

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la matière

Département de Physique



Laboratoire d'Etude Physico-Chimique des  
Matériaux (LEPCM)

# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat troisième cycle

Par :

**Abdelhak KERBOUB**

Thème :

---

## **PREDICTION NUMERIQUE DES MICROSTRUCTURES DE SOLIDIFICATION DES METAUX ET ALLIAGES**

---

*Domaine* : Science de la matière  
*Filière* : Physique  
*Spécialité* : Physique des Matériaux  
*Intitulé de la Formation* : Physique des matériaux métalliques et semi-conducteurs

Soutenue le 02 /07 / 2017.

### **Devant le jury :**

Président :	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Pr.	U. Batna 1
Rapporteur :	El-djemai BELBACHA	Pr.	U. Batna 1
Examineurs :	Yassine DJABALLAH	Pr.	U. Batna 1
	Fouzia ADJADJ	Pr.	U. Batna 1
	Hakim BAAZIZ	Pr.	U. Msila
	Zakaria BOUMERZOUG	Pr	U. Biskra

## **Remerciements**

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse, monsieur le professeur **El-djemai BEBACHA**, qui malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre la direction de cette thèse, transformant ainsi les difficultés rencontrées en une expérience enrichissante. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir assuré un encadrement rigoureux tout au long de ces années, tout en me donnant toutefois la possibilité de trouver par moi-même mon cheminement personnel. Pr. **El-djemai BEBACHA** a su diriger mes travaux avec beaucoup de disponibilité, de tact et d'intérêt. Il m'a toujours accordé généreusement le temps nécessaire pour partager avec moi ses idées et sa grande expérience. De même, tout au long de cette thèse, Il n'a ménagé ni ses commentaires, toujours judicieux et rigoureux, ni ses encouragements. J'ai particulièrement apprécié sa très grande ouverture et la confiance qu'il a su garder en ma capacité à rendre ce projet à terme. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens, bien évidemment à remercier le professeur **Mr. Aissa BELGACEM-BOUZIDA** pour nous avoir honoré d'accepter de présider le jury de cette thèse et sa contribution dans ma formation.

Je suis aussi redevable à la contribution du professeur **Mr. Yacine DJABALLAH** qui m'a respectivement dirigé au début de cette thèse. Il a consacré beaucoup de temps et d'énergie pour son avancement.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance envers madame le professeur **Fouzia ADJADJ** pour l'attention qu'elle accorde à mon travail et d'avoir accepté de l'examiner.

Je remercie également le professeur **Hakim BAAZIZ**, de l'université de Msila, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

J'adresse toute ma reconnaissance à **Mr. Zakaria BOUMERZOUG**, professeur de l'université de Biskra, pour avoir examiner cette thèse.

Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon collègue, **Aissam HIDOUSSE**, pour ses soutiens moral et psychologique indispensables pour maintenir ce projet à flot au travers des aléas de la vie et pour avoir cru en mes capacités intellectuelles et à mon sens de l'organisation pour le réaliser.

Enfin je remercie aussi ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

## **SOMMAIRE**

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-------------------------------	---

## **CHAPITRE I**

### ***LES ALLIAGES, LA SOLIDIFICATION ET LES DIAGRAMMES DE PHASE***

#### ***I.1. GENERALITES :***

I.1.1. Notion alliances.....	4
I.1.2. Notion phase.....	4
I.1.3. Etat solide.....	4
I.1.4. Etat liquide.....	5

#### ***I.2. SOLIDIFICATION :***

I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Conséquence de solidification :	
- Mobilité de la matière.....	6
- Dégagement de chaleur.....	6
- Contraction.....	7
- La surfusion.....	8

#### ***I.3. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SOLIDIFICATION :***

I.3.1. Température et entropie de solidification.....	9
I.3.2. Interface solide/liquide.....	11
I.3.3. cinétique inter- faciale.....	12

#### ***I.4. MICROSTRUCTURE DE SOLIDIFICATION :***

I.4.1. Germination.....	13
----------------------------	----

I.4.1.1.	
Germination homogène.....	14
I.4.1.2. Germination hétérogène.....	14
I.4.2.	
Croissance.....	14
I.4.2.1. Aspect cinétique .....	15
I.4.2.2. Aspect morphologique.....	16
I.4.3. Croissance de la microstructure	
dendritique.....	17
I.4.3.1. Définition .....	17
I.4.3.2. Formation des dendrites.....	18

### ***I.5. LES PROPRIETES DE LA SOLIDIFICATION :***

I.5.1. Les défauts	
ponctuels.....	20
I.5.2. Equilibre thermodynamique des	
défauts.....	21
I.5.3. Association des	
défauts.....	21

### ***I.6. LES DIAGRAMME DE PHASE :***

I.6.1.	
Définition.....	22
I.6.2. Loi de Gibbs pour les diagrammes de phases	
binaires.....	22
I.6.3. les types des diagrammes d'équilibre binaires	
.....	23
I.6.3.1. Diagramme présentant une miscibilité totale.....	23
I.6.3.2. Diagramme présentant un palier péritectique.....	24
I.6.3.3. Diagramme présentant un palier eutectique.....	25
I.6.4. Expression de l'enthalpie libre des différents types de	
solutions.....	26
I.6.4.1. Solution idéale.....	26
I.6.4.2. Solution régulière d'Hildebrand.....	27
I.6.4.3. Solution non régulière (réelle).....	27

### ***I.7.***

<b><i>REFERENCES</i></b> .....	28
--------------------------------	----

## **CHAPITRE II**

# ***SIMULATION NUMERIQUE DE LA CROISSANCE DENDRITIQUE D'UNE SOLUTION REELLE NiCu***

## ***II.1.***

<b><i>INTRODUCTION</i></b> .....	30
----------------------------------	----

## ***II.2. MODELE MATHEMATIQUE***

II.2.1. Lois physique.....	32
II.2.2. Evolution de l'équation de la variable champ de phase .....	34
II.2.3. Cas deux dimensions.....	41
II.2.4. Equation de concentration.....	42

## ***II.3. L'ADDITION DE TERME D'EXCES D'ENERGIE DANS LE MODELE***

II.3.1. Expression de l'enthalpie libre d'excès.....	44
---	----

## ***II.4. SIMULATION NUMERIQUE***

II.4.1. Méthodes des différences finis.....	47
II.4.1.1. Définition.....	47
II.4.1.2. Discrétisation.....	47
II.4.2. La non dimensionnalisation.....	49

## ***II.5. APPLICATION NiCu***

II.5.1. Diagramme de phase Ni- Cu.....	51
---	----

II.5.2. La simulation numérique.....	52
II.5.3. Résultats et discussion.....	54

**II.6.**

<b>REFERENCES.....</b>	<b>59</b>
------------------------	-----------

**CHAPITRE III**

***SIMULATION NUMERIQUE DES DEFAUTS  
PONCTUELS ET THERMIQUES DE  
SOLIDIFICATION DES ALLIAGES AlCo ET GaCo***

**III.1.**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>60</b>
--------------------------	-----------

**III.2. METHODOLOGIE DE**

<b>CALCUL.....</b>	<b>61</b>
--------------------	-----------

III.2.1. Théorie de la fonctionnelle de densité.....	61
---	----

III.2.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	62
---	----

III.2.1.2. Électrons de Kohn- Sham.....	62
--	----

III.2.1.3. Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation.....	66
--	----

III.2.2. La méthode PAW.....	67
---------------------------------	----

**III.3. METHODE DE SIMULATION NUMERIQUE DES DEFAUTS  
DE SOLIDIFICATION**

III.3.1. L'approche super-cell.....	70
III.3.2. La théorie SQS.....	71
<b>III.4. METHODE DE MODELISATION DEFAUTS STRUCTURALE (A TEMPERATURE FINIE)</b>	
III.4.1. Méthode de Wagner-Schottky.....	73
<b>III.5. SIMULATION NUMERIQUE</b>	
III.5.1. Calcul Ab-initio.....	76
<b>III.6. APPLICATION AlCo – GaCo</b>	
III.6.1. Diagrammes de phase AlCo et GaCo.....	77
III.6.2. Résultats et discussion.....	80
III.6.2.1. Les défauts constitutionnels à T=0K.....	80
III.6.2.2. Le paramètre de la maille.....	83
III.6.2.3. Les défauts thermiques.....	84
III.6.2.4. Enthalpie de formation a T=1100K.....	90
<b>III.7. REFERENCE.....</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>94</b>

Les propriétés de la plus part des matériaux utilisés dans l'ingénierie sont liés à leurs microstructure. Les microstructures des matériaux sont développées au cours du processus de solidification, de précipitation à l'état solide et de traitement thermomécanique. Tous ces processus sont régis par la physique fondamentale de la dynamique des frontières libres et de la cinétique de transformation de phase non équilibrée [KRZ.1998]. Par exemple, dans la solidification et la recristallisation, la nucléation des grains cristallins est suivie d'une croissance compétitive de ces grains sous l'effet de la réduction de l'énergie libre globale (masse et surface) du système. Cette nucléation est limitée cependant dans leur cinétique par la diffusion de la chaleur et de la masse. La solidification est entraînée par la minimisation de l'énergie interne, l'énergie de surface et l'anisotropie. D'autre part, la transformation induite par déformation doit également incorporer des effets élastiques. Ceux-ci peuvent avoir des effets profonds sur les morphologies et la distribution, par exemple, des précipités de deuxième phase pendant un traitement thermique d'un alliage [BRN.1969].

La microstructure de solidification la plus communément reconnue est celle des dendrites de type arbre (qui vient du mot grec pour arbre, «dendron»). L'exemple le plus populaire de dendrite est un résidu de neige, qui est un monocristal de glace, qui a été solidifié de l'eau qui tombe dans le ciel. Alors et afin d'améliorer la qualité et les propriétés des mélanges, le défi industriel majeur réside dans la possibilité de contrôler la structure du métal ainsi que ses défauts. C'est pour cette raison que les scientifiques tentent de maîtriser la structure des dendrites et la croissance des défauts ponctuels pendant le processus de solidification, afin d'obtenir les propriétés désirées pour les métaux (ou alliages) considérés.

Dans la littérature, il existe deux types d'approches pour modéliser ce phénomène de solidification. La première est l'approche de surface libre (modèle Stefan) entre les phases liquide et solide, qui tient compte de la diffusion de chaleur dans chaque phase et l'échange de chaleur latente à l'interface des phases [DJR.2017]. Les équations satisfaites par les variables thermodynamiques, comme la température et la composition du système, sont formulées et résolues de façon indépendante pour chaque phase. La seconde approche est la méthode de champ de phase [PVT.2010], qui,

contrairement à l'approche classique de Stefan (qui impose beaucoup de contraintes), traite le système dans son ensemble. Les équations de cette approche décrivent à la fois les phases liquide et solide et l'interface liquide/solide, par l'introduction d'une variable d'état supplémentaire dite de champ de phase [RSD.2010].

La capacité de modéliser et de prédire les propriétés des microstructures des matériaux a grandement bénéficié de l'explosion récente de nouveaux outils théoriques et numériques. Le calcul parallèle moderne tel que, les méthodes ab-initio [HBG.1964], SQS [CJG.2005] et les super-cell [CJG.2006], permet maintenant de simuler plusieurs milliards d'atomes pour des temps à l'échelle des nanosecondes. Etant donné que les défauts ponctuels sont intrinsèquement introduits dans les cristaux d'alliages à toutes températures et compositions, il est essentiel d'explorer ces structures et le comportement afin de contrôler les propriétés des applications pratiques de ces matériaux [KGH.2001, KGH.1996].

Le but de ce travail [KRB.2016, KRB.2017] est d'effectuer une modélisation du phénomène de la croissance dendritique pour une solution réelle Ni-Cu d'une part et d'autre part, de simuler les défauts ponctuels dans la phase intermédiaire binaires B2 AlCo et GaCo.

La thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre a été consacré à la définition des différentes notions de base qui concerne le phénomène de solidification, microstructure et diagrammes de phase. Les deux étapes de solidification (germination et la croissance) ont été également décrites dans ce chapitre.

Le but du deuxième chapitre est la modélisation du phénomène de croissance dendritique, où nous d'écrivons tout d'abord l'aspect physique du problème. Nous avons développé un modèle de champ de phase pour analyser l'effet de l'énergie d'excès sur la dynamique des dendrites lors de la solidification d'un mélange binaire. Dans ce chapitre, nous avons généralisé le modèle de J. A. Warren et W. J. Boettinger [BTG.1995], dans un environnement non-isotherme, en incluant l'effet de l'énergie d'excès dans les équations de champ de phase, et de la concentration. Ensuite, nous avons discuté les

différentes situations qu'on peut rencontrer lors de l'application de ce modèle. Nous avons appliqués notre modèle sur une solution réelle Ni-Cu.

Enfin, dans le troisième chapitre la simulation de la microstructure de solidification en introduisant des défauts ponctuels est présentée grâce à deux approches (SQS, supercell). L'adoption du modèle de Wagner-Schottky en utilisant des enthalpies de formation des défauts ponctuels obtenues à partir de l'approche SQS donne la concentration des défauts thermiques à température finis pour les deux alliages AlCo et GaCo. Dans ce chapitre, une comparaison entre les résultats du modèle de Wagner-Schottky et les résultats du CALPHAD montre l'effet des défauts ponctuels sur les enthalpies de formation des stéchiométries AlCo et GaCo.

