

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présenté par :
Djamal Boutassouna

Thème :

**Etude des propriétés physico-chimiques des interfaces
dans les systèmes multicomposants**

Spécialité : Chimie des matériaux

Soutenue le 03 /07 / 2017

Devant le jury :

Président :	Benfarhi Said	Professeur	Batna1
Rapporteur :	Lefkaier Ibn Khaldoun	Professeur	UAT Laghouat
Examineurs :	Belgacem Bouzida Aissa	Professeur	Batna1
	Guibadj Abdenacer	Professeur	UAT Laghouat
	Taouti Mohamed Benabdallah	MCA	UAT Laghouat

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ♥ *À la mémoire de mes très chers défunts parents que je ne saurai jamais remercier de leur longue patience, de leur compréhension de leur soutien et de leur amour inégal.*
- ♥ *À tous les membres de ma famille.*
- ♥ *À tous ceux qui ont contribué à ma formation.*
- ♥ *À mes enseignants et collègues de l'université de Laghouat.*
- ♥ *À mes amis.*
- ♥ *À toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.*
- ♥ *Enfin à tout être cher dans ce monde.*

D. Boutassouna

Remerciements

En achevant ce travail de thèse, je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **Ibn Khaldoun LEFKAIER**, professeur à l'université de Laghouat, pour la grande persévérance avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement. Je le remercie encore pour me faire part de son expérience, de son soutien tout au long de mon travail.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur **S. BENFARHI**, professeur à l'université de Batna1 pour avoir voulu présider le jury de soutenance de cette thèse et aussi pour son implication considérable.

Je remercie particulièrement et infiniment Monsieur **A. BELGACEM BOUZIDA**, professeur à l'université de Batna1 d'avoir eu l'amabilité d'accepter d'examiner ce travail de thèse et pour son soutien inappréciable.

Je remercie considérablement Monsieur **A. GUIBADJ**, professeur à l'université de Laghouat et Monsieur **M. B. TAOUTI**, Maître de conférences A à l'université de Laghouat pour avoir accepté de participer dans ce jury et aussi pour leur aide inestimable durant mes années de travail.

Mes remerciements illimités s'adressent à Monsieur **D. Benbertal**, professeur et recteur de l'université de Laghouat pour la grande obstination avec laquelle il m'a assisté et soutenu tout au long de mon travail.

Je remercie spécialement Monsieur **R. Le GALL**, Chef du département des sciences des matériaux à l'école polytechnique de Nantes pour avoir collaboré à assurer les meilleures conditions pour le bon déroulement de mon travail et pour avoir suivi toutes les démarches durant mes séjours au laboratoire LGMPA.

Je remercie aussi tous les collègues qui ont contribué à ma réalisation de ce travail : **M. Charef, B. Taouti, B. Helifa, D. Gueribiz, O. Allaoui, M. Naidjat, T. Bentria**.

J'exprime aussi mes vifs remerciements à mes très chers amis : **A. Ghezal, M.S. Boualita, B. Bengououni, A. Belboul, A. Makhloufi, S. Boutemine, M. Grinat, M. Benhorma, K. Behiz, I. Merzougui** et **R. Merzougui, D. Djeddaoui** pour leur grand soutien moral et physique.

Je remercie interminablement **G. Saindrenan, M. Mahé, D. Lafont, Y. Borjon-Piron** et tous les membres du LGMPA pour l'esprit de collaboration et pour leur gentille assistance.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce travail, et ceux que j'ai oublié, pardon..

Liste des notations	1
Liste des tableaux	3
Liste des figures	4
Introduction générale	7

Chapitre I : Physico-chimie des interfaces

I.1 Introduction.....	11
I.2 Conséquences pratiques des phénomènes d'interface.....	11
I.3 Les interfaces	12
a- Surfaces libres	13
b- Surfaces internes	13
I.4 Interfaces solide-solide	13
I.5 Enrichissement chimique des Interfaces	14
I.6 Aspect Cinétique	15
I.7 Aspect thermodynamique	15
1.7.1. Modèle de la solution idéale.....	16
1.7.2. Approximation de la solution réelle	16
1.7.3. Approximation de la solution sub-régulière	16
1.7.4. Grandeurs de l'adsorption	17
I.8 Cas des solides: Phénomène de ségrégation	18
I.9 Forces motrices pour la ségrégation	21
I.9.1. Effet dû à l'énergie de surface	22
I.9.2. Effet de la déformation du réseau	22
I.9.3. Energie de mélange	22
I.9.4. Effets électroniques.....	23
I.10 La tension de surface	23
I.10.1 Rôle des composants de volume sur la surface	24
I.10.2. Angle de contact	26
I.10.3. Détermination de la tension superficielle	27
a- Cas d'un liquide	27
b- Cas d'un solide	27

Chapitre II : Approches pour la prédiction de la composition chimiques des Surfaces et des Interfaces

II.1 Introduction	29
II.2 Approche de Gibbs pour l'adsorption	30
II.3 Les isothermes du type Langmuir-McLean	31
II.3.1 Généralités	31
II.3.2 Équation de Langmuir-McLean	32
II.3.3 Modèle de Seah et Hondros (isotherme BET).....	32
II.3.4 Isotherme de Fowler et Guggenheim	34
II.3.5 Modèles de Guttman pour les systèmes Multicomposant	35

II.3.5.1	Modèle 1	35
II.3.5.2	Modèle 2	36
II.3.5.3	Modèle 3	36
II.3.5.4	Modèle 4	36
II.3.5.5	Modèle 5	36
II.4	Modèles à potentiel chimique	37
II.4.1	Modèle de Mezey et Giber	37
II.4.2	Modèle de Luthra et Briant	38
II.5	Modèles pour la ségrégation à des sites différents	38
II.5.1	Modèle BET	39
II.5.2	Modèles pour sites Individuels	40
II.6	Modèles à fonctions thermodynamiques.....	41
II.6.1	Modèles de Wynblatt et Ku	41
II.6.2	Modèle de Miedema	41
II.6.3	Modèle de Kumar	43
II.6.4	Modèle de Mukherjee et Moran Lopez	44
II.6.5	Modèle BFS	45
II.6.6	Approche SMA-TBIM	45
II.7	Représentations graphiques.....	46
II.7.1	La représentation graphique de Hamilton	46
II.7.2	La représentation « $\varepsilon^* - \sigma^*$ »	47
II.7.3	La représentation « $\gamma^* - \sigma^*$ »	48
II.7.4	Les représentations « $K - \gamma$ » et « $K^* - \gamma^*$ »	49
II.8	Modèles fondés sur la mécanique quantique et la mécanique moléculaire	52
II.8.1	Modèles fondés sur la mécanique quantique	53
II.8.2	Méthodes utilisant la mécanique statistique	53
II.8.2.1	Les potentiels Interatomiques	53
II.8.2.2	Méthode de l'atome entouré	54
II.8.2.3	Méthodes de simulation	54
II.8.2.3.1	Statique moléculaire	55
II.8.2.3.2	Dynamique moléculaire	55
II.8.2.3.3	Simulation de Monte Carlo	56
II.9	Effet du magnétisme	58
Conclusion	59
Chapitre III : Approche thermodynamique généralisée pour les interfaces dans les systèmes multicoposants		
III .1	Introduction.....	60
III .2	Introduction du modèle théorique	60
III .3	Etude des interfaces dans les solutions binaires	62
III.3.1	Expression de l'activité	62
III.3.2	La composition chimique de l'interface	66
III.3.3	L'enthalpie libre de ségrégation	67
III.3.4	Energie de mélange pour l'interface	68
III.3.5	Calcul des tensions interfaciales pour les phases monocomposantes hypothétiques	70
III.3.6	Cas de surfaces libres	72
III.3.7	Cas idéal	73
III.3.8	Travail d'adhésion.....	74

III.3.9	Effet des impuretés sur les caractéristiques physico-chimiques de l'interface.....	74
III.3.10	Contribution de la déformation du réseau	77
	Remarque importante	78
III .4	Etude des interfaces dans les solutions multicomposantes	79
III.4.1.	Activités	79
III.4.2	Influence de la dimension des grains sur les grandeurs d'interface ...	83
III.4.3	Effet de relaxation	86
	Conclusion chapitre III	87
Chapitre IV : Etude théorique et thermochimique expérimentale des systèmes binaires et ternaires		
IV.1	Introduction.....	89
IV.2	Etude du système binaire Ni-S	89
IV.2.1	Le binaire Nickel-Soufre	90
IV.2.2	Préparation des échantillons	91
IV.2.3	Méthodes d'analyse	95
IV.2.3.1	Spectroscopie des électrons Auger	95
IV.2.3.1.1	Principe	95
IV.2.3.1.2	Le spectromètre	96
IV.2.3.2	Microscopie électronique à balayage	98
IV.2.3.2.1	Principe	98
IV.2.3.2.2	Microscope électronique à balayage utilisé	98
IV.2.4	Le système binaire NiS (SV221).....	98
IV.2.4.1	Analyse par AES et MEB du SV221	98
IV.2.4.2	Discussion des résultats du SV221	103
IV.2.4.3	Etude théorique du système SV221.....	107
IV.2.4.3.1	Calcul des énergies de miscibilité pour SV221.....	108
IV.2.4.3.2	Calcul de la composition chimique d'interface pour SV221.....	109
IV.2.5	Le système binaire NiS (SV220).....	113
IV.2.5.1	Analyse par AES et MEB du SV220	113
IV.2.5.2	Enthalpie libre de ségrégation pour le SV220.....	117
IV.3	Etude des systèmes ternaires FeNi(S).....	117
IV.3.1	Préparation des échantillons FeNi(S).....	119
IV.3.2	Le système ternaire FeNi(S) TD206.....	120
IV.3.3	Le système ternaire FeNi(S) TD065.....	121
IV.3.4	Discussion des résultats des ternaires FeNi(S) TD065 et TD206.....	122
IV.3.5	Etude théorique du système ternaire Fe-Ni(S).....	125
IV.3.5.1	Effets de la tension d'interface et de l'énergie de mélange	125
IV.3.5.2	Effet de la relaxation	126
IV.3.5.3	Effet des tailles du grain et du joint de grain	126
	Conclusion pour le chapitre IV	130
	Conclusion générale et perspectives	132
	Références bibliographiques.....	136
	Annexe.....	142

Notation	Désignation
ΔY	Variation d'une grandeur thermodynamique
dY	Différentielle exacte d'une grandeur Y
Y_m	Grandeur thermodynamique molaire
Y^M	Grandeur de mélange
Y^E	Grandeur d'excès
\bar{Y}	Grandeur partielle
Ω	Energie de miscibilité
T	Température
P	Pression
C	Concentration, Constante
X	Fraction molaire
E	Énergie; Module de Young
H	Enthalpie
S	Entropie
G	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs, Module du cisaillement
F	Energie libre ou énergie de Helmutz
W	Travail
a	Activité
f	Coefficient d'activité, Facteur de compacité
Σ	Surface de séparation, Désorientation de joint de grain
σ	Tension de surface; Phase de surface ou interface
γ	Tension de surface (superficielle)
δ	Interface
θ	Angle de contact, Constituant, Taux de recouvrement
$\bar{\sigma}_{\alpha\beta}$	Tension d'interface
Q	Quantité de chaleur (chaleur)
U	Energie interne
Z	Nombre de coordination
$Z_{//}$	Nombre de coordination dans un même plan
Z_{\perp}	Nombre de coordination dans un le plan parallèle adjacent
N_A	Nombre d'Avogadro
Γ	Excès à la surface

μ	Potentiel chimique
V	Volume
ω	Aire molaire
ΔG_s	Enthalpie libre de ségrégation (variation)
K	Constante pré-exponentielle, Module de compressibilité du volume
r	Rayon atomique
λ	Rapport des aires molaires
ρ	Rapport des différences des volumes de phases
η	Rapport des différences des volumes de phases
τ_{0i}	Epaisseur de l'interface
ΔQ_a	Chaleur de ségrégation
ϵ	Force ou énergie de liaison
ε	Rapport des énergies de liaison
α	Phase (solution), Energie de mélange
ϕ, φ	Phase (solution)
β	Facteur d'enrichissement, Phase métallique
L	Chaleur latente
\bar{m}	Paramètre moyen de coordination vertical
\bar{l}	Paramètre moyen de coordination horizontal
p	Probabilité statistique
MEB	Microscope électronique à balayage
AES	Specroscopie électronique Auger
MO	Microscope optique
SV221	Matériau polycristallin à base de nickel contenant 3,6 ppm massique de soufre
SV220	Matériau polycristallin à base de nickel contenant 0,6 ppm massique de soufre
TD065	Matériau polycristallin ternaire fer-nickel-soufre contenant 73 ppm massique de S
TD206	Matériau polycristallin ternaire fer-nickel-soufre contenant 3 ppm massique de S

N°	Chapitre	Titre	Page
Tableau I.1	I	Quelques exemples de valeurs des énergies de surface en m.J/m^2 obtenues par la méthode de clivage	
Tableau II.1	II	Comparaison et relations entre les approches thermodynamiques fondamentales de la ségrégation aux interfaces, basées sur les paramètres X_M^δ et X_M dans l'équation (II.27) et sur la modification de ΔG_a de l'équation (II.28) par les termes d'interaction α_{aM}^δ et α'_{ab}^δ	
Tableau II.2	II	Différents effets pour la ségrégation de surface comparés selon [118]	
Tableau III.1	III	Expressions de l'activité a	
Tableau IV.1	IV	Paramètres physico-chimiques propres au système nickel – soufre	
Tableau IV.2	IV	Valeurs du temps de recuit pour les différentes températures	
Tableau IV.3	IV	Composition chimique du système Ni(S) étudié SV221	
Tableau IV.4	IV	Echantillons SV221 et leurs températures de recuit	
Tableau IV.5	IV	Résultats de l'analyse AES des joints de grains du système SV221	
Tableau IV.6	IV	Résultats de l'analyse AES pour le système SV221 avec les calculs correspondants	
Tableau IV.7	IV	Composition chimique du système Ni(S) étudié SV220	
Tableau VI.8	IV	Résultats de l'analyse AES des joints de grains du système SV220	
Tableau VI.9	IV	Compositions chimiques principales des systèmes ternaires Fe-Ni-S	
Tableau VI.10	IV	Températures et temps de recuit pour les échantillons à analyser du système TD 206	
Tableau VI.11	IV	Températures et temps de recuit pour les échantillons à analyser du système TD065	

N°	Chapitre	Titre	Page
Fig.I.1	I	Illustration schématique d'un précipité, (a) quasi-cohérent ; (b) semi-cohérent (c) non-cohérent	
Fig.I.2	I	Principaux phénomènes de surface et d'interfaces dans les matériaux	
Fig.I.3	I	Description illustrative du contact α - β	
Fig.I.4	I	Schéma des enthalpies libres pour la ségrégation de solutés	
Fig.I.5	I	Isothermes des énergies libres d'interface (joint de grains, surface solide et surface liquide) pour le système dilué Fe-Sn	
Fig.I.6	I	Isothermes d'adsorption de Sn à l'interface de Fe : Les isothermes en discontinu (basses températures) sont mesurés directement par l'AES ; les autres isothermes sont dérivés à partir de données de l'enthalpie d'interface présentées à la figure (I.5)	
Fig.I.7	I	Représentation schématique de l'angle de contact pour un contact solide-liquide	
Fig.II. 1	II	Corrélation entre les valeurs du facteur d'enrichissement de surface β_s mesuré et les valeurs calculées à partir de l'expression (II.20)	
Fig.II.2	II	Illustration de la formation d'une multicouche selon le modèle BET	
Fig.II.3	II	Courbe de Langmuir-McLean pour la ségrégation de l'oxygène aux joints de grains du molybdène, mesurée par AES. Connaissant les valeurs de X_b et X_c on peut déterminer ΔG .	
Fig.II.4	II	Représentation graphique de Hamilton	
Fig.II.5	II	Représentation $\varepsilon^*-\sigma^*$ pour les prédictions de la ségrégation dans les alliages dilués; les zones en gris représentent les régions de la ségrégation	
Fig.II.6	II	Représentation schématique pour les prédictions de la ségrégation de surface pour les différents modèles théoriques; les zones en gris représentent les régions de la ségrégation	
Fig.II.7	II	Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur la tension de surface σ et sa répartition dans le volume et à la surface de la solution	
Fig.II.8	II	Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur l'énergie libre molaire $f^{(1)}$ et l'adsorption $I^{(1)}$ relatives d'excès	
Fig.II.9	II	Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur la l'enthalpie libre molaire relative d'excès $g^{(1)}$	
Fig.II.10	II	Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur la l'enthalpie molaire relative d'excès $h^{(1)}$	
Fig III.1	III	Reproduction illustrant l'interface dans : (a) modèle de multicouches ; (b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire; d est l'épaisseur	
Fig III.2	III	Reproduction illustrative du contact α - β	
Fig III.3	III	Types de contributions dans l'énergie de ségrégation	
Fig III.4	III	Représentation des plans du contact α - β	

Fig III.5	III	Le phénomène de mouillage dans le cas des joints de grains : (a) mouillage, (b) gravage	
Fig III.6	III	Contact α - β (systèmes multicomposants)	
Fig III.7	III	Contact courbé de deux phases α - β	
Fig III.8	III	Surface de tension d'une interface courbé	
Fig III.9	III	Présentation schématique des dimensions d'un grain	
Fig. IV.1	IV	Diagramme d'équilibre du système nickel-soufre	
Fig. IV. 2	IV	Echantillons scellés sous vide dans une ampoule de quartz	
Fig. IV.3	IV	Méthode des différences finies pour la résolution des équations issues du modèle Darken-Du Plessis	
Fig. IV.4	IV	Micrographie du NiS montrant la répartition des tailles des grains	
Fig. IV.5	IV	Histogramme représentant la distribution des tailles des grains	
Fig. IV. 6	IV	Schéma montrant le principe d'émission des e^- Auger	
Fig. IV.7	IV	Principaux phénomènes résultant de l'interface entre un faisceau d'électrons primaires et la surface d'un matériau	
Fig.VI.8	IV	Schéma de l'éprouvette préparée pour l'analyse Auger <i>in-situ</i>	
Fig.VI.9	IV	Prototype de spectromètre Auger	
Fig.VI.10	IV	Images obtenues par MEB des joints de grains après fracture du système Ni-(3,6 ppm mass. S), pour certaines températures d'étude	
Fig.VI.11	IV	Imagerie AES des joints de grains après fracture du système Ni-(3,6 ppm mass.S), pour la température 700°C	
Fig.VI.12	IV	Spectre direct Auger pour l'échantillon SV221T700	
Fig.VI.13	IV	Spectres Auger dérivés du NiS SV221 pour les échantillons recuits à 800, 775, 750, 725 et 700 °C	
Fig.VI.14	IV	Tracé de la concentration atomique intergranulaire mesurée par AES pour le SV221 en fonction de 1/T représenté selon le modèle de McLean	
Fig.VI.15	IV	Image Auger de l'échantillon (Ni-3,6 ppm of S recuit à 700°C) fracturé	
Fig.VI.16	IV	Image Auger de l'échantillon recuit à 700°C montrant les points d'analyse	
Fig.VI.17	IV	Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température pour SV221 (notre approche avec $\alpha=-11$ et -27 kJ/mol et ceux de la référence [209])	
Fig.VI.18	IV	Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température pour SV221 (notre approche avec $\alpha=-9$ kJ/mol et ceux de la référence [209])	
Fig.VI.19	IV	Évolution de la ségrégation du soufre dans les joints de grains de NiS avec la concentration de volume à température constante (650 °C)	
Fig.VI.20	IV	Image Auger de l'échantillon SV220T700	
Fig.VI.21	IV	Images obtenues par MEB après fracture d'échantillons NiS SV220 recuits à différentes températures	
Fig.VI.22	IV	Image Auger après fracture du NiS (0.8 atom ppm) recuit à 650 °C	
Fig.VI.23	IV	Image Auger de faciès du NiS (0.8 atom ppm, recuit à 650 °C), "p" réfère à "point" et indique la position de l'analyse	

Fig.VI.24	IV	Spectre Auger dérivé de l'échantillon NiS (0.8 ppm) recuit à 650 °C	
Fig.VI.25	IV	Courbe de calcul thermodynamique de la ségrégation du soufre pour le système TD206	
Fig.VI.26	IV	Courbe de calcul thermodynamique de la ségrégation du soufre pour le système TD065	
Fig.VI.27	IV	Image de micrographie de TD065 obtenue par MO	
Fig.VI.28	IV	Image de micrographie de TD206 obtenue par MO	
Fig.VI.29	IV	Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 750 °C	
Fig.VI.30	IV	Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 1000 °C	
Fig.VI.31	IV	Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 1100 °C	
Fig.VI.32	IV	Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 1300 °C	
Fig.VI.33	IV	Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 600 °C	
Fig.VI.34	IV	Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 650 °C	
Fig.VI.35	IV	Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 750 °C	
Fig.VI.36	IV	Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 900 °C	
Fig.VI.37	IV	Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 1100 °C	
Fig.VI.38	IV	Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effets de tension d'interface et d'énergie de miscibilité), joints de grains de l'Invar	
Fig.VI.39	IV	Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effet de relaxation supplémentaire), joints de grains de l'Invar.	
Fig.VI.40	IV	Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effet de la taille des grains et des joints de grains), pour l'Invar.	
Fig.VI.41	IV	Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effet de la taille des grains et des joints de grains avec effet de la relaxation), pour l'Invar.	
Fig.VI.42	IV	Isotherme de ségrégation du soufre dans les joints de grains de l'Invar à T= 600 °C.	
Fig.VI.43	IV	Effet de l'augmentation de la concentration du soufre en volume sur la température de transition de ségrégation pour l'Invar	

Introduction générale

Introduction générale

Les modifications locales de concentration causées par les phénomènes d'adsorption et de ségrégation dans les matériaux sont à l'origine de beaucoup de problèmes relatifs aux comportements des matériaux. En effet, ces changements affectent considérablement les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux. Pour ces raisons, et depuis des décennies, ces phénomènes ont fait l'objet de beaucoup d'études théoriques et expérimentales. L'intérêt porté à ces phénomènes est lié particulièrement au progrès rapide de la science des matériaux, et la recherche de nouveaux matériaux répondant aux exigences de la technologie. La catalyse, la métallurgie, le génie des matériaux et la technologie des semi-conducteurs, sont les principaux domaines d'applications de ces phénomènes. De nos jours, les scientifiques cherchent à concevoir de nouveaux matériaux hautement performants où les phénomènes d'interface jouent un rôle capital, et pour cette fin, non seulement un savoir-faire élevé est exigé mais aussi une compréhension fondamentale des phénomènes de surface et d'interface.

Pour comprendre et traiter ces phénomènes, plusieurs études ont été faites et un nombre considérable de modèles et approches a vu le jour durant les dernières décennies. En particulier, les lois et les notions de la chimie des surfaces sont utilisées pour traiter la ségrégation. Les approches et les modèles établis se basent surtout soit sur la physico-chimie et la thermodynamique, soit sur la mécanique statistique et sur la mécanique quantique qui diffèrent particulièrement par leurs fondements et par leurs degrés de complexité.

Le traitement par la physico-chimie et la thermodynamique des phénomènes d'interfaces a fait preuve d'une réussite acceptable [1-16]. Néanmoins, un tel traitement appliqué aux interfaces entre des corps condensés (surtout solides) n'a pas fait énormément l'objet de travaux théoriques assez approfondis, et souvent, ces travaux ont été de tendance semi-empirique ou empirique.

D'un autre côté, des approches pour décrire les phénomènes d'interfaces et qui se basent essentiellement sur la mécanique quantique et sur la physique statistique ont été élaborés [17-31]. Les résultats obtenus avec ces méthodes concordent mieux avec les mesures expérimentales que ceux des méthodes thermodynamiques. Cependant, le traitement par la physico-chimie et la thermodynamique classique a l'avantage d'être simple à manipuler et donne souvent des résultats satisfaisants. En plus, malgré les obstacles rencontrés dans ce chemin, l'approche thermodynamique représente toujours une méthode admirable grâce à sa particularité à décrire les phénomènes d'origine microscopique par des grandeurs macroscopiques. L'étude des surfaces et des interfaces par la thermodynamique et la physico-chimie constitue toujours un sujet de recherche fructueux et très important.

En dépit de l'abondance des modèles thermodynamiques des surfaces établies à ce jour, il n'existe pas un modèle théorique unifiant en une seule loi thermodynamique la ségrégation de surface, d'interface et de joints de grains. Dans ce contexte, le présent travail traite la ségrégation d'équilibre aux surfaces et interfaces dans les systèmes condensés binaires et ternaires, et nous y présentons un modèle théorique unifiant basé sur des concepts thermodynamiques et qui permet de calculer certaines propriétés physico-chimiques de surface et d'interface. L'approche généralisée présentée pourra être appliquée à tout type de surface de contact et tout type de solution, et les relations analytiques établies peuvent déterminer certaines propriétés physico-chimiques de surface et d'interface, en l'occurrence les compositions chimiques, les tensions de surface et d'interface, le travail d'adhésion, l'angle de mouillage et le coefficient d'étalement.

Dans l'aspect expérimental, nous traitons la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du nickel (solution binaire), et la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du système fer-nickel (solution ternaire). Dans cette optique, Nous examinons l'influence de la température sur la ségrégation du soufre et la susceptibilité à la fracturation intergranulaire résultante. La spectroscopie électronique Auger et la microscopie électronique à balayage ont été les principales méthodes d'analyse utilisées dans cette étude.

Dans notre étude, cinq principaux objectifs ont été fixés et qui sont les suivants :

1. La proposition d'une nouvelle approche thermodynamique généralisée traitant de la ségrégation d'équilibre d'interface dans les systèmes multicomposants (surfaces libres, joints de grains, interfaces planes).
2. L'application d'approximations dans l'approche proposée pour décrire les surfaces libres.
3. L'étude expérimentale de la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du nickel, et la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du système fer-nickel.
4. L'application du modèle proposé pour le l'étude théorique de la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du nickel (solution binaire), et la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du système fer-nickel (solution ternaire).
5. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

Publications et communications

Le présent travail de thèse a fait l'objet de quelques publications et communications nationales internationales:

Publications :

- Djamel BOUTASSOUNA, René LE GALL, Ibn Khaldoun LEFKAIER. "Effect of Small Bulk Sulfur Content and Annealing Temperature on the Intergranular Fracturing Susceptibility of Metallic Nickel», Surface Review and Letters, Vol. 23, (2016) 6.

- D. BOUTASSOUNA, R. Le Gall, I.K. LEFKAIER,. An Attempt for the Estimation of the Sulfur Segregation Energy for the Grain Boundary Segregation in Nickel, , 22nd International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, May 2013.
- D. BOUTASSOUNA, I.K. LEFKAIER, R. Le GALL, G. SAINDENAN. A "Thermodynamic Modelling for Interface Segregation in Binary Solid Solution". Algerian Journal of Advanced Materials, 3 (2006) 77.

Communications :

- D. BOUTASSOUNA, R. Le Gall, I.K. LEFKAIER,. AES analysis of Sulfur grain boundary equilibrium segregation in nickel with small bulk content in sulphur, 3rd International Conference on Recent Trends in Structural Materials, Czech Republic, Nov 2013.
- D. BOUTASSOUNA, I.K. LEFKAIER, R. Le GALL, G. SAINDENAN. A, " Ségrégation de surface du soufre dans le nickel : calcul par modèle thermodynamique généralisé". Beyrouth-Liban, Mai, 2006.
- D. BOUTASSOUNA, I.K. LEFKAIER, R. Le GALL, G. SAINDENAN. A "Ségrégation De Surface Dans Les Systèmes Métalliques à Diagramme De Phase Simple : Application à Cu-Ni" Meknes Maroc, Meknes 2006.

Volume et structure du travail :

Le présent mémoire est présenté dans un volume de 161 pages. Il contient 213 équations, 69 figures et 16 tableaux, et il est organisé en quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** entièrement constitué d'un aperçu général sur les phénomènes de ségrégation et d'adsorption dans les matériaux et les notions et termes fondamentaux dans ces phénomènes. Dans ce chapitre, nous montrons l'importance pratique des phénomènes de ségrégation de surface et d'interface. Nous donnons ensuite quelques définitions importantes qui concernent essentiellement les concepts de surfaces et interfaces, l'aspect de l'adsorption et de la ségrégation aux surfaces, aux interfaces, et les différents modèles de solutions thermodynamiques et les notions associées aux surfaces et interfaces en particulier.
- Dans **le second chapitre**, nous présentons un aperçu bibliographique général concernant l'adsorption et la ségrégation aux surfaces et aux interfaces dans les systèmes multicomposants. Les modèles et les approches que nous présentons retracent les grandes lignes de l'histoire du phénomène. Nous commençons par présenter tout d'abord les approches basées sur la thermodynamique classique. Nous abordons ensuite quelques approches basées sur des représentations graphiques et qui ont été proposées pour donner une image qualitative de la ségrégation de surface. A la fin, nous citons certains modèles basés sur la mécanique statistique en signalant que, moyennant certaines hypothèses, on retrouve les équations dérivées de la thermodynamique classique. Nous soulignons que, malgré la ressemblance impressionnante des lois

thermodynamiques établies de la ségrégation aux différents types de surfaces, on ne trouve quasiment pas de modèle unifié ou généralisé pouvant être appliqué à n'importe quel type de contact.

- Dans **le chapitre III**, nous développons des approches thermodynamiques généralisées réitérées traitant de la ségrégation pour n'importe quel type de contact et n'importe quel type de systèmes **multicomposants**. Nous commençons notre traitement thermodynamique des interfaces dans les systèmes multicomposants par spécifier les interactions entre une phase et une autre après contact et nous présentons des expressions théoriques généralisées qui permettent de déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques d'interface, telles que la concentration de surface et d'interface, la tension de surface et d'interface, le travail d'adhésion, le mouillage et l'étalement. Ces expressions sont surtout basées sur des concepts thermodynamiques simples. L'approche établie possède la faculté de permettre également le calcul de l'enthalpie libre de ségrégation et d'adsorption.
- Dans **le chapitre IV**, nous détaillons les techniques et les procédures expérimentales utilisées, et ensuite, pour chaque système (binaire ou ternaire), nous présentons les résultats obtenus par expérience et par calcul théorique. Des discussions et des comparaisons des résultats obtenus sont incluses dans ce chapitre.
- A la fin, les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'établir une conclusion générale et donner un aperçu des perspectives engendrées par nos travaux pour approfondir l'étude.

Chapitre I

Physico-chimie des interfaces.

I. 1. Introduction

La plupart des sciences qui font intervenir les interfaces dans les corps condensés liquides ou solides sont confrontées aux problèmes que peuvent provoquer les modifications de la composition chimique à ces interfaces. Néanmoins, ces changements de la structure chimique s'avèrent parfois bénéfiques comme dans le cas de la catalyse, la science des semi-conducteurs ou encore la pétrochimie.

Dans beaucoup de cas, ces changements ont été l'origine de beaucoup de complications relatives aux comportements chimiques ou physiques des corps condensés. La redistribution chimique des constituants à l'équilibre est l'aspect le plus commun de l'enrichissement des interfaces. La compréhension des forces qui sont à l'origine de cet enrichissement est d'une importance pratique majeure et cruciale, vu que ce phénomène intervient d'une façon remarquable dans la conduite des matériaux lors des sollicitations extérieures qu'elles soient chimiques, électriques ou mécaniques. De ce fait, il a été très important depuis toujours pour les scientifiques du domaine de mettre en jour l'importance de ce phénomène et d'essayer de le quantifier d'une manière ou une autre.

I. 2. Conséquences pratiques des phénomènes d'interface

Les interfaces sont réputées d'être le siège de beaucoup de phénomènes physico-chimiques qui les affectent considérablement. A titre d'exemple, la migration d'espèces chimiques vers les interfaces est étroitement liée aux dégâts causés par cette redistribution chimique des constituants. En effet, elle a été impliquée dans la rupture causée par effet de corrosion sous contrainte [32-37], dans l'attaque chimique intergranulaire [37,38] et dans les phénomènes de corrosion intergranulaire et de corrosion sous contrainte [39-42]. Les études expérimentales ultérieures portées sur les matériaux ont montré le rapport entre ce phénomène interfaciale et les défaillances chimiques mentionnées [43]. La redistribution des impuretés peut engendrer une rupture par contrainte, causée essentiellement par la corrosion intergranulaire sous contrainte à des potentiels anodiques. L'adsorption ou la ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains à des potentiels plus faibles contribue à la rupture des matériaux contenant particulièrement des impuretés susceptibles comme le soufre ou l'étain [44-61]. Dans les solutions solides du nickel et en présence d'électrolytes, le soufre ségrégué provoque une attaque chimique aux joints de grains [38]. Dans la pratique, l'oxydation des surfaces métalliques rend plus facile l'adsorption des molécules organiques, et par suite une fine pellicule de contamination sera toujours présente sur ces surfaces. D'autre part, les surfaces des polymères composés de molécules organiques réticulées entre elles exhibent une stabilité contre tout dépôt métallique qui nécessite des procédures de modification de ces surfaces pour achever un dépôt de ce genre (plasma flammage, décharge corona..).

La ségrégation et l'adsorption aux surfaces libres sont induites considérablement dans des problèmes liés à l'élaboration de nouveaux matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques et les polymères [43].

La cinétique du phénomène d'adsorption est contrôlée par la diffusion, qui conduit à un équilibre plus ou moins rapide (quelques secondes ou quelques minutes) et peut prendre sur un temps très prolongé pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz. L'adsorption sur un solide se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction faibles entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz, telles que les forces de van der Waals. Pour ce qui est de l'adsorption chimique, des liaisons fortes entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat se produisent. Ce modèle d'adsorption se produit lors des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons chimiques avec le gaz adsorbé. Les énergies de la chimisorption varient de 100 à 500 kJ/mole, alors que ces énergies pour la physisorption sont nettement inférieures et ne dépassent pas 50 kJ/mole.

L'adsorption et la ségrégation de surface sont deux événements d'aspects phénoménologiques semblables. Dans le cas de l'adsorption des entités chimiques sur des matériaux, il est habituel dans le domaine de la catalyse homogène ou hétérogène qu'une telle adsorption est très désirée. En effet, l'adsorption d'un gaz dans la catalyse peut inciter la ségrégation d'impuretés ou d'autres éléments présents dans la matrice [59]. Par exemple en présence du CO aux surfaces de Au-Pt ou Pt-Sn, une ségrégation de surface supplémentaire de Pt est notée. Le phénomène inverse peut aussi avoir lieu, comme c'est le cas de la ségrégation du Pb à la surface favorisant ainsi l'adsorption de CO. A cet effet, la ségrégation de surface joue un rôle remarquable dans les changements spontanés ou volontaires des propriétés catalytiques [59]. Par ailleurs, l'oxygène adsorbé sur la surface de l'aluminium le rend passif, de même que le soufre sur la surface du nickel [12]. Grâce à cette passivation, la surface oxydée de l'aluminium, est très utilisée dans la conservation des aliments.

I. 3. Les interfaces

La définition d'une interface matérielle peut différer d'une discipline à une autre. Dans le domaine de la physicochimie, les propriétés chimiques et physiques dans un système hétérogène subissent un changement remarquable si on passe d'une phase à une autre. La région qui est le siège de ce changement est appelée interface. Les atomes à proximité de l'interface sont dans un entourage dissemblable de celui du volume des deux phases et leurs concentrations et leurs énergies le sont aussi bien. L'interface est pratiquement formée de quelques distances atomiques de l'ordre de dizaines d'angströms [60]. Différents types de contact entre phases peuvent exister : les surfaces libres, les interfaces entre liquides ou solides, les défauts d'empilement, les interfaces précipité/matrice et évidemment les joints de grains. Ces dernières sont les principales interfaces qui intéressent le plus les chimistes et les métallurgistes.

Les interfaces entre phases sont classées en deux catégories principales [5]:

- a- Surfaces libres :** sont les interfaces entre une phase condensée (liquide ou solide) et une phase vapeur (ou vide).
- b- Surfaces internes :** On distingue en général deux types d'interface :
 - 1- Interface entre monocristaux de la même phase ou de phases différentes, appelée joints de cristaux ou joints de grains.
 - 2- Interface entre phases condensées de structures et compositions différentes.

1.4. Interfaces solide-solide

Les interfaces solide–solide se produisent entre les précipités solides qui peuvent se former dans la phase matrice. On peut aussi imaginer une croissance cristalline à partir de la phase vapeur en étalant des atomes (adsorbat) sur une surface solide (substrat). Ces interfaces peuvent être cohérentes, lorsqu'il y a une concordance adéquate dans les désorientations relatives des deux phases, dans les structures cristallines et dans les paramètres de maille. Pour décrire ce type d'interface, des approches macroscopiques fondées sur la thermodynamique et des théories microscopiques basées sur des calculs de structure électronique des solides ont été établies.

Trois modes de croissance qui sont liés plus ou moins au bon mouillage de l'adsorbat sur le substrat sont connus [61]:

- Le mode Frank-Van der Merwe qui est un mode de croissance couche par couche et qui correspond à un mouillage intégral
- le mode Stranski-Krastanov pour lequel une ou deux couches se déposent de manière homogène sur le substrat mais les couches subséquentes forment des îlots. Dans ce cas, le mouillage est moins satisfaisant.
- le mode Volmer-Weber : ici, la formation d'îlots débute avec le dépôt des premiers atomes. Ce mode se produit lorsque les tensions superficielles du substrat et de l'adsorbat sont très différentes comme dans les cas d'un métal est un polymère.

La figure I.1 (a) montre une interface cohérente entre la phase mère et un précipité, ou comme on voit une continuité des lignes et des plans d'atomes à travers l'interface. La figure I.1 (c) illustre une interface incohérente.

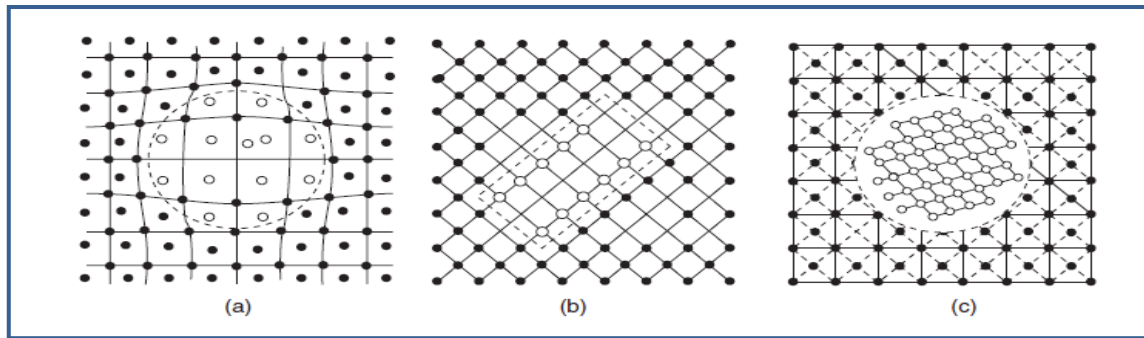


Fig. I.1- Illustration schématique d'un précipité, (a) quasi-cohérent ; (b) semi-cohérent (c) non-cohérent [62].

I. 5. Enrichissement chimique des Interfaces

Les surfaces libres, les interfaces et les joints de grains dans les matériaux subissent fréquemment des changements de leurs compositions chimiques. A une température donnée, le phénomène de diffusion dans le matériau approche l'équilibre et le potentiel chimique de chaque constituant est constant dans toute la matrice du matériau. Les atomes d'un soluté se répartissent dans la solution solide, dans la vapeur et dans les défauts cristallins. Cet enrichissement est défini seulement par les paramètres d'équilibre du système et non pas par l'histoire du matériau [63].

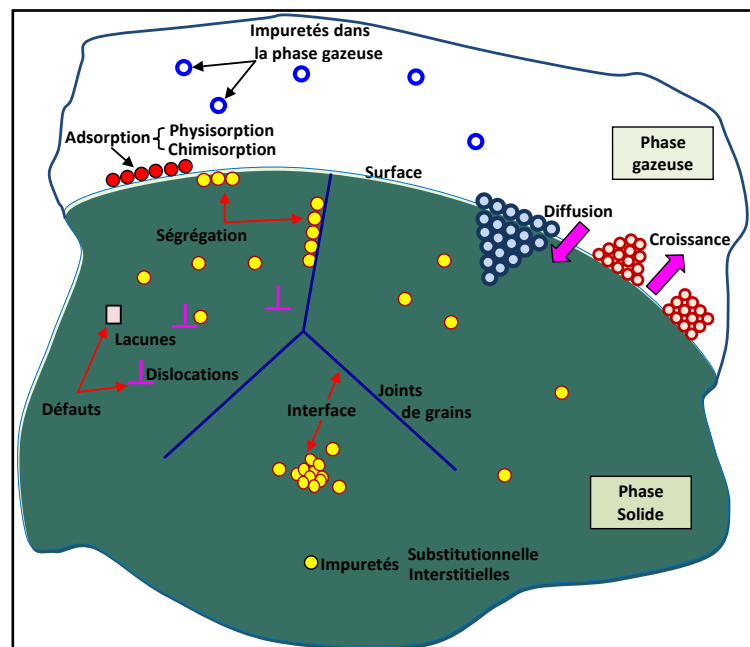


Fig.I.2- Principaux phénomènes de surface et d'interfaces dans les matériaux

La redistribution du soluté dans le système peut être procrée naturellement par la réinstauration des états physico-chimiques initiaux et c'est pour cela qu'elle est réversible.

I.6. Aspect Cinétique

Dans la pratique, la cinétique de l'adsorption et de la ségrégation aux interfaces conditionne d'une certaine manière la thermodynamique de ces phénomènes. En plus des conditions de l'expérience et de la nature de l'interface, cette cinétique est contrôlée par le phénomène de la diffusion. Par ailleurs, on peut inclure dans le cas de la ségrégation de surface, en plus de ces effets, l'effet de l'évaporation des espèces à la surface. En tous cas, la question de la cinétique peut être traitée en utilisant les notions de la diffusion avec des conditions adéquates pour le temps, la température et les coefficients de diffusion [64-72]. Le facteur de la saturation doit être toujours pris en réflexion.

1.7. Aspect thermodynamique

Les diverses interactions entre les éléments chimiques dans les solutions liquides et solides aussi bien qu'entre les phases nécessitent une spécification thermodynamique. Il s'agit de modéliser les interactions énergétiques qui affectent le potentiel chimique du solvant et des solutés. Ceci repose essentiellement sur l'estimation de l'activité des espèces suscitées.

Vu leur importance élevée en chimie, en minéralogie et en métallurgie, les solutions solides ont fait l'objet de beaucoup d'études thermodynamiques concernant les formalismes décrivant la nature des interactions énergétiques au sein du solide. La thermodynamique des solutions s'appuie vigoureusement sur le concept de potentiel chimique et sur l'étude des équilibres. Les propriétés thermodynamiques des solutions réelles sont difficiles à décrire. A cet effet, des approximations sont introduites. Ainsi, des modèles simples statistiques sont utilisés, en l'occurrence :

- Le modèle de la solution idéale ;
- Le modèle de la solution régulière ;
- Le modèle de la solution sub-régulière.

Ces modèles se basent fondamentalement sur la notion des grandeurs thermodynamiques de mélange, et souvent, on utilise l'enthalpie libre de mélange définie par la différence des enthalpies libres du système avant et après mélange. Pour une solution binaire A(B), cette énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta G_m^M &= G_{ap,m} - G_{av,m} = X_A \Delta G_A + X_B \Delta G_B \\ &= RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \end{aligned} \quad (I.1).$$

$$= \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M \quad (I.2).$$

où X et a sont respectivement la fraction molaire et l'activité thermodynamique.

1.7.1. Modèle de la solution idéale

Le réarrangement des atomes des deux constituants A et B ne provoque aucun changement d'énergie. Les atomes des deux constituants A ou B possèdent avec leurs proches voisins presque les mêmes interactions que ce soit dans le mélange ou à l'état pur. L'activité est donc identique à la fraction molaire, si l'état de référence est Raoulien [60] :

$$a_i = X_i \quad (\text{I.3}),$$

$$\Delta H_m^{id} = 0 \quad (\text{I.4}),$$

$$\text{et} \quad \Delta S_m^{id} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{I.5}).$$

1.7.2. Approximation de la solution régulière

Le modèle de la solution régulière procure une bonne reproduction qualitative pour les phénomènes d'interface telle que la chimie des surfaces, la chimie des solutions et la ségrégation. Dans ce modèle, on suppose que l'enthalpie libre de mélange du système diffère de celle du modèle de la solution idéale par une la énergie libre d'excès, qui s'écrit comme suit :

$$\Delta G_m^E = \Delta H_m^E = \Omega X_1 X_2 \quad (\text{I.6}),$$

où Ω est le paramètre de l'interaction d'ordre zéro de la solution régulière et qui est une constante et donc indépendant de la température et la composition [73]. Dans le cas où $\Omega > 0$, la solution est dite exothermique et il y'aura une formation d'une phase possédant une tendance vers l'ordre. Par contre, si $\Omega < 0$, la solution est dite endothermique et une région d'immiscibilité apparaît, produisant ainsi une séparation de phases dans le volume.

1.7.3. Approximation de la solution sub-régulière

Souvent, le modèle de la solution régulière est impuissant devant certains cas réel de solutions. Alors, un deuxième paramètre ou plus est introduit dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès :

$$\Delta G_m^E = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n A_{ij} X_1^i X_2^j \quad (\text{I.7}).$$

Les paramètres énergétiques A_{ij} dépendent uniquement de la température.

Guggenheim [74] a illustré, pour une solution binaire A(B), une relation donnant le nombre de paires P_{AB} entre atomes dissemblables, soit :

$$P_{(AB)} = X_A X_B Z N_0 \left\{ 1 - X_A X_B \left[\exp\left(\frac{2\Omega}{ZRT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (\text{I.8}).$$

Par élimination des termes d'ordre supérieur à deux et un développement limité du terme de l'exponentiel, L'enthalpie d'excès s'écrit [75] :

$$\Delta G_m^E = X_A X_B \Omega \left(1 - \frac{X_A X_B \Omega}{ZRT} \right) \quad (\text{I.9}),$$

où Z est le nombre de coordination.

I.7.4. Grandeurs de l'adsorption

Dans l'ordre de mieux satisfaire l'équilibre des liaisons atomiques au sein d'un système homogène ou hétérogène, des espèces chimiques peuvent s'accumuler aux interfaces. L'interface entre deux phases homogènes α et β liquides ou solides est caractérisée par une grandeur thermodynamique commune à tout autre type de contact : *l'énergie libre* qui dépend essentiellement de la température et de la concentration chimique [63].

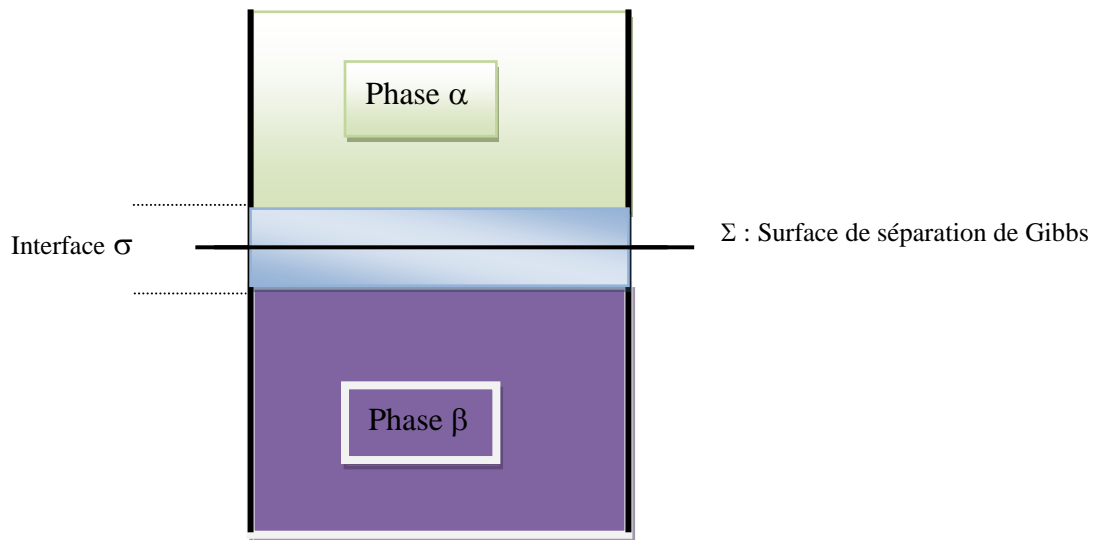


Fig.I.3- Description illustrative du contact α - β

Gibbs avait établi l'équation d'adsorption qui est donnée par [76] :

$$d\sigma = -\bar{s} dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{I.10}),$$

où σ est la tension d'interface, \bar{s} est l'entropie molaire d'excès, Γ_i et μ_i sont respectivement l'adsorption absolue et le potentiel chimique du constituant i . la grandeur Γ_i caractérise la concentration molaire d'excès $n_i^{(\sigma)}$ à l'interface Σ du constituant i :

$$\Gamma_i = \frac{n_i - (n_i^{(\alpha)} + n_i^{(\beta)})}{\omega} \quad (\text{I.11}),$$

n_i est le nombre total des moles du constituant n_i dans tout le système, $n_i^{(\alpha)}$ et $n_i^{(\beta)}$ sont respectivement les nombres de moles du constituant i dans les phases α et β ; ω est l'aire molaire.

Lorsque $T = \text{constante}$, alors :
$$\frac{d\sigma}{d\mu_i} = -\Gamma_i \quad (1.12).$$

Par conséquent, un constituant du volume ne subira une déségrégation vers la surface que s'il abaissera la tension d'interface du système.

1.8. Cas des solides: Phénomène de ségrégation

Dans les systèmes solides, l'application du modèle de Gibbs n'est pas tout à fait indéniable. Dans de tels systèmes, les propriétés varient continuellement d'une phase homogène à la phase adjacente et non pas d'une façon discontinue comme c'est dans le cas de l'approche de Gibbs. Par conséquent, il est difficile de localiser la surface mathématique Σ de division de façon à ce quelle corresponde à une surface physique de séparation. Toutefois, le modèle de Gibbs est un modèle adopté, tout d'abord par sa simplicité dans les développements mathématiques, mais surtout par sa force de décrire d'une manière assez convenable le phénomène de ségrégation à l'échelle atomique par des grandeurs physiques macroscopiques, telles que la tension d'interface, la composition chimique d'interface, les énergies de ségrégation, ect...

La ségrégation qui est la migration d'espèces chimiques vers les surfaces ou les interfaces, s'établit au cours du temps selon le processus de traitement thermique utilisé. Ainsi, elle peut être hors équilibre, comme elle peut être d'équilibre. La ségrégation hors équilibre dépend particulièrement de la vitesse et de la cinétique de diffusion. Elle se rencontre dans les processus de grossissement des précipités, dans les processus de trempe et dans les différents types de traitement thermique. Une fois l'équilibre total est satisfait, cette ségrégation s'atténue.

Dans la ségrégation d'équilibre, la cinétique est régentée par le processus de diffusion. Cette cinétique est atteinte asymptotiquement lorsque le temps est grand. La concentration d'un soluté pour un site donné est unique, et la ségrégation à ce site dépend surtout de l'énergie libre du soluté à ce site. Les enthalpies libres ΔG des différents sites de ségrégation sont représentées dans la figure (I.4).

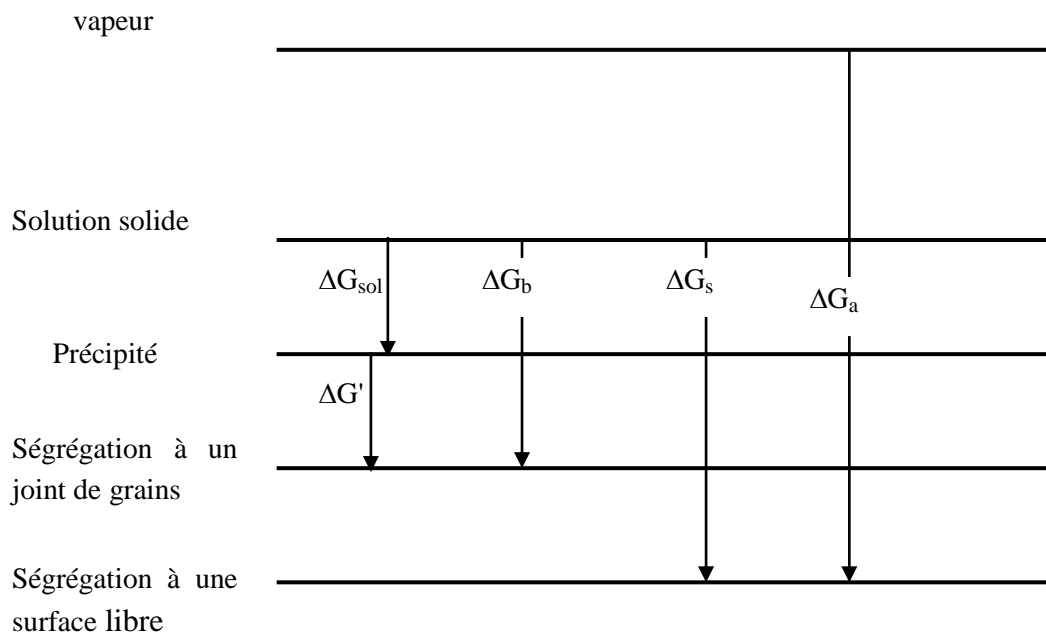


Fig.I.4. Schéma des enthalpies libres pour la ségrégation de solutés [63].

Des études nombreuses [15,60,77-79] ont été faites pour estimer cette grandeur thermodynamique qui joue un rôle important dans la détermination des modes d'adhésion et de mouillage. Pour les systèmes multicomposants, les résultats de ces travaux montrent que la tension d'interface ou de surface dépend de trois facteurs importants :

- les tensions de surface des constituants à leur état pur ;
- la composition chimique de l'interface ;
- la température.

Dans un solide, l'enthalpie libre de ségrégation de surface est la plus élevée : à titre d'exemple, pour le système binaire Fe-Sn, la variation de l'énergie libre pour deux types de surface de contact de ce système: surface libre (liquide, solide) et joint de grains, est illustrée sur la figure (I.5) [63].

