les joints de grains du Ni. Dans le second chapitre, nous montrons les modèles thermodynamiques que nous utilisons pour calculer les fractions molaires de W et S

aux joint de grain de Ni. Dans le troisième chapitre, nous montrons les résultats de nos calculs faits sous environnement MatLab et nous discutons ces résultats en les comparant avec ceux existant dans la littérature. Nous concluons enfin notre travail en citant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I.

Eléments

Bibliographiques

I.1. Introduction

Les systèmes cristallins réels ne sont jamais des cristaux parfaits. Ils présentent toujours de nombreux défauts. Ces défauts sont soit présents à l'équilibre thermique ou non, soit introduits (volontairement ou non) lors de la fabrication du matériau ou encore lors de leurs utilisations [RAS 09, KAN 13]. Les propriétés physiques et chimiques macro- et microscopiques des systèmes (élasticité, plasticité, fragilité, etc.) sont intimement liés aux défauts et par conséquent ces défauts constituent un vaste et complexe domaine de recherche en métallurgie [KAN 13], C'est une notion frontière qui intéresse à la fois les physiciens et les chimistes, les métallurgistes et les cristallographes. Elle a aussi une importance technique considérable dans de nombreux domaines de la physique des solides (déformations plastiques à chaud, diffusion et réactions chimiques à l'état solide, dommages d'irradiation, etc...). C'est ce qui explique l'effort de recherches appliquées très importantes depuis des décennies dans ce domaine [FRD 63].

Par ailleurs, les techniques expérimentales ne sont pas toujours en mesure de fournir une interprétation satisfaisante des propriétés des défauts cristallins (taille des défauts, complexité des structures, énergies...). Dans ce cas-là, les simulations numériques, et en particulier la modélisation à l'échelle atomique sont des outils très utiles pour interpréter certains de ces mécanismes élémentaires physiques qui ont lieu dans le matériau qui sont directement reliées à la présence et à la nature de ces défauts. En somme, ce sont les défauts qui rendent un matériau intéressant [KAN 13].

I.2. Les joints de grains

Lorsque le métal fondu est refroidi, il est sous la forme de polycristaux avec une variété des tailles et formes de domaines constitutifs (monocristal). Chaque monocristal individuel est appelé un grain. Ces grains sont séparés par des limites connues sous le nom de frontières de grain figure (I.22.a), dites « joints de grains ». La figure (I.22.b) présente une image au microscope électronique à transmission (STEM) à haute résolution d'une limite de grain en or (Au) à l'échelle atomique [BEN 15], Cette image montre bien un joint de grains qui n'est autre que la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin.

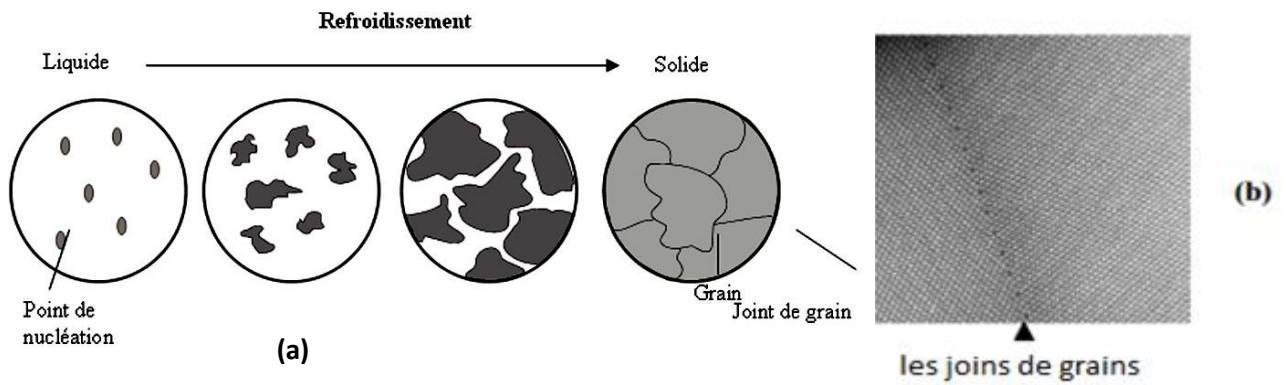


Fig.I.1. (a) Formation des limites de grains dans les presses de solidification, (b) une image réelle de l'or GB par TIGE. [BEN 15]

En réalité, un joint de grain est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable de l'ordre de 1nm (de 2 à 3 distances interatomiques). Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations [RAS 09]. Les grains sont de dimensions bien supérieures de l'ordre de 1 à 100 μ m (figure I.2) et qui dans certains cas peuvent atteindre le millimètre voir le centimètre.

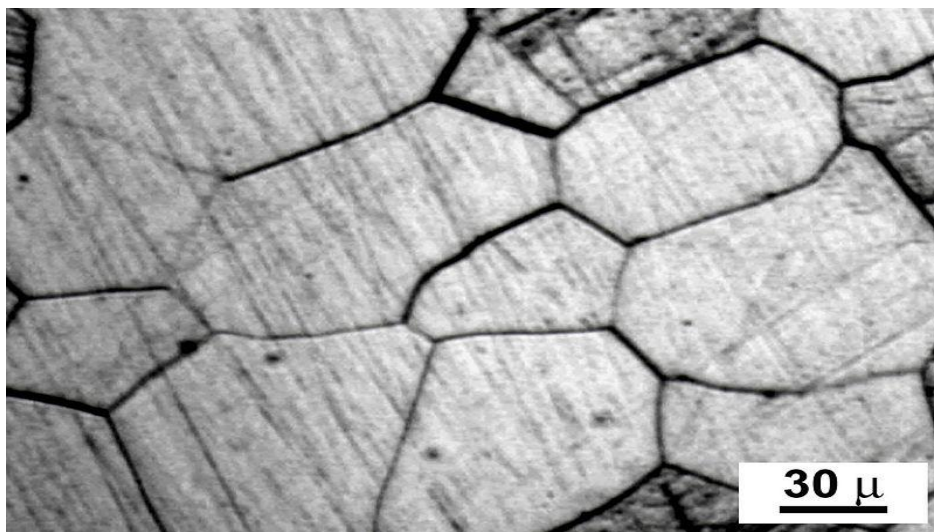


Fig.I.2 Micrographie optique suite à une attaque acide qui creuse les joints de grain [ALX 11]

I.3. La ségrégation intergranulaire

La ségrégation des impuretés, dans les métaux et alliages métalliques, est un phénomène qui joue souvent un rôle décisif dans des situations aussi différentes que la catalyse hétérogène, la corrosion, ou bien la fragilisation de trempe des métaux et alliages d'ingénierie. Aussi, l'étude de ces phénomènes de ségrégation a-t-elle pris un essor particulier

surtout depuis le développement des techniques d'analyse des surfaces et notamment la spectroscopie d'électrons Auger [ESS 86].

La concentration en éléments solutés aux joints de grains peut atteindre des taux élevés même si ces éléments sont en quantités infimes dans les cristaux. De ce fait, on s'attend à ce que la ségrégation modifie considérablement le comportement des joints de grains. De même le travail théorique accompli dans ce domaine a été abondant et plusieurs modèles ont été proposés dans le but de décrire, prévoir et quantifier ces phénomènes aussi bien en termes d'équilibre que de cinétique de ségrégation [ESS 86].

I.4. Forces motrices de la ségrégation 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
- ✓ 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 [ALL 12].

I.5. Effet des impuretés dans le nickel

Les superalliages à base de Ni sont des matériaux clés pour la fabrication de moteurs aérospatiaux. Les superalliages de nickel sont également utilisés dans les turbines à gaz dans l'industrie du gaz. La croissance durable des demandes de l'industrie aérospatiale et gazière conduit à une nécessité d'amélioration des caractéristiques opérationnelles de ces superalliages. Par conséquent, les principaux laboratoires du monde investissent dans la recherche de nouvelles compositions chimiques et de nouvelles technologies pour la production de moteurs à turbine à gaz plus performants.

De ce fait l'étude de l'influence des impuretés contenues dans le nickel industriel relève d'une grande importance. Ces impuretés peuvent causer des dommages insoupçonnables dans des pièces

métalliques critiques à base de nickel, comme c'est dans le cas des aubes des turbines à gaz ou des moteurs à réacteurs.

Vus que beaucoup de données et études expérimentales sont tenues au secret par les industriels, des études *ab-initio* ont été menées par certains chercheurs pour voir la ségrégation aux joints de grains du Nickel [RAZ 11 ; BEN 15 ; VSN 11]

La figure I.3 montre les résultats des calculs *ab-initio* de la ségrégation intergranulaire et de la ségrégation de surface. L'élément considéré ne ségrège que lorsque son énergie de ségrégation est négative. Les éléments étudiés sont les métaux de transition et deux éléments métalloïdes (S, B). La figure I.3 montre également que les énergies de ségrégation intergranulaire inertielle (GB(i)) sont généralement inférieures à celle par substitution (GB(s)). On remarque que le comportement de la ségrégation de surface et de joints de grains est similaire. L'énergie de ségrégation de surface est généralement supérieure à celle du joint de grains.

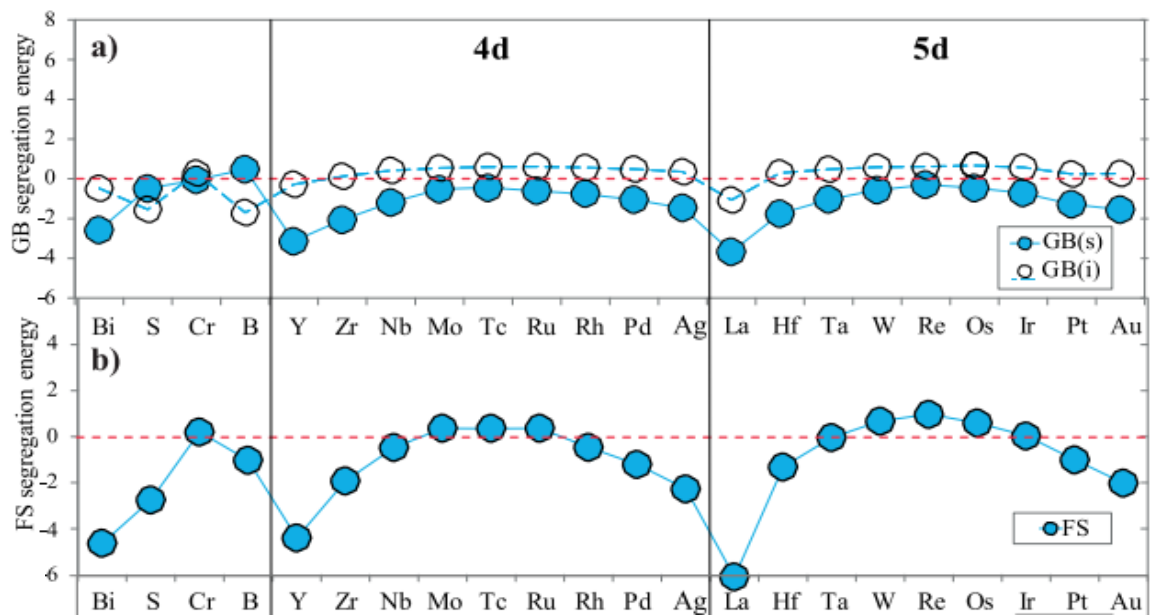


Fig.I.3 Les énergies de ségrégation d'impuretés à S5 (210) [100] GB et à (210) surface en fcc Ni: a) les énergies de ségrégation (eV/at) en sites de substitution GB (cercles pleins) et interstitiels (cercles ouverts); B) les énergies de ségrégation (en eV/at) en sites de substitution FS (cercles pleins) [RAZ 15].

Les énergies de ségrégation ne sont pas suffisantes à elles seules de prédire l'effet des impuretés sur la cohésion des joints de grains. Des travaux ont été menés pour calculer la résistance à la traction tous l'effet des impuretés [BEN 15]. La figure I.4 montre les résultats des calculs des

valeurs théoriques de la résistance maximale à la traction (TTS : Theoretical Tensile Strength) faite par Bentria [BEN 15], où l'on remarque que le soufre est l'élément le plus fragilisant pour le nickel, alors que le tungstène est le plus consolidant.

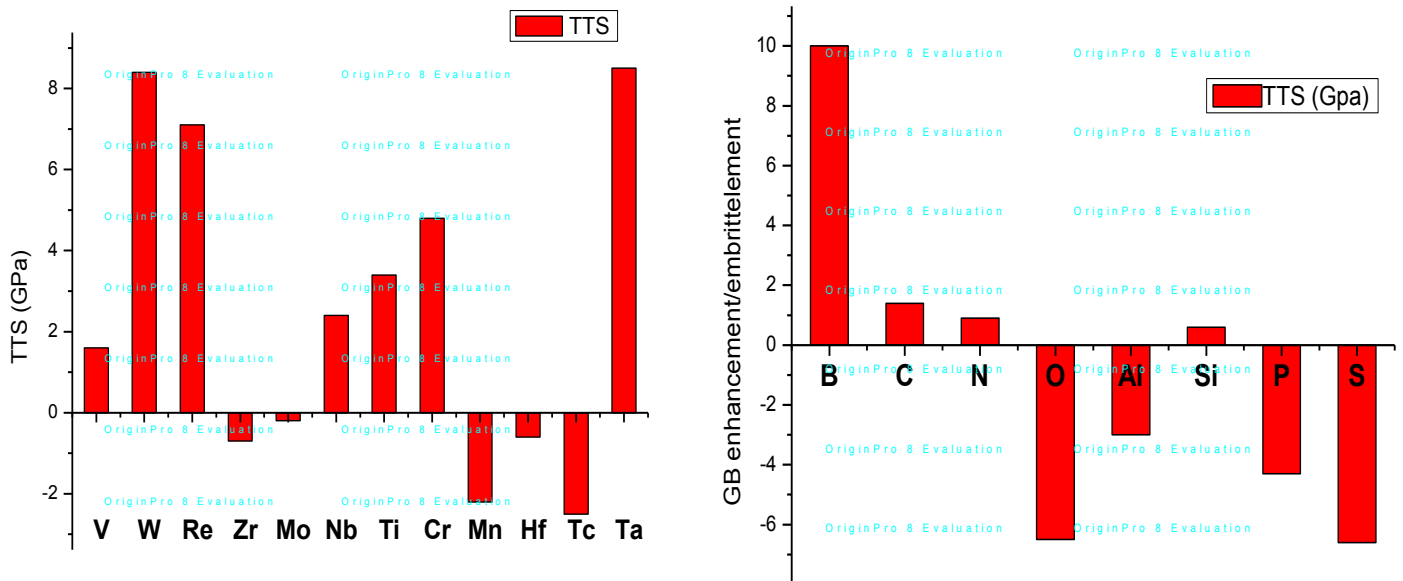


Fig.I.4. Valeurs théoriques de la résistance maximale à la traction (TTS : Theoretical Tensile Strength) pour un ensemble d'éléments du tableau périodique [BEN 15]

Chapitre II.

Modèle

Thermodynamique

Généralisé

De la ségrégation

D'équilibre

II.1.Introduction

L'intérêt scientifique pour la ségrégation interfaciale est crucial. Les premiers travaux d'envergure sur le sujet ont été publiés dès l'année 1957 par MacLean [MAC 57]. Depuis lors, son modèle thermodynamique est utilisé et avec succès. D'autres modèles thermodynamiques ont ensuite développés et dont les résultats sont restés similaires à ceux de MacLean [VSN 11, ALL 12 ; BOT 16]. Actuellement, nous disposons de bonnes connaissances concernant ce phénomène dans les conditions d'équilibre que ce soit sur le plan théorique ou expérimental [ALL 12].

Dans ce chapitre, nous présentons le modèle théorique de Boutassouna et Ibn Khaldoun LEFKAIER que ce soit pour un système binaire ou un système ternaire, puis nous présentons une modification dans ce modèle que nous apportons [BOT 16]. Une application ensuite sera faite dans le chapitre suivant sur le système Nickel-soufre-tungstène. Nous rappelons que le choix de ce système est dicté par le fait que soufre est l'élément le plus nocif pour le nickel et que le tungstène est l'un des meilleurs consolidant du joint de grain du nickel [BEN 15]. L'étude de la co-ségrégant du soufre et du tungstène est faite afin de montrer que nous pouvons, par l'ajout de tungstène, surmonter l'effet indésirable de S dans les joints de grain du nickel [BEN 15].

II.2.Choix du modèle théorique et des systèmes à étudier

Dans la théorie de la thermodynamique classique des phénomènes d'interface des corps condensés, deux modèles sont largement utilisés : “ le modèle multicouche” et “ le modèle de Gibbs”. Le premier est un modèle très proche des systèmes réels. L'interface y est assimilée à une phase contenant deux monocouches ou plus et de dimension très petite par rapport à celles des phases en contact. Le deuxième modèle, celui de Gibbs, est un artifice permettant de contourner l'introduction de la notion de couches surfaciques (modèle multicouche). Ce modèle ne stipule guère que la surface est constituée d'une seule monocouche. Il introduit tout simplement une nouvelle notion de surface de séparation (Σ) dans la zone de la couche surfacique, surface sur laquelle est réparti l'excès de la grandeur physique ou physico-chimique considérée (figure II.1). Si la concentration molaire de l'un des composants des phases en contact est la grandeur physique à considérer, sa valeur d'excès à cette surface plane dépendra essentiellement du choix de la position de la surface de séparation (Σ).

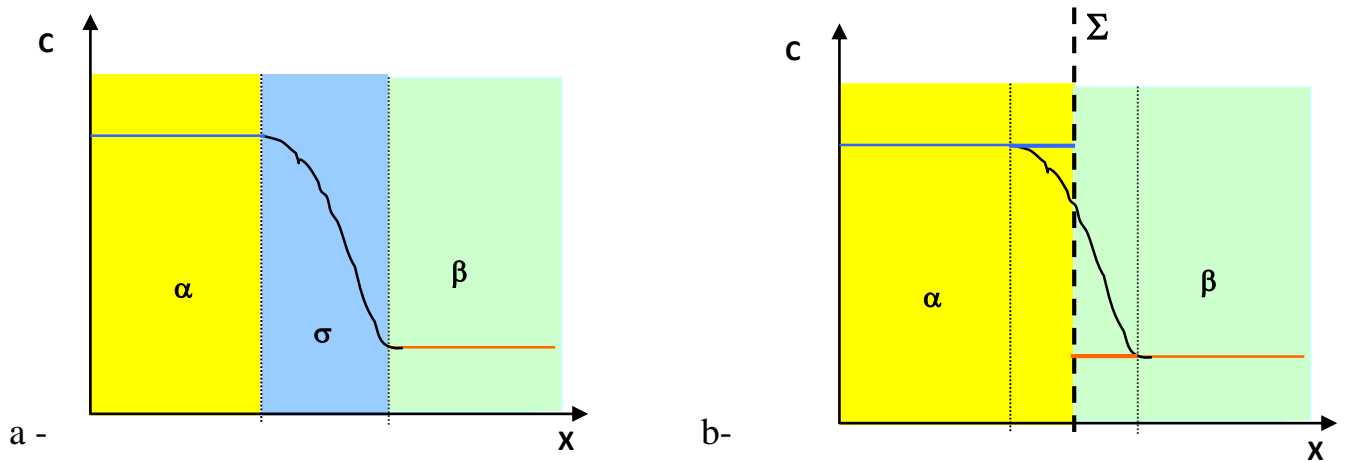


Fig. II. 1 : Schéma illustrant l'interface dans l'approche :

(a) modèle de multicouches ;(b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire; X est l'épaisseur.