#### **REFERENCES:**

- [BRN.1969] J. Bénard, A. Michel, J. Philbert et J. Talbot, « Métallurgie générale », édition MASSON (1969).
- [BTG.1995] J.A. Warren and W.J. Boettinger, Acta metall. Mater., B43, (1995).689-703.
- [CJG.2005] C. Jiang, L. Q. Chen and Z. K. Liu, Acta Mater. 53 (2005) 2643-2652.
- [CJG.2006] C. Jiang, L. Q. Chen and Z. K. Liu, Intermetallics. 14 (2006) 284-254.
- [DJR.2017] A. Djaraoui, « Contribution aux phénomènes de décomposition dans les alliages binaire », thèse doctorat, l'université de Batna, (2017).
- [HBG.1964] P. Hohenberg et W. Kohn. Phy. rev., B 136, no. 3, (1964) 864–B871,.
- [KGG.1996] M. Kogachi and T. Tanahashi. Scripta Materialia, B35,(1996).849-854.
- [KGG.2001] M. Kogachi, T. Haraguchi. Materials Science and Engineering. B312 (2001).189–195.
- [KRB.2016] A. Kerboub, E. Belbacha, A.B. Bouzida, A. Hidoussi and Y. Djaballah, JNTM, B06 n°02, (2016). 56-61.
- [KRB.2017] A. Kerboub, E. Belbacha, A.B. Bouzida, A. Hidoussi and Y. Djaballah, J. Phase Equilib. Diffus., B38, (2017), 56-61.

- [KRZ.1998] W. Kurz, and D.J. Fisher, « Fundamentals of solidification » .Trans Tech Publications Ltd, Vetikon-zurich, (1998).
- [PVT.2010] N. Provatas, K. Edler, « Phase field methods in material science and engineering », Wiley-VCH Verlag GmbH &Co, (2010).
- [RSD.2010] A. Rasheed, « Solidification dendritique de mélanges binaires de métaux sous l'action de champs magnétiques: modélisation, analyse mathématique et numérique ». thèse doctorat, Institut de Recherche Mathématique de Rennes. (2010).

## ***1.1. GENERALITES***

La solidification est définie comme étant le passage de la phase liquide à la phase solide. Dans les alliages métalliques, ce changement de phase produit des modifications importantes sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques [LMN.1999]. L'étude de ces transformations de phase dans les métaux se poursuit depuis plusieurs décennies afin d'améliorer la compréhension des principes de solidification [MXW.1954]. Ce chapitre est consacré d'une part à la présentation des notions de base pour comprendre les différents mécanismes qui rugissent dans le phénomène de solidification, et d'autre part nous concentrons sur la thermodynamique du phénomène de solidification tel que la germination et la croissance. L'étude des défauts ponctuels et leurs associations tant que une des plus importantes propriétés de solidification seront aussi présenté dans ce chapitre. Enfin nous terminons ce chapitre par la présentation des définitions sur les différents types des solutions qui sont la base de notre contribution dans la simulation dendritique, et des notions sur les diagrammes de phases qui sont aussi la base de notre contribution dans la simulation des défauts ponctuelles.

### ***1.1.1. Notion alliages :***

La notion « alliage » est initialement réservée aux métaux. On définit un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions et ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés différents de celles des constituants [DJB.2005]. Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ».

### ***1.1.2. Notion phase :***

En thermodynamique, on utilise la notion « phase » pour distinguer les différents états possibles d'un système [PHB.2002]. Selon le contexte, le mot est utilisé pour désigner plusieurs choses, parfois de natures différentes, mais étroitement liées.

Si un système thermodynamique est entièrement homogène, physiquement et chimiquement, on dit qu'il constitue une seule phase. Dans le cas contraire, on appelle phases ses parties homogènes. La décomposition d'un système en différentes phases peut évoluer au gré des transformations que le système subit. De manière générale, le processus par lequel un système ou une de ses parties se transforme d'une phase à une autre est appelé transition de phase.

Par extension, on utilise aussi le terme de phase pour désigner le domaine d'existence ou de stabilité d'une phase donnée dans l'espace des paramètres thermodynamiques. Cette approche permet de donner une définition mathématique plus précise à la notion de phase.

Pour avoir compris l'idée attachée au concept de phase, il faut tenir compte de trois critères [DJB.2005] : l'homogénéité de composition d'une phase, la structure d'une phase et l'aspect de densité ou masse volumique d'une phase.

### ***1.1.3. Etat liquide :***

L'état liquide est caractérisé par des forces de cohésions inter atomiques plus faibles que celles du solide, du fait que les forces de liaison sont faibles, les mouvements de translation sont plus faciles que l'état solide. [BLB.2008]

### ***1.1.4. Etat solide :***

L'état solide est caractérisé par des forces de cohésions inter atomiques fortes cette cohésion est assurée par la présence des électrons de valence, des ions,... qui baignent dans un réseau d'ions métalliques positives, donc la cohésion du métal est assurée par l'attraction entre les ions et le gaz ionique. [BLB.2008]

## ***1.2. LA SOLIDIFICATION***

### ***1.2.1. Définition :***

La solidification est l'opération au cours de laquelle un liquide passe à l'état solide. Cela peut se faire par refroidissement (cas le plus courant), par augmentation de la pression, ou bien par une combinaison des deux. [PHB.2002]

La solidification se fait en général par précipitation : il y a formation de germes de phase solide au sein du liquide (germination) puis croissance de ces germes.

Pour un corps pur, à pression constante les températures de fusion et de solidification sont identiques, elles restent fixes pendant toute la durée du passage de l'état liquide à l'état solide ou inversement. Le phénomène de fusion s'accompagne généralement d'une augmentation de volume et la solidification d'une contraction.

La courbe de solidification :

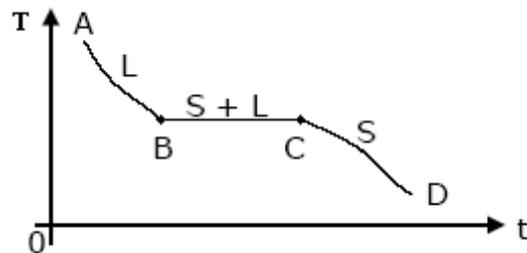


Figure (I-1) : Courbe de solidification [MTX.001].

- phase AB : le corps pur est liquide, jusqu'au point B où apparaît le premier grain solide, la température diminue.
- phase BC : le corps pur est solide et liquide, la température reste constante. C'est un palier.
- phase CD : le corps pur est entièrement solide et la température baisse.

### ***1.2.2. Conséquences de la solidification :***

Le changement de l'état liquide vers l'état solide est caractérisé par :

- ***Mobilité de la matière :***

La conséquence la plus évidente de la solidification est la chute brutale de la mobilité de la matière. L'écoulement des métaux liquides purs près de leurs points de fusion est comparable à celui de l'eau à la température ordinaire, caractérisé par une viscosité dynamique de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa. A l'état solide, les métaux possèdent une résistance à la traction élevée. Les métaux purs peuvent supporter des contraintes de l'ordre de  $10^4$  Pa près du point de fusion. [MTX.001]

- ***la diffusion chimique :***

La diffusion des éléments d'alliage et des impuretés sont plus lentes dans le solide que dans le liquide.

- ***Dégagement de chaleur à la solidification :***

Le dégagement de chaleur à la solidification est considérable (environ 270 MJ par tonne pour l'acier [MTX.001]), il est d'autant plus considérable lorsque l'alliage est plus réfractaire. Les procédés de coulée et de fonderie sont donc d'abord des procédés conçus pour évacuer rapidement d'importantes quantités de chaleur.

- ***Contraction à la solidification :***

La plupart des métaux se contractent à la solidification. Ce retrait de solidification de l'ordre de 3 à 6 % suivant les métaux, souvent aggravé par la contraction du solide accompagnant son refroidissement jusqu'à la température ambiante, entraîne l'apparition de nombreux vides (microporosités, retassures, etc.) si le métal est coulé sans précaution particulière [WIG.1998].

Tableau (I-1) : Quelques unes des propriétés du cuivre liquide et solide [WIG.1998].

propriété	solide	liquide
-----------	--------	---------

Densité à la température de fusion	8.32	7.93
Distance interatomique à la température de fusion (Å°)	2.74	2.88
Résistivité électrique à la température de fusion ( $\mu\Omega$ -cm)	11	22
diffusivité à la température de fusion (cm <sup>2</sup> /s)	$10^{-8}$	$10^{-5}$

- **La Surfusion :**

Bien qu'il soit exact, comme cela a été affirmé, quelle que soit la nature des germes, la solidification commence toujours à une température inférieure à la température de solidification, c'est le phénomène de surfusion.

La surfusion permet la création des germes stables dans le liquide lorsque ces germes ont atteint une certaine grosseur, la température remonte à la valeur  $T_f$  et la solidification se poursuit à température constante, jusqu'à la dernière goutte de liquide.

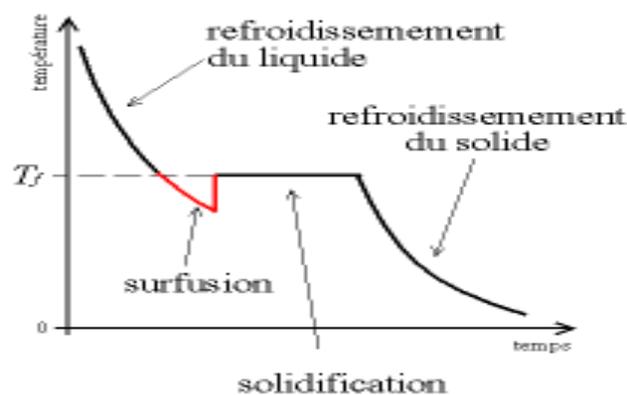


Figure (I-2) : courbe de refroidissement montre le phénomène de surfusion

[PHB.2002].

La surfusion a deux origines :

- **Origine thermique** : Est lié à la difficulté qu'ont les germes de solide à apparaître et atteindre une taille critique à partir de laquelle ils deviennent stables.
- **Origine constitutionnelle** : Elle existe que dans les alliages, elle est due à la différence entre le solide et le liquide au cours de la solidification et largement utilisé pour décrire le refroidissement des alliages et les ségrégations.

### ***I.3. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SOLIDIFICATION***

#### ***I.3.1. La température et l'entropie de solidification :***

Une des particularités intéressantes de la transformation liquide/solide est que, pour un métal pur, elle a lieu à une température unique qui est caractéristique du métal et de la pression. Cette température de solidification est fonction à la fois du liquide et du solide; par exemple. Dans les deux cas, le liquide n'a une répétition ordonnée des atomes qu'à petite distance, alors que les deux solides différents ont leurs atomes arrangés de manière ordonnée à grande distance. Ce changement d'ordre de courte à longue distance est le point important de la transformation.

L'énergie interne du liquide désordonné doit être plus élevée que celle du solide ordonné, et un dégagement (ou une absorption) de chaleur est prévisible lorsque le matériau passe d'un état à l'autre. En fait, comme le lecteur le sait à partir de la physique et de la chimie élémentaires, la chaleur dégagée quand un liquide se transforme en

solide est appelée chaleur latente de fusion  $L = \Delta H$ . Une relation intéressante entre la chaleur latente et la température de solidification peut être établie en appliquant les principes élémentaires de la thermodynamique.

La température de solidification est définie comme la température à laquelle les énergies libres des deux phases sont égales. On peut énoncer ceci d'une autre manière en disant que, à la température de solidification, le liquide et le solide ont l'un et l'autre la même énergie disponible pour effectuer un travail extérieur, soit :

$$G_L = G_S \quad (I - 1)$$

Où,  $G_L$  représente l'énergie libre de Gibbs du liquide et  $G_S$  est l'énergie libre du solide. L'énergie libre  $G$  est définie par la relation :

$$G = E - TS + PV \quad (I - 2)$$

Où  $E$  : est l'énergie interne de la phase ;

$T$  : est la température absolue ;

$P$  : est la pression ;

$V$  : est le volume ;

$S$  : est l'entropie, qui est une mesure du désordre d'une phase.

C'est la variation du terme entropie qui donne naissance à la relation intéressante établie ci-dessous.

$$G = H - TS \quad (I - 3)$$

Puisque l'enthalpie  $H$  d'une phase est définie par :

$$\begin{aligned}
 H \\
 = E - PV \\
 - 4)
 \end{aligned}
 \tag{I}$$

A la température de solidification  $T_f$  l'énergie libre du liquide est égale à celle du solide :

$$\begin{aligned}
 G_L \\
 = G_S \\
 - 5)
 \end{aligned}
 \tag{I}$$

En conséquence :

$$\begin{aligned}
 H_L - T_f S_L = H_S \\
 - T_f S_S \\
 - 6)
 \end{aligned}
 \tag{I}$$

Puisque :

$$H_L - H_S = \Delta H \text{ Et } \Delta H = T_f \Delta S \quad (\Delta G_{fusion}=0)$$

Soit :

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{fusion} \\
 \Delta H / T_f
 \end{aligned}
 =
 \tag{I - 7}$$

Par conséquent, une mesure du changement d'ordre  $\Delta S_{fusion}$  lorsqu'un liquide se transforme en solide peut être obtenue par le rapport entre la chaleur latente  $\Delta H$  et la température de solidification ou de fusion  $T_f$ .

Puisque la différence de structure, et par conséquent la différence d'ordre, entre un solide et un autre est bien moindre que celle entre un solide et un liquide, quand le liquide se transforme en solide le changement d'entropie  $\Delta S$  devrait être relativement indépendant de la structure du solide ceci est montré sur le tableau suivant :

Tableau (I-2) : Entropie, enthalpie et température de solidification pour divers structures des métaux [WIG.1998].

Métal	Structure	$\Delta H$ (cal/mole)	$T_f$ (K)	$\Delta S$
Aluminium	Cubique face centrée	2500	993	11.48
Cuivre	Cubique face centrée	13261	1356	9.78
Plomb	Cubique face centrée	1300	600	7.94
Sodium	Cubique centré	635	370	7.01
Zinc	Hexagonal compact	1560	693	10.57

### ***1.3.2. Interface Solide/Liquide :***

Pendant la solidification, un corps reste liquide même au dessous de la température de fusion, pour comprendre ce phénomène nous essayons d'établir la relation entre les microstructures du solide et les conditions thermodynamiques :

- a) Une fois une particule se forme il y a la création d'une interface plane solide/liquide, c'est une zone entre les deux phases condensée où les interactions atomiques sont un peu intenses et relativement fortes.
- b) L'interface plane est caractérisé par la tension ou l'enthalpie libre inter-faciale  $\gamma^{L/S}$ , c'est une grandeur physico-chimique qui régit les conditions d'équilibres thermodynamique et elle présente une force répulsive à la solidification.
- c) Pour un équilibre thermodynamique entre un liquide et un solide à travers une interface quelconque caractérisée par sa courbure  $k$ , il existe une relation entre **la tension inter-faciale** ( $\gamma^{L/S}$ ) et la température d'équilibre local ( $T_e$ ):

$$T_e = T_f - \frac{V_m^s}{\Delta S_f} \cdot \gamma^{L/S} \cdot k \quad [\text{WIG. 1998}] \quad (\text{I})$$

Où :  $V_m^S$  : Volume molaire du solide,

$\Delta S_f$  : Entropie de fusion.

d) La présence d'impuretés ou addition peut modifier  $\gamma^{l/s}$  .