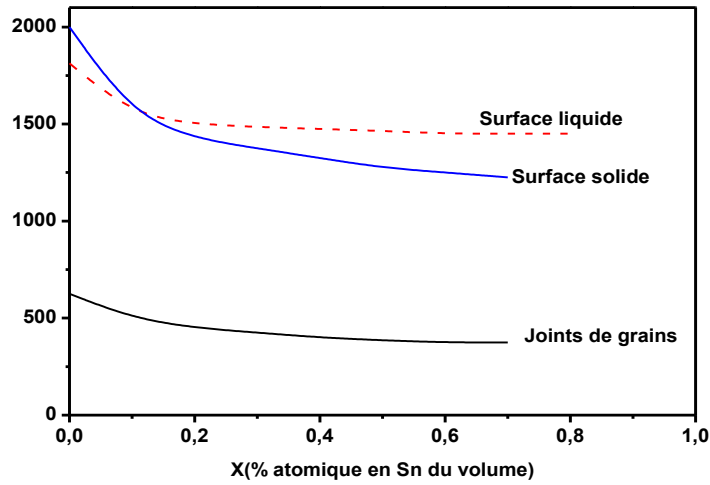


Fig.I.5. Isothermes des énergies libres d'interface (joint de grains, surface solide et surface liquide) pour le système dilué Fe-Sn [63].

Nous pouvons remarquer sur la figure (I.5) (qui représente est un exemple caractéristique des niveaux des énergies d'interface) que l'énergie libre du joint de grains est à peu près le tiers de celle de la surface. Les données de la figure (I.5) sont converties en couches monoatomiques équivalentes (en termes d'excès interfacial exprimé par Γ_2 mole /unité d'aire [60]) et présentées dans la figure (I.6). La composition interfaciale y est donnée en fonction de celle du volume de Sn.

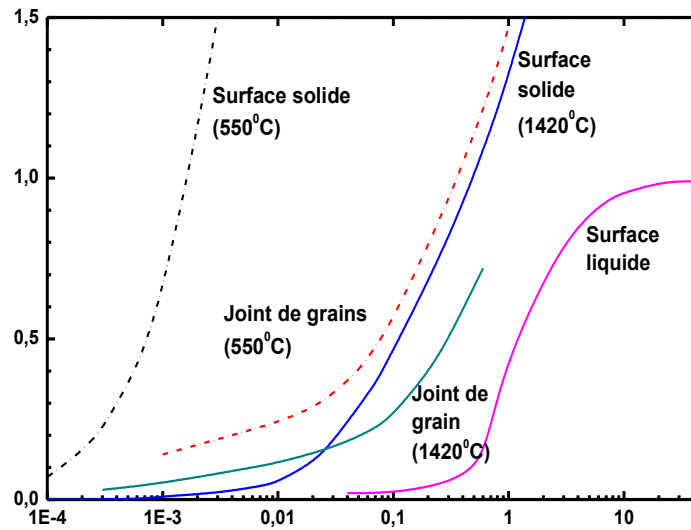


Fig.I.6. Isothermes d'adsorption de Sn à l'interface de Fe : Les isothermes en discontinu (basses températures) sont mesurés directement par l'AES ; les autres isothermes sont dérivés à partir de données de l'enthalpie d'interface présentées à la figure (I.5) [80] .

les propriétés physico-chimiques d'interface, comme le travail d'adhésion par exemple, seront de la sorte déterminées particulièrement par l'isotherme de la répartition des concentrations des composants dans les deux phases condensées en contact et à leur interface [77-79, 81]. Dans cette optique, des critères thermodynamiques de ségrégation d'interface ont été élaborés par Shebzoukhov et Lefkaier [78, 79] et complétés ensuite par Boutassouna [82].

1.9. Forces motrices pour la ségrégation

Les modèles thermodynamiques les plus connus traitant de la ségrégation de surface dans les solides sont basés sur trois effets majeurs :

- effet de l'énergie de surface (tension de surface).
- effet de la chaleur de la solution (énergie de mélange).
- effet de l'énergie de déformation du réseau.

Pour la ségrégation d'interface, l'effet d'énergie de surface est remplacé par celui de l'énergie d'interface. Différentes théories ont été développées mettant en jeu différents éléments liés aux propriétés des systèmes étudiés pour l'estimation des trois effets lors du traitement du phénomène de la ségrégation. Dans cette optique, nous citons : Les forces de liaisons entre atomes du système, les dimensions atomiques, les propriétés électroniques et microscopiques, les paramètres thermodynamiques du système et autres.

La ségrégation aux joints de grains peut être vue comme un rejet de soluté de la part des cristaux. Une large part des effets se comprend donc bien à partir des limites de solubilité en volume données par les règles de Hume-Rothery [83] et qui sont gérées par deux types de facteurs, stériques et électroniques (valence, concentration électronique, différence

d'électronégativité). Une fois le soluté dans le joint, des relaxations atomiques et électroniques couplées interviennent pour diminuer l'énergie. En principe au niveau fondamental tout est d'origine électronique, mais il est commode de séparer entre effets élastiques et effets électroniques, la considération des premiers étant souvent suffisante pour comprendre l'interaction et pour obtenir des énergies de ségrégation avec une bonne approximation.

1.9.1. Effet dû à l'énergie de surface

En considérant un corps solide monocomposant pur, si on coupe les liaisons entre ses plans atomiques on va créer une surface libre. Après quoi, un certain réarrangement des atomes apparaît sur la monocouche extérieure libre ou sur les monocouches atomiques sous-jacentes jusqu'à une certaine épaisseur ou ces changements ne sont plus notés (on atteint alors le volume de la phase). Les bilans énergétiques entre volume et surface après un tel réarrangement se traduisent en termes d'énergie par un travail mécanique supplémentaire qui, par unité d'aire, est appelé « énergie de surface ».

Dans un système multicomposant, chaque constituant contribue à sa manière au travail mécanique nécessaire pour la création d'une surface libre. A cet effet, l'énergie libre de surface de chaque composant contribuera donc dans le réarrangement des atomes des différentes espèces à la surface de l'alliage et par conséquent à l'adsorption ou la ségrégation à la surface.

1.9.2. Effet de la déformation du réseau

Lorsque deux éléments chimiques ayant des atomes de différentes tailles forment un système, des contraintes élastiques se produisent dans la matrice, et une énergie est alors nécessaire pour changer la taille du site dans le réseau du soluté et ce pour mieux s'adapter au site d'un atome du volume du solvant. Il s'agit de la relaxation du réseau, et l'énergie élastique dépensée pour placer un atome du soluté dans le réseau du solvant sera totalement récupérée [5]. Cette énergie est supposée être entièrement dépensée à la ségrégation, si l'atome du soluté se déplace à la surface.

1.9.3. Energie de mélange

En général et à l'exception du cas idéal, l'énergie d'interaction entre les atomes paires solvant-soluté est différente à celle des paires solvant-solvant et soluté-soluté. Une configuration d'ordre va s'instaurer pour minimiser l'énergie libre du système lors du mélange. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'effet de l'énergie de mélange si on veut évaluer l'énergie de ségrégation.

1.9.4. Effets électroniques

Les effets électroniques jouent un rôle important dans les phénomènes de ségrégation, notamment pour les métaux de transition. Ne tenant pas en compte les effets électroniques d'une manière directe, la thermodynamique montre une difficulté à décrire convenablement les systèmes à base de ces métaux. En effet, Le deuxième principe de Hume-Rothery limite la précipitation des composés et la solubilité. Ceci est du à la différence dans les électronégativités du soluté et le solvant particulièrement lorsque elle est grande. La troisième règle des valences est moins générale et elle indique qu'un métal de valence élevée est plus soluble dans un solvant de valence faible que l'inverse présupposant une tendance plus forte à la ségrégation de l'élément de faible valence.

La concentration électronique (nombre d'électrons de valence/atome) peut prendre de l'importance lorsque les deux premiers effets ne sont pas favorables à la ségrégation : des valeurs particulières de la concentration électronique conduisent à la formation de composés ou solutions intermédiaires qui diffèrent les uns des autres par leurs densités d'états électroniques. Or, les densités d'états locales dans l'interface et dans le volume diffèrent puisque les environnements atomiques diffèrent. Une énergie électronique plus faible peut alors être obtenue si le soluté est dans le joint de grains plutôt qu'en volume.

Les relaxations électroniques peuvent être faibles ou fortes selon les différences d'électronégativité. Elles sont faibles lorsque le soluté occupe un site dans le joint similaire à un site dans le cristal, c'est le cas pour la ségrégation des éléments dopants dans les semi-conducteurs. Elles sont fortes lorsqu'il y a formation de nouvelles liaisons.

1.10. La tension de surface

L'énergie libre d'interface (ou de surface) est une grandeur physico-chimique qui joue un rôle pratique fondamental en plus de la composition chimique de l'interface. Cette grandeur contribue dans le traitement de plusieurs phénomènes d'interface comme l'adhésion, le frittage, la germination, la croissance et bien d'autres.

Rappelons que la variation d'énergie interne d'un système ouvert s'écrit comme suit:

$$dU = -PdV + TdS + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (1.13).$$

où P , V , T et S sont respectivement la pression, le volume, la température et l'entropie. μ et n sont le potentiel chimique et le nombre de moles des espèces chimiques i .

Dans les rétrospectives classiques de la thermodynamique, l'échange de travail est en général traduit par la seule contribution du travail mécanique. Cependant, il existe d'autres formes de travail qui, souvent, ne peuvent pas être bien négligées et dont un système peut échanger. Nous pouvons ainsi discerner :

- le travail électrique (cas de la charge d'espace dans un semi-conducteur),
- le travail magnétique (retournement de domaines, friction magnétique),
- le travail dû aux contraintes et déformations (élasticité),
- le travail représentant la création d'une surface (coupure de liaisons).

Les deux dernières formes sont essentielles pour accéder à l'évolution d'une surface. Dans le cas de la création d'une surface plane, la variation du travail est proportionnelle à l'aire créée :

$$dW_s = \gamma dA \quad (1.14).$$

Ici, γ est la tension superficielle.

Nous soulignons ici qu'en thermodynamique des surfaces, le travail mécanique doit être séparé clairement de l'énergie de création de surface et on aura donc :

$$dU = -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (1.15).$$

1.10.1. Rôle des composants de volume sur la surface

Dans le modèle de Gibbs, on prolonge les deux phases α et β jusqu'à une surface plane diviseuse d'aire A , sur laquelle des atomes i en excès vont se répartir. Ce nombre d'atomes N_i^S , est appelé quantité d'excès de Gibbs.

Gibbs a montré que dans tout système à plusieurs composants, on peut toujours discerner un plan diviseur pour lequel la quantité d'excès d'un des composants est nulle : c'est ce plan qui est appelé « surface équimolaire de Gibbs ». Pour les quantités d'excès, la relation (1.15) devient :

$$dU^S = TdS^S + \gamma dA + \sum_{i=2}^k \mu_i dn_i^S \quad (1.16).$$

Le plan diviseur n'a pas de volume, le terme $(-PdV)$ est donc nul. La composante chimique comprend $(n-1)$ quantités d'excès à cause de la notion de surface équimolaire, et la composante de travail de création de la surface est par définition une quantité d'excès du moment qu'elle ne peut exister qu'en surface.

Par intégration de la relation (1.16), on aura :

$$U^S = TS^S + \gamma A + \sum_{i=2}^k \mu_i n_i^S \quad (1.17).$$

Pour les systèmes multicomposants et pour les différentes grandeurs thermodynamiques d'excès qui représentent des quantités d'interface ou de surface (enthalpie H^S , enthalpie libre G^S , énergie libre de Helmholtz F^S ...), on trouve respectivement:

- si $n = 1$:
$$F^S = \gamma A, \quad G^S = 0 \quad (1.18).$$

- si $n > 1$:
$$F^S = \gamma A + \sum_{i=2}^k \mu_i n_i^S, \quad G^S = \sum_{i=2}^k \mu_i n_i^S, \quad \Omega^S = \gamma A \quad (1.19).$$

On voit ici que la tension superficielle γ est bien proportionnel à un potentiel thermodynamique de surface (Ω est l'énergie de mélange du système), par conséquent, l'évolution d'une surface se fera par diminution du produit γA .

Dans le cas où la surface est soumise à une force extérieure, le concept de plan diviseur devient beaucoup moins évident, car il faut que la contrainte interfaciale puisse s'exercer dans un volume non nul.

En considérant un système monocomposant, la différentielle totale de l'énergie libre d'excès F^S donne :

$$\partial F^S = \partial(\gamma A) = \gamma \partial A + A \partial \gamma \quad (1.20).$$

Si on dérive l'équation (1.19) de l'énergie libre, on obtient :

$$\frac{dF^S}{dA} = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} + \sum_{i=2}^k \mu_i \frac{dn_i^S}{dA} \quad (1.21).$$

Cette équation dévoile que l'application de contraintes sur la surface peut avoir comme conséquence des modifications de la tension superficielle et de la composition chimiques. Ces contraintes de surface, comme il a été démontré par les calculs approchés [84], sont à ne pas négliger car elles peuvent affecter la relaxation et la reconstruction de la surface.

La différentielle totale de l'équation (1.17) donne :

$$dU^S = T dS^S + S^S dT + \gamma dA + A d\gamma + \sum_{i=2}^k \mu_i dn_i^S + \sum_{i=2}^k n_i^S d\mu_i \quad (1.22).$$

Et en combinant (1.17) avec l'équation (1.16), on obtient :

$$d\gamma = \frac{S^S}{A dT} - \sum_{i=2}^k \frac{n_i^S}{A} d\mu_i \quad (1.23).$$

Ici, on reconnaît un équivalent bidimensionnel de l'équation de Gibbs-Duhem et deux conclusions essentielles sont faites:

1. La tension superficielle diminue lorsque la concentration superficielle de l'élément tensio-actif augmente

2. La variation de la tension superficielle dépend des potentiels chimiques de tous les constituants du système sauf un.

Pour un solide, le seul moyen pour évoluer vers l'équilibre se produira à travers γ et μ : la surface va tendre à adsorber des molécules et des éléments à potentiel chimique élevé ou faible tension superficielle, et la forme la plus oxydée sera la plus stable. D'un autre côté, l'adsorption de molécules organiques sera favorisée et une surface sera souvent couverte d'une fine couche de contamination.

Dans le cas des interfaces, l'adsorption de molécules venant de l'entourage n'est assurément pas envisageable et sera remplacée par le phénomène de ségrégation. Les impuretés telles que le soufre et le phosphore tendront à migrer vers les joints de grains et pourront être responsables de la fragilisation des métaux et alliages.

La ségrégation de surface dans le cas des alliages métalliques entraîne des effets qui dépendent de trois facteurs, la tension superficielle des constituants, la taille des atomes et les éventualités de présence de phases ordonnées. L'étude thermodynamique de la ségrégation de la surface permet de prévoir que l'élément chimique ayant la plus faible tension superficielle ainsi que celui ayant le plus grand diamètre atomique sont les plus favorisés. La présence de phases ordonnées en surface incite de même la ségrégation dans le cas où le facteur d'enthalpie de mélange le favorise.

1.10.2. Angle de contact

Considérons une phase solide α sur laquelle sont déposées une goutte de la phase liquide β . Le tout étant entouré d'atomes ou de molécules de phase gazeuse δ . L'angle θ que fait la goutte avec le substrat, appelé angle de contact, dépend des tensions interfaciales des espèces en présence. La figure 1.7 présente le schéma d'un système avec les forces qui s'exercent sur les interfaces.

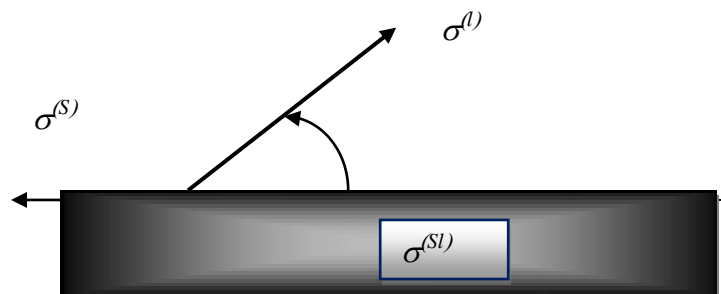


Fig. I. 7. Représentation schématique de l'angle de contact pour un contact solide-liquide

A l'équilibre, on peut écrire pour ces forces:

$$\gamma_{\alpha\delta} - \gamma_{\beta\delta} \cos \theta = \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.24), \quad \text{appelée équation de Young}$$

où $\gamma_{\alpha\delta}$, $\gamma_{\beta\delta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$ sont les tensions interfaciales entre les différentes phases.

L'équation (1.24) donne :

$$\gamma_{\alpha\delta} = \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\delta} \cos \theta \quad (1.25)$$

Le travail d'adhésion entre les deux phases est donné par la relation [60] :

$$W = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.26),$$

On rappelle ici que δ est la phase gazeuse et par convention on a écrit γ_{β} et γ_{α} à la place de $\gamma_{\beta\delta}$ et $\gamma_{\alpha\delta}$, et par suite γ_{α} sera la tension superficielle de la phase solide.

En combinant les relations (1.25) et (1.26), on retrouve l'expression de Young-Dupré :

$$W_{\alpha\beta} = \gamma_{\beta\delta} (1 + \cos \theta) \quad (1.27)$$

Deux contributions peuvent être à l'origine du travail d'adhésion :

- Une contribution de nature dispersive (force de dispersion de London entre deux molécules non polaires et créées par des dipôles induits).
- Une contribution de nature non dispersive (interactions dipolaires, liaisons hydrogène, interactions acido-basiques)

1.10.3. Détermination de la tension superficielle

a- Cas d'un liquide

Plusieurs méthodes de mesure de γ d'un liquide sont connues. La majorité est fondée sur l'étude de la forme d'équilibre d'une goutte liquide dans différentes conditions expérimentales. Nous citons ici deux méthodes basées sur l'étude de la forme d'équilibre et l'influence du champ de force extérieur (la gravité) sur le système. Ces deux méthodes sont :

- La méthode de la goutte déposée : La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle aide à mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.
- La méthode de la montée d'un liquide dans un capillaire : On cherche à calculer la hauteur de laquelle le liquide est monté (Loi de Jurin).

b- Cas d'un solide : clivage réversible

Il s'agit de subdiviser (de façon réversible) un cristal en deux parties parallèles. Le travail isotherme de création de surface à nombre d'atomes constant d'une face sera donc :

$$W_{cr} = 2 \gamma A \quad (1.28)$$

Pour déterminer la valeur de γ à partir de cet équilibre énergétique, il faut calculer la force indispensable à la propagation réversible de la rupture des deux parties [85,86], et il nous faut dans ce cas, connaître les caractéristiques élastiques du cristal. Bien que cette méthode implique des difficultés engendrées surtout par la non réversibilité du clivage, un nombre important de cristaux ont ainsi été traités. Le tableau 1.1 donne quelques valeurs mesurées [85,86].

Tableau I.1. Quelques exemples de valeurs des énergies de surface en mJ/m^2 obtenues par la méthode de clivage [85,86].

K	KCl	NaCl	Pb	Ge	MgO	Si	Al	Al	Ag	Ag	Au	W
(110)	(100)	(100)	(111)	(111)	(100)	(111)	(111)	(100)	(111)	(100)	(111)	(111)
150	150	170	780	1100	1200	1240	1700	1940	1700	1950	2220	5650

Chapitre II

*Approches pour La prédiction de la composition
chimiques des Surfaces et des Interfaces*

II.1 Introduction

Les propriétés physico-chimiques des matériaux sont fortement affectées par la composition chimique de leurs surfaces et interfaces. Parmi les phénomènes influençant la chimie des interfaces sont la ségrégation et l'adsorption, et à cause de leur importance, d'amples études ont été faites pour élucider la relation entre la composition chimique des interfaces et beaucoup de phénomènes résultant comme la corrosion, la fragilisation...etc.

Beaucoup d'études sur la ségrégation et l'adsorption ont montré que la phénoménologie est la même quel que soit le type d'interface, les dissemblances prennent naissance seulement lorsque interviennent les paramètres associées aux différences de structures et de liaisons dans l'interface. On peut utiliser par exemple les lois et les concepts de la chimie des surfaces pour aborder la ségrégation intergranulaire et l'adsorption aux surfaces.

Les interfaces sont des défauts structuraux dans un cristal qui sont caractérisés par la présence de liaisons non saturées. De ce fait, l'énergie ou l'enthalpie libre d'une interface donnée sera plus grande que celle d'un cristal singulier contenant le même nombre d'atomes. Toutefois, la valeur de cette enthalpie dépend de plusieurs variables, comme l'orientation, la composition, la température et la pression. Lorsque le système tend vers une minimisation de son enthalpie libre totale, une accumulation des atomes de solutés ou d'impureté se produit dans région de l'interface [19, 20 39].

Soulignons ici qu'il existe deux formes pour l'enrichissement des interfaces : la ségrégation (et l'adsorption) d'équilibre et la ségrégation (et l'adsorption) hors équilibre.

La ségrégation d'équilibre a lieu lorsqu'il y a des inhomogénéités dans le solide donnant naissance à une migration des solutés vers des sites pour minimiser l'enthalpie libre du système. Cette migration se fait vers les interfaces telles que les surfaces libres, les joints de grains et les interfaces de phase, mais aussi vers les dislocations et les défauts cristallins. La concentration d'un soluté pour une température et pour un type de site donnés s'approche asymptotiquement vers une valeur unique lorsque le temps tend vers l'infini. Ce type de ségrégation est gouverné par les lois de la diffusion.

L'adsorption et la ségrégation hors équilibre dépendent de la vitesse et la nature du processus, et elles s'atténue lorsque le temps s'approche de l'infini. Elles ont lieu surtout lors de la trempe d'échantillons à partir d'une température élevée ou une mise d'un matériau dans un milieu inhabituel. Dans ce qui suit, nous allons traiter exclusivement la situation d'équilibre.

Les modèles et les approches que nous présentons ici retracent les grandes lignes de l'histoire du phénomène [2, 14–17]. Nous allons commencer par présenter tout d'abord les approches basées sur la thermodynamique classique et qui sont approuvées par des résultats expérimentaux. Nous abordons ensuite quelques approches basées sur des représentations graphiques et qui ont été proposées pour donner une image qualitative de la ségrégation de surface. A la fin, nous citons certains modèles basés sur la mécanique statistique en signalant que, moyennant certaines hypothèses, on retrouve les équations dérivées de la thermodynamique classique.

II.2 Approche de Gibbs pour l'adsorption

Gibbs a établi l'équation thermodynamique la plus connue du changement de l'énergie libre F pour une interface dans un system multicomposant à volume et température constants :

$$(dF)_{T,V} = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{II.1})$$

où γ est la tension d'interface, A est l'aire de cette interface, μ est le the potentiel chimique d'un constituant i et n_i le nombre de mole de ce constituant dans le système (interface et volume).

L'intégration de l'équation (II.1) et sa différentiation conduisent à l'équation de Gibbs-Duhem :

$$Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.2})$$

Si on considère le constituant 1 , son excès à l'interface, noté Γ , sera :

$$\Gamma_1 = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_{T,V} \quad (\text{II.3})$$

Rappelons que le potentiel chimique du constituant i s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{II.4})$$

μ_i^o est le potentiel chimique standard de i et a est son activité. Combinant ces deux dernières équations, on obtient :

$$\Gamma_1 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_1} \right)_{T,V} \quad (\text{II.5})$$

Pour un système obéissant à la loi de Henri, on peut écrire :

$$\Gamma_1 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_1} \right)_{T,V} \quad (\text{II.6})$$

où X est la fraction molaire de 1. L'équation (II 6) représente l'isotherme d'adsorption de Gibbs qui donne une relation simple entre l'excès à l'interface d'une espèce chimique et la variation de la tension d'interface en fonction de la fraction molaire de cette espèce en volume.

Néanmoins Les mesures de la tension d'interface lorsque la composition du volume et la température changent à la fois ne sont pas aussi simples. Plusieurs modèles ont vu le jour pour développer des descriptions phénoménologiques de la ségrégation interfaciale se basant sur des relations simple de la composition interfaciale avec celle du volume et la température.

II.3 Les isothermes du type Langmuir-McLean

II.3.1 Généralités

Dans ces types d'isothermes, une combinaison d'un traitement par la thermodynamique classique (Langmuir) et la mécanique statistique exploitée par McLean est utilisée pour aboutir à des expressions traitant la composition interfaciale comme fonction de la température et la composition du volume. Cette approche appelée de Langmuir-McLean, est basée sur l'égalité des potentiels chimiques des composants à l'équilibre.

La ségrégation interfaciale d'un soluté I dans un system matrice M peut être représentée par la réaction chimique réversible suivante :



Le symbole δ réfère à l'interface. A l'équilibre, les potentiels chimiques d'un constituant i du système ($i=M, I$) sont égaux en volume et en interface :

$$\mu_i = \mu_i^\delta \quad (\text{II.8})$$

On peut écrire alors :

$$\mu_M^\delta + \mu_I = \mu_M + \mu_M^\delta \quad (\text{II.9})$$

L'analogie pour l'interface de l'équation (II.4) donne :

$$\mu_i^\delta = \mu_i^{o\delta} + RT \ln a_i^\delta - \sigma \omega_i \quad (\text{II.10})$$

où $\mu_i^{o\delta}$ est l'énergie libre molaire partielle du constituant i à l'interface (potentiel chimique). ω_i est l'aire molaire partiel de i et σ est la tension interfaciale.

Rappelons ici que l'activité peut être exprimée en fonction de la fraction molaire par :

$$a_i = f_i X_i \quad (\text{II. 11})$$

En substituant les deux équations (II.4) et (II.10) dans l'équation (II.9), nous obtenons :

$$\frac{X_I^\delta}{\left(X_M^\delta\right)^{\omega_I/\omega_M}} = \frac{X_I}{\left(X_M\right)^{\omega_I/\omega_M}} \exp\left(-\frac{\Delta G_I^o + \Delta G_I^E}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

où:

$$\Delta G_1^o = \mu_1^{o\delta} - \mu_1^o - \frac{\omega_1}{\omega_M} (\mu_1^{o\delta} - \mu_M^o) \quad (\text{II.13})$$

et:

$$\Delta \bar{G}_1^E = RT \left(\ln \frac{f_1^\delta}{f_1} - \frac{\omega_1}{\omega_M} \ln \frac{f_M^\delta}{f_M} \right) \quad (\text{II.14})$$

Soulignons ici qu'un signe négative pour $\Delta G_1 = \Delta G_1^o + \Delta \bar{G}_1^E$ implique un enrichissement interfacial, alors qu'un signe positive traduit un appauvrissement.

II.3.2 Équation de Langmuir-McLean

Bien que l'équation (II.12) soit relativement simple, elle n'est pas très utile car les valeurs des potentiels chimiques et des valeurs des coefficients d'activité ne sont pas connues. Par conséquent, plusieurs approximations empiriques ou semi-empiriques ont été dérivées pour évaluer les variations de ces grandeurs en fonction de la température et les compositions.

En supposant une interaction nulle et que la structure de l'interface est considérée comme composée d'un ensemble fini de sites pour la ségrégation du soluté, la relation établie par Langmuir-McLean a été la première à exprimer la ségrégation à des interfaces solides en fonction de la composition et la température. Dans cette situation, et après quelques approximations [87], l'équation générale de Langmuir-McLean se simplifie à :

$$\frac{X_I^\delta}{(X^{o\delta} - X_I^\delta)} = \frac{X_I}{(1 - X_I)} \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{RT}\right) \quad (\text{II.15})$$

$X^{o\delta}$ est la fraction atomique de saturation dans l'interface, et:

$$\Delta G_I = \Delta G_1^o = \Delta H_1^o - T\Delta S_1^o \quad (\text{II.16})$$

Ces expressions sont explicitement analogues à l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'un élément sur une surface libre, et ont été utilisées couramment pour caractériser la ségrégation aux joints de grains comme dans le cas du phosphore dans le fer [88,89], et l'indium dans le nickel [90].

II.3.3 Modèle de Seah et Hondros (isotherme BET)

Seah et Hondros [91] ont appliqué la théorie BET de l'adsorption en multicouches de gaz pour décrire le cas des solides (system binaire dilué). Ainsi, l'isotherme pour la ségrégation sera:

$$\frac{X_I^\delta}{(X^{o\delta} - X_I^\delta)} = \frac{X_I}{X_I^*} \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{RT}\right) \quad (\text{II.17})$$

et:

$$\Delta G_I' = \Delta G_I^o - \Delta G_I^{sol} \quad (\text{II.18})$$

X_I^* est la limite de solubilité du soluté I dans le volume, ΔG_I^o est l'enthalpie libre de I à la saturation et ΔG_I^{sol} est l'enthalpie libre de I dans la solution. Ce modèle suppose aussi une interaction nulle entre paires atomiques. En se basant sur cette approximation, Seah et Hondros étudient la ségrégation aux joints de grains pour Sn dans le fer [91,92], et pour P et S dans le nickel [93]. Aussi, La ségrégation en multicouches a été détectée dans d'autres systèmes, comme dans le cas de Te et Sn dans le fer, P dans le tungstène, et le bismuth dans le cuivre [94]. Notons que lorsque l'enrichissement de l'interface est faible ($X_I^o \ll X^{o\delta}$), l'équation (II.17) peut être simplifiée à :

$$\beta_I = \frac{X_I^\delta}{X^{o\delta}} \cdot \frac{I}{X_I} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_I'}{RT}\right)}{X_I^*} \quad (\text{II.19})$$

β est le coefficient d'enrichissement interfacial.

Les expériences ont montré que $\Delta G_I'$ est le plus souvent faible et possède des valeurs similaires pour différents système (entre -20 et 0 kJ/mol), et par conséquent, l'équation (II.19) devient :

$$\beta_I = \frac{K}{X_I^*} \quad (\text{II.20})$$

avec

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_I'}{RT}\right) \quad (\text{II.21})$$

Les valeurs de K varient entre 1,8 et 10,8 pour une grande variété de systèmes [91,95]. La relation (II.20) a été utilisée pour apercevoir la valeur du coefficient d'enrichissement intergranulaire pour un élément donné I connaissant sa limite de solubilité en matrice X_I^* . La figure (II.1) montre les résultats donnant β en fonction de X_I^* pour divers systèmes métalliques.

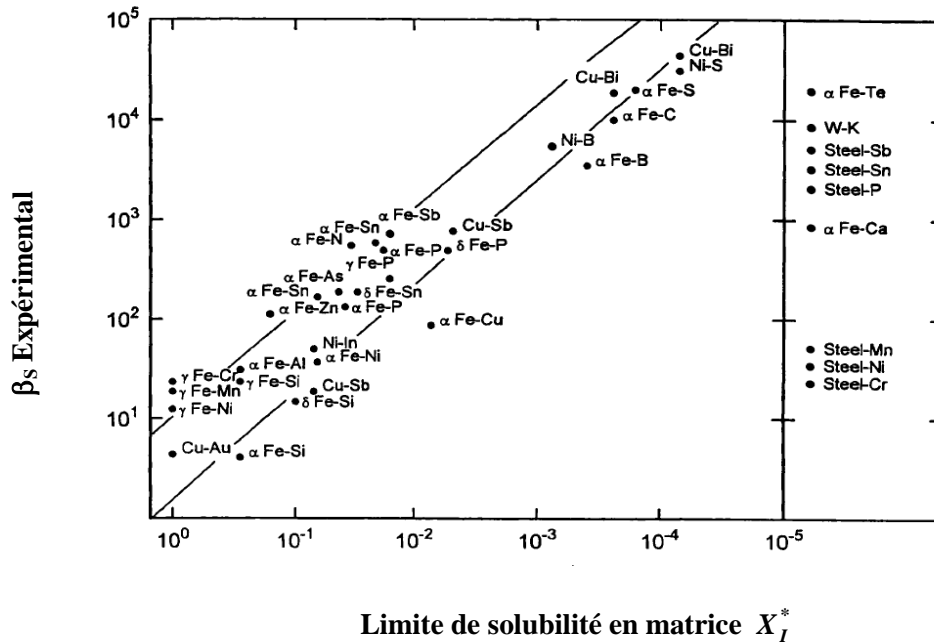


Fig.II.1- Corrélation entre les valeurs du facteur d'enrichissement de surface β_S mesuré et les valeurs calculées à partir de l'expression (II.20) [95] .

Des études avancées réalisées par Guttman, Mc Lean et Briant ont dévoilé que les valeurs de K pour certains systèmes dépendent de la température, la concentration du volume et la présence d'un troisième élément. Particulièrement, la valeur de K diminue lorsque la température et la concentration de volume augmentent [96,97].

II.3.4 Isotherme de Fowler et Guggenheim

Dans ce modèle, les interactions entre atomes ne sont pas négligées, et l'interaction entre atomes de soluté ségrégués est donnée par le terme dit « de Fowler » qui est égal à :

$$2Z_I \bar{\omega} \frac{X_I^\delta}{X_I^{o\delta}} \tag{II.22},$$

avec Z le nombre de plus proches voisins dans le joint et ω l'énergie d'interaction de paire.

Dans ce cas, l'équation de ségrégation prend la forme :

$$\frac{X_I^\delta}{(X^{o\delta} - X_I^\delta)} = \frac{X_I}{(1 - X_I)} \exp \left(- \frac{\Delta G_I^o + 2Z\bar{\omega} \frac{X_I^\delta}{X_I^{o\delta}}}{RT} \right) \tag{II.23}$$

Les exemples de systèmes exhibant un comportement de type Fowler-Guggenheim sont le sélénium et le tellure dans le fer α [98-100], le bismuth dans le cuivre [91,100], et l'antimoine dans le fer α [67]. Il a été aussi trouvé que ce modèle est valable pour les solutions substitutionnelles régulières.

En réalité, les enthalpies de ségrégation varient d'un joint à l'autre et d'un site à l'autre pour un même joint de grains. Cela signifie qu'en toute rigueur, les équations précédentes permettant de déterminer ΔG_0 ne sont valables que pour la ségrégation d'un élément donné à un site donné d'un joint de grains dans un bicristal et en supposant un faible recouvrement du joint par le soluté. Cependant ces équations ont souvent été utilisées pour déterminer la relation entre la concentration «moyenne » en soluté aux joints de grains de polycristaux et la température.

Le phénomène de compétition de site a été observé dans les joints de grains du fer pour la ségrégation de C et P et dans W pour Ni et Fe, et dans Fe pour S et N [51].

II.3.5 Modèles de Guttman pour les systèmes Multicomposant

La ségrégation interfaciale peut être exprimée par les équations (II.15) et (II.16) qui traitent le mode de la ségrégation dans un system multicomposant. Toutefois, les comportements quasi-moléculaires avec compétition et sans compétition ainsi que les interactions des atomes des constituants impliqués suggèrent 5 modes à étudier :

II.3.5.1 Modèle 1 de Guttman: ségrégation dans une solution solide de substitution avec compétition de site, qui suppose que les atomes des solutés et du solvant sont distribués au hasard sur des sites équivalents dans tout le système. L'énergie (coefficient) d'interaction nette α_{ij} entre proches voisins est constante [96], et elle est relié à l'enthalpie libre d'excès par:

$$\Delta G_I^E = \sum_{i < j} \alpha_{ij} X_i X_j \quad \text{(II.24)}$$

avec :

$$\alpha_{ij} = ZA \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}) \right] \quad \text{(II.25),}$$

où Z est le nombre de coordination; ε_{ij} , ε_{ij} et ε_{ij} sont les énergies de liaison entre atomes de paires sur les sites i et j . A est le numéro d'Avogadro [96].

Soulignons que dans ce modèle, les sites i et j peuvent être occupés par des atomes de soluté ou de solvant.

Si on prend l'exemple d'un système ternaire constitué de la matrice M et de deux solutés a et b , le coefficient d'interaction nette α_{ab} entre solutés est égal à :

$$\alpha'_{ab} = \alpha_{ab} - \alpha_{aM} - \alpha_{bM} \quad \text{(II.26)}$$

Ainsi l'équation de ségrégation devient :

$$\frac{X_a^\delta}{X_M^\delta} = \frac{X_a}{X_M} \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{RT}\right) \quad \text{(II.27),}$$

avec:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^o - 2\alpha_{aM}^\delta (X_a^\delta - X_a) + \sum \alpha_{ab}^{\prime\delta} (X_b^\delta - X_b) \quad (\text{II.28}), \quad b \neq a, M$$

Ces dernières expressions sont valables pour le soluté b aussi.

Bien que les coefficients d'interaction peuvent différer du joint de grains et au volume à cause de la différence des nombres de coordination et les distances atomiques, les interactions chimiques doivent être les mêmes si on accepte que $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^\delta$ (les indices i et j représentant aussi bien la matrice M que les solutés a et b).

Rappelons aussi qu'une interaction répulsive se traduit par une valeur positive pour α_{ij}^δ , alors qu'une interaction attractive implique une valeur négative. Si les atomes de soluté a repoussent ceux du solvant l'enthalpie libre de ségrégation devient plus négative (ceci est valide aussi pour le soluté b) (α_{aM} ou $\alpha_{bM} > 0$). La valeur de l'enthalpie libre de ségrégation devient aussi négative dans le cas où les atomes de a et b tendent de s'attirer dans le joint de grains, entraînant une forte ségrégation au joint. Une forte attraction entre les deux solutés a et b ($\alpha'_{ab} \ll 0$) renforce leur ségrégation. Dans le cas d'une forte répulsion ($\alpha'_{ab} \gg 0$), la ségrégation d'un des solutés peut provoquer la déségrégation de l'autre.

II.3.5.2 Modèle 2 : ségrégation dans une solution régulière interstitielle ou de substitution sans compétition de site : L'ensemble des sites de l'interface est divisé en deux parties, l'une est entièrement remplie par les atomes du solvant et du soluté i en substitution, l'autre est partiellement rempli avec les atomes du soluté i en insertion. Les proportions des deux types de sites sont données par sb (substitution) et ins (insertion) avec $sb + ins = 1$. Des expressions relatives à ce modèle peuvent être trouvées dans les références [96,101].

II.3.5.3 Modèle 3 : comportement sans compétition de site dans une solution régulière interstitielle ou de substitution et tenant en compte la formation d'un composé $a_x b_y$ dans le joint de grains : les composés « quasi-molécules » ont le pouvoir d'occuper des sites de substitution et les sites interstitiels sont occupés soit par des atomes libres de l'élément a , soit par des atomes de a associés à ceux de b ou à des lacunes. Soulignons ici que les amas n'interagissent pas entre eux.

II.3.5.4 Modèle 4 : comportement quasi-moléculaire avec compétition de site et tenant en compte la formation d'un composé $a_x b_y$ dans le joint de grains : les atomes du composé peuvent interagir

II.3.5.5 Modèle 5 : formation dans le joint de grains d'un composé ternaire bidimensionnel.

Tous les Modèles de ségrégation de 1 à 5 peuvent être exprimés selon l'équation suivante (en considérant une solution diluée et en négligeant les termes d'interaction de Fowler) [96,102]:

$$\frac{L_I^\delta}{L_M^\delta} \square X_I \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{RT}\right) \quad (\text{II.29}),$$

avec:

$$\Delta G_I = \Delta G_I^o + \sum Q_I L_I^\delta \quad (\text{II.30})$$

où L_I^δ et Q_I sont les termes généralisés de la concentration d'interface et l'interaction du soluté respectivement.

Nous présentons dans ce qui suit un tableau qui donne les principales différences entre les quatre modèles (tableau II.1).

Tableau II.1 : Comparaison et relations entre les approches thermodynamiques fondamentales de la ségrégation aux interfaces, basées sur les paramètres X_M^δ et X_M dans l'équation (II.27) et sur la modification de ΔG_a de l'équation (II.28) par les termes d'interaction α_{aM}^δ et α'_{ab}^δ

Modèle	X_M^δ	X_M	α_{aM}^δ	α'_{ab}^δ
Langmuir-McLean	$X^{0\delta} - X_I^\delta$	$1 - X_I$	0	0
isotherme BET	$X^{0\delta} - X_I^\delta$	X_I^*	0	0
Fowler	$X^{0\delta} - X_I^\delta$	$1 - X_I$	$-Z_I \omega / X^{0\delta}$	0
Guttman	$X^{0\delta} - \sum_{b \neq M} X_b^\delta$	$1 - \sum_{b \neq M} X_b$	α_{aM}^δ	α'_{ab}^δ

$X^{0\delta}$ est la fraction à la saturation de la couche interfaciale couverte par l'élément ségrégué. X_I^* est la limite de solubilité du soluté I dans le volume. Z_I est le nombre de voisins les plus proches dans la couche interfaciale. ω est l'énergie d'interaction entre paires d'atomes.

II.4. Modèles à potentiel chimique

D'autres approches ont vu le jour pour décrire la ségrégation interfaciale, et cela en se basant sur des modèles faisant intervenir la notion de potentiel chimique. Ces approches ont été établies pour les applications de la chimie des surfaces. Toutefois, elles ont été utilisées pour les joints de grains à cause de la similarité du comportement.

II.4.1 Modèle de Mezey et Giber

Ces deux auteurs ont essayé de modifier le facteur d'enrichissement k [103,104] en utilisant les équations :

$$\mu_i^\delta = \xi_i^{0\delta} + RT \ln a_i^\delta - \sigma \omega_i \quad (\text{II.31})$$

$$\text{et } \Delta \bar{G}_1^E = RT \left(\ln \frac{f_1^\delta}{f_1} - \frac{\omega_1}{\omega_M} \ln \frac{f_M^\delta}{f_M} \right) \quad (\text{II.32})$$

Ils ont abouti à l'expression suivante:

$$K_I = \frac{X_I^\Phi / X_I^{bulk}}{[(1 - X_I^\Phi) / (1 - X_I^{bulk})]^{A_I/A_M}} = \exp \left\{ \left(\frac{A_I}{A_M} \right) \left[\frac{\mu_M - \mu_M^E}{RT} \right] - \left[\frac{\mu_I - \mu_I^E}{RT} \right] \right\} \quad (\text{II.33})$$

En supposant que : $A_i = A_i^0$ pour i pur ($i = I, M$), $\mu_i^E = \sigma_i^0 A_i^0 + \overline{\mu_i^E}$, $\mu_i \approx \overline{\mu_i^E}$ et en négligeant l'effet de la distorsion de l'interface pour le solvant, K_I peut être réécrit sous la forme :

$$K_I = \exp \left\{ \frac{(\sigma_M^0 - \sigma_I^0) A_I^0}{RT} + \frac{\mu_I(d)}{RT} \right\} \quad (\text{II.34})$$

Ils ont montré que le soluté I ségrège si $\frac{(\sigma_M^0 - \sigma_I^0)}{\sigma_I^0} \geq 0,05$ ou simplement si on veut utiliser les rayons

atomiques si $\frac{(r_M - r_I)}{r_M} \geq 0,15$.

Un accord qualitatif a été enregistré dans le cas de la ségrégation de surface pour beaucoup d'éléments [103]. Des modifications ont été portées sur cette approche pour prendre en considération les effets de l'anisotropie de l'énergie du joint de grains et la distorsion du réseau cause par les atomes du soluté et sa relaxation à l'interface [104–107]. Toutefois, son application aux interfaces internes fait toujours défaut.

II.4.2 Modèle de Luthra et Briant

De leur côté, Luthra et Briant [108] ont proposé une autre expression pour l'isotherme de la ségrégation :

$$\frac{X_I^\Phi}{X_I^{bulk}} = \left(\gamma_I^{bulk} \right)^{1-f_1} \exp \left[\frac{(\sigma_M f_2 - \sigma_I) A_I^0}{RT} \right] \quad (\text{II.35})$$

ou γ_I^{bulk} est le coefficient d'activité du soluté dans le volume, f_1 et un facteur traduisant le rapport des enthalpies libres du joint de grain et du volume, f_2 et le rapport des aires molaires partiels de I dans la solution et l'aire molaire dans la matrice pure. σ_M et σ_I sont les énergies d'interface de l'élément de la matrice et de l'élément I . A_I^0 est l'aire molaire standard de I au joint de grain [108]. La difficulté avec ce modèle est que les paramètres qui apparaissent dans l'expression (II.35) ne sont pas faciles à déterminer. En réalité, cette approche est semblable à celle de Guttman dans laquelle le comportement non idéal est relié par l'approximation de la solution régulière (quasi-chimique). L'expression (II.35) serait donc applicable exclusivement dans le cas des systèmes dilués.

II.5 Modèles pour la ségrégation à des sites différents

Deux joints de grains différents auront des structures dissemblables si les structures individuelles des interfaces sont différentes. Par conséquent, l'enthalpie libre de ségrégation sera aussi différente pour les différentes positions de ségrégation. Pour les matériaux polycristallins, un spectre de l'enthalpie

libre de ségrégation subsiste pour déterminer la composition d'équilibre d'un joint de grains individuel. Cependant, une seule valeur ΔG_0 est impliquée dans les isothermes de ségrégations mentionnées dessus. La seule valeur de ΔG_0 physiquement valide est celle qui correspond à la ségrégation du soluté à une position particulière dans un joint de grains donné [109]. Les isothermes de ségrégation donnée ci-dessus peuvent ainsi être appliquées convenablement uniquement à la détermination des paramètres thermodynamiques caractéristiques de la ségrégation d'un élément à un joint de grain choisi dans un bicristal.

Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que les atomes de solutés ségrègent à des sites de joints de grains semblables (incitant la plus forte diminution de l'enthalpie libre de Gibbs du système) [20]. Une application des isothermes de ségrégation énoncés ci-dessus pour les polycristaux ne fournit que les valeurs moyennés des paramètres caractéristiques sur tout le spectre des joints de grains et des sites de joints de grains, avec ainsi peu de signification physique. D'un autre coté, certains modèles ont été développés pour décrire la ségrégation à des sites différents de joints de grains.

II.5.1 Modèle BET

Dans la théorie BET bien connue de Brunauer, Emmett, et Teller [110] décrivant l'adsorption en multicouches de gaz aux surfaces libres, on suppose, en tenant compte des différents états énergétiques des atomes dans les couches individuelles, que la surface est remplie par des atomes de soluté comme le montre la figure II.2.

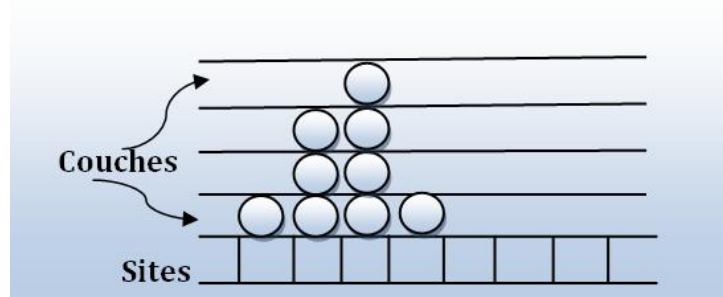


Fig I.2 Illustration de la formation d'une multicouche selon le modèle BET

Sur la surface, il ya n_1 sites occupés par un seul atome de soluté, n_2 sites occupés par deux atomes, et ainsi. Il est supposé que l'énergie de Gibbs d'adsorption dans la première couche ΔG_1^I possède une valeur particulière alors que dans les couches supérieures sa valeur ΔG_i^I est égale à l'enthalpie libre de condensation. Dans le cas de la ségrégation d'interface, nous pouvons considérer deux valeurs différentes (ou plus) de l'énergie de Gibbs de la ségrégation. Il est également supposé que les processus d'adsorption et de désorption se produisent exclusivement entre l'interface et le volume, et les atomes ne sont pas autorisés à se déplacer d'une couche à une autre.

Selon ces hypothèses, l'isotherme BET est formulé comme suivant:

$$\theta^\phi = \frac{X_I \exp[-(\Delta G_I^i - \Delta G_I^l) / RT]}{(1 - X_I) \{1 - X_I + X_I \exp[-(\Delta G_I^i - \Delta G_I^l) / RT]\}} \quad (\text{II.36})$$

Il est évident que pour les faibles concentrations en volume X_I , l'isotherme de Langmuir-McLean est obtenue. Particulièrement, (II.36) peut être étendue pour contenir plusieurs différentes valeurs de ΔG_I^i et être ainsi capable de décrire la ségrégation interfaciale à différents positions.

Le modèle BET a été appliquée pour décrire la ségrégation de l'étain aux joints de grains du fer CC [91], et d'interpréter la ségrégation du soufre, du phosphore et d'antimoine dans le fer et le nickel [91]. La ségrégation multicouche a également été repérée dans d'autres systèmes comme le tellure et le sélénium dans le fer CC, le phosphore dans le tungstène et le bismuth dans le cuivre [91].

II.5.2 Modèles pour sites Individuels

White et al. [111,112] ont étendu le traitement de Mc-Lean pour un système binaire $M-I$ en considérant un joint de grain contenant N sites avec différentes valeurs de l'enthalpie libre standard de ségrégation, $\Delta G_{I,k}^0$ ($k = 1, \dots, N$). La concentration interfaciale $X_{I,k}^\phi$ du soluté I à une position k est donnée dans leur modèle par :

$$X_{I,k}^\phi = \frac{X_I \exp(-\Delta G_{I,k}^0 / RT)}{1 + X_I [\exp(-\Delta G_{I,k}^0 / RT) - 1]} \quad (\text{II.37})$$

La fraction atomique totale du soluté à l'interface observable expérimentalement, X_I^ϕ sera donc une moyenne pondérale totalisée sur tous les sites d'interface. La fraction F_k des sites totaux à l'interface ayant la même valeur de l'enthalpie libre standard de ségrégation est $\sum_k^N F_k = 1$, et ainsi:

$$X_I^\phi = \sum_k^N F_k X_{I,k}^\phi \quad (\text{II.38})$$

Nowicki et Biscondi [113,114] ont modifié cette approche par la normalisation des paramètres par unité de surface :

$$F_k = \frac{Q_k}{P'} \quad (\text{II.39})$$

où P' est la densité atomique moyenne de surface du solvant dans le cristal et Q_k est le nombre de sites de type k par unité de surface. En utilisant l'expression (II.37), Il serait possible, à différentes températures et à différents joints de grains et pour une concentration des joints de grains donnée, de comparer les résultats des valeurs calculées de l'énergie de Gibbs de ségrégation [114]. Dans cette optique, des valeurs comparables d'environ $\Delta H_o^\circ \approx 232$ kJ/mol ont été déterminées pour la ségrégation

d'oxygène à différents sites des joints de grains du molybdène [113], bien que cette valeur semble être particulièrement élevée.

Suzuki [115] présume que la valeur moyenne de l'espèce ségrégée X_{av}^ϕ , doit représenter l'effet structurel de la distribution de l'énergie de Gibbs de la ségrégation:

$$X_{av}^\phi = \int_0^\infty X_I^\phi(\Delta G_I) f(\Delta G_I) d\Delta G_I \quad (\text{II.40})$$

ou $f(\Delta G_I)$ est la fonction de distribution de l'enthalpie libre de ségrégation et $X_I^\phi(\Delta G_I)$ est la concentration de soluté I à un joint de grain avec une enthalpie libre de ségrégation ΔG_I . Une distribution gaussienne peut être utilisée pour représenter la fonction de distribution $f(\Delta G_I)$.

II.6 Modèles à fonctions thermodynamiques

Les modèles présentés jusqu'ici peuvent nous fournir les valeurs caractéristiques de la thermodynamique de la ségrégation aux joints des grains et cela par *ajustage* des expressions aux données expérimentales. Toutefois, la connaissance des valeurs de ΔH et ΔS est primordial pour connaître le vrai comportement d'un système donnée vis-à-vis à la ségrégation. Soulignons que la plupart des modèles de la prédiction de la ségrégation ont été établit initialement pour étudier le phénomène pour les surfaces et non pas pour les interfaces.

L'application sur les interfaces exige des considérations supplémentaires qui mettront en compte les caractéristiques structurales des joints de grains. Dans ce qui suit, nous allons donner un bref aperçu sur quelques modèles qui ont été établit dans ce contexte.

II.6.1 Modèles de Wynblatt et Ku

En se basant sur les travaux de Friedel [116], et par assemblage des effets de l'énergie libre de surface et de la déformation élastique du réseau, Wynblatt et Ku [117] ont utilisé le modèle de la solution régulière pour formuler l'expression de la composition de surface :

$$\frac{X_A^S}{X_B^S} = \frac{X_A^b}{X_B^b} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{II.41}),$$

où ΔH_a est l'enthalpie de ségrégation. Une expression similaire pour les systèmes non réguliers a été ainsi énoncée:

$$\frac{X_A^S}{X_B^S} = \frac{X_A^b}{X_B^b} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{KT}\right) \quad (\text{II.42}),$$

où ΔS_a est l'entropie de ségrégation..

II.6.2 Modèle de Miedema

En se basant aussi sur le modèle de la solution régulière, Miedema [118] a proposé un modèle théorique rassemblant les trois effets de la ségrégation de surface :

$$\frac{C_l^A}{C_b^A} = \exp \left[f \Delta H_{sol}^A - \frac{g (\gamma_A^{s,0} - \gamma_B^{s,0}) V_A^{2/3}}{3RT} + 0.42 \overline{KV}_m \frac{\delta^2}{RT} \right] \quad (\text{II.43}),$$

C_l^A et C_b^A sont respectivement les concentrations de A dans la première monocouche et dans le volume, f est le facteur de relaxation (= 0.71), g est une constante égale à $4.0 \cdot 10^8$, $\gamma_i^{s,0}$ est la tension de surface de i à l'état solide, K est le module du volume du soluté, V_m est le volume molaire moyen et

$$\delta = \frac{V_A^{1/3} - V_B^{1/3}}{V_m^{1/3}}.$$

Le modèle de Miedema n'est applicable que lorsque la taille du soluté est environ deux fois moins à celle du solvant (Fe dans Zr). Néanmoins, cette méthode simple offre une vue très réaliste de la ségrégation de surface dans systèmes [9]. Miedema calcule l'enthalpie de surface et la chaleur de solution par l'introduction de deux paramètres [119,120] : $\Delta\phi^*$ de nature électrochimique et qui serve à mesurer le transfert de charges entre les métaux A et B de l'alliage, le second $\Delta n^{1/3}$ est la différence de densité de charge et qui serve à mesurer la différence de tension de surface. Cependant, Miedema ne précise pas si ces deux paramètres ont un contenu physique.