Il faut noter que le modèle multicouche permet de connaître le profil de concentration d'interface alors que le modèle de Gibbs ne donne qu'une seule valeur moyenne de cette concentration dépendant de la position de la surface de séparation (Σ). Pour déterminer la valeur moyenne de la concentration sur tout le domaine de l'interface, il suffit de choisir (Σ) à la limite de l'une des deux phases en contact.

Dans le présent développement théorique, les différents systèmes de phases en contact considérés sont :

- solution liquide - solution liquide ;
- solution liquide - solution solide ;
- solution solide - solution solide ;

Le traitement théorique proposé est basé sur le modèle de Gibbs. Le choix de cette approche est dicté à la fois par sa simplicité et par son efficacité à l'instar du modèle en couche qui se base essentiellement sur des calculs statistiques pouvant être des fois compliqués, en plus de la difficulté à déterminer d'une façon certaine le nombre de couche que contient l'interface [BOT 00].

II.3. Equilibre thermodynamique

Le phénomène de ségrégation d'équilibre est conditionné par l'équilibre thermodynamique. Quand des phases sont mises en contacts, une cinétique commence à être lieu. A un instant t, la cinétique s'arrête suite à l'absence de tout gradient de pression (force mécanique), de température (force thermique), et de force chimique. A cet instant on parle d'équilibre thermodynamique. Pour une surface de contact plane, les conditions d'équilibre thermodynamiques sont :

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P \quad (\text{II. 1})$$

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T \quad (\text{II. 2})$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i \quad (\text{II. 3})$$

Où $i = 1, 2, 3, \dots, r$ est le type chimique du composant. On suppose que les phases en contact à l'équilibre, et qui sont en nombre de v , contiennent les mêmes composants en nombre de r . Le nombre d'équations de condition d'équilibre est alors $(r+2)(v-1)$.

II.3.1. Traitement de l'interface pour les alliages binaires

Pour un alliage binaire (1, 2) et à température et pression constantes, les conditions d'équilibres thermodynamiques peuvent être modifiées comme suit :

$$\mu_1^B - \mu_1^\varphi - \mu_2^B + \mu_2^\varphi = 0 \quad (\text{II. 4})$$

Où B est la solution solide et la phase de l'interface (joints de grains ou joint de phases ou surface libre). Les potentiels chimiques μ_i^B et μ_i^φ sont fonctions des concentrations X_1^B en volume et X_1^φ . Dans le modèle de la solution régulière, ces potentiels s'expriment comme suit:

$$\mu_1^v = \mu_1^{0v} + \Omega_{12}(X_2^v)^2 + RT \ln X_1^v \quad (\text{II. 5. a})$$

$$\mu_2^v = \mu_2^{0v} + \Omega_{12}(X_1^v)^2 + RT \ln X_2^v \quad (\text{II. 5. b})$$

Où v indique la phase concernée φ ou B. Le paramètre énergétique Ω_{12} , dit énergie de miscibilité, est supposé être le même pour le volume et l'interface. Les équations (II.5 a, b) sont substituées dans l'équation (II.4) pour donner l'équation de la ségrégation :

$$\frac{X_1^\varphi}{1 - X_1^\varphi} = \frac{X_1^B}{1 - X_1^B} \exp \left[\frac{\Delta G + 2\Omega_{12}(X_1^\varphi - X_1^B)}{RT} \right] \quad (\text{II. 6})$$

L'expression (II.6) se réduit à l'équation de Langmuir-Maclean bien connue. La tension d'interface en termes de concentrations X_i^φ est exprimée par [PLS 88]:

$$\sigma = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^2 X_i^\varphi (\mu_i^\varphi - \mu_i^B) \quad (\text{II. 7})$$

II.3.2. Traitement de l'interface pour les alliages ternaires

La ségrégation dans les alliages binaires se produit dans les alliages ternaire. Le système sera en équilibre, si la tension d'interface en termes de concentration d'interface donnée par [PLS 88] :

$$\sigma = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^3 X_i^\varphi (\mu_i^\varphi - \mu_i^B) \quad (\text{II. 8})$$

Est un minimale. Ces états se caractérisent par la solution des équations de ségrégation. Ces équations de ségrégation peuvent être obtenues à partir des conditions d'équilibre suivantes:

$$\mu_1^B - \mu_1^\varphi - \mu_3^B + \mu_3^\varphi = 0 \quad (\text{II. 9. a})$$

$$\mu_2^B - \mu_2^\varphi - \mu_3^B + \mu_3^\varphi = 0 \quad (\text{II. 9. b})$$

Dans le modèle de la solution régulière, on obtient les équations de ségrégations suivantes [PLS 88]

$$X_1^\varphi = \frac{X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right)}{1 - X_1^\varphi + X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right) - X_2^\varphi + X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)} \quad (\text{II. 10. a})$$

Et:

$$X_2^\varphi = \frac{X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)}{1 - X_2^\varphi + X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right) - X_1^\varphi + X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right)} \quad (\text{II. 10. b})$$

Où les énergies de ségrégations sont :

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2\Omega_{13}(X_1^\varphi + X_1^B) + \Omega'(X_2^\varphi - X_2^B) \quad (\text{II. 11. a})$$

Et :

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2\Omega_{23}(X_2^\varphi + X_2^B) + \Omega'(X_1^\varphi - X_1^B) \quad (\text{II. 11. b})$$

Avec Ω_{23} et Ω' des paramètres énergétiques.

II.4. La proposition de MacLean

II.4.1. La proposition de MacLean (model 1)

La réduction de l'enthalpie libre du métal qui en résulte constitue l'enthalpie libre de la ségrégation ΔG , sous réserve de la cinétique il s'établit donc à toute température, un équilibre entre la ségrégation intergranulaire C_j et la concentration de la solution solide C_v défini par l'équation de MacLean :

$$\theta = \frac{C_j}{C_{j\max}} = \frac{C_v \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}{1 + C_v \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (\text{II. 12})$$

L'enthalpie libre n'est pas une valeur constante, mais varie avec le taux de ségrégation θ . Il convient donc de l'écrire de la forme :

$$\Delta G = 2\alpha\theta + \Delta G^0 \quad (\text{II. 13})$$

α Représente un terme d'interaction [BOT 00].

II.4.2. La proposition de MacLean (model 2)

L'équation (II.6) est reconnue comme étant le Bragg-Williams. Si $\Omega_{12} = 0$ (modèle de la solution idéale), l'expression (II.6) devient [PLS 88]:

$$\frac{x^b}{1 - x^b} = \frac{x}{1 - x} \exp\left[\frac{\Delta G}{RT}\right] \quad (\text{II. 14})$$

L'énergie de ségrégation ΔG est notée comme étant ΔG_x^S pour la ségrégation du soufre aux joints de grains de Ni et ΔG_x^W pour la ségrégation du tungstène aux joints de grains de Ni.

II.5. La proposition d'Ishida

II.5.1. La proposition d'Ishida pour l'étude d'un système binaire [ISH 96]

Ishida a réalisé 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.

A l'équilibre, la ségrégation de soluté aux joints des grains peut être décrite par l'équation de Maclean [MAC 12] :

$$\frac{x^b}{1 - x^b} = \frac{x^m}{1 - x^m} \exp\left[\frac{\Delta G}{RT}\right] \quad (\text{II. 15})$$

Où x^b , x^m et ΔG sont respectivement la fraction molaire du soluté au joints de grains (boundary), la fraction molaire du soluté dans la matrice (grain) et l'énergie libre molaire de ségrégation aux joints de grains.

Pour une valeur infime d'impureté dans le grain, la valeur de la concentration totale du soluté dans le solide est généralement supposée être égale à la concentration en volume parce que le nombre total 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 erronée. La relation entre la matrice (grain) et la fraction molaire du soluté proposé par Ishida est [ISH 96]:

$$x^0 = x^b f + x^m (1 - f) \quad (\text{II. 16})$$

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

$$f = [(t/2)(4\pi R^2)]/4/3\pi R^3 = 3t/2R \quad (\text{II. 17})$$

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.2).

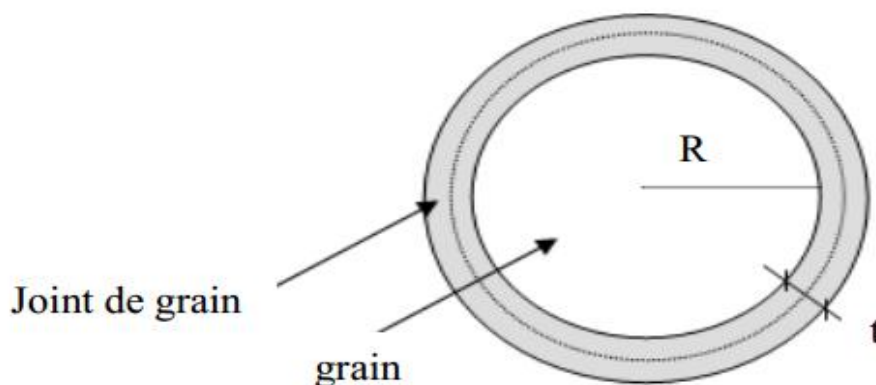


Fig.II.2. Présentation schématique des dimensions d'un grain

De l'équation (II.16), nous obtenons la fraction molaire de la matrice :

$$x_m = \frac{x_0 - x^b f}{1 - f} \quad (\text{II. 18})$$

En remplaçant (II.18) dans la relation de Maclean (II.15), on obtient comme suit :

$$\frac{x^b}{1-x^b} = \frac{(x_0 - xf)/(1-f)}{1 - ((x_0 - xf)/(1-f))} \exp \left[\frac{\Delta G}{RT} \right] \quad (\text{II. 19})$$

Sachant que f est très faible ($f \ll 1$, car R est de l'ordre d'une dizaine, voire d'une centaine de μm , et t de l'ordre du nm), l'expression (II.19) devient :

$$\frac{x^b}{(1-x^b)} = \frac{x^0 - x^{bf}}{1-x^0} \exp \left[\frac{\Delta G}{RT} \right] \quad (\text{II. 20})$$

II.5.2. La proposition d'Ishida pour l'étude d'un système ternaire

Dans les systèmes ternaires et multi-composants, les concentrations de ségrégation peuvent être exprimées par :

$$\frac{x_i^b}{1 - \sum_{j \neq i} x_j^b} \approx \frac{x_i^0 - \frac{3t}{2R} x_i^b}{1 - \sum_{j \neq i} x_j^0} \exp \left(\frac{\Delta G_i}{RT} \right) \quad (\text{II. 21})$$

où ΔG_i est l'énergie libre de ségrégation pour le composant i [ISH 96].

II.6. Le modèle de Maclean-Ischida modifié

II.6.1. Model de Maclean-Ischida pour l'étude d'un système binaire

Ishida dans son article [ISH 96] n'a pas expliqué comment il a abouti à l'équation (II.16) (II.15). Reprenons les considérations géométriques de la figure II.2. Soit N le nombre total de toutes les moles dans le solide et N^m le nombre de toutes les moles dans la matrice (les grains). Le nombre de toutes les moles dans le système 'grain-joint de grains' est $N = N^m + N^\sigma$. Le nombre total de moles d'impuretés est $n_0 = n^{(\delta)} + n^{(m)}$, ou $n^{(\delta)}$ et $n^{(m)}$ sont respectivement le nombre de moles d'impuretés dans le joint de grains et dans le grain.

Les rapports molaires d'impuretés dans l'ensemble du système 'grain-joint de grains', dans la matrice (grain) et dans le joint des grains sont respectivement:

$$x^0 = \frac{n_0}{N} \quad (\text{II. 22})$$

$$x^{(m)} = \frac{n_2}{N^{(m)}} \quad (\text{II. 23})$$

$$x^{(\delta)} = \frac{n_1}{N^{(\delta)}} \quad (\text{II. 24})$$

En combinant les équations (II.22) et (II.23), on obtient:

$$x^0 = \frac{1}{1 + (N_2/N_1)} x^{(m)} + \frac{N_2/N_1}{1 + (N_2/N_1)} x^{(\delta)} \quad (\text{II. 25})$$

Si l'on considère l'approximation suivante:

$$\frac{N_1}{V_1} \approx \frac{N_2}{V_2} \quad (\text{II. 26})$$

Sachant que $V_1/V_2 = f$, on obtient:

$$x^0 = \frac{1}{1 + f} x^{(m)} + \frac{f}{1 + f} x^{(\delta)} \quad (\text{II. 27})$$

Lorsque $f \ll 1$, l'équation (II.27) devient l'équation d'Ishida (II.16).

A notre avis, l'approximation (II.26) n'est pas juste, car elle est en contradiction avec l'approche de Gibbs où l'on observe des densités totales changeantes lorsque l'on traverse la limite du grain (figure II.1). Pour remédier à ceci, au lieu de l'approximation (II.23), nous proposons l'égalité suivante:

$$\frac{N_1}{V_1} = \chi \frac{N_2}{V_2} \quad (\text{II. 28})$$

Où $\chi \neq 1$ est à déterminer.

Le rapport des volumes molaires total est:

$$\frac{V_2}{V_1} = \tau \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{II. 29})$$

où $\tau = \frac{V_{1M}}{V_{2M}}$ est le rapport des volumes molaires d'impureté dans la limite des grains et dans le grain. En combinant les équations (II.23) et (II.24), On obtient l'équation (II.28) avec:

$$\chi = \tau \frac{x^{(\delta)}}{x^{(m)}} \quad (\text{II. 30})$$

En utilisant l'équation (II.28) et (II.30), le partage de concentration d'impuretés entre la matrice et la limite de grain est donné par:

$$x^0 = \frac{x^{(\delta)} x^{(m)}}{x^{(\delta)} + \tau f x^{(m)}} (1 + \tau f) \quad (\text{II. 31})$$

Si l'on prend des volumes molaires d'impuretés presque égaux dans les deux régions ($\tau \approx 1$), la fraction molaire d'impureté dans la matrice devient:

$$x^{(m)} = \frac{x^0 x^{(\delta)}}{x^{(\delta)} (1 + f) - f x^0} \quad (\text{II. 32})$$

On a:

$$\frac{x^{(\delta)}}{1 - x^{(\delta)}} = \frac{x^m}{1 - x^m} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{II. 33})$$

Qui peut s'écrire comme suit:

$$\frac{(1 - x^{(\delta)})x^m}{x^{(\delta)}(1 - x^m)} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = 0 \quad (\text{II. 34})$$

On remplacer x^m dans (II.34) et on obtient l'équation de la ségrégation :

$$\frac{x^0 - xx^0}{x + xf - x^0f - x^0x} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = 0 \quad (\text{II. 35})$$

II.6.2. Model de Maclean-Ischida pour l'étude d'un système ternaire

Dans les systèmes ternaire et multi-composants, les concentrations de ségrégation peuvent être exprimées par :

$$\frac{x_i^b}{1 - \sum_{j \neq i} x_j^b} \approx \frac{x_i^0 x_i^b}{x_i^b + x_i^b f - \sum_{j \neq i} x_j^0 (x_j^b + f)} \exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad (\text{II. 36})$$

Si l'on pose le composant $i = S, W$ dans le système Ni ; nous obtenons les équations suivantes :

$$\frac{x_S^0 x_S^b - x_S^0 (x_S^b)^2 - x_S^0 x_S^b x_W^b}{(x_S^b)^2 + (x_S^b)^2 f - x_W^0 (x_S^b)^2 - (x_S^b) x_W^0 f - x_S^0 (x_S^b)^2 - x_S^b x_S^0 f} \exp\left(\frac{\Delta G_i^S}{RT}\right) = 0 \quad (\text{II. 37})$$

$$\frac{x_W^0 x_W^b - x_W^0 (x_W^b)^2 - x_W^0 x_W^b x_S^b}{(x_W^b)^2 + (x_W^b)^2 f - x_S^0 (x_W^b)^2 - (x_W^b) x_S^0 f - x_W^0 (x_W^b)^2 - x_W^b x_W^0 f} \exp\left(\frac{\Delta G_i^W}{RT}\right) = 0 \quad (\text{II. 38})$$

II.7. Modèles de Boutassouna

II.7.1. Model de Boutassouna pour les solutions binaires

Soit un système biphasé ' α - β ' composé des éléments i et j . Les potentiels chimiques de chaque composant $\nu = i, j$ dans chacune des deux phases en contact α et β , à température T constante et à pression P constante, s'expriment comme suit :

$$\mu_{\nu}^{(\alpha)}(T, P, x_{\nu}^{(\alpha)}) = \mu_{0\nu}^{(\alpha)}(T, P_{0\nu}) + V_{0\nu}^{(\alpha)}(P - P_{0\nu}) + RT \ln a_{\nu}^{(\alpha)} \quad (\text{II. 39})$$

$$\mu_{\nu}^{(\beta)}(T, P, x_{\nu}^{(\beta)}) = \mu_{0\nu}^{(\beta)}(T, P_{0\nu}) + V_{0\nu}^{(\beta)}(P - P_{0\nu}) + RT \ln a_{\nu}^{(\beta)} \quad (\text{II. 40})$$

Où l'indice « 0 » indique que la grandeur est relative à l'état pur de l'élément, μ, V, P, x et a sont respectivement, le potentiel chimique, le volume molaire, la pression, la fraction molaire et l'activité thermodynamique du composant $\nu=i, j$. A l'équilibre thermodynamique, ces potentiels chimiques sont égaux. On aboutit, par conséquent, à l'expression donnant la différence de pression réalisant l'équilibre de chacun des deux systèmes binaires et monocomposant, soit :

$$(P - P_{0\nu}) = \frac{RT}{\Delta V_{0\nu}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \ln \frac{a_{\nu}^{(\beta)}}{a_{\nu}^{(\alpha)}} \quad (\text{II. 41})$$

En multipliant l'expression (II.41) par $\Delta V_{0\nu}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ pour chacun des composant i et j et en éliminant la pression P , on aboutit à l'équation reliant les activités thermodynamiques des composants dans chacune des deux phases α et β , soit :

$$\frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\rho}} = K_0 \frac{a_i^{(\beta)}}{(a_j^{(\beta)})^{\rho}} \quad (\text{II. 42})$$

Où :

$$K_0 = \exp \left[\frac{(P_{0j} - P_{0i})(V_{0i}^{(\beta)} - V_{0i}^{(\alpha)})}{RT} \right] \quad (\text{II. 43})$$

Et

$$\rho = \frac{V_{0i}^{(\beta)} - V_{0i}^{(\alpha)}}{V_{0j}^{(\beta)} - V_{0j}^{(\alpha)}} \quad (\text{II. 44})$$

D'autre part, la différence des pressions P et P_0 peut être exprimée par la loi de Clausius-Clapeyron, soit :

$$P - P_{0i} = - \frac{\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta V_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \quad (\text{II. 45})$$

Et

$$P - P_{0j} = - \frac{\Delta G_{0j}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta V_{0j}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \quad (\text{II. 46})$$

En éliminant la pression P et en remplaçant dans l'équation (II.39), le coefficient K_0 aura comme expression [BOT 00]:

$$K_0 = \exp \left[\frac{\rho \Delta G_{0j}^{(\alpha \rightarrow \beta)} - \Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT} \right] \quad (\text{II. 47})$$

a. L'équilibre thermodynamique entre les phases α et δ :

Le potentiel chimique en volume est exprimé par l'une l'équation (II.39). Le potentiel chimique à l'interface est exprimé par la relation suivante :

$$\mu_v^{(\delta)}(T, P, x_v^{(\delta)}) = \mu_{0v}^{(\delta)}(T, P_{0v}) + V_{0v}^{(\delta)}(P - P_{0v}) + RT \ln a_v^{(\delta)} + \sigma \omega_v \quad (\text{II. 48})$$

Où σ est la tension d'interface et ω est l'aire molaire de i . On peut adopter l'approximation de l'égalité des aires molaires dans l'élément pur et celui dans la solution solide, soit : $\omega_v \approx \omega_{0v}$.