### ***1.3.3. Cinétique inter-faciale :***

La cinétique de la solidification peut être décrite comme une chaîne de processus élémentaires se déroulant en série ; parmi eux, au niveau de l'interface, on compte une réaction chimique hétérogène qui progresse sous l'effet d'une force motrice (la surfusion cinétique) qui exprime l'écart de la température par rapport aux conditions d'équilibres donnée par :

$$(T_e - T^*) = \frac{a \cdot r \cdot T_f}{D^l \Delta S_f} \cdot v \quad [\text{WIG. 1998}] \quad (\text{I} - 9)$$

: Température réelle de l'interface ;  $T^*$

: Coefficient de diffusion liquide ;  $D^l$

: Vitesse de progression ;  $v$

: Vitesse de refroidissement ;  $r$

: Distance de saut assimilée à une distance interatomique.  $a$

Pour les vitesses de solidification habituelle de l'ordre de  $10^{-4}$  k/s, la surfusion cinétique est de l'ordre de  $10^{-2}$ k, quantité tout à fait négligeable en situation industrielle. De façon plus générale, on néglige toujours l'effet de la surfusion cinétique devant les autres surfusions (thermique et constitutionnelle).

## ***1.4. MICROSTRUCTURE DE SOLIDIFICATION***

La microstructure d'un matériau solide est la trace parfois complexe, laissée par les transformations de la matière subies au long de toute la chaîne d'élaboration et de traitements successifs.

La raison d'existence des microstructures dans les matériaux est le manque relatif de la mobilité des atomes à l'état solide. La microstructure de solidification est formée lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Donc c'est durant la phase de solidification des alliages que se développent au niveau de l'interface solide/liquide des microstructures dont les caractéristiques influencent fortement les propriétés du matériau.

La microstructure de solidification résulte d'une déstabilisation morphologique de l'interface liquide-solide de l'origine est thermique et constitutionnelle pour un alliage. On peut observer trois différentes morphologies de l'interface selon les diverses vitesses de solidification : à faible vitesse, la croissance se produit dans une direction qui est parallèle, et opposée, à la direction de flux de chaleur et l'interface est dite plane. Si, par contre on augmente la vitesse au-delà de la vitesse critique, une instabilité locale de l'interface se développe donnant naissance à des microstructures cellulaires puis dendritiques.

### ***1.4.1. La germination :***

La germination peut être définie comme la formation d'une nouvelle phase dans une région distincte, séparée de ce qui l'entoure par une limite bien définie. La germination d'une nouvelle phase résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation. La germination se fait en général lors du refroidissement, c'est la création des premiers cristaux. Dans le cas de la solidification, la germination implique la formation d'une petite particule de solide entourée du liquide.

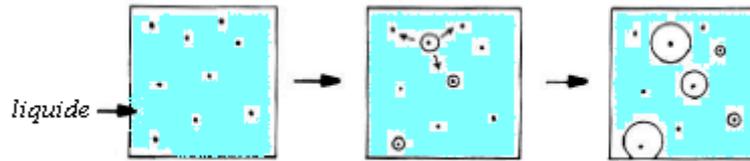


Figure (I-3) : la formation d'une particule de solide entourée du liquide.

[LST.1986]

#### ***1.4.1.1. La germination homogène :***

La germination homogène apparaît de façon aléatoire dans un système. Pour ce type de germination, il est nécessaire que le métal soit isotrope à très petite échelle [BMZ.2008]. Plusieurs expériences et modèles [KRZ.1998] ont montré que la germination nécessite une certaine force motrice appelée énergie d'activation et des fluctuations thermiques, c'est-à-dire que la formation d'un germe solide se fait à une température inférieure à la température d'équilibre. Cette différence de température est appelée surfusion de germination. En effet la germination commence à quelques degrés de la surfusion de germination qui entraînant une variation d'enthalpie libre du système.

#### ***1.4.1.2. La germination hétérogène :***

En pratique la germination homogène est rarement effective lors de la solidification d'un métal. La germination hétérogène existe lorsqu'il y a une imperfection dans le système. Ce défaut devient un site préférentiel pour la germination. La présence d'une imperfection crée une région de haute énergie, ce qui facilite la création d'un germe. Lorsque la germination se produit sur une substance solide, par exemple le moule ou des impuretés insolubles dans le métal, la germination est du type hétérogène [BLB.2008].

#### ***1.4.2. La croissance :***

Le phénomène de croissance s'explique par la migration des atomes de la phase liquide vers la phase solide. Le mode de croissance d'un grain est défini par le type d'interface solide/liquide. Il existe deux différentes structures atomiques pour créer la surface entre la phase liquide et la phase solide. L'interface solide/liquide appelée douce ou plate met à contribution une seule couche d'atome faisant la démarcation entre les deux phases. L'interface solide/liquide appelée rugueuse ou à interface diffuse représente, quant à elle, une interface où la transition est composée de plusieurs couches d'atomes [SMY.1961, CHL.1963].

#### ***1.4.2.1. Aspect cinétique:***

Le concept cinétique d'une croissance monophasé non dendritique est décrit par :

##### ***a) Transfert de matière :***

Dans le cas général, il est possible de distinguer quatre zones du point de vue des transferts de matière figure (I-4) :

- ✓ Le solide dans lequel seule la diffusion chimique est possible et encore est elle très lente.
- ✓ L'interface qui est le siège des réactions chimiques hétérogènes de solidification.
- ✓ La couche limite d'épaisseur  $\delta_i$  dans le liquide où le soluté  $i$  est transporté par diffusion.
- ✓ Le reste du liquide où les transferts de masse se font par convection.

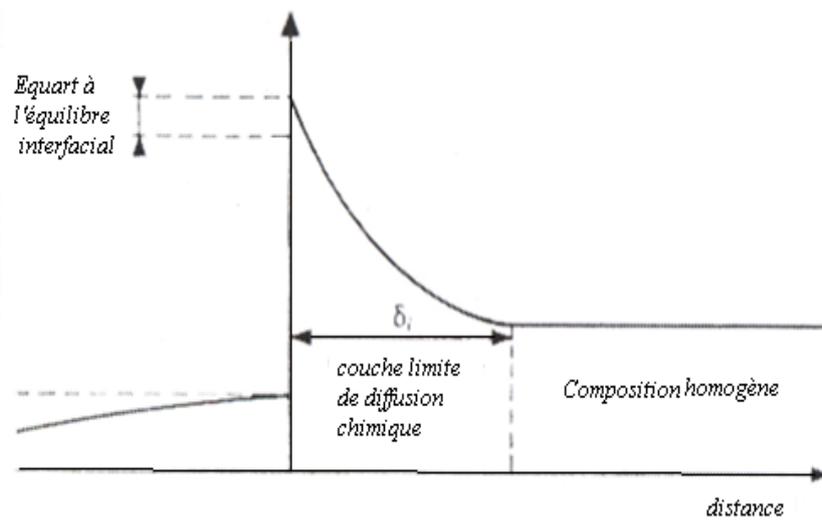


Figure (I-4) : représentation graphique du concept de transfert de matière. [LST.1986]

**b) Transfert de chaleur :**

Du point de vue des transferts de chaleur, on peut distinguer trois zones comme le montre la figure (I-5) :

- ✓ Le solide.
- ✓ la couche limite de conduction thermique.
- ✓ le sein du liquide à température homogène.

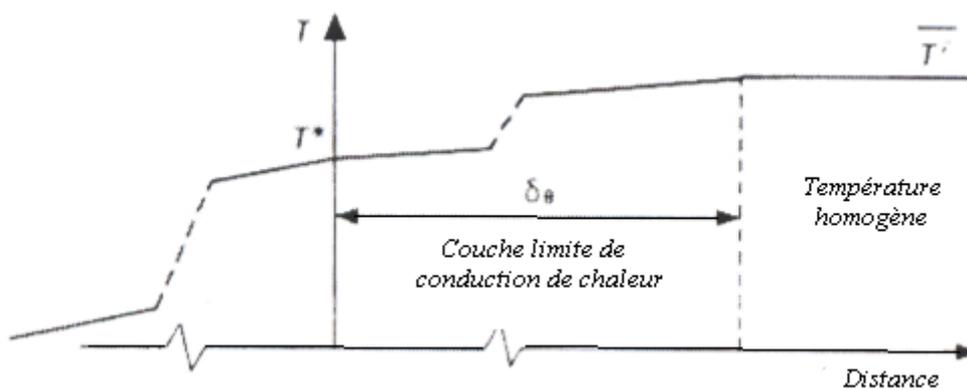


Figure (I-5) : représentation graphique du concept de transfert de chaleur.

[LST.1986]

### ***1.4.2.2. Aspect morphologique :***

L'interface Solide/Liquide est une frontière libre le long de laquelle il est impensable d'imposer des conditions sur la forme comme on impose une condition sur la température d'un produit solidifié. Nous nous intéressons par la suite à la présentation du concept de stabilité morphologique de l'interface qui permet de comprendre les caractères structuraux inscrits dans les produits solidifiés. On sait aussi qu'une interface plane est en mouvement au cours de la solidification dirigé repousse les solutés en avant de sorte que la température du liquide locale (d'un alliage de composition identique à la composition locale du liquide) peut devenir supérieure à la température réelle du liquide donc on peut dire que le liquide est alors en surfusion chimique, alors on peut comprendre que la présence d'une particule, des impuretés, une perturbation externe ou bien une fluctuation interne de système peut entraîner une légère déformation locale de l'interface initialement plane telle que la partie de la déformation projetée vers le liquide atteindra des régions de température réelle inférieure à la température de l'interface L/S figure (I-6).



Figure (I-6) : déformation de l'interface plane. [BLB.2008]

Nous remarquons pendant l'accélération du produit solidifié que le dépôt du solide accélère autour protubérance puisque l'excès de chaleur accompagnée localement est plus rapide conduit à une surfusion locale de base protubérance. Ensuite les caractères isothermes et iso-concentrations sont définitivement perdus localement et la perturbation s'étale au long du front figure (I-7).

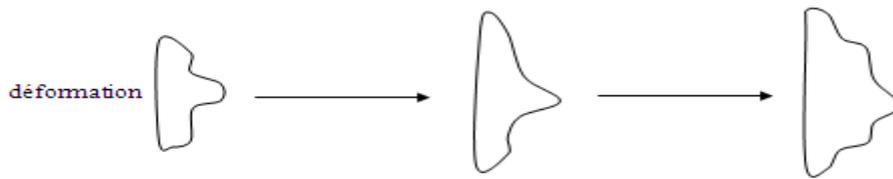


Figure (I-7) : déformation totale de l'interface plane. [BLB.2008]

### ***1.4.3. Croissance de la microstructure dendritique :***

#### ***1.4.3.1. Définition :***

Les dendrites apparaissent lors de la [solidification](#). Le mot dendrite vient du mot grec « dendron » il veut dire un [cristal](#) ramifié, en forme d'[arbre](#) : il présente un tronc avec des branches. [BWL.1997]

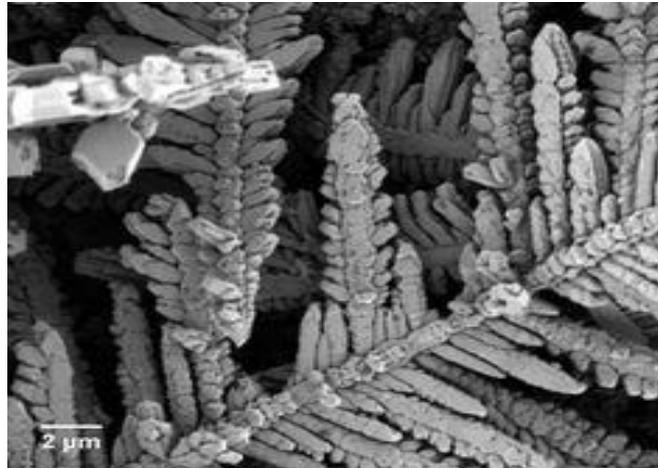
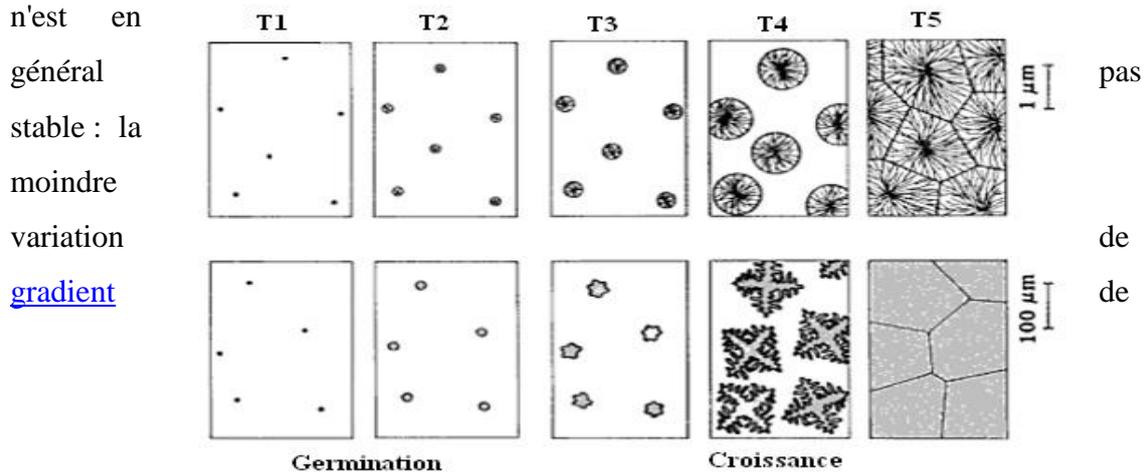


Figure (I-8) : micrographie d'une dendrite NiAl [KRZ.2002].