Les calculs théoriques de Miedema pour 22 systèmes (tableau II.2) [118] sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux excepté pour le système Ni-Pt, où Miedema suppose que la valeur du terme de l'énergie de déformation est amplifiée.

Tableau II.2. Différents effets pour la ségrégation de surface comparés selon [118].

A (B: solvant)	I Chaleur de solution	II tension de surface	III Effet de taille	$\ln\left(\frac{C_I^A}{C_b^A}\right)$	Expérience
Ag (Au)	-0,5	+2.1	0.0	+1.6	Oui
Ag (Au)	-0,6	-2.1	0.0	-2.7	Non
Au (Cu)	-0,8	+2.2	+1.0	+2.4	Oui
Cu(Au)	-0,6	-1.8	+1.0	-1.4	Non
Ag(Cu)	+0,1	+4.3	+0.8	+5.2	Oui
Ag(Pd)	-0.7	+6.3	+0.2	+5.8	Oui
Au(Pt)	+0.5	+7.5	+0.2	+8.2	Oui
Au(Pd)	0.0	+4.1	+0.2	+4.3	Oui
Cu(Ni)	+0.7	+3.6	0.0	+4.3	Oui
Ni(Cu)	+0.7	-3.4	0.0	-2.7	Non
Cr(Fe)	-0.2	+1.0	0.0	+0.8	Oui
Zr(Fe)	-3.4	+5.8	+3.2	+5.6	Oui
Cu(Fe)	+1.6	+4.3	0.0	+5.9	Oui
Ni(Fe)	-0.2	+0.6	0.0	+0.4	Oui
Mn(Fe)	0.0	+5.5	0.0	+5.5	Oui
Cr(Pt)	-2.4	+0.9	+0.8	-0.7	Non
Fe(Pt)	-1.3	-0.1	+0.8	-0.6	Non
Cu(Pt)	-0.7	+4.1	+0.7	+4.1	Oui
Ni(Pt)	-0.5	+0.4	+1.2	+1.1	Non
Ag(Rh)	-1.1	+11.2	+0.4	+12.7	Oui
Pt(Os)	-0.1	+6.8	+0.1	+6.8	Oui
Au(Ni)	+1.0	+6.8	+1.7	+9.5	Oui

II.6.3 Modèle de Kumar

Kumar et Eyre [121] et en se basant sur l’hypothèse que la limite de saturation des joints de grains est égale à l’unité, ont modifié l’équation dite de Langmuir–McLean (II.15) pour qu’elle s’adapte aux solutions diluées:

$$\ln \frac{x_b}{(1-x_b)x_c} = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (\text{II.44}).$$

Les deux ont montré que la loi théorique de Langmuir-McLean est convenablement vérifiée expérimentalement (figure II.3).

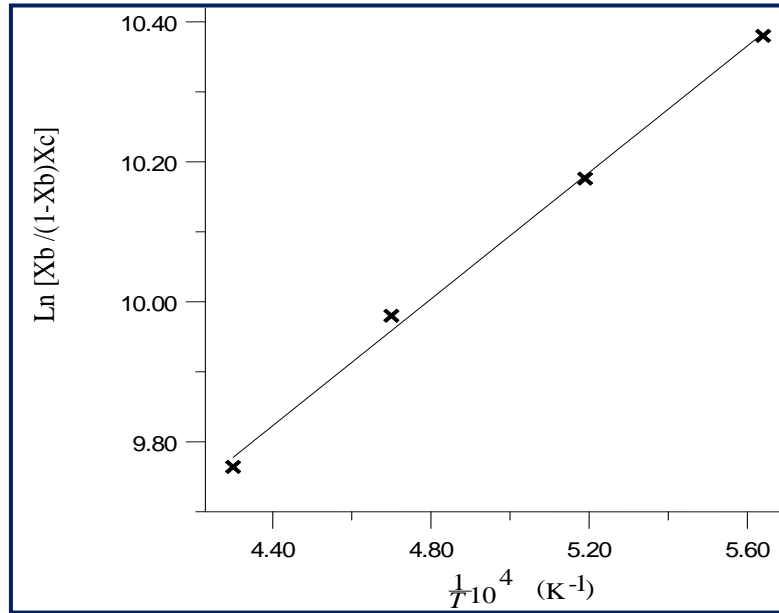


Fig.II.3. Courbe de Langmuir-McLean pour la ségrégation de l'oxygène aux joints de grains du molybdène, mesurée par AES [121]. Connaissant les valeurs de X_b et X_c on peut déterminer ΔG .

II.6.4 Modèle de Mukherjee et Moran Lopez

Pour les systèmes composés de métaux de transition [13,122], et en se basant sur une simple théorie de liaisons fortes dans la ségrégation de surface, Mukherjee et Moran Lopez ont établi un modèle pour estimer la composition d'interface d'équilibre d'un système $I_X M_Y$ en minimisant l'énergie libre totale.

Ils ont utilisé une forme rectangulaire de la densité des états de la bande d avec une bande passante W , un centre de bande ε et le remplissage de la bande comme paramètres d'entrée seulement et prédit la ségrégation de surface pour tout système binaire de métaux de transition. Ainsi :

$$F(X_0, X_1, \dots, X_N) = \sum_{\lambda} \left([E_{\lambda} + kT(X_{\lambda} \ln X_{\lambda} + Y_{\lambda} \ln Y_{\lambda})] - \mu N \sum_{\lambda} X_{\lambda} \right) \quad \text{(II.45)}$$

avec:

$$E = -\frac{1}{2} W_n (1 - n) + n \varepsilon_0. \quad \text{(II.46)}$$

X et Y désignent les compositions en volume $I_X M_Y$, et Y_{λ} est la composition d'une surface individuelle ($\lambda = 0$) et les sous-couches de surface (1,2,...), W_n est la bande passante centrée à l'énergie ε_0 , et n est la fraction occupée.

A l'encontre du modèle de Miedema [119,120], la concentration d'équilibre pour la surface peut être calculée pour n'importe quelle composition de volume et cela en fonction de la température.

Mukherjee et Moran-Lopez ont utilisé cette approche pour prédire la ségrégation de surface pour tout alliage binaire constitué de métaux de transition.

II.6.5 Modèle BFS

Une technique a été développée par Bozzolo, Ferrante et Smith [123] pour calculer les propriétés des systèmes thermodynamiques telles que l'enthalpie de formation, l'énergie de surface [124] et l'enthalpie de ségrégation des impuretés de substitution [22]. Dans cette technique, l'énergie de ségrégation ΔE_I^{seg} vaut la différence entre l'enthalpie de formation d'un cristal semi-infini M avec un atome d'impureté I localisé dans un site du réseau sur un plan parallèle à la surface, et l'enthalpie de formation de la même structure mais pour un atome I se trouvant dans le volume. Analogiquement au modèle de Wynblatt et Ku, ΔE_I^{seg} peut être exprimée comme une somme de deux contributions, le terme de déformation ΔE_I^{def} , et le terme chimique ΔE_I^{chim} :

$$\Delta E_I^{seg} = \Delta E_I^{chem} + \Delta E_I^{strain} \quad (\text{II.47})$$

ou :

$$\Delta E_I^{strain} = e_I^{strain,\Phi} - e_I^{strain,bulk} - e_M^{strain,\Phi} \quad (\text{II.48})$$

et:

$$\Delta E_I^{chem} = \sum_q g M_q [f_q^\Phi e_{Mq}^{\prime chem} + g_q^\Phi e_{Mq}^{\prime\prime chem}] - N_I e_{Mb}^{\prime chem} - N_2 e_{Mb}^{\prime\prime chem} + g I \Phi e_I^{chem,\Phi} - g I b e_I^{chem,b} \quad (\text{II.49})$$

e_i^{strain} et e_i^{chem} sont respectivement l'énergie de déformation et l'énergie chimique ($i=I, M$), Φ est l'interface et b le volume. Les g_i sont les fonctions de couplage de i à l'interface et dans le volume (les fonctions de couplage relie les deux effets de déformation et chimique); et $e_{Mq}^{\prime chem}$ et $e_{Mq}^{\prime\prime chem}$ sont les énergies chimiques entre les atomes des plus proches voisins et leurs voisins (deuxième proche voisin), dans la couche q . N_I et N_2 sont les nombres totaux des plus proches voisins et leurs voisins, respectivement. f_q^Φ et g_q^Φ sont les nombres des plus proches voisins et leurs voisins respectivement dans la couche q par rapport à un atome localisé dans la couche Φ .

Le modèle BFS a été vérifié avec réussite pour la ségrégation de surface [22], et il peut être appliqué aux joints de grains après des modifications appropriées.

II.6.6 Approche SMA-TBIM

Pour étudier la ségrégation interfaciale, le modèle TBIM de liaisons fortes d'Ising (dénommé d'après le physicien Ernst Ising) a été utilisé pour l'étude de la ségrégation de surface [125,126]. Ce modèle a été étendue aux joints de grains en déterminant les paramètres énergétiques du modèle d'Ising par des simulations atomistiques utilisant des potentiels atomiques issus de l'approximation du second-moment (SMA) de la méthode des liaisons fortes [127,128]. La concentration X_I^P du soluté I dans le plan P parallèle au plan du joint de grain peut être déterminé par :

$$\frac{X_I^p}{(1-X_I^p)} = \frac{X}{(1-X)} \exp\left(-\frac{\Delta G_{I,p}}{RT}\right) \quad (\text{II.50})$$

$\Delta G_{I,p}$ est l'enthalpie libre de la ségrégation de I au plan P . L'enthalpie $\Delta H_{I,p}$ se compose de deux contributions : standard et d'excès,

$$\Delta H_{I,p} = \Delta H_{I,p}^0 + \Delta H_{I,p}^E \quad (\text{II.51})$$

L'aboutissement le plus important du modèle SMA-TBIM est la détermination des paramètres énergétiques sur la base de simulations réalistes [128].

II.7 Représentations graphiques

Pour donner une image qualitative de la ségrégation de surface, des auteurs [6-8,77] ont proposé des reproductions graphiques des formulations théoriques. Nous mentionnons :

II.7.1 La représentation graphique de Hamilton [6] : en se basant sur des variables élémentaires présentés par Miedema, Hamilton suppose que la chaleur de ségrégation est donnée par une expression de la chaleur de vaporisation, de la chaleur d'adsorption du soluté sur la surface du solvant et de la chaleur de la solution. Les tensions de surface ont été calculées à partir d'expressions empiriques proposées par Miedema [119,120]:

$$\gamma = 3176 \frac{n_{sw}^{5/3}}{(\varphi^* - 0.6)^2} \quad (\text{II.52}).$$

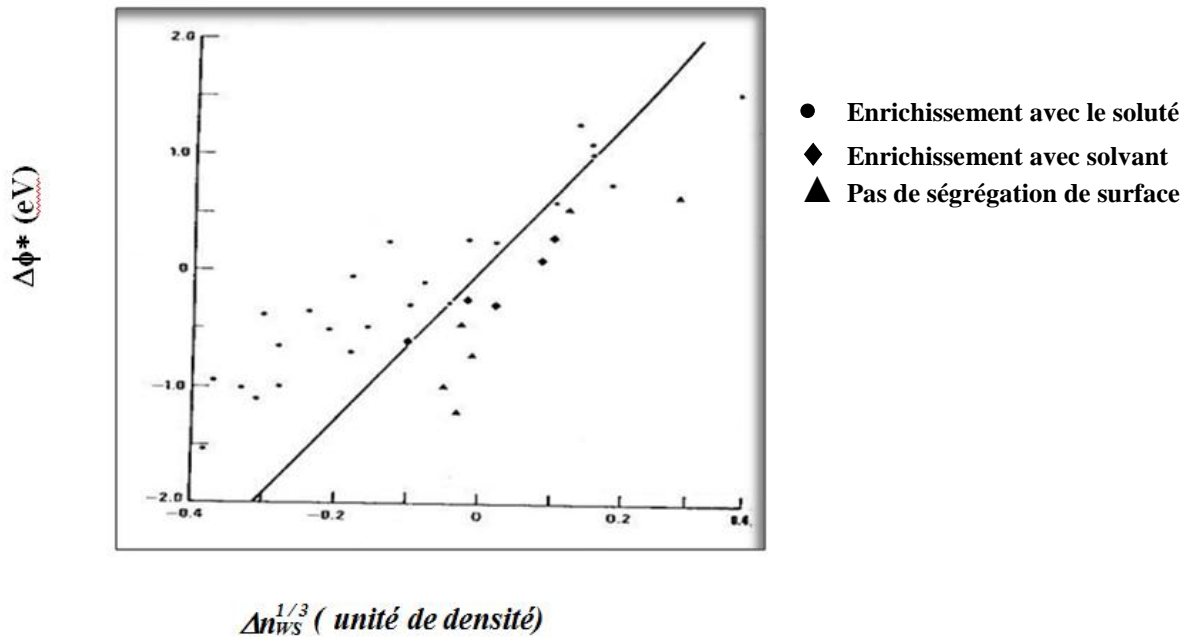


Fig.II.4- Représentation graphique de Hamilton [6].

Pour les alliages dont les données expérimentales de la ségrégation sont disponibles, le paramètre $\Delta\phi^*$ est tracé en fonction de $\Delta n_{sw}^{1/3}$. Deux régions coexistantes sur le graphe obtenu (figure II.4), séparées par une droite tracée selon le modèle idéal de l'énergie de surface. La ségrégation aura lieu seulement si on est dans la région au-dessus de la droite.

L'accord avec les résultats expérimentaux est en général bon. Les résultats indiquent aussi que les différences d'énergies de surface est l'effet dominant pour la ségrégation.

II.7.2 La représentation « ε^* - σ^* » : dans ce modèle, les forces de liaison ε^* et le rapport de taille σ^* sont les paramètres décisifs de la ségrégation de surface. Abraham et al [7] définissent ces paramètres sont comme suit:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad \text{et} \quad \sigma^* = \frac{r_2}{r_1} \quad (\text{II.53}),$$

où ε_{ij} est la force de liaison entre l'atome i et l'atome j ; r_i est le rayon atomique du composant i .

La méthode de Monté Carlo classique a été utilisée pour estimer la force motrice de ségrégation ΔQ_ϕ^r où r fait référence à la relaxation et l'indice ϕ à l'énergie potentielle totale du système.

La ségrégation de surface est défini par une relation entre ε^* et σ^* de façon à ce que $\Delta Q_\phi^r = 0$. La représentation « ε^* - σ^* » est limitée aux cas des solutions très diluées.

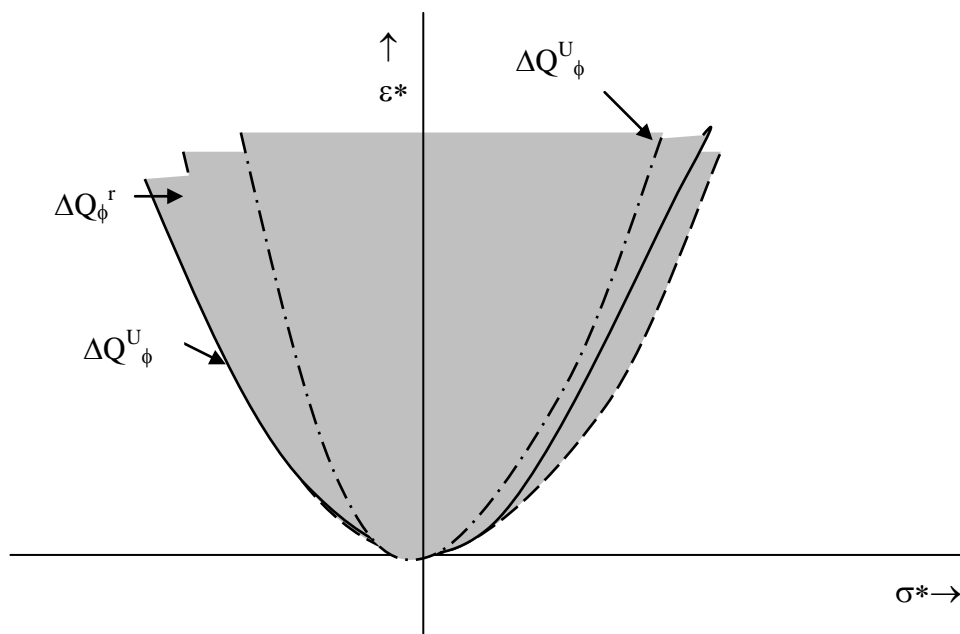


Fig.II.5- Représentation ε^* - σ^* pour les prédictions de la ségrégation dans les alliages dilués; les zones en gris représentent les régions de la ségrégation [7] .

II.7.3 La représentation « γ^* - σ^* »: Abraham montre aussi [8] que l'énergie de surface due aux liaisons coupées et l'énergie de déformation élastique peuvent être les deux principales contributions de la force motrice de la ségrégation, et elles s'expriment en fonction de deux paramètres:

- le rapport des énergies spécifiques de surface $\gamma^* = \gamma_2 / \gamma_1$,
- le rapport des tailles atomiques $\sigma^* = \sigma_2 / \sigma_1$.

Se basant sur le calcul de l'énergie libre de ségrégation comme étant la somme des deux contributions, il propose la représentation graphique $\gamma^* - \sigma^*$:

$$\frac{\Delta Q_a}{\epsilon_{11}} = C_s (\gamma^* - 1) - C_e (\sigma^* - 1)^2 \quad (\text{II.54}),$$

où ΔQ_a est l'énergie libre de ségrégation de surface, C_s et C_e sont des constantes indépendantes de γ^* et σ^* . La courbe $\Delta Q_a = 0$ sépare les deux zones de ségrégation et non ségrégation pour n'importe quel système binaire. Une vision générale pour les différentes théories proposées par Abraham [8] est présentée en figure (II.6). Parmi les résultats expérimentaux de 45 alliages métalliques, trois binaires seulement sont en désaccord avec les prédictions de la représentation $\gamma^* - \sigma^*$.

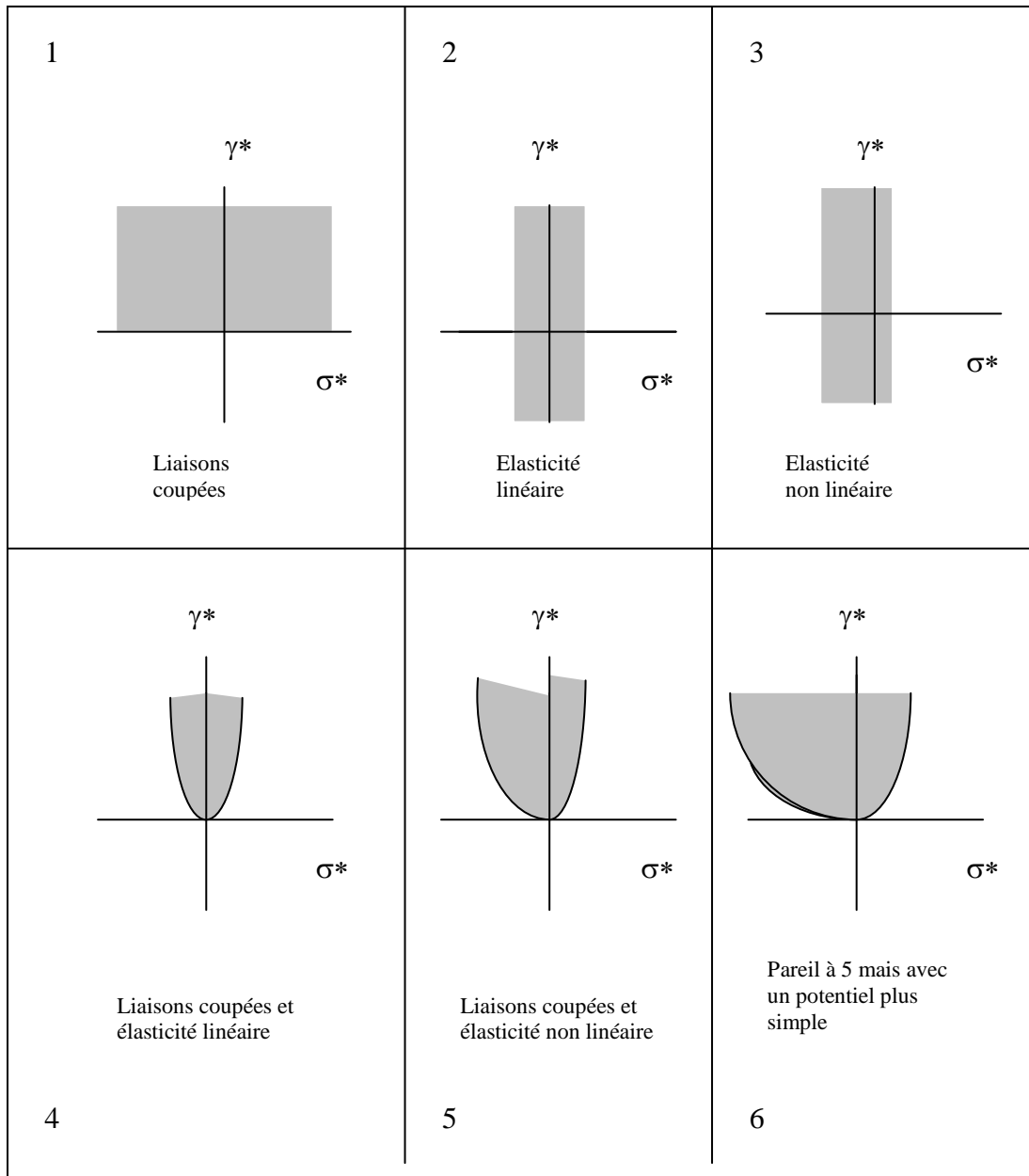


Fig.II.6. Représentation schématique pour les prédictions de la ségrégation de surface pour les différents modèles théoriques; les zones en gris représentent les régions de la ségrégation [8].

II.7.4 Les représentations « K - γ » et « K* - γ* » [77].

Hammiche et Shebzukhov ont étudié l’influence d’une impureté sur les propriétés physico-chimiques de la surface des solutions binaires liquides ou solides. Pour une solution diluée, le rapport $\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1}$ des fractions molaires de l’impureté à la surface et au volume est donné par :

$$K = \frac{d x_1^{(\sigma)}}{d x_1} = \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1} \quad \text{(II.55),}$$

où K est le coefficient de ségrégation. Hammiche et Shebzukhov expriment encore l'influence de l'impureté sur l'adsorption relative $I^{(I)}$, sur l'énergie et l'enthalpie libre de la surface. Cette influence (cas idéal) est représentée par des graphiques simples « $K-\gamma$ » dont le système de coordonnées se base seulement sur les valeurs de certaines propriétés physico-chimiques des constituants à leurs états purs (figures II.7-II.10).

Dans le cas où les solutions sont régulières, Hammiche et Shebzukhov montrent que des graphes similaires $K^* - \gamma^*$ peuvent être obtenus, avec :

$$K^* = \frac{x_1^\sigma}{x_1} = \left[\frac{(\sigma_{02} - \sigma_{01})\omega_{01} + (Q - Q^{(\sigma)})}{RT} \right] \quad (\text{II.56}), \quad \text{et} \quad \gamma^* = \gamma - \frac{Q}{RT} \quad (\text{II.57}),$$

où : Q et $Q^{(\sigma)}$ sont les énergies de miscibilité dans le volume et à la surface respectivement. Ainsi, les zones qui apparaissent dans la représentation $K^* - \gamma^*$ dépendent essentiellement des valeurs de Q et $Q^{(\sigma)}$.

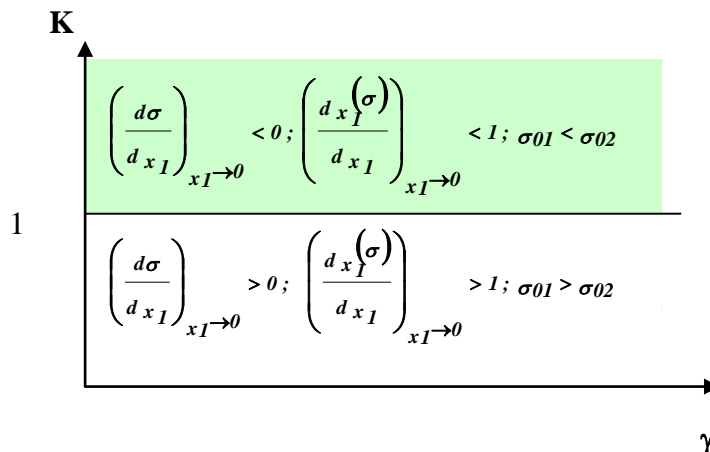


Fig.II.7. Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur la tension de surface σ et sa répartition dans le volume et à la surface de la solution [77] .

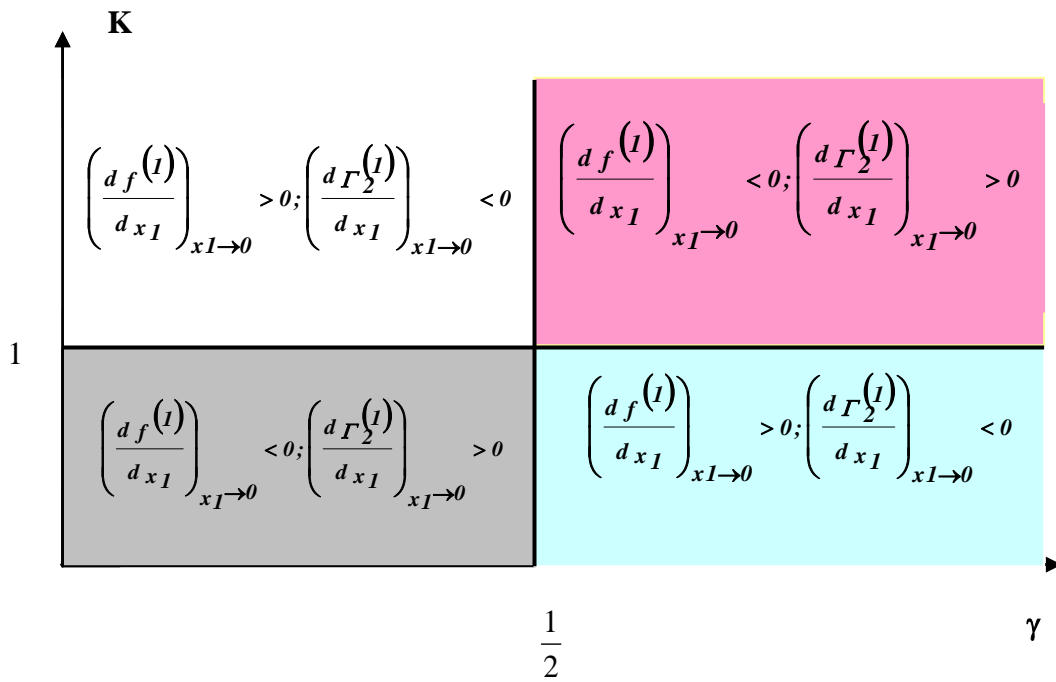


Fig.II.8. Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur l'énergie libre molaire $f^{(I)}$ et l'adsorption $\Gamma^{(I)}$ relatives d'excès [77].

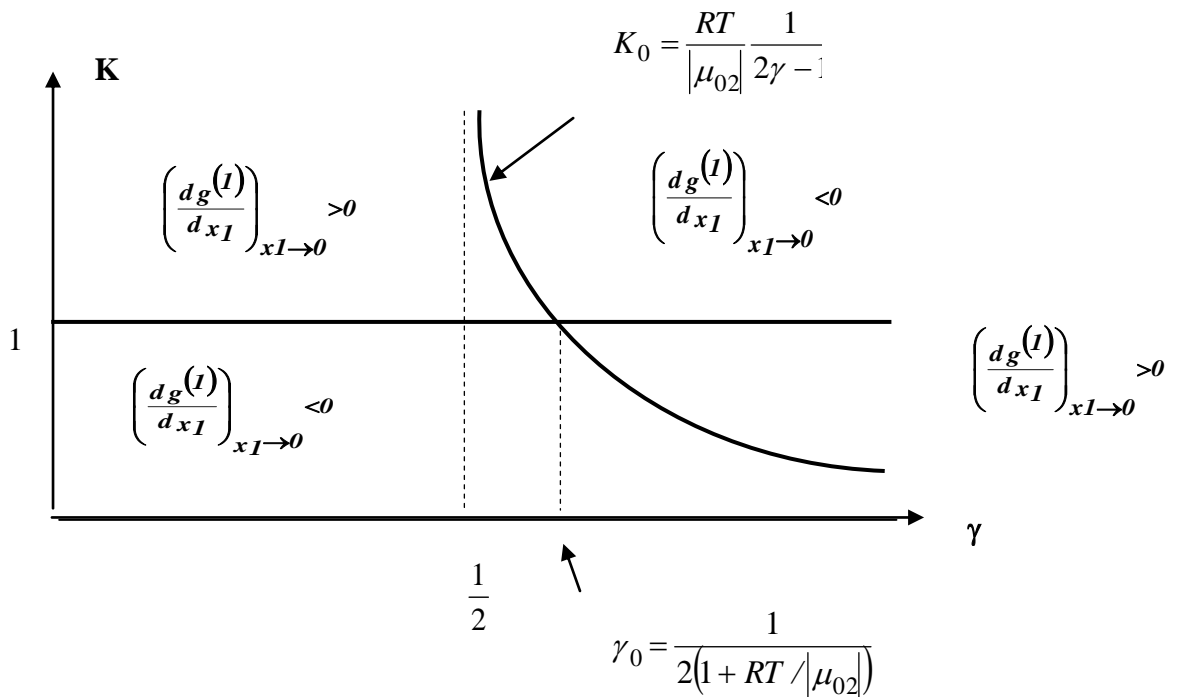


Fig. II.9. Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur la l'enthalpie libre molaire relative d'excès $g^{(I)}$ [87].

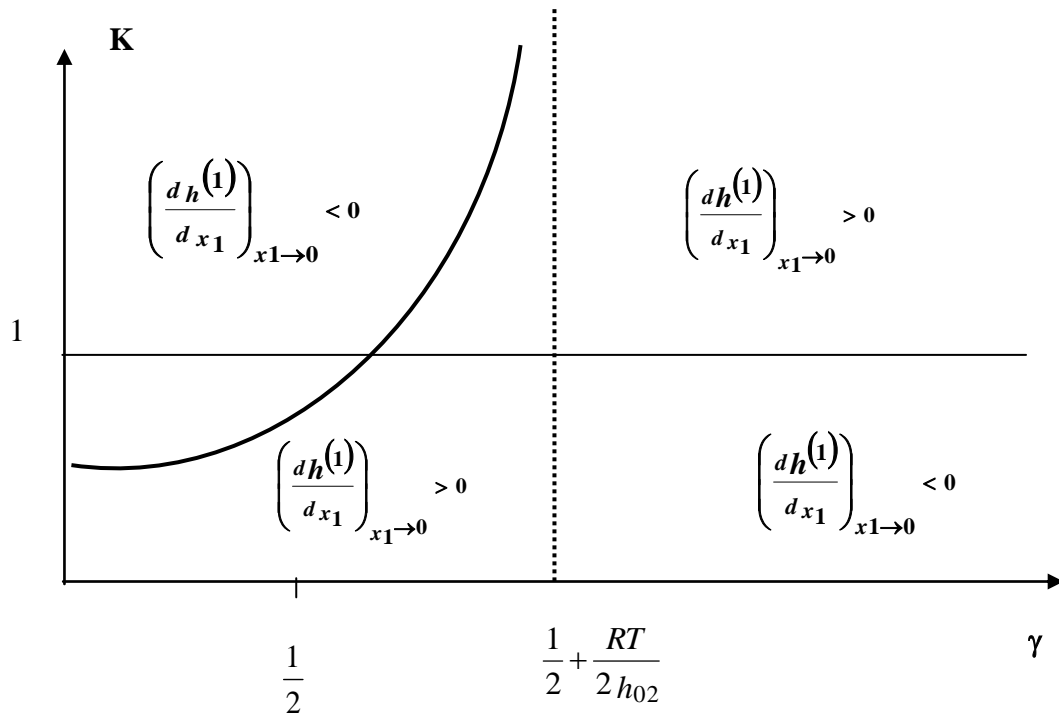


Fig.II.10. Schéma illustrant l'influence de l'impureté sur la l'enthalpie molaire relative d'excès $h^{(1)}$ [77].

II.8. Modèles fondés sur la mécanique quantique et la mécanique moléculaire

Beaucoup de modèles fondés sur des principes quantiques et moléculaires statistiques ont été développés pendant ces dernières décennies pour étudier la ségrégation de surface ou d'interface. La mécanique quantique ou la mécanique statistique ont été la base de ces modèles et des fois un couplage des deux. Le principe fondamental de ces méthodes est de déterminer les forces interatomiques chimiques et physiques agissant sur la surface étudiée. Ces modèles diffèrent essentiellement par leur principe et par leur degré de complexité. Toutefois ces modèles sont limités au traitement des solutions substitutionnelles.

Dans les calculs par mécanique quantique, on utilise les premiers principes (ab initio) pour résoudre l'équation de Schrödinger [129]. Nous soulignons ici que ces calculs ne sont pas simples et peuvent prendre un temps très long, et des approximations seront utiles comme celle de la théorie de la fonction de densité.

Dans les méthodes utilisant la mécanique statistique, deux étapes sont nécessaires :

- établir d'abord des potentiels interatomiques décrivant les liaisons atomiques dans un ensemble d'atomes reproduisant un joint de grain (bicristal). Les potentiels décrivant la structure et les propriétés du matériau peuvent être obtenus par des calculs ab-initio de la mécanique quantique, ou en utilisant des potentiels empiriques ou semi-empiriques.

- L'étape qui vient ensuite c'est le calcul de la structure donnant l'équilibre par des méthodes de simulation comme la statique moléculaire (MS), ou la dynamique moléculaire (MD) ou encore celle de Monte Carlo (MC).

Nous soulignons que les résultats obtenus à partir de simulations atomistiques et concernant la structure des joints des grains et les grandeurs thermodynamiques associées ne sont jamais totalement fiables, à cause du grand nombre de degrés de liberté, de sorte qu'ils ne peuvent pas être adaptés et maîtrisés tous en même temps [130].

II.8.1 Modèles fondés sur la mécanique quantique

Les méthodes quantiques basées sur les premiers principes ont été largement utilisés pour calculer la ségrégation interfaciale et ses conséquences sur les différents phénomènes de joints de grains. Ces modèles sont basés sur la solution de l'équation de Schrödinger indépendamment du temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.58})$$

Ψ est la fonction d'onde et H est l'Hamiltonien non-relativiste, avec :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - d_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>1} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|d_\beta - d_\alpha|} \quad (\text{II.59})$$

où r_i sont les positions des électrons, d_α sont les positions nucléaires et Z_α sont les charges nucléaires. Les quatre termes de (II.59) représente respectivement: l'énergie cinétique des électrons, les attractions électron-noyau, les répulsions électron-électron et les répulsions noyau-noyau [129].

Vu la complexité des systèmes, l'équation peut être résolu d'une manière approximative en utilisant des fonctions simples au lieu de la fonction d'onde.

En utilisant cette méthode, l'effet de la ségrégation de bore et de soufre sur la cohésion des joints de grains a été expliqué en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle [131]. Pareillement, la co-ségrégation de bore, de titane et de l'oxygène aux joints de grains du fer $_\alpha$ a été étudiée en se basant sur les analyses de la densité d'états [132].

II.8.2 Méthodes utilisant la mécanique statistique

II.8.2.1 Les potentiels Interatomiques

Pour estimer convenablement les énergies des différentes configurations atomiques, des modèles fiables de simulation de la structure des joints de grains sont nécessaires. La réalisation de cette simulation est basée sur l'application de divers potentiels interatomiques, et qui sont obtenus par diverses méthodes comme les calculs ab-initio [133], ou en utilisant des approches empiriques ou semi-empirique telles que la méthode de l'atome entouré (EAM) [134], les potentiels Finnis-Sinclair [135].

La façon la plus simple pour décrire la structure atomique des matériaux et de déterminer l'énergie interne totale du système est l'utilisation de potentiels interatomiques [136], en utilisant ces potentiels, l'énergie interne peut être exprimée de la manière suivante :

$$U = \frac{1}{2} \sum \phi_{ij}(R_{ij}) \quad i \neq j \quad (\text{II.60})$$

$\phi_{ij}(R_{ij})$ qui traduit l'énergie répulsive entre les atomes i et j , R_{ij} est la distance entre atomes et ϕ_{ij} le potentiel d'interaction de paire entre la atomes i et j . $\phi_{ij}(R_{ij})$ peut être adapté aux données expérimentales des matériaux [136].

Un exemple typique de potentiel d'interaction de paire a été proposé par Lennard-Jones et qui peut servir à décrire l'interaction entre atomes. [137] :

$$\phi(R_{ij}) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (\text{II.61})$$

Ce potentiel est composé d'une partie attractive de longue portée en puissance 6 et d'une partie répulsive à courte portée en puissance 12 ($n = 6$; $m = 12$).

II.8.2.2 Méthode de l'atome entouré

C'est une technique semi-empirique, qui permet de calculer l'énergie totale d'un arrangement arbitraire d'atomes [136,138]. Dans cette approche, l'énergie interne U d'un métal est composée de deux termes:

$$U = \sum_i F_i \left(\sum_{j \neq i} \rho_j(R_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij, j \neq i} \Phi_{ij}(R_{ij}) \quad (\text{II.62})$$

F_i est la fonction d'incorporation qui traduit l'énergie nécessaire pour placer un atome i dans l'environnement homogène (gaz d'électrons libres), ρ_j est la densité électronique locale au site atomique d'incorporation. La fonction $\rho_j(R_{ij})$ est la fonction de densité radiale de l'atome j à la distance R_{ij} . Du moment que la méthode de l'atome entouré est une méthode semi-empirique, les trois fonctions F , ρ et ϕ sont adaptées aux valeurs expérimentales, ou aux résultats des premiers principes [139].

La méthode de l'atome entouré a été appliquée avec succès pour représenter la liaison métallique lors de l'étude de la chimie interfaciale pour des matériaux intermétalliques ordonnés [140, 141]. Aussi, elle a montré une grande performance dans l'étude de la cohésion intergranulaire [142], et la ségrégation du bismuth dans le cuivre [131].

II.8.2.3 Méthodes de simulation

Pour parvenir à déterminer l'énergie de la ségrégation de soluté à des sites individuels, et aussi décrire convenablement la structure des joints de grains, une unité contenant un certain nombre d'atomes

(cellule de simulation ou boîte [136]) doit être définie. La cellule de simulation contient l'unité structurale périodiquement répétée du joint de grain choisie à l'intérieur de plusieurs dizaines de plans atomiques parallèles à l'interface de ses deux côtés. Cette cellule se répète également en trois dimensions et la simulation représente le motif fini de cette interface. Il existe plusieurs manières de calculer les structures des joints de grains ségrégués, et les techniques les plus intéressantes sont celles de la statique moléculaire, de la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo.

II.8.2.3.1 Statique moléculaire

La statique moléculaire représente le moyen le plus simple de simulation atomistique, et elle a comme objectif la simulation des propriétés structurales et thermodynamiques. Cette technique est basée sur la détermination de la configuration atomique offrant l'énergie minimale du système à partir de modèles d'énergie en fonction de la position des atomes, $U(ri)$.

En commençant par une configuration initiale choisie, les forces entre les atomes sont calculées et les atomes sont légèrement décalés dans la direction de ces forces. Lorsque la configuration stable (d'équilibre) est atteinte, toutes les forces disparaissent, et au cours de cette minimisation, l'entropie est négligée et, par conséquent, les résultats obtenus sont liés à la température de 0 K (c'est-à-dire que tous les effets vibratoires sont négligés). La minimisation donne seulement des minima énergétiques locaux, mais pas le minimum global, et de ce fait, cette technique est sensible au choix de la configuration de départ. D'autre part, il s'agit d'une procédure de calcul très rapide et est largement utilisé dans les simulations atomistiques de la structure des joints de grains [129].

Pour appliquer cette technique aux études de la ségrégation des joints de grains, la structure des joints de grains doit être déterminée : d'abord sans le soluté, fournissant ainsi l'énergie interne (ou l'enthalpie) du système U_α^ϕ . Puis un atome du solvant est remplacé par un atome de soluté et la procédure de simulation est répétée. On détermine ainsi l'énergie U_β^ϕ de cette interface "ségréguée". La même procédure est effectuée pour le cristal massif, fournissant ainsi les énergies U_β^v et U_α^v respectivement. L'énergie de ségrégation est alors déterminée comme :

$$\Delta U_I = (U_\beta^\phi - U_\alpha^\phi) - (U_\beta^v - U_\alpha^v) \quad \text{(II.63)}$$

La statique moléculaire a été utilisée pour décrire le trappage de l'hydrogène et de l'hélium aux joints de grains du nickel [143], et aussi la ségrégation aux joints de grains du cuivre à l'inclinaison symétrique $\Sigma=7$ [144] (quand $\Sigma = 7$ il y aura un atome parmi 7 qui est partagé entre deux réseaux).

II.8.2.3.2 Dynamique moléculaire

Dans la dynamique moléculaire, les positions des atomes sont déterminées en fonction du temps. A cet effet, un algorithme de dynamique est utilisé pour le calcul des forces vitesses et accélérations. On parle de dynamique moléculaire *ab initio* (signifie depuis le début) si le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique (qui reposent sur les lois physiques de base et

établies sans postulats additionnels ou modèles spéciaux, et prenant en compte la structure électronique des particules et le caractère quantique des interactions mises en jeu). Si en revanche les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement, on parlera de dynamique moléculaire classique.

Dans l'algorithme de dynamique utilisé (par exemple l'algorithme "Verlet Positions"), l'intégration numérique de l'équation de Newton du mouvement de chaque atome doit être effectuée. Si la simulation comprend N atomes, il y a $N(N - 1)/2$ interactions possibles, et cette croissance en n^2 génère un nombre important de calculs. En conséquence, cette technique prend un temps très grand, et l'avantage principal est le calcul à des températures élevées [145].

La première étape de cette procédure est d'attribuer à tous les atomes dans une boîte choisie de la configuration de départ des positions r_i et des vitesses v_i . Pour une température donnée, la force f_i sur chaque atome est calculée en utilisant les potentiels interatomiques. Cette force est supposée restée constante pendant un pas de temps Δt choisi et les r_i et v_i correspondants sont trouvés. L'intervalle de temps doit être choisi plus petit que les périodes de vibrations atomiques ($10^{-12} - 10^{-13}$ s) mais les temps trop petits nécessitent des temps de calcul très longs. D'autre part, les grands écarts de temps peuvent causer de grandes erreurs de troncature et entraîner des instabilités lorsque les atomes s'approchent trop près. Le pas de temps typique est 10^{-15} s [129]. Le processus se poursuit jusqu'à ce que les propriétés du système convergent vers l'équilibre.

La première tentative d'application de la dynamique moléculaire aux études théoriques de la chimie des joints de grains a été effectuée par Hashimoto et al. pour la ségrégation du phosphore et du bore dans le fer- α . Ils ont été montré que le phosphore et le bore ségrégent préférentiellement aux sites interstitiels [146]. Malgré que les valeurs des énergies de ségrégation calculées par Hashimoto et al. sont trop élevés par rapport aux données expérimentales, ce travail innovateur a entrepris les efforts dans les simulations du comportement de ségrégation des joints de grains

II.8.2.3.3 Simulation de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo (MC), introduite par Metropolis et al en 1953, permet d'obtenir les structures des joints de grains à des températures élevées. Par opposition à la dynamique moléculaire qui calcule les trajectoires atomiques en adoptant les lois de la mécanique classique, la Méthode Monte Carlo procède à l'exploration de l'espace des configurations du système soumis à des conditions thermodynamiques particulières [147]. Dans ce cas, les grandeurs liées aux propriétés étudiées sont obtenues par une moyenne accomplie sur l'ensemble des configurations.

Les Simulation de Monte Carlo sont une famille de méthodes algorithmiques visant à calculer une valeur numérique approchée en utilisant des techniques probabilistes (d'où le nom de ces méthodes). Ici, la dynamique du système n'est pas prise en compte, et le temps nécessaire pour un équilibre réussi est beaucoup plus court par rapport à la dynamique moléculaire. Par conséquent, cette technique est idéale pour la détermination des grandeurs thermodynamiques moyennes. Selon la mécanique statistique, la valeur moyenne d'une fonction thermodynamique Q , est donnée comme :

$$\langle Q \rangle = \int Q(Z) \Pi_i(Z) \quad (\text{II.64})$$

Z est la fonction de partition du système. La probabilité Π_i de trouver une configuration particulière dans un ensemble statistique choisi est donnée alors :

$$\Pi_i = \frac{\exp[-U(Z)/kT]}{\int \exp[-U(Z)/kT] dZ} \approx \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-U(Z)}{kT}\right) \quad (\text{II.65})$$

U est l'énergie interne. En pratique, des séries aléatoires de configurations de la structure des joints de grain sont générées, ordinairement au moyen de l'algorithme de Metropolis [148]. A partir d'une configuration initiale, de nouvelles configurations avec des coordonnées atomiques modifiées sont produites au hasard. Le rapport des probabilités pour les configurations initiales et nouvelles est :

$$\frac{\Pi_n}{\Pi_i} = \exp\left(-\frac{U_n - U_i}{kT}\right) \quad (\text{II.66})$$

Dans les calculs, seul $\Pi_n > \Pi_i$ est accepté comme nouvelle configuration initiale. Si $\Pi_i > \Pi_n$, cette configuration est acceptée avec la probabilité Π_n / Π_i . Chaque répétition de la procédure avec une nouvelle configuration initiale est appelée étape MC. Dans cette procédure, la configuration utilisée comme initiale (qui ont été choisis arbitrairement) ne sont pas incluses dans l'ensemble. En raison d'une certaine corrélation temporelle, les configurations produites ne sont pas complètement indépendantes, et par conséquent, il est nécessaire de considérer uniquement les configurations non corrélées avec celles produites avant et après. Dans chaque étape MC, les atomes sont choisis aléatoirement et sont déplacés par des vecteurs aléatoires des longueurs des fractions du déplacement maximal autorisé.

Théoriquement, la technique Monte Carlo simule l'état d'équilibre du système. Etant donné que le joint de grain représente un état métastable de haute énergie en comparaison avec l'intérieur du cristal, l'équilibre atteint dans les simulations de MC indique la génération d'une structure de joint de grain stable.

De même que la simulation de la statique moléculaire, les ensembles avec et sans atomes de soluté sont générés et leurs énergies sont comparés. Les positions des atomes, leurs natures chimiques et le volume du système peuvent changer dans cette procédure en supposant constant : la température, la pression, le nombre total d'atomes et la différence des potentiels chimiques $\Delta\mu$.

À la température choisie et en utilisant un ensemble de configuration avec une concentration de soluté en volume choisie, la ségrégation aux joints de grains peut être modélisée par :

$$\frac{\Pi_n}{\Pi_i} = \exp\left(-\frac{U_n - U_i + \Delta\mu}{kT}\right) \quad (\text{II.67})$$

Ici, $\Delta\mu$ représente la différence des potentiels chimiques du soluté (ou du solvant) entre le l'état réel et le potentiel chimique d'un gaz idéal de même composition et volume [149].

Des simulations de Monte Carlo ont été utilisées pour simuler la ségrégation de soluté à des joints de grains déformés [150-153]. En plus de cette procédure, on utilise la méthode MC de superposition (ODMC) pour déterminer les variations de l'énergie libre ΔF_I [154] :

$$F = -kT \ln(Z) \quad (\text{II.68})$$

où Z est la fonction de partition.

La différence de l'énergie libre entre les ensembles arbitraires A et B est :

$$\Delta F = F_B - F_A = -kT \ln\left(\frac{Z_B}{Z_A}\right) \quad (\text{II.69})$$

Supposons qu'un seul atome de soluté B soit présent dans l'ensemble A , le rapport Z_B/Z_A est :

$$\frac{Z_B}{Z_A} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{3/2} \frac{\int \exp[-(U_B - U_A)/kT] \exp[-U_A/kT] dq}{\int \exp[-U_A/kT] dq} = \left\langle \exp\left(-\frac{(U_B - U_A)}{kT}\right) \right\rangle_A \quad (\text{II.70})$$

Qui représente la moyenne thermodynamique sur l'ensemble A . La différence en ΔF peut être calculée pour chaque atome dans la cellule de simulation [154].

L'utilisation de la technique MC a été appliquée depuis la fin des années 80s par Foiles et al. [155] qui ont montré que la ségrégation du cuivre dans le nickel lorsque $\Sigma=5$, $\Sigma=13$ et $\Sigma=61$ (001) est limitée à quelques couches atomiques et est plus forte lorsque l'angle d'inclinaison des joints de grains est élevé [156]. Les calculs MC ont été également utilisés pour étudier la ségrégation dans le système Cu-Ag [157] et les composés intermétalliques NiAl [158], ou la ségrégation dans le système Ni-Pt, pour des inclinaisons de joints de grains grandes ou faibles [152].

La méthode ODMC a été appliquée pour étudier la ségrégation du platine à deux sites $\Sigma=5$ de joints de grains déformés de l'or à 850 et 1650 K [159].

II.9 Effet du magnétisme

Les études thermodynamiques prenant en compte l'effet magnétique a révélé que le changement observé a été induit par une transition magnétique. Sur la base de cette analyse, cet effet peut être caractérisé par une contribution supplémentaire en énergie libre pour la section ferromagnétique [160]. Dans le système Fe-P, les atomes de phosphore ne diminuent que légèrement l'aimantation des atomes environnants et donc l'énergie de liaison. Par conséquent, les effets magnétiques ne sont pas très importants dans la ségrégation.

Conclusion

Les travaux cités dans ce chapitre ont une orientation vers l'étude de la l'adsorption et la ségrégation aux joints de grains qui est liée aux exigences de l'industrie et de la technologie moderne. Toutefois, dans les modèles indiqués, la ségrégation d'interface dans les systèmes multicomposants n'est pratiquement pas décrite convenablement, vu qu'elle n'a pas eu un grand intérêt pratique relativement aux autres types de systèmes en contact.

En plus, jusqu'à ce jour, la plupart des modèles établis sont empiriques ou semi-empiriques, et de ce fait, les prévisions théoriques de ces modèles concordent raisonnablement bien avec les résultats expérimentaux. Par ailleurs, malgré la ressemblance impressionnante des lois thermodynamiques établies de la ségrégation aux différents types de surfaces, on ne trouve quasiment pas de modèle unifié ou généralisé pouvant être appliqué à n'importe quel type de contact et à n'importe quel type de système à plusieurs composants.

Chapitre III

*Approche généralisée pour les interfaces dans les
systèmes multicomposants*

III. 1. Introduction

De nos jours, plusieurs approches thermodynamique pour la ségrégation ont été validées par des résultats expérimentaux. Ces approches, initialement développées pour décrire la ségrégation moyenne à des joints de grains non identifiés d'un polycristal ont été étendues à la ségrégation à un joint de grains bien caractérisé d'un bicristal.

Les méthodes thermodynamiques développées à ce jour pour traiter théoriquement les phénomènes de surface et d'interface sont dans la plupart des cas empiriques ou semi-empiriques. Toutefois, ces méthodes développées sont encore confrontées à deux problèmes importants :

- Le premier est la rareté de données thermodynamiques assez suffisantes des systèmes solides;
- Le deuxième est les difficultés à décrire convenablement les systèmes réels lors du traitement théorique.

Suite à ceci, nous présentons dans ce chapitre une procédure d'une approche thermodynamique généralisée renouvelée qui sert à déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques à la surface de contact entre deux phases homogènes binaires ou ternaires, notamment la concentration de surface et d'interface, la tension de surface et d'interface, le travail d'adhésion, le mouillage et l'étalement avec des formules basées sur des concepts thermodynamiques simples.

Les relations développées dans cette approche sont intégralement théoriques, et à la lumière de la diversité des types de surface de contact (surface libre, joint de grains, interface plane), et en tenant compte des différents types de phases (solution solide, solutions liquide, solution intermédiaire, composé intermétallique), nous nous sommes intéressés à ce que ces relations pourront être exploitées pour calculer les grandeurs physico-chimiques indiquées dessus de tout caractéristiques. Le traitement théorique exposé dans ce travail détient l'avantage d'avoir l'aspect d'une approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre

III. 2. Introduction du modèle théorique

Lors du traitement des phénomènes d'interface dans les solutions selon les spéculations de la physico-chimie, deux modèles sont très utilisés :

- Le modèle de Gibbs [76].
- Le modèle en multicouche [74]

Le premier, celui de Gibbs, permet d'esquiver la notion de couches de surface, et introduit le concept de surface de séparation dans la zone de la couche surfacique, sur laquelle est réparti l'excès de la grandeur physique ou physico-chimique considérée (figure III-1).

Si la composition chimique molaire de l'un des composants des phases en contact est la grandeur à observer, la valeur d'excès de cette composition à cette surface va dépendre

particulièrement du choix de l'emplacement de la surface de séparation. Du moment que les surfaces des solutions idéales sont considérées comme formées d'une seule monocouche, le modèle de Gibbs donne des résultats très satisfaisants pour ces solutions.

Le deuxième modèle reflète plus les systèmes réels, avec une interface contenant deux monocouches ou plus et de dimension très courte par rapport à celles des phases en contact.