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques pour chacun des composants i et j dans les phases α et δ sont égaux. On aboutit ainsi à l'expression de la tension d'interface σ , soit :

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{1}{\omega_{0i}}(P - P_{0i})\Delta V_{0i}^{(\alpha \rightarrow \delta)} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\delta)}} \quad (\text{II. 49})$$

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{1}{\omega_{0j}}(P - P_{0j})\Delta V_{0j}^{(\alpha \rightarrow \delta)} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{a_j^{(\alpha)}}{a_j^{(\delta)}} \quad (\text{II. 50})$$

En multipliant chacune des équations (II.49) et (II.50) par ω_{0i} et en remplaçant les termes de différence de pression par leurs expressions respectives (II.45) et (II.46), nous obtenons l'expression donnant l'activité thermodynamique d'interface de chaque composant i et j , soit :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^\lambda} = K \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\lambda} \left(\frac{a_j^{(\alpha)}}{a_j^{(\beta)}} \right)^{\lambda \eta_j} \left(\frac{a_j^{(\beta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^{\eta_j} \quad (\text{II. 51})$$

où :

$$K = \exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i})\omega_{0i}}{RT} \right] \quad (\text{II. 52})$$

$$\lambda = \frac{\omega_{0i}}{\omega_{0j}} \quad (\text{II. 53})$$

$$\eta_v = \frac{V_{0v}^{(\delta)} - V_{0v}^{(\alpha)}}{V_{0v}^{(\beta)} - V_{0v}^{(\alpha)}} ; \quad v = i, j \quad (\text{II. 54})$$

$$\omega_0 = f \cdot N_A^{1/3} V^{2/3} \quad (\text{II. 55})$$

Avec $f=1,12$ pour les structures non compactes et $f=1,09$ pour les structures compactes [BOT 00].

b. Composition chimique d'interface :

Pour résoudre l'équation (II.52), il faut tout d'abord connaître comment écrire l'activité thermodynamique d'un comment en fonction de sa concentration. Souvent, on exprime cette activité en fonction du coefficient d'activité γ et de la concentration de la manière suivante :

$$a_v^{(\varphi)} = x_v^{(\varphi)} \gamma_v^{(\varphi)} \quad (\text{II. 56})$$

où $\varphi = \alpha, \beta, \delta$.

On peut adopter l'une des trois approximations suivantes:

- ✓ solution idéale : $\Omega = 0$
- ✓ solution régulière : $\Omega = \text{Constante}$.
- ✓ solution non régulière : $\Omega = f(T, x_v)$

Le tableau suivant résume selon le cas considéré comment on écrit l'activité thermodynamique d'un composant dans une des phases étudiées.

Tableau.II.1. Expressions de l'activité thermodynamique

Approximation ► Phase ▼	Solution idéale : $\Omega = 0$	Solution régulière ou non régulière : $\Omega \neq 0$
Solution solide ou liquide	$a_v = x_v$ et $\gamma_v = 1$	$a_v = x_v \exp \left[\frac{\Omega(1 - x_v)^2}{RT} \right]$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\gamma_v}$

Ainsi, la connaissance de la concentration d'interface se fait en déterminant l'activité thermodynamique à l'interface. Ainsi, et dans le modèle de la solution régulière, l'activité thermodynamique exprimée dans l'équation (II.56) prend la forme suivante:

$$a_v^\varphi = x_v^\varphi \gamma_v^\varphi = x_v^\varphi \exp \left[\frac{\Omega^\varphi (1 - x_v^\varphi)^2}{RT} \right] \quad (\text{II. 57})$$

Où $v = i, j$ et $\varphi = \alpha, \beta, \delta$. Dans notre cas d'étude, le nickel présente la même phase dans les grains, ce qui implique que la phase α est la même que la phase β . L'équation (II.51) se réduit ainsi à :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^\lambda} = K \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\lambda} \quad (\text{II. 58})$$

En remplaçant l'activité thermodynamique par son expression (II.57), l'équation (II.58) devient :

$$\frac{x_v^\delta \exp \left(\frac{\Omega^\delta (1 - x_v^\delta)^2}{RT} \right)}{(x_v^\delta)^\lambda \exp \left(\frac{\Omega^\delta (1 - x_v^\delta)^2}{RT} \right)^\lambda} = K \frac{x_v^\alpha \exp \left(\frac{\Omega^\alpha (1 - x_v^\alpha)^2}{RT} \right)}{(x_v^\alpha)^\lambda \exp \left(\frac{\Omega^\alpha (1 - x_v^\alpha)^2}{RT} \right)^\lambda} \quad (\text{II. 59})$$

En posant $x_i^\delta = 1 - x_j^\delta$, l'équation (II.59) devient :

$$\frac{x_i^\delta \exp \left(\frac{\Omega^\delta (1 - x_i^\delta)^2}{RT} \right)}{(1 - x_i^\delta)^\lambda \exp \left(\frac{\Omega^\delta (1 - x_i^\delta)^2}{RT} \right)^\lambda} = K \frac{x_i^\alpha \exp \left(\frac{\Omega^\alpha (1 - x_i^\alpha)^2}{RT} \right)}{(1 - x_i^\alpha)^\lambda \exp \left(\frac{\Omega^\alpha (1 - x_i^\alpha)^2}{RT} \right)^\lambda} \quad (\text{II. 60})$$

où l'on choisira i comme étant l'impureté.

c. L'énergie de miscibilité d'interface :

Si l'énergie de miscibilité de chacune des deux phases α et β en contact peut être déterminée par une des méthodes établies dans la littérature, il est cependant difficile d'estimer sa valeur à l'interface. Sachant que les phases α et β ont des structures cristallines généralement simple ou complexes, la question qui se pose : le contact entre α et β se fait selon quelles faces et quelle est alors la valeur de l'énergie de miscibilité au contact à l'interface?

Boutassouna [BOT 00] donne la réponse à cette question en adoptant un calcul statistique simple où il a négligé le phénomène de relaxation, approximation assez acceptable dans le cas dans les alliages métalliques pour lesquels les composants ont des rayons atomique assez proches. Boutassouna considère que l'interaction par paire d'atomes (i - j , i - i , j - j) est invariante, que ce soit en volume ou à l'interface.

Dans ce qui suit nous résumons l'approche statistique de Boutassouna [BOT 00]. L'interface que nous notons δ est notée σ dans les travaux de Boutassouna.

Supposons que la contribution de tous les plans de l'interface en termes de concentration soit exprimée dans un seul plan (traitement de Gibbs) (figure.II.3)

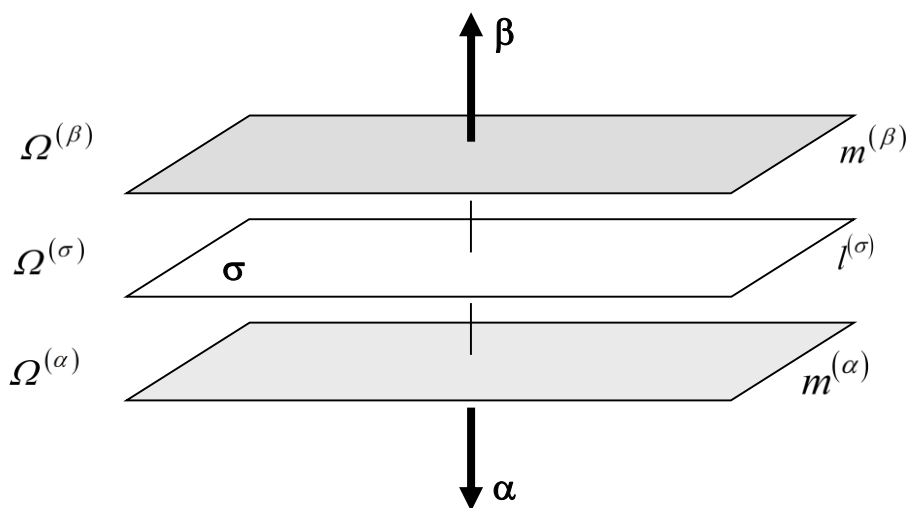


Fig.II.3: Représentation schématique du contact $\alpha - \beta$

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

$$\frac{\Omega^{(\sigma)}}{Z^{(\sigma)}} \approx \frac{\Omega^{(\alpha)}}{Z^{(\alpha)}} \approx \frac{\Omega^{(\beta)}}{Z^{(\beta)}} \quad (\text{II. 61})$$

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

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{m^{(\alpha)}\Omega^{(\alpha)} + m^{(\beta)}\Omega^{(\beta)} + l^{(\sigma)}\Omega^{(\sigma)}}{m^{(\alpha)} + m^{(\beta)} + l^{(\sigma)}} \quad (\text{II. 62})$$

Ce qui revient à dire que :

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{m^{(\alpha)}\Omega^{(\alpha)} + m^{(\beta)}\Omega^{(\beta)}}{m^{(\alpha)} + m^{(\beta)}} \quad (\text{II. 63})$$

Si le contact est entre deux polycristaux α et β , alors l'expression (II.61) s'écrira :

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{\bar{m}^{(\alpha)}\Omega^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)}\Omega^{(\beta)}}{\bar{m}^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)}} \quad (\text{II. 64})$$

Où $\bar{m}^{(\alpha)}$ et $\bar{m}^{(\beta)}$ sont respectivement les valeurs moyennes de $m^{(\alpha)}$ et $m^{(\beta)}$. Ces valeurs moyenne peuvent être calculées par un procédé statistique simple dans le cas où l'on considérerait que les structures α et β sont l'une des structures cubiques 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:

$$P^{(f)} = \frac{N^{(f)}}{\sum_f N^{(f)}} \quad (\text{II. 65})$$

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

$$\bar{m}^{(\alpha)} = \frac{\sum_f m_f^{(\alpha)} P^{(f)}}{\sum_f P^{(f)}} \quad (\text{II. 66})$$

$$\bar{m}^{(\beta)} = \frac{\sum_f m_f^{(\beta)} P^{(f)}}{\sum_f P^{(f)}} \quad (\text{II. 67})$$

$m_f^{(\alpha)} = Z_{\perp}^{(\alpha)}/Z^{(\alpha)}$, $m_f^{(\beta)} = Z_{\perp}^{(\beta)}/Z^{(\beta)}$ Où le plan de Z_{\parallel} 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.

Le tableau II. 2 Valeurs moyennes \bar{m} pour les structures cubique et hexagonale [BOT 00]

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	$1/4 = 0,25$

II.7.2. Modèle dans les solutions ternaires

S'inspirant du modèle de Boutassouna [BOT 00], nous avons développé un modèle thermodynamique de la ségrégation d'interface dans un système ternaire.

Les expressions des potentiels chimiques dans les équations (II.39), (II.40) et (II.48) sont valables pour des phases en contact multi composantes (2, 3, 4, ..., r composants). Ainsi, pour un système ternaire (i, j, k), les égalités des potentiels chimiques en volume des phases α et β et à l'interface δ , s'exprime dans le cas où les deux phases α et β sont identiques (cas de notre étude) par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\lambda_{ij}}} = K_{ij} \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\lambda_{ij}}} \\ \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{ik}}} = K_{ik} \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{ik}}} \\ \frac{a_j^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{jk}}} = K_{jk} \frac{a_j^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{jk}}} \end{array} \right. \quad (\text{II. 69})$$

Lorsque la solution est supposée être régulière, le coefficient d'activité dépend de la concentration et l'énergie de mélange $\Omega^{(v)}$. Cette énergie, également appelé paramètre d'interaction. Cette approximation $\Omega^{(v)}$ est considéré comme constant (ne dépend pas de la température ni de concentration), Dans le système binaire (i, j), les coefficients d'activité est écrivent comme suit :

$$\gamma_i^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(v)} (1 - x_i^{(v)})^2}{RT} \right] \quad (\text{II. 71})$$

$$\gamma_j^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(v)} (1 - x_j^{(v)})^2}{RT} \right] \quad (\text{II. 72})$$

Pour un système ternaire (i, j, k) et sachant que la somme des fractions molaires est égale à l'unité (avec $x_i + x_j + x_k = 1$), les coefficients d'activité thermodynamique s'écrivent comme suite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_i^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega_{ij}^{(v)} x_j^{(v)} (1 - x_i^{(v)}) + \Omega_{ik}^{(v)} x_k^{(v)} (1 - x_i^{(v)}) - \Omega_{jk}^{(v)} x_j^{(v)} x_k^{(v)}}{RT} \right] \quad (\text{II. 73}) \\ \gamma_j^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega_{ij}^{(v)} x_i^{(v)} (1 - x_j^{(v)}) - \Omega_{ik}^{(v)} x_i^{(v)} x_k^{(v)} + \Omega_{jk}^{(v)} x_k^{(v)} (1 - x_j^{(v)})}{RT} \right] \quad (\text{II. 74}) \\ \gamma_k^{(v)} = \exp \left[\frac{-\Omega_{ij}^{(v)} x_i^{(v)} x_j^{(v)} + \Omega_{ik}^{(v)} x_i^{(v)} (1 - x_k^{(v)}) + \Omega_{jk}^{(v)} x_j^{(v)} (1 - x_k^{(v)})}{RT} \right] \quad (\text{II. 75}) \end{array} \right.$$

Résultat et

Discussion

III.1. Introduction

La formulation thermodynamique de Boutassouna faite en chapitre I est applicable aux solutions solides ternaires. Le système Ni(S-W), où Ni est le solvant et S et W sont les solutés, en constitue un cas.

Le Nickel est un élément très étudié théoriquement et expérimentalement. Les données sur la ségrégation dans le Nickel sont donc disponibles dans la littérature [TAN 09 ; ALL 12 ; RAZ 15 ; BOT 00]. D'autre part, un grand intérêt est porté sur l'influence des impuretés sur le nickel du fait de son utilisation industrielle (turbines, méthanier, ...). Les superalliages de Nickel sont très utilisés dans l'industrie aérienne et pétrolière, ect ..., où le coût des dommages d'une défaillance due à l'effet des impuretés est très élevé.

Parmi les impuretés dangereuses pour le nickel, le soufre. Il a été établi que le soufre fragilise les joints de grains du Ni [ALL 12]. Ainsi, le nickel pur, contenant quelque ppm de soufre, semble loin d'être affecté par cette impureté. Toutefois, il a été établi qu'à des concentrations en volume de l'ordre de quelques ppm, le soufre en solution solide fragilise à chaud le nickel [BOT 00].

Dans notre travail, nous étudions la co-ségrégation du soufre et du tungstène aux joints de grain du Ni. Nous adoptons différentes approches citées dans la littérature, en l'occurrence celle de Maclean, celle de Boutassouna et celle Ishida, et en fin nous apportons notre touche en proposant notre approche qu'on nomme formulation de Ishida modifiée. Les calculs sont faits sous environnement MatLab. Confirmé par les calculs ab-initio par Bentría [BEN 15], le tungstène étant le meilleur élément de transition consolidant les joints de grains de Ni et pouvant surmonter l'effet indésirable de S dans ces joints de grain, nous confirmons nous aussi cet effet par des calculs beaucoup plus simple à travers l'approche thermodynamique.

Pour ce faire, nous allons étudier l'effet de S et de W séparément dans Ni, c'est à dire étudier les systèmes binaires Ni (ppm S) et Ni(W) séparément. Cela nous permet de voir quelles sont les forces motrices de ségrégation dominatrices dans chacun des deux systèmes.

III.2. Etude des systèmes binaires Ni(S) et Ni(W)

III.2.1. Calcul de la ségrégation intergranulaire dans Ni (~ppm de S)

Le soufre est un élément quasi-insoluble dans le Nickel (voir digramme de phase en annexe 2). La limite de solubilité est de l'ordre d'une centaine de ppm. Notre choix du système Ni(S) s'est porté sur la solution primaire très réduite en soufre.

Dans un premiers temps, le calcul de la concentration de soufre X_s aux joints de grains de Nickel est fait selon les approches de Maclean1, de Maclean2 et de Boutassouna. Les résultats obtenus sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux.

Dans un second temps, nous calculons l'effet de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel.

Nous effectuons le calcul selon la formule de MacLean1 (équation II.12, chapitre II). Le programme en MatLab que nous avons développé est présenté en annexe 1. Les données d'entrée sont résumées dans le tableau (III.1).

Le tableau III.1. Les données de la méthode de Maclean1 pour le système Ni(S)

	Concentration en volume du soufre	Enthalpie libre de la ségrégation ΔG^S en kJ/mol [SAN 96]	Température en °K
Ni(S)	10^{-5}	$\Delta G^S = \Delta G^0 + 2\alpha$ $\Delta G^S = 114 \text{ kJ/mol}$	523-1523 avec un pas de 50°

- α représente un terme d'interaction, $2\alpha = 22 \text{ kJ/mol}$
- L'énergie libre de ségrégation $\Delta G^0 = 92 \text{ kJ/mol}$

Les résultats de calculs sont présentés dans la figure (III.1).

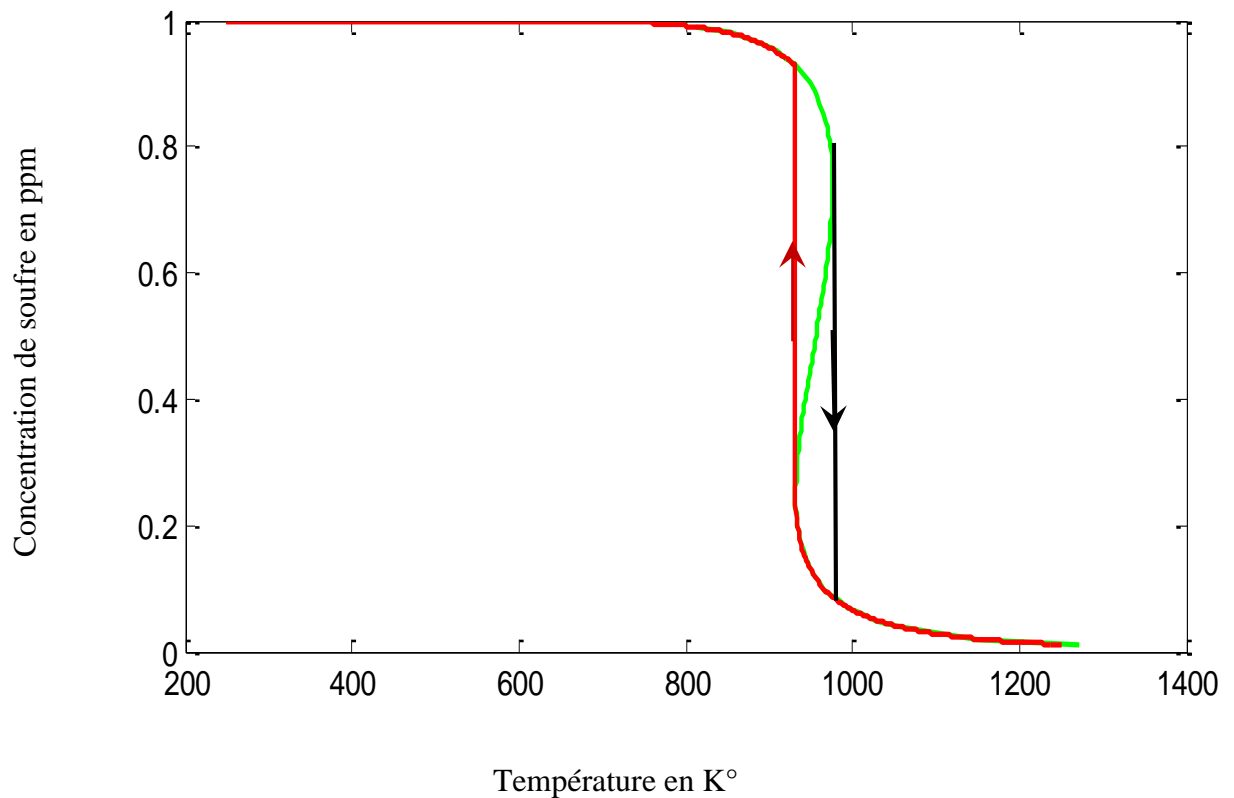


Fig.III.1.Ségrégation en hystérisis calculée par l'équation (II.12).