#### ***1.4.3.2. Formation des dendrites :***

Considérons un liquide dans un récipient ([moule](#)). Lorsque la température diminue, le liquide atteint sa température de solidification. Le refroidissement se fait par l'extérieur, et la chaleur met du temps à diffuser vers les bords. Le centre du liquide est donc plus chaud que les bords. En conséquence, la solidification commence par les

bords, et ce d'autant plus que ceux-ci peuvent présenter des aspérités formant des sites de germination. On a donc un front de solidification qui est initialement parallèle aux parois du récipient : la couche de solide est globalement homogène. Les atomes du liquide se positionnent plus facilement selon certains plans cristallins que d'autres ; on a donc des cristaux dont une direction dense est perpendiculaire à la paroi. Cette structure est dite « colonnaire », on parle de « [texture](#) de solidification ». Cependant, ce front plan n'est en

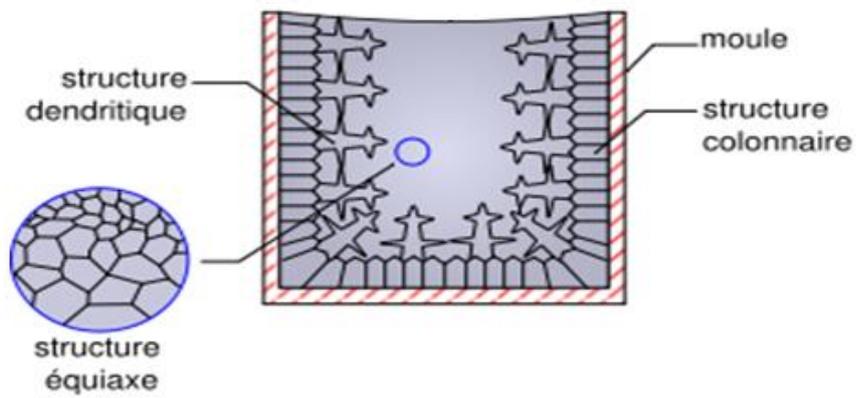


température ou de composition chimique va accélérer ou ralentir la croissance. Le front de solidification devient ondulé, les « pics » des ondulations formant les « troncs » des dendrites. La croissance se fait préférentiellement selon les directions denses des cristaux, des « branches » vont croître sur les côtés des troncs, ce qui donne naissance aux dendrites. En effet, les flancs du tronc sont eux-mêmes des fronts de solidification, les fronts de solidification plans n'étant pas stables alors les branches elles-mêmes vont donner naissance à des ramifications, prenant ainsi une structure [fractale](#) figure (I-9). Avec la croissance, les dendrites s'affinent. Leur extrémité devient fragile et casse sous l'effet de la convection du liquide au centre. Ces bouts de dendrite forment des germes de cristaux, et l'on a donc en général une structure équiaxe au milieu du lingot : on a des petits [cristallites](#) n'ayant pas d'orientation préférentielle figure (I-10).

Figure (I-9) : La croissance dendritique. [KUR.2002]

Figure  
10) :

(I-



mécanisme de croissance dendritique dans un lingot. [MGS.2008]

## ***1.5. LES PROPRIETES DE LA SOLIDIFICATION***

### ***1.5.1. Les défauts ponctuels :***

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

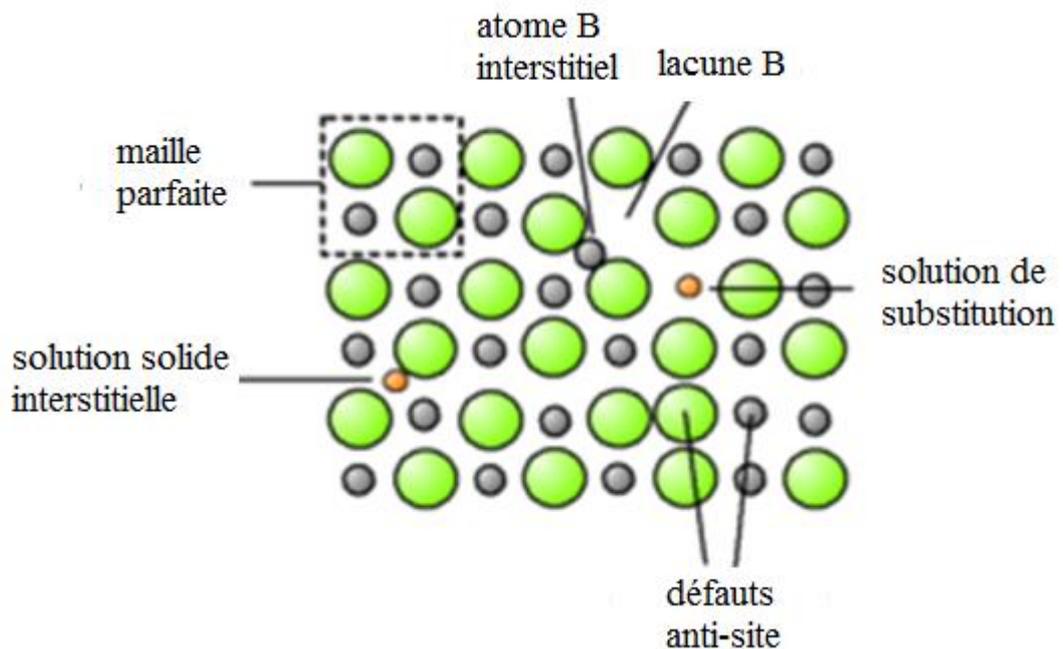


Figure (I-11) : défauts ponctuels dans un cristal ordonné. [LES.2011]

Le cristal parfait est un empilement régulier et infini d'atomes, ions ou molécules. Considérons le cas simple d'un cristal atomique ou ionique. Un défaut ponctuel typique est l'absence d'un atome (lacune), la présence d'un atome du réseau entre les atomes (défaut interstitiel), la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau (solution solide interstitielle) ou à la place d'un atome du réseau (solution solide de substitution). On peut aussi avoir des défauts de charge électrique : un site du cristal présente une charge plus négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.

Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte, alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau, mais qui rompent la régularité chimique.

Les défauts ponctuels sont des espèces chimiques à part entière, qui peuvent donner lieu à des réactions chimiques. Ils peuvent notamment s'associer, par exemple des défauts de charges opposées s'attirent et se lient.

Les défauts ponctuels confèrent des propriétés spécifiques aux cristaux, comme :

- la couleur (centres colorés, photographie) ;
- la diffusivité des espèces dans le cristal ;
- la conduction du courant électrique, notamment dans les semi-conducteurs et les oxydes cristallins.

### ***1.5.2. Équilibre thermodynamique des défauts :***

Lorsque la concentration de défauts est faible, ils peuvent être considérés comme isolés. La création d'un défaut nécessite donc une énergie qui ne dépend que de l'environnement, et qui est la même partout. Appelons  $w_i$  l'énergie de création d'un défaut  $i$ . Donc si l'on crée  $n$  défauts  $i$ , alors l'énergie du système aura augmenté de  $n \cdot w_i$ .

### ***1.5.3. Association des défauts :***

Le cas le plus fréquent est l'association de défauts de charges relatives opposées, sous l'effet de la force électrostatique. Ces associations sont d'autant plus probables que la densité de défauts est importante. Les principaux mécanismes qui interviennent sont les

défauts intrinsèques (défauts de Schottky ou de Frenkel), les paires électrons-trou, et les conditions réductrices et oxydantes pour le cas des oxydes.

Les défauts de Schottky sont des paires de défauts dans les cristaux ioniques. Un défaut de Frenkel, c'est lorsqu'un atome ou un ion quitte sa position normale pour venir en position interstitielle.

## ***1.6. LES DIAGRAMMES DE PHASES***

### ***1.6.1. Définition :***

Il est approprié de connaître le fonctionnement et la signification du diagramme de phase pour prévoir certaines caractéristiques d'un alliage métallique. Dans un système binaire, c'est-à-dire lorsque le système comprend deux types d'éléments, c'est la représentation des limites d'existence d'une structure particulière d'un diagramme dont un axe représente la température et l'autre la composition du système. Le diagramme de phase, ou quelquefois appelé le diagramme d'équilibre, est une carte qui donne la ou les phases en équilibre pour n'importe quelle combinaison de température et de composition. Pour obtenir les renseignements voulus, il suffit de suivre les courbes qui déterminent les limites des différentes phases [CHM.1963, MXW.1954, LMN.1999].

Le diagramme de phase permet de voir comment l'équilibre entre deux phases est affecté par la température. Le diagramme de phase est construit à l'aide de la thermodynamique qui prédit quelle phase aura le plus de chance d'apparaître à une certaine température. La phase ayant la plus basse énergie libre existera [CHM.1963]. En effet, pour un système eutectique simple, il est possible de dessiner un diagramme de phase en observant l'énergie libre de chacune des phases.

### ***1.6.2. Règle de phase Gibbs pour les diagrammes de phases binaires :***

Pour un système binaire en condition isobare, la loi des phases de Gibbs donne:

$V=3-\varphi$ . Cette relation impose que  $\varphi$  le nombre de phases présentes dans un tel système à l'équilibre est nécessairement tel que :  $\varphi \leq 3$

Les seuls états d'équilibre possible des systèmes binaires sont donc des états :

- Monophasés:  $\varphi = 1$  T et x peuvent varier indépendamment.
- Biphasés:  $\varphi = 2$  sont des fuseaux plans compris entre leurs deux courbes limitent le domaine.
- triphasés :  $\varphi = 3$  sont des segments isothermes appelés paliers invariants.

[PRG.2006]

### ***1.6.3. Les types de diagrammes d'équilibre binaires :***

La plupart des diagrammes d'équilibre sont plus complexes que ceux que nous venons de présenter. Toutefois, ils ne sont constitués que de la juxtaposition de ces diagrammes simples qu'il convient de reconnaître un à un pour exploiter le diagramme général.

**Remarque** : dans les diagrammes binaires, il n'existe pas de domaines étendus (surface) à trois phases. Certains diagrammes présentent des points d'équilibre particuliers pour lesquels peuvent coexister trois phases (eutectiques, eutectoïdes, péritectique, péritectoïdes).

### ***I.6.3.1. Diagrammes présentant une miscibilité totale***

Il est plus rare que deux métaux soient solubles en toute proportion à l'état solide car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations. La forme et la dimension du domaine biphasé sont dictées par les propriétés thermodynamiques des constituants. La forme en fuseau indique, indépendamment de la courbure des liquidus et solidus, que les phases en équilibre sont proches de solutions idéales. En revanche, plus la forme est complexe, plus les solutions en équilibre s'éloignent de l'idéalité.

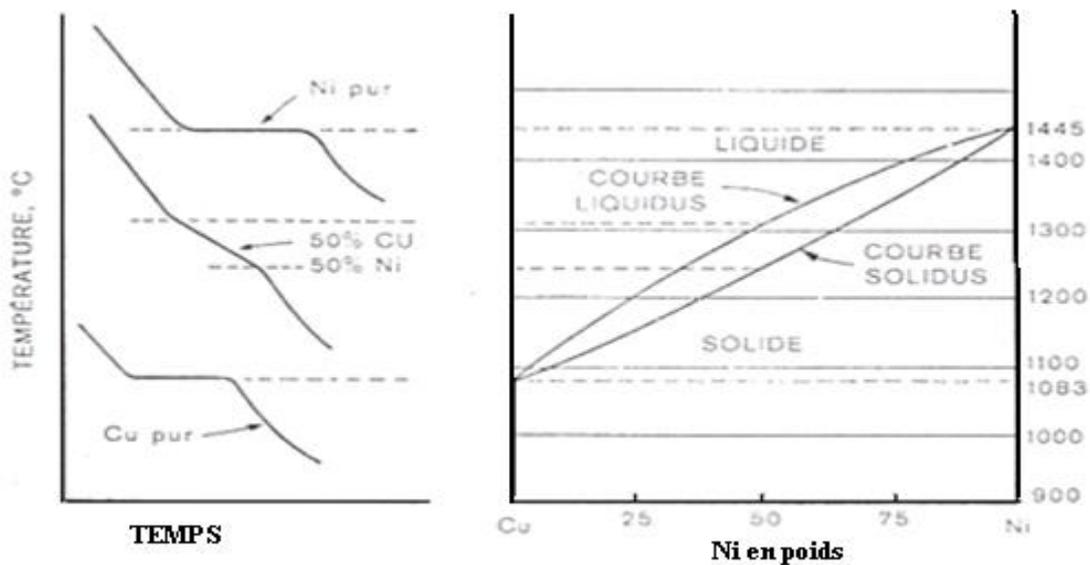


Figure (I-12) : Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.

[BRN.1969]

#### ***I.6.3.1. 1. Solidification d'alliage présentant une miscibilité totale :***

**Etat idéal :** Supposons qu'on laisse un creuset de métal liquide contenant 50 % de cuivre et 50% de nickel se refroidit très lentement de telle manière que l'équilibre soit maintenu, c'est-à-dire que la composition du solide d'une part et du liquide d'autre part, est uniforme à chaque instant. Ce qui se passe dans le creuset peut être suivi en se référant au diagramme d'équilibre représenté dans la figure (I-13).