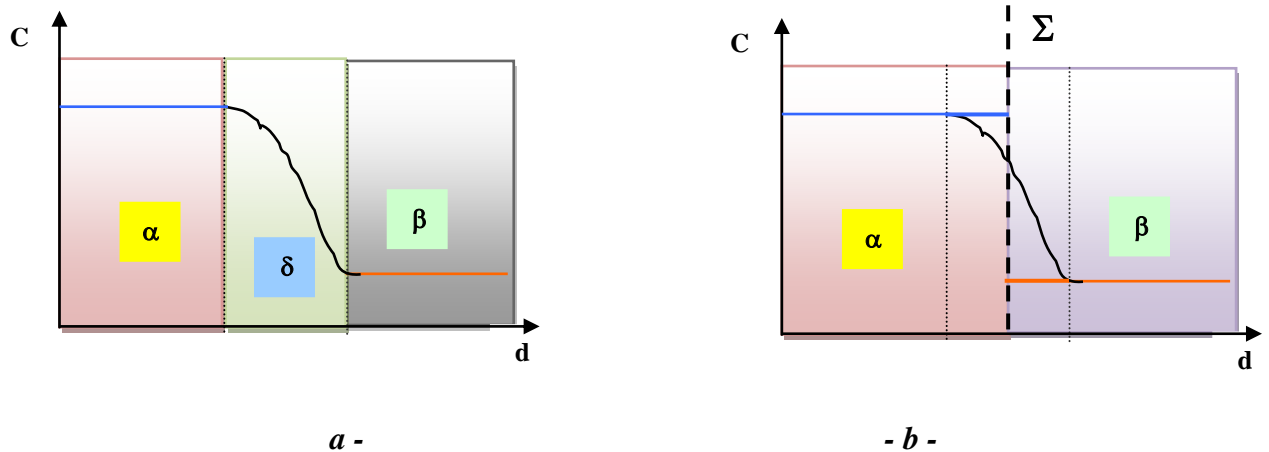


Fig.III.1- Reproduction illustrant l'interface dans : (a) modèle de multicouches ; (b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire; d est l'épaisseur.

Dans son traitement statistique, Guggenheim [74] a montré que la surface est constituée de deux monocouches ou plus pour les solutions régulières. En conséquence, l'application du modèle de Gibbs aux solutions régulières est non passable. Toutefois, malgré l'approximation exagérée introduite par ce modèle, il donne des résultats proches de ceux obtenus par le modèle de multicouche.

Pour le calcul de la composition de surface $x(s)$ et de la tension de surface σ pour des solutions régulières liquides ou solides [161-167], l'application du modèle de multicouche a dévoilé que la considération de la seconde monocouche atomique sous-jacente à la première monocouche de surface occasionne un faible apport aux valeurs de $x(s)$ et de σ calculées par le modèle de Gibbs de monocouche régulière. En revanche, tandis ce que le modèle de Gibbs ne fournit qu'une seule valeur de la concentration, le modèle multicouche permet de connaître le profil de concentration d'interface.

Nous avons donc deux approches en main : l'une simpliste et facile à appliquer, mais donne des résultats moins rigoureux, l'autre assez compliquée et se basant essentiellement sur des calculs statistiques pouvant être des fois compliqués [164] quoiqu'elle fournit des valeurs plus admissibles. La tendance de la concordance assez bonne des résultats de ces deux modèles utilisés pour les surfaces libres des solutions liquides ou solides avec les mesures expérimentales, sera-t-elle la même dans le cas où l'on traite les interfaces entre phases condensées ?

Dans ce qui suit, nous allons essayer d'étudier cette question par le développement de l'approche proposée dans nos travaux pour le traitement des interfaces entre phases condensées, du moment que dans notre modèle des approximations ont été introduites tout en bénéficiant de la thermodynamique de Gibbs, puis valider notre étude par l'expérience.

Nous soulignons que nous avons considéré dans notre traitement les interfaces entre phases en contact suivantes :

- solution liquide - solution liquide ;
- solution liquide - solution solide ;
- solution solide - solution solide ;
- solution solide - combinaison intermétallique;
- solution liquide - combinaison intermétallique;
- combinaison intermétallique - combinaison intermétallique;

Le choix de la thermodynamique de Gibbs comme base à notre traitement théorique proposé est inspiré à la fois par la simplicité de cette technique et par sa productivité assez satisfaisante. Aussi, l'approche établie possède la faculté de permettre également le calcul de l'enthalpie libre de ségrégation et d'adsorption, ainsi que les caractéristiques de contact comme le travail d'adhésion et l'angle de contact.

III.3. Etude des interfaces dans les solutions binaires

III.3.1. Expression de l'activité

La modélisation thermodynamique des solutions est très importante puisqu'elle permet de comprendre et d'envisager les différentes interactions entre les éléments chimiques des phases constituant les solutions. Il s'agit aussi de modéliser les interactions énergétiques qui affectent le potentiel chimique du solvant et des solutés. L'application la plus familière est l'estimation de l'activité des espèces présentes. D'autre part, cette modélisation doit spécifier les interactions entre une phase et une autre après contact. Dans cette voie, nous considérons que deux solutions homogènes différentes α et β binaires solide(s) ou liquide(s), constituées des mêmes constituants chimiques i et j , sont mises en contact et l'interface est notée par la phase δ (figure III-2).

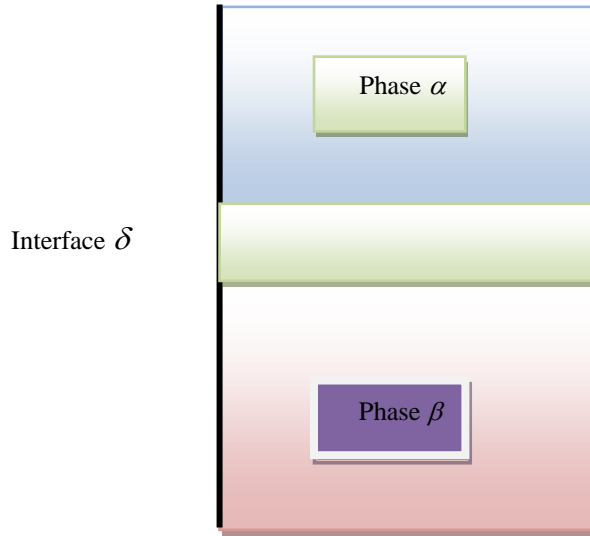


Fig.III.2- Reproduction illustrative du contact α - β

L'enthalpie libre de mélange pour chaque phase φ ($\varphi = \alpha, \beta, \delta$) est donnée par:

$$G_m^{(\varphi)} = \sum_{\theta=1}^N \left(x_{\theta}^{(\varphi)} \mu_{0\theta}^{(\varphi)} + RT x_{\theta}^{(\varphi)} \ln x_{\theta}^{(\varphi)} \right) + \Delta G^E \quad (\text{III.1}),$$

où l'indice φ se rapporte à la phase, θ aux constituants, $\mu_{0\theta}$ est le potentiel chimique du constituant à son état pur, $x_{\theta}^{(\varphi)}$ est la fraction molaire dans la phase φ et ΔG^E est l'enthalpie libre d'excès du mélange.

Dans des conditions de pression et de température constantes, la relation donnant le potentiel chimique de chaque élément dans chaque phase (α, β, δ) est:

$$d\mu_{\theta}^{(\varphi)} = V_{\theta}^{(\varphi)} dP + RT d \ln a_{\theta}^{(\varphi)} - \xi \omega_{\theta} d\sigma \quad (\text{III.2}),$$

où $\theta = i, j$ et $\varphi = \alpha, \beta, \delta$.

$V_{\theta}^{(\varphi)}$ et $a_{\theta}^{(\varphi)}$ sont respectivement le volume molaire et l'activité de θ dans la phase φ ; ω_{θ} est l'aire molaire à l'interface phase δ ; σ est la tension d'interface. Le paramètre ξ vaut 0 lorsque $\varphi = \alpha, \beta$ et $\xi = 1$ lorsque $\varphi = \delta$.

Après intégration de l'expression (III.2), le potentiel chimique de chaque constituant est donné par:

$$\mu_{\theta}^{(\varphi)}(T, P, x_{\theta}^{(\varphi)}) = \mu_{0\theta}^{(\varphi)}(T, P_{0\theta}) + \int_{P_{0\theta}}^P V_{\theta}^{(\varphi)} dP + RT \ln a_{\theta}^{(\varphi)} - \xi \int_{\sigma_{0\theta}}^{\sigma} \omega_{\theta} d\sigma \quad (\text{III.3})$$

ou $P_{0\theta}$ est la pression de l'équilibre du système 'α - β' monocomposant en θ ; $\mu_{0\theta}^{(\varphi)}$ est le potentiel chimique du constituant pur dans la structure φ ; $\sigma_{0\theta} = \sigma_{0\theta}^{(\alpha\beta)}(T, P_{0\theta})$ est la tension d'interface du système monocomposant θ 'α - β'; $\sigma = \sigma(T, P)$ est la tension d'interface du système binaire 'α - β'.

L'intégration de l'équation (III.3) n'est pas simple, mais en utilisant l'approximation des «sphères rigides», on peut considérer que les volumes et les aires molaires des deux éléments sont identiques à leurs valeurs dans un système monocomposant 'α - β' hypothétique. Par conséquent:

$$V_{\theta}^{(\varphi)} \approx V_{0\theta}^{(\varphi)} \text{ et } \omega_{\theta}^{(\varphi)} \approx \omega_{0\theta}^{(\varphi)} \quad (\text{III.4})$$

Le volume molaire dans la phase d'interface est réécrit [48]:

$$V_{0\theta}^{(\delta)} = \frac{V_{0\theta}^{(\alpha)} \tau_{0\theta}^{(\alpha)} + V_{0\theta}^{(\beta)} \tau_{0\theta}^{(\beta)}}{\tau_{0\theta}^{(\alpha)} + \tau_{0\theta}^{(\beta)}} \approx \frac{\left(V_{0\theta}^{(\alpha)}\right)^{4/3} + \left(V_{0\theta}^{(\beta)}\right)^{4/3}}{\left(V_{0\theta}^{(\alpha)}\right)^{1/3} + \left(V_{0\theta}^{(\beta)}\right)^{1/3}} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{avec : } \tau_{0\theta} = d_{0\theta} \tilde{n}_{0\theta} \quad (\text{III.6})$$

où $\tau_{0\theta}^{(\varphi)}$ est l'épaisseur de la couche d'interface vu à partir de l'extérieur de la phase φ (α ou β), $\tilde{n}_{0\theta}$ est le nombre moyen des couches de l'interface, $d_{0\theta}$ est la distance interatomique moyenne.

L'aire molaire dans la phase d'interface $\omega_{0\theta}$ est [168]:

$$\omega_{0\theta} = \tilde{f} N_A^{1/3} \left(V_m^{(\delta)}\right)^{2/3} \quad (\text{III.7})$$

où \tilde{f} est le facteur de compacité de la surface (=1,09), N_A est le nombre d'Avogadro et $V_m^{(\delta)}$ est le volume molaire à l'interface δ .

En introduisant les approximations (III.4) et (III.5) dans l'équation (III.3) on obtient:

$$\mu_{\theta}^{(\varphi)}(T, P, x_{\theta}^{(\varphi)}) = \mu_{0\theta}^{(\varphi)}(T, P_{0\theta}) + V_{0\theta}^{(\varphi)}(P - P_{0\theta}) + RT \ln a_{\theta}^{(\varphi)} - \xi \omega_{0\theta} [\sigma(T, P) - \sigma_{0\theta}(T, P_{0\theta})] \quad (\text{III.8})$$

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composant dans les trois phases α et β et δ est le même. On peut trouver alors:

$$P - P_{0\theta} = \frac{R T}{V_{0\theta}^{(\beta)}} \ln \frac{a_{\theta}^{(\beta)}}{a_{\theta}^{(\alpha)}} \quad \text{(III.9)}$$

Et en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron:

$$P_{0\theta} - P = \frac{G_{0\theta}^{(\beta)} - G_{0\theta}^{(\alpha)}}{R T} \quad \text{(III.10),}$$

Ainsi, nous obtenons la relation entre les activités des composants i et j dans les phases α et β :

$$\frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\rho} = K_0 \frac{a_i^{(\beta)}}{(a_j^{(\beta)})^\rho} \quad \text{(III.11)}$$

avec :

$$K_0 = \exp \left[\frac{(\Delta G_{0i}^{(\beta)} - \Delta G_{0j}^{(\alpha)}) (V_{0i}^{(\beta)} - V_{0i}^{(\alpha)})}{R T} \right] \quad \text{(III.12)}$$

et

$$\rho = \frac{V_{0i}^{(\beta)} - V_{0i}^{(\alpha)}}{V_{0j}^{(\beta)} - V_{0j}^{(\alpha)}} \quad \text{(III.13)}$$

Maintenant, en égalisant les potentiels chimiques des constituants entre une phase (α ou β) et l'interface δ , on obtient l'expression de la tension d'interface du système ' $\alpha - \beta$ ' :

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{V_{0i}^{(\delta)}}{\omega_{0i}} \frac{\Delta G_{0i}^{(\alpha)}}{R T} + \frac{R T}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} \quad \text{(III.14)}$$

et

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{V_{0j}^{(\delta)}}{\omega_{0j}} \frac{\Delta G_{0j}^{(\alpha)}}{R T} + \frac{R T}{\omega_{0j}} \ln \frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} \quad \text{(III.15)}$$

En éliminant la tension d'interface des expressions (III.14) et (III.15) et en utilisant l'équation (III.11), nous obtenons la relation donnant l'activité à l'interface:

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^\lambda} = K \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\lambda} \left(\frac{a_j^{(\alpha)}}{a_j^{(\beta)}} \right)^{\lambda \eta_j} \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right)^{\eta_i} \quad \text{(III.16)}$$

avec :

$$K_0 = \exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i}}{R T} \right] \quad \text{(III.17)}$$

$$\eta_{\theta} = \frac{\Delta V_{0\theta}^{(\alpha \rightarrow \sigma)}}{\Delta V_{0\theta}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} = \frac{V_{0\theta}^{(\alpha)} - V_{0\theta}^{(\sigma)}}{V_{0\theta}^{(\alpha)} - V_{0\theta}^{(\beta)}} ; \theta = i, j ; \lambda = \omega_{0i} / \omega_{0j} \quad (\text{III.18})$$

III.3.2. La composition chimique de l'interface

L'activité d'un composant est souvent exprimée par le coefficient d'activité γ et la fraction molaire comme suit:

$$a_{(\theta)}^{(\varphi)} = x_{(\theta)}^{(\varphi)} \gamma_{(\theta)}^{(\varphi)} \quad (\text{III.19})$$

où $\varphi = \alpha, \beta, \delta$, et $\theta = i, j$.

$\gamma_{\theta}^{(\varphi)}$ est le coefficient d'activité du constituant i dans la phase φ . Il dépend de l'enthalpie libre d'excès ΔG^E de la manière suivante :

$$RT \ln \gamma_i^{(\varphi)} = \Delta G^E + (1 - x_i^{(\varphi)}) \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i^{(\varphi)}} \quad (\text{III.20})$$

L'enthalpie libre d'excès ΔG^E est déterminée à travers l'énergie de mélange Ω (selon l'approximation quasi-chimique d'ordre zéro de la solution régulière), par la relation suivante :

$$\Delta G^E = RT \left(x_i^{(\varphi)} \ln \gamma_i^{(\varphi)} + x_j^{(\varphi)} \ln \gamma_j^{(\varphi)} \right) = \Omega x_i^{(\varphi)} x_j^{(\varphi)} \quad (\text{III.21}),$$

Ω dépend de la température et de la fraction molaire [5] et elle est souvent difficile à estimer. Cependant, on peut adopter l'une des trois approximations suivantes:

- Approximation de la solution idéale: $\Omega = 0$ (plus détaillée ailleurs)
- Approximation de la solution régulière: $\Omega_{reg.} = Constant, \quad \forall T$ et x_{θ}
- Approximation de la solution sub-régulière: $\Omega = \Omega_{reg.} \left(1 - \frac{x_i x_j}{Z R T} \right)$, Z est le numéro de coordination.

Le tableau III.1 présente l'expression de l'activité pour les différents cas étudiés ici.

Tableau III.1. Expressions de l'activité a .

Phase ▼	Approximation ►	Solution idéal: $\Omega = 0$	Solution régulière: $\Omega = \text{Const.} \neq 0$
Solution liquide ou solide		$a_\theta = x_\theta$ and $\gamma_\theta = 1$	$a_\theta = x_\theta \underbrace{\exp\left[\frac{\Omega(1-x_\theta)^2}{RT}\right]}_{\gamma_\theta}$
Composé intermétallique		$a_\theta = \exp\left[\frac{\Omega(1-x_\theta^*)^2}{RT}\right]$, x_θ^* constant	

Par conséquent, à partir du tableau III.1, l'activité d'interface sera substituée dans l'équation (III.16) qui peut être résolue par une méthode numérique pour obtenir la valeur de la composition d'interface $x_\theta^{(\delta)}$.

III.3.3 L'enthalpie libre de ségrégation

Dans le cas des joints de grains dans une phase homogène, il n'y a qu'une seule enthalpie libre de ségrégation. Rappelons ici que pour estimer la composition d'équilibre d'un joint de grains individuel dans le cas des matériaux polycristallins, un spectre de l'enthalpie libre de ségrégation est requis, et la seule valeur de ΔG effectivement valable est celle qui correspond à la ségrégation du soluté à une position spécifique dans un joint de grains donné [169].

A notre point de vue, et à l'instar des études faites dans [116,119,120,161,162,170,171], dans le cas d'une interface (ou interphase) entre deux phases homogènes différentes, deux énergies ou plus de ségrégation différentes doivent être considérées. En effet, en raison de la différence des natures et des structures des deux phases, chacune contribue dans à sa propre manière dans le phénomène de ségrégation (figure III.3).

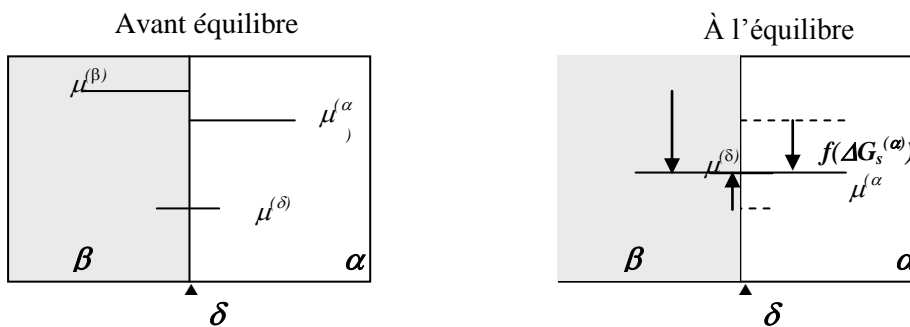


Fig. III.3-Types de contributions dans l'énergie de ségrégation

A l'équilibre, la composition de l'interface peut être exprimée par l'une des expressions suivantes:

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{(x_j^{(\delta)})^\lambda} = \frac{x_i^{(\alpha)}}{(x_j^{(\alpha)})^\lambda} \exp\left(-\frac{\Delta G_S^{(\alpha)}}{RT}\right) \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{(x_j^{(\delta)})^\lambda} = \frac{x_i^{(\beta)}}{(x_j^{(\beta)})^\lambda} \exp\left(-\frac{\Delta G_S^{(\beta)}}{RT}\right) \quad (\text{III.23})$$

Ainsi, connaissant la composition de l'interface (par résolution de l'équation (III.16)), la détermination des enthalpies libres de ségrégation devient possible par utilisation des expressions (III.22) et (III.23).

III.3.4 Energie de mélange pour l'interface

L'énergie de mélange (énergie de miscibilité de la solution considérée), appelée aussi paramètre d'interaction, exprime la différence entre l'énergie de cohésion E_{ij} des composants dans la solution et celle de la moyenne des énergies de cohésions E_{ii} et E_{jj} dans l'état pur :

$$\Omega = E_{ij} - \left(\frac{E_{ii} + E_{jj}}{2}\right) \quad (\text{III.24}).$$

L'énergie de mélange du volume peut être déterminée en utilisant l'une des méthodes indiquées dans la littérature [173,174], toutefois, l'énergie de mélange pour l'interface n'est pas simple à estimer. Dans notre travail, nous avons essayé d'utiliser un calcul statistique basé sur des considérations cristallographiques pour évaluer cette énergie. Notre procédure est la suivante:

En utilisant le modèle de Gibbs, l'interface δ est considérée comme une monocouche parallèle aux deux faces monocristallines des phases en contact α et β (figure III.4).

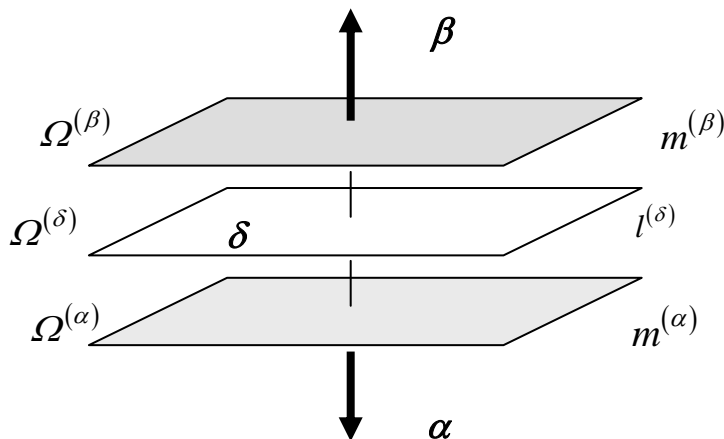


Fig. III.4- Représentation des plans du contact $\alpha - \beta$

Dans cette voie, un atome donné (i ou j) de l'interface δ possède $Z_{\perp}^{(\alpha)}$ voisins les plus proches dans le côté de la phase α et $Z_{\perp}^{(\beta)}$ voisins les plus proches dans le côté de la phase β . De plus, nous pouvons compter $Z_{//}^{(\delta)}$ voisins les plus proches dans le plan de l'interface δ . En plus, nous considérons que:

$$\frac{\Omega^{(\delta)}}{Z^{(\delta)}} \approx \frac{\Omega^{(\alpha)}}{Z^{(\alpha)}} \approx \frac{\Omega^{(\beta)}}{Z^{(\beta)}} \quad (\text{III.25})$$

où $Z^{(\alpha)}$ et $Z^{(\beta)}$ sont les numéros de coordination de α et β respectivement. Dans ce calcul statistique, la contribution du plan α dans l'énergie de mélange est:

$$\Omega^{(\alpha)} Z_{\perp}^{(\alpha)} / Z^{(\alpha)} = m^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)}, \quad (\text{III.26})$$

Celle du plan β est :

$$\Omega^{(\beta)} Z_{\perp}^{(\beta)} / Z^{(\beta)} = m^{(\beta)} \Omega^{(\beta)}, \quad (\text{III.27})$$

Et enfin, pour la phase δ cette contribution est:

$$\Omega^{(\delta)} Z_{//}^{(\delta)} / Z^{(\delta)} = l^{(\delta)} \Omega^{(\delta)} \quad (\text{III.28})$$

Dans ce cadre, les paramètres $m^{(\alpha)}$, $m^{(\beta)}$ et $l^{(\delta)}$ jouent le rôle d'un poids statistique dans la contribution à l'énergie de mélange de l'interface $\Omega^{(\delta)}$, qui s'écrit :

$$\Omega^{(\delta)} = \frac{m^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + m^{(\beta)} \Omega^{(\beta)} + l^{(\delta)} \Omega^{(\delta)}}{m^{(\alpha)} + m^{(\beta)} + l^{(\delta)}} \quad (\text{III.29})$$

où simplement:

$$\Omega^{(\delta)} = \frac{m^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + m^{(\beta)} \Omega^{(\beta)}}{m^{(\alpha)} + m^{(\beta)}} \quad (\text{III.30})$$

Dans le cas de structures polycristallines, l'expression (III.30) prend la forme:

$$\Omega^{(\delta)} = \frac{\bar{m}^{(\alpha)} \Omega^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)} \Omega^{(\beta)}}{\bar{m}^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\beta)}} \quad (\text{III.31})$$

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

Lorsque les structures cristallines impliquées sont de type cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC) ou hexagonale compact (HC), $\bar{m}^{(\alpha)}$ et $\bar{m}^{(\beta)}$ peuvent être calculés en utilisant une procédure statistique simple. Cependant, dans le cas où la phase en question est un composé intermétallique, on peut choisir pour le calcul une structure qui est la plus proche de la structure de ce composé intermétallique [174]. Dans ce qui suit, nous allons examiner les cas des interfaces entre les faces (100), (110), (111). Pour un réseau élémentaire, on fait la

sommation sur le nombre $N^{(f)}$ des faces f dans ce réseau et on calcule ensuite le poids statistique de la face en utilisant l'expression suivante:

$$P^{(f)} = \frac{N^{(f)}}{\sum_f N^{(f)}} \quad (\text{III.32})$$

Après quoi, les valeurs moyennes $\bar{m}^{(\alpha)}$ et $\bar{m}^{(\beta)}$ sont données par:

$$\bar{m}^{(\alpha)} = \frac{\sum_f m_f^{(\alpha)} P^{(f)}}{\sum_f P^{(f)}} \quad (\text{III.33})$$

$$\bar{m}^{(\beta)} = \frac{\sum_f m_f^{(\beta)} P^{(f)}}{\sum_f P^{(f)}} \quad (\text{III.34})$$

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

Le tableau 2 présente les valeurs de \bar{m} calculées pour les structures cubiques et hexagonales (structures étudiées: CC, CFC et HC). Pour la structure HC, le poids statistique de la face (1000) est le plus dominant [175].

Tableau 2. Valeurs moyennes \bar{m} pour les structures CC, CFC et HC.

Structure	Face f	Nombre des faces f	poids statistique P_f	m_f	\bar{m}
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	
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	
HC	1000			1/4	1/4 = 0,25

III.3.5 Calcul des tensions interfaciales pour les phases monocomposantes hypothétiques

Dans les équations (III.14), (III.15) et (III.17), nous avons introduit la tension d'interface $\sigma_{0\theta}$ du constituant $\theta = i, j$ au contact entre les deux phases α et β monocomposantes (en i ou j).

Cette grandeur est définie à la température $T^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ et la pression $P_{0\theta}$ par l'expression suivante [168]:

$$\sigma_{0\theta} \left(T^{(\varphi_1 \rightarrow \varphi_2)} \right) = \frac{\Delta H_{0\theta}^{(\varphi_1 \rightarrow \varphi_2)}}{\Delta H_{0\theta}^{(\varphi_2 \rightarrow \varphi_3)}} \frac{T_{0\theta}^{(\varphi_2 \rightarrow \varphi_3)}}{T_{0\theta}^{(\varphi_1 \rightarrow \varphi_2)}} \frac{V_{0\theta}^{(\varphi_2)}}{V_{0\theta}^{(\varphi_1)}} \sigma_{0\theta}^{(\varphi_2)} \left(T^{(\varphi_1 \rightarrow \varphi_2)} \right) \quad (\text{III.35})$$

Notons ici que les transitions de phases $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2 \rightarrow \varphi_3$ se produisent dans le sens croissant de la température.

Dans le cas où la transformation est : phase $\alpha \rightarrow$ phase $\beta \rightarrow l$ (liquide), l'équation (III.35) devient:

$$\sigma_{0\theta} \left(T^{(\alpha \rightarrow \beta)} \right) = \frac{\Delta H_{0\theta}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta H_{0\theta}^{(\beta \rightarrow l)}} \frac{T_{0\theta}^{(\beta \rightarrow l)}}{T_{0\theta}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \frac{V_{0\theta}^{(\beta)}}{V_{0\theta}^{(\alpha)}} \sigma_{0\theta}^{(\beta)} \left(T^{(\alpha \rightarrow \beta)} \right) \quad (\text{III.36})$$

Cette expression peut être aisément changée sous la forme:

$$\sigma_{0\theta} \left(T^{(\alpha \rightarrow \beta)} \right) = \frac{\Delta S_{0\theta}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta S_{0\theta}^{(\beta \rightarrow \varepsilon)}} \frac{V_{0\theta}^{(\beta)}}{V_{0\theta}^{(\alpha)}} \sigma_{0\theta}^{(\beta)} \left(T^{(\alpha \rightarrow \beta)} \right) \quad (\text{III.37}),$$

où ΔH , ΔS et T sont respectivement l'enthalpie, l'entropie et la température de la transformation allotropique de l'élément chimique pur θ ; $\sigma_{0\theta}^{(\beta)}$ représente la tension de surface de θ dans la structure β .

La tension de surface $\sigma_{0\theta}^{(\beta)}$ (ou $\sigma_{0\theta}^{(\alpha)}$) dans l'équation (III.37) est déterminée en utilisant l'expression suivante [168,176]:

$$\sigma_{0\theta}^{(\varphi)} \left(T^{(\varphi \rightarrow l)} \right) = \frac{\Delta H_{0\theta}^{(\varphi \rightarrow v)}}{\Delta H_{0\theta}^{(l \rightarrow v)}} \frac{V_{0\theta}^{(l)}}{V_{0\theta}^{(\varphi)}} \sigma_{0\theta}^{(l)} \left(T^{(\varphi \rightarrow l)} \right) \quad (\text{III.38}),$$

où $\varphi = \alpha, \beta$; l et v sont les états liquide et vapeur respectivement; $\sigma_{0\theta}^{(l)}$ est la tension de surface de l'état liquide à la température de fusion $T^{(\varphi \rightarrow l)}$ of φ .

Dans le cas d'une phase non-stable (cela signifie que $T^{(\beta \rightarrow l)}$ est inconnue), $\sigma_{0\theta}^{(l)}$ peut être calculée à la température $T^{(\beta \rightarrow l)}$ si nous connaissons le coefficient $d\sigma_{0\theta}^{(l)}/dT$ de la variation de la tension de surface en fonction de la température pour la phase liquide:

$$\sigma_{0\theta}^{(l)} \left(T^{(\beta \rightarrow l)} \right) = \sigma_{0\theta}^{(l)} \left(T_f^{(\beta)} \right) \left[1 + \frac{d\sigma_{0\theta}^{(l)}}{dT} \left(T_f^{(\beta)} - T^{(\beta \rightarrow l)} \right) \right] \quad (\text{III.39})$$

De cette façon, la tension de surface $\sigma_{0\theta}^{(\beta)}$ de l'état solide à la température $T^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ (équation III.37) peut être calculée par l'expression suivante :

$$\sigma_{0\theta}^{(\beta)} \left(T^{(\alpha \rightarrow \beta)} \right) = \sigma_{0\theta}^{(l)} \left(T^{(\beta \rightarrow l)} \right) \left[1 + \frac{d\sigma_{0\theta}^{(l)}}{dT} \left(T^{(\alpha \rightarrow \beta)} - T^{(\beta \rightarrow l)} \right) \right] \quad (\text{III.40})$$

Les valeurs du coefficient de variation de la tension superficielle pour les métaux liquides

sont souvent disponibles, toutefois il y'a un manque considérable de ce coefficient pour l'état solide. En utilisant les valeurs des tensions superficielles des métaux solides disponibles dans la littérature et en utilisant l'équation (III.37), ce coefficient peut être calculé pour une phase donnée φ comme suit :

$$\frac{d\sigma_{0\theta}^{(\varphi)}}{dT} = \frac{\sigma_{0\theta}^{(\varphi)}(T^{(\varphi \rightarrow l)}) - \sigma_{0\theta}^{(\varphi)}(T=0)}{T^{(\varphi \rightarrow l)}} \quad (\text{III.41})$$

III.3.6 Cas de surfaces libres

Dans le contexte de la généralisé du traitement thermodynamique des interfaces proposé dans ce travail, nous pouvons annoncer que le comportement thermodynamique d'une surface d'une matière condensée n'est qu'un cas particulier de celui des interfaces exposé dans les paragraphes précédents. En effet une surface libre peut être assumée comme une interface ' α - β ' entre une phase condense α et le vide (ou la phase vapeur β loin des conditions critiques). Dans ces conditions, le volume molaire d'un constituant donné dans la phase β est extrêmement supérieur à son volume molaire dans la phase α :

$$V_{0\theta}^{(\beta)} \gg V_{0\theta}^{(\alpha)} \quad (\text{III.42})$$

Ainsi, l'équation (III.5) devient:

$$V_{0\theta}^{(\delta)} = \frac{V_{0\theta}^{(\alpha)} \tau_{0\theta}^{(\alpha)}}{\tau_{0\theta}^{(\alpha)}} = V_{0\theta}^{(\alpha)} \quad (\text{III.43})$$

Par conséquent:

$$\rho = \frac{V_{0i}^{(\beta)} - V_{0i}^{(\alpha)}}{V_{0j}^{(\beta)} - V_{0j}^{(\alpha)}} \approx 1 \quad (\text{voir relation III.13}) \quad (\text{III.44})$$

$$\text{et : } \eta_{\theta} = \frac{V_{0\theta}^{(\sigma)} - V_{0\theta}^{(\alpha)}}{V_{0\theta}^{(\beta)} - V_{0\theta}^{(\alpha)}} \approx 0 \quad ; \quad \theta = i, j \quad (\text{relation III.18}) \quad (\text{III.45})$$

La tension d'interface dans les équations (III.14) and (III.15) devient une tension superficielle à une température et une pression constantes:

$$\sigma^{(\alpha)} = \sigma_{0\theta}^{(\alpha)} + \frac{RT}{\omega_{0\theta}} \ln \frac{a_{\theta}^{(\delta)}}{a_{\theta}^{(\alpha)}} \quad ; \quad \theta = i, j. \quad (\text{III.46})$$

où $\sigma_{0\theta}^{(\alpha)}$ et $\omega_{0\theta}$ sont respectivement la tension de surface et l'aire molaire du constituant $\theta = i, j$ dans la pure structure α . L'aire molaire dans la surface $\omega_{0\theta}$ est exprimée par la relation (III.7).

Les activités des constituants i et j à la surface de la phase α sont calculées en utilisant la

relation (III.19). En supprimant la tension de surface de l'expression (III.46), nous obtenons la relation des activités:

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{\left(a_j^{(\delta)}\right)^\lambda} = K \frac{a_i^{(\alpha)}}{\left(a_j^{(\alpha)}\right)^\lambda} \quad \text{(III.47)}$$

$$\text{où:} \quad K = \exp \left[\frac{\left(\sigma_{0j}^{(\alpha)} - \sigma_{0i}^{(\alpha)}\right) \omega_{0i}}{R T} \right] \quad \text{(III.48)}$$

$$\text{et :} \quad \lambda = \omega_{0i} / \omega_{0j} \quad \text{(III.49)}$$

L'équation (III.47) peut être résolue par une méthode appropriée.

Le coefficient d'activité $\gamma^{(\delta)}$ à la surface est exprimé par une relation semblable à celle de son équivalent dans le volume [15], soit:

$$\gamma_\theta^{(\delta)} = \exp \left(\frac{\left(\Delta G^E \right)^{(\delta)} + \left(1 - x_\theta^{(\delta)} \right) \frac{\partial \left[\left(\Delta G^E \right)^{(\delta)} \right]}{\partial x_\theta^{(\delta)}}}{R T} \right) \quad \text{(III.50),}$$

$$\text{avec :} \quad \left(\Delta G^E \right)^{(\delta)} \approx RT \left[x_i^{(\delta)} \ln f_i^{(\delta)} + x_j^{(\delta)} \ln f_j^{(\delta)} \right] = x_i^{(\delta)} x_j^{(\delta)} \Omega^{(\delta)} \left(1 - \frac{x_i^{(\delta)} x_j^{(\delta)} \Omega^{(\delta)}}{ZRT} \right) \quad \text{(III.51),}$$

où $\Omega^{(\sigma)}$ est le paramètre d'interaction (l'énergie de mélange dans la surface) qui est donné par:

$$\Omega^{(\delta)} \approx \frac{Z^{(\delta)}}{Z} \Omega^{(\alpha)} = \left(l^{(\alpha)} + m^{(\alpha)} \right) \Omega^{(\alpha)} \quad \text{(III.52),}$$

où Z est le nombre de coordination. Dans le cas d'une structure polycristalline:

$$\Omega^{(\delta)} = \left(\bar{l}^{(\alpha)} + \bar{m}^{(\alpha)} \right) \Omega^{(\alpha)} \quad \text{(III.53)}$$

III.3.7 Cas idéal

Dans le cas d'une solution idéale, les coefficients d'activités sont tous égaux à 1 ($\Omega = 0$), et $a = x$. Du moment que l'estimation, usuellement difficile, de $\Omega^{(\alpha)}$, $\Omega^{(\beta)}$ et $\Omega^{(\delta)}$ n'est plus nécessaire, le cas idéal constitue une situation très convenable pour les calculs théoriques. D'autre part, les grandeurs physico-chimiques des composants à leurs états purs sont à elles seules suffisantes pour déterminer la tension d'interface et les compositions chimiques dans les différentes phases.

Dans ce cas, l'équation (III.47) aura pour forme :

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{\left(1 - x_i^{(\delta)}\right)^\lambda} = K \cdot \frac{x_i}{\left(1 - x_i\right)^\lambda} \quad \text{(III.54).}$$

La valeur de $x_i^{(\delta)}$ pourra être aisément calculée en utilisant l'une des méthodes de résolution numériques des équations (la méthode de Newton par exemple).

III.3.8 Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion W est défini comme étant l'énergie requise pour séparer deux phases α et β en contact. W est la différence entre la somme des deux tensions de surface $\sigma^{(\alpha)}, \sigma^{(\beta)}$ (équation III.46) et la tension d'interface σ (équation III.14):

$$W = \sigma^{(\alpha)} + \sigma^{(\beta)} - \sigma \quad \text{(III.55)}$$

Ici, l'une des deux phases α ou β est dans son état liquide, l'angle de à l'équilibre appelé aussi coefficient de mouillage est donné par la relation de Young-Dupré:

$$\cos \phi = \frac{\sigma^{(s)} - \sigma}{\sigma^{(l)}} = \frac{W}{\sigma^{(l)}} - 1 \quad \text{(III.56)}$$

où $\sigma^{(s)}$, $\sigma^{(l)}$ sont les tensions de surface des phases solide et liquide respectivement et σ est la tension d'interface. Le calcul de ces grandeurs peut être effectué par le remplacement des indices α et β par s et l dans les expressions (III.46) et (III.14).

Dans le cas des joints de grains et leur physico-chimie, le mouillage intergranulaire dépend étroitement de l'énergie du joint de grains qui elle-même fonction de sa structure (figure III.5).

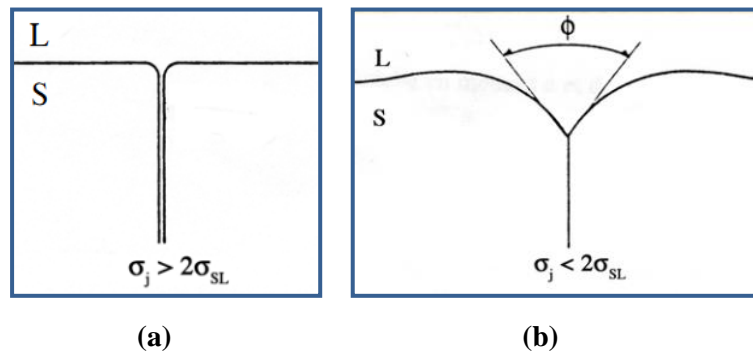


Fig III.5- Le phénomène de mouillage dans le cas des joints de grains : (a) mouillage, (b) gravage.

III.3.9 Effet des impuretés sur les caractéristiques physico-chimiques de l'interface

Dans un travail précédent [82], nous avons étudié l'influence de l'ajout d'une quantité infinitésimale d'une impureté sur les caractéristiques physico-chimiques de l'interface

entre deux phases binaires condensées. Pour ce faire, considérons l'interface entre phases condensées α et β , composées uniquement du deuxième constituant (solvant). Une quantité infinitésimale du premier constituant (impureté=soluté) est introduite. Si nous dérivons l'expression de l'isotherme de la tension d'interface dans l'équation (III.14) par rapport à $x_1^{(\alpha)}$ et si l'on introduit les propriétés du soluté, on obtient :

$$\left. \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} = \frac{RT}{\omega_{02}} [(1-K) - (1-\rho_2)(1-K^{(\alpha\beta)})] \quad (\text{III.57})$$

A partir de cette expression, il est clair que :

$$\left. \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} < 0 \quad (\text{III.58}) \quad \text{seulement si} \quad (1-K) < (1-\rho_2)(1-K^{(\alpha\beta)}) \quad (\text{III.59})$$

En considérant que $\rho_2 \approx \frac{1}{2}$, la condition dans (III.58) et (III.59) devient :

$$\left. \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} < 0 \quad (\text{III.60}) \quad \text{seulement si} \quad K < \frac{1}{2}(K^{(\alpha\beta)} + 1) \quad (\text{III.61})$$

Or, l'inéquation (III.61) est vérifiée seulement si :

$$K \geq K^{(\alpha\beta)} > 1 \quad (\text{III.62})$$

ou :

$$x_1^{(\sigma)} \geq x_1^{(\beta)} > x_1^{(\alpha)} \quad (\text{III.63})$$

A partir de l'inégalité (III.63), il est clair que la tension d'interface diminue si la concentration d'impureté à l'interface est plus élevée que dans les deux volumes ou, dans la limite, égale à la plus grande concentration parmi les deux phases. De ce fait, la condition de la diminution de la tension d'interface pour les systèmes très dilués est :

$$\sigma_{01} \leq \sigma_{02} - \Delta\sigma \quad (\text{III.64})$$

Avec :

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta S_{01}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{2\omega_{01}} |T_{01}^{(\alpha\beta)} - T_{02}^{(\alpha\beta)}| \quad (\text{III.65})$$

Nous avons montré aussi que les différentes distributions possibles des impuretés entre les volumes des deux phases en contact et leur interface ont des effets différents sur l'adhésion de la phase. Il serait utile d'évaluer un critère pour l'adhésion augmenter ou diminuer par rapport à la distribution des impuretés.

A partir de l'équation (III.55), il est clair que pour :

$$\left. \frac{d\sigma^{(\alpha)}}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} + \left. \frac{d\sigma^{(\beta)}}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} < \left. \frac{d\sigma}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} \quad \text{(III.65)}$$

Nous avons :

$$\left. \frac{dW}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} < 0 \quad \text{(III.66)}$$

En utilisant l'équation (III.46), on peut évaluer la tension de surface de la phase en question en prenant $\rho_i=0$.

En considérant les approximations suivantes $\omega_{O_i}^{(\alpha)} \approx \omega_{O_i}^{(\beta)} \approx \omega_{O_i}^{(\alpha\beta)} \approx \omega_{O_i}$ et $K_O^{(\alpha)} \approx K_O^{(\beta)} \approx K_O$, la variation du travail d'adhésion par rapport à la concentration de l'impureté est alors donnée par l'équation suivante :

$$\left. \frac{dW}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} = \frac{RT}{\omega_{O_2}} \left[(1 + K^{(\alpha\beta)}) - \left(\frac{1}{2} - K_0 \right) + K \right] \quad \text{(III.67)}$$

L'introduction d'une impureté comme un deuxième constituant (soluté) dans la matrice α - β peut conduire à une augmentation du travail d'adhésion. Cette disposition constitue une situation intéressante dans la pratique et elle est possible uniquement lorsque la condition suivante est vérifiée:

$$\left. \frac{dW}{dx_1^{(\alpha)}} \right|_{x_1^{(\alpha)}=0} < 0 \quad \text{(III.68)}$$

$$\text{si :} \quad K > (1 + K^{(\alpha\beta)}) \left(K_0 - \frac{1}{2} \right) \quad \text{(III.69)}$$

L'inégalité (III.68) peut-être formulée de la manière suivante :

$$x_1^{(\alpha)} > (2K_0 - 1) \frac{x_1^{(\alpha)} + x_1^{(\beta)}}{2} \quad \text{(III.70)}$$

Ainsi, nous pouvons conclure qu'en général, les conditions de la réduction de la tension d'interface ou du travail d'adhésion sont différentes. De la sorte, lors de l'introduction d'une impureté, la tension d'interface et le travail d'adhérence peuvent varier de la même manière ou dans le sens opposé.

III.3.10 Contribution de la déformation du réseau

Il est important de signaler que les effets contribuant à la ségrégation de surface et d'interface dans les phases solides se distinguent de ceux des phases liquides par la contribution de l'effet de la déformation du réseau, surtout lorsque les constituants diffèrent par leur taille. Soulignons que dans beaucoup de travaux, l'apport de la déformation du réseau n'est calculée que pour des alliages dilués [7,8,116,117,120,121].

L'expression de l'énergie de la relaxation du réseau d'une solution solide d'insertion ou de substitution est donnée par Friedel [116] :

$$E_d = \frac{2}{3} \cdot \frac{K_i G_m}{3K_i + 4G_m} \cdot \frac{(V_i - V_m)^2}{V_m} \quad (\text{III.71})$$

où K_i est le module de compressibilité du volume du type d'impureté, G_m est le module de cisaillement de la matrice V_i et V_m sont les volumes molaires de l'impureté et de la matrice respectivement.

La composition de surface issue de cette déformation est donnée dans le chapitre II par l'équation (II.43).

Nous présentons dans ce qui suit un raisonnement thermodynamique de la contribution de l'énergie de déformation du réseau pour les solutions concentrées, applicable autant aux solutions diluées.

Nous considérons donc une solution homogène binaire solide, notée α , présentant une surface libre. Le potentiel chimique des composants dans la phase α s'écrit:

$$\mu_\theta^*(T, P) = \mu_\theta(T, P) - \mu_\theta^d(T, P) \quad (\text{III.72}),$$

où $\theta = i, j$; μ_θ^d est le potentiel chimique du composant θ lié à la déformation du réseau.

Les potentiels chimiques seront égaux lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. La tension de surface s'exprime par [77] :

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{1}{\omega_{02}} \ln \left(\frac{a_2}{a_2^{(\sigma)}} \right) + \frac{D}{\omega_{02}} \quad (\text{III.73}),$$

$$\omega = x_1^{(\delta)} \omega_{01} + x_2^{(\delta)} \omega_{02} \quad (\text{III.74})$$

Le terme D/ω_{02} évoque la contribution de la déformation du réseau à la tension de surface. (voir relation (II.47)), Ce terme renferme deux contributions : celle de la déformation interne du réseau et celle de la déformation de la surface. Lorsque l'équilibre thermodynamique s'installe, la surface se relaxe.

Wynblatt [117] a exprimé cette contribution par la relation (II.48) (chapitre II), pour le cas des systèmes de substitution binaires dilués,

Profitant des travaux de Hammiche [77], nous avons formulé l'expression donnant la contribution à la ségrégation de la déformation du réseau des solutions concentrées en fonction de la température et de la concentration molaire :

$$D = A \left[(1 - x_1)^2 - \gamma x_1^2 \right] \quad (\text{III.75}),$$

où

$$A = \frac{24 \pi K_1 G_2 r_1 r_2 (r_1 - r_2)^2}{3K_1 r_1 + 4G_2 r_2} \quad (\text{III.76}),$$

K , G et r sont respectivement le module du volume, le module de cisaillement et le rayon atomique du composant considéré dans son état pur.

Finalement, la relation (III.47) devient :

$$\frac{a_1^{(\delta)}}{\left(a_2^{(\delta)}\right)^\lambda} = K^* \cdot \frac{a_1^{(\alpha)}}{\left(a_2^{(\alpha)}\right)^\lambda} \quad (\text{III.77}),$$

où : $K^* = K \cdot K_d$ avec $K = \exp\left[\frac{\sigma_{02} - \sigma_{01}}{RT} \cdot \omega_{01}\right]$ et $K_d = \exp\left\{\frac{A}{RT} \left[(1 - x_1)^2 - \gamma x_1^2 \right]\right\}$.

Remarque importante :

Nous soulignons à la fin de ce traitement des solutions binaires que nous avons présenté une approche thermodynamique généralisée renouvelée avec plusieurs améliorations qui contribue à déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques à l'interface de contact entre deux phases homogènes binaires ou ternaires : la composition chimique, la tension de surface et d'interface, le travail d'adhésion, le coefficient de mouillage, et ceci avec des formules basées sur des concepts thermodynamiques simples. Ces relations sont entièrement théoriques, et peuvent être appliquées à tous les différents types de contact. Toutefois, nous nous sommes contentés de présenter dans notre traitement seulement les contacts surface libre et interface entre deux phases condensées. Il faut signaler donc, que notre approche peut être aussi utilisée pour étudier d'autres interfaces envisageables, nous citons :

- Interface solution solide ou liquide - composé intermétallique [173]
- Interface composé intermétallique - composé intermétallique [173]
- Surface libre d'un composé intermétallique

III. 4. Etude des interfaces dans les solutions multicomposantes

Comme tous les processus spontanés, les deux phénomènes de ségrégation et d'adsorption dans les systèmes multicomposants ne sont possibles que s'ils impliquent un abaissement de l'enthalpie libre du système. Ces processus ont tendance à se produire spontanément lorsqu'ils conduisent à la réduction de l'énergie du système et/ou à une augmentation de son entropie.

Les études physico-chimique des systèmes ternaires a fait des progrès exceptionnels ces dernières années aussi bien dans le domaine des approches théoriques et les alternatives de calcul que dans les techniques expérimentales [96,118 ,176-181]. Le but est toujours de comprendre les forces motrices des ségrégations dans ces systèmes multicomposants, et de les bien décrire. Toutefois, et à notre connaissance, Jusqu'à présent, la seule approche disponible et qui a traité la ségrégation dans de tels systèmes est le modèle d'interaction de Guttman [96]. Aucune autre alternative n'a été proposée pour décrire la ségrégation interfaciale dans les systèmes réels multicomposants [182]. Le problème était généralement les difficultés à décrire adéquatement ces systèmes lors du traitement théorique.

Le thème de cette thèse propose une contribution au traitement par la physico-chimie et thermodynamique de certains phénomènes de surface et d'interface dans les solutions solides et liquides à plusieurs composants. Dans cette optique, nous nous intéressons aussi bien aux solutions ternaires qu'aux binaires.

Dans ce qui suit, nous traiterons le cas des interfaces dans les solutions multicomposantes, et pour cette étude, nous suivrons le même plan que pour les binaires, à savoir, d'abord la présentation des relations donnant les activités à l'interface, puis formuler les expressions des grandeurs physico-chimies associées.

III.4.1 Activités

Considérons une solution homogène (solide ou liquide) et isotrope α en contact avec une autre solution homogène (solide ou liquide) et isotrope notée β . L'interface, notée δ , est considérée plane (figure III.6). Chaque phase est supposée contenir les mêmes constituants $\theta = i, j, k, l, \dots$.

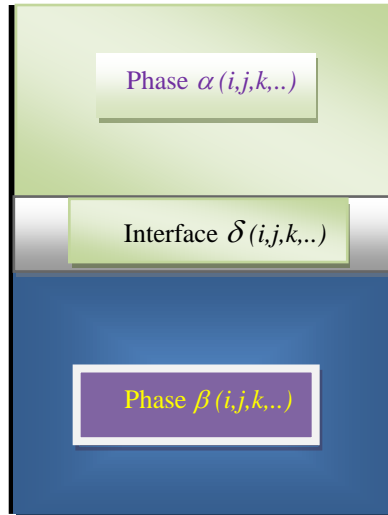


Fig.III.6- Contact α - β (systèmes multicomposants)

En appliquant l'approche de Gibbs et en considérant certaines approximations, le potentiel chimique de chaque composant θ dans chaque phase $\nu = \alpha, \beta, \delta$ s'écrit:

$$\mu_{\theta}^{(\nu)}(T, P, x_{\theta}^{(\nu)}) = \mu_{0\theta}^{(\nu)}(T, P_{0\theta}) + (P - P_{0\theta})V_{0\theta}^{(\nu)} + RT \ln a_{\theta}^{(\nu)} + \xi(\sigma_{0\theta} - \sigma)\omega_{0\theta} \quad \text{(III.78)}$$

où $\mu_{0\theta}^{(\nu)}$ est le potentiel chimique du composant θ dans la phase ν du système hypothétique α - β monocomposant (pur) en θ ; $P_{0\theta}$ est la pression hydrostatique nécessaire pour maintenir l'équilibre du système α - β monocomposant en θ ; $a_{\theta}^{(\nu)}$ est l'activité du composant θ de la phase ν du système multicomposant α - β ; σ est la tension d'interface du système multicomposant

α - β ; $\sigma_{0\theta}$ est la tension d'interface du système α - β monocomposant en θ ; $\omega_{0\theta}$ est l'aire molaire du composant θ à l'interface α - β ; $\xi = 0$ si $\nu = \alpha, \beta$ et $\xi = 1$ si $\nu = \delta$.

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composant dans les différentes phases est le même, et de ce fait, on aboutit aux relations qui lient les activités des différents composants dans les phases en contact :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\lambda_{ij}}} = K_{ij} \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\lambda_{ij}}} \left(\frac{a_j^{(\alpha)}}{a_j^{(\beta)}} \right)^{\lambda_{ij} \eta_j} \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right)^{\eta_i} \\ \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{ik}}} = K_{ik} \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{ik}}} \left(\frac{a_k^{(\alpha)}}{a_k^{(\beta)}} \right)^{\lambda_{ik} \eta_k} \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right)^{\eta_i} \\ \frac{a_j^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{jk}}} = K_{jk} \frac{a_j^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{jk}}} \left(\frac{a_k^{(\alpha)}}{a_k^{(\beta)}} \right)^{\lambda_{jk} \eta_k} \left(\frac{a_j^{(\beta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^{\eta_j} \\ \dots = \dots \\ \dots = \dots \end{array} \right. \quad \text{(III.79)}$$

Les coefficients K sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{ij} = \exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i}}{RT} \right] \\ K_{ik} = \exp \left[\frac{(\sigma_{0k} - \sigma_{0i}) \omega_{0i}}{RT} \right] \\ K_{jk} = \exp \left[\frac{(\sigma_{0k} - \sigma_{0j}) \omega_{0j}}{RT} \right] \\ \dots = \dots \\ \dots = \dots \end{array} \right. \quad \text{(III.80)}$$

Les coefficients λ et η valent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{ij} = \omega_{0i} / \omega_{0j} \\ \lambda_{ik} = \omega_{0i} / \omega_{0k} \\ \lambda_{jk} = \omega_{0j} / \omega_{0k} \\ \dots = \dots \\ \dots = \dots \end{array} \right. \quad \text{(III.81)} \quad ;$$

$$\eta_v = \frac{V_{0v}^{(\sigma)} - V_{0v}^{(\alpha)}}{V_{0v}^{(\beta)} - V_{0v}^{(\alpha)}} \quad ; \quad v = i, j, k, \dots \quad \text{(III.82)}$$

Dans le cas où les deux phases α et β sont identiques (une miscibilité totale), les expressions ci-dessus se simplifient comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\lambda_{ij}}} = K_{ij} \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\lambda_{ij}}} \\ \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{ik}}} = K_{ik} \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{ik}}} \\ \frac{a_j^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{jk}}} = K_{jk} \frac{a_j^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{jk}}} \\ \dots\dots\dots = \dots\dots\dots \end{array} \right. \quad \text{(III.83)}$$

L'activité est exprimée en fonction du coefficient d'activité γ et de la concentration (relation (III.19)).