La courbe de ségrégation obtenue montre l'existence d'une ségrégation en hystérisis, résultat confirmé par Marion [ALL 12] et non décelé par Frédéric [TAN 09] et Boutassouna [BOT 00]. S'agissant d'un nickel industriel pur, nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration infinitésimale du soufre sur le phénomène de ségrégation. Trois concentrations du soufre en volume ont été choisie : $C_v = 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (III.2).

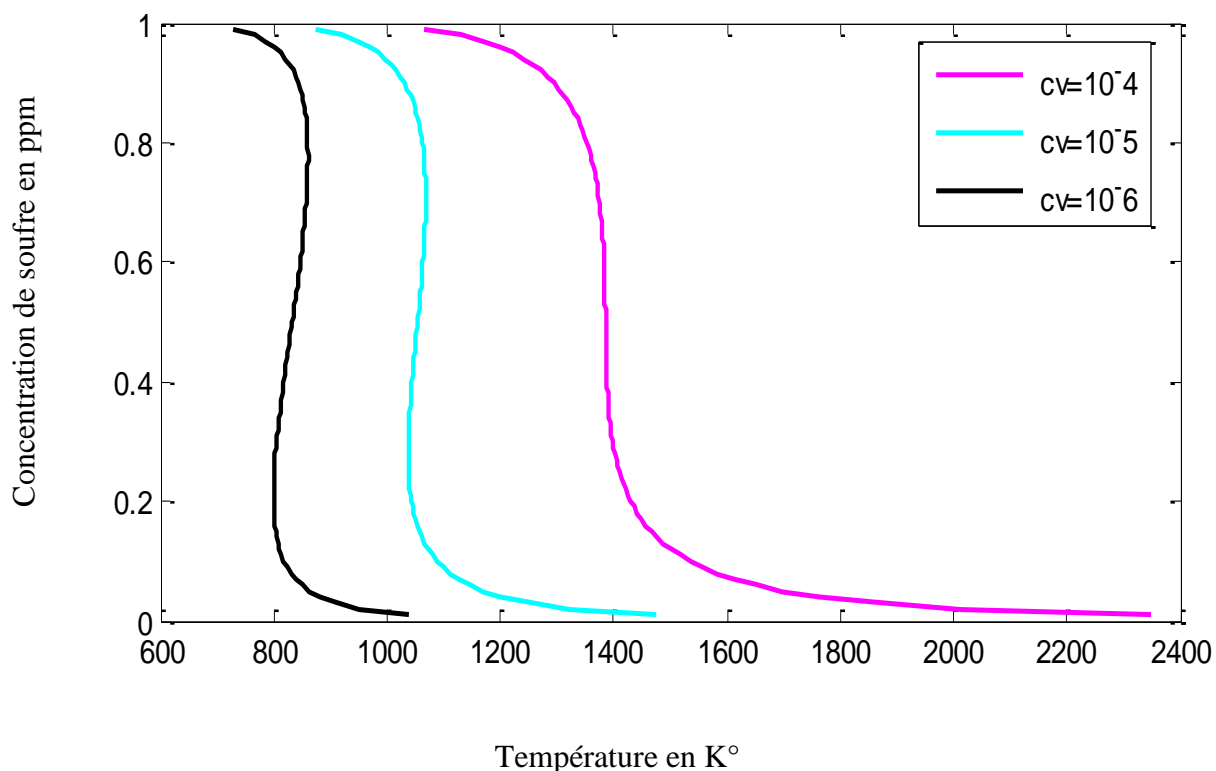


Fig.III.2. Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes concentrations de S en volume du système Ni(S) calculée l'équation (II.12).

La figure (III.2) montre que le comportement de ségrégation de l'impureté aux joints de grains n'est pas le même pour toutes les concentrations. Chaque fois que la concentration du soufre diminue, chaque fois l'intervalle de température de l'hystérésis se décale vers les hautes températures et l'intervalle lui-même en sa portée diminue.

La seconde approche thermodynamique utilisée est celle que nous appelons Mac Lean2. Dans ce cas, nous programmons en MatLab l'équation (II.14). Toutefois, les résultats de cette formulation dépendent énormément du choix de la valeur de l'enthalpie de ségrégation. Beaucoup d'auteurs donnent des valeurs différentes [BOT 16]. Nous avons adoptée celle de Boutassouna d'une valeur de $\Delta G^S = 100 \text{ kJ/mol}$ [BOT 16]. Le tableau (III.2) présente les données de cette méthode.

Le tableau III.2. Les données de la méthode de Maclean2 pour le système Ni(S)

	Concentration en volume du soufre	Enthalpie libre de la ségrégation ΔG^S en kJ/mol [BOT 00]	Température en °K
Ni(S)	10^{-5}	100 kJ/mol	523-1523 avec un pas de 50°

Le programme sous environnement MatLab que nous avons élaboré est présenté en annexe 1. De la même manière que dans l'approche de MacLean1, nous calculons l'influence de la concentration infinitésimale de S sur la ségrégation intergranulaire. Trois différentes concentrations volumiques du soufre sont choisies: $C_v = 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$. Les résultats de calculs sont présentés dans la figure (III.3).

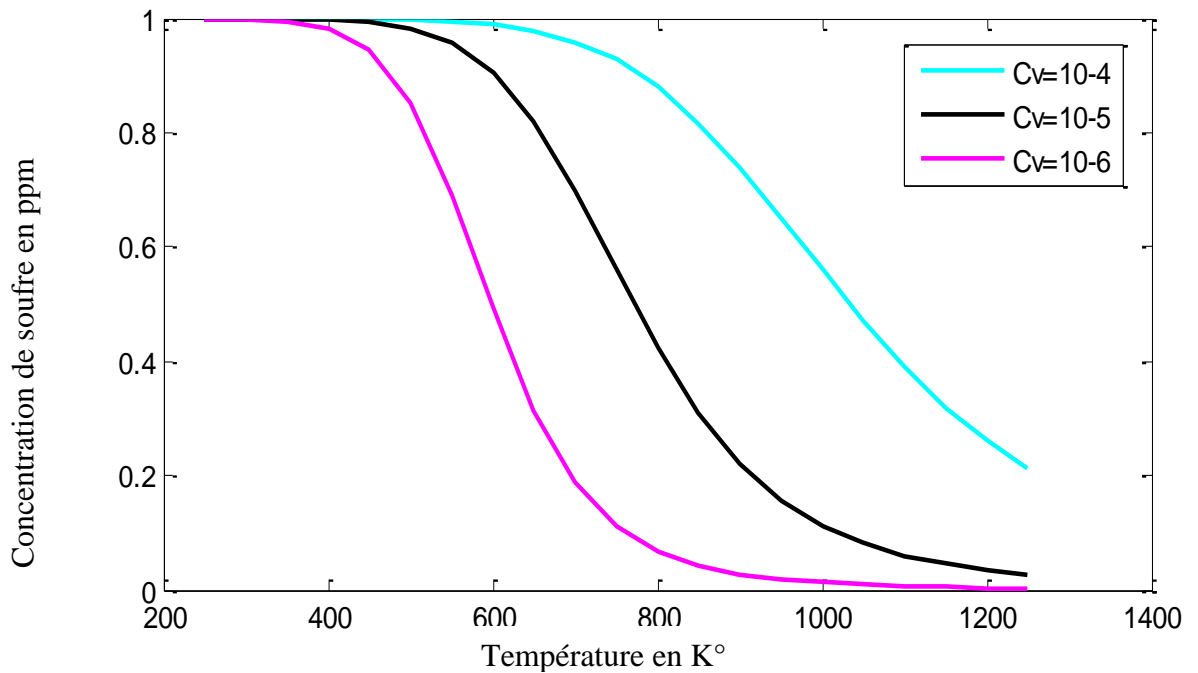


Fig.III.3.Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes concentrations de S en volume du système Ni(S) calculée l'équation (II.14).

Nous remarquons que la ségrégation en hystérésis du soufre n'est pas confirmée. Toutefois, comme dans l'approche de Maclean 1, nous remarquons que la ségrégation du soufre passe d'un joint très riche en soufre à un joint très appauvri et ce dans un intervalle de température assez large centré en 600°K, 800°K et 1000°K respectivement à l'ordre croissant des concentrations volumiques en soufre..

Nous adoptons ensuite le modèle de Boutassouna (chapitre II, §II-2). Pour le système binaire Ni(S), les données nécessaires pour le calcul de la ségrégation du soufre sont résumés les tableaux (III.3) et (III.4).

Le tableau III.3. Les données de la méthode de Boutassouna pour le système Ni(S)

Données	Valeurs
La concentration x_0 du soufre dans la solution	10^{-5}
L'enthalpie libre de la ségrégation ΔG^S en kJ/mol	100 kJ/mol
La Température en °K	400-1500 à pas de 50°
Le rapport taille du grain sur taille du joint de grain, noté f.	10^{-6}
L'énergie de miscibilité en J/mol	6180.9
L'énergie de miscibilité à l'interface en J/mol	6180.9
Le rapport des aires molaires	0.583

Le tableau III.4. Données physiques des métaux purs

Eléments Grandeurs	Ni	S
Tension d'interface (J/m ²)	1.725	0.069
Aire molaire (m ² /mol)	57200.31	33358.32

Nous avons établi un programme sous environnement MatLab pour calculer la concentration de soufre dans les joints de grains de Nickel (Annexe 7). Ce programme est établi pour résoudre l'équation (II.67) visant à calculer la concentration soufre aux joints de grains de Ni pour différentes températures. La concentration du soufre en volume dans la solution solide est de l'ordre du ppm. Trois différentes concentrations sont choisies : $x = 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$. Les résultats de calculs sont présentés dans la figure (III.4).

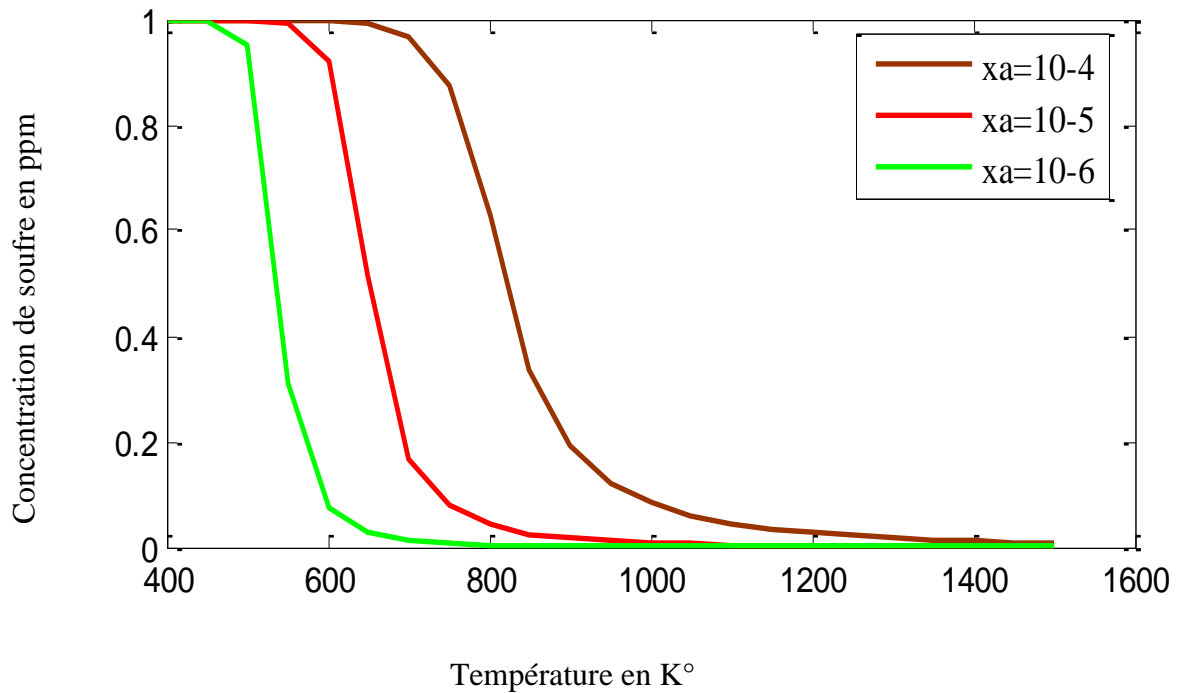


Fig.III.4.Ségrégation intergranulaire dans le système Ni(S) à différentes concentrations de S calculée selon le modèle de Boutassouna.

Les graphes obtenus sont caractérisée par des pentes abruptes du passe joint riche en S – joint pauvre. Les températures correspondantes à ces pentes augmentent avec l’accroissement de la concentration du soufre en volume. Le modèle de Boutassouna se positionne donc entre le modèle de MacLean1 et de Maclean 2, si l’on juge par le comportement de la ségrégation su soufre dans les joints de grains du nickel (figures III.2, III.3 et III.4).

La mesure expérimentale de la ségrégation du souffre aux joints de grain du nickel a été effectuée par Marion [ALL 12]. Le nickel industriel sujet de l’étude comporte plusieurs impuretés de concentration de l’ordre de quelque ppm (Tableau III.5). La concentration du soufre est de 5.4 ppm massique, soit 9.9 ppm atomique $\approx 10^{-5}$.

Tableau III.5. Concentration des principaux éléments présents dans le matériau de l’étude [ALL 12]

Elément	C	N	O	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	Mo
Concentration [ppm mass]	≈ 25	≈ 1.1	≤ 24	1	56	5.4	4.8	3.0	79	matrice	23	1.2	13

La figure (III.5) représente les résultats expérimentaux de la ségrégation intergranulaire d’équilibre à différentes températures. Les techniques utilisées sont la spectroscopie des électrons

Auger [ALL 12], notée en anglais AES (Auger Electron Spectroscopy), et la spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde de rayons X, notée en anglais WDX (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy).

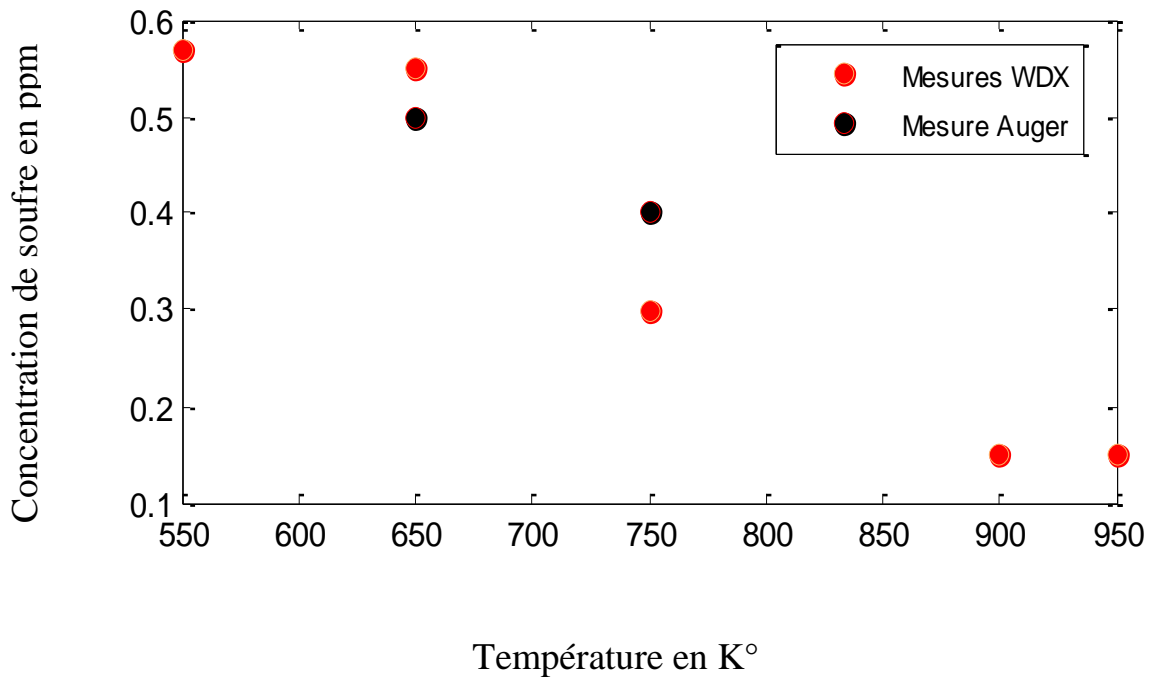


Fig.III.5. Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes températures. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales, WDX et Auger [ALL 12].

La comparaison entre les résultats de calculs selon les différents modèles suscités et les résultats expérimentaux effectués par Marion sont présentés dans la figure (III.6). Nous remarquons un accord qualitatif entre les résultats théoriques et expérimentaux confirmant ainsi le comportement de la ségrégation du soufre dans les joints de grains de Ni en passant d'un joint riche en S et à un autre pauvre, sauf que l'intervalle de ce passage est sous-estimé par les modèles de calculs. A notre sens, ceci pourrait être dû à la ségrégation d'autres impuretés contenu dans le Ni industriel (tableau III.5), alors que le calcul est fait pour un système binaire.

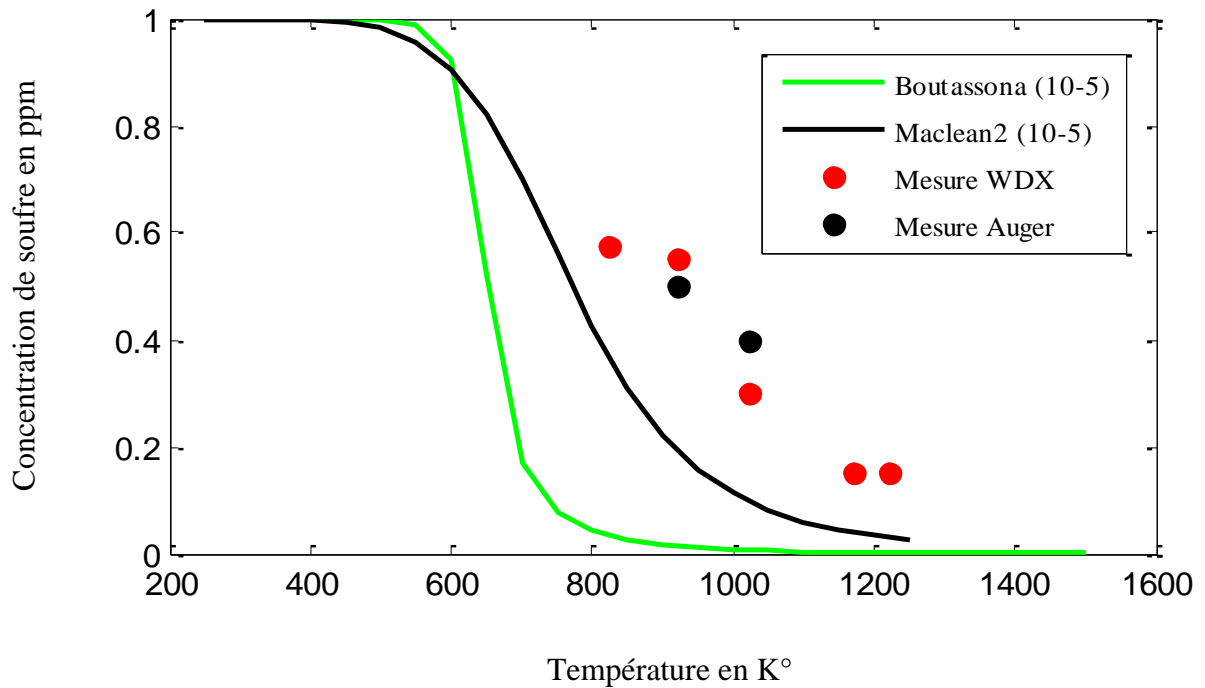


Fig.III.6. Concentration de soufre dans les joints de grains du nickel en fonction de la température.