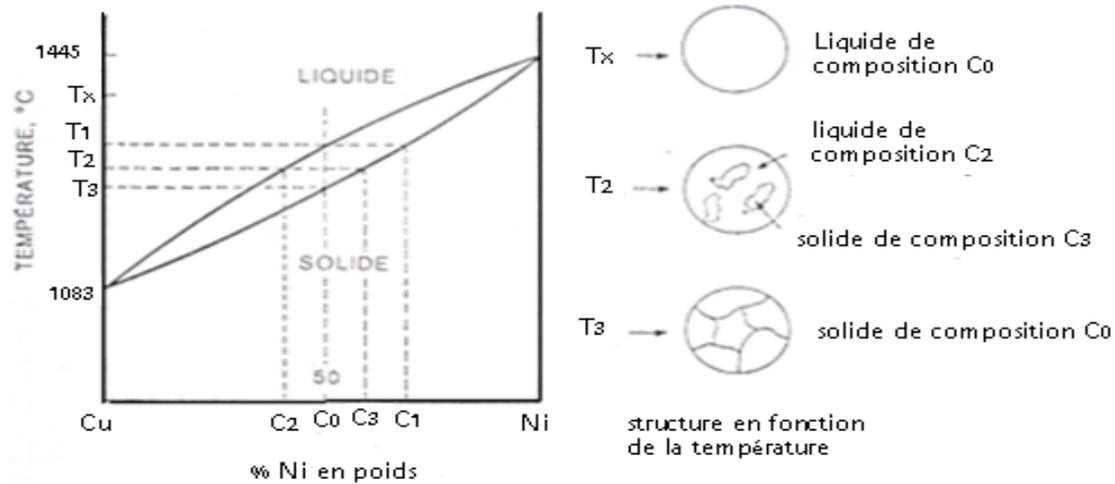


Figure (I-13) : diagramme de phase Cu-Ni. [WNG.2000]

Au cours du refroidissement, la température de l'alliage peut varier de  $T_x$  à  $T_1$  sans qu'il ne se produise aucun changement significatif dans le liquide. A la température  $T_1$  (ou juste en-dessous), température du liquidus pour cet alliage particulier, la première particule de solide apparaît. La composition de ce solide est  $C_1$  jusqu'à l'équilibre

La température fixe la composition du liquide ainsi que celle du solide  $C_1$  étant la composition pour laquelle la ligne de température  $T_1$  coupe la courbe solidus.

Puisqu'une petite quantité de solide de composition  $C_1$  s'est formée, la composition du liquide à proximité immédiate du solide doit être modifiée,  $C_1$  étant différent de la concentration initiale du liquide  $C_0$ . Le solide  $C_1$ , est plus riche en nickel que le liquide d'origine, donc le liquide voisin doit être appauvri en nickel. Puisque nous avons supposé que nous étions dans un état d'équilibre, on n'observera pas de nouvelle chute de température jusqu'à ce que la variation de composition du liquide ait été égalisée par diffusion dans le liquide, ou par convection. Lorsque tout le liquide est à la composition correspondant à la température, une nouvelle solidification peut avoir lieu. La composition de tout le liquide est maintenant légèrement déplacée vers la gauche de la ligne 50% Cu, 50 % Ni et le solide qui apparaît à partir du liquide doit être plus riche en cuivre, ou plus appauvri en nickel, que le premier solide de composition  $C_1$ . De nouveau, si les conditions d'équilibre sont maintenues, à la température  $T_2$ , par exemple,

tout le liquide doit avoir la composition  $C_2$  et tout le solide la composition  $C_2$ . Le premier solide qui s'est formé, de composition  $C_1$  doit avoir modifié sa propre composition par diffusion d'atomes de cuivre vers l'intérieur et d'atomes de nickel vers l'extérieur, de manière à augmenter la concentration globale de cuivre jusqu'à parvenir à la composition  $C_3$ . Le phénomène de diffusion à l'état solide est beaucoup plus lent que la diffusion dans un liquide, et c'est donc le facteur déterminant dans la conservation de l'équilibre.

Au fur et à mesure de la solidification, les compositions du liquide et du solide doivent être modifiées pour être conformes aux valeurs exactes pour une température donnée. Non seulement les compositions du liquide et du solide changent pendant le cycle de solidification, mais la quantité de solide croît tandis que celle de liquide décroît, jusqu'à ce que, à la température  $T_3$ , les dernières gouttes de liquide se solidifient pour que la composition globale du solide soit  $C_0$ , ou encore 50 % Ni - 50 % Cu.

**Etat réel :** Considérons maintenant la solidification d'un alliage titrant 50 % Cu et 30% Ni dans des conditions plus réelles, telles qu'elles se présentent dans une coulée normale. Comme précédemment, les premières particules solides apparaîtront à la température  $T_1$  figure (I-14) et elles auront la composition  $C_1$ .

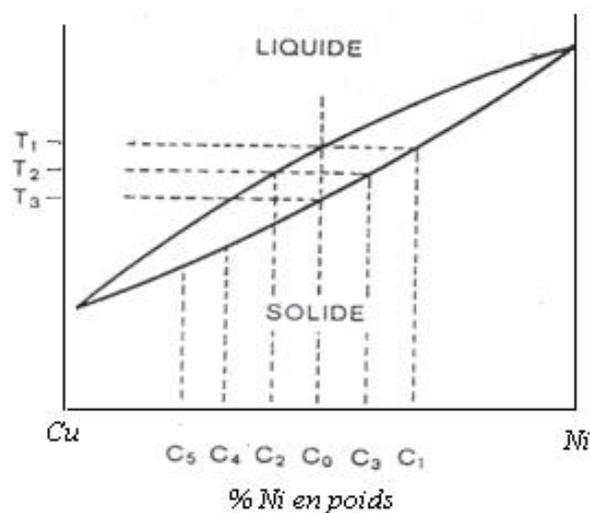


Figure (I-14) : diagramme d'équilibre Cu-Ni. [WNG.2000]

Le solide est plus riche en nickel que le liquide. Le liquide avoisinant les particules solides sera donc, appauvri en nickel. Dans le cas présent, cependant, le liquide n'a pas le temps de s'homogénéiser; celui qui est voisin du solide restera donc appauvri en nickel et enrichi en cuivre. La solidification se produit à l'interface solide/liquide; en conséquence, la couche de solide qui se dépose ensuite sera enrichi en cuivre par rapport à ce qui était prévisible d'après le diagramme d'équilibre, puisqu'elle provient de la solidification d'un liquide enrichi en cuivre.

La solidification dans les conditions réelles, qui ne respecte pas l'équilibre théorique, donne naissance à une structure ségréguée composée de couches successives de composition variée. On peut se rendre compte plus clairement de ceci en se reportant au diagramme de la figure (4).

Au cours de la solidification, la composition du solide varie depuis  $C_1$ ; à la température  $T_2$  correspond la composition  $C_3$ , et lorsque la température  $T_3$ , est atteinte, la composition du solide est  $C_0$ . la composition finale moyenne du solide doit être celle d'origine  $C_0$ . Puisque le premier solide a se former avait la composition  $C_0$ , il s'ensuit qu'à la température  $T_3$ , il doit rester du liquide qui se solidifiera pour des concentrations  $C_4, C_5, \dots$  de manière à obtenir pour le solide la composition globale  $C_0$ .

Dans l'alliage choisi, la différence de composition entre le premier et le dernier solide à se former peut être très grande et on peut ainsi voir apparaître une structure présentant le phénomène de ségrégation.

### ***1.6.3.2. Diagrammes présentant un palier eutectique***

La signification étymologique du terme "eutectique" est "qui fond facilement". Ce terme a donc d'abord servie à désigner les mélanges de solides dont la fusion se produisait à une température inférieure à la température de fusion des constituants initiaux du mélange, il a donc été utilisé pour désigner plus spécifiquement les équilibres triphasés tels que la phase  $E_3$  liquide et les phases  $E_1$  et  $E_2$  solides. En effet, dans ce cas,

la phase liquide L se transforme bien, à température décroissante, en un mélange des phases solides  $E_1$  et  $E_2$ .

La réaction eutectique correspond elle aussi à un système invariant ( $c=2$ ,  $p=3$ ,  $dV=0$ ), dans le diagramme péritectique le liquidus s'élève du point de fusion de l'un des deux constituants et présente une discontinuité à la température péritectique. Par contre dans un diagramme eutectique, le palier eutectique est au-dessous des températures de fusion des deux éléments purs.

Il n'est pas possible cependant de prévoir l'influence d'un soluté sur la température de solidification d'un solvant. Dans des cas, la présence des éléments dans un métal abaissent la température de solidification même si ces éléments sont plus réfractaires que le métal de base. Donc aux deux extrémités du diagramme, on retrouve deux fuseaux analogues aux précédents, mais ici les deux liquidus se rencontrent en un point E dont la température est inférieure aux points de fusion des deux éléments purs Figure (I-15).

Liquide ( $E_2$ )  $\rightarrow$  solution solide  $\alpha$  ( $E_1$ ) + solution solide  $\beta$  ( $E_3$ )

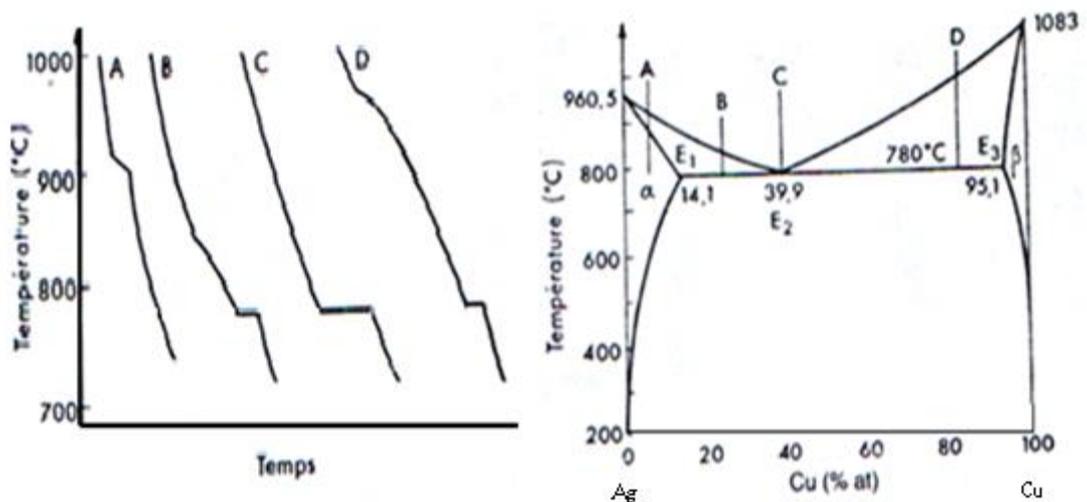


Figure (I-15) : Diagramme de phases de type eutectique et courbes d'analyse thermique. [BRN.1969].

### ***1.6.3.2. 1. Solidification des alliages eutectiques***

**Etat d'équilibre :** L'alliage plomb-étain, dont le diagramme d'équilibre est représentés; par la figure (I-16), illustre bien un tel cas.

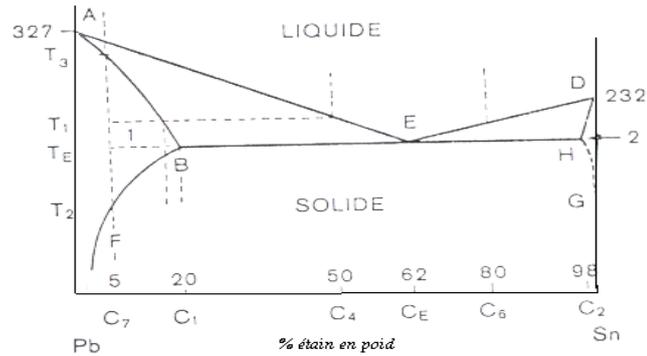


Figure (I-16) : diagramme d'équilibre Pb-Sn. [WNG.2000]

On comprend mieux le diagramme en le considérant comme l'intersection de deux diagrammes de solution solide figure (I-17).

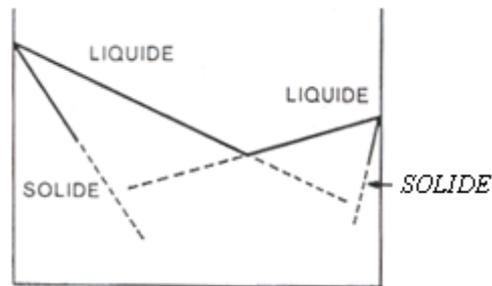


Figure (I-17) : intersection de 2 diagrammes de solution solide. [WNG.2000]

La solidification d'un alliage quelconque, dont la composition en étain est comprise entre 0 et 20 % ou entre 98 et 100 %, peut être étudiée de la même manière que pour une solution solide simple. La ligne AE est la courbe « liquidus », et AB est la courbe « solidus » correspondante dans le cas des alliages qui se solidifient en donnant naissance à une solution solide (1).

La ligne DE est la courbe « liquidus » à laquelle correspond le « solidus » DH, et les alliages obtenus sont également des solutions solides (2). La solution solide (1) est essentiellement du plomb dans lequel est dissous de l'étain, et la solution solide (2) est

constituée par de l'étain dans le réseau duquel du plomb est venu se dissoudre par substitution.

Considérons maintenant la solidification d'un alliage de composition  $C_E$ . Le liquide se refroidit jusqu'à ce que soit atteinte la température correspondante à la droite BH. A cette température  $T_E$ , qui est la température eutectique, le liquide se trouve en fait sur 2 courbes liquidus. Dans les cas étudiés jusqu'à présent, le liquide était en équilibre avec un seul solide à chaque instant; dans le cas présent, par contre, le liquide est en équilibre avec un solide de composition  $C_1$ , et un autre de composition  $C_2$ . Les deux solides prennent naissance à partir du liquide de composition  $C_E$ , et la combinaison des 2 solides est connue sous le nom d'eutectique. C'est un mélange intime des 2 solides, la composition étant celle du liquide initial  $C_E$ .