Dans l'aperçu de l'approximation de la solution régulière, le coefficient d'activité est fonction de la concentration et du paramètre d'interaction entre différents constituants. Dans cette approximation, ce paramètre est considéré constant et est indépendant de la variation de la température et de la concentration. En outre, dans un système binaire, le coefficient d'activité s'exprime par :

$$\gamma_{\theta}^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(v)} (1 - x_{\theta}^{(v)})^2}{R T} \right] \quad \text{(III.84)}$$

Pour un système ternaire ($i \equiv 1$; $j \equiv 2$; $k \equiv 3$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega_{12}^{(v)} x_2^{(v)} (1 - x_1^{(v)}) + \Omega_{13}^{(v)} x_3^{(v)} (1 - x_1^{(v)}) - \Omega_{23}^{(v)} x_2^{(v)} x_3^{(v)}}{R T} \right] \\ \gamma_2^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega_{12}^{(v)} x_1^{(v)} (1 - x_2^{(v)}) - \Omega_{13}^{(v)} x_1^{(v)} x_3^{(v)} + \Omega_{23}^{(v)} x_3^{(v)} (1 - x_2^{(v)})}{R T} \right] \\ \gamma_3^{(v)} = \exp \left[\frac{-\Omega_{12}^{(v)} x_1^{(v)} x_2^{(v)} + \Omega_{13}^{(v)} x_1^{(v)} (1 - x_3^{(v)}) + \Omega_{23}^{(v)} x_2^{(v)} (1 - x_3^{(v)})}{R T} \right] \end{array} \right. \quad \text{(III.85)}$$

Ainsi, en introduisant les équations (III.19) et (III.85) dans le système d'équations (III.79), nous obtenons un système d'équations non-linaires en $x^{(\delta)}$ (concentration dans l'interface). La résolution de ce système peut se faire par méthode numérique.

III.4.2 Influence de la dimension des grains sur les grandeurs d'interface

Pour des solutions solides infiniment diluées, les concentrations des impuretés dans le volume (dans les grains) varient en fonction de la taille des grains et l'épaisseur du joint de grain [183-186]. L'étendu de la dispersion des solutés varie en fonction de la dimension des grains, entraînant une variation des concentrations dans le matériau.

Aussi, lorsque la dimension moyenne des grains est inférieure à une valeur critique (fonction de la composition, de la température et de la nature de la solution solide), la ségrégation s'écarte des isothermes habituelles. Elle dépend ainsi clairement de cette taille. La relation entre la surface des joints de grains et le volume du matériau est un paramètre essentiel dans le recouvrement des joints de grains par un soluté. Cette influence de la taille des grains sur la ségrégation intergranulaire peut avoir des conséquences manifestes sur la microstructure et les propriétés des matériaux.

Cependant, on connaît très peu sur la dépendance de la ségrégation sur la taille des grains [183]. À cet égard, nous avons voulu étudier, via notre traitement physico-chimie et thermodynamique, l'influence de la taille des grains et des joints de grains sur les caractéristiques d'interface.

A la lumière de la figure III.7, la courbure de l'interface est influencée par la différence des pressions de part et d'autre de l'interface:

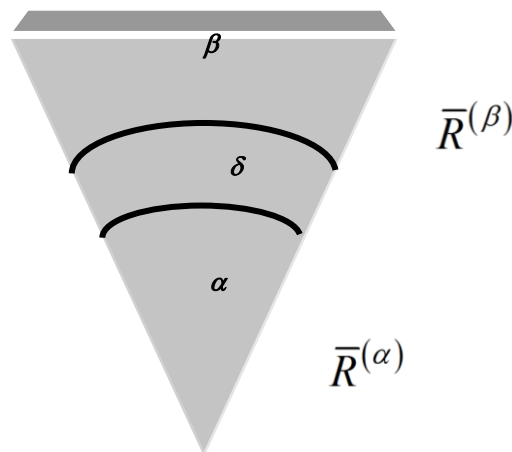


Fig. III.7- Contact courbé de deux phases α - β

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \frac{2 \sigma}{\bar{R}} \quad \text{(III.86)}$$

où \bar{R} est le rayon moyen du grain.

Dans le cas d'un contact de phases différentes ($\alpha \neq \beta$) (figure III.6) :

$$\frac{2}{\bar{R}} = \frac{1}{\bar{R}^{(\alpha)}} + \frac{1}{\bar{R}^{(\beta)}} \quad (\text{III.87})$$

Mais, dans le cas d'un contact de phases similaires ($\alpha \equiv \beta$) : $\bar{R} = \bar{R}^{(\alpha)}$.

Par suite, les potentiels chimiques dans les phases α et β s'expriment d'une manière différente à celle dans les expressions du potentiel chimique dans le cas d'une interface plane, soit :

$$\mu_{\theta}^{(\alpha)}(T, P, x_{\theta}^{(\alpha)}) = \mu_{0\theta}^{(\alpha)}(T, P_{0\theta}^{(\alpha)}) + (P^{(\alpha)} - P_{0\theta}^{(\alpha)})V_{0\theta}^{(\alpha)} + RT \ln a_{\theta}^{(\alpha)} \quad (\text{III.88})$$

$$\mu_{\theta}^{(\beta)}(T, P, x_{\theta}^{(\beta)}) = \mu_{0\theta}^{(\beta)}(T, P_{0\theta}^{(\beta)}) + (P^{(\beta)} - P_{0\theta}^{(\beta)})V_{0\theta}^{(\beta)} + RT \ln a_{\theta}^{(\beta)} \quad (\text{III.89})$$

A l'interface, l'expression du potentiel chimique s'écrit :

$$\begin{aligned} \mu_{\theta}^{(\delta)}(T, P^{(\alpha)}, P^{(\beta)}, x_{\theta}^{(\delta)}, \sigma) = & \mu_{0\theta}^{(\alpha)}(T, P_{0\theta}^{(\alpha)}, P_{0\theta}^{(\beta)}) + (P^{(\alpha)} - P_{0\theta}^{(\alpha)})V_{0\theta}^{(\delta\alpha)} \\ & + (P^{(\beta)} - P_{0\theta}^{(\beta)})V_{0\theta}^{(\delta\beta)} + RT \ln a_{\theta}^{(\alpha)} + (\sigma_{0\theta} - \sigma) \omega_{0\theta} \end{aligned} \quad (\text{III.90})$$

où $V_{0\theta}^{(\delta\nu)}$ est le volume molaire du côté de la phase $\nu = \alpha, \beta$.

Rappelons que la différence de pressions normales des deux côtés de l'interface est déterminée par la relation (figure III.6):

$$P^{(\beta)} - P^{(\alpha)} = \frac{2\sigma}{r_x} - \frac{\partial\sigma}{\partial r_x} \quad (\text{III.91})$$

où r_x est le rayon de la surface de séparation ($r^{(\alpha)} < r_x < r^{(\beta)}$). L'équilibre des deux phases en

contact α et β est réalisé pour un minimum d'énergie σ d'interface, *i. e.* $\frac{\partial\sigma}{\partial r_x} = 0$, condition

réalisable pour un rayon fixe $r_x = r_0$ (figure III.8).

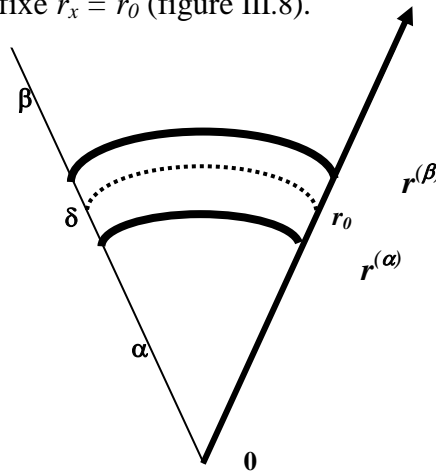


Fig. III.8- Surface de tension d'une interface courbée

A cette position, la surface de séparation est dite surface de tension d'interface. Pour $r_x = r_0$, on retrouve la relation (III.86).

Les volumes $V_{0\theta}^{(\delta\alpha)}$ et $V_{0\theta}^{(\delta\beta)}$ sont les volumes molaires de l'interface du côté $r < r_0$ et du côté $r > r_0$ respectivement. Par conséquent, le volume molaire de l'interface est :

$$V_{0\theta}^{(\delta)} = V_{0\theta}^{(\delta\alpha)} + V_{0\theta}^{(\delta\beta)} \quad (\text{III.92})$$

En appliquant les conditions d'équilibre, et en combinant les relations (III.86)- (III.92), on aboutit au système d'équations reliant les activités thermodynamiques des différents constituants dans les différentes phases en contacts, système équivalent au système (III.79) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\lambda_{ij}^*}} = K_{ij}^* \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\lambda_{ij}^*}} \left(\frac{a_j^{(\alpha)}}{a_j^{(\beta)}} \right)^{\lambda_{ij}^* \eta_j^*} \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right)^{\eta_i^*} \\ \frac{a_i^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{ik}^*}} = K_{ik}^* \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{ik}^*}} \left(\frac{a_k^{(\alpha)}}{a_k^{(\beta)}} \right)^{\lambda_{ik}^* \eta_k^*} \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right)^{\eta_i^*} \\ \frac{a_j^{(\delta)}}{(a_k^{(\delta)})^{\lambda_{jk}^*}} = K_{jk}^* \frac{a_j^{(\alpha)}}{(a_k^{(\alpha)})^{\lambda_{jk}^*}} \left(\frac{a_k^{(\alpha)}}{a_k^{(\beta)}} \right)^{\lambda_{jk}^* \eta_k^*} \left(\frac{a_j^{(\beta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^{\eta_j^*} \\ \dots\dots\dots = \dots\dots\dots \end{array} \right. \quad (\text{III.93})$$

$$\text{où } K_{nm}^* = \exp \left[\frac{(\sigma_{0m} - \sigma_{0n}) \omega_{0n}^*}{RT} \right] \text{ et } \lambda_{nm}^* = \frac{\omega_{0n}^*}{\omega_{0m}^*} \quad (\text{III.94})$$

$$\text{avec } n \neq m = i, j, k, \dots \text{ et } \omega_{0\theta}^* = \omega_{0\theta} - \frac{2 \eta_\theta}{R} \quad (\text{III.95})$$

$$\text{et } \eta_\theta^* = V_{0\theta}^{(\delta\alpha)} - V_{0\theta}^{(\alpha)} \rho_\theta \quad (\text{III.96}) \quad \text{avec } \rho_\theta = \frac{V_{0v}^{(\sigma)} - V_{0v}^{(\beta)}}{V_{0v}^{(\alpha)} - V_{0v}^{(\beta)}} \quad (\text{III.97})$$

L'activité à l'interface s'exprime par une relation équivalente à (III. 19):

$$a_\theta^{(\delta)} = x_\theta^{(\delta)*} \gamma_\theta^{(\delta)*} \quad (\text{III.98})$$

où la concentration $x_i^{(\delta)}$ est fonction de la taille moyenne du grain et de la largeur du joint de grain. Selon Ishida [183], cette concentration s'exprime par la relation suivante:

$$x_{\theta}^{(\delta)*} = f x_{\theta}^{(\delta)} + (1 - f) x_{\theta}^{(m)} \quad \text{(III.99)}$$

où $x_{\theta}^{(m)}$ est la concentration dans la matrice, f est le rapport des volumes du joint de grains et du grain.

Si l'on admet que les grains ont une forme sphérique de rayon moyen \bar{R} et qu'ils partagent mutuellement et équitablement les joints de grains d'épaisseur moyenne \bar{e} (figure III.9), le ratio f est alors :

$$f = \frac{\text{demi volume moyen du joint grain}}{\text{volume moyen du grain}}$$

En considérant que le joint de grain et le grain sont de forme sphérique et en négligeant \bar{e} devant \bar{R} , f aura pour expression :

$$f = \frac{3}{2} \frac{\bar{e}}{\bar{R}} \quad \text{(III.100)}$$

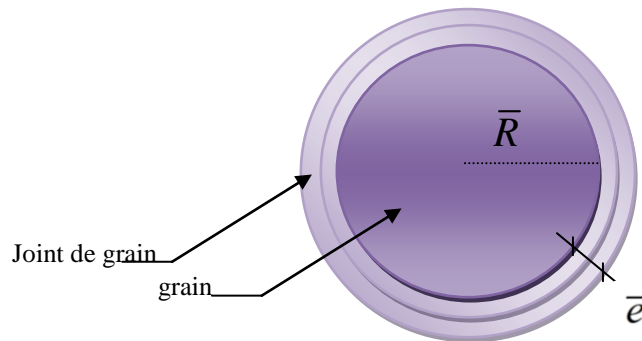


Fig.III.9- Présentation schématique des dimensions d'un grain

En introduisant les relations (III.98)- (III.100) dans (III.93), on obtient un système d'équations non-linéaires en $x_{\theta}^{(\delta)}$ (concentration d'interface) qui peut être résolu par une méthode de calcul.

III.4.3 Effet de relaxation

Dans ce qui précède, nous avons vu que les forces motrices de la ségrégation d'interface sont dues aux effets des liaisons distordues (ou coupées dans le cas des surfaces libres : tension superficielle) et de l'interaction mutuelle entre différents constituants chimique du système énergie de mélange). Le premier effet est exprimé dans le facteur K^* par la différence des

énergies des joints de grains et le second exprimé implicitement dans les activités thermodynamiques par les énergies de miscibilité en volume et à l'interface.

Souvent, dans les solutions solides et notamment de substitution, on néglige l'effet de la relaxation du réseau du fait que les dimensions des atomes des différents types de constituants sont plus ou moins proches. Dans le cas des alliages contenant des impuretés métalloïdes (C, S, H, ...), la déformation élastique du réseau est importante et la relaxation du réseau augmente la ségrégation d'interface.

Il faut noter que les trois effets de la ségrégation : effets des liaisons tordues ou coupées, effet de l'interaction mutuelle, effet de la relaxation sont des effets interdépendants et ne peuvent être considérés séparément lors des calculs. A cet effet, les expressions du système d'équation (III.79) sont invariantes sauf qu'il faut changer le facteur K^* en un nouveau facteur, noté K^{**} , et dont l'expression est :

$$K_{nm}^{**} = K_{nm}^* \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{III.101})$$

Conclusion chapitre III

Dans ce chapitre, en utilisant la thermodynamique de Gibbs et en faisant une suite d'approximations, nous nous sommes intéressés à élaborer des approches simples permettant le calcul de certaines proportions physico-chimiques d'interface dans les systèmes binaires et multicomposants, en l'occurrence la composition chimique d'interface, la tension d'interface, l'adhésion, le mouillage et les enthalpies libre de ségrégation. L'interface est prise comme étant une interphase ou joint de grains ou surface libre, ce qui donne un aspect généralisé de nos approches. La détermination de ces propriétés physico-chimiques d'interface nécessite la connaissance seulement de certaines propriétés physico-chimiques des métaux purs et de l'énergie de mélange. Nos modèles sont purement théoriques et toutes les grandeurs utilisées peuvent être calculées sans faire appel aux résultats expérimentaux.

Par ailleurs, nous mentionnons que la ségrégation des surfaces et des interfaces dans les matériaux a été largement décrite dans de nombreux travaux thermodynamiques, mais les caractéristiques spécifiques des joints de grains telles que leur désorientation et leur type n'ont pas été prises en compte de manière appropriée dans ces modèles thermodynamiques. Les traitements thermiques subis par les matériaux métalliques entraînent la modification de leurs caractéristiques, notamment la granulométrie et donc la répartition des atomes de soluté dans le volume et dans les interfaces. Ceci est évidemment observé lorsque la concentration en masse du soluté est infinitésimale. Selon notre point de vue, ce comportement peut varier si l'on tient compte de la taille des grains lors du traitement de la ségrégation des grains. De ce fait, en utilisant la thermodynamique des solutions et en se basant sur la notion de tension de surface à l'équilibre thermodynamique pour les surfaces courbées, nous avons développé un

modèle de ségrégation qui prend en considération la taille moyenne des grains et les dimensions des joints de grains. Ainsi, les expressions auparavant établies pour les solutions solides sont différentes si l'on considère la courbure de la surface de contact et ceci s'applique aussi sur les joints de grains. Nous avons de la sorte établi des expressions des concentrations des composants dans les interfaces et les joints de grains en fonction de la taille des grains et des joints de grains.

Chapitre IV

*Etude théorique et thermochimique expérimentale des
systèmes binaires et ternaires*

IV.1. Introduction

L'adsorption de molécules ou d'atomes venant de l'air n'est certainement pas possible pour les interfaces internes et elle est habituellement remplacée par le phénomène de ségrégation. Les impuretés telles que l'hydrogène, le soufre et le phosphore tendront à migrer vers les joints de grains et pourront être responsables de la fragilisation des matériaux, notamment ceux à base de fer. Les joints de grains sont également des chemins préférentiels de corrosion. Cette migration se fait également vers les surfaces provoquant par exemple l'empoisonnement des catalyseurs du moment que les sites actifs seront occupés par des atomes différents de ceux qu'on voudrait adsorber pour accomplir la réaction chimique convoitée.

Dans de nombreux cas, et à cause de la ségrégation, les prédictions sur la composition de la surface deviennent difficiles et quelquefois aventureuse. Cet effet est incontestablement très important en catalyse du moment que l'activité du catalyseur est liée à sa composition superficielle. La composition au voisinage de la surface ou de l'interface peut être complètement différente de celle qui est requise pour la propriété désirée. Toutefois, si on sait gouverner la ségrégation, on pourra obtenir en surface des phases qui pourront jouer un rôle avantageux du matériau (protection contre la corrosion, catalyse renforcée, magnétorésistance..).

La thermodynamique prévoit que la ségrégation favorisera l'espèce chimique ayant la plus faible tension superficielle et ayant le plus grand diamètre atomique, et finalement la formation de phases ordonnées si l'enthalpie de mélange est adéquate.

Les paramètres thermodynamiques de la ségrégation ont fait l'objet de plusieurs études exposées dans la littérature comme nous l'avons détaillé dans le chapitre II. Dans le chapitre précédent nous avons présenté des expressions qui permettent de déterminer les propriétés physico-chimiques des surfaces et interfaces des systèmes binaires et multicomposants. Pour approuver nos approches, nous devons comparer nos résultats théoriques avec les résultats expérimentaux, et aussi justifier les calculs théoriques.

Dans le présent chapitre, nous exposons une description des techniques et procédures expérimentales avec un détail des méthodes d'analyses mises en œuvre. Ensuite, pour chaque système (binaire ou ternaire), nous présentons les résultats obtenus théoriquement et par expérience. Nous incluons en conséquence une discussion et une comparaison des résultats obtenus sur des échantillons étudiés.

IV.2. Etude du système binaire Ni-S

Les matériaux à base de nickel présentent un bon exemple pour étudier l'influence des éléments de trace (concentration en ppm) sur le comportement global des métaux. Les solutions de nickel, dans leur propriétés physico-chimiques et cristallographie exhibent une grande similitude avec les aciers inoxydables austénitiques, avec l'avantage de ne pas

présenter des transformations de phases. Ainsi, nous nous sommes intéressés à étudier le système nickel-soufre (Ni-S) vu son intérêt considérable dans les recherches liées aux matériaux pour isolation, et aussi parce que ces systèmes présentent de bonnes qualités catalytiques.

Aussi, de nos jours, le nickel est largement utilisé dans différents domaines industriels tels que l'automobile, l'aviation et les constructions industrielles (méthanier, turbines, ...). Les superalliages de nickel sont également très utilisés dans l'industrie pétrolière et aérienne. Cependant, certains éléments résiduels présentent un effet fort fragilisant lorsqu'ils se trouvent dans les joints de grains du nickel. Le soufre est bien connu sous comme élément fragilisant pour le nickel comme l'est le phosphore pour le fer, même s'il existe en quelques ppm dans le volume de la matrice. L'existence du soufre dans les joints de grains affaiblit le matériau à un tel point qu'ils deviennent les chemins favorisés des fractures [101,187,188].

IV.2.1. Le binaire Nickel-Soufre

Le nickel est un métal blanc faisant partie du groupe des métaux non-ferreux et possédant une maille cubique à faces centrées. Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles de systèmes métalliques, notamment les superalliages à base de nickel et qui présentent une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et des propriétés mécaniques très bonnes. Les sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate...) sont utilisés dans diverses industries telles que la galvanoplastie, la catalyse, l'électronique,...

Le soufre élémentaire est un non-métal de formule S_8 composé de molécules cycloocta-soufre. La forme physique stable du soufre est le soufre- α (orthorhombique) qui se transforme en soufre- β monoclinique à $95,3^\circ\text{C}$ fondant à $119,6^\circ\text{C}$.

Le tableau IV.1 présente les propriétés relatives au système nickel-soufre qui interviennent dans la suite de ce travail.

Tableau IV.1. Paramètres physico-chimiques propres au système nickel – soufre

	M (g/mol)	ρ état solide (g/cm ³)	V_m cm ³ /mol	T_f (K)	L_f (kJ/mol)	L_s (kJ/mol)	$K10^{-9}$ Pa	G. 10^{-9} Pa	λ . 10^{+6} K ⁻¹	$\sigma^{(l)}$ à T_f	$-\frac{d\sigma^{(s)}}{dT}$ (mJ/m ² K)
Ni	58,690	8,91	6,59	1728	17,20	12,1847	177,3	76	13,4	0,069	0.06
S	32,065	1,96	15,53	388	1,73	11,347	7,7	-	64,0	1,725	0.31

M est la masse atomique, L est la chaleur latente, ρ est la masse volumique, K est le module de compressibilité volumique et r est le rayon atomique.

La figure (IV.1) représente le diagramme d'équilibre Ni-S, pour des concentrations en soufre comprises entre 1 et 1000 ppm massiques.

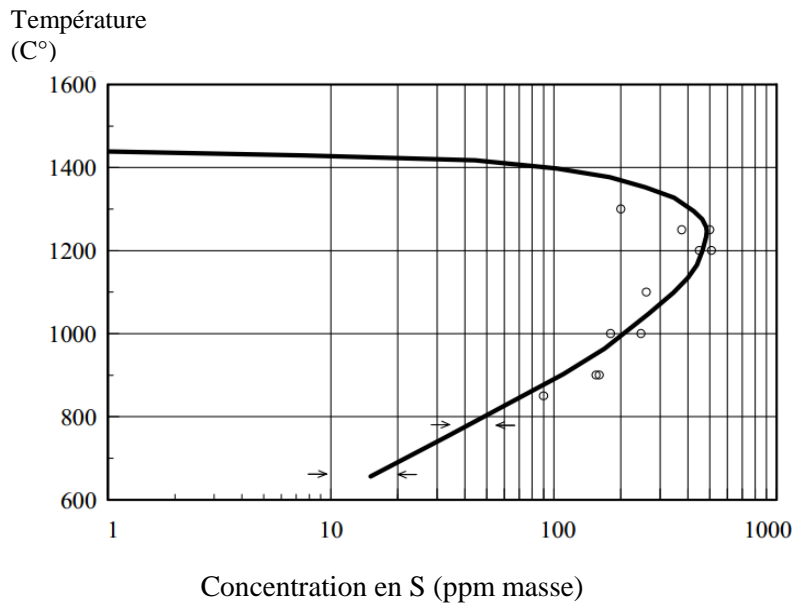


Fig.IV.1- Diagramme d'équilibre du système nickel-soufre [189].

Il faut mentionner ici que nos expériences ont été menées entre 650 et 850°C, et une extrapolation attentive nous laisse penser que la limite de solubilité du soufre dans le nickel à ces températures là, est supérieure dans tous les cas aux concentrations nominales en soufre de nos matériaux qui sont de 3,6 et de 0,8 ppm massiques. On peut ainsi admettre que le soufre dans notre étude sera toujours en solution. La solubilité du soufre dans le nickel augmente avec la température, mais se rétrograde près de 1300 °C jusqu'à ce qu'elle atteigne 1 ppm de concentration à 1400 °C [189].

Deux systèmes Ni(S) ont été étudiés, notés SV221 (3,6 ppm) et SV220 (0,8 ppm) obtenu de la firme IMPH ALLOYS. Ils ont été préparés sous vide dans un four, puis laminés à chaud sous forme de tige d'une épaisseur de 8 mm et 8 cm de largeur. Les compositions chimiques, déterminées par « Shiva Technologies Europe » (Ramonville Saint-Agne France) seront détaillées ultérieurement.

IV.2.2 Préparation des échantillons

Dans notre travail, nous nous intéressons à la ségrégation d'équilibre du soufre aux joints de grains du nickel. Dans cette étude et pour une température donnée, un recuit est nécessaire. Ce recuit est un traitement thermique consistant en un chauffage et un maintien à une température voulue suivis d'un refroidissement bien choisi conduisant à un réarrangement structurale proche de l'équilibre

Le temps de recuit est celui de l'équilibre thermodynamique atteint à travers la diffusion du soufre aux joints de grains. Pour des raisons d'économie de temps, d'énergie et de coût, nous essayons d'établir la région de température où la transition (joint de grains riche en S)-(joint de grains pauvre en S) ait lieu. La température de transition est difficile à déterminer expérimentalement pour deux raisons majeures : la première est que la région de transition est

très étroite, ce qui ne nous laisse pas une marge suffisante de manœuvres vu que les erreurs des thermocouples *in-situ* sont d'environ 10°C, et la seconde c'est que pour déterminer la concentration du soufre à une température donnée, il faut un temps de recuit assez long pour que l'équilibre thermodynamique s'établisse.

Pour les systèmes nickel-soufre, l'intervalle de température choisi est de 650-850 °C [190,191] et qui correspond au revirement « enrichissement-appauvrissement » en teneur de soufre dans les joints de grains du nickel.

Ainsi, les tiges sont découpées sous forme de barreaux ayant des dimensions de 20X8X3 mm³, puis polis et chauffés sous vide pendant 15 mn à 850 °C afin d'homogénéiser la taille des grains. Un polissage ultérieur à l'aide de papiers abrasifs en série est effectué, puis un polissage ultime par pâte de diamant (1µm) est réalisé jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. Ce polissage est suivi d'un nettoyage fastidieux avec de l'acétone et de l'éthanol. Les échantillons ainsi préparés sont placés dans des ampoules scellées sous vide avec de l'argon résiduel pour éviter toute oxydation éventuelle ou évaporation du soufre pendant le processus de recuit (figure IV.2).

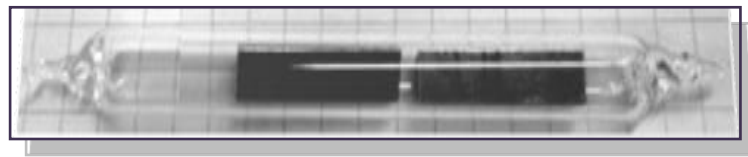


Fig. IV.2- Echantillons scellés sous vide dans une ampoule de quartz

Dans la solution Ni(S), le soufre est un soluté substitutionnel, avec une très faible concentration de soufre. On peut considérer donc que nous sommes dans le cas d'une hétérodiffusion à dilution infinie. Le temps nécessaire pour le recuit est déterminé en utilisant les propriétés de l'hétérodiffusion du soufre dans le nickel.

Le coefficient de l'hétérodiffusion est donné par:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (\text{IV.1})$$

où: D_0 est le coefficient pré-exponentiel, Q est l'énergie de l'hétérodiffusion. Pour le cas de la diffusion du soufre dans le nickel, et dans l'intervalle de température de 800-1225 °C, ces propriétés sont: $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et 219 kJ/mole respectivement [192].

Il est possible d'évaluer la cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en utilisant le modèle de Darken–du Plessis [193,194] et un calcul par la méthode de différences finies (figure IV.3) ou éléments finis. Ce modèle a été beaucoup utilisé avec succès dans les études de ségrégation interfaciale [191,195]. Ainsi, la ségrégation est supposée avoir lieu de manière homogène dans toutes les directions de l'espace et que les grains ont des tailles

uniformes. A cette idée et pendant le recuit, un atome de soufre doit traverser la moitié du grain, la distance est notée x , et pour une température T donnée, le temps de recuit qui est nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la ségrégation aux joints de grains est t . Le joint de grain est considéré comme un mono-plan atomique avec une épaisseur e_{jt} . D'après le principe de calcul par différences finies, le demi-grain est subdivisé en n mailles, et la concentration du soufre dans chacune de ces mailles ainsi que dans le joint de grain sera calculée pour chaque incrément de temps.

Dans chaque maille et pour chaque pas de temps, les flux de matière entre les mailles et les concentrations sont calculés selon les lois de Fick :

$$\frac{\partial C^{(V)}}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C^{(V)}}{\partial^2 x} \quad \text{(IV.2),}$$

où $C^{(V)}$ est la concentration du soluté dans le volume. D'autre part, l'évolution temporelle de la concentration du soluté dans l'interface est décrite par l'équation de Darken-du Plessis :

$$\frac{\partial C^{(\delta)}}{\partial t} = D \frac{C_1^{(V)}}{RT} \frac{\Delta\mu}{e_{jt}^2} \quad \text{(IV.3),}$$

où $C^{(\delta)}$ est la concentration du soluté dans l'interface, R est la constante des gaz parfaits, $C_1^{(V)}$ est la concentration du soluté dans la maille 1 (volume) en contact immédiat avec l'interface et $\Delta\mu$ est le gradient de potentiel chimique du soluté entre l'interface et la maille 1. $\Delta\mu$ est exprimé par :

$$\Delta\mu = -\Delta G_s - RT \ln \frac{\theta(1-C_1^{(V)})}{C_1^{(V)}(1-\theta)} \quad \text{(IV.4),}$$

où ΔG_s est l'enthalpie libre de ségrégation du soufre et θ est le taux de recouvrement, avec :

$$\theta = \frac{C^{(\delta)}}{C_{\max}} \quad \text{(IV.5)}$$

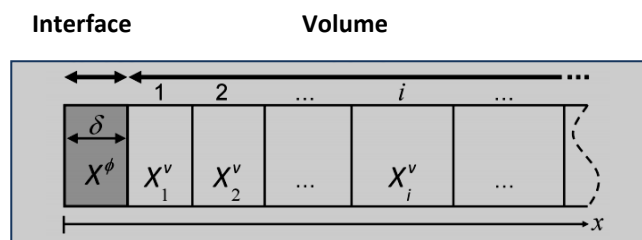


Fig.VI.3- Méthode des différences finies pour la résolution des équations issues du modèle Darken-Du Plessis [191]

Le flux de matière entre le joint de grain et la première maille est calculé selon l'équation :

$$\frac{\partial C^{(\delta)}}{\partial t} = -2 \frac{J_{jt \rightarrow m1}}{e_{jt}} \quad \text{(IV.6)}$$

où $J_{jt \rightarrow m1}$: flux de matière du joint vers la première maille. Les flux de matière entre les mailles sont calculés selon les lois de Fick.

Finalement, la concentration dans le joint de grain est obtenue par l'équation (IV.3) de Darken-du Plessis.

Pour appliquer le modèle de Darken–du Plessis, certaines données sont liées au matériau, notamment la taille du grain. La micrographie (figure (IV.4)), faite sur le matériau NiS (après attaque chimique pendant quelques secondes au Nital : 3 mL d'acide nitrique dans 100 mL d'eau distillée), a permis de déterminer un diamètre moyen des grains de 80 μm .

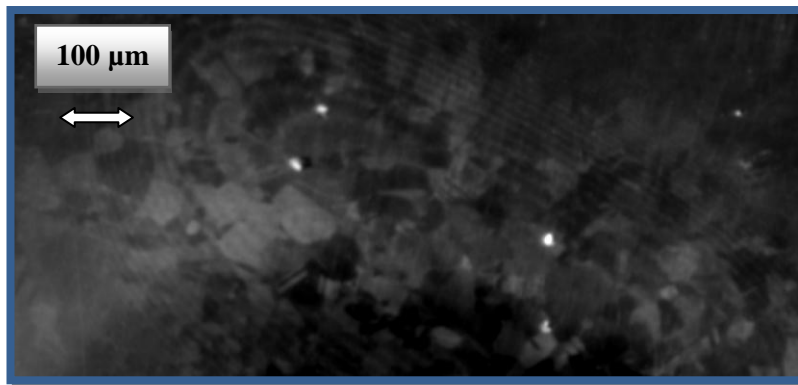


Fig. IV.4- Micrographie du NiS montrant la répartition des tailles des grains

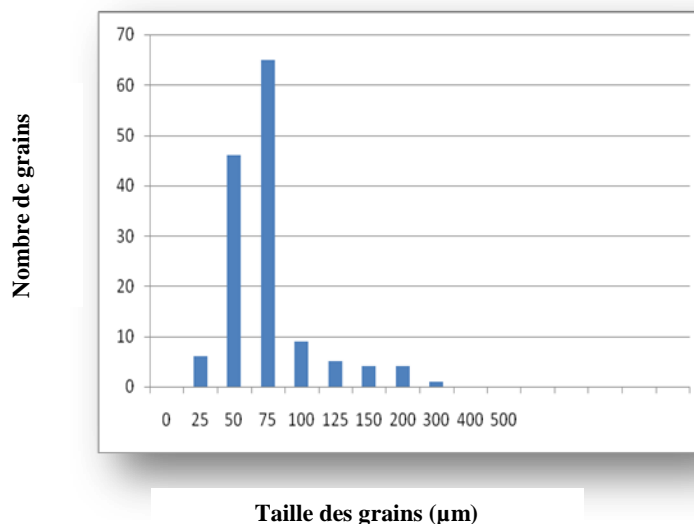


Fig. IV.5- Histogramme représentant la distribution des tailles des grains

Les résultats du calcul du temps de recuit pour chaque température sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Valeurs du temps de recuit pour les différentes températures.

T (°C)	850	800	775	750	725	700	650
t(h)	44	140	288	144	720	1586	4968

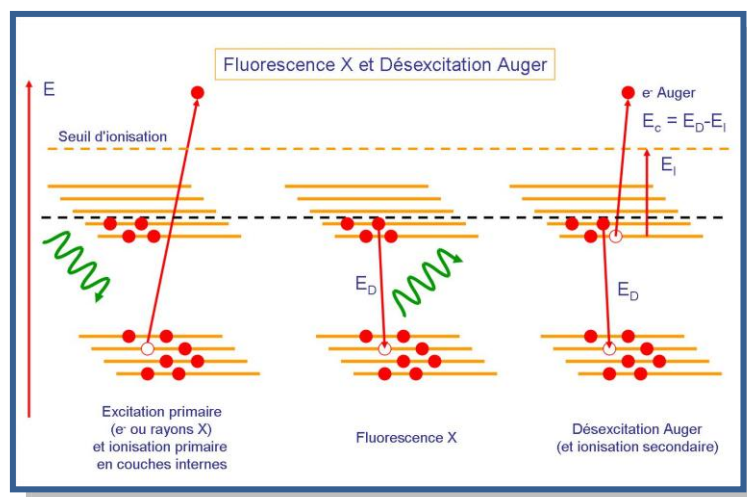
Suite à ce traitement thermique, les échantillons ont été trempés à la température ambiante dans de l'eau. À ce niveau, nous notons que le temps de recuit pour atteindre l'équilibre est relativement long en raison de la faible teneur en soufre dans le volume de nos échantillons. En outre, le recuit peut nécessiter un temps beaucoup plus long lorsque la température de recuit est faible (voir tableau IV.4).

IV.2.3 Méthodes d'analyse

IV.2.3.1 Spectroscopie des électrons Auger

IV.2.3.1.1 Principe : La spectrométrie Auger est une technique d'analyse chimique basée sur l'analyse du spectre d'électrons émis par une surface bombardée par un faisceau primaire d'électrons. Lorsqu'un atome est bombardé par un rayonnement incident, un électron peut être arraché d'une couche interne, laissant une place inoccupée, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, tout en cédant une quantité d'énergie. Cette énergie peut :

- ✓ causer l'émission d'un photon : fluorescence X,
- ✓ être transmise à un électron atomique qui sera éjecté de l'atome : émission d'un électron Auger (figures IV.6 et IV.7).


Fig.IV.6- Schéma montrant le principe d'émission des e⁻ Auger

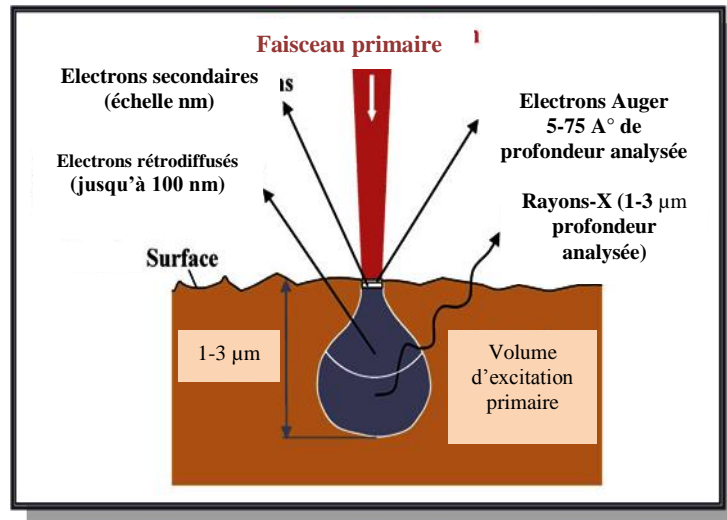


Fig.IV.7- Principaux phénomènes résultant de l'interface entre un faisceau d'électrons primaires et la surface d'un matériau.

Les électrons Auger ayant une faible énergie (quelques dizaines d'électronvolts), seuls ceux provenant des premières couches atomiques sortent de l'échantillon, c'est donc une méthode d'analyse de surface. Chaque électron Auger émis possède une énergie cinétique caractéristique des transitions énergétiques dont il est issu, et l'énergie des électrons émis permet de déterminer la nature chimique des atomes bombardés de la surface de l'échantillon.

L'analyse AES consiste à compter les électrons Auger et à les trier selon leur énergie, et un pic sur le spectre indique la présence d'un élément chimique dans l'échantillon avec une concentration proportionnelle à l'intensité du pic. Cette technique est à la fois qualitative et quantitative.

IV.2.3.1.2 Le spectromètre : Pour l'examen de la concentration des joints de grains des échantillons, des éprouvettes d'une longueur de 15 mm et environ 0,4 mm d'épaisseur sont préparées (figure IV.8). Une entaille au milieu de la partie la plus mince est effectuée pour faciliter la fracture.

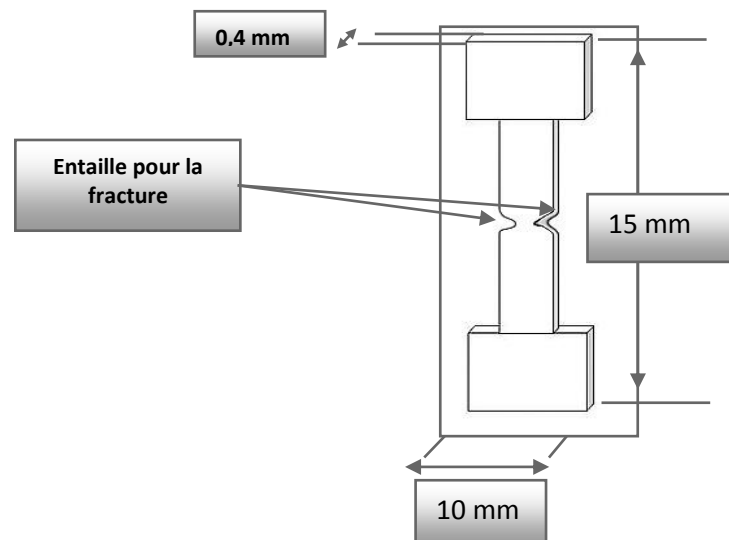


Fig.IV.8- Schéma de l'éprouvette préparée pour l'analyse Auger *in-situ*

La partie sous vide du spectromètre est composée de trois sections, séparées par des vannes. La première section est un sas d'entrée pour l'introduction de l'échantillon (le sas est rapidement fermé pour installer un niveau de vide élevé). La deuxième section est une chambre de préparation dans laquelle l'échantillon peut être déplacé à l'aide de tiges métalliques. C'est là que l'échantillon est fracturé par traction à froid (ou à chaud). La troisième section représente la chambre d'analyse. L'ultra-vide atteint est d'environ 10^{-9} à 10^{-10} mbar (à 10^{-6} mbar, il est possible qu'une monocouche de gaz va s'adsorber sur la surface dans environ 1s. Ce délai est court par rapport à celui requis pour une acquisition spectrale typique).

Dans la chambre de préparation, il est crucial d'obtenir une fracture intergranulaire fragile de l'échantillon. A cet effet, un outil de traction verticale est installé pour assurer la fracture *in situ* de l'échantillon de manière à éviter tout risque de contamination. Cet outil a été conçu et œuvré au Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA) de l'école polytechnique de l'université de Nantes. Le caractère intergranulaire de la fracture est assuré par un refroidissement préalable par un courant d'azote liquide jusqu'à une température d'environ -120 °C. Une fois l'échantillon est fracturé en deux parties, la partie supérieure reste dans la chambre de préparation, et la partie inférieure est directement transférée dans la section d'analyse.

Le canon à électrons est un canon à effet de champ (FEG : Field emission gun) de marque York Probe Sources et peut fournir un courant de 50 nA. L'analyseur Auger est un spécimen MAC2 à miroir cylindrique de l'entreprise Riber (figure IV.9).



Fig.IV.9- Prototype de spectromètre Auger

IV.2.3.2 Microscopie électronique à balayage

IV.2.3.2.1 Principe : c'est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons primaire réémet entre autres des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires (figure IV.7) dont la quantité dépend de la nature chimique de l'élément émetteur. L'intensité du signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons et de la topographie de l'échantillon au point examiné. En balayant le faisceau sur l'échantillon, il est possible d'obtenir une cartographie de la région balayée.

IV.2.3.2.2 Microscope électronique à balayage utilisé : C'est un microscope électronique à effet champ de marque « Carl Zeiss ». Sa résolution latérale maximum est de 1 nm à 15 kV et il est équipé de :

- Un détecteur d'électrons rétrodiffusés
- Un écran de phosphore pour la cartographie par diffraction d'électrons rétrodiffusés
- Deux détecteurs d'électrons secondaires (dont un détecteur « in lens » situé dans la colonne électronique)
- Une sonde d'analyse dispersive en énergie des rayons X
- Un spectromètre pour l'analyse par dispersion de longueur d'onde

IV.2.4. Le système binaire NiS (SV221)

Le système Ni(S) étudié noté SV221, est un matériau polycristallin à base de nickel métallique, et contenant 3,6 ppm massique de soufre. La composition chimique est présentée dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Composition chimique du système Ni(S) étudié SV221.

Élément	Ni	S	Al	O	N	C	Mg	Si	Cr	Ti	Mn	Fe	Co	Cu
p p m (mass)	matrice	3,60	110	≤5	~0,5	~20	1,0	57	0,16	0,11	0,92	53	0,43	1,4

IV.2.4.1 Analyse par AES et MEB du SV221

Dans les spectres Auger, les pics représentent le nombre de coups par seconde par classe d'énergie, et ils sont enregistrés sur un spectre de 0 à 1000 eV. Les pics les plus importants du nickel et du soufre se situent aux énergies 848 et 152 eV respectivement.

Selon les valeurs choisies des températures de recuit, sept échantillons ont été soumis à l'analyse Auger des joints de grains. Nous avons consigné chaque échantillon par un numéro représentatif tableau IV.4.

Tableau IV.4. Echantillons SV221 et leurs températures de recuit.

Echantillons Sv221	1	2	3	4	5	6	7
T de recuit (°C)	850	800	775	750	725	700	650

La concentration du soufre dans les joints de grains calculée est une valeur moyenne pour plus de 30 points d'analyse (voir figure IV.11) réalisés sur des facettes intergranulaires sur différentes régions de la surface de rupture de l'échantillon. L'écart type de la concentration du soufre sur plusieurs facettes de joints de grains est d'environ 15%, ce qui nous permet de dire que la dispersion des résultats sur le même échantillon est approuvable. Cette dispersion est attendue pour ce type de technique d'analyse, et elle est due notamment au fait que l'analyse est réalisée sur une facette de fracture et non une surface plane. La position de la surface analysée envers le faisceau incident n'est pas la même d'une facette à l'autre. En outre, le niveau de ségrégation peut être sensiblement différent d'un joint de grain à un autre, mais les analyses effectuées sur chaque échantillon garantissent un résultat fiable.

Les figures (IV.10) et (IV.11) montrent des images de faciès de fracture à froid d'échantillons SV221 obtenues par MEB et AES pour certaines températures.

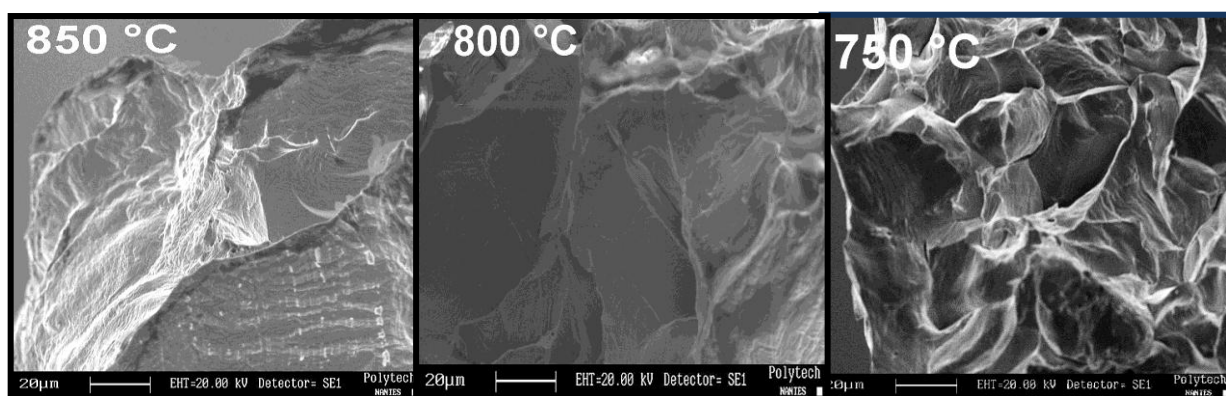


Fig.IV.10- Images obtenues par MEB des joints de grains après fracture du système Ni-(3,6 ppm mass. S), pour certaines températures d'étude.

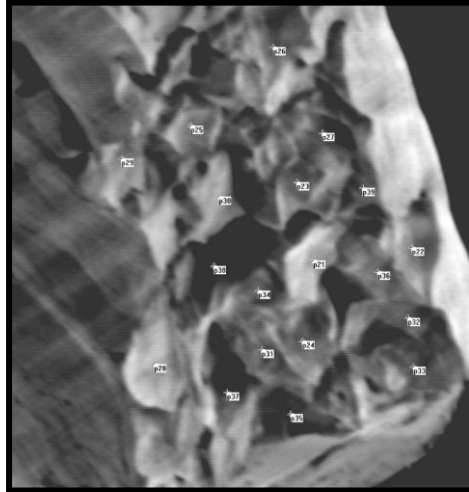


Fig.IV.11- Imagerie AES des joints de grains après fracture du système Ni-(3,6 ppm mass.S), pour la température 700°C.

L'échantillon recuit à 850 °C montre une fracture ductile, ceci est similaire au comportement observé dans le travail de M. Cornen [196]. Les échantillons recuits aux températures allant entre 700 et 800 °C montrent des fractures fragiles et parfois des ruptures ductiles/fragiles, comme il est supposé l'être. En général, à des températures plus élevées, la limite d'élasticité est abaissée et la fracture devient plus ductile, et aux températures moyennes (selon le matériau) le matériel montre un mélange des deux types de fracture.

Les comportements les plus surprenants pour ce système sont, premièrement la chute remarquable et drastique de la concentration du soufre pour l'échantillon recuit à 700 °C, et deuxièmement l'échec de l'accomplissement d'une fracture intergranulaire de l'échantillon recuit à 650 °C. Nous soulignons ici que pour chaque température, nous avons préparé au moins trois échantillons et dans les cas où nous rencontrons un comportement inhabituel, comme dans le cas de 650 °C, nous avons été forcés de refaire l'analyse mais le résultat était toujours le même.

Dans la spectrométrie Auger, la courbe de distribution du nombre d'électrons en fonction de l'énergie, $N(E)$ peut être acquise directement (spectre Auger direct), mais les signaux détectés sont considérablement faibles et couramment imprégnés d'un bruit de fond gênant. La figure (IV.12) présente le spectre Auger direct de l'échantillon SV221 ($T=700$ °C) à un point d'analyse.

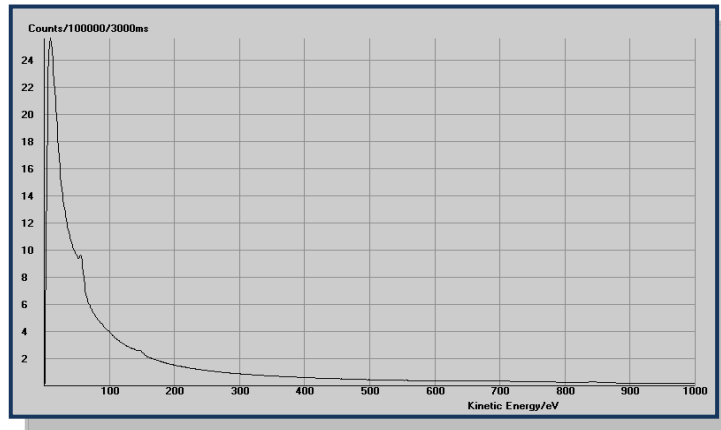


Fig. IV.12- Spectre direct Auger pour l'échantillon SV221T700

L'emploi de la grandeur $\frac{dN(E)}{dE}$ à la place de $N(E)$ présente un avantage, car la variation de $N(E)$ avec l'énergie en l'absence de pic Auger est relativement faible, et les pics Auger se présentent généralement comme des points d'inflexion dans la courbe $N(E)$. En revanche, ces pics se manifestent par une variation locale et très claire du signal dans la représentation de $\frac{dN(E)}{dE}$ en fonction de E .

La figure (IV.13) montre les spectres Auger dérivés pour le système SV221.

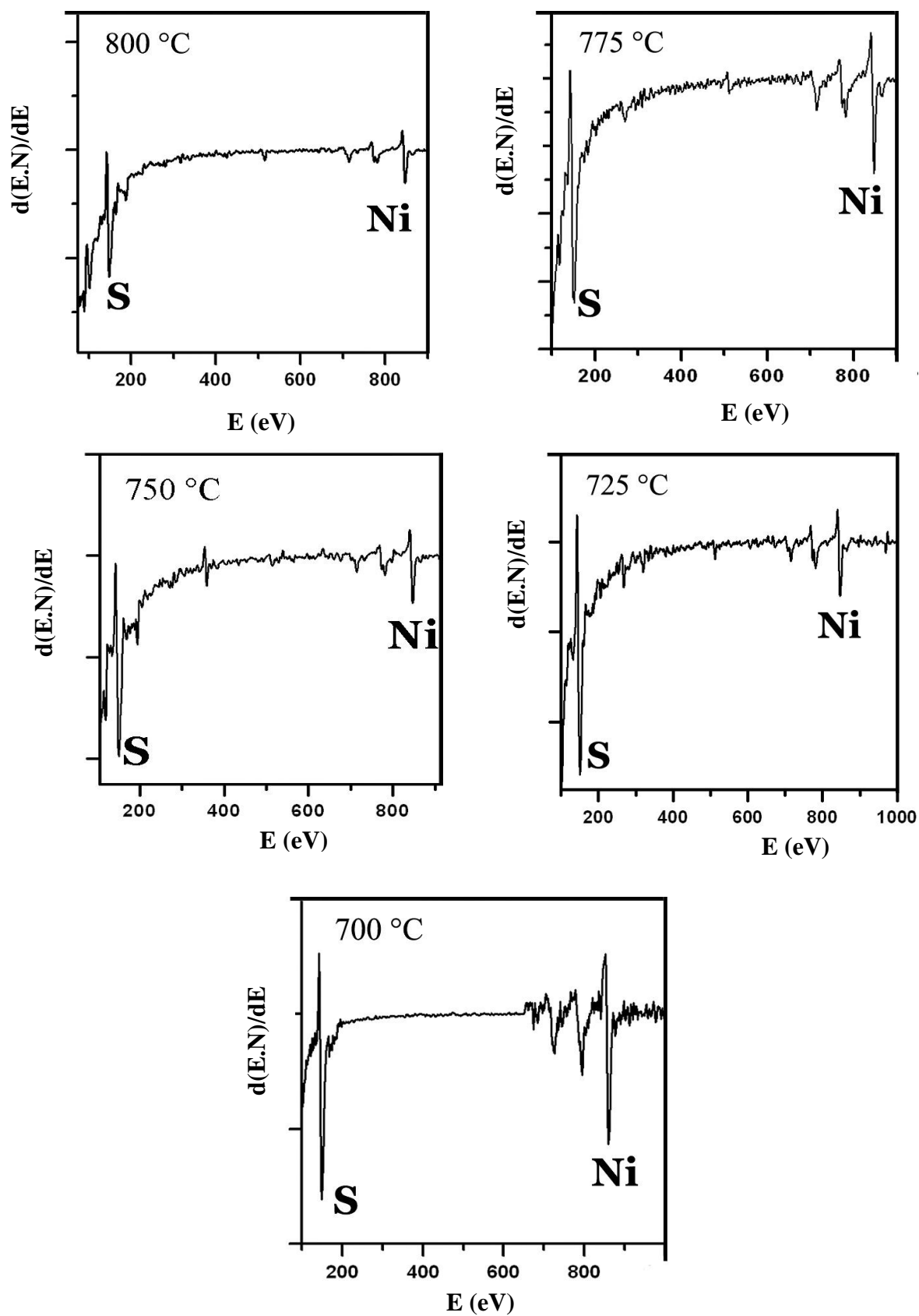


Fig. IV.13- Spectres Auger dérivés du NiS SV221 pour les échantillons recuits à 800, 775, 750, 725 et 700 °C.