On remarque également que les résultats de calcul selon le modèle de Maclean2 est plus proche aux résultats expérimentaux que le modèle de Boutassouna. Les courbes de ségrégation obtenue sont similaires. Nous remarquons que l'évolution de la ségrégation intergranulaire du soufre avec la température se traduit par une pente plus importante centrée en $T=620^{\circ}\text{K}$ selon le modèle de Boutassouna, alors que celle expérimentale est centrée en 1020°K .

III.2.2. Calcul de la ségrégation intergranulaire dans le système Ni(W)

Le système Ni-W présente une solution primaire Ni(W) dans la limite de solubilité en tungstène est de $X_w = 10\%$ (voir diagramme de phase en l'annexe 2).

Pour le calcul de la fraction molaire de W aux joints de grains de Ni, nous adoptons une seule approche thermodynamique, celle de MacLean2. L'approche de Boutassouna nécessite la connaissance de l'énergie de miscibilité de la solution solide Ni(W). Cette énergie est malheureusement indisponible dans la littérature.

L'énergie de ségrégation intergranulaire ΔG^W du tungstène, n'est disponible que dans le travail de Bentría [BEN 15]. Ce dernier calcule cette énergie en adoptant l'approche quantique ab-initio. Toutefois, les seules données disponibles sur ce système est la détermination expérimentale de la ségrégation de surface dans Ni-7%W [SAG 00]. Ces résultats seront donc utilisés juste pour une indication sur la ségrégation aux joints de grain. C'est pour cette raison que la concentration de 7% de W a été choisie pour nos calculs. Deux autres concentrations de W en volume sont

choisies, la première est de 10% qui est la limite de solubilité de W dans Ni et la seconde égale à 0.1%. Le but du choix de ces trois concentrations est de voir l'influence de la concentration en volume W sur la ségrégation intergranulaire de W dans Ni. Les données de la ségrégation utilisées dans la méthode de Maclean2 pour le système Ni (W) sont présentées dans le tableau (III.6).

Tableau III.6. Les données de la ségrégation dans le système Ni (W)

	Concentration en volume du tungstène	L'enthalpie libre de la ségrégation ΔG^W en kJ/mol [BEN 15]	La Température en °K
Ni(W)	$1 * 10^{-1}$ $7 * 10^{-2}$ $1 * 10^{-3}$	12.5 kJ/mol	523-1523 avec un pas de 50°

Nous avons établi un programme de MatLab pour calculer la concentration de tungstène dans les joints de grains de Nickel en résolvant l'équation (II.14) (annexe 1). Les résultats de calculs sont présentés dans la figure (III.7).

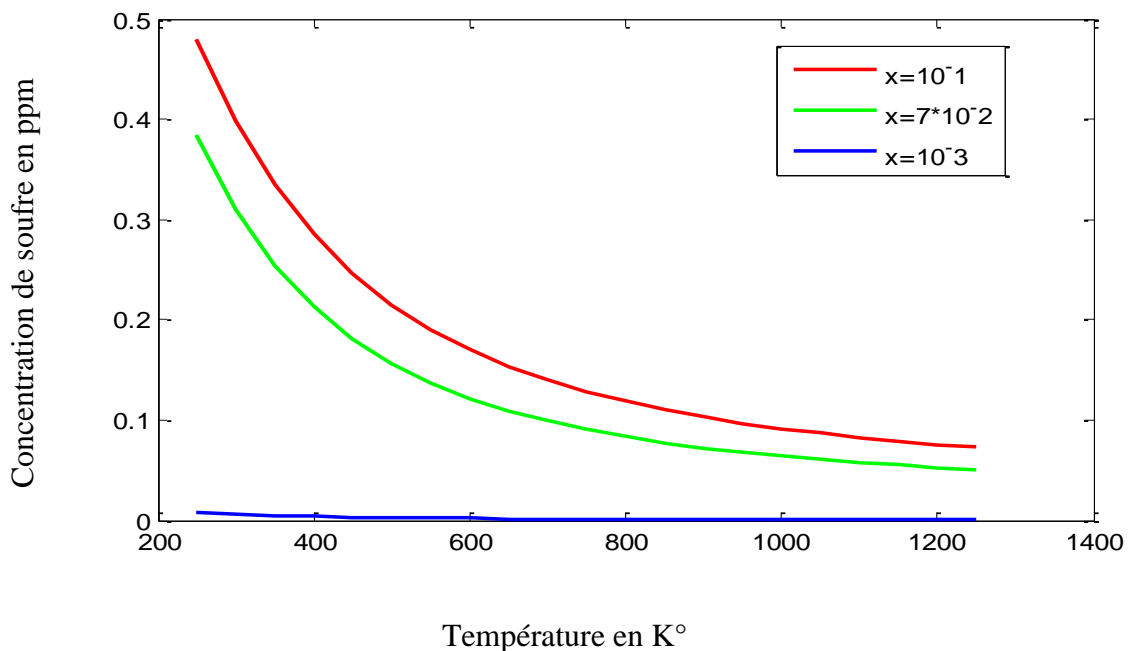


Fig.III.7. Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes concentrations de W en volume du système Ni(W) calculée selon l'équation (II.14).

Le graphe obtenu montre que la ségrégation intergranulaire de tungstène au joint de grain de Nickel diminue lorsque la température augmente. De plus il est clair que chaque fois la concentration du tungstène augmente, chaque fois la ségrégation croît. Malheureusement, on ne

peut pas augmenter la concentration de W au-delà de 10%, faute de quoi, la solution solide Ni(W) ne sera plus stable.

Les résultats expérimentaux de la mesure de la ségrégation intergranulaire dans Ni-7%W faite par Sagie [SAG 00] sont présentée dans la figure (III.8).

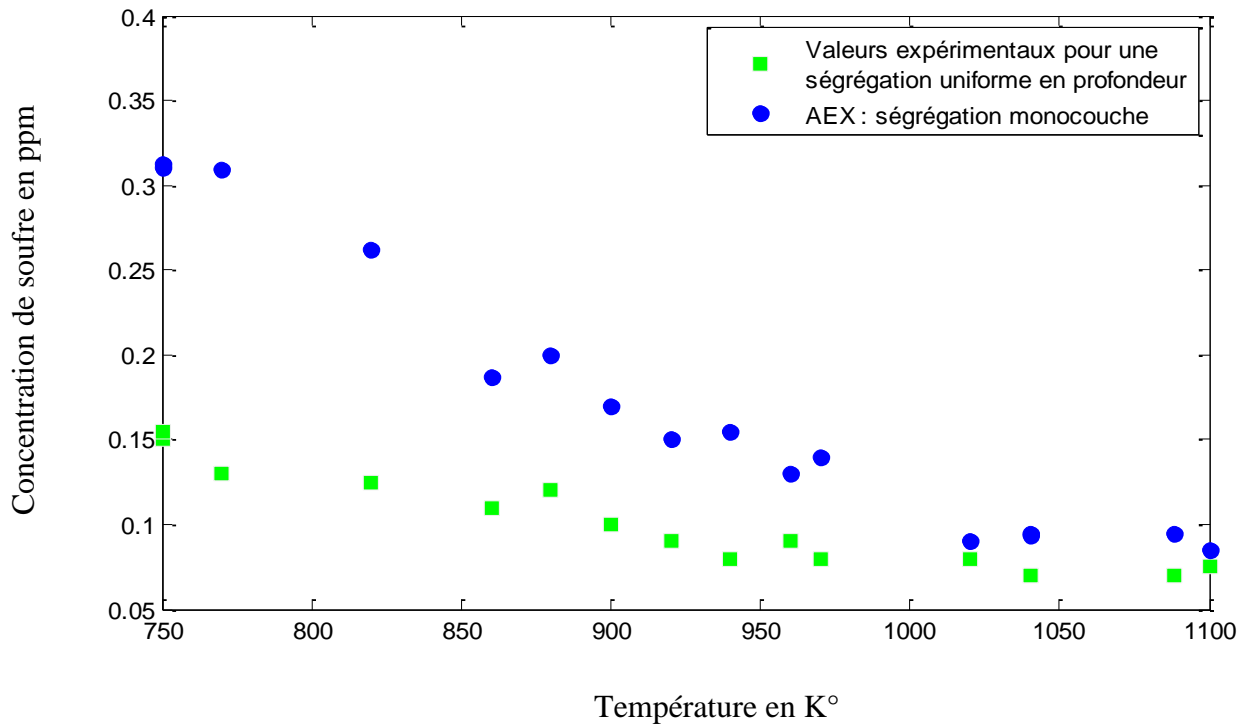


Fig.III.8. Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes températures, ● Valeurs expérimentales AES basées sur l'analyse quantitative de ségrégation monocouche, ■ Valeurs expérimentales pour une ségrégation uniforme en profondeur [SAG 00]

La comparaison des résultats de nos calculs de la ségrégation intergranulaire pour une fraction molaire de W en volume égale à 7×10^{-2} et des résultats expérimentaux de Sagie [SAG 00] de la ségrégation de surface, présentée dans la figure (III.9), montre bien que la ségrégation intergranulaire de W dans Ni est en-deçà de celle de la surface. Cette constatation est confirmée dans la littérature pour beaucoup de systèmes binaire étudiés [VSN 11].

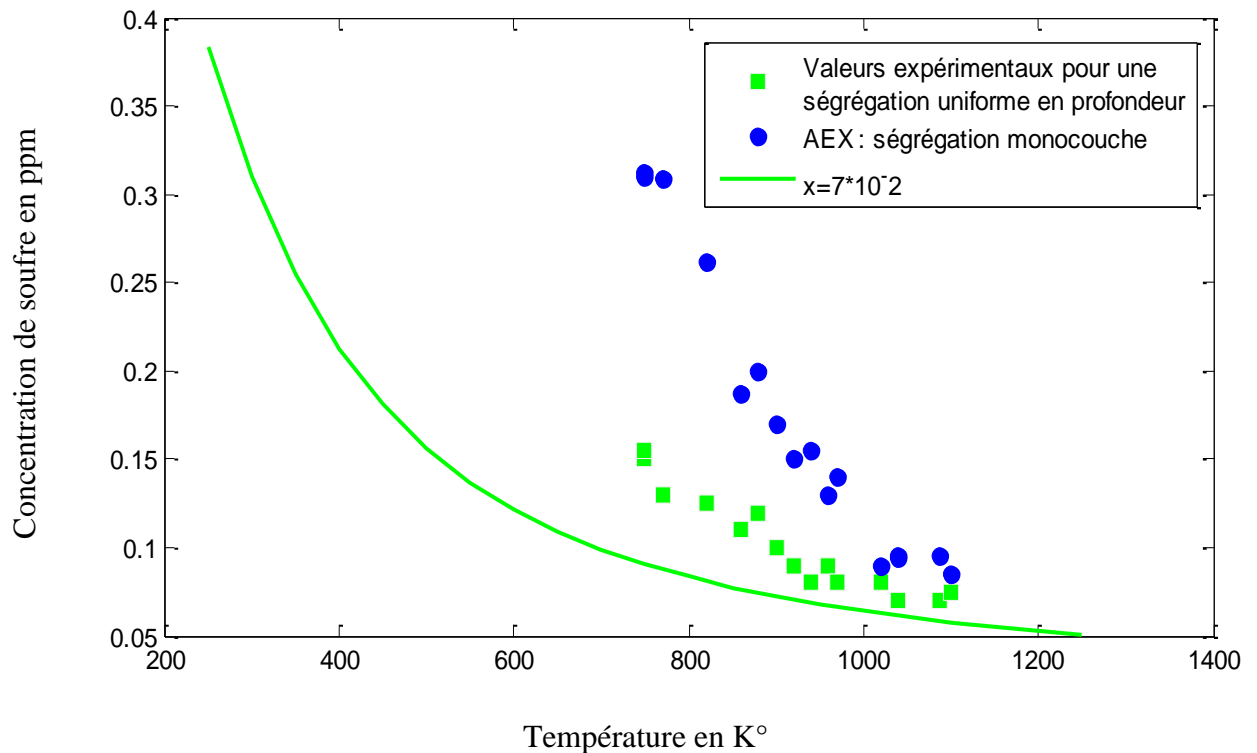


Fig.III.9. Concentration de soufre dans le joint de grain dans le nickel en fonction de la température. La courbe représente Maclean2 et l'expérience. [SAG 00]

III.3. Etude de l'influence des tailles des grains sur la ségrégation intergranulaire du soufre

Le calcul de la concentration du soufre aux joints de grains du nickel a été fait par deux approches : Maclean1 et Maclean2. Toutefois, ce système possède une particularité, car la fraction molaire en volume de la concentration de soufre X_S est infiniment petite de l'ordre de quelques ppm, ceci implique selon Ishida [ISH 96] (voir chapitre II, §II- 4) que la fraction molaire de soufre au joints de grains dépend de la taille du grain. Alors, nous introduisons dans nos approches la formulation d'Ishida. Toutefois, nous apportons dans notre travail une autre formulation que nous appelons formulation « Ishida modifiée », où nous introduisant quelques modifications sur la formulation d'Ishida (voir chapitre II, §I- 2).

Nous entamons nos calculs en adoptant la formulation Ishida pour le système binaires Ni(S), en utilisant les données présentées dans le tableau (III.7).

Le tableau III.7. Les données de la méthode de Maclean2-Ishida pour le système Ni(S)

	Concentration en volume du soufre	L'enthalpie libre de la ségrégation ΔG^S en kJ/mol [BEN 15]	La Température en °K	fraction volumique
Ni(S)	10^{-5}	100 kJ/mol	523-1523 avec un pas de 50°	10^{-6}

Nous avons établi un programme sous environnement Matlab pour calculer la concentration du soufre dans les joints de grains du Nickel (annexe 1). Le programme établi concerne la résolution de l'équation (II.20).

Dans une première étape, on fixe la concentration du soluté solide $x_0 = 10^{-5}$ et on choisie différentes valeurs de la aille du grain correspondants à $f = 3t/2R$ que nous appelons 'facteur de taille' (t = épaisseur moyenne des joints de grains, R = rayon moyen du grain). Généralement, la taille ' t ' du joint de grain est de l'ordre du nm alors que celle du grain ' R ' est d'une cinquantaine à quelques centaines du μm . Ce calcul a pour but de voir l'influence de la taille du grain sur la ségrégation intergranulaire du soufre. Les valeurs du facteur de taille f choisies sont : $f = 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}$. Si l'on pose $t=0.5\text{nm}$, ce qui est le cas généralement dans les métaux [ISH 96]), ces valeurs correspondent à des tailles de grains $R = 30\text{mm}, 3\text{mm}, 300\mu\text{m}, 30\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$ respectivement.

La comparaison de l'intensité de la ségrégation intergranulaire du soufre en fonction de la taille des grains est présentée dans la figure (III.10).

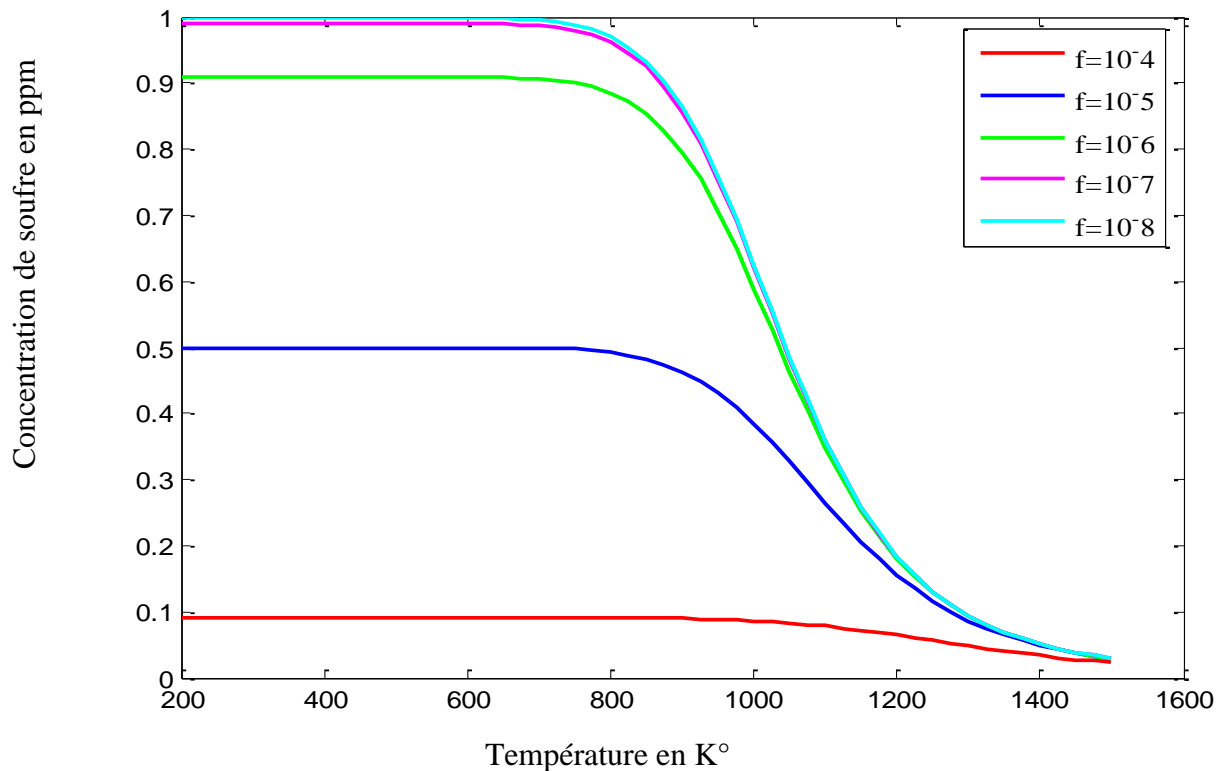


Fig.III.10. Variation de la concentration intergranulaire du soufre aux joints de grains en fonction de la température pour différentes tailles de grain pour une fraction molaire du soufre égale 10^{-5} . L' équation (II.14).

Les calculs montrent que la ségrégation du soufre aux joints de grains du Nickel à un double comportement : un enrichissement fort est constant aux températures basses ($T < 600^\circ\text{K}$) et un appauvrissement quasi-total brusque à des températures élevées. On note donc l'existence de deux zones de ségrégation. Par ailleurs, on remarque également que chaque fois que la taille des grains augmente *, les joints de grains s'enrichissent de moins en moins en soufre, mais l'étendue en température du fort enrichissement croit.