Le diagramme d'équilibre avec eutectique peut être étudié plus en détail en examinant la solidification d'un alliage de composition  $C_4$ . Dans les conditions d'équilibre, La solidification commence lorsque la température  $T_1$ , est atteinte, et elle se poursuit ensuite, la composition du liquide évoluant le long de la courbe AE vers le point E et celle du solide le long de la courbe AB vers le point B. Si l'on maintient constante la température entre  $T_1$ , et  $T_E$  un instant donné, la composition de tout le solide et de tout le liquide peut être obtenue par l'intersection de la droite de température avec les courbes AB et AE, respectivement. Lorsque la température a diminué jusqu'à  $T_E$ , le liquide est à la composition  $C_E$ ; il se trouve donc simultanément sur les deux courbes liquidus et la réaction eutectique a lieu. La structure obtenue pour une température juste en dessous de la température  $T_E$  consistera en une solution solide (1) de composition  $C_1$ , qui s'est solidifiée pendant la chute de température de  $T_1$ , à  $T_E$ , et en un solide eutectique lui-même constitué de la solution solide (1) de composition  $C_1$  et de la solution solide (2) de composition  $C_2$ . La composition globale de l'ensemble est évidemment  $C_4$ , composition initiale; une partie du solide à la composition  $C_1$ , et une partie ( $C_1+C_2$ ) ou  $C_E$  voir figure (4).

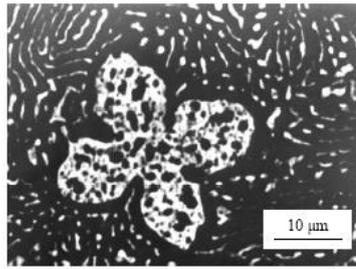


Figure (I-18) : Micrographie de  $C_4$  montrant la solution primaire riche en Pb (zones noires) et l'eutectique constitué par une solution  $C_1$  riche en plomb et solution  $C_2$  riche en Sn. [WNG.200]

La description de la solidification d'alliage de composition  $C_6$  est similaire au cas de la composition  $C_4$ ; la structure serait essentiellement constituée d'une phase primaire de composition  $C_2$ , plus le mélange eutectique.

Les courbes BF et HG sur le diagramme d'équilibre de la figure (2) n'ont aucun sens, tout au moins en ce qui concerne la solidification, car tout est solide en-dessous de la température eutectique. Elles ont toutefois leur importance dans la détermination de la composition des phases solides aux températures inférieures à la température eutectique. Par exemples, la solution solide (1) est une solution d'étain dans du plomb et, comme toutes les solutions (comme le sel dans l'eau), la solubilité est fonction de la température; dans le cas présent, les courbes AB et HD indiquent la solubilité maximale en fonction de la température. A la température  $T_1$ , le plomb peut contenir environ 16% d'étain en solution; à la température  $T_E$ , la teneur de la solution en étain peut avoir une valeur quelconque entre 0 et 20%, alors qu'à la température  $T_2$  la solubilité maximale est de 5% en étain.

Pour illustrer quel usage peut être fait des courbes de solubilité, considérons à nouveau l'alliage  $C_4$ , juste en-dessous de la température eutectique, l'alliage est constitué d'une solution solide primaire (1) de composition  $C_1$ , et d'un mélange eutectique des deux solutions solides de compositions  $C_1$ , et  $C_2$ . Considérons tout d'abord la solution solide (1); au fur et à mesure de la température décroît, l'étain doit sortir de la solution puisque la courbe BF indique une diminution de la solubilité avec la température. L'étain est déplacé de la solution (1) par précipitation de la solution

solide (2) riche en étain. Il est sans importance que la solution solide (1) soit une phase primaire ou fasse partie de l'eutectique; dans les deux cas, elle doit suivre les courbes de solubilité. Dans l'exemple que nous avons choisi, l'étain précipite sous la forme de la solution (2) à partir de la solution primaire (1) et de la solution (1) de l'eutectique. A la température  $T_2$ , la solution (1) ne contient que 5% d'étain, et tout le reste de l'étain se trouve sous la forme de la solution (2). La proportion de cette dernière augmentera encore au fur et à mesure que la température continuera à diminuer; sa composition à n'importe quelle température est donnée par l'intersection de l'horizontale de température et de la courbe HG.

Il est encore possible d'illustrer l'utilité des courbes de solubilité à l'état solide en considérant l'alliage  $C_7$  (5% d'étain dans le plomb). Il se solidifiera Comme une solution solide (1) contenant 5% d'étain dans le plomb. Au fur et à mesure que la température diminue, de  $T_3$ , à  $T_2$ , il n'y a pas de changement puisque le plomb est susceptible de retenir en solution solide cette quantité d'étain dans tout l'intervalle de température. A la température  $T_2$  la solubilité maximale de l'étain dans le plomb est de 5%, composition de notre alliage. Lorsque la température descend en dessous de  $T_2$  il se forme un précipité pour permettre à la solution solide (1) de pouvoir continuer à suivre la courbe BF en ce qui concerne sa composition.

***Etat hors d'équilibre :*** L'alliage de composition  $C_7$  se solidifie dans les conditions d'équilibre en une solution solide uniforme. Le même alliage a toutefois une structure totalement différente lorsqu'il est solidifié à une vitesse normale, car la diffusion dans le liquide et le solide n'a pas le temps de se faire.

La caractéristique la plus significative de ce type de solidification est l'augmentation de concentration en soluté en avant de l'interface S/L. Ceci conduit à l'apparition de solide sous la forme de cristaux de teneur supérieure à celle du liquide initial. Lorsque le système possède un eutectique, le liquide finit par atteindre la composition eutectique ; ce dernier se solidifie alors. Cette solidification conduit donc à l'obtention de cristaux de solution solide et d'eutectique. La présence de cet eutectique a une influence notable sur les propriétés de l'alliage et il détermine à la fois l'histoire

postérieure et les traitements du lingot.

La figure (4) indique schématiquement la structure de l'alliage  $C_7$  juste en dessous de la température eutectique, dans le cas d'équilibre (a) et l'état hors équilibre (b).



Figure (I-19) : la microstructure de  $C_7$  après la solidification. [WNG.2000]

### ***1.6.3.3. Diagrammes présentant un palier péritectique :***

Le sens étymologique du "péritectique" est "qui fond autour". En effet, lorsque la phase  $P_2$  est une phase liquide, la phase  $P_3$  de composition  $x(P_3)$ , ne fond pas mais se transforme en un mélange des phases  $P_1$  et  $P_2$  (liquide) de composition  $x(P_1)$  et  $x(P_2)$ , ce qui conduit à un système formé d'une phase solide dispersée et entourée de liquide.

Comme pour les équilibres triphasés de type eutectique, les phases  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  peuvent être de nature quelconque. Seuls les équilibres péritectiques et péritectoïdes sont assez fréquemment rencontrés.

Le diagramme péritectique présente une réaction invariante ( $c=2$ ,  $p=3$ ,  $\partial V=0$ ), l'équilibre triphasé dans un système binaire n'étant possible qu'à une température  $T$  ou les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale (température constante) que l'on appelle le palier péritectique.

Dans le plan  $(T, x)$  du diagramme de phases il existe deux courbes conjuguées

Figure (I-20) qui délimitent les domaines à une phase ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) et un domaine de deux phases. Tout alliage, dont le point figuratifs tombe à l'intérieur de ce domaine, est un mélange de cristaux A et cristaux B. Ces deux sortes de cristaux étant faciles à distinguer au microscope. A chacune des solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  correspond une branche de liquidus et une branche de solidus. Les deux branches de liquidus se coupent en un point  $P_2$ . A cette température trois phases sont en équilibre, une solution liquide représentée par le point  $P_2$  et deux solutions solides représentées par les points  $P_1$  et  $P_3$ .

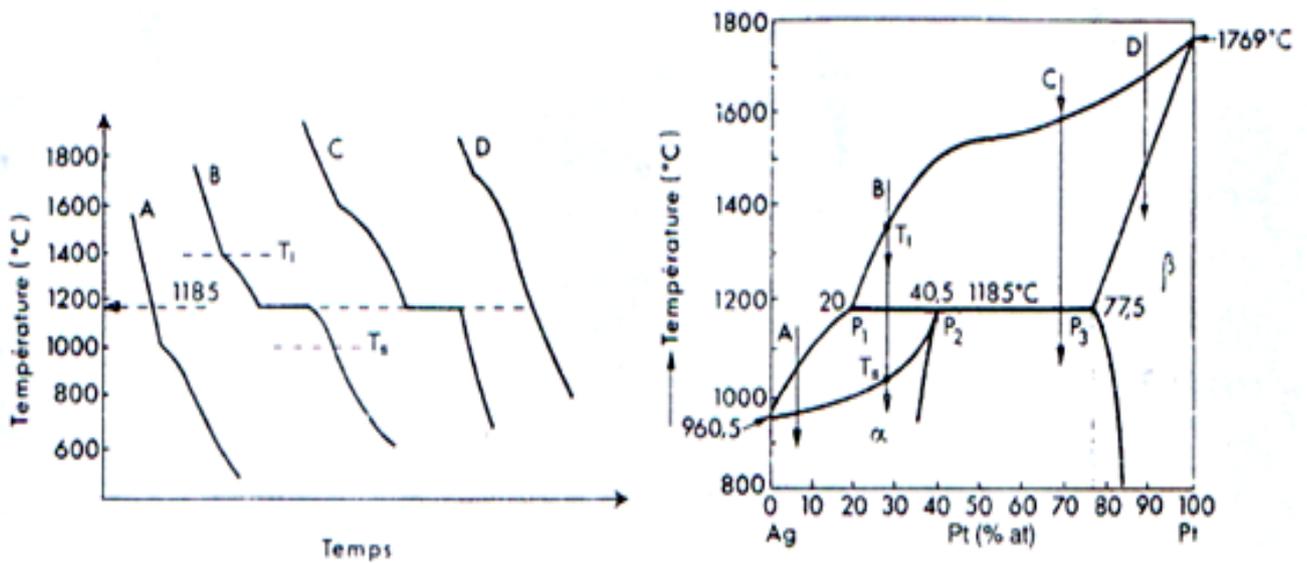


Figure (I-20) : Diagramme de phases de type péritectique et courbes d'analyse thermique. [BRN.1969]

### 1.6.3.3. 1. Solidification des alliages péritectiques

**Etat d'équilibre :** Un exemple de système péritectique est donné par le diagramme d'équilibre indiqué sur la figure (I-21). La composition péritectique est  $C_0$  à la température péritectique  $T_P$ , un liquide de composition  $C_2$  se combine avec un solide de composition  $C_1$  pour donner le solide péritectique de composition  $C_0$ .

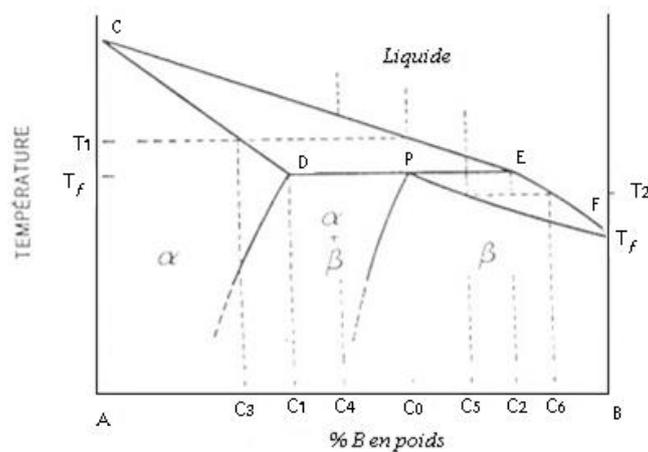


Figure (I-21) : Diagramme montrant une réaction péritectique. [WNG.2000]

Pour illustrer les caractéristiques principales de la réaction péritectique, nous solidifions un alliage de composition  $C_0$  dans les conditions d'équilibre. Lorsque la température  $T_1$  est atteinte, les premières particules du solide de composition  $C_3$  apparaissent. Au fur et à mesure que la solidification se poursuit, la composition du solide va évoluer et le point caractéristique va se déplacer le long de la courbe solidus CD jusqu'au point D, de composition  $C_1$ ; le point qui caractérise la composition du liquide suit la courbe liquidus CE jusqu'au point E, de composition  $C_2$ . A la température péritectique  $T_P$  tout le solide de composition  $C_1$  et tout le liquide de composition  $C_2$ , réagissent pour donner naissance à une nouvelle solution solide  $\beta$  de composition  $C_0$ .

Si au lieu de choisir l'alliage de composition péritectique  $C_0$ , on avait solidifié un alliage de composition  $C_4$  dans les conditions d'équilibre, la solidification aurait été similaire à celle de l'alliage  $C_0$  jusqu'à ce que soit atteinte la température péritectique. Toutefois, en ce qui concerne l'alliage  $C_4$ , il aurait à la température péritectique un excès de solution solide primaire  $\alpha$  par rapport à ce qui est nécessaire pour avoir une réaction complète avec le liquide et obtenir le solide péritectique. Il en résulterait une structure qui comporterait de la solution solide primaire  $\alpha$  et du péritectique  $\beta$ . Pour l'alliage de composition  $C_6$  c'est l'inverse qui serait vrai, il y aurait insuffisance de solution solide  $\alpha$  à la température péritectique, et il serait donc complètement utilisé alors qu'il resterait encore du liquide à la fin de la réaction péritectique. Il en résulterait un alliage composé de péritectique  $\beta$  et d'un excès de liquide de composition  $C_2$ . Ce liquide est en équilibre avec le solide de composition  $C_0$  et, au fur et à mesure que la

solidification progresse, le point représentatif du liquide se déplace sur la courbe EF jusqu'à la composition finale  $C_6$ , alors que celui du solide suit la courbe solidus PE vers la concentration initiale  $C_5$ . Lorsque le liquide finit de se solidifier à la température  $T_2$ , la composition finale du solide est  $C_5$ .