La fraction atomique du soufre dans les joints de grains est calculée selon la formule suivante [197]:

$$x_S = \frac{\frac{H_S}{\alpha_S}}{\frac{H_S}{\alpha_S} + \frac{H_{Ni}}{\alpha_{Ni}}} \quad (\text{IV.7})$$

α est le facteur de sensibilité avec, dans notre cas : $\alpha_S=13,76$ et $\alpha_{Ni}=1,53$ [197], et H est la hauteur pic-à-pic du spectre Auger dérivé (à 152 eV pour le soufre et 848 eV pour le nickel).

Du fait que cette technique est considérablement sensible à la contamination par le carbone, il est primordial de la réaliser instantanément avec une vérification des spectres pour éliminer ceux contenant du carbone.

Les valeurs de la concentration atomique du soufre dans les joints de grains du (SV221).sont présentées dans le tableau IV.5

Tableau IV.5 Résultats de l'analyse AES des joints de grains du système SV221.

Échantillon (SV221)	1	2	3	4	5	6	7
temperature (°C)	850	800	775	750	725	700	650
Concentration atomique S (% at.)	--	67.49.	87.25	88.36	94,52	19.71	--
Comportement	ductile	Partielle (tendance fragile)	Partielle (tendance fragile)	Partielle (tendance fragile)	Partielle (tendance fragile)	Fragile et partiellement ductile	ductile

IV.2.4.2 Discussion des résultats du SV221

Pour la ségrégation du soufre dans le nickel, nos études expérimentales sont consacrées aussi à la détermination de l'énergie de ségrégation, et cela en utilisant le modèle de MacLean pour la ségrégation intergranulaire [87]. Dans la plage de température de 725 à 800 °C, la ségrégation intergranulaire du soufre au joints de grains de Ni suit définitivement le modèle de MacLean comme montré à la figure (IV.14) ou nous traçons $Y=\ln\left(\frac{x^{gb}}{x} \cdot \frac{1-x}{1-x^{gb}}\right)$ en fonction de $1/T$, où x et x^{gb} sont les fractions atomiques du soufre dans le volume et dans les joints de grains respectivement.

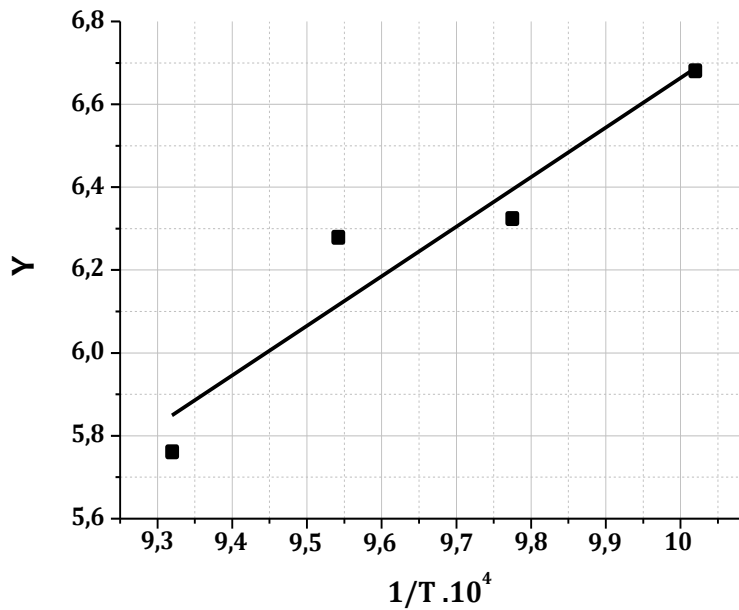


Fig. IV.14- Tracé de la concentration atomique intergranulaire mesurée par AES pour le SV221 en fonction de $1/T$ représenté selon le modèle de McLean.

Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés linéaire comme moyen d'ajustement avec les données nécessaires à l'estimation de l'énergie de ségrégation. Le coefficient de corrélation r (coefficient de Pearson) est de 0.9528 ce qui confirme que l'ajustement est très bon (la somme résiduelle des carrés est de 0.03962 et l'écart-type pour la pente est de 0,26972).

La pente est $\Delta G_S/R$ qui est estimée dans notre cas à $1,2 \times 10^4$. De cette façon, l'énergie de ségrégation est évaluée ici à $\Delta G_S = -100$ kJ / mol. Des travaux récents [198] basés sur le calcul *ab-initio* de l'énergie de ségrégation effectué sur des joints de grains différentes fournissent une valeur moyenne de $\Delta G_S = -125$ kJ / mol. Si l'on adopte l'approximation donnée dans [168], qui est basée sur des calculs strictement thermodynamiques, on obtient une valeur d'environ $\Delta G_S = -110$ kJ / mole.

En réalité, l'enthalpie libre de ségrégation du soufre aux joints de grains du nickel n'est pas constante mais dépend de la composition chimique en soufre dans le volume, et elle est composée de deux termes, la contribution standard ΔG_0 , enthalpie libre standard pour les deux phases considérées séparément, et l'excès d'enthalpie libre résultant de la ségrégation de l'élément de soluté ΔG^E [97]:

$$\Delta G_S = \Delta G^o + \Delta G^E \quad (\text{IV.8})$$

En effet, La ségrégation d'un soluté I à une interface δ dans un système binaire M-I peut être assimilée comme à un échange entre les constituants M et I dans le volume et à l'interface :



L'enthalpie libre standard de ségrégation ΔG_0 est donc :

$$\Delta G^0 = \left(\mu_I^{(\delta),0} + \mu_M^{(V),0} \right) - \left(\mu_I^{(V),0} + \mu_M^{(\delta),0} \right) \quad (\text{IV.10})$$

La contribution d'excès ΔG^E est égale à $2\alpha\theta$, où α est le paramètre d'interaction entre le soufre et le nickel (signe négatif pour une interaction attractive) et θ est le taux de recouvrement du soufre ($\theta = X/X_{max}$). Ainsi :

$$\Delta G_S = \Delta G_0 + 2\alpha\theta \quad (\text{IV.11})$$

Dans une étude faite sur un système NiS, Quérard fournit une valeur de $\alpha = -11$ kJ / mol [199]. Si l'on adopte cette valeur dans nos calculs, on obtient $\Delta G_S = -81$ kJ / mol, et qui est relativement inférieur à -100 kJ/mol obtenu par Quérard pour un système nickel 270.

Dans son étude sur les alliages à base de nickel contenant 60 à 150 ppm de soufre, Larère [200] a trouvé $\Delta G_S = -94$ kJ/mol et $\alpha = -32$ kJ/mol, et nous notons ici que certaines de ces valeurs des concentrations massiques dépassent la limite de solubilité du soufre dans le nickel et donc une partie considérable de S ne serait pas présente dans les solutions solides. Pour cette raison, nous avons évité de considérer la valeur de Larère dans [200] dans nos calculs.

Dans un travail plus récent, Cornen [196] apporte une correction dans le coefficient d'interaction dans la matrice NiS, de sorte que $\alpha = -27$ kJ/mole et a obtenu une valeur de l'énergie de ségrégation d'environ $\Delta G_S = -86$ kJ/mol. Si l'on utilise cette valeur de α dans nos calculs, on obtient $\Delta G_S = -100$ kJ/mol qui est relativement proche de celle trouvée dans [196].

D'autre part, les valeurs de la composition chimique atomique du soufre dans les joints de grains présentées, dans le tableau IV.5, montrent qu'à $T = 700$ °C, la teneur en soufre diminue de façon rigoureuse. Cette chute est liée éventuellement à la formation d'un précipité intergranulaire.

Les figures (IV.15) et (IV.16) montrent des images Auger prises immédiatement après la fracture in situ de cet échantillon. Les facettes des joints de grains pour 700 °C montrent que la fracture est extrêmement fragile, ce qui supporte l'hypothèse d'une éventuelle formation de précipités dans la mesure où le processus de la fracture est amorcé par les particules de sulfures. À 750 °C, la fracture est moins fragile par rapport à celle à 700 °C et elle devient quasi-ductile à 850 °C (figure IV.10). La ductilité partielle de la fracture augmente avec l'augmentation des températures. Yamaguchi et al. [198], et en utilisant des calculs de premiers principes basés sur des tests de traction, ont estimé que la concentration intergranulaire du soufre qui provoque la forte décohésion est de 9 à 14 % atomique et qui est

proche de la valeur trouvée dans notre travail (19,71 % at. de S) à laquelle la fracture semble être fragile.

Mahalingam et al. [201] et en utilisant la spectroscopie Auger, ont montré que la trempe influence le mode de rupture ductile-à-fragile, et ils ont découvert qu'un échantillon de Ni trempé dans l'eau avait cinq fois moins de teneur en soufre aux joints de grains que l'échantillon refroidi dans le four, et que l'échantillon trempé dans l'eau était entièrement ductile à la température ambiante mais fragile à 196 °C. De plus, Heuer et al. [202], utilisant l'analyse par AES, ont trouvé que la concentration critique du soufre pour la transition ductile-à- fragile de Ni est de $15,5 \pm 3,4$ % atomique.

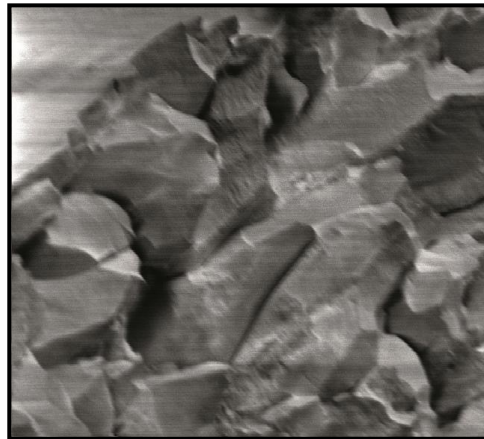


Fig.IV.15- Image Auger de l'échantillon (Ni-3,6 ppm of S recuit à 700°C) fracturé.

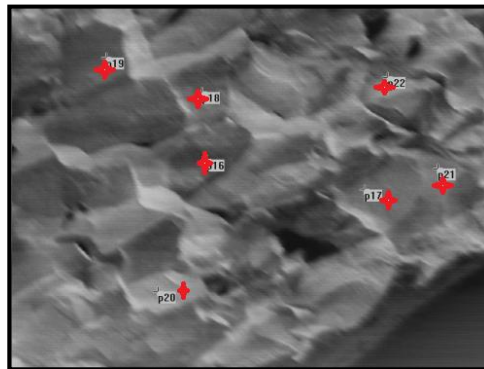


Fig.IV.16- Image Auger de l'échantillon recuit à 700°C montrant les points d'analyse.

Beaucoup de travaux ont été publiés exposant les effets néfastes de la ségrégation du soufre aux joints de grains dans les systèmes métalliques et aussi sur sa prévention par l'ajout d'éléments getters (notamment Ti, Zr, Hf, La et Mg) et qui forment des sulfures primaires piégeant ainsi le soufre [203,204]. Le tableau IV.3 montre que parmi les éléments de trace dans le système de nickel SV221, il y a N et C. Heo [205] a suggéré que la tendance à la baisse du contenu de soufre dans les joints de grains avec la diminution de la température est probablement due à la compétence répulsive entre le soufre et l'azote/le carbone. De plus, il

existe une faible teneur en Mn dans le nickel (tableau IV.3). Le manganèse est bien connu comme un élément interagissant avec le soufre dans les alliages de fer et conduit à la formation des précipités MnS et (FeMn)S dans la solution solide. La présence de manganèse réduit sensiblement la solubilité du soufre dans le fer- γ (l'austénite) et le fer- α , de sorte que lorsque le soufre ségrège aux joints de grains de l'austénite à haute température, le sulfure de manganèse se forme immédiatement ou pendant un refroidissement postérieur. Toutefois, dans les systèmes à base de nickel, il a été démontré que le manganèse n'a pas d'influence sur la ségrégation du soufre [190]. Nous soupçonnons bien ainsi la formation d'un type de sulfure de nickel aux joints de grains. Des études supplémentaires utilisant l'attaque électrochimique et l'analyse par microscopie électronique, ainsi que l'étude de la structure fine du spectre Auger obtenu pourraient fournir des informations complémentaires sur les caractéristiques des sulfures éventuellement formés. Selon les travaux réalisés par Raybaudy et al. [206], les énergies de formation des sulfures de nickel suivent l'ordre décroissant: $\text{Ni}_3\text{S}_2 < \text{NiS} < \text{NiS}_2$. La formation suspectée de sulfures se produit à 700 °C, et dans le diagramme de phase du système Ni-S, le seul composé intermétallique stable à cette température et jusqu'à 1040 °C est NiS_2 . Dans notre travail, et à la température de 750 °C, les ruptures observées reprennent partiellement la ductilité, ce qui indique que le précipité formé suspect a un effet moindre sur le mécanisme de fracture. Cet effet s'évanouit progressivement au fur et à mesure que la température augmente.

IV.2.4.3 Etude théorique du système SV221

Il est essentiel de positionner nos résultats théoriques par rapport à ceux obtenus par l'expérience. Les modèles thermodynamiques traitant la propriétés physico-chimiques des interfaces et qui sont cités dans la littérature, que ce soit le modèle de Fowler, ou de Seah et Hondros, de Guttmann ou de Du-Plessis sont tous basés sur la connaissance à la fois de certaines caractéristiques physico-chimique des composants à leurs états purs et sur les paramètres d'interaction déduits souvent de résultats expérimentaux. Or, ces modèles ne peuvent s'en passer de l'expérience pour décrire d'une façon très convenable les phénomènes d'interface. Notre approche est purement théorique et permet la prédiction de la dispersion d'un élément chimique à la surface ou à l'interface sans faire appel à l'expérience. De plus notre modèle théorique s'étend au calcul théorique d'autres propriétés physico-chimiques des systèmes solides considérés (tension de surface, tension d'interface, travail d'adhésion, enthalpie libre de ségrégation).

Dans notre travail théorique, nous avons appliqué notre approche thermodynamique sur le système infiniment dilué Ni(S). Nous avons choisi ce système pour voir si notre modèle peut prédire son comportement.

La solution solide Ni(S) est représentée par la phase homogène ϕ . Tous les grains en contact dans cette solution possèdent les mêmes propriétés physico-physiques. Dans cette situation, un joint de grains est noté δ .

La relation donnant l'activité aux joints de grains est (équation (III.16) du chapitre III) :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{\left(a_j^{(\delta)}\right)^\gamma} = K \frac{a_i^{(\phi)}}{\left(a_j^{(\phi)}\right)^\gamma} \left(\frac{a_j^{(\phi)}}{a_j^{(\beta)}}\right)^{\gamma \eta_j} \left(\frac{a_j^{(\beta)}}{a_j^{(\phi)}}\right)^{\eta_i}$$

Dans notre cas étudié (la solution solide Ni(S) est une phase homogène), les contacts entre grains représentent un contact entre deux phases identiques ($\phi = \beta$). Ainsi, les coefficients η deviennent : $\eta_i = \eta_j = 1$ et la relation de l'activité aux joints de grains devient :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{\left(a_j^{(\delta)}\right)^\gamma} = \left(\exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i}}{R T} \right] \right) \frac{a_i^{(\phi)}}{\left(a_j^{(\phi)}\right)^\gamma} \quad (\text{IV.12})$$

Rappelons que l'activité est fonction du coefficient d'activité γ et la fraction molaire, et que le coefficient d'activité dépend de l'énergie de mélange Ω (notée aussi α):

$$a = x \cdot \gamma$$

$$a_\theta^\varphi = x_\theta^\varphi \exp \left[\frac{\Omega(1-x_\theta)^2}{RT} \right] \quad \theta = i, j \quad \text{et} \quad \varphi = \phi, \delta$$

IV.2.4.3.1 Calcul des énergies de miscibilité pour SV221

L'énergie de miscibilité d'une solution (notée dans ce qui suit α) est très difficile à déterminer, et dans notre cas, les informations sur cette grandeur pour le système étudié sont communément inconnues et difficilement mesurables. Toutefois, le concept d'énergie de miscibilité est traité par des modèles simplifiés comme celui de Fowler pour un système binaire [99]. Pour le cas des systèmes NiS, Quérard [199] obtient une valeur de $\alpha = -11$ kJ/mol, et Cornen [196] porte une correction à la valeur de α estimé dans son travail à -27 kJ/mole.

Dans notre étude théorique du système SV221, nous allons utiliser ces deux valeurs dans nos calculs, et voir laquelle qui donne un meilleur résultat.

Soulignons ici que bien que les énergies de miscibilité peuvent être particulièrement différentes pour les joints de grains et pour le volume en raison des distances atomiques et des numéros de coordination différents dans ces structures, les interactions chimiques doivent être les mêmes si l'on suppose que $\alpha^{(\delta)}_{ij} \cong \alpha^{(\phi)}_{ij}$. Cependant, du moment que la structure du joint de grain est caractérisée, en général, par une certaine distorsion des liaisons atomiques, l'énergie de miscibilité dans les joints de grains doit être différente à celle du volume. La valeur de l'énergie d'interaction dans les joints de grains est généralement inférieure à celle

du volume [207,208]. En général, cette différence est infime, surtout lorsqu'il s'agit de deux phases identiques en contact.

Pour toutes ces raisons, nous avons jugé mieux raisonnable de considérer que la valeur de l'énergie de mélange dans les joints de grains est comparable à son équivalent dans la surface, soit:

$$\alpha^{(\delta)} = \frac{Z^{(\delta)}}{Z} \alpha^{(\phi)} = (\bar{l} + \bar{m}) \alpha^{(\phi)} \quad \text{(IV.13)}$$

avec dans ce cas: $\bar{l} = 5/13$ et $\bar{m} = 4/13$, et ainsi:

1. $\alpha^{(\sigma)} = (5/13 + 4/13) \cdot (-11) = -7615 \text{ J/mol}$.
2. $\alpha^{(\sigma)} = (5/13 + 4/13) \cdot (-27) = -18692 \text{ J/mol}$.

IV.2.4.3.2 Calcul de la composition chimique d'interface du système SV221

Pour le calcul de la composition x_s d'interface (joints de grains) en fonction de la température et ce pour le système SV221, le calcul est fait selon l'approximation de la solution régulière. Nous avons établi donc des programmes en Matlab pour chaque valeur de l'énergie de mélange.

Nous avons également jugé évident de comparer les résultats expérimentaux déjà obtenus dans notre travail avec les résultats de nos calculs théoriques correspondants ainsi qu'avec la courbe tracée par Bousteau Allart [209] pour une concentration volumique en soufre de 5,4 ppm massiques et qui est proche de la notre, et une valeur de l'enthalpie libre de ségrégation de -98 kJ.mol^{-1} obtenue par Larère et Guttman [200].

La figure (IV.17) présente les résultats de nos calculs théoriques ainsi que ceux de la référence [209].

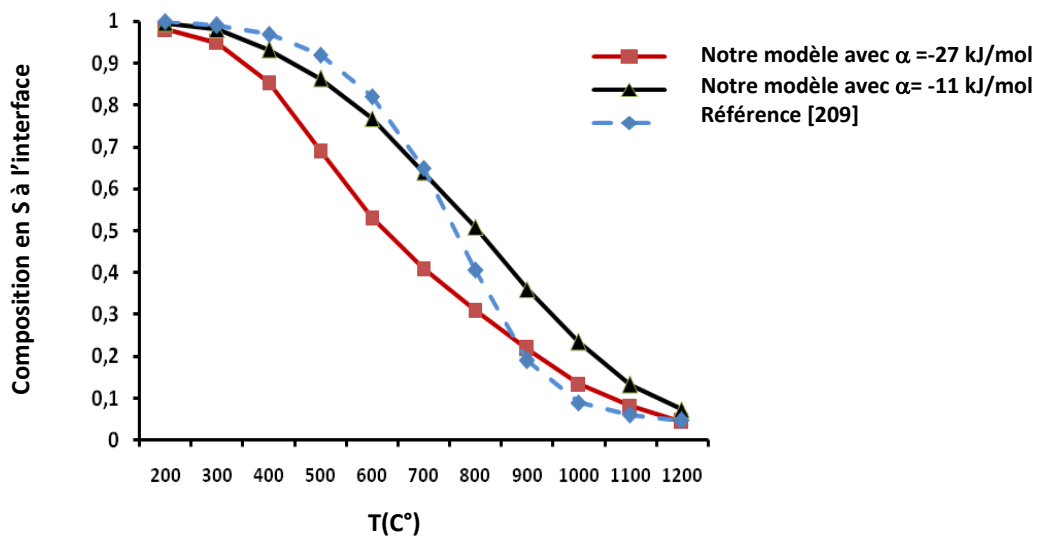


Fig IV.17- Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température pour SV221 (notre approche avec $\alpha = -11$ et -27 kJ/mol et ceux de la référence [209]).

Nos courbes théoriques présentées dans la figure (IV.17) montrent que la contribution de l'énergie de miscibilité à la ségrégation du soufre n'est pas seulement prépondérante mais aussi déterminante. En effet, Il est bien clair que la diminution de la valeur de l'énergie de miscibilité déplace la courbe de ségrégation vers le bas assez loin des valeurs calculées à partir de l'expérience. Notre courbe théorique obtenue avec la valeur de -11 kJ/mol se rapproche mieux de ces prévisions semi-empiriques. Pour mieux examiner l'influence de l'énergie de miscibilité, nous avons substitué une nouvelle valeur de $\alpha = -9$ kJ/mol dans nos calculs, après quoi, la courbe de ségrégation se rapproche de plus vers celle dans [209] (figure IV.18).

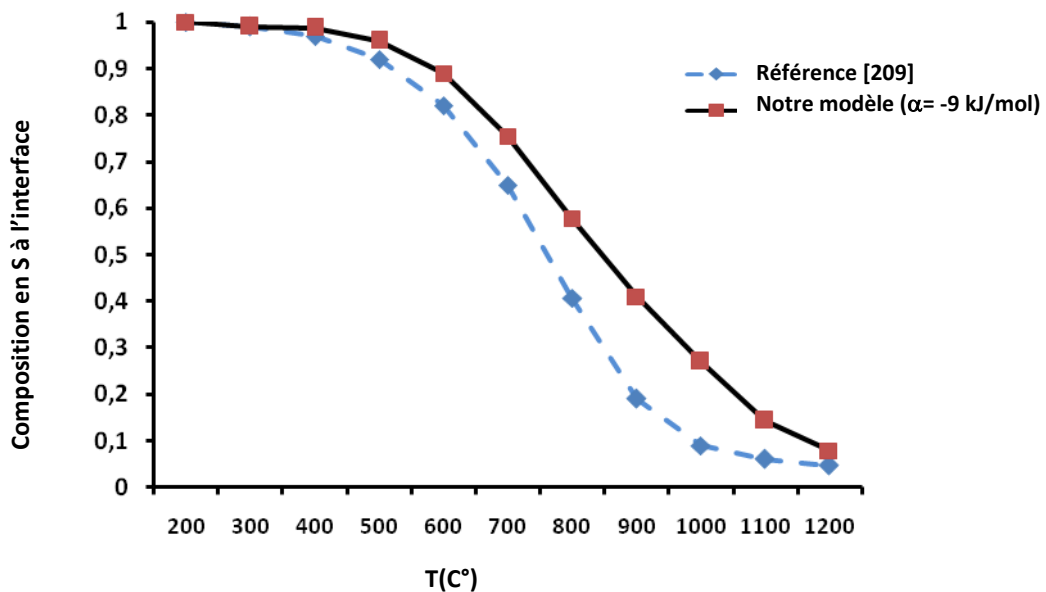


Fig IV.18- Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température pour SV221 (notre approche avec $\alpha = -9$ kJ/mol et ceux de la référence [209]).

La marge d'écart relative n'excède pas 15%, et nous pouvons attribuer ce faible écart aux erreurs éventuelles issues des calculs basés sur des valeurs empiriques.

Les résultats de nos calculs théoriques sont aussi à comparer avec nos propres mesures expérimentales. Toutefois, nous rappelons ici que l'intervalle de température étudié dans nos expériences varie entre 650 et 850°C (Tableau IV.5), et il est très difficile d'étendre cette étude expérimentale à des températures plus basses que 650°C du fait que cela nécessiterait un temps très long qui peut aller jusqu'à une dizaine d'années. Pour des températures supérieures à notre intervalle, le fait que le nickel a une tendance à exhiber un grossissement anormal de grains à des températures élevées (de tailles en mm), nous pourrions nous trouver avec un nombre très modéré de facettes pour nos analyses.

Les mesures expérimentales effectuées sur nos échantillons aux températures mentionnées dans le tableau IV.5 ainsi que les calculs théoriques aux conditions correspondantes, sont rassemblées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 Résultats de l'analyse AES pour le système SV221 avec les calculs correspondants.

Temperature (°C) →	800	775	750	725	700
Concentration atomique S (% at.) ↓					
Expérience	67.49.	87.25	88.36	94,52	19.71
Théorie (-9 kJ)	57,76	63,32	66,65	71,77	75,48
Théorie (-11 kJ)	50,90	54,25	57,45	61,03	63,97
Théorie (-27 kJ)	30,97	33,51	35,99	38,58	41,01
Référence [vvv]	39	42	52	58	66

Tous les résultats du tableau IV.6 confirment la ségrégation du soufre aux interfaces du matériau NiS. Cette constatation est conforme aux prévisions théoriques ou expérimentales dans les autres travaux concernant ce système. Par ailleurs, il est bien clair que les résultats de nos mesures expérimentales sont en général distinctement supérieurs à ceux calculés théoriquement par notre approche thermodynamique et ceux de la référence [209]. Ceci peut être dû à l'énergie de mélange calculée d'une manière approchée et qui ne révèle pas la vraie valeur de cette énergie. Néanmoins, on peut noter que l'utilisation d'une valeur de l'énergie de mélange de -9 kJ donne des résultats plus proches de nos mesures.

Egalement, les calculs basés sur l'expérience dans [209] (-98 kJ/mol pour l'enthalpie libre de ségrégation et 0,44% at. pour la concentration de saturation) sont à discuter. En réalité, ces calculs ont été faits à partir de tests électrochimiques et en supposant que le taux de recouvrement en soufre θ est de 95% après un recuit d'équilibre à 700°C. Cette conjecture n'a pas été soutenue par des mesures directes, et un tel choix de ces paramètres peut s'accompagner par une baisse de précision non négligeable dans la valeur de l'enthalpie libre.

Pour ce qui de nos mesures par spectrométrie Auger, l'erreur relative de l'expérience est aux environs de $\pm 10\%$, et de ce fait, on peut considérer que nos résultats expérimentaux sont convenables et justifiés en comparaison avec nos prévisions théoriques.

Pour conclure cette étude théorique du système SV221, il est essentiel d'indiquer que dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, la ségrégation intergranulaire du soufre présente un changement de comportement brusque : joint de grain très riche en S- joint de grain pauvre

en S au voisinage de 650°C [190]. La température exacte de transition est difficile à déterminer expérimentalement car il faut maintenir l'échantillon à une température étudiée pendant un temps très long pour que l'équilibre thermodynamique s'établisse. Ce comportement de ségrégation du soufre dans les systèmes nickel-soufre a fait l'objet de recherches de Saindrenan [190] qui s'est basé sur la modèle de Maclean pour tracer l'isotherme de ségrégation :

$$\text{concentration du soufre à l'interface} = f(\text{concentration du soufre dans la solution}).$$

Nous avons de la même façon utilisé notre modèle thermodynamique pour tracer cette à la température de 650 °C. Les résultats des deux isothermes sont présentés sur la figure (IV.19).

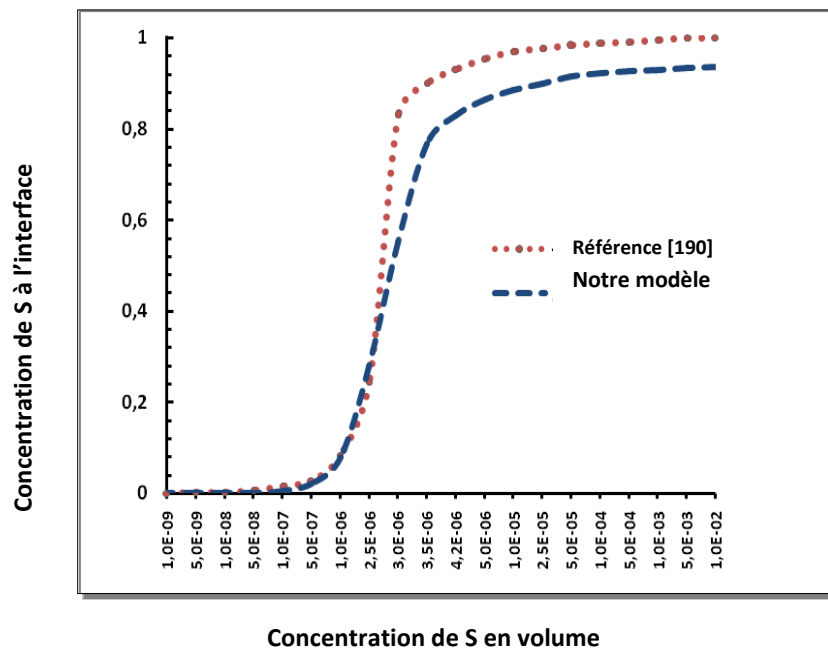


Fig. IV.19 – Évolution de la ségrégation du soufre dans les joints de grains de NiS avec la concentration de volume à température constante (650 °C).

Les deux évolutions du contenu des joints de grains en soufre en fonction de la composition en volume, à température fixe de 650 °C (figure IV.19), fournissent la même forme schématique typique, ou la ségrégation débute dès que le matériau contient des traces infimes de soufre. La principale caractéristique des deux isothermes est la présence de trois domaines bien définis :

1. Une très faible ségrégation du soufre à l'interface pour une composition en volume x_v : $10^{-9} < x_v < 10^{-7}$.
2. Pour des concentrations de S en volume supérieures à 10^{-7} , les deux courbes exhibent un redressement brusque dévoilant une ségrégation forte du soufre, avec des variations

accentuées mais rapides de la concentration d'interface avec la concentration de volume vers 10^{-6} (x_s variant de 0,30 à 0,90).

3. Un palier de concentration horizontal où la concentration d'interface est pour ainsi dire invariable alors que la concentration de volume varie (x_v variant de 10^{-5} à 10^{-2}).

Par ailleurs, la concentration des joints approche 100 % pour des teneurs en matrice d'environ 1 %, et les prévisions des deux modèles sont presque les mêmes. Les calculs obtenus montrent une bonne concordance entre les deux résultats. Il faut aussi signaler ici qu'en général, les isothermes de ségrégation déterminées à partir des données expérimentales diffèrent quelque peu de celles déterminées théoriquement, notre choix de la valeur de l'énergie de miscibilité qui façonne et détermine l'allure de l'isotherme est assez spéculatif et nécessiterait probablement des examens à l'échelle pratique pour le confirmer ou le contester. L'importance du concept de l'équilibre thermodynamique réalisé expérimentalement et son utilisation juste permet d'acquérir les isothermes de ségrégation voulues, mais ceci nécessite la préparation d'un grand nombre de monocristaux avec des concentrations volumiques différentes, chose qui n'est pas facile à réaliser.

IV.2.5. Le système binaire NiS (SV220)

Le système Ni(S) SV220 étudié, est aussi un système polycristallin à base de nickel métallique, et renferme 0,8 ppm massique de soufre. La composition chimique est présentée dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Composition chimique du système Ni(S) étudié SV220.

Élément	Ni	S	Al	O	N	C	Mg	Si	Cr	Ti	Mn	Fe	Co	Cu
ppm (mass)	matrice	0,80	150	≤5	~0,4	~25	1,3	83	2,0	0,19	0,87	45	4,3	2,0

IV.2.5.1 Analyse par AES et MEB du SV220

Suivant les températures de recuit allant de 650 °C à 850 °C, 7 échantillons de Ni(S) SV220 ont été soumis à l'analyse Auger. Les figures (IV.20) et (IV.21) montrent certaines images (Auger et MEB) obtenues lors d'une fracture à froid des échantillons qui sont ensuite analysés.

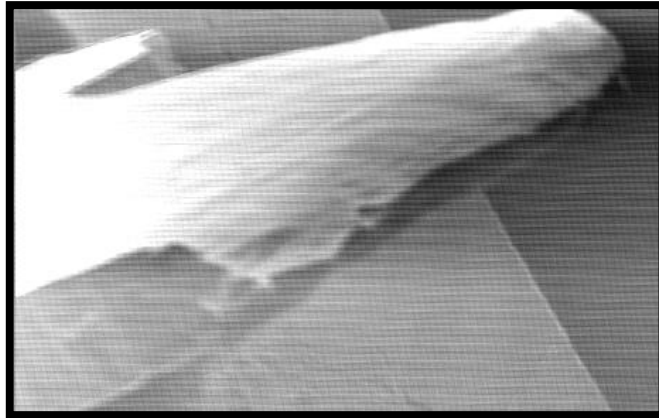


Fig.IV.20- Image Auger de l'échantillon SV220T700

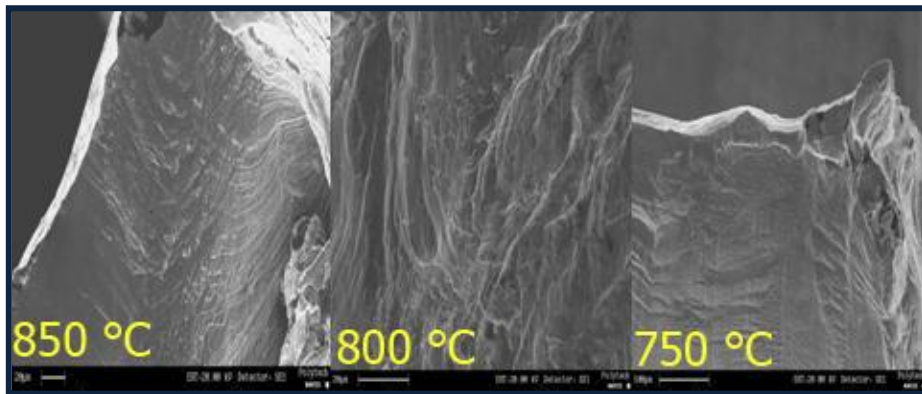


Fig.IV.21- Images obtenues par MEB après fracture d'échantillons NiS SV220 recuits à différentes températures

Comme on peut le noter, l'échantillon recuit à 850 °C montre une fracture ductile complète qui est en accord avec d'autres travaux pour les systèmes nickel-soufre [196]. D'autre part, on peut également observer que les échantillons recuits à des températures allant de 700 à 800 °C présentent également une fracture absolument ductile. Les surfaces de fracture pour ces échantillons ne présentent pas de facettes riches en soufre qui peuvent assurer une rupture fragile des joints de grains. Le seul échantillon présentant une fracture intergranulaire partielle est celui recuit à 650 °C (figures IV.22 et IV.23).

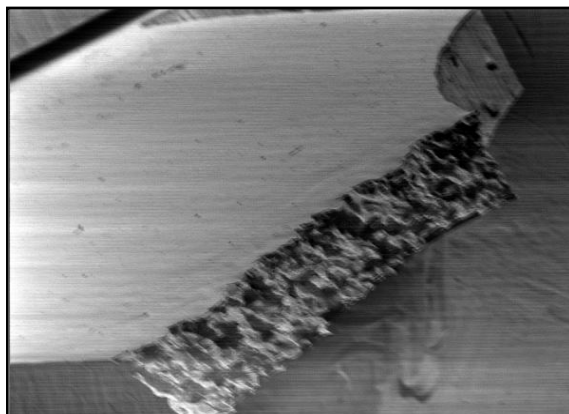


Fig.IV.22- Image Auger après fracture du NiS (0.8 atom ppm) recuit à 650 °C.

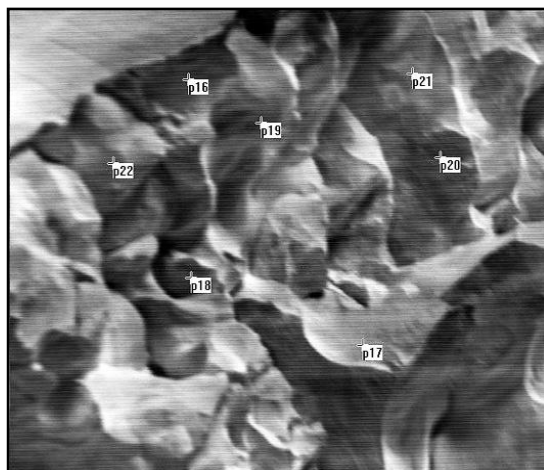


Fig.IV.23- Image Auger de faciès du NiS (0.8 atom ppm, recuit à 650 °C), “p” réfère à “point” et indique la position de l’analyse.

Nous préjugeons que la valeur de la quantité de soufre dans les joints de grains dans les échantillons joue le rôle principal dans le mode de fracture, c'est-à-dire pour obtenir une fracture fragile, la quantité de soufre dans les joints de grains devrait atteindre un certain seuil estimé dans certains travaux à $15,5 \pm 3,4$ at. % [198, 202]. La figure (IV.24) présente le spectre dérivé obtenu pour l'échantillon recuit à 650 °C.

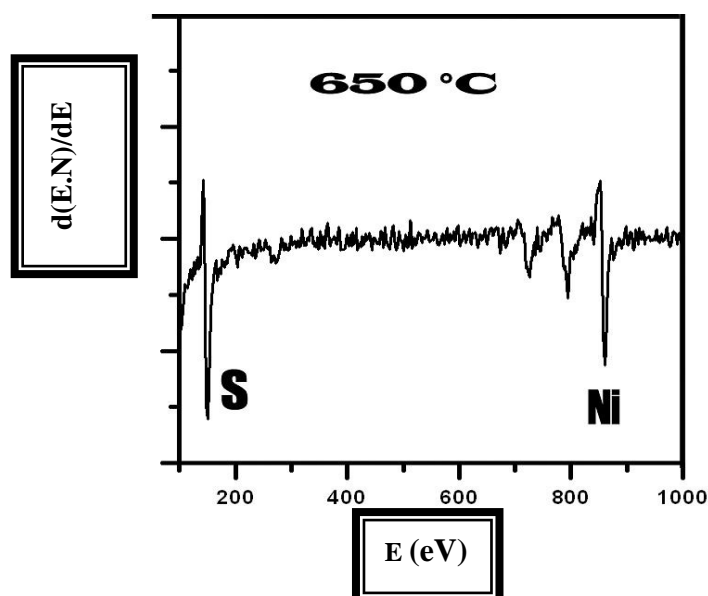


Fig.IV.24- Spectre Auger dérivé de l'échantillon NiS (0.8 ppm) recuit à 650 °C.

Nous avons calculé la concentration moyenne du soufre pour plus de 22 points d'analyse pour cet échantillon, et après évaluation de l'écart-type, la valeur obtenue de la concentration est de 15,08% atomique. Le tableau IV.8 montre les résultats et les constatations faites après l'analyse de notre système Ni(S) SV220.

Tableau IV.8 Résultats de l'analyse AES des joints de grains du système SV220.

T (°C)	850	800	775	750	725	700	650
Résultat et comportement	ductile	ductile	ductile	ductile	ductile	ductile	15.08 % at. partielle

La tendance principale de ce système est l'incapacité à réaliser une fracture intergranulaire des échantillons recuits au-dessus de 650 °C (6 échantillons). Nous rappelons ici que pour chaque température de recuit, nous avons préparé au moins 3 échantillons et dans les cas des comportements non ordinaires, nous avons été obligés de refaire l'analyse. Le mécanisme réel de ce comportement est toujours méconnu en raison de la difficulté d'obtenir des fractures intergranulaires dans le vide, et aussi parce que dans notre cas, la caractéristique fragile des joints de grains n'est que partielle. Néanmoins, on peut noter l'augmentation de la ductilité avec l'augmentation de la température de recuit.

Dans les systèmes à base de fer et de nickel contenant du soufre, la rupture se produit souvent par ségrégation de S et décohésion induite. Cependant, cet effet fragilisant du soufre peut être influencé par l'interaction des autres éléments de la matrice et des impuretés telles que le manganèse et le chrome. Toutefois, dans les systèmes à base de nickel, le manganèse n'a aucun effet sur la ségrégation du soufre comme nous l'avons indiqué [190]. La seule raison

qu'uniquement le recuit à la température de 650 °C exhibe une rupture fragile incomplète, alors qu'à des températures plus élevées le comportement ductile seul est dominant, est la très faible teneur en soufre dans le volume de notre système.

IV.2.5.2 Enthalpie libre de ségrégation pour le SV220

En supposant que la ségrégation du soufre a atteint l'équilibre, il serait avantageux d'évaluer son énergie de ségrégation à partir des données expérimentales. À une concentration donnée du soufre aux joints de grains, et lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'équation du modèle d'adsorption est vérifiée [87]:

$$\ln \frac{x_{jg(S)}}{(1-x_{jg(S)})x_{v(S)}} = -\frac{\Delta G_s}{RT} \quad (\text{IV.14}),$$

où x_{jg} est la fraction molaire aux joints de grains, x_v est la fraction molaire dans le volume et ΔG_s est l'enthalpie libre de ségrégation.

De cette manière, et en utilisant l'équation (IV.14), on obtient une valeur de l'ordre de -154,18 kJ/mole de l'enthalpie libre de la ségrégation du soufre pour le système Ni(S) SV220 étudié. Si nous choisissons la valeur de $\alpha = -27$ kJ/mol [199] pour nos calculs, nous obtenons $\Delta G_s = -105$ kJ/mol qui est relativement proche de celle trouvée dans les travaux précédents. Le résultat de la détermination par analyse Auger du recouvrement moyen du soufre aux joints de grains dans ce travail est jugé à travers les prédictions du modèle de McLean de la ségrégation d'équilibre, et montre une bonne concordance avec les résultats de ces travaux.

IV.3. Etude des systèmes ternaires FeNi(S)

Les systèmes ternaires Fer-Nickel avec du soufre sous forme d'impureté sont aussi étudiés. Notre choix de ces systèmes a été dicté par la disponibilité des résultats théoriques et expérimentaux. Le matériau fer-nickel est considéré comme le constituant le plus abondant du noyau terrestre, avec une quantité de Ni de 5,5% en poids dans le noyau (basée sur des modèles géochimiques et cosmochimiques). Le rôle structurel du nickel dans les alliages Fe-Ni avec des éléments légers comme S est mal compris.

Par ailleurs, et grâce à la coopération établie entre le laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA) de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes et le laboratoire Sciences Fondamentales de l'Université de Laghouat, dont nous sommes membres, nous avons entamé une série d'expériences sur les matériaux FeNi(S). Ces expériences concernent essentiellement la détermination du taux de soufre dans les joints de grains à des températures différentes.

Dans ce contexte, nous avons utilisé comme moyens d'investigation la spectroscopie des électrons Auger avec fracture à froid in-situ et l'imagerie par microscope Auger à balayage.

Les recherches menées sur la ségrégation du soufre dans les joints de grains de l'Invar Fe36Ni(S) [le LGMPA] ont divulgué que le soufre contenu naturellement en infime partie dans l'Invar (soit ~ 2 ppm) ségrégue fortement aux joint de grains de l'Invar jusqu'à une température d'environ 600°C, au-delà de laquelle, le soufre est quasi absent dans ces joints [101]. Cette transition directe 'forte ségrégation - faible ségrégation' est principalement à l'origine de la perte de ductilité à chaud de cet Invar [101].

Les ternaires fer-nickel-soufre étudiés sont deux systèmes notés TD065 et TD206. Le tableau IV.9 montre les compositions chimiques de ces deux systèmes.

Tableau IV.9 Compositions chimiques principales des systèmes ternaires Fe-Ni-S (% massique).

Élément	Ni	S	Ca	O	N	C	Mg	Si	Cr	B	Mn	P
TD065	41,91	0,0073	<0,0003	< 0,0043	< 0,0005	0,002	< 0,0002	0,100	0,16	< 0,0005	0,411	<0,003
TD206	42,03	0,0003	<0,0003	<0,007	<0,0005	0,006	<0,0002	0,096	0,16	<0,0005	0,416	<0,003

Avant de faire l'étude expérimentale sur ces deux systèmes, il est nécessaire de connaître l'intervalle de température où cette étude va s'étendre. Nous cherchons principalement le domaine où le contenu des joints de grains en soufre des deux systèmes diminue brutalement lorsque la température augmente.

Pour déterminer cet intervalle, il faut faire un calcul de la thermodynamique de ségrégation du soufre dans les joints de grains de ces deux systèmes. Ce calcul est appliqué en prenant une valeur égale à -92 kJ/mol de l'enthalpie libre de ségrégation dans le joints de grains [101] .

Les courbes de ce calcul thermodynamique sont présentées dans les figures (IV.25) et (IV.26).

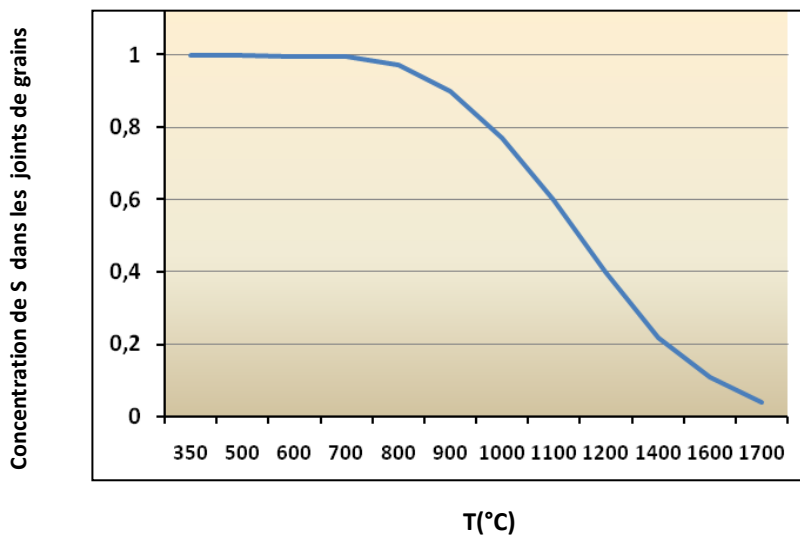


Fig.IV.25- Courbe de calcul thermodynamique de la ségrégation du soufre pour le système TD206.

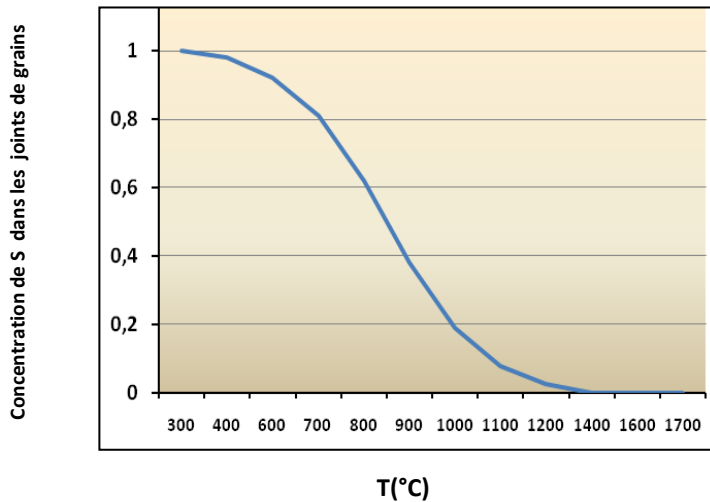


Fig.IV.26- Courbe de calcul thermodynamique de la ségrégation du soufre pour le système TD065.

D'après les deux courbes des figures (IV.25) et (IV.26), les domaines des recuits qui doivent être effectués pour les échantillons à analyser sont :

- Pour le système TD 206 : entre 750 °C et 1300 °C.
- Pour le système TD 065 : entre 600 °C et 1000 °C.

IV.3.1 Préparation des échantillons FeNi(S)

Pour homogénéiser et restaurer la taille des grains, les deux matériaux TD065 et TD206 sont écrouis (laminés) à froid (température ambiante) puis chauffés une première fois sous vide à 850 °C pendant 1 heure (restauration qui est un traitement thermique du matériau écroui conduisant au retour partiel ou total vers les propriétés physiques et mécaniques avant écrouissage, par abaissement du nombre des imperfections cristallines engendrées par l'écrouissage). La vitesse de chauffe est de 10 °C/min. Ce chauffage à vide est suivi par un autre laminage à froid, puis chauffé sous vide pendant 4 heures à 950 °C.

Pour mesurer la taille des grains, des échantillons ont été polis mécaniquement jusqu'au papier abrasif de granulométrie 4000 suivi d'une finition sur disque diamanté (3µm puis 1µm). Ils sont ensuite enrobés dans la bakélite, et la microstructure est révélée par une attaque chimique d'une durée de quelques secondes au Nital (3 mL d'acide nitrique dans 100 mL d'eau distillée). Cette attaque révèle la microstructure par attaque préférentielle des joints de grains de la matrice) puis examinés au microscope optique. Les images de micrographie obtenues sont présentées dans les figures (IV.27) et (IV.28).

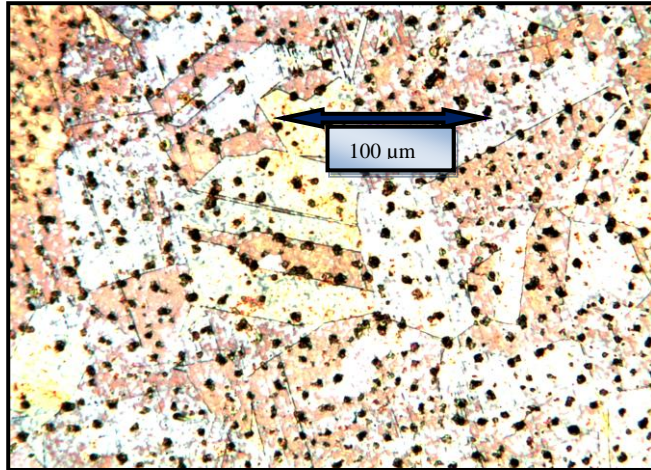


Fig.IV.27- Image de micrographie de TD065 obtenue par MO.

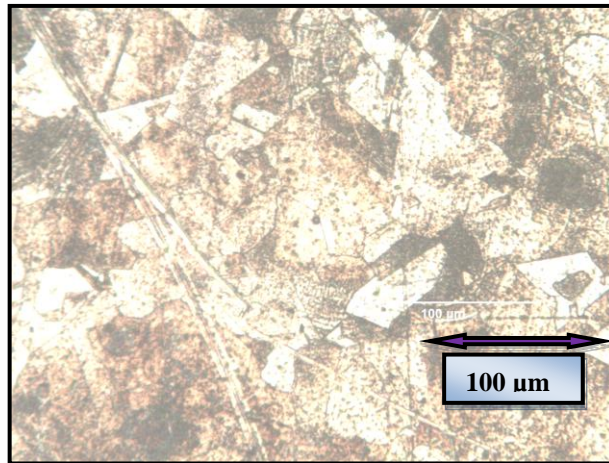


Fig.IV.28- Image de micrographie de TD206 obtenue par MO

Les tailles obtenues des grains pour les deux systèmes sont de 80 μm pour TD206 et 70 μm pour TD065. Suite à cette mesure, les temps des recuits sont calculés en utilisant le modèle de Darken-Du Plessis.

IV.3.2 Le système ternaire FeNi(S) TD206

Les températures des recuits sélectionnées sont présentées dans le tableau IV.10 avec les temps de recuits correspondants pour le système TD206.

Tableau IV.10 Températures et temps de recuit pour les échantillons à analyser du système TD 206.

T (°C)	750	800	900	1000	1100	1200	1300
t (h)	144	72	6	1	<1	<1	<1

Sept échantillons, selon les valeurs choisies des températures de recuit, ont été soumis à l'analyse Auger des joints de grains. Après plusieurs essais de fracture à froid par l'azote liquide à une température allant jusqu'à -140 °C, il s'est avéré que la fracture était toujours

ductile, aucun des échantillons fracturés n'a subi une fracture intergranulaire. Les figures suivantes (IV.29 - IV.32) montrent les surfaces exhibées après fracture.

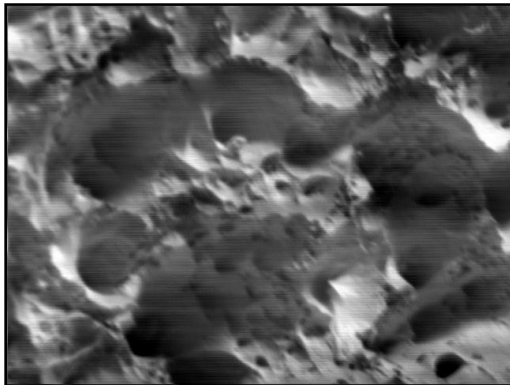


Fig.IV.29- Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 750 °C

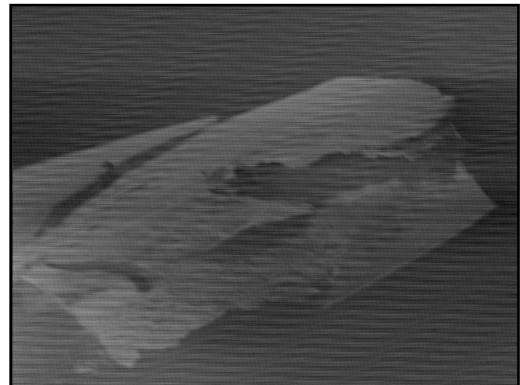


Fig.IV.30- Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 1000 °C

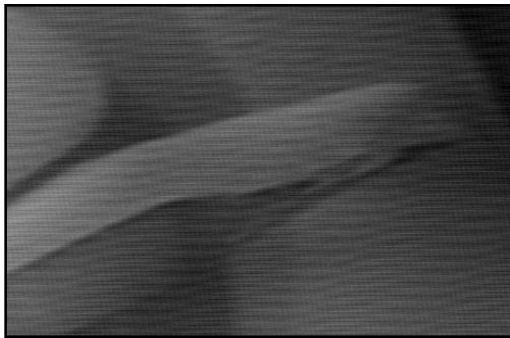


Fig.IV.31- Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 1100 °C

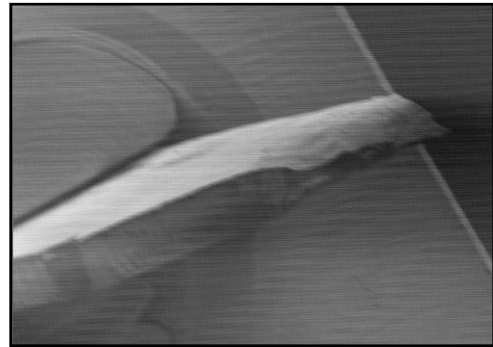


Fig.IV.32- Image Auger de l'échantillon TD206 recuit à 1300 °C

IV.3.3 Le système ternaire FeNi(S) TD065

Les températures des recuits sélectionnées sont présentées dans le tableau IV.11 avec les temps de recuits correspondants pour le système TD065.