En plus, et à très hautes températures, l'appauvrissement en soufre des joints de grains est pratiquement le même pour toutes les tailles des grains choisies. Au-delà des facteurs de taille de 10^{-6} ($f \leq 10^{-6}$), la ségrégation du soufre aux joints devient presque totale et insensible à la taille des grains. 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 lors de l'opération de refroidissement de la coulée du nickel [SAN 96].

* : généralement de la taille 't' des joints est invariante; celle du grain 'R' peut changer en fonction du traitement thermique soumis au matériau. Ainsi, le résonnement sur la valeur de f est tributaire de la valeur de R seulement.

La deuxième étape de notre calcul consiste en l'opération inverse, c'est à dire fixer le facteur de taille à la valeur $f = 10^{-6}$ et faire varier la fraction molaire en volume du soufre, soit $x_0 = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$ et 10^{-7} . Le but est de voir l'effet de la concentration infinitésimale du soufre en volume sur la ségrégation intergranulaire.

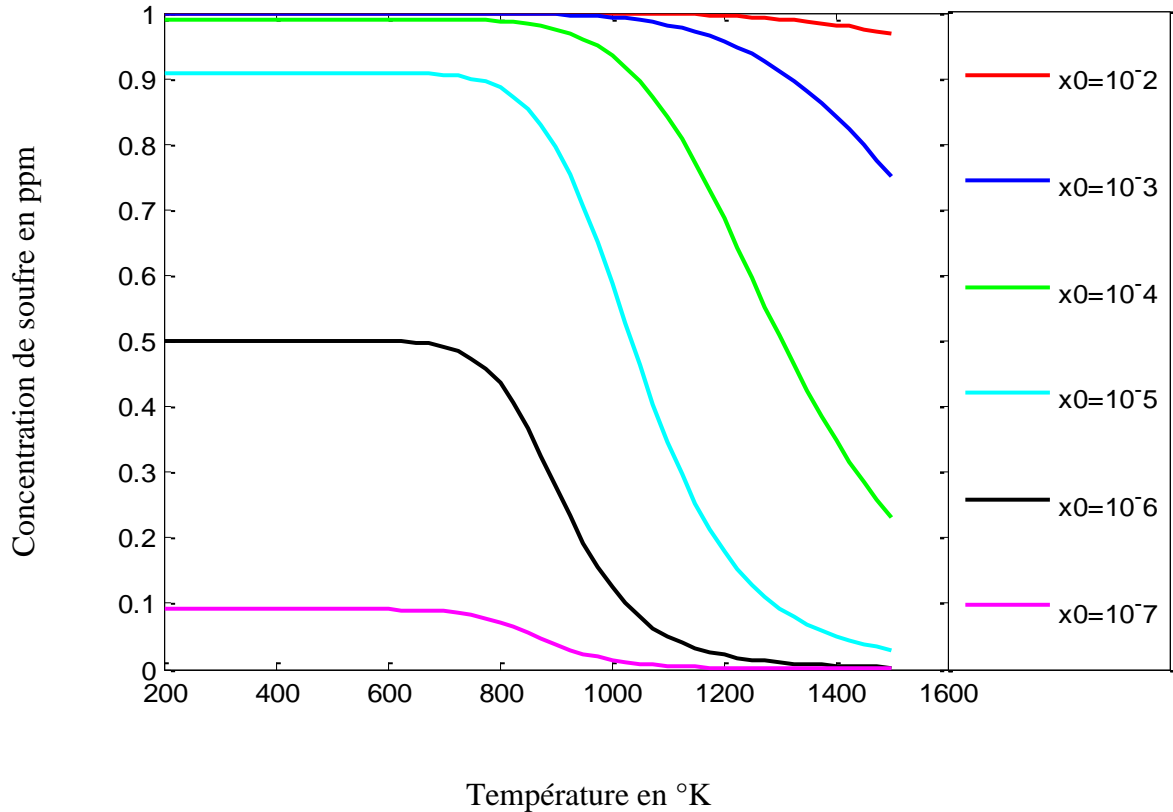


Fig.III.11. Variation de la concentration intergranulaire du soufre en fonction de la température pour différente fraction molaire volumique du soufre. Calcul fait en résolvant l'équation (II.14).

Les résultats des calculs de la variation de la concentration intergranulaire du soufre en fonction de la température pour différentes fractions molaires volumiques du soufre sont présentés dans la figure (III.11). De cette figure, on remarque que le joint de grain s'enrichit très peu pour des concentrations volumiques du soufre inférieures à 10^{-6} , ce qui constitue à notre avis une des solutions pour éviter la fragilisation du Ni, c'est à dire passer par une purification plus poussée du nickel industriel. De plus, pour des fractions molaires de l'ordre de 1% de soufre, l'effet de la taille du grain est quasi-négligeable. Ceci nous interpelle à ne pas appliquer la formule d'Ishida pour le système Ni(W), puisque les fractions molaires choisies pour l'étude de ce système sont supérieures ou égale à 1%.

Une formulation similaire d'Ishida est utilisée. C'est un modèle thermodynamique que nous proposons sous le nom de « Ishida modifiée » (chapitre II, §5, équation II.35). Pour le calcul par

cette méthode, on reprend les mêmes étapes de calcul par la formulation d'Ishida, en utilisant les mêmes données (tableau (III.7)).

Dans une première étape, on fixe la concentration de solution solide $x_0 = 10^{-5}$ et on prend différents facteurs de taille $f = 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}$. Le programme écrit sous environnement MatLab pour résoudre l'équation (II.35) est présenté en annexe 1. Les résultats de calculs sont présentés dans la figure (III.12) et (III.13).

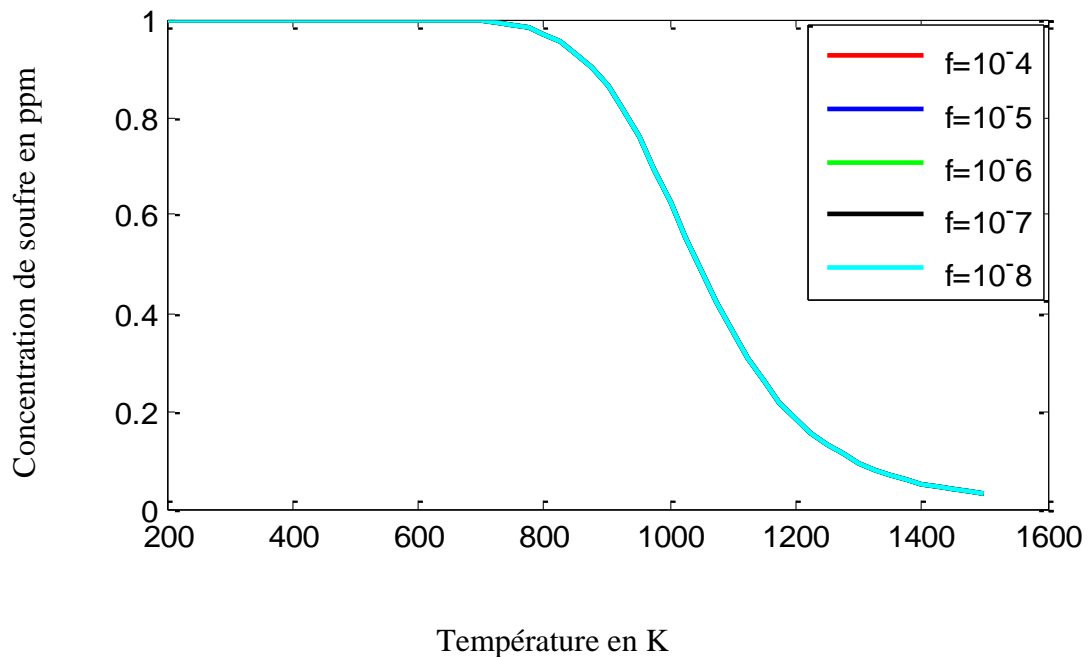


Fig.III.12. Variation de la concentration du soufre au joint de grain en fonction de la température calculé selon l'équation (II.35).

Les graphes obtenus pour les différentes valeurs de f coïncident tous. Ceci montre qu'il n'existe pas d'effet de taille des grains sur la ségrégation intergranulaire. Ce résultat nous incite à revoir les approximations faites dans l'approche d'Ishida modifiée.

Dans une deuxième étape, on fixe la fraction volumique $f = 10^{-6}$ et on change la fraction molaire $x_0 = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$ et 10^{-7} .

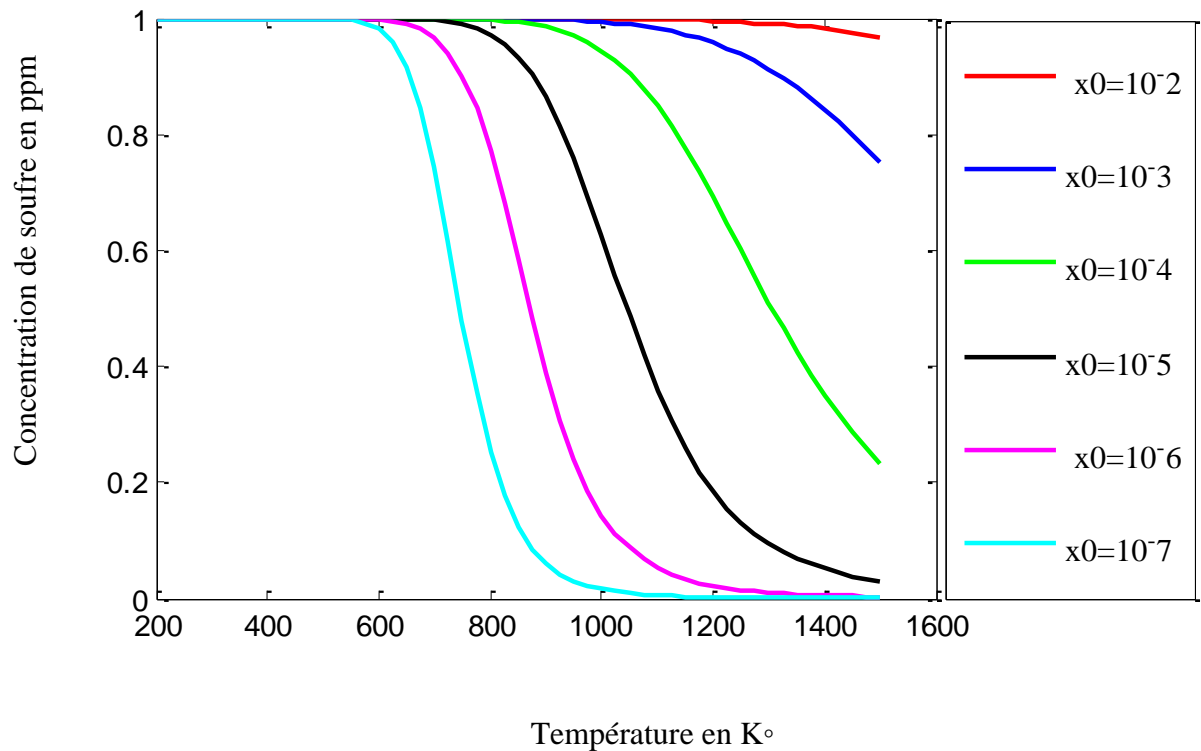


Fig.III.13. Variation de la concentration de l'impureté au joint de grains en fonction de la température calculer par l' équation (II.35) (la fraction volumique est constante).

Les résultats de calcul, présenté dans (la figure III.13), montrent que la ségrégation du soufre aux joints de grains du Nickel pour cette formulation d'Ishida modifié sont les mêmes que ceux de la formulation d'Ishida (figure III.12) seulement pour les fractions molaires $x_0^S \geq 10^{-4}$. Pour les fractions molaires $x_0^S \leq 10^{-5}$, la ségrégation du soufre aux joints de grains de Ni est plus prononcée par la formulation d'Ishida modifié. L'intervalle de température de passage « joint de grains riche en S - joints de grains pauvre en S » est nettement inférieur pour la formulation d'Ishida modifié que pour la formulation d'Ishida.

Tous les calculs faits sur le système Ni (quelques ppm de S) ne prennent pas en compte la limite de solubilité de S dans Ni à l'état solide. Cette question se pose aussi sur la phase du joint de grains riche en soufre x_0^S qui est au-delà donc de la limite de solubilité du soufre connue [BRG 70] La figure (III.14) présente le diagramme d'équilibre Ni-S, pour des concentrations en soufre comprises entre 1 et 1000 ppm massiques [BRG 70], Les concentrations de soufre choisis dans nos calculs sont donc dans la limite de cette solubilité.

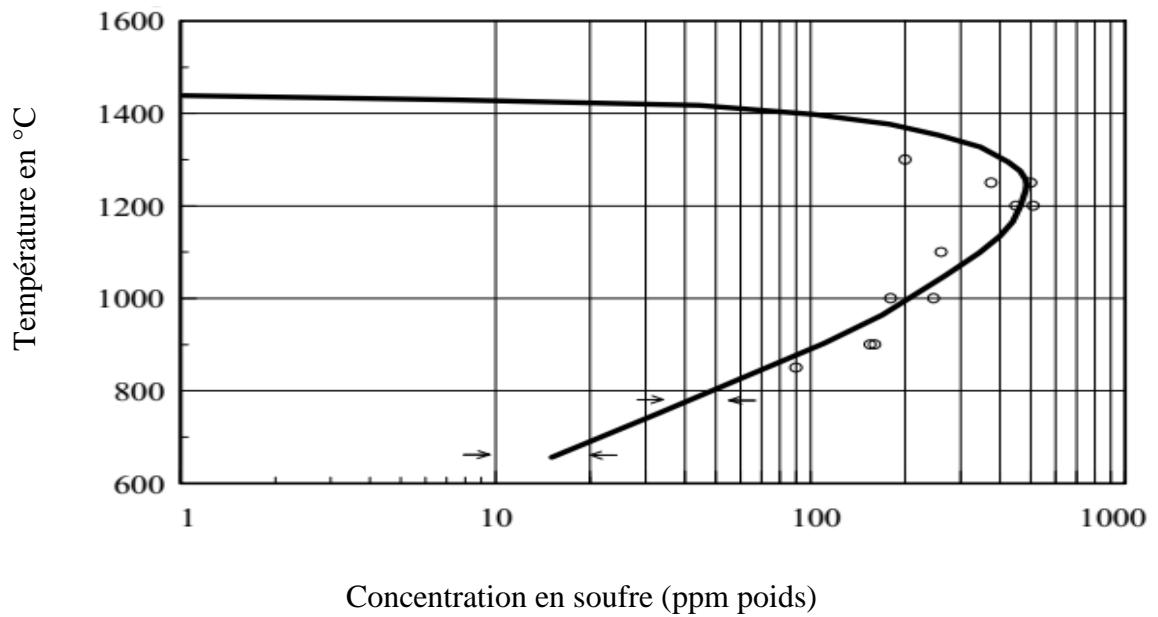


Fig.III.14 : Diagramme d'équilibre du système nickel-soufre [BRG 70]

Les résultats de calculs de la ségrégation du soufre aux joints de grains de Ni sont confrontés aux résultats expérimentaux de Marion [ALL 12] (figure(III.15)). Marion a pris une concentration de S en volume égale à 10^{-5} . Les calculs sont fait selon la formule d'Ishida et Ishida modifiée à $x_0^S = 10^{-5}$.

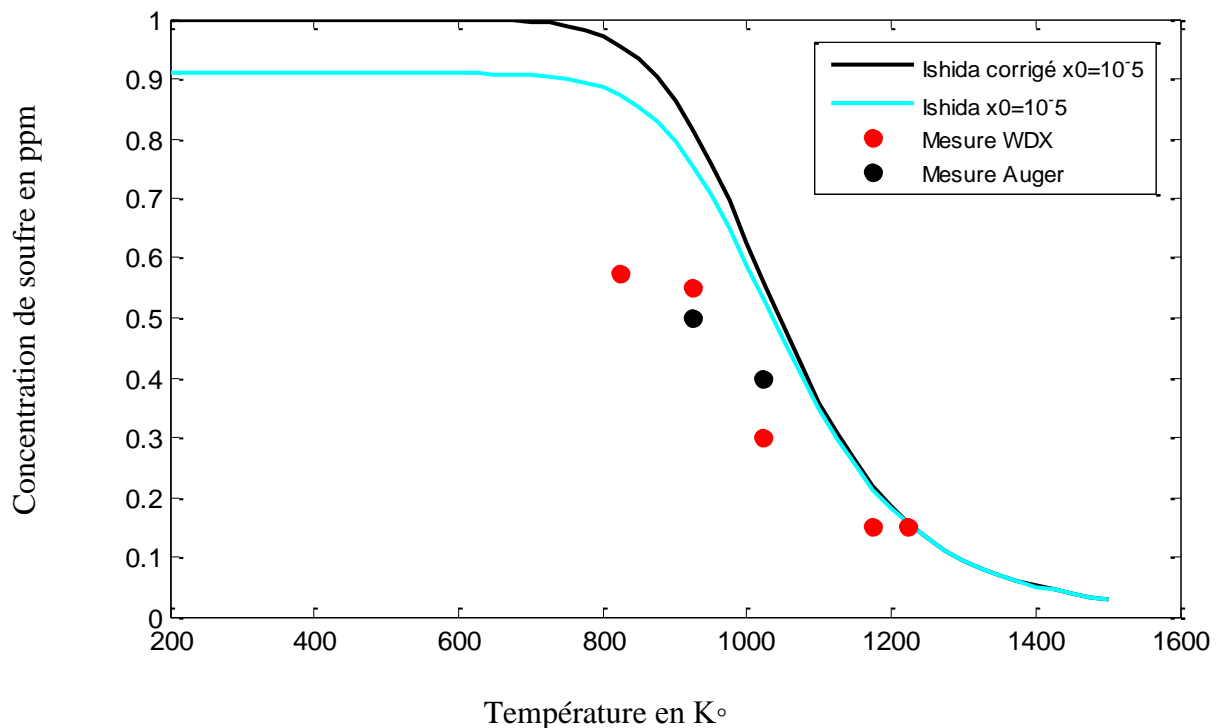


Fig.III.15. Concentration de soufre dans le joint de grain dans le nickel en fonction de la température.

Les courbes de la figure (III.15) montrent que les résultats de calcul par les formulations utilisées corroborent assez bien avec les résultats expérimentaux. Ceci montre que l'application de l'approche

MacLean2 avec en prise en charge de la formulation d'Ishida figure (III.15) place les courbes de ségrégation à droite des résultats expérimentaux de Marion, alors que ces courbes pour la formulation de MacLean2 sans la formulation d'Ishida sont placées à gauche (figure III.6)).

III.4. Calcul de la ségrégation intergranulaire dans le système ternaire

Dans un premier temps, nous avons calculé la concentration intergranulaire X_S de soufre dans le système binaire Ni(S) et X_W celle du tungstène dans le système binaire Ni(W) et ce par le modèle de Boutassouna.

Nous reprenons notre modèle (chapitre II, § II.2) inspiré du modèle de Boutassouna pour calculer les fractions molaire de S et de W aux joints de grains du ternaire Ni-S-W.

Pour cette fin, nous avons établi un programme sous environnement MatLab. Ce programme résout les équations (II.72), (II.73) et (II.74). Il est présenté en annexe 1.

Nous avons choisi les fractions molaires en volume suivantes :

- Pour le soufre, $x_S = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} = 0.0001\%$;
- Pour le tungstène, $x_W \approx 10\%$;
- Pour le Nickel, $x_{Ni} \approx 90\%$;

Les résultats des calculs sont présentés dans la figure (III.16).