**Etat hors d'équilibre :** Comme il a été indiqué précédemment, la réaction péritectique se produit lorsqu'un liquide se combine avec du solide pour donner naissance à un autre solide. On a supposé dans l'étude de l'alliage  $C_0$  dans les conditions d'équilibre que le solide disposait de suffisamment de temps pour pouvoir réagir avec tout le liquide. En pratique, cependant, les cristaux de la solution solide ont une épaisseur bien définie et leur composition ne peut être modifiée qu'à l'interface solide/liquide où la réaction péritectique a effectivement lieu. Le pourtour d'un cristal peut donc prendre la composition  $C_0$  alors que la partie interne reste à  $C_1$ . La différence de composition entre l'intérieur et l'extérieur d'un cristal ne peut être réduite que par le phénomène de diffusion qui dépend du facteur temps. Pour cette raison, les alliages d'un système péritectique contiennent toujours après solidification la première solution solide à se former (dans notre cas  $\alpha$ ) et le solide péritectique.

#### ***1.6.4. Expression de l'enthalpie libre des différents types de solutions***

##### ***1.6.4.1. Solution idéale :***

Si on considère qu'à l'intérieur d'une solution de plusieurs espèces il n'existe aucune interaction énergétique. Il est alors normal de considérer que l'énergie attachée à chaque constituant est égale à celle du corps pur pris dans le même état structural [DJB.1999]. Donc dans une solution solide ou liquide idéale, le constituant  $i$  se comporte comme s'il était à l'état pur.

$$G^{id} = RT(x \ln x + (1 - x) \log(1 - x)) \quad (I - 10)$$

$$\text{Et } \begin{cases} \mu_A = RT \ln(1 - x) \\ \mu_B = RT \ln(x) \end{cases} \quad (I - 11)$$

$x$  : la fraction molaire de B.

#### ***1.6.4.2. Solution régulière d'Hildebrand:***

Pour ce type de solution l'enthalpie de mélange n'est pas nulle [DJB.1999], elle s'écrit sous la forme:

$$H^{ex} = Ax(1 - x) \quad (I) \\ - 12)$$

$H^{ex}$  : est l'enthalpie d'excès.

$A$  : est une constante qui ne dépend pas de la température.

L'entropie de mélange est égale à l'entropie de mélange d'une solution idéale, on trouve ainsi:

$$G = Ax(1 - x) - Ts^{id} \quad (I) \\ - 13)$$

#### ***1.6.4.3. Solution non régulière (réelle):***

L'enthalpie libre dans ce cas s'écrit [DJB.1999] :

$$G = f(x)A(x, T) - Ts^{id} \quad (I) \\ - 14)$$

Le terme  $f(x) A(x, T)$  représente l'enthalpie libre d'excès.  $f(x)$  est une fonction de la fraction atomique du second constituant.

## ***1.7. REFERENCES***

[BLB.2008] E. Belbacha, « Germination et croissance » cours 1<sup>er</sup> année master (2008/2009).

- [BMZ.2008] N. Boumaiza, « étude de l'évolution structurale et caractérisation thermomécanique des alliages métalliques solidifiés par trempe ultra-rapide », université Constantine, (2008).
- [BRN.1969] J. Bénard, A. Michel, J. Phlbert et J. Talbot, « Métallurgie générale », édition MASSON (1969).
- [BWL.1997] J. D. Bewley, « Seed germination and dormancy ». The plant cell, (1997).
- [CHL.1963] B. Chalmer, « Métallurgie physique », Dunod, (1963).
- [DJB.1999] Y. Djaballah, « Etablissement d'un logiciel de calcul des diagrammes d'équilibre de phases métalliques binaires », thèse magister université de Batna, (1999)
- [DJB.2005] Y. Djaballah, « Modélisation des solutions liquides et solides non stoechiométrique des alliages binaires et ternaires », thèse doctorat université Batna, (2005).
- [DJR.2017] A. Djaraoui « Contribution aux phénomènes de décomposition dans les alliages binaire », thèse doctorat université de Batna, (2017).
- [KRZ.2002] Jean P.Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, « Introduction à la science des matériaux », traité des matériaux, presse Polytechniques et universitaires, ROMANDES (2002).
- [KRZ.1998] W. Kurz, and D.J. Fisher, « Fundamentals of solidification » .Trans Tech Publications Ltd, Vetikon-zurich, (1998).
- [LMN.1999] Laemann, Herden, Mayer, Chem. Eng. Technology 22 (1999) 279-289.
- [MXW.1954] J.C. Maxwell, Dover publication, (1954), pp 493.

- [LST.1986] G. Lesoult, « Cristallisation et microstructures », technique de l'ingénieur, traités des matériaux métalliques, (1986).
- [LSD.2011] Paul Fleurat-Lessard, « Le solide réel », archive,(2010/2011).
- [MGS.2008] P. Maugis, « théorie classique et phase métastable », édition Arcelormittal (2008).
- [MTX.001] Télécharger du web site: [www.Métaux.odt/JLC](http://www.Métaux.odt/JLC).
- [PHB.2002] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « [Métallurgie, du minerais au matériau](#) », Dunod, (2002).
- [PRG.2006] B. PIERAGGI « diagrammes d'équilibre », presse EnciaCet, (2005/06).
- [SMY.1961] W. R Smythe, « the physics by fluids », Dunod, Volume 4, (1961).
- [WNG.2000] W.C. Winegard, « Introduction à la solidification des métaux », édition DUNOD, (2000).

## ***II.1. INTRODUCTION***

Les modèles de champs de phase sont devenus un outil important dans la simulation de la science des matériaux [DVS.1949], à savoir: la formation de la microstructure et la croissance des dendrites [KRZ.1998] et le processus de solidification des alliages binaires [GLK.2011, MLN.2008, STB.2009, BTG.2002, SKR.1998]. Ils ont fait l'objet de nombreuses études et simulation différentes [BTG.1995]. La méthode du champ de phase est un outil cinétique puissant pour simuler l'évolution de la microstructure à la méso-échelle [KOB.1993, RSD.2010, LGN.2001, ADR.2009], tandis que les informations d'équilibre de phase tel que les phases d'équilibre et leurs compositions peuvent être obtenues à partir de la méthode CALPHAD [KOL.2005, RMZ.2004, RMZ.2005, LKS.2007, RMZ.2004]. Par conséquent, le couplage des deux méthodes est un outil efficace pour la prédiction de l'évolution cinétique de la microstructure dans les systèmes d'alliage. La simulation champ de phase couplé avec les méthodes de CALPHAD ont également été rapportés pour la solidification telle que l'évolution temporelle des profils de composition d'interface lors de la solidification, la croissance de dendrites et la formation de la microstructure de solidification [RMZ.2005, GRF.2000, GRF.2000x , KOB.2003, HCT.2004, JCB.2002 QIN.2005].

La simulation numérique adoptée et interprété dans notre travail [KRB.2016] pour la croissance dendritique dans le cas des alliages binaires a été beaucoup discuté précédemment, nous mentionnons dans ce contexte, le travail de Warner et Boettinger [BTG.1995], qui ont créé le premier modèle pour prédire la croissance dendritique dans les alliages binaires, Steinbach [BTG.2006, BTG.2007], Provatas et Elder [PVT.2010], Chen [QIN.2002], et en particulier le travail de Mathis Plapp [PLP.2001], ils ont étudié le côté numérique en changeant les méthodes de résolutions et de maillages. Tous ces travaux ont traité l'alliage Ni-Cu comme une solution idéale, où l'énergie de mélange est négligée. Par exemple, le modèle de Warner et Boettinger [BTG.1995] impose une

solution idéale Ni-Cu, mais en effet, considérer la solution Ni-Cu idéal n'est pas tout à fait justifiée, car, en réalité, il ne peut pas être que proche de l'idéale, malgré la similarité des propriétés des éléments Ni et Cu et la nature du diagramme de phase Ni-Cu [PVT.2010].

Dans une solution réelle, il est nécessaire que l'énergie du mélange appelé aussi l'énergie d'excès est inférieure à l'énergie des éléments purs A et B [RDL.1945, MTN.2003]. Dans ce contexte; nous développons le modèle du Warner et Boettinger [BTG.1995], où l'on considère l'alliage Ni-Cu comme une solution réelle en introduisant le terme de l'énergie d'excès. Pour cela, il faut prendre en compte le paramètre d'interaction associé à l'énergie d'excès de mélange des phases solide et liquide [BTG.1995, RDL.1945, MTN.2003]. La modélisation thermodynamique du diagramme de phase Ni-Cu avec les méthodes CALPHAD nous donne le paramètre d'énergie d'excès de phases solide et liquide. Ce paramètre a été précédemment supposé nul dans le modèle de Warner et Boettinger [BTG.1995, KOB.1993, LGN.2001, ADR.2009]. L'introduction du paramètre d'interaction dans l'équation champ de phase et l'équation de concentration du modèle de Warner et Boettinger va enfin nous conduire à un modèle qui reflète la croissance dendritique des solutions réelles.

## ***II.2. MODELE MATHEMATIQUE***

### ***II.2.1. Les lois physiques :***

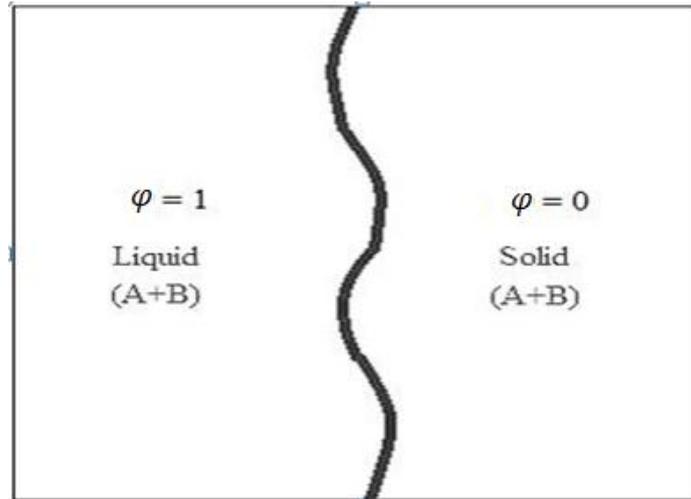


Figure (II-1) : Solidification d'alliages binaires

Soit  $\Omega$  une région bornée fermée dans  $R^n$ , où  $n$  est le nombre de la dimension spatiale, avec une limite lisse par morceaux Au début, la région  $\Omega$  est occupé par un binaire du soluté B dans le solvant A.

A l'instant  $t$ , la position du système est décrite par la variable champ de phase  $\varphi(x, t)$  qui prend des valeurs dans l'intervalle  $[0, 1]$  où les valeurs  $\varphi = 0$  et  $\varphi = 1$  correspondent aux phases solide pure et liquide pure respectivement (figure II-1). La concentration  $c(x, t)$  est la fraction molaire du soluté B dans le solvant A et  $e(x, t)$  est la densité d'énergie du mélange AB.

Les deux équations générales de la variable champ de phase  $\varphi(x, t)$  et de la concentration  $c(x, t)$  seront dérivées en utilisant des lois de conservation de l'énergie et de la concentration respectivement avec :

$$\begin{aligned} \frac{De(x, t)}{Dt} + \text{div } J_e \\ = 0 \end{aligned} \tag{II-1}$$

$$\begin{aligned} \frac{Dc(x, t)}{Dt} + \text{div } J_c \\ = 0 \end{aligned} \tag{II-2}$$

$J_e$  : Flux d'énergie

$J_c$  : Flux de concentration

Les équations (II-1) et (II-2) dépendent de l'entropie fonctionnelle  $S(\varphi, c, e)$  qui sera utilisé pour construire les expressions pour les flux de la densité d'énergie  $e$  et de la concentration  $c$  respectivement.

Comme la variable champ de phase  $\varphi(x, t)$  n'est pas une quantité conservée, la forme appropriée de l'équation d'évolution pour le champ de phase est [BTG.1995] :

$$\begin{aligned} & \frac{D\varphi(x, t)}{Dt} \\ &= M_\varphi \frac{\delta S(\varphi, c, e)}{\delta \varphi} \end{aligned} \quad (II - 3)$$

Où  $M_\varphi > 0$  est le paramètre de mobilité inter-faciale

$$\begin{aligned} M_\varphi &= cM_B - (1 \\ & \quad - c)M_A \end{aligned} \quad (II - 4)$$

$$M_A = \frac{(T_m^A)^2 \beta_A}{\sqrt{2} L_A \delta_A}, M_B = \frac{(T_m^B)^2 \beta_B}{\sqrt{2} L_B \delta_B}$$

$\beta_X$  : Coefficient cinétique linéaire du constituant X,

$T_m^X$  : La température de fusion du constituant X,

$\delta_X$  : L'épaisseur d'interface du composant X,

$L_X$  : La chaleur latente du composant X.

L'opérateur  $\delta$  désigne la dérivée variationnelle et  $S(\varphi, c, e)$  est l'entropie fonctionnelle qui sera donnée plus tard. La variable champ de phase  $\varphi(x, t)$  varie dans l'intervalle  $[0; 1]$  et sa valeur dans la phase solide est 0 et dans la phase liquide est 1.

## II.2.2. Evolution de l'équation de la variable champ de phase :

Pour dériver l'équation d'évolution de la variable champ de phase  $\varphi(x, t)$  qui indique la phase du matériau à chaque point  $(x, t)$ ; Nous exigeons que l'entropie d'un système irréversible augmente toujours localement pour un système où l'énergie interne et la concentration sont conservés, l'entropie est représentée par la fonctionnelle [BTG.1995] :

$$S(\varphi, c, e) = \int \left( s(\varphi, c, e) - \frac{\epsilon_\theta^2}{2} |\nabla\varphi|^2 \right) dx \quad (II - 5)$$

Où  $s(\varphi, c, e)$  est la densité d'entropie,  $e(x, t)$  l'énergie interne  $c(x, t)$  est la fraction molaire du soluté B dans le solvant A. Le second terme dans l'intégrale est un terme d'entropie de gradient analogue au terme du gradient d'énergie dans l'énergie libre.