Tableau IV.11 Températures et temps de recuit pour les échantillons à analyser du système TD065.

T (°C)	600	650	700	750	800	900	1000	1100
t (h)	10920	2424	600	144	48	24	12	0,5

Comme pour le système TD206, sept échantillons ont été soumis à l'analyse Auger des joints de grains. La fracture à froid à une température de -140 °C pour le système TD065 était aussi ductile comme le montre les figures (IV.33-IV.37).

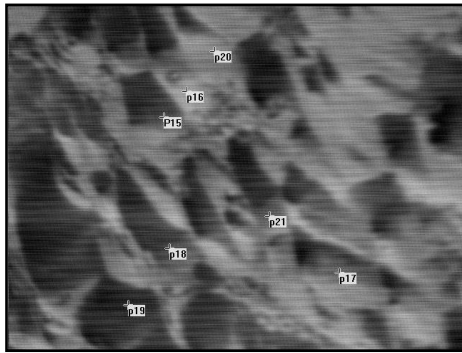


Fig. IV.33- Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 600 °C

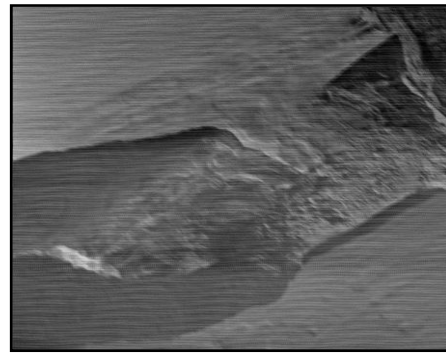


Fig.IV.34- Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 650 °C

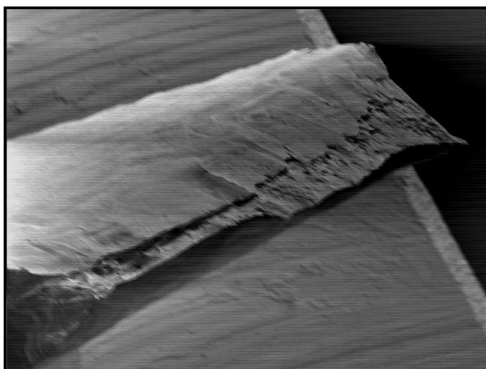


Fig.IV.35- Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 750 °C

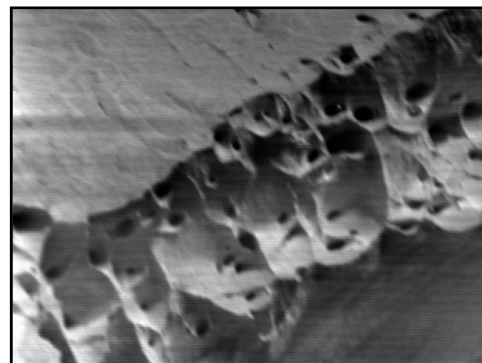


Fig.IV.36- Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 900 °C

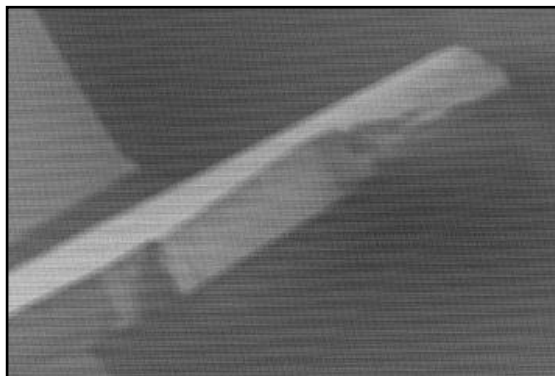


Fig. IV.37- Image Auger de l'échantillon TD065 recuit à 1100 °C

IV.3.4 Discussion des résultats des systèmes ternaires FeNi(S) TD065 et TD206

Dans ce qui suit, nous allons présenter une révision globale des résultats obtenus pour les systèmes ternaires FeNi(S) TD206 et TD065:

Pour chaque système, sept échantillons ont subi la fracture à froid à une température allant jusqu'à -140 °C pour être ensuite soumis à l'analyse Auger des joints de grains. Pour ces 14 échantillons, la rupture était apparemment ductile. Nous ne connaissons pas la vraie raison pour ce comportement du moment qu'à notre connaissance, aucune autre étude n'a été faite

sur ces deux systèmes. Les recherches menées dans le LGPMA sur la ségrégation du soufre aux joints de grains de l'Invar Fe₃₆Ni(S) ont montré que le soufre, contenu naturellement à environ 2 ppm, ségrège fortement à des températures au dessous de 600 °C. Au-delà de cette température, le soufre est pratiquement absent dans les joints de grains [101]. Ce phénomène de forte ségrégation au dessous de 600 °C est la principale cause de la perte de ductilité de l'Invar. Dans notre travail, les plages des températures des recuits effectués pour les échantillons à analyser sont entre 750 °C et 1300 °C pour le système TD 206, et entre 600 °C et 1000 °C pour TD 065, donc toutes supérieures à 600 °C.

Toutefois, nous pouvons formuler certaines hypothèses et constatations à l'égard de nos résultats d'analyse. Rappelons ici que la perte de ductilité à chaud est un phénomène très répandu dans les systèmes à base de fer pendant la coulée continue et elle est généralement attribuée à la ségrégation des atomes aux joints de grains. Cette perte de ductilité à chaud dans la plage de températures de 700 à 1100 °C est liée à des fissures transversales de surface. Donc, une ségrégation faible favorisera la ductilité, qui augmente aussi avec la diminution de la taille des grains [210, 211]. En général, la trempe après le recuit favorise la réduction de la taille des grains conduisant à une éminente ductilité. La dimension des grains est donc un paramètre important dans le mode de rupture.

Dans leur travail, Tacikowski et al [212] ont étudié par des essais de traction à chaud, la surface et la microstructure de la ferrite (solution solide de carbone dans l'allotrope α du fer) pour caractériser l'influence de la ségrégation du carbone et du soufre sur les propriétés des joints de grains. Cette idée de fracture à chaud peut-être appliquée dans notre cas de mode de rupture dans le but d'aboutir éventuellement à une fracture fragile.

Par ailleurs, les images du système TD065 montrent que pour l'échantillon recuit à 900 °C, la fracture semble être partiellement fragile, et pour de fortes concentrations, l'analyse Auger peut être difficile à réaliser, car le signal à partir d'une facette d'un joint de grains découle d'une combinaison de soufre ségrégé (très faible en quantité) et de soufre éventuellement précipité. [213].

Soulignons aussi qu'une forte ségrégation intergranulaire conduira à une saturation du joint en atomes de solutés et peut entraîner la formation de précipités. La ségrégation intergranulaire constitue couramment une étape préliminaire de la précipitation qu'elle soit une ségrégation d'équilibre ou hors équilibre. Il est parfois difficile de préciser le passage entre les deux phénomènes (ségrégation ou précipitation) du fait que lorsqu'un composé à trois dimensions se forme dans l'interface, avec une structure et de une composition identiques à celles de la couche bidimensionnelle de ségrégation. La précipitation intergranulaire peut se produire lorsque :

- La barrière d'activation de la germination hétérogène est faible
- La saturation du joint en soluté résulte de la ségrégation

- Le coefficient de diffusion intergranulaire est bien supérieur au coefficient de diffusion en volume ce qui permet aux atomes ségrégués de migrer prématurément vers tout germe critique de phase formée.

Le tableau IV.9 montre qu'entre les éléments de trace dans les systèmes ternaires Fe-Ni-S, il ya une teneur assez importante en Mn (0,416 % at.) et en Cr (0,16 % at.). Comme nous l'avons mentionné auparavant, le manganèse est parfaitement connu comme un agent interagissant avec le soufre dans les mélanges métalliques de fer et peut conduire à la formation de précipités sulfurés comme MnS et (FeMn)S. La présence de manganèse réduit sensiblement la solubilité du soufre dans le fer de telle manière que lorsque, à haute température, le soufre migre vers les joints de grains, le sulfure de manganèse se forme immédiatement ou pendant le refroidissement. Juve-Duc et Treheux [214] ont montré pour une solution solide Fe-Cr-Ni (18% Cr, 10% Ni avec 70 ppm de S) qu'à une température < 850° C, la ségrégation se manifeste par l'apparition dans les joints d'un composé 3D à base de chrome et de soufre.

Parmi les éléments de trace aussi, on trouve l'azote et le carbone, et Heo [205] a montré que le penchant vers la réduction du contenu de soufre dans les joints de grains avec la diminution de la température est probablement due à la compétence répulsive entre le soufre et l'azote/le carbone.

Le chrome et le molybdène sont parmi les éléments de trace qui augmentent la résistance à la fragilisation des systèmes à base de fer [215]. Ce comportement est lié à la formation de précipités de carbures qui augmentent le nombre d'interfaces et réduisant la fragilisation. Les éléments susceptibles de ségréger aux interfaces sont ainsi partiellement piégés en volume. L'ajout de manganèse dans les aciers, par exemple, permet de produire la précipitation du composé MnS, entraînant à un piégeage très fort du soufre.

Sur les images (IV.29) pour l'échantillon TD206 recuit à 750 °C, et (IV.33) et (IV.36) de TD065 recuits à 600 °C et 900 °C, on peut observer des cavités larges qui très probablement contiennent des carbures, du moment que nos matériaux contiennent 0,006 % at. en carbone [216]. Le mécanisme de formation des microcavités peut être résumé comme suit:

1. des fissures se forment à l'interface entre les précipités et la matrice,
2. à partir de ces fissures initiales, des cavités se propagent dans la direction de traction,
3. ces cavités se joignent entraînant la rupture.

Il est également possible que la rigidité de l'interface carbure/matrice soit la cause empêchant la rupture fragile de nos échantillons. Le travail dans [216] a révélé que la morphologie de la fracture varie selon le contenu du soufre dans le volume : la fracture dans un système contenant une teneur en soufre =15 ppm a été transgranulaire avec l'apparition de « microcavités », cependant, la fracture a changé en un mode intergranulaire (et parfois intergranulaire partiel) dans un système contenant 175 ppm de soufre. Nos deux matériaux

contiennent 73 et 3 ppm en soufre et une fracture transgranulaire est fort probable. Nous pouvons présumer que la quantité en volume du soufre était trop faible dans ces matériaux à un point qu'elle a été complètement épuisée par la formation de sulfures et carbures à l'interface, et le mode de rupture intergranulaire est devenu impossible à cause de l'absence du soufre élémentaire dans les joints de grains.

Finalement, il ne faut pas négliger le rôle joué par les éléments de trace (C, O, Si, Mn) dans la formation et la croissance des cavités. Nous pouvons ainsi supposer que les fractures ductiles de nos échantillons sont vraisemblablement liées à ces cavités formées et à la façon dont elles se développent et se combinent.

IV.3.5 Etude théorique du système ternaire Fe-Ni(S)

Notre approche thermodynamique des interfaces dans les systèmes ternaires (section III. 4. Du chapitre III) est appliquée au système Fe₃₆Ni(S) avec 2 ppm atomiques de concentration en soufre. La solution solide binaire Fe-Ni présente une miscibilité totale dans tout son domaine de composition.

Dans cette voie, l'application de l'approche thermodynamique proposée est faite en trois étapes : nous considérons dans une première étape uniquement les deux effets de la tension d'interface et de l'énergie de mélange sur la ségrégation du soufre. Dans la deuxième étape, l'effet de relaxation du réseau est ajouté. Enfin, la dimension des grains et la dimension des joints de grains sont prises en compte dans les calculs.

IV.3.5.1 Effets de la tension d'interface et de l'énergie de mélange

En ne tenant compte que des deux effets de la tension d'interface et de l'énergie de mélange sur la ségrégation du soufre aux interfaces du matériau, les résultats obtenus des calculs sont illustrés sur la figure (IV.38).

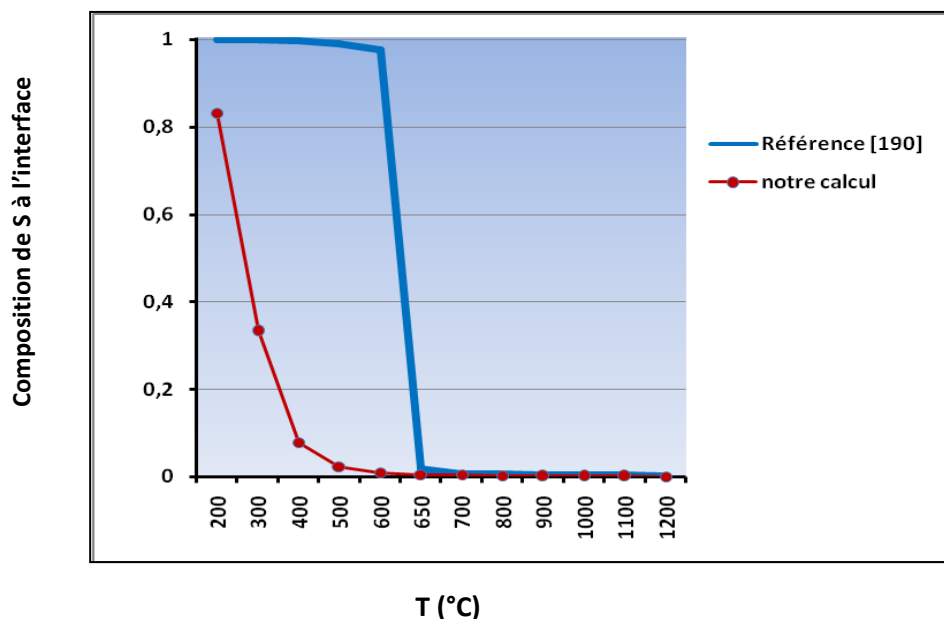


Fig.IV.38- Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effets de tension d'interface et d'énergie de miscibilité), joints de grains de l'Invar.

Les résultats des calculs relatifs à la première étape montrent que les effets considérés sont loin de ceux obtenus par les mesures expérimentales dans la référence [190]. La considération des deux effets de la tension d'interface et de l'énergie de mélange uniquement ne suffit pas à traiter la ségrégation du soufre aux joints de grains de l'Invar.

IV.3.5.2 Effet de la relaxation

En considérant l'effet de la relaxation dû à la déformation du réseau, nous retrouvons une allure de courbe de ségrégation de soufre qui s'approche de celle établie par l'expérience (figure IV.39). L'effet de la relaxation du réseau est prédominant jusqu'à une température d'environ 800 °C. Ce résultat est tout à fait prévisible vu la différence appréciable des volumes molaires de la matrice (Invar) et de l'impureté (soufre) :

$$V_{Invar} = 6,56 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \text{et} \quad V_{soufre} = 17,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} .$$

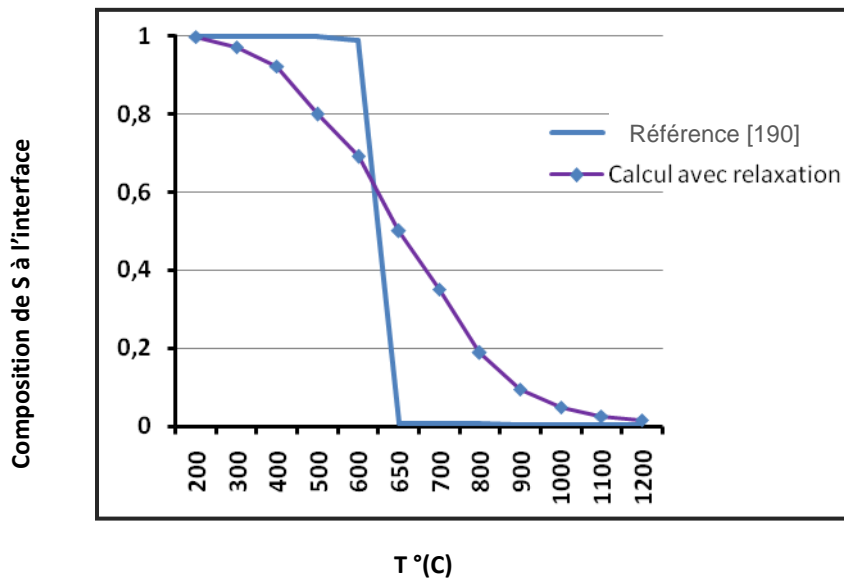


Fig.IV.39- Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effet de relaxation supplémentaire), joints de grains de l'Invar.

IV.3.5.3 Effet des tailles du grain et du joint de grain

Dans ce qui suit, nous allons étudier par notre traitement physico-chimie et thermodynamique, l'effet de la taille des grains et des joints de grains sur les caractéristiques d'interface du système ternaire l'Invar. Cet effet est d'abord pris en compte sans introduire l'effet de la relaxation.

Les résultats des calculs montrent que chaque fois le rapport f diminue, la contribution de la taille des grains à la ségrégation dans les joints de grains diminue aussi (figure IV.40).

$$f = \frac{\text{demi volume moyen du joint grain}}{\text{volume moyen du grain}}$$

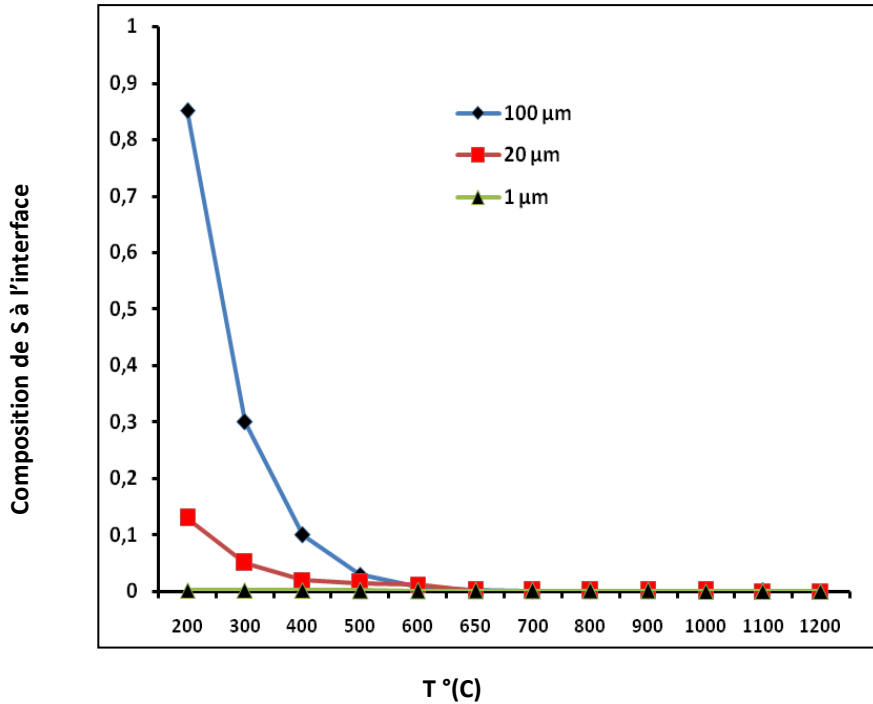


Fig.IV.40- Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effet de la taille des grains et des joints de grains), pour l'Invar.

Il est clair que la diminution de la taille moyenne des grains fait augmenter l'espace et la surface totale des joints de grains. La quantité du soufre existant dans le volume de notre matériau est de l'ordre de quelques ppm, et constitue ainsi une source épuisable de soufre pour les joints de grains. A cet effet, si la taille des grains est réduite, il y'a tendance à ce que la quantité du soufre dans les joints de grains s'amoinde pour réaliser l'équilibre thermodynamique.

Nous allons traiter maintenant, en plus de l'effet de la taille de grain et de celui des joints des grains, l'influence de la relaxation du réseau (figure IV.41). La courbe théorique de la ségrégation du soufre n'approchera celle des résultats expérimentaux que si le rapport $f = 10^{-5}$, ce qui donnerait des tailles de grains de 100 µm (en admettant que la taille du joint de grain est de l'ordre de 1 nm).

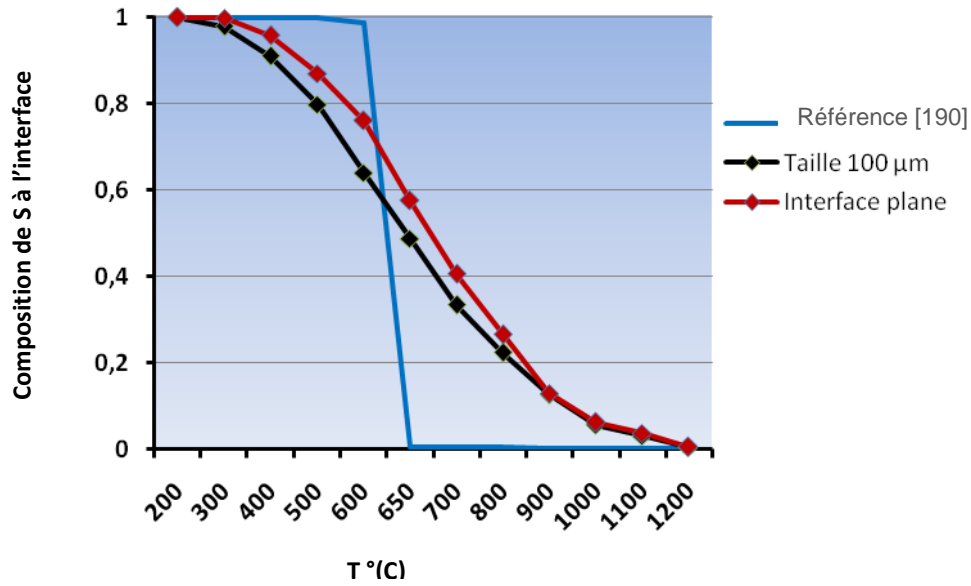


Fig.IV.41- Variation de la composition de S à l'interface en fonction de la température (effet de la taille des grains et des joints de grains avec effet de la relaxation), pour l'Invar.

Sur le graphe de la figure (IV.41), nous remarquons que la température $T = 600\text{ °C}$ représente la température à laquelle se produit la transition « forte ségrégation - faible ségrégation ». On peut se poser la question sur l'influence de la concentration volumique du soufre sur son contenu à l'interface. Nous nous sommes donc intéressé à tracer cette isotherme et ce, pour différentes fractions atomiques en volume en soufre allant de 10^{-10} à 0,1 (figure IV.42).

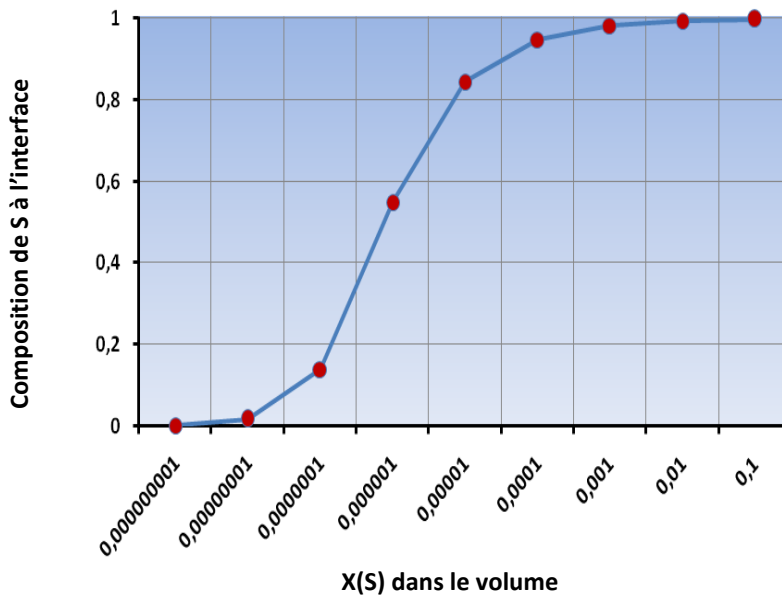


Fig.IV.42- Isotherme de ségrégation du soufre dans les joints de grains de l'Invar à $T = 600\text{ °C}$.

Les résultats montrent que les joints de grains commencent à être enrichis en soufre que lorsque les concentrations volumiques sont supérieures ou égales à $\sim 1\text{ ppm}$. A des concentrations inférieures, le soufre est quasiment absent dans les joints de grains.

L'augmentation de la concentration du soufre en volume pourrait être bénéfique en ce qui concerne la température de transition « forte ségrégation - faible ségrégation ». Les résultats de nos calculs montrent un déplacement de la température de transition vers les hautes températures d'au moins 230 °C si l'on multiplie par 10 la concentration volumique du soufre (figure IV.43). Cet effet est avantageux lors du calcul des températures des traitements thermiques (les recuits) dans les études expérimentales des phénomènes d'interface dans les matériaux métalliques, du moment que le temps de ces traitements thermiques va être réduit considérablement.

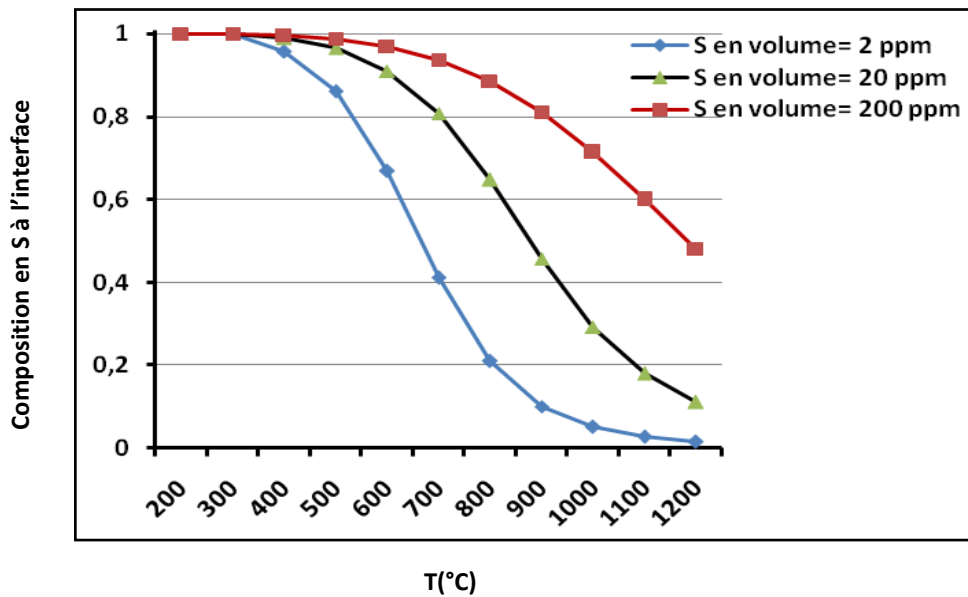


Fig.IV.43- Effet de l'augmentation de la concentration du soufre en volume sur la température de transition de ségrégation pour l'Invar.

Conclusion pour le chapitre IV

L'approche thermodynamique proposée ici traite la ségrégation interfaciale en général, et elle peut être appliquée à n'importe quel type d'interface : surface libre, joint de grains, joint d'interphase. Elle peut aussi être appliquée aux solutions solides comme aux solutions liquides. Malgré l'absence manifeste dans la littérature des résultats expérimentaux de la ségrégation d'interface dans les solutions solides, le modèle proposé fournit à première vue des résultats convenables. Toutefois, la réalisation d'expériences est nécessaire pour valider nos résultats. Le modèle proposé pour le calcul de la concentration d'interface, montre que dans le cas de l'approximation de la solution régulière, la connaissance de la valeur de l'énergie de miscibilité d'interface est nécessaire.

Par ailleurs, dans les systèmes à base de fer et de nickel contenant du soufre comme impureté, la quantité de soufre dans les joints de grains dans les échantillons joue le rôle principal dans le mode de fracture. Quoique, cette fragilisation par le soufre peut être affectée par l'intervention des autres éléments du matériau et des impuretés qui s'y trouvent.

Par analyse AES du système SV221 (3,6 ppm de soufre en volume), la composition chimique atomique du soufre dans les joints de grains à $T = 700\text{ °C}$ diminue de façon drastique. Cette chute est liée vraisemblablement à la formation d'un précipité intergranulaire. En utilisant des tests de traction basés sur des calculs de premiers principes, Yamaguchi et al. ont évalué que la concentration intergranulaire du soufre qui provoque la décohésion forte est de 9 à 14 % atomique, et Heuer et al. ont trouvé en utilisant l'analyse par AES que la concentration critique du soufre pour la transition ductile-à- fragile de Ni est de $15,5 \pm 3,4\%$ atomique et, concentration qui est proche de la valeur trouvée dans notre travail (19,71 % at. de S) et à laquelle la fracture paraît être fragile.

Les échantillons du système SV220 (0,8 ppm de soufre en volume) recuits à des températures allant de 700 à 800 °C, présentent une fracture totalement ductile, et l'échantillon recuit à 850 °C montre une fracture ductile complète ce qui est en accord avec d'autres travaux pour les systèmes nickel-soufre. Le seul échantillon montrant une fracture intergranulaire partielle est celui recuit à 650 °C et. L'unique raison convenable que seulement cet échantillon exhibe une rupture partiellement fragile est la très faible proportion du soufre dans le volume de ce système.

Les enthalpies libres de ségrégation calculées en utilisant les résultats obtenus par AES sont de l'ordre de - 100 kJ/mol et -105 kJ/mol et qui sont tout à fait proches de celles trouvées dans les travaux précédents. Le résultat de la détermination du recouvrement moyen du soufre aux joints de grains obtenu par analyse Auger est jugé à travers les prédictions du modèle de McLean de la ségrégation d'équilibre, et montre un bon accord avec les résultats de ces travaux.

Pour les systèmes ternaires TD065 et TD206 étudiés expérimentalement dans ce travail, les intervalles de température pour les recuits d'étude semblent difficiles à déterminer: le calcul de la thermodynamique a été fait en prenant une valeur de l'enthalpie libre de ségrégation égale à -92 kJ/mol [200] et qui a pu probablement modifier nos prédictions. En effet, d'après les recherches au laboratoire LGPMA sur la ségrégation du soufre aux joints de grains de l'Invar (Fe₃₆Ni avec 2 ppm S), le soufre ségrège fortement à des températures supérieures à 600 °C. Le contenu en soufre dans les joints de grains est presque nul au-delà de cette température [7]. Dans notre travail, les intervalles des températures des recuits calculés pour les échantillons sont 750 °C à 1300 °C pour le système TD 206, et 600 °C à 1000 °C pour TD 065, donc toutes supérieures à 600 °C.

Par ailleurs, dans nos calculs théoriques et en se basant sur la notion de tension de surface pour les surface courbées, les résultats obtenus pour les solutions solides sont différents si l'on considère la courbure de la surface de contact. Nous avons ainsi établi des expressions de la tension des joints de grains et des concentrations des composants dans les joints de grains en fonction de la taille des grains et des joints de grains.

Le choix du type d'interface impose l'introduction de certaines grandeurs relatives aux dimensions et à la géométrie de l'interface. Le traitement de la ségrégation dans les joints de grains impose l'introduction de l'effet de taille du grain. Cet effet est d'autant plus faible que le grain est plus petit.

L'application de l'approche thermodynamique proposée à l'alliage Ni-S binaire donne des résultats satisfaisants par rapport aux valeurs expérimentales. L'application de l'approche pour le calcul de la ségrégation dans les joints de grains des solutions solides binaires et ternaires, montre que les résultats obtenus corroborent les résultats expérimentaux et théoriques d'autres auteurs.

Afin d'approfondir ces résultats et de confirmer plus pleinement nos modèles, Il serait intéressant de pouvoir mener plus d'exploitations expérimentales en précisant avec exactitude les domaines de températures de recuit, en affinant le calcul thermodynamique de ces températures. Des études supplémentaires utilisant l'attaque électrochimique et l'analyse par d'autres méthodes d'analyse (WDS, EBSD,...) pourraient fournir des informations complémentaires sur les caractéristiques des interfaces étudiées.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'explorer la ségrégation d'interface dans les systèmes multicomposants condensés avec étude des propriétés physico-chimiques associées.

La ségrégation d'espèces métalliques dans les matériaux est bien connue et elle est abondamment traitée, cependant, la ségrégation d'espèces non-métalliques évoque constamment plusieurs questions judicieuses. Dans notre situation, la ségrégation aux joints de grains des systèmes fer-nickel et surtout fer-nickel-soufre est très peu développée dans la littérature.

Habituellement, dans les systèmes à base de fer et de nickel contenant du soufre, la rupture se produit par ségrégation de S. La quantité de soufre dans les joints de grains dans les échantillons joue le rôle capital dans le mode de fracture, cependant, cette fragilisation par le soufre peut être affectée par l'intervention des autres éléments du matériau et des impuretés qui s'y trouvent.

En utilisant les résultats obtenus par spectroscopie Auger pour les systèmes nickel-soufre, les calculs des enthalpies libres de ségrégation dans ce travail fournissent des valeurs de $\Delta G_s = -100$ kJ/mol et $\Delta G_s = -105$ kJ/mol et qui sont tout à fait proches de celles trouvées dans des travaux précédents. Par analyse Auger aussi, le résultat de la détermination du recouvrement moyen du soufre aux joints de grains obtenu dans ce travail est évalué par les prédictions du modèle de McLean de la ségrégation d'équilibre, et montre une bonne concordance avec les résultats de ces travaux.

Pour le système binaire SV221 (3,6 ppm de soufre en volume), les valeurs de la composition chimique atomique du soufre dans les joints de grains obtenues par analyse AES, montrent qu'à $T = 700$ °C la teneur en soufre diminue de façon rigoureuse. Cette chute est liée éventuellement à la formation d'un précipité intergranulaire. Yamaguchi et al. et en utilisant des tests de traction basés sur des calculs de premiers principes, ont estimé que la concentration intergranulaire du soufre qui provoque la forte décohésion est de 9 à 14 % atomique et Heuer et al. en utilisant l'analyse par AES, ont trouvé que la concentration critique du soufre pour la transition ductile-à-fragile de Ni est de $15,5 \pm 3,4$ % atomique, concentration qui est proche de la valeur trouvée dans notre travail (19,71 % at. de S) et à laquelle la fracture semble être fragile.

Pour le système binaire SV220 (0,8 ppm de soufre en volume), les échantillons recuits à des températures allant de 700 à 800 °C présentent une fracture absolument ductile, et l'échantillon recuit à 850 °C montre une fracture ductile complète ce qui est en accord avec d'autres travaux pour les systèmes nickel-soufre. Le seul échantillon présentant une fracture intergranulaire partielle est celui recuit à 650 °C. Nous présumons que pour obtenir une fracture fragile, la quantité de soufre dans les joints de grains devrait atteindre un certain seuil estimé dans certains travaux à $15,5 \pm 3,4$ at. % (dans notre cas 15,08 % at.). L'unique raison convenable que seulement l'échantillon de 650 °C exhibe une rupture partiellement fragile, alors qu'à des

températures plus élevées le comportement ductile est éminent, est la très faible teneur en soufre dans le volume de ce système.

Pour les systèmes ternaires étudiés expérimentalement dans ce travail, en l'occurrence TD065 et TD206, les intervalles de température ou le contenu des joints de grains en soufre diminue brutalement lorsque la température augmente, semblaient difficiles à déterminer: le calcul de la thermodynamique a été fait en prenant une valeur de l'enthalpie libre de ségrégation dans les joints de grains [200] égale à -92 kJ/mol et qui a pu éventuellement altérer nos prédictions. En fait, Les recherches menées dans le LGPMA sur la ségrégation du soufre aux joints de grains de l'Invar Fe36Ni (2 ppm S) ont démontré que le soufre ségrège bien fort à des températures supérieures à 600 °C. Au-delà de cette température, le contenu en soufre dans les joints de grains est presque nul [7]. Dans notre travail, les intervalles des températures des recuits calculés pour les échantillons sont 750 °C à 1300 °C pour le système TD 206, et 600 °C à 1000 °C pour TD 065, donc toutes supérieures à 600 °C, et par suite l'absence du soufre dans les joints de grains de nos deux systèmes ternaires est jugée naturelle. Aussi, entre les éléments de trace dans les systèmes ternaires Fe-Ni-S, il ya une teneur assez importante en Mn (0,416 % at.) et en Cr (0,16 % at.), et la présence de manganèse réduit sensiblement la solubilité du soufre dans le fer de telle manière que lorsque, à haute température, le soufre migre vers les joints de grains, le sulfure de manganèse se forme immédiatement ou pendant le refroidissement. Le manganèse est parfaitement connu comme un agent interagissant avec le soufre dans les mélanges métalliques de fer et peut conduire à la formation de précipités sulfurés comme MnS et (FeMn)S. En plus, d'autres études sur un système Fe-Cr-Ni ont montré qu'à une température < 850 °C, la ségrégation du soufre se manifeste par l'apparition dans les joints d'un composé 3D à base de chrome et de soufre.

Par ailleurs, nous avons pu observer des cavités larges sur quelques uns de nos échantillons ternaires Fe-Ni-S qui très vraisemblablement contiennent des carbures, du moment que nos matériaux contiennent 0,006 % at. en carbone. Nous pouvons présumer que la quantité en volume du soufre est trop faible dans nos matériaux à un point qu'elle a été complètement épuisée par la formation de sulfures et carbures à l'interface, et les fractures ductiles de nos échantillons sont vraisemblablement liées à ces cavités formées.

Dans notre étude théorique, nous rappelons que nous avons présenté une approche thermodynamique généralisée renouvelée avec plusieurs améliorations, et qui contribue à la détermination de certaines caractéristiques physico-chimiques à l'interface de contact entre deux phases homogènes binaires ou ternaires : la composition chimique, la tension de surface et d'interface, le travail d'adhésion, le coefficient de mouillage, et ceci avec des formules basées sur des concepts thermodynamiques simples. Ces relations sont entièrement théoriques, et peuvent être appliquées à tous les différents types de contact. Toutefois, nous nous sommes contentés de présenter dans notre traitement seulement les contacts surface libre et interface

entre deux phases condensées. Il faut signaler donc, que notre approche peut être aussi utilisée pour étudier d'autres interfaces envisageables, nous citons :

- Interface solution solide ou liquide - composé intermétallique.
- Interface composé intermétallique - composé intermétallique.
- Surface libre d'un composé intermétallique

L'application de l'approche pour le calcul de la ségrégation dans les joints de grains des solutions solides binaires (système Ni-S) donne des résultats satisfaisants par rapport aux valeurs basées sur des essais expérimentaux. La ségrégation intergranulaire du soufre présente un changement de comportement brusque : joint de grain très riche en S- joint de grain pauvre en S au voisinage de 650°C. Ce comportement de ségrégation du soufre dans les systèmes nickel-soufre nous a conduit à tracer l'isotherme de ségrégation en utilisant notre modèle thermodynamique : nos prévisions fournissent la même forme schématique typique, ou la ségrégation débute dès que le matériau contient des traces infimes de soufre et une très faible ségrégation du soufre à l'interface pour une composition en volume $10^{-9} < x_v < 10^{-7}$. Pour des concentrations de soufre en volume supérieures à 10^{-7} , les deux courbes exhibent un redressement brusque révélant une ségrégation forte du soufre, avec des variations accentuées mais rapides de la concentration d'interface avec la concentration de volume vers 10^{-6} (x_v variant de 0,30 à 0,90). Un palier de concentration où la concentration d'interface est presque constante alors que la concentration de volume varie (x_v variant de 10^{-5} à 10^{-2}), et la concentration des joints approche 100 % pour des teneurs en matrice d'environ 1 %. Nous avons ainsi mis en évidence le cas intéressant de l'existence d'une concentration critique en volume (entre 10^{-7} et 10^{-6}) pour la quelle une transition brutale de la concentration intergranulaire de S d'une valeur proche de 0 à sa valeur maximum.

Aussi, l'application de l'approche pour les solutions solides ternaires (système Fe-Ni-S), montre que les résultats obtenus corroborent les résultats expérimentaux et théoriques d'autres auteurs. Dans notre traitement, nous avons examiné l'introduction de certaines grandeurs relatives aux dimensions et à la géométrie de l'interface, et nous avons démontré que l'effet de ces caractéristiques est d'autant plus faible que le grain est plus petit. Par ailleurs, dans nos calculs théoriques et en se basant sur la notion de tension de surface pour les surface courbées, les résultats obtenus pour les solutions solides sont différents si l'on considère la courbure de la surface de contact. Nous avons ainsi établi des expressions de la tension des joints de grains et des concentrations des composants dans les joints de grains en fonction de la taille des grains et des joints de grains.

Concernant nos calculs théoriques pour le système ternaire fer-nickel-soufre aussi, et en considérant l'effet de la relaxation, nous obtenons une allure de courbe de ségrégation de soufre qui s'approche de celle établie par l'expérience où l'effet de la relaxation du réseau est prédominant jusqu'à une température d'environ 800 °C. Ce résultat est tout à fait plausible vu la

différence appréciable entre les volumes molaires de la matrice et de l'impureté (soufre). Par ailleurs, l'isotherme de ségrégation pour le système ternaire montre que les joints de grains commencent à être enrichis en soufre lorsque les concentrations volumiques sont supérieures ou égales à ~ 1 ppm. A des concentrations inférieures, le soufre est quasiment absent dans les joints de grains. L'augmentation de la concentration du soufre en volume pourrait être bénéfique en ce qui concerne la température de transition « forte ségrégation - faible ségrégation ». Les résultats de nos calculs montrent un déplacement de la température de transition vers les hautes températures d'au moins 230 °C si l'on multiplie par 10 la concentration volumique du soufre. Cet effet est avantageux lors du calcul des températures des traitements thermiques (les recuits) dans les études expérimentales du moment que le temps de ces traitements thermiques va être réduit considérablement.

Enfin, nous voudrions insister sur l'importance d'approfondir ces résultats et de confirmer plus pleinement nos modèles, Il serait intéressant de pouvoir accomplir plus d'exploitations expérimentales en précisant avec exactitude les domaines de températures de recuit, en affinant le calcul thermodynamique de ces températures. Des études supplémentaires utilisant l'attaque électrochimique et l'analyse par d'autres méthodes d'analyse (WDS, EBSD,...) pourraient fournir des informations complémentaires sur les caractéristiques des interfaces des systèmes étudiés.

Toutes ces constatations témoignent de tous les affermisses restant à faire afin de prédire de manière fiable le comportement physico-chimique d'un système multicomposant donné.

Références bibliographiques

- [1] F. L. Williams and D. Nason, *Surface Sci.* 45 (1974) 377.
- [2] J. J. Burton and E. S. Machline, *Phys. Rev. Letters* 37 (1976) 1433.
- [3] A. I. Russanov, *J. Colloid and Interface Sci.* 63 (1978) 330.
- [4] A. R. Miedema, *Z. Metallkde.* 69 (1978) 455.
- [5] M. Kelley, *J. of Cat.*, 57, 113-125 (1979).
- [6] J. C. Hamilton, *Phy. Rev. Letters* 42 (1979) 989.
- [7] F. F. Abraham, N.-H. Tsai and G. M. Pound, *Surface Sci.* 83 (1979) 406.
- [8] F. F. Abraham, *Phys. Rev. Letters* 46 (1981) 546.
- [9] J. R. Chelikowsky, *Surface Sci.* 193 (1984) 197-203.
- [10] A. A. Chebroukhov, *Phys. Chem. Mech. Surfaces*, 2 (1985) 2203
- [11] A. A. Chebroukhov, *Phys. Chem. Mech. Surfaces*, 2 (1985) 2562
- [12] L. Z. Mezey, *Surface Science* 162 (1985) 510.
- [13] S. Mukherjee and J. L. Moran-Lopez, *Surface Sci.* 188 (1987) L742.
- [14] L. Z. Mezey, J. Giber, W. Hofer and P. Varga, *Surface. Sci.* 234 (1990) 209.
- [15] I. K. Lefkaier, *Dissertation, Naltchik (Russian)*, 1993.
- [16] J. C. Joud and A. Passeron, *Heterogenous Chemistry Review* 2 (1995) 173.
- [17] Z. Q. Wang and D. Stroud, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 1384.
- [18] W. Yu and D. Stroud, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 12243.
- [19] W. Yu and A. Madhukar, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 905.
- [20] W. Yu, Z. Q. Wang and D. Stroud, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 13946.
- [21] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1285.
- [22] G. Bozzolo, B. Good, J. Ferrante, *Surf. Sci.* 289 (1993) 169.
- [23] G. Bozzolo and J. Ferrante, *Surf. Rev. Lett.* 4 (1997) 825.
- [24] G. Tréglia, B. Legran and F. Ducastelle, *Europhys. Lett.* 7 (1988) 575.
- [25] G. Tréglia, B. Legran, J. Eugène, B. Aufray and F. Cabané, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5842.
- [26] C. Gallis, B. Legrand, G. Treglia, *Journal de Physique IV.* 6 (1996) 155.
- [27] J. D. Rittner and N. D. Seidman, *Acta Mater.* 45 (1997) 3191.
- [28] X. Y. Liu, P.P. Ohotnicky, J. B. Adams, C. L. Rohrer and R. W. Hyland, *Surf. Sci.* 373(1997) 357.
- [29] A. Christensen, A. V. Ruban and H. L. Skriver, *Surf. Sci.* 383 (1997) 235.
- [30] Z. Neda and Y. Brechet, *Modelling & Simulation in Mater. Sc. & Eng.* 5 (1997) 93.
- [31] S. Ouannasser, L.T. Wille and H. Dreyse, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14245.
- [32] N. Bandyopadhyay and C. L. Briant, *Metall. Trans.* **14A**, (1983) 2005.
- [33] E. D. Hondros, M. P Seah and C. Lea, *Metall. Mater.* **10**, (1976) 26.
- [34] G. T. Burnstein and J. Woodward, *Metal Sci.* **17**, (1983) 111.
- [35] J. D. Atkinson, A. M. Adams, M. A. M. Khan and P. J. Worthington, *Central Electricity Research Laboratory Report No. RD/L/N* (1979) 169.
- [36] J. F. Newman, *Central Electricity Research Laboratory Report No. RD/L/N1* (1974) 78.
- [37] N. Bandyopadhyay and C. L. Briant, *Corrosion* **38**, (1982) 125.
- [38] S. Smailowska, C. Y. Chao, H. E. Chaung and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.* **126**, (1979) 2038.
- [39] K.T. Aust, J S Armijo, E. F. Koch and J. H. Westbrook, *Trans. ASM* (1968) 61.
- [40] A. Joshi and D. F. Stein, *Corrosion* 28 (1972) 321.
- [41] J. Kupper, H. Erhart and H. J. Grabke, *Corrosion* 21 (1981) 227.
- [42] C Lea, E. D. Hondros, *Prog. Roy. Soc. A377* (1982) 477.
- [43] M. P. Seah, E. D. Hondros, Ed. Elsevier Science Publishers BV. 1983, p.857.
- [44] D. L. Newhouse and H. G. Holtz, *ASTM STP 407, Temper Embrittlement in Steels* (edited by D. L. Newhouse), (1986) p. 106.
- [45] W. Steven and K. Balajiva, *J. Iron Steel Inst.* **193**, (1959) 141.
- [46] E. D. Hondros and M. P. Seah, *Int. Metal Rev.* **22**, (1977) 262.
- [47] H. R. Tipler and B. E. Hopkins, *Metal Sci.* **10**, (1976) 47.
- [48] J. Yu and H. J. Grabke, *Metal Sci.* **17**, (1983) 389.

- [49] P. Dumoulin and M. Guttman, *Mater. Sci. Engn* **42**, (1980) 249.
- [50] P. R. Krahe and M. Guttman, *Scripta Metall.* **7**, (1973) 387.
- [51] R. A. Mulford, C. J. MCMahon, D. P. Pope and H. C. Feng, *Metall. Trans.* **7A**, (1976) 1269.
- [52] R. A. Mulford, C. J. MCMahon, D. P. Pope and H. C. Feng, *Metall. Trans.* **7A**, (1976) 1183.
- [53] J. Q. Clayton and J. F. Knott, *Metal Sci.* **16**, (1982) 145.
- [54] A. K. Cianelli, H. C. Feng, A. H. Ucisik and C. J. McMahon, *Metall. Trans.* **8A**, (1977) 1059.
- [55] B. C. Edwards, B. L. Eyre and T. E. Cranshaw. *Nature* **269**, (1977) 47.
- [56] M. Guttman, *Surf.Sci.* **53**, (1975) 213.
- [57] D. F. Stein and L. A. Heldt, in *Interfacial Segregation* (edited by W. C. Johnson and J. M. Blakely), p. 239, Am. Soc. Metals Park, OH (1979)
- [58] R. Rungta and J. A. Belgey, *Metall. Trans.* **11A**, (1980) 821.
- [59] G. A. Somorjai et M. Delplanke « *Chimie des Surfaces et Catalyse* » Ed. Inter. (1995).
- [60] C. H. P. Lupis, « *Chemical Thermodynamics of Solids* » Els. Sci. Publ. Co. Inc. (1983) .
- [61] J. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press (2000).
- [62] J.W. Martin, « *Micro-mechanisms in particle-hardened alloys* » Cambridge University (1980).
- [63] E.D. Hondros, M. P. Seah, S. Hofmann et P. Lejcek, *Phys. Met.*, 4th ed., Elsevier Sci. BV. (1996).
- [64] G. Rowlands et D. P. woodruff, *Philos. Mag. A*, 1979, Vol.40, No4, 459-476
- [65] A. Christensen, A. V. Ruban and H. L. Skriver, *Surf. Sci.* **383** (1997) 235.
- [66] V.T. Borisov, V.M. Golikov et G.V.Scherbedinsky, *Phys. Metals Metallogr.*, **17**, (1964) 80.
- [67] J. Bernardini, P. Gas, E. D. Hondros et M. P. Seah, *Proc. R. Soc.*, **A379**, (1982) 159.
- [68] J. Bernardini, C. Lea et E. D. Hondros, *Scripta Metall.*, **15**, (1981) 167.
- [69] J. P. Hirth et J. R. Rice, *Met. Trans.*, **11A**, (1980) 1501.
- [70] R. Hultgren, P. A. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser et K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements*, ASM, Metals Park (1973) et *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Metals Park (1973).
- [71] J. Bernardini. Ségrégation intergranulaire et transport de la matière. 41^{ème} Colloque de Métallurgie. *J. Phys. IV. France*, **9** (1999) 4.
- [72] E. Feldman, V. streltsov, T. Melnik., *Phys. Stat. Sol. (A)* **176** (1999) 911.
- [73] A. D. Pelton, «*Phase Diagrams* », *Phy. Met.*, 4th ed., Elsevier Sci. BV. (1996).
- [74] E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford Press, London (1952).
- [75] R. A. Swalin “*Thermodynamics of Solids*”, Wiley-InterSc. Pub., 2nd ed. (1972).
- [76] J. W. Gibbs, *collected Works*. Yale University Press (New Haven, 1948)
- [77] M. Hamiche, *Dissertation*, (Naltchik - 1992).
- [78] A.A.Chebzoukhov, *Phys. Chem. Mech. Surfaces* **2** (1985) 256.
- [79] A. I. Russanov, *Transformation de phases et phénomènes de surface*. Ed. Chimie– Leningrad, (1967) 388.
- [80] P. Lejcek and S. Hofmann, *Interface Science*, **1** (1993) 161.
- [81] C. Gallis, B. Legrand, G.Treglia, *Journal de Physique IV.* **6** (1996) 155.
- [82] A. A. Chebzhoukhov, I. K. Lefkaier, A. M. Karmokov, D. Boutassouna. *About New Criteria of Component Activities et the Interface between Two Condensed Phases*. *Surface Science* **445** (2000) 65-70.
- [83] H. K. D. H. Bhadeshia, « *Solid Solutions: The Hume-Rothery Rules* », *Department of Materials Science and Metallurgy*, Université de Cambridge, 2005
- [84] M. J. Spaarnay, *Thermodynamics*, *Surf. Sci. Rep.* **4** (1984) 101-270.
- [85] J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **31**, (1960) 2208.
- [86] R. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.* **110**, (1963)524
- [87] D. McLean , “*Grains Boundaries in Metals*”, Oxford University Press, London (1957).
- [88] H. Erhart et H. J. Grabke, *Met. Sci.*, **15**, (1981) 401.
- [89] I. Tatsumi, N. Okumura, and S. Funaki. Dependence of grain boundary segregation of phosphorus on temperature and grain boundary misorientation in u-iron. Ed., *Roc. 4th JIM Int Symp., Trans. Jpn. Inst. Met.*, Suppl. **27** (1986) 427.