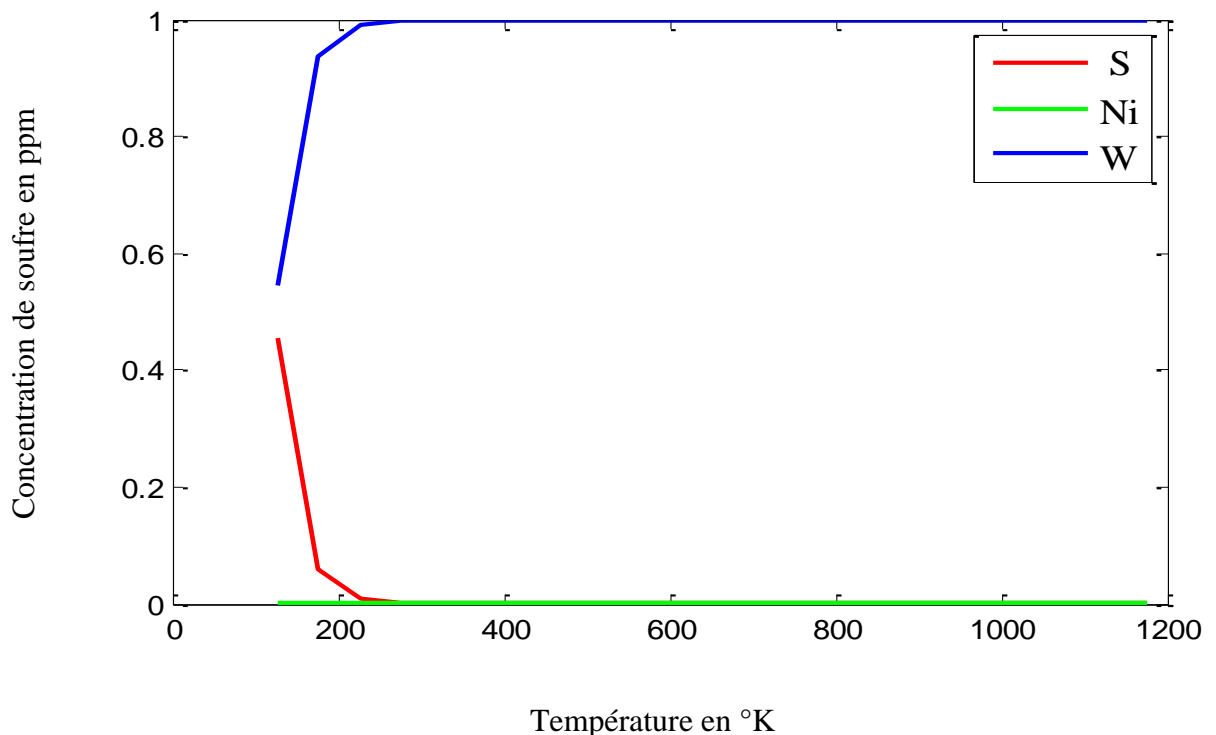


Fig.III.16. Variation de la Concentration de l'impureté au joint de grain en fonction de la température calculé par les équations (II.72) (II.73) (II.74)

Les calculs montrent que la ségrégation du soufre aux joints de grains du Nickel quasi-inexistante au-delà de 225 °K, soit -48°C. Par contre le joint de grain pour ces températures-là est très riche en tungstène.

Pour le soufre, nous remarquons qu'il y a un enrichissement assez appréciable pour $T < 225^\circ\text{K}$ et qui diminue avec l'augmentation de la température. La fraction molaire du nickel au joint de grains est quasi-nulle sur toute la gamme des températures choisies de -100°C à 900°C, soit de 173°K à 1173°K, ce qui donne un comportement antisymétrique de la ségrégation intergranulaire du tungstène vis-à-vis du comportement du soufre aux joints de grains. On remarque donc un enrichissement assez appréciable du joint de grain en W et qui croît lorsque la température augmente.

L'ajout du tungstène à une valeur de 10% atomique a modifié radicalement le comportement de la ségrégation du soufre aux joints de grains du nickel. La co-ségrégation du tungstène et du soufre font que le nickel ne devient plus fragile lors du refroidissement et ne perd pas donc sa ductilité à chaud. Nous avons montré ainsi que l'approche d'une co-ségrégation du tungstène constitue une des solutions au problème de fragilité du nickel à chaud rencontré dans l'industrie du nickel.

Pour valider nos calculs, nous présentons les résultats de calculs *ab-initio* de la co-ségrégation intergranulaire du soufre et du tungstène dans le nickel fait par Bentría [BEN 15].

Bentría traite un joint de grain particulier où une structure est respectée. Il s'agit du joint $\Sigma 5$ du Ni. Bentría montre par des calculs *ab-initio* que l'élément le plus fragilisant de ce joint est le soufre et que l'élément le plus consolidant est le tungstène (Chapitre I, I §2). Le calcul des énergies de la co-ségrégation de S et W qui lui ont permis de calculer la résistance maximale à la traction (RMT), grandeur physique qui nous permet de juger de la fragilité ou non du grain (figure III.17).

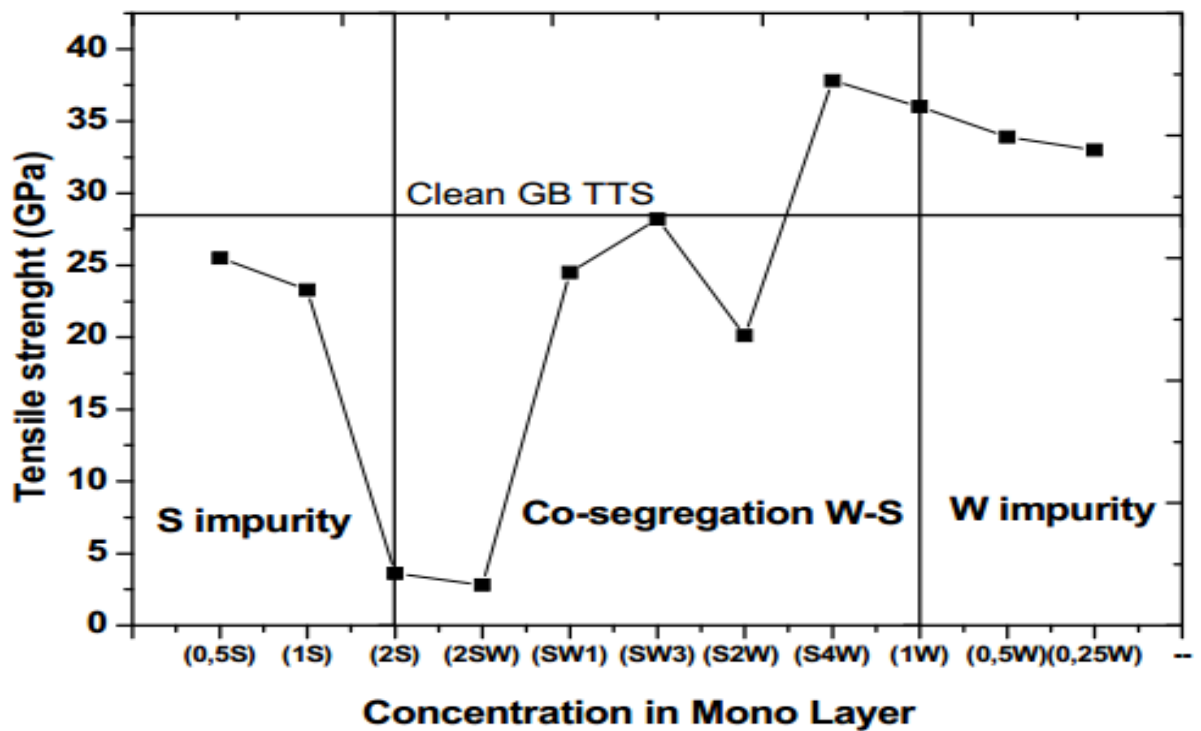


Fig. III.17 Contrainte de traction maximale calculée (résistance à la traction) pour différentes concentrations de Soufre et de tungstène, et la résistance résultant de la Co-ségrégation de S et W avec des Concentrations possibles. SW3 signifie un atome S et un atome W dans le site N °3 [BEN 15].

Nous remarquons que relativement à la valeur de $RMT_{\text{pur}} = 27 \text{ GPa}$ pour un joint de grain pur de Ni, le soufre fragilise le joint de grains, ce qui se traduit par une valeur $RMT < RMT_{\text{pur}}$ (cadran à gauche de la figure (III.17)). En revanche, le tungstène renforce le joint de grain (cadran à droite de la figure (III.17)). D'une manière générale la co-ségrégation de W en présence de S, a tendance de renforcer le joint de grain (cadran du centre). En augmentant le ratio des atomes W/S le joint de grain se consolide de plus en plus.

Conclusion

Général

Conclusion générale

Notre étude théorique de la ségrégation aux joints de grains des polycristaux a été effectuée par une approche thermodynamique. Nous avons exposé et utilisé des modèles thermodynamiques existants dans la littérature et qui traitent la ségrégation des joints d'une manière générale, ainsi que l'effet de la taille de grains et de la concentration infinitésimale d'impuretés sur cette ségrégation. Nous avons également présenté notre contribution qui consiste en une légère modification des approches existantes.

Notre étude s'est portée sur les systèmes binaires nickel – soufre, nickel – tungstène et le ternaire nickel – soufre – tungstène. Nous nous sommes focalisés sur l'effet du tungstène sur la ségrégation du soufre aux joints de grains du Ni dans le système ternaire.

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

- La considération des tailles des grains et de joints de grains changent le comportement de la ségrégation aux joints de grain de l'infime impureté du soufre.
- Les modèles thermodynamiques utilisés montrent tous que le soufre ségrège fortement aux joints de grains de Ni (~ppm S) lorsque la température devient inférieure à une certaine température au-delà de laquelle le soufre est quasi-absent aux joints de grains.
- L'intervalle de température du passage « joints de grains riche en soufre – joints de grain pauvre en soufre » se déplace vers les hautes températures, lorsque la fraction molaire du soufre augmente et restent dans la limite d'une impureté infime.
- La taille des grains influe sur la richesse du joint de grain en soufre. Chaque fois que la taille du grain diminue, chaque fois que le joint de grain devient moins riche en soufre. On peut considérer cette situation comme étant une solution pour éviter l'enrichissement des joints de grains de Ni par le soufre, donc éviter la fragilisation de Ni.
- Le tungstène ségrège d'une manière appréciable aux joints de grains de Ni(W). La ségrégation de W diminue lorsque la température augmente.
- L'application des approches thermodynamiques aux l'interface pour les systèmes binaires Ni(S), Ni(W) donne des résultats satisfaisants, si l'on compare aux données expérimentales.

- L'application de l'approche thermodynamique de MacLean pour quantifier la ségrégation aux joints de grain de la solution solide Ni (1ppm S et 10% W) montre que le tungstène contrecarre la ségrégation du soufre et l'empêche de saturer le joint de grain du nickel.
- Le comportement de la co-ségrégation de W avec S reste invariant en fonction de la température, sauf pour des températures très basses ($\sim -50^{\circ}\text{C}$), au-dessous desquelles on note un enrichissement assez appréciable du joint de grains en soufre.
- L'effet de la défragilisation du joint de grain de Ni ($\sim\text{ppm S}$) par l'ajout de W est confirmé aussi par les calculs *ab-initio* effectué par Bentría [BEN 15].

Références

Bibliographiques

Références bibliographies

- [ALL 12] Allart M, Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud: cas du système nickel - soufre, Matériaux Université de Nantes, 2012, pp. 31-66
- [ALX 11] Alexios P. Computational study of wave propagation in materials with microstructure effect: bone application, these DFP 2011, université de patris, p 8.
- [BEN 15] Bentria T, Ab-initio study of grain boundary segregation in nickel. Thèse de doctorat en physique des Matériaux. Université de Laghwat, 2015, pp. 66-94.
- [BOT 00] Boutassouna D, Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre D'interface dans les systèmes condensés. Mémoire de Magister université de Laghouat, 2000, pp. 14-68.
- [BOT 16] Boutassouna D, effect of small bulk sulfur content and annealing temperature on the Intergranulaire fracturing susceptibility of metallic nickel, Surface Review and Letters, Vol. 23, No. 5 (2016) p 8.
- [BRG 70] Brigham R.J, Neumayer H, Kirkaldy J S, Solubility limit for sulphur in nickel between 637° and 1400° C. Canadian Metallurgical Quarterly, 1970. 9(4) pp. 525-529.
- [ESS 86] Essouni M, Mosser A, Ségrégation du carbone et du silicium sur la face (100) d'un alliage Fe-Si interprétation par le modèle de Guttman. Revue de Physique Appliquée, 1986, 21 (4), pp.257-261.
- [FRD 63] Friedel J, Défauts ponctuels dans les métaux. Journal de Physique, 1963,24 (7), pp. 417-425.
- [ISH 96] Ishida K, Effect of grain size on grain boundary segregation. Alloys and Compounds 235 1996, p.244-249.
- [KAN 13] Kandaskalov D, thèse du doctorat de l'université de Toulouse -étude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc, 2013, pp. 2-7.
- [MAC 57] MacLean D, Grain boundaries in metals, oxford Clarendon Press, 1957.
- [OKM 91] Okamoto H, Handbook ASM. Introduction to Alloy phase diagrams. Ed. ASM International the Materials Information Society. volume3.1991, pp. 2-320.

- [PLS 88] Plessis Du J, Van. G, Wyk. N, A model for surface segregation in Multicomponent Alloys-Part i: equilibrium segregation, Department Of Physics, University of the Orange Free State, 1988.
- [RAS 09] Raskin A, Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des Céramiques, université Médicale virtuelle Francophone. (2009-2010).
- [RAZ 11] Razumovskiy V.I, Lozovoi.A.Y, Razumovskii I. M, Ruban.A.V, "Analysis of the alloying system in Ni-base superalloys based on Ab-initio study of impurity segregation to Ni grain boundary." *Adv.Mater.Res.* (278), 2011, pp. 192-197.
- [RAZ 15] Razumovskiy.V.I, Lozovoi.A.Y, Razumovskii.I.M, Corrigendum to "First- principles –aided design of a new Ni-base superalloy: Influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion" *Acta Mater.* (82), 2015, pp. 369-377.
- [SAG 00] Sagie E, Polak M, Surface segregation in Ni (W) solid solution, Department of Materials Engineering, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, 2000.
- [SAN 96] Saindrenan G, Endommagement intergranulaire, in Béranger .F.Duffaut, J.Morlet and All ; les Alliages de fer et de nickel : 100 ans après la découverte de l'INRVAR, Ed. Lavoisier, 1996, pp.179-196.
- [SIN 91] Singleton M, Nash P, Lee K.J. Handbook ASM. Introduction to Alloy phase diagrams. Ed. ASM International the Materials Information Society. volume3.1991, pp. 2-316.
- [TAN 09] Tancret F, Fournier F, Christien F, Finite element simulation of complex interfacial segregation phenomena in dilute alloys, 44 (2009),pp.4604–4612.
- [VSN 11] Všiánská M, Šob M, "The effect of segregated sp-impurities on grain-boundary and surface structure, magnetism and embrittlement in nickel." *Progress in Materials Science* 56(6), 2011, pp. 817-840.

Annece

Annexe (1)



Maclean(1) Système binaire Ni-S (A)

```
% le taux de ségrégation
% les indices 1=i=S  2=j=Ni
syms x                %variable
syms s                %variable
R=8.314;              %la constante des gaz parfaits en
J.mol^-1.K^-1
Cv=10^-4;             %la concentration de solution solide en ppm
T=523:50:1523;        %Température en°K
syms x                %variable
for i=1:21;
    H=((Cv.*exp((92000+22000.*x)./(R.*T(i)))))-
x.*(1+(Cv.*exp((92000+22000.*x)./(R.*T(i))))));
    xs(i)=solve(H,x);
end
plot(T-273,xs,'r','linewidth',2)
hold on
Cv=10^-5;
for i=1:21;
    H=((Cv.*exp((92000+22000.*x)./(R.*T(i)))))-
x.*(1+(Cv.*exp((92000+22000.*x)./(R.*T(i))))));
    xs(i)=solve(H,x);
end
plot(T-273,xs,'b','linewidth',2)
hold on
Cv=10^-6;
for i=1:21;
    H=((Cv.*exp((92000+22000.*x)./(R.*T(i)))))-
x.*(1+(Cv.*exp((92000+22000.*x)./(R.*T(i))))));
    xs(i)=solve(H,x);
end
plot(T-273,xs,'g','linewidth',2)
hold on
```



Maclean(1) Système binaire Ni-S (B)

```
% le taux de ségrégation
% les indices 1=i=s 2=j=Ni
syms T %variable
syms Ts %variable
R=8.314; %la constante des gaz parfaits en J.mol^-1.K^-1
Cv=10^-4; % la concentration de solution solide en ppm
x=0.01:0.01:0.99; %la concentration
for i=1:99;
H=((Cv.*exp((100000+54000.*x(i))./(R.*T))))-
x(i).*(1+(Cv.*exp((100000+54000.*x(i))./(R.*T))))));

Ts(i)=solve(H,T);
end
plot(Ts-273,x,'m');
hold on
Cv=10^-5; % la concentration de solution solide en ppm
for i=1:99;
H=((Cv.*exp((100000+54000.*x(i))./(R.*T))))-
x(i).*(1+(Cv.*exp((100000+54000.*x(i))./(R.*T))))));

Ts(i)=solve(H,T);
end
plot(Ts-273,x,'c');
hold on
Cv=10^-6; % la concentration de solution solide en ppm
for i=1:99;
H=((Cv.*exp((100000+54000.*x(i))./(R.*T))))-
x(i).*(1+(Cv.*exp((100000+54000.*x(i))./(R.*T))))));

Ts(i)=solve(H,T);
end
plot(Ts-273,x,'k');
hold on
```



Maclean(2) Système binaire Ni-S

```
clear all
clc
close all
% Maclean 2
% les indices 1=i=s 2=j=Ni
syms xb %variable
syms xs %variable
R=8.314; %la constante des gaz parfaits en J.mol^-1.K^-1
x=10^-4; % la concentration de solution solide en ppm
dG=100000;
T=523:50:1523; % Température en°K
for i=1:21;
H=log((x-(x.*xb)))-log(xb-(x.*xb))+((dG)/(R.*T(i)));
xs(i)=solve(H,xb)
end
plot(T-273,xs,'r','linewidth',2)
hold on
x=10^-5;
for i=1:21;
H=log((x-(x.*xb)))-log(xb-(x.*xb))+((dG)/(R.*T(i)));
xs(i)=solve(H,xb)
end
plot(T-273,xs,'b','linewidth',2)
hold on
x=10^-6;
for i=1:21;
H=log((x-(x.*xb)))-log(xb-(x.*xb))+((dG)/(R.*T(i)));
xs(i)=solve(H,xb)
end
plot(T-273,xs,'g','linewidth',2)
hold on
```



Ishida Système binaire Ni-S

```
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
dG=100*10^3;      %Enthalpie libre en j.mol^-1
f=10^-4;          %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
f=10^-5;
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,'b' , 'linewidth',2)
hold on
f=10^-6;
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,'g' , 'linewidth',2)
hold on
f=10^-7;
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,'m' , 'linewidth',2)
hold on
f=10^-8;
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,'c' , 'linewidth',2)
hold on
```



Ishida Système binaire Ni-S

```
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^-2;       %la concentration
dG=100*10^3;    %Enthalpie libre en j.mol^-1
f=10^-6;        %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
x0=10^-3;
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,'b' , 'linewidth',2)
hold on
x0=10^-4;
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,'g' , 'linewidth',2)
hold on
x0=10^-5;
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,'c' , 'linewidth',2)
hold on
x0=10^-6;
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,'k' , 'linewidth',2)
hold on
x0=10^-7;
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,'m' , 'linewidth',2)
hold on
```



Ishida corrigé Système binaire Ni-S

```
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
dG=100*10^3;    %Enthalpie libre en j.mol^-1
f=10^-4;        %fraction volumique
T=200:25:1500;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
f=10^-5;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
f=10^-6;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
f=10^-7;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
f=10^-8;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
```



Ishida corrigé Système binaire Ni-S

```
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^-2;        %la concentration
dG=100*10^3;    %Enthalpie libre en j.mol^-1
f=10^-6;        %fraction volumique
T=200:25:1500;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
x0=10^-3;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
x0=10^-4;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
x0=10^-5;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
x0=10^-6;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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)
hold on
x0=10^-7;
for i=1:53;
H=log((x0-(x0.*x))/(x+(x.*f)-(x0.*f)-(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
```



Boutassona Système binaire Ni-S

```
clear;clc
%concentration de Soufre dans à l'interface Ni-S
% 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
xa=10^-4;         %fraction molaire du soufre
lamda=0.583;      %rpport des aires molaires S/Ni
T=400:50:1500;   %Temperature en°K
syms x           %variable
for i=1:23;
tic
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
toc
end
plot(T,xs,'r' , 'linewidth',2)
hold on
xa=10^-5;
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,'b' , 'linewidth',2)
hold on
xa=10^-6;
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,'g' , 'linewidth',2)
hold on
```



Maclean2 Système binaire Ni-W

```
clear all clc close all
% les indices 1=i=w 2=j=Ni
syms xb %variable
syms xw %variable
R=8.314; %la constante des gaz parfaits en J.mol^-1.K^-1
x=10^-1; %Température en°K
dG=12500;
T=523:50:1523; %Température en°K
for i=1:21;
H=log((x-(x.*xb)))-log(xb-(x.*xb))+((dG)/(R.*T(i)));
xw(i)=solve(H,xb)
end
plot (T-273,xw,'r');
```



Boutassouna Système ternaire Ni-S-W



Rune

```
clear all clc close all
savefile = 'Tamp.mat';
Tp=473:50:1473;
for i=1:length(Tp)
T=Tp(i);
save(savefile,'T')
X0 = [0.8,0.0005 ];
options = optimset('TolFun',1e-5);
[X,FVAL]=fminsearch(@BIFONCGB2,X0, options);
sol(i,:)=X;
end
sol(:,3)=1-sol(:,1)-sol(:,2);
plot(Tp,sol(:,1),'r'); hold on
plot(Tp,sol(:,2),'g');hold on
plot(Tp,sol(:,3))
Tp,sol(:,2),Tp,sol(:,3)
```



Boutassouna Système ternaire Ni-S-W

```
%Calcul des propriétés d'interface de Fe-Ni-S
% S = i , Fe = j Ni = k
function F = BIFONCGB (xs)
Mi=0.032065;
rois= 1960;
Mj=0.05585;
rojs=7860;
Mk=0.05869;
roks=8900;
V0js=(Mj/rojs);
% V0is=(Mi/rois); VS= V0is*1e6
V0ks=(Mk/roks); VNl= V0ks*1e6;
% volume molajre du soufre dans la structure CFC
V0is=21.2246*1e-6; %m3/mol
% Les températures et les chaleurs de fusjon et d'ébuljtjon (K)
Tfi=385;
Tfj=3695;
Tfk=1685;
Lfi=1721 ;
Lfj=35400;
Lfk=17480;
% les énergies de mjscbjljté en volume (J/mol)
omji=0; %-25000;%-6180.9
omik=0;%-25000;%-6180.9
omjk=0;%3000;%145.32
omki=0;%-25000;%-6180.9
% les énergies de mjscbjljté dans le iojnt (i/mol)
omjis= omji/2;
omiks=omik/2;
omjks=omjk/2;
omkis=omki/2;
% volumes et ajres molajres
w0j = 1.09 * ((6.023*1e23)^(1/3))* (V0js ^ (2/3));
w0i = 1.09 * ((6.023*1e23)^(1/3))* (V0is ^ (2/3));
w0k = 1.09 * ((6.023*1e23)^(1/3))* (V0ks ^ (2/3));
%les tensjons de surface des composants purs (i/m2) à Tf
si=0.069;
sj=2.3;
sk=1.725;
%les tensjons d'jnterface des composants purs (i/m2) (calculées)
% T = T+273;
```



Suite

```
%les tensjons d'interface des composants purs (i/m2) (calculées)
ssi=0.031;
ssj=1.12;
ssk=0.840;
% dimensions du grain Rgb et du joint de grain Tgb
Rgb= 50 *1e-6;
Tgb = 1*1e-9;
% fraction des joints de garins dans le volume
% ff = 3*Tgb/(2*Rgb);
% f= ff/(1+ff) % NOTRE
%f=ff; % ISHIDA
%les fractjons atomiques
f = 3*Tgb/(2*Rgb);
xia0=1e-6;
% les concentrations avec prise en compte des jg
xia = xs(1)*xia0 /((1+f)*xs(1)-f*xia0);
xja= 0.1-(xia/2);
xka= 0.9-(xia/2);
R = 8.314;
% Température en °K :
                                % T = 975;

load Tamp
%xs(1)=0.9169*1e-3;
%xs(2)= 5e-3;
% T = T+273;
ali=64*0.000001;
alj=11.8*0.000001;
alk=13.4*0.000001;
vj=V0js*(1+3*alj*(T-298));
vi=V0is*(1+3*ali*(T-298));
vk=V0ks*(1+3*alj*(T-298));
wj=(1/0.918)*((6.023*1e23)^(1/3))*(vj^(2/3));
wi=(1/0.918)*((6.023*1e23)^(1/3))*(vi^(2/3));
wk=(1/0.918)*((6.023*1e23)^(1/3))*(vk^(2/3));
% calcul des rapports des volumes molajres et ajres molajres
gaij= wi/wj;
gaik= wi/wk;
gajk= wj/wk;
%gaji= wj/wi;
%gajk= wj/wk;
% les coeffjcents d'actjvjtés
fja =exp( ((1-xja)*((xia*omji+omjk*xka)))-xia*xka*omki)/(R*T) );
fia =exp( ((1-xia)*((xja*omji+omki*xka)))-xja*xka*omjk)/(R*T) );
fka =exp( ((1-xka)*((xja*omjk+omki*xia)))-xja*xia*omji)/(R*T) );
% les actjvjtés
aja = xja*fja;
aia = xia*fia;
aka = xka*fka;
```



Suite

```
% Energie de déformation selon FRIDEL
% m= matrice : Gm=XNi*GNI+XW*GW (loi de Vegart)
Gm=84.5*1e-9 ;
Ksoufre= 7.7 * 1e9;
Vm = 6.56*1e-6;
Vsoufre = V0is;
Ed= (2/3) *Gm*Ksoufre*((Vm-Vsoufre)^2)/((3*Ksoufre+4*Gm)*Vm);
% constante K AVEC DEFORMATION
kij= exp((((ssj-ssi)*wi)+Ed)/(R*T));
kjk= exp((((ssk-ssj)*wj)+Ed)/(R*T));
kik= exp((((ssk-ssi)*wi)+Ed)/(R*T));
% constante K SANS DEFORMATION
% kij= exp(((ssj-ssi)*wi)/(R*T));
% kjk= exp(((ssk-ssj)*wj)/(R*T));
% kik= exp(((ssk-ssi)*wi)/(R*T));
Dij=aia/((aja)^gaij);
Dik =aia/(aka^gaik);
Djk=aja/((aka)^gajk);
xks=1-(xs(1)+xs(2));
% les coeffcjents d'actjvjtés dans le iojnt
fjs =exp(((1-xs(2))*((xs(1)*omjis+omjks*xks))-
xs(1)*xks*omkis)/(R*T));
fis =exp(((1-xs(1))*((xs(2)*omjis+omkis*xks))-
xs(2)*xks*omjks)/(R*T)) ;
fks =exp(((1-xks)*((xs(2)*omjks+omkis*xs(1)))-
xs(2)*xs(1)*omjis)/(R*T));
% les actjvjtés
ajs = xs(2)*fjs;
ais = xs(1)*fis;
aks = xks*fks;
Dijs=ais/(ajs^gaij);
Diks=ais/(aks^gaik);
Djks=ajs/(aks^gajk);
Hij = (Dijs - kij * Dij)^2;
Hik = (Diks - kik * Dik)^2;
Hjk = (Djks - kjk * Djk)^2;
%Hji = (((aia)^gaji)*ajs-kji*aja*((ais)^gaji))^2;
%Hjk = (((aka)^gajk)*ajs-kjk*aja*((aks)^gajk))^2;
% F = Hij + Hik + Hjk;
F = Hij + Hjk ;
```

Annexe (2)

Ni-W

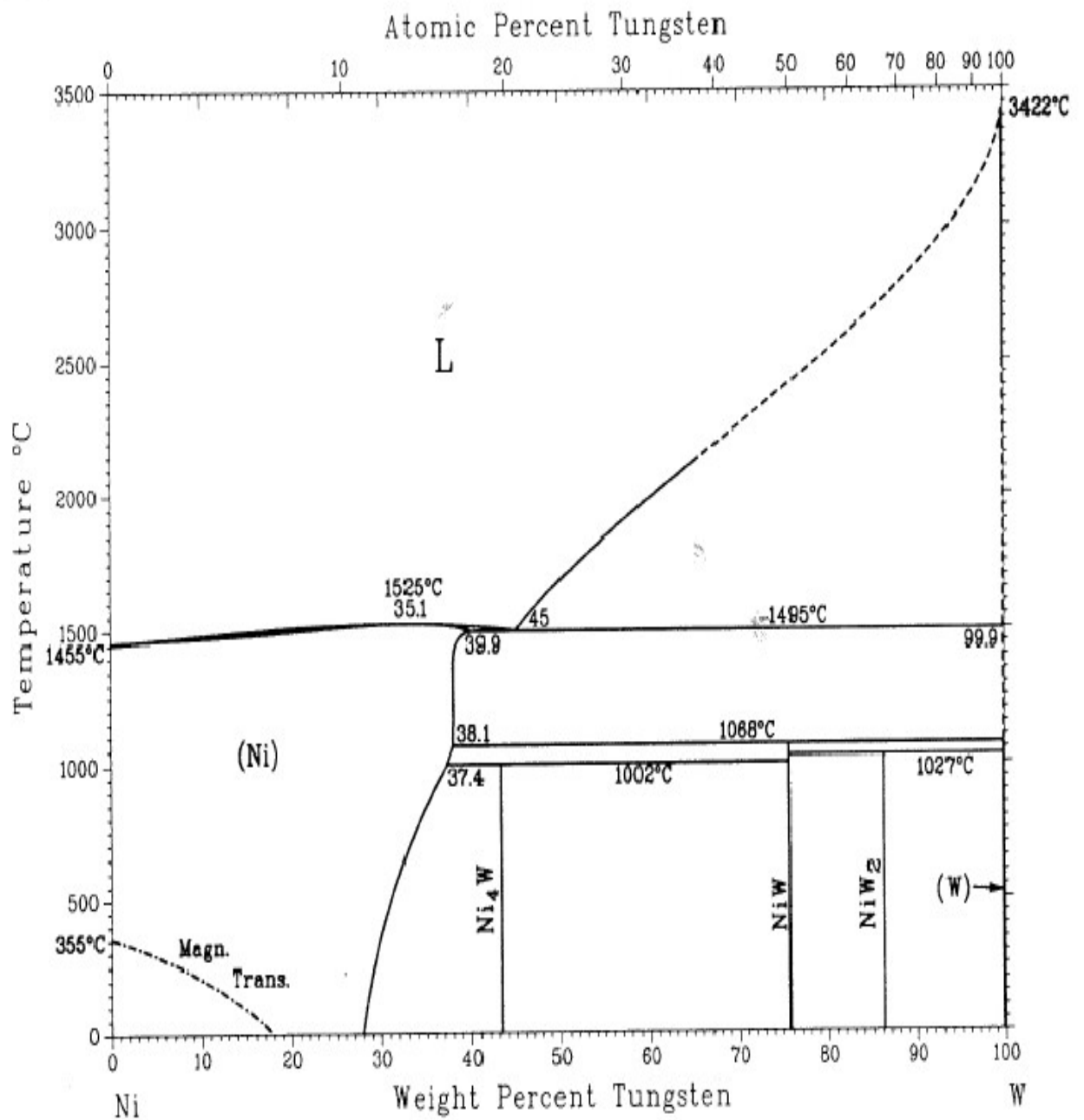


Diagramme de phase du système nickel-tungstène [OKM 91]

Ni-S

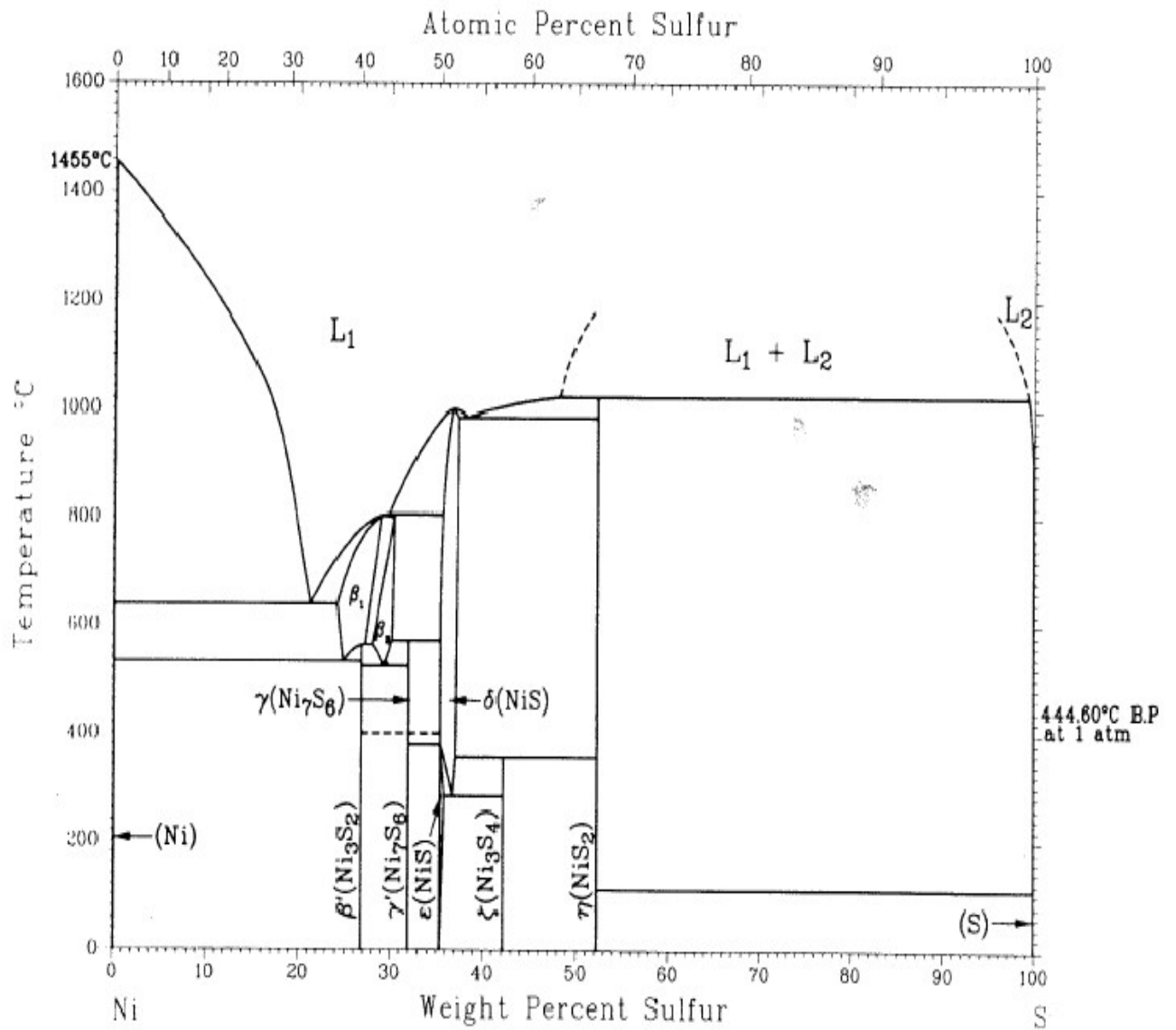


Diagramme de phase du système nickel-soufre [SIN 91]

المخلص

إن الهدف من عملنا هو إثبات بطرق ترموديناميكية أن التنغستن الموجود في محلول صلب الثلاثي (Ni(1ppmS, 10% W) ينقص من هشاشة النيكل، ولقد أخذنا في دراستنا بعين الإعتبار تأثير حجم الحبوب. أعتبر التنغستن كمشارك مع الكبريت في الإنعزال للحدود الحبيبية. بدأنا بدراسة الانعزال في محلول صلب ثنائي Ni(S) و Ni(W) لمعرفة سلوك الانعزال للحدود الحبيبية للكبريت والتنغستن كل على حدى، ثم تطرقنا لدراسة النظام الثلاثي Ni-1ppmS و 10%W. أثبتت حساباتنا أن حدود الحبوب للنيكل تكون مشبعة تماما من التنغستن. وبالتالي يؤدي ذلك إلى إضعاف الإنعزال القوي للكبريت ومنه إنقاص في الهشاشة للحدود الحبيبية للنيكل. توافقت حساباتنا النظرية مع النتائج التجريبية والنظرية الأخرى. أنجزت الحسابات بالبرمجة بلغة الماتلاب.

الكلمات المفتاحية: الحدود الحبوب، ماتلاب، الانعزال، النيكل، التنغستن، الهشاشة، مشارك الانعزال .

Abstract

The objective of our work is to demonstrate by the application of thermodynamic approaches that tungsten in the ternary solid solution Ni (1ppmS -10% W) defragilises the nickel grain boundary. The effect of grain size and taken into account. Tungsten is studied as a co-segregant with sulfur. The study focuses on segregation at the grain boundaries of binary Ni (S) and Ni (W) solid solutions to see the behavior of the intergranular segregation of S and W separately. Our study was then carried out on the Ni-2ppmS system and 10% W. Our calculations show that the Ni grain seals are completely saturated by tungsten, thus preventing strong segregation of S and therefore embrittlement of the Ni grain seals. The calculations carried out corroborate the experimental and theoretical results of the literature bone calculations were done under Matlab environment.

Key words: grain boundaries, Matlab, segregation, Nickel, tungsten, embrittlement, co-segregation.

Résumé

L'objectif de notre travail est de démontrer par l'application d'approches thermodynamiques que le tungstène dans la solution solide ternaire Ni (1ppmS -10%W) défragilise les joints de grain du nickel. L'effet de la taille des grains et pris en compte. Le tungstène est étudié en tant que co-ségrégant avec le soufre. L'étude porte d'abord sur la ségrégation aux joints de grain des solutions solides binaires Ni(S) et Ni(W) pour voir le comportement de la ségrégation intergranulaire de S et W séparément. Notre étude s'est ensuite portée sur le système Ni-1ppm S et 10%W. Nos calculs montrent que le joints de grains de Ni sont complètement saturés par le tungstène, empêchant ainsi la ségrégation forte de S et donc la fragilisation des joints de grains de Ni. Les calculs effectués corroborent les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Nos calculs ont été fait sous environnement Matlab.

Mots clés : joint de grain, Matlab, ségrégation, Nickel, tungstène, fragilisation, co- ségrégation.