- [90] T. Muschik, W. Gust, S. Hoffman et B. Predel, *Acta Metall.*, **37**, (1989) 2917.
- [91] M. P. Seah and E. D. Hondros, *Proc. Roy. Soc. A335* (1973) 191.
- [92] E. D. Hondros, and M. P. Seah, *Scr. Metall.*, **6** (1972) 1007..
- [93] R. H. Jones, , Grain boundary segregation and environmentally induced fracture of materials. W. W.. Eds.,TMS AIME Conf. Proc., (1986), 227
- [94] R.W. Balluffi, Grain boundary structure and segregation, Eds., ASM, Metals Park, OH, (1979), 193
- [95] S. Hofmann, Segregation at grain boundaries, Eds., CRC Press, FL, , (1990) 2917.
- [96] M. Guttman, and D. McLean, Grain boundary segregation in multicomponent systems, Eds. ASM, metals Park, OH, (1979) 261
- [97] J. Du Plessis, *Solid State Phenom.* **11**, (1990) 1,
- [98] E.D. Hondros et M. P. Seah, *Met. Trans.*, Vol. **84**, (1977).
- [99] R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, « *Statistical Thermodynamics* », Cambridge University Press (1939).
- [100] M. Menyhard, B. Rothman and C. J. McMahon, *Scr. Metall. Mater.* **29**, (1993) 1005,.
- [101] G. Saindrenan, R. Le Gall et F. Christien, *Endommagement interfacial des métaux – Ségrégation interfaciale et conséquences*, Ellipses, Paris, 2002.
- [102] M. Militzer, and J. Wieting, *Acta Metall.*,**35**, (1987) 2765.
- [103] L. Z. Mezey, *Surf. Sci.*. **162**, (1985) 510.
- [104] L. Z. Mezey, J. Giber, W. Hofer and P. Varga, *Surf. Sci.*, **234**, (1990) 197.
- [105] L. Z. Mezey and W. Hofer, *Surf. Sci.*, **269/270**, (1992) 1135.
- [106] W. Hofer and L. Z. Mezey, *Vacuum*,**43**, (1992) 601.
- [107] L. Z. Mezey and W. Hofer, *Surf. Interface Anal..Sci.*, **19**, (1992) 618.
- [108] K. L. Luthra, and C. L. Briant, *Metall. Trans.*,**19A**. (1988) 2091,.
- [109] M. Menyhard, M. Yan and V. Vitek, *Acta Metall. Mater.*, **42**, (1994) 2783,.
- [110] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. J. Teller, *Am. hem. SOC.*,**60**, (1938) 309,.
- [111] C. L. White and W . A. C oghlan, *Metall. Trans.*, **8A**, (1977) 140,.
- [112] C. L. White and D.F. Stein, *Metall. Trans.*,**9A**, (1978) 13.
- [113] T. N. Nowicki, and M. Biscondi, *J Phys. France*, **49**, (1988) C5-409.
- [114] T. N. Nowicki, J-C. Joud and M. Biscondi, *J Phys. France*, **51**, (1990) C1-293.
- [115] S. Suzuki, *ISIJ. Int.* **30**, (1990) 1000
- [116] J. Friedel, *Advan. Phys.* **3** (1954) 466.
- [117] P. Wynblatt, R. C. Ku, *Surf. Sci.*, (1977) 65.
- [118] A. R. Miedema, *Z. Metllkde*, Bd. (1978) 69 H. Z.
- [119] A. R. Miedema, et R. Boom, *Z. Metllkde*, **69** (1978) 183.
- [120] A. R. Miedema, *Z. Metllkde*, **69** (1978) 287.
- [121] A. Kumar et B. L. Eyre, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A370**, (1980) 431.
- [122] S. Mukherjee and J. L. Moran-Lopez, *Prog. Surf. Sci.* **25**, (1987) 139.
- [123] G. Bozzolo, J. Ferrante, J.R. Smith, *Phys. Rev. B* **45**, (1992) 493.
- [124] A.M. Rodriguez, G. Bozzolo, J. Ferrante, *Surf. Sci.* **307–309**, (1994) 625.
- [125] G. Treglia, B. Legrand, F. Ducastelle, *Europhys. Lett.* **7**, (1988) 575.
- [126] G. Treglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saul, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, A. Senhaji, *Comput. Mater. Sci.* **15**, (1999) 196.
- [127] F. Berthier, B. Legrand, G. Treglia, *Acta Mater.* **47**, (1999) 2705.
- [128] F. Berthier, J. Creuze, R. Tetot, B. Legrand, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 195413.
- [129] N.L. Allan, *Thermodynamics and materials modelling*, in *Chemical Thermodynamics of Materials*, ed. by S. Stølen, T. Grande (Wiley, Chichester, 2005), pp. 337–376.
- [130] D.A. Smith, Grain boundary structure and migration, in *Materials Interfaces: Atomic Level Structure and Properties*, ed. by D. Wolf, S. Yip (Chapman & Hall, London, 1992) pp. 212–227
- [131] G.S. Painter, F.W. Averill, *Phys. Rev. Lett.* **58**, (1987) 234.
- [132] S.P. Chen, A.F. Voter, R.C. Albers, D.J. Srolovitz, *Scripta Metall.* **20**, (1986) 1389.
- [133] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, (1985) 2471.

- [134] M.S. Daw, M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, (1984) 6443.
- [135] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, *Phil. Mag. A* **50**, (1984) 45.
- [136] S.M. Foiles, D.N. Seidman, Atomic resolution study of solute-segregation at grain boundaries: experiments and Monte Carlo simulations, in *Materials Interfaces: Atomic-Level Structure and Properties*, ed. by D. Wolf, S. Yip (Chapman & Hall, London, 1992) pp. 497–515
- [137] J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **106**, (1924) 463.
- [138] M.S. Daw, M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, (1984) 6443.
- [139] T. L. T. Nguyen, Etude par dynamique moléculaire de l'alliage eutectique Au-Si en volume et en interaction avec un substrat de silicium, Thèse Univ. Grenoble, (2006).
- [140] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [141] V. Vitek, G.J. Ackland, M. Menyhard, M. Yan, Atomic structure of grain boundaries in ordered and disordered binary alloys, in *Interfaces: Structure and Properties*, ed. by S. Ranganathan, C.S. Pande, B.B. Rath, D.A. Smith (Oxford & IBH Publication, New Delhi, 1993) pp. 3–19
- [142] G.L. Krasko, *Scripta Metall. Mater.* **28**, (1993)1543.
- [143] P. Lejcek, S. Hofmann, V. Paidar, Structure/property relationship for grain boundary engineering of polycrystals, (Proceedings of the 1st International Conference on Advanced Materials Processing, Rotorua, New Zealand, 19–23 November 2000), ed. by D.L. Zhang, K.L. Pickering, X.Y. Xiong (Institute of Material Engineering Australasia Ltd., Auckland, 2000) pp. 615–620
- [144] P.C. Millett, R.P. Selvam, A. Saxena, *Acta Mater.* **55**, (2007) 2329.
- [145] V. Pontikis, *J. Phys.* **49**, (1988) C5–327.
- [146] M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, M. Doyama, *Acta Metall.* **32**, (1983) 1.
- [147] G. Ciccotti and W. Hoover, *Molecular dynamics of statistical-mechanical systems*, Eds. (North Holland, New York, 1986).
- [148] N. Metropolis, M.N. Rosenbluth, A.W. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, (1972) 482.
- [149] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1995)
- [150] D. Udler, D.N. Seidman, *Phys. Stat. Sol. B* **172**, (1992) 267.
- [151] A. Seki, D.N. Seidman, Y. Oh, S.M. Foiles, *Acta Metall. Mater.* **39**, (1991) 3167 and 3179.
- [152] D. Udler, D.N. Seidman, *Interface Sci.* **3**, (1995) 41.
- [153] D. Udler, D.N. Seidman, *J. Mater. Res.* **10**, (1995)1993.
- [154] J.D. Rittner, PhD Thesis, Northwestern University, Evanston (1996).
- [155] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, *MRS. Symp. Proc.* **122**, (1988) 343.
- [156] S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* **40**, (1989) 11502.
- [157] J. Creuze, F. Berthier, R. Tetot, B. Legrand, *Phys. Rev. B* **62**, (2000) 2813.
- [158] X. Xie, Y. Mishin, *Acta Mater.* **50**, (2002) 4303.
- [159] J.D. Rittner, D. Udler, D.N. Seidman, Y. Oh, *Phys. Rev. Lett.* **74**, (1995) 1115.
- [160] Y. Ishida, S. Yokoyama, T. Nishizawa, *Acta Metall.* **33**, (1985) 225.
- [161] P. Sebo, B. Gallois, C. H. P. Lupis, *Met. Trans.* **8B** (1973) 438.
- [162] A. Bricard, N. Eustathopoulos, J. C. Joud and P. Desré, *CRAS* **276 C** (1973) 1613.
- [163] G. P. Williams and C. Norris, *Phil. Mag.* **34** (1976) 851.
- [164] L. Goumiri, *Propriétés de surface de métaux et alliages liquides*, Edition ENL -Alger (1985).
- [165] R. Defay and I. Prigogine, *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950) 199.
- [166] D. Kumar, A. Mhukerjee and V. Kumar, *J. Phys. F : Met. Phys.* **6** (1976) 725.
- [167] F. L. Williams and M. Boudart, *J. Catalys.* **30** (1973) 438.
- [168] I. K. Lefkaier, D. Boutassouna. *Thermodynamic Approach to Segregation at the Interface of Two Condensed Phases. Surface Science* **445** (2000) 60-64.
- [169] D. Boutassouna, I. K. Lefkaier. *Propriétés physico-chimiques d'interface dans les alliages métalliques binaires. Approche thermodynamique. Proceeding des I-ères Journées Nationales sur les Matériaux. Blida 5-7 Mai 2000.* p. 204.
- [170] M. P. Seah, *J. catal.* **57**, (1979) 450.
- [171] M. P. Seah, "AES in Metallurgy", *Pract. Surf. Analysis*, 2th ed.m Vol. 1, John Wiley (1990).

- [172] C. J. McMahon, *Mater. Sci. Engng* **42**, (1980) 215.
- [173] Boutassouna D. Thèse de magister, Université de Laghouat -Algérie (2000).
- [174] L. Kaufman , H. Bernstein , *Computer Calculation of phases diagrams*. (Academic, N.Y., 1970).
- [175] S. N. Zadumkin, *Theory of surface energy of pure metals*. Ed. university of Nalchik, Russia (1969).
- [176] L. Rubinovich and M. Polak, *Eur. Phys. J. B* **22** (2001) 267.
- [177] W. D. Roos and J. K. O. Asante, *Surf. Rev. Lett.* **14**, (2007) 681.
- [178] K. Windows-Yule and D. Parker, *KONA Powder and Particle Journal*, **32** (2015) 163-175.
- [179] J. Luyten, S. Helfensteyn, C. Creemers, *Applied Surf. Sc.*, vol. 212-213 (2003) 833-838.
- [180] J. L. Meijering, *Philips Res. Rep.* **5**, (1950) 333-356.
- [181] B. Good, *NASA Technical Reports* (2000).
- [182] P. Lejcek, *Grain Boundary Segregation*, Springer Series in Materials Sc., (2010).
- [183] K. Ishida, *J. of Alloys and Comp.*, **235** (1996) 244.
- [184] V.I. Arkharov and N.N. Skorniyakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **89** (1953) 841.
- [185] V.I. Arkharov and N.N. Skorniyakov, *Tr. Inst. Fiz. Met. Akad. Nauk SSSR*, **16** (1955) 75.
- [186] J.H. Westbrook, *Metall. Rev.*, **9** (1964) 415.
- [187] P. D. Merica and R. G. Waltenberg, *Trans. AIME* **71** (1925) 709.
- [188] L. B. Mostepha, G. Saindrenan, N. Barbouth, A. M. Brass and J. Chêne, *Scr. Metall. Mater.* **24** (1990) 773.
- [189] R.J. Brigham, H. Neumayer and J.S. Kirkaldy, *Solubility limit for sulphur in nickel between 637° and 1400° C*. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **9** (4) (1970) 525-529.
- [190] G. Saindrenan, *Les alliages de fer et de nickel: 100 ans après la découverte de l'INVAR*, G. Beranger (Lavoisier TecDoc, France,), (1996) 508.
- [191] F. Tancret, F. F. D. Chabert, F. Christien and R. Le Gall, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 4604.
- [192] A. B. Vladimirov, V. N. Kaigorodov, S. M. Klotzman and I. S. Trakhtenberg, *Fiz. Met. Metalloved* **39** (1975) 319.
- [193] L.S. Darken, "Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic system". *Transaction AIME*, **175** (1948) 184.
- [194] J. Du Plessis and G.N. van Wyk, *A model for surface segregation in multicomponent alloys—part III: The kinetics of surface segregation in a binary alloy*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **50** (3) (1989) 237-245.
- [195] F. Fournier Dit Chabert, F. Tancret, F. Christien, R. Le Gall, and J.-F. Castagné, *Finite element simulation of interfacial segregation in dilute alloys*. *Journal of Materials Science*, **42**(23) (2007) 9765-9774.
- [196] M. Cornen, *Ségrégations intergranulaires d'impuretés dans le système modèle Ni-S*, Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, Ed. STIM, (2006).
- [197] L.E. David et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd edn. (Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN, 1976).
- [198] M. Yamaguchi, M. Shiga and H. Kaburaki, *Science* **307** (2005) 393.
- [199] E. Quérard, *Détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la ségrégation du Soufre dans le Nickel*, End of Studies Report, INSA, Rennes (1995).
- [200] A. Larère, *Etude de la fragilité intergranulaire du nickel: corrélation entre la fragilisation, la ségrégation et la corrosion intergranulaire; aspects thermodynamique et cinétique des ségrégations intergranulaires supercielles*. Thèse de doctorat d'Etat, Université de Paris XI Orsay, (1982).
- [201] S. Mahalingam, P. E. J. Flewitt and J. F. Knott, *Mater. Sci. Eng. A* **564** (2013) 342.
- [202] J. K. Heuer, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, J. F. Stubbins. *J. Nucl. Mater.* **301** (2002) 129.
- [203] R.T. Holt and W. Wallace, *Impurities and trace elements in Ni-base superalloys*," *Inter. Mater. Rev.*, **3** (1976), 1-24.
- [204] E. Gozlan, M. Bamberger, and S. F. Dirnfeld, *Role of zirconium in the phase formation at the interdendritic zone in nickel-based superalloys*," *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3869-3875.
- [205] N. H. Heo, *Scr. Mater.* **51** (2004) 339.
- [206] P. Raybaudyz, G. Kressey, J. Hafnery and H. Toulhoatz *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997)

- 11085.
- [207] M. Essouni et A. Mosser, *Revue Phys. Appl.* 21 (1986) 257.
- [208] P. Dumoulin and M. Guttmann, *Mater. Sci. Eng.* 42 (1980) 249.
- [209] M. Bousteau Allart, *Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud : cas du système nickel-soufre*, Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, université de Nantes, (2012).
- [210] V. Kutumba Rao, D.M.R. Taplin and P. Rama Rao, "The grain size dependence of flow and fracture in a Cr-Mn-N Austenitic Steel from 300 to 1300K", *Metallurgical Transactions A*. V01 6A, (1975) 77-85.
- [211] J. Y. Fu, C. I. Garcia. S. Pytel and A. J. DeArdo, *Conf. Proc. Processing. Microstructure of HSLA Steels*, ed. by A. J. DeArdo., (1987) 27.
- [212] M. Tacikowski, A. Kobylanski and M. W. Grabski, *Effect of S and C segregation on grain boundary properties in ultra high purity iron*. *EDP Sciences*, 51 (1990) 653-658
- [213] C.L. Briant, *The effect of grain boundary segregation on intergranular failures*, in *Impurities in Engineering Materials*, ed. by Marcel Dekker Inc., New York, (1999) 193-224
- [214] D. Juve-Duc, D. Treheux, *Influence du soufre sur la diffusion intergranulaire dans la solution solide austénitique Fe-Cr-Ni*, *Acta Metallurgica*, Elsevier, 32 (1984) 11
- [215] B. Normand, N. Pébère, C. Richard et M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*, Suisse, Press. polytechniques et univers. romandes, (2004).
- [216] J.X. Dong, X.S. Xie and R.G. Thompson, *The influence of sulfur on stress-rupture fracture in Inconel 718 superalloys*, *Metallurgical and Materials transact. A*, 31A (2000) 2135-2144

Quantification dans la spectrométrie Auger

La spectrométrie Auger est une technique pour l'analyse chimique des surfaces qui est basée sur le processus des électrons Auger. Elle fournit une analyse chimique de la surface d'un matériau sur une épaisseur allant de 1 à 2,5 nm. L'AES repose sur une analyse en énergie des électrons émis (figure A.1) par une cible sous l'impact d'une sonde électronique de faible à moyenne énergie (100 eV à 10 keV).

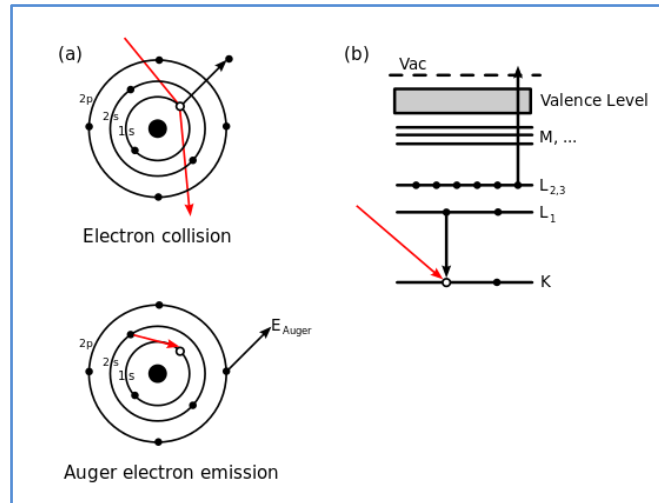


Fig. A.1- Processus d'éjection d'électrons

Une transition Auger est notée ABC, où A indique le niveau d'ionisation, B le niveau d'où vient le second électron impliqué dans la transition, et C le niveau à partir duquel l'électron Auger est émis. La transition $L \rightarrow K$ est traditionnellement appelée K_{α} , la transition $M \rightarrow K$ est appelée K_{β} , la transition $M \rightarrow L$ est appelée L_{α} et ainsi de suite (notation de Siegbahn).

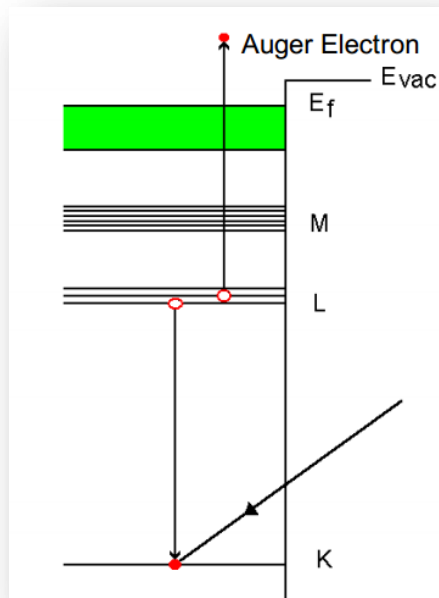


Fig. A.2- Transition Auger $KL_1L_{2,3}$.

Les électrons Auger provenant de la bande de valence sont souvent désignés par V : par exemple, dans le cas de Ag, le transfert $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ est une transition MVV.

Un système de spectrométrie Auger est composé d'un système d'ultraviolette, un canon à électrons pour l'excitation des échantillons et un analyseur d'énergie pour la détection des pics d'électrons Auger (figure A.3) dans la distribution totale des énergies des électrons secondaires. L'analyseur Auger utilisé est un spécimen MAC2 à miroir cylindrique :

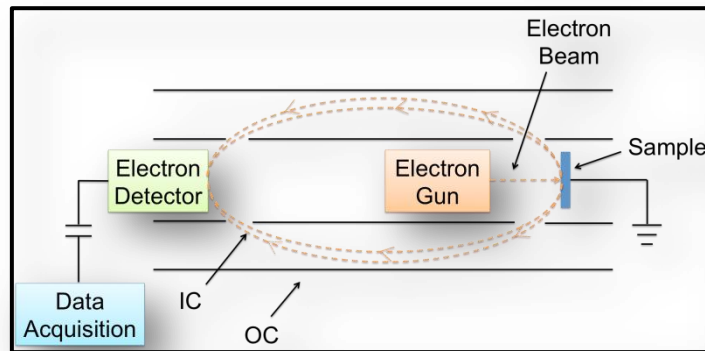


Fig. A.3- Analyseur à miroirs

Cet analyseur est composé de deux cylindres et d'un détecteur d'électrons. Un électron éjecté pénètre dans l'espace entre les cylindres intérieur et extérieur (IC et OC). Le cylindre interne est à potentiel de masse, tandis que le potentiel du cylindre externe est proportionnel à l'énergie cinétique de l'électron. En raison de son potentiel négatif, le cylindre extérieur dévie l'électron vers le détecteur d'électrons. Le signal résultant est proportionnel au nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie cinétique. Ce spectre renfermera non seulement les signaux des électrons Auger, mais tous les autres électrons émis, les pics Auger seront entassés sur un fond intense (figure A.4).

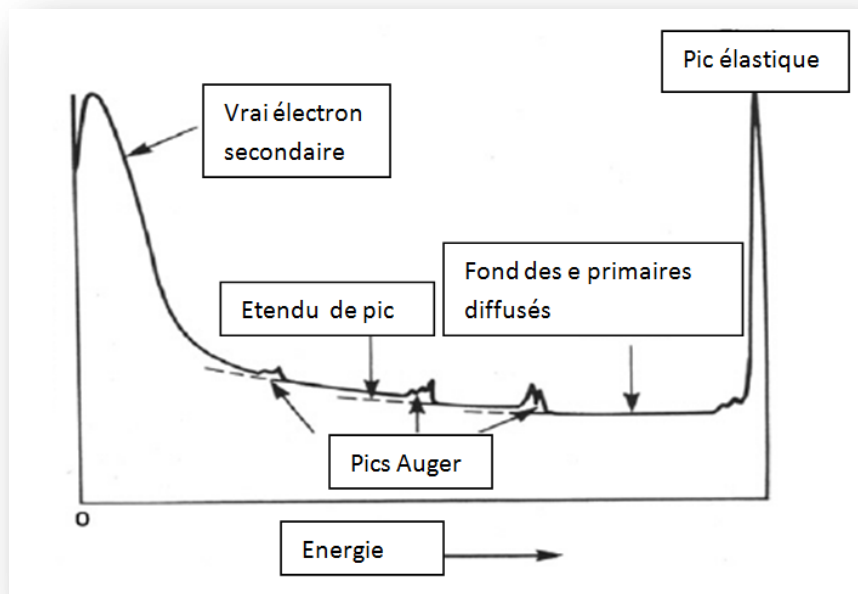


Fig. A.4- Distribution des énergies dans un spectre Auger.

Courbe inférieure: répartition des énergies des électrons secondaires éjectés de la surface par des électrons incidents. Ce fond est constitué aussi d'électrons éjectés inélastiquement et le pic élastique est représenté exactement à 1000 eV.

Quantification : Après l'identification, la quantification est la seconde étape d'une analyse AES et il existe quatre manières pour tracer les données d'une analyse AES:

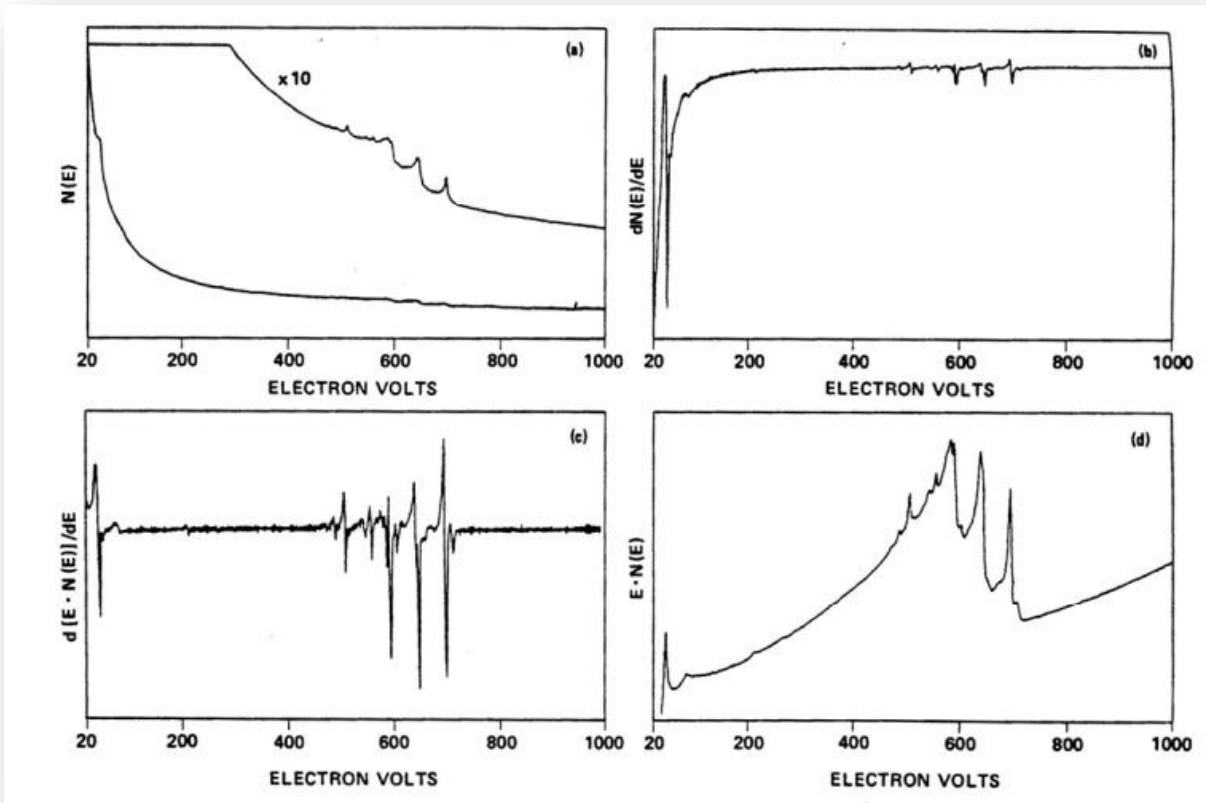


Fig. A.5 Les manières pour illustrer les données d'une analyse AES.

Comme il est mentionné auparavant, le spectre différentiel (figure A.5 c) est souvent utilisé plutôt que le spectre direct.

Afin de quantifier les spectres Auger, il faut convertir les intensités des pics (l'aire du pic ou intensités des pic-à-pic) en concentration chimique. Toutefois, l'interprétation quantitative des spectres Auger n'est pas si simple, et il faut tenir compte de certains paramètres comme l'intensité du faisceau primaire, la section efficace d'ionisation, la probabilité de transition Auger, la longueur d'atténuation, l'efficacité de la transmission du spectromètre et l'efficacité du détecteur.

Couramment, ces paramètres sont intégrés dans un seul facteur de correction appelé « facteur de sensibilité ». Toutefois, l'effet de matrice (donc la nature de l'échantillon à analyser) empêche la production d'une série de facteurs de sensibilité AES utilisables pour n'importe quel échantillon. Au lieu de cela, il est nécessaire de fabriquer des composés standards de même nature que l'échantillon sous prospection pour servir comme un étalon pour le spectre Auger.

De cette manière, il est possible de déterminer la concentration d'un élément chimique analysé comme suit:

$$x_i = \frac{I_i}{(I_i + \alpha_{ij}I_j + \alpha_{ik}I_k + \dots)} \quad (\text{A.1})$$

où I_i est l'intensité (amplitude pic-à-pic) mesurée de i , et α_{ij} est le facteur de sensibilité déterminé à partir du système binaire standard i-j tel que :

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{I_i}{x_i}\right)\left(\frac{I_j}{x_j}\right) \quad (\text{A.2})$$

Une variété de méthodes semi-quantitatives est utilisée par les laboratoires du monde entier, qui relient l'intensité des électrons Auger mesurée à celle d'un matériau standard dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui semble être une approche convenable.

Il existe une autre méthode qui permet d'éviter l'utilisation d'un grand nombre de standards purs : l'introduction d'un facteur de sensibilité relatif $\alpha_{i(st)}$, lié à un standard de référence (généralement Ag). Ainsi, si nous voulons calculer $\alpha_{i(st)}$ pour l'élément i dans un composé $i_a j_b$:

$$\alpha_{i(st)} = \left(\frac{a+b}{a}\right)\left(\frac{I_i}{I_{st}}\right) \quad (\text{A.3})$$

où I_i est l'intensité (amplitude pic-à-pic) mesurée de i , I_{st} est l'intensité (amplitude pic-à-pic) de l'élément standard (par exemple Ag).

La concentration atomique de l'élément i est alors:

$$x_i = \frac{I_i}{(\alpha_{i(st)} I_{st})} \quad (\text{A.4})$$

Ou encore, dans un système contenant θ constituants :

$$x_i = \frac{\frac{I_i}{(\alpha_{i(st)})}}{\sum_{\theta} \frac{I_{\theta}}{(\alpha_{\theta(st)})}} \quad , \theta=i,j,k,.. \quad (\text{A.5})$$

Les facteurs de sensibilité relatifs $\alpha_{\theta(st)}$ peuvent être obtenus à partir des handbooks des spectres Auger.

Imagerie dans la microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) (figure B.1) est utilisé pour l'observation des surfaces des échantillons. Lorsque l'échantillon est irradié avec un faisceau d'électrons fin (une sonde d'électrons), des électrons secondaires sont émis à partir de la surface de l'échantillon. La topographie de la surface peut être observée par balayage bidimensionnel de la sonde électronique sur la surface, tandis que le contraste est assuré par les électrons rétrodiffusés.

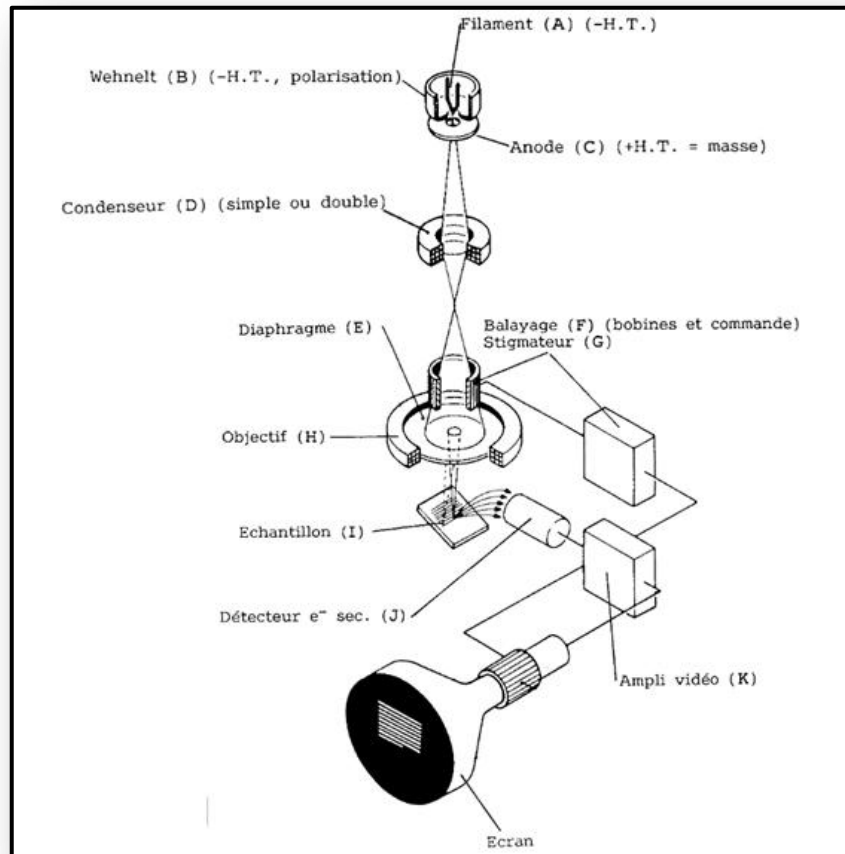


Fig. B.1- Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Condenseur et objectif

Placer une lentille (bobine magnétique) sous le canon à électrons permet d'ajuster le diamètre du faisceau d'électrons. Les lentilles (condenseur et objectif), se situent sous le canon à électrons, et une sonde électronique très fine est produite.

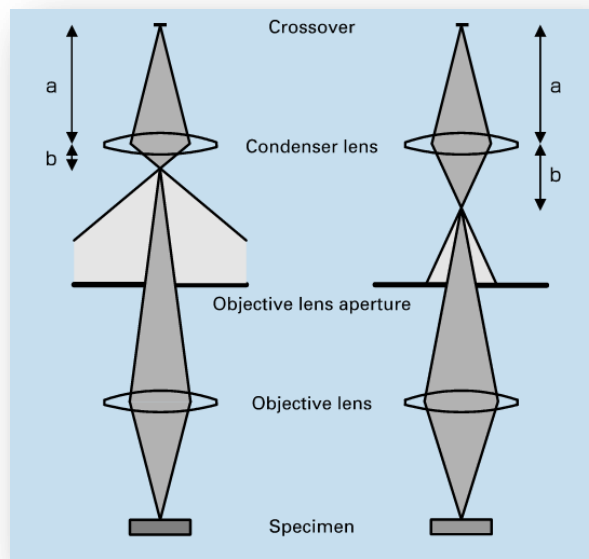


Fig. B.2- Formation de la sonde électronique par les lentilles magnétiques.

- Si l'effet du condenseur est grand, la sonde électronique devient plus fine avec un rapport b/a petit (figure B.2), alors si cet effet est moindre, la sonde devient plus large. Le diaphragme (aperture) est placé entre la lentille du condensateur et l'objectif. Il permet à une partie du faisceau d'électrons d'atteindre l'objectif et ainsi limiter la dispersion du faisceau. Au niveau de l'objectif, les bobines de balayage défléchissent le faisceau et d'autres bobines permettent la compensation de l'astigmatisme (aberration optique géométrique liée à une dissymétrie de révolution du système optique). Autrement dit, le réglage de l'excitation de l'objectif du condenseur vous permet de changer le diamètre de la sonde électronique et le courant de la sonde.
- L'objectif est utilisé pour la mise au point (focalisation), et cette lentille est très importante pour le réglage du diamètre final de la sonde électronique. Si la performance de l'objectif n'est pas bonne, une sonde électronique optimale ne peut être produite.

Affichage et enregistrement de l'image

Les signaux de sortie du détecteur d'électrons secondaire sont amplifiés puis transférés vers l'unité d'affichage. Étant donné que la numérisation de l'unité d'affichage est synchronisée avec le balayage de la sonde électronique, la variation de la luminosité, qui dépend du nombre d'électrons secondaires, apparaît sur l'écran du moniteur sur l'unité d'affichage, formant ainsi une image MEB. Un tube cathodique (CRT) a été utilisé pendant plusieurs années comme unité d'affichage; Cependant, ces dernières années, un écran à cristaux liquides (LCD) est largement utilisé.

• Electrons Secondaires

Lorsque le faisceau d'électrons incident pénètre dans l'échantillon, les électrons secondaires sont produits à partir de la transmission des électrons de valence des atomes

constitutifs de l'échantillon. Étant donné que l'énergie des électrons secondaires est très faible, seuls ceux générés à la surface supérieure sont émis en dehors de l'échantillon.

- **Electrons rétrodiffusés**

Ce sont des électrons primaires diffusés inélastiquement et émis hors de l'échantillon (on les appelle parfois des électrons réfléchis). Étant donné que les électrons rétrodiffusés possèdent une énergie plus élevée que les électrons secondaires, les informations provenant d'une région relativement profonde sont fournies par les électrons rétrodiffusés.

Le rendement en électrons rétrodiffusés est plus important lorsque que le nombre atomique des atomes constitutifs de l'échantillon est élevé : une zone qui renferme des atomes lourds apparaît plus brillante dans l'image acquise (ainsi, l'imagerie peut servir à l'observation de la différence de composition).

L'image de base du MEB est accomplie à partir d'un mélange variable d'électrons secondaires et rétrodiffusés (figure B.3).

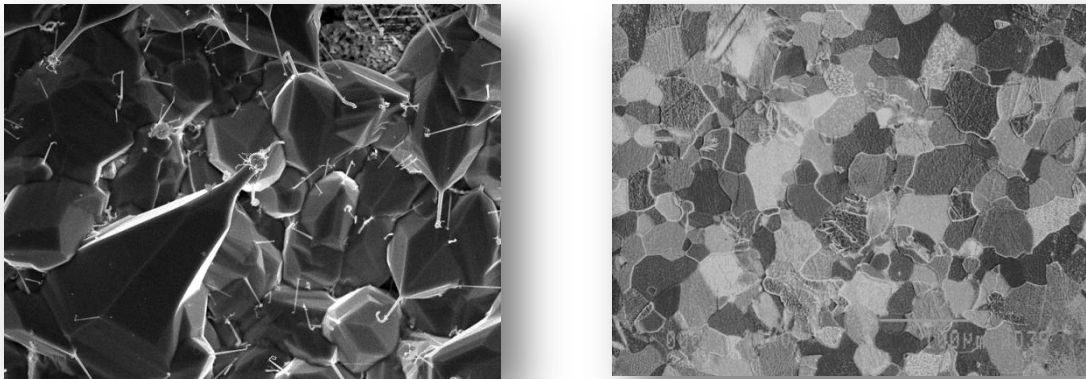


Fig. B.3- Image MEB : électrons secondaires à gauche, électrons rétrodiffusés à droite.

L'image en électrons secondaires se caractérise par une très haute définition, avec un grandissement qui peut aller au-delà de 500.000, avec des résolutions latérales de 10 à 200 Å, selon l'échantillon, le dispositif et les paramètres d'observation..

Comme nous l'avons mentionné dans nos conclusions, il est important d'approfondir nos résultats et de confirmer plus précisément nos modèles. Il serait donc intéressant par exemple de pouvoir mener plus d'investigation par d'autres méthodes d'analyse (WDS, EBSD,...) qui pourraient fournir des informations supplémentaires sur les caractéristiques des interfaces étudiées.

L'analyse dispersive en longueur d'onde sert habituellement à l'analyse chimique en volume (approximativement $1 \mu\text{m}^3$). Toutefois, son application à la mesure de la ségrégation est très récente. Le principe de la spectroscopie WDS avec des résolutions de 3-20 eV représente donc une alternative intéressante, si l'analyse quantitative des petites quantités doit être déterminée. Nous avons ainsi choisi ici de donner une description brève de cette technique.

Principe

On appelle effet photoélectrique l'extraction d'un électron sous l'effet d'un photon. L'atome est alors dans un état excité, et la transition électronique délivre une énergie correspondant à la différence d'énergie des niveaux impliqués, soit par l'émission d'un photon X, soit en transmettant l'énergie à un des électrons. Le premier cas correspond à la fluorescence X, et l'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales correspondantes. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été engendrée. La radiation fluorescente peut ainsi être analysée de façon équivalente en énergie (analyse dispersive en énergie), ou en longueur d'onde (analyse dispersive en longueur d'onde).

Dans le deuxième cas, le spectre représente l'intensité du rayonnement en fonction de la longueur d'onde. Connaître le spectre de dispersion de longueur d'onde de rayons X émis par un échantillon permet de déterminer sa composition chimique. L'analyse dispersive en longueur d'onde est un outil puissant pour l'analyse chimique élémentaire, et elle se pratique en général sur un microscope électronique à balayage, et permet une étude élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle est qualitative et quantitative.

La diffraction des rayons X émis par l'échantillon sur un cristal (figure C.1) permet de sélectionner les longueurs d'onde.

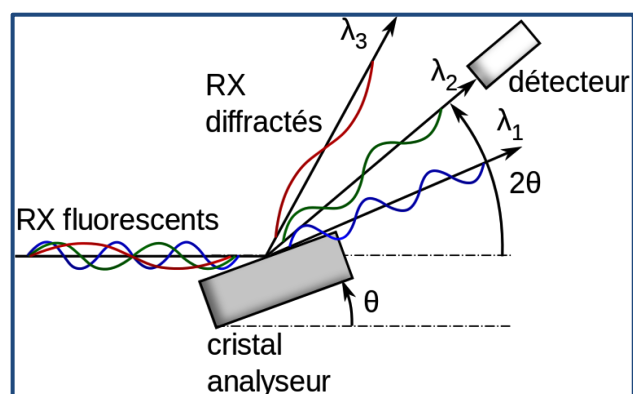


Fig. C.1- Processus de séparation des longueurs d'onde par diffraction sur un cristal.

Selon l'angle d'incidence et la distance interréticulaire du cristal utilisé d_{hkl} , on peut enregistrer l'intensité du signal en fonction de la déviation du faisceau en appliquant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{C.1})$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation et n est un nombre entier appelé ordre de diffraction.

Spectromètre à dispersion de longueurs d'onde

Un spectromètre WDS utilise la propriété diffractante d'un seul cristal pour disperser (séparer) la raie polychromatique de radiation de l'échantillon (figure C.2).

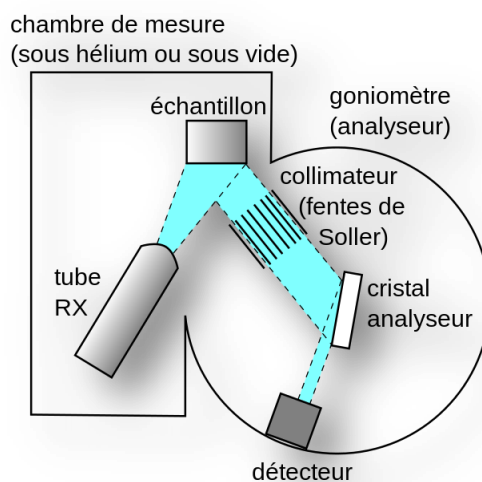


Fig. C.2- Schéma d'un spectromètre WDS séquentiel.

Dans un spectromètre WDS séquentiel, le cristal et le détecteur sont mobiles, et en changeant leurs positions (goniomètre), on détermine l'angle de diffraction et on sélectionne ainsi la longueur d'onde observée. Le collimateur sélectionne les rayons émis par l'échantillon qui vont être autorisés à heurter le cristal. L'intensité d'une raie de longueur d'onde λ produite par un élément de l'échantillon est mesurée en positionnant un détecteur à l'angle 2θ par rapport au faisceau incident. L'intensité des rayons X est exprimée en coup par seconde (c/s). Le nombre de coups est proportionnel au nombre de photons qui passent par le détecteur. Cette intensité doit être convertie en concentration.

Les photons incidents ayant tous la même longueur d'onde, la raie devrait apparaître comme un « pilier » sur le spectre, cependant et en raison des imperfections, elles figurent sous la forme d'un pic ayant une forme de cloche. Pour prendre tous les photons en compte, il faut donc considérer la surface nette du pic (partie de la surface au-dessus du fond).

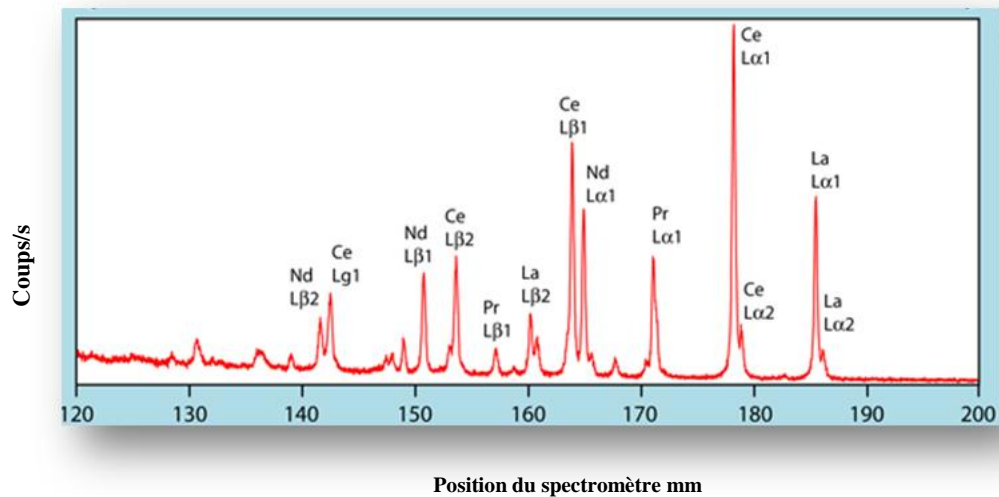


Fig. C.3- Schéma typique d'un spectre WDS.

Pour chaque élément analysé, la procédure analytique typique consiste à mesurer les mêmes pics des rayons X dans l'échantillon et dans le standard (qui a une composition connue), dans les conditions identiques d'énergie du faisceau primaire, l'angle de diffraction, l'efficacité du spectromètre,... Ainsi, en comparant les intensités des pics de l'échantillon avec celles du standard, on peut estimer la composition élémentaire par :

$$\text{Concentration de A dans l'échantillon} = \left(\frac{\text{Intensité de A dans l'échantillon}}{\text{Intensité de A dans standard}} \right) \times \text{Concentration de A dans standard}$$

Toutefois, pour calculer les concentrations absolues et surtout celles des interfaces, plusieurs paramètres physiques doivent être pris en compte et des corrections doivent être appliquées aux données.

En résumé, l'analyse WDS fournit une quantification précise et juste des éléments contenus dans un échantillon. Il a été démontré que l'évaluation des concentrations infimes des éléments adsorbés ou ségrégués est une spécificité particulière de la technique WDS en raison de son excellent rapport pic/fond. Les limites de détection de la WDS fournissent des analyses quantitatives avec une précision de l'ordre de 1%.

ملخص

ظواهر الادمصاص والانعزال في المواد تمثل التغييرات الغير مقصودة في التراكيز السطحية و التي تؤثر تأثيرا كبيرا على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد. هذه الظواهر شكلت حديثا موضوع دراسات نظرية وتجريبية كثيرة، و الاهتمام بهذه الظواهر يرجع أساسا إلى التقدم السريع في علوم المواد . التحفيز، التعدين، هندسة المواد وتكنولوجيا أشباه الموصلات، هي التطبيقات الرئيسية لهذه الظواهر، و على وجه الخصوص، فإن مفاهيم كيمياء السطوح تستخدم لعلاج الانعزال في المواد. بالرغم من ذلك، فإن الوصف النظري لهذه الظواهر لا يزال بعيدا عن المطلوب. نحاول في هذا العمل دراسة انعزال التوازن في السطوح البينية في النظم المكثفة الثنائية والثلاثية، ونقدم نموذجا نظريا موحدا يعتمد على مفاهيم الديناميكا الحرارية، و الذي يسمح بحساب بعض الخصائص الفيزيائية-الكيميائية للسطوح و السطوح البينية. على الجانب التجريبي، تعاملنا مع انعزال التوازن لعنصر الكبريت إلى سطوح النيكل (محلول ثنائي)، و انعزال التوازن لعنصر الكبريت إلى سطوح نظام النيكل والحديد (محلول ثلاثي). قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على الانعزال في هذه الأنظمة بواسطة مطيافية أوجيه الإلكترونية و كذلك بللمهر الإلكتروني المسحي، في الفصل الأول، نقدم لمحة عامة عن ظواهر الانعزال والا دمصاص في المواد و كذا المفاهيم الأساسية والمصطلحات في هذه الظواهر. في الفصل الثاني، نقدم نظرة على أهم المراجع مع النماذج والمناهج النظرية المتعلقة بالانعزال السطحي. في الفصل الثالث نفصل نماذجنا المعممة المطورة و التي تعالج الانعزال في أي نوع من سطوح الالتقاء وأي نوع من النظم المتعددة المكونات. في الفصل الرابع، نقوم بعرض و تفصيل التقنيات التجريبية والطرق المتبعة، وبعد ذلك، لكل نظام (ثنائي أو ثلاثي)، نقدم النتائج المتحصل عليها تجريبيا و عبر الحساب النظري. يحتوي هذا الفصل. أيضا على مناقشات و مقارنات بين النتائج.

في الأخير، فإن النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة سمحت لنا بالخروج بملخصة عامة مع تقديم خ طوط عريضة و رؤى مستقبلية من اجل تعميق و اغناء الدراسة. لقد بينا أن النموذج المقترح يوفر إمكانية سهلة لتحديد بعض الخصائص الفيزيائية - الكيميائية للسطوح البينية في النظم المتعددة المكونات. إن الانتالي الحرة للانعزال المحسوبة في هذا العمل باستخدام النتائج التي حصل عليها بواسطة مطيافية أوجيه مقارنة و ملهلة تماما لتلك الموجودة في الأعمال السابقة، إن النتيجة التي حصل عليها عن طريق تحليل أوجيه لتحديد التركيز المتوسط للكبريت في حدود الحبيبات في هذا العمل، قد تم تقييمها من خلال تنبؤات نموذج ماكلين للانعزال التوازني، و هذا التقييم يظهر بتوافقا جيدا مع نتائج هذه الأعمال.

فيما يتعلق بالنظم ال ثلاثية المدروسة تجريبيا في هذا العمل، لم يُظهر اي من العينات انكسارا جيبيا بينيا. الأبحاث في المخبر LGPMA المتعلقة بانعزال الكبريت إلى حدود الحبيبات في Invar Fe₃₆Ni(2 ppm S) أثبتت انه عند درجات حرارة فوق 600 درجة مئوية، فإن محتوى الكبريت في حدود الحبوب يكاد يكون معدوم. في عملنا هذا، مجالات درجات الحرارة للمعالجة الحرارية المحسوبة هي 750 - 1300 درجة مئوية، و هي بهذا أعلى من ال 600 درجة.

Summary

The phenomena of adsorption and segregation in materials represent involuntary changes in the interfacial composition which considerably affect the physical and chemical properties of these materials. Nowadays, these phenomena have been the subject of plentiful theoretical and experimental studies, and the interest in these phenomena is mainly linked to the rapid progress of materials science. Catalysis, metallurgy, materials engineering and semiconductor technology are the main fields of application of these phenomena, and in particular, the concepts of surface chemistry are used to treat segregation. However, the theoretical description of these phenomena is far from reliable. In this work we try to treat the equilibrium segregation at the interfaces in binary and ternary condensed systems, and we present a unifying theoretical model based on thermodynamic concepts and which makes it possible to calculate certain surface and interface physicochemical properties. In the experimental part, we treat equilibrium segregation of sulfur to Nickel interfaces (binary solution), and equilibrium segregation of sulfur to the Iron-Nickel system interfaces (ternary solution). We investigate the influence of temperature on segregation in these systems by Auger electron spectroscopy and scanning electron microscopy. In Chapter I, we present a general overview of the phenomena of segregation and adsorption in materials and the fundamental concepts and terms in these phenomena. In Chapter II, we present a bibliographic review with the main theoretical models and approaches dealing with segregation at interfaces. We develop in Chapter III reiterated generalized thermodynamic approaches dealing with segregation for any type of contact and any type of multicomponent systems. In Chapter IV, we detail the used techniques and experimental procedures, and then, for each system (binary or ternary), we present the results obtained by experiment and by theoretical calculation. Discussions and comparisons of results are included in this chapter.

In the end, results obtained in this study allowed us to make a general conclusion and to give an overview of the perspectives issued from our work in order to broaden the knowledge about the subject.

We show that our proposed approaches offer the possibility to determine with ease certain physico-chemical interface properties in multicomponent systems. The free energies of segregation calculated in this work using the results obtained by Auger spectroscopy are very close to those found in the previous works. The result obtained by Auger analysis of the determination of the average sulfur coverage at the grain boundaries in this work is judged by McLean's predictions of equilibrium segregation and shows good agreement with the results of these works. For the ternary systems studied experimentally in this work, none of the fractured samples show an intergranular fracture. Researches conducted in the LGPMA on sulfur segregation at grain boundaries of the Invar Fe₃₆Ni (2 ppm S) demonstrated that at temperatures above 600 °C, the sulfur content in the grain boundaries is almost zero. In our work, the annealed temperature ranges calculated for the samples are 750 °C to 1300 °C, and therefore all above 600 °C.

Résumé

Les phénomènes d'adsorption et de ségrégation dans les matériaux représentent des changements involontaires de la composition interfaciale qui affectent considérablement les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux. De nos jours, ces phénomènes ont fait l'objet d'études théoriques et expérimentales nombreuses, et l'intérêt porté à ces phénomènes est principalement lié au progrès rapide de la science des matériaux. La catalyse, la métallurgie, le génie des matériaux et la technologie des semi-conducteurs, sont les principaux domaines d'applications de ces phénomènes, et en particulier, les notions de la chimie des surfaces sont utilisées pour traiter la ségrégation. Toutefois, la description théorique de ces phénomènes est loin d'être fiable. Dans ce travail nous essayons de traiter la ségrégation d'équilibre aux interfaces dans les systèmes condensés binaires et ternaires, et nous y présentons un modèle théorique unifiant basé sur des concepts thermodynamiques et qui permet de calculer certaines propriétés physico-chimiques de surface et d'interface. Dans l'aspect expérimental, nous traitons la ségrégation d'équilibre du soufre aux interfaces du nickel (solution binaire), et la ségrégation d'équilibre du soufre aux interfaces du système fer-nickel (solution ternaire). Nous examinons l'influence de la température sur la ségrégation dans ces systèmes par la spectroscopie électronique Auger et la microscopie électronique à balayage. Dans le chapitre I, nous présentons un aperçu général sur les phénomènes de ségrégation et d'adsorption dans les matériaux et les notions et termes fondamentaux dans ces phénomènes. Dans le chapitre II, nous exposons une revue de la bibliographie avec les principaux modèles et approches théoriques traitant la ségrégation aux interfaces. Nous développons dans le chapitre III des approches thermodynamiques généralisées réitérées traitant de la ségrégation pour n'importe quel type de contact et n'importe quel type de systèmes multicomposants. Dans le chapitre IV, nous détaillons les techniques et les procédures expérimentales utilisées, et ensuite, pour chaque système (binaire ou ternaire), nous présentons les résultats obtenus par expérience et par calcul théorique. Des discussions et des comparaisons des résultats obtenus sont incluses dans ce chapitre.

A la fin, les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'établir une conclusion générale et donner un aperçu des perspectives engendrées par nos travaux pour approfondir l'étude.

Nous montrons que nos approches proposées offrent une possibilité à déterminer avec facilité certaines caractéristiques physico-chimiques d'interface dans les systèmes multicomposants. Les enthalpies libres de ségrégation calculées dans ce travail en utilisant les résultats obtenus par spectroscopie Auger sont tout à fait proches de celles trouvées dans les travaux précédents. Le résultat obtenu par analyse Auger de la détermination du recouvrement moyen du soufre aux joints de grains dans ce travail est jugé à travers les prédictions du modèle de McLean de la ségrégation d'équilibre, et montre une bonne concordance avec les résultats de ces travaux.

Pour les systèmes ternaires étudiés expérimentalement dans ce travail, aucun des échantillons fracturés n'a subi une fracture intergranulaire. Les recherches menées dans le LGPMA sur la ségrégation du soufre aux joints de grains de l'Invar Fe₃₆Ni(2 ppm S) ont démontré qu'à des températures supérieures à 600 °C, le contenu en soufre dans les joints de grains est presque nul. Dans notre travail, les intervalles des températures des recuits calculés pour les échantillons sont 750 °C à 1300 °C, donc toutes supérieures à 600 °C.