Et le paramètre  $\epsilon_\theta$  est le paramètre d'énergie inter-faciale qui représente les corrections du gradient de densité d'entropie.

Alors :

$$\frac{\delta}{\delta\varphi} S(\varphi, c, e) = \int \left( \frac{\partial s(\varphi, c, e)}{\partial\varphi} - \frac{\partial}{\partial\varphi} \left( \frac{\epsilon_\theta^2}{2} |\nabla\varphi|^2 \right) \right) \quad (II - 6)$$

Suivant le théorème de divergence :

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} \left( \frac{\epsilon_\theta^2}{2} |\nabla\varphi|^2 \right) = \epsilon_\theta \frac{\partial\epsilon_\theta}{\partial\varphi} |\nabla\varphi|^2 - \text{div}(\epsilon_\theta^2 \nabla\varphi) = -\epsilon_\theta \frac{\partial\epsilon_\theta}{\partial\theta} \frac{\partial\theta}{\partial\varphi} |\nabla\varphi|^2 + \text{div}(\epsilon_\theta^2 \nabla\varphi)$$

On pose :  $\epsilon_\theta' = \frac{\partial\epsilon_\theta}{\partial\theta}$  et  $A = \epsilon_\theta \epsilon_\theta' \frac{\partial\theta}{\partial\varphi} |\nabla\varphi|^2$

$$\frac{\delta S}{\delta\varphi} = \frac{\partial s}{\partial\varphi} + \text{div}(\epsilon_\theta^2 \nabla\varphi) - A(\epsilon_\theta, \epsilon_\theta', \frac{\partial\theta}{\partial\varphi}, |\nabla\varphi|) \quad (II - 7)$$

Comme nous le savons de la base de thermodynamique, la densité d'énergie libre peut être définie d'une part :

$$\begin{cases} f(\varphi, c, T) = e(\varphi, c, T) - Ts(\varphi, c, e) & (II - 8) \\ \frac{\partial s(\varphi, c, e)}{\partial e} = \frac{1}{T} & (II - 9) \end{cases}$$

$$df(\varphi, c, T) = de(\varphi, c, T) - Tds(\varphi, c, e) - s(\varphi, c, e)dT \quad (II - 10)$$

$$df(\varphi, c, T) = de(\varphi, c, T) - T \left( \frac{\partial s}{\partial \varphi} \partial \varphi + \frac{\partial s}{\partial e} \partial e + \frac{\partial s}{\partial c} \partial c \right) - s(\varphi, c, e)dT \quad (II - 11)$$

$$df(\varphi, c, T) = -T \frac{\partial s}{\partial \varphi} \partial \varphi - T \frac{\partial s}{\partial c} \partial c - s(\varphi, c, e)dT \quad (II - 12)$$

Et d'autre part :

$$df(\varphi, c, T) = \frac{\partial f}{\partial \varphi} \partial \varphi + \frac{\partial f}{\partial e} \partial e + \frac{\partial f}{\partial T} \partial T \quad (II - 13)$$

Alors :

$$\left\{ \frac{\partial s(\varphi, c, e)}{\partial \varphi} = -\frac{1}{T} \frac{\partial f(\varphi, c, T)}{\partial \varphi} \right. \quad (II - 14)$$

$$\left. \frac{\partial s(\varphi, c, e)}{\partial c} = -\frac{1}{T} \frac{\partial f(\varphi, c, T)}{\partial c} \right. \quad (II - 15)$$

$$\left. \frac{\partial f(\varphi, c, T)}{\partial c} = -s(\varphi, c, e) \right. \quad (II - 16)$$

Une relation explicite de la densité d'énergie libre  $f(\varphi, c, T)$  d'un alliage binaire est donnée [BTG.1995] :

$$f(\varphi, c, T) = (1 - c)\mu_A + c\mu_B \quad (II - 17)$$

$\mu_A, \mu_B$  Sont les potentiels chimiques correspondants des deux espèces constitutives, et sont définis par

$$\mu_A(\varphi, c, T) = f_A(\varphi, T) + \lambda(\varphi)c^2 + \frac{RT}{V_m} \ln(1 - c) \quad (II - 18)$$

$$\mu_B(\varphi, c, T) = f_B(\varphi, T) + \lambda(\varphi)(1 - c)^2 + \frac{RT}{V_m} \ln(c) \quad (II - 19)$$

$f_A(\varphi, T), f_B(\varphi, T)$  Sont les densités d'énergie libres pour les substances A et B, respectivement, R est la constante de gaz universelle,  $V_m$  est le volume molaire et  $\lambda(\varphi)$  Le paramètre d'interaction de solution régulière associé à l'enthalpie de mélange et est supposé être

$$\lambda(\varphi) = \lambda_s + p(\varphi)(\lambda_L - \lambda_s) \quad (II - 20)$$

Où les paramètres  $\lambda_s$  et  $\lambda_L$  sont les enthalpies de mélange du solide et du liquide respectivement.

Si on suppose que la solution est idéale comme [BTG1995], donc les paramètres  $\lambda_s$  et  $\lambda_L$  sont supposés être zéro et donc  $\lambda(\varphi) = 0$ .

On a l'énergie d'un corps pure :

$$f(\varphi, T) = e(\varphi, T) - Ts(\varphi, T) \quad (II - 21)$$

Où  $e(\varphi, T)$  est la densité d'énergie interne et  $s(\varphi, T)$  est la densité d'entropie.

La densité d'énergie interne pour chaque substance est supposée avoir la forme [BTG.1995] :

$$e(\varphi, T) = e_s(\varphi, T) + p(\varphi)(e_L(T) - e_s(T)) \quad (II - 22)$$

Où  $e_S(T)$  et  $e_L(T)$  sont les énergies internes solides et liquides respectivement.

$$e_S(T) = e_S(T_m) + C_S(T - T_m) \quad (II - 23)$$

$$e_L(T) = e_L(T_m) + C_L(T - T_m) \quad (II - 24)$$

Où  $T_m$  est la température de fusion,  $C_S$  et  $C_L$  sont les capacités thermiques solide et liquide et  $e_S(T_m)$  et  $e_L(T_m)$  sont les énergies internes du solide et du liquide à la température de fusion respectivement. Le facteur  $p(\varphi)$  doit être choisi ici de la manière qu'il soit 0 en phase solide pour récupérer la densité d'énergie interne du solide et 1 dans la phase liquide pour obtenir la densité d'énergie interne du liquide pour la substance pure A ou B, c'est-à-dire satisfaire Les conditions suivantes :

$$p(0) = p(1) = 0$$

$$p'(\varphi) > 0, \quad \forall \varphi \in ]0,1[$$

Ici, nous avons choisi comme [BTG.1995] la forme :

$$p(\varphi) = \varphi^3(10 - 15\varphi + 6\varphi^2) \quad (II - 25)$$

Pour le choix de la fonction  $p(\varphi)$  voir les références [BTG1995, KES.2001, RMZ.2005].

La chaleur latente d'un élément pure est définie comme :

$$L = e_L(T_m) - e_S(T_m) \quad (II - 26)$$

En supposant que les capacités calorifiques sont identiques pour la phase solide et liquide de chaque substance, on peut écrire la forme finale des densités d'énergie interne utilisant les équations (II-12), (II-13) et (II-15) :

$$e(\varphi, T) = e_s(T_m) + Lp(\varphi) + C(T - T_m) \quad (II - 27)$$

En utilisant maintenant l'équation (II-16), l'équation (II-21) peut être écrite comme :

$$f(\varphi, T) = e(\varphi, T) + T \frac{\partial f}{\partial T}(\varphi, T) \quad (II - 28)$$

Ou bien :

$$e(\varphi, T) + T \frac{\partial f}{\partial T}(\varphi, T) - f(\varphi, T) = 0 \quad (II - 29)$$

$$T^2 \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}(\varphi, T) - e(\varphi, T) = 0 \quad (II - 30)$$

Et en divisant par  $T^2$ , nous obtenons :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}(\varphi, T) - \frac{e(\varphi, T)}{T^2} = 0 \quad (II - 31)$$

En intégrant l'équation ci-dessus par rapport à T, nous avons :

$$f(\varphi, T) = T \left( \int_T^{T_m} \frac{e(\varphi, T)}{T^2} dT + \frac{1}{T_m} f(\varphi, T_m) \right) \quad (II - 32)$$

Selon l'équation (II-28), nous avons :

$$f(\varphi, T) = T \left( \int_T^{T_m} \frac{e_s(T_m) + Lp(\varphi) + C(T - T_m)}{T^2} dT + \frac{1}{T_m} f(\varphi, T_m) \right) \quad (II - 33)$$

En simplifiant l'équation, on arrive à :

$$f(\varphi, T) = \frac{T}{T_m} f(\varphi, T_m) + e_S(T_m) \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + CT_m \left(\frac{T}{T_m} - 1\right) + Lp(\varphi) \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + CT \ln\left(\frac{T}{T_m}\right) \quad (II)$$

- 34)

$$f(\varphi, T) = \frac{T}{T_m} f(\varphi, T_m) + [e_S(T_m) - CT_m + Lp(\varphi)] \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + CT \ln\left(\frac{T}{T_m}\right) \quad (II)$$

- 35)

Maintenant l'expression  $f(\varphi, T_m)$  ne doit être déterminée que pour obtenir la forme finale de la densité d'énergie libre de chaque substance. Le choix de  $f(\varphi, T_m)$  dépend de la variable de champ de phase car on doit avoir la densité d'énergie libre de la substance I en phase solide à  $\varphi = 0$  et en phase liquide à  $\varphi = 1$ . En outre, la densité d'énergie libre doit être symétrique à la température de fusion par rapport à  $\varphi = 1/2$ . Ainsi, la densité d'énergie libre  $f(\varphi, T_m)$  qui suit ces conditions peut être choisie comme fonction  $g(\varphi)$  qui satisfait les conditions suivantes :

$$g(0) = g(1) = 0$$

$$g'(\varphi) = 0 \text{ si } \varphi = 0, \frac{1}{2}, 1$$

$$g''(0) > 0, g''(1) > 0$$

$$g(\varphi) = g(1 - \varphi)$$

Cette fonction est choisie dans [BTG.1995] :

$$g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2 \quad (II)$$

- 36)

Plus de détails sur le choix et les propriétés de la fonction  $g(\varphi)$  se trouvent dans [BTG.1995], [KES.2001].

Par conséquent, la forme de  $f(\varphi, T_m)$  est supposée être :

$$f(\varphi, T_m) = T_m W_I \varphi^2 (1 - \varphi)^2 \quad (II-37)$$

Où  $W_I$  est une caractéristique de l'élément  $I = A, B$  définie selon [BTG.1995] :

$$W_I = \frac{3\sigma_I}{\sqrt{2}T_m^l \delta_I} \quad (II-38)$$

$\sigma_I$  : Est l'énergie d'interface solide-liquide de l'élément pure  $I$ .

$\delta_I$  : L'épaisseur d'interface de l'élément pure  $I$ .

En dérivant l'équation (II-37) par rapport à  $\varphi$  et en utilisant l'équation (II-38), nous avons :

$$\frac{\partial f(\varphi, T_m)}{\partial \varphi} = T W_I g'(\varphi) + L p'(\varphi) \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (II-39)$$

$$\text{Où } g'(\varphi) = \frac{\partial g(\varphi)}{\partial \varphi}, p'(\varphi) = \frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi}$$

Ainsi, la forme finale de la densité d'énergie libre pour la substance  $I$ , où  $I = A, B$ , peut être donnée comme :

$$f_I(\varphi, T_m^l) = T W_I \varphi^2 (1 - \varphi)^2 + [e_{I,S}(T_m^l) - C T_m^l + L_I p(\varphi)] \left(1 - \frac{T}{T_m^l}\right) - C_I T \ln\left(\frac{T}{T_m^l}\right) \quad (II-40)$$

En utilisant maintenant les équations (II-12) - (II-18) dans l'équation (II-13), nous avons :

$$\frac{\partial s}{\partial \varphi} = -\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \varphi} [(1 - c)(f_A(\varphi, T) +$$

$$\frac{RT}{V_m} \ln(1-c)] + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ c \left( f_B(\varphi, T) + \frac{RT}{V_m} \ln(c) \right) \right] \quad (II - 41)$$

En utilisant l'équation (II-39) et en effectuant la dérivation par rapport à  $\varphi$ , l'équation ci-dessus devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial \varphi} = & -\frac{1}{T} (1-c) \left[ W_A g'(\varphi) T + p'(\varphi) L_A \left( 1 - \frac{T}{T_m^A} \right) \right] \\ & - \frac{1}{T} c \left[ W_B g'(\varphi) T + p'(\varphi) L_B \left( 1 - \frac{T}{T_m^B} \right) \right] \end{aligned} \quad (II - 42)$$

Et comme  $p'(\varphi) = 30g(\varphi)$ , on a donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial \varphi} = & -(1-c) \left[ W_A g'(\varphi) T + 30g(\varphi) L_A \left( \frac{1}{T} - \frac{T}{T_m^A} \right) \right] \\ & - c \left[ W_B g'(\varphi) T + 30g(\varphi) L_B \left( \frac{1}{T} - \frac{T}{T_m^B} \right) \right] \end{aligned} \quad (II - 43)$$

Et on peut écrire :

$$\frac{\partial s}{\partial \varphi} = -(1-c) H_A(\varphi, T) - c H_B(\varphi, T) \quad (II - 44)$$

Où

$$H_I = \left[ W_I g'(\varphi) T + 30g(\varphi) L_I \left( \frac{1}{T} - \frac{T}{T_m^I} \right) \right] \quad I = A, B \quad (II - 45)$$

En remplaçant l'équation (II.32) par l'équation (II-6), puis l'équation résultante dans l'équation (II-3), on obtient l'équation :

$$\frac{D\varphi(x, t)}{Dt} = M_\varphi \left[ \text{div} (\epsilon_\theta^2 \nabla \varphi) - A(\epsilon_\theta, \epsilon_\theta', \frac{\partial \theta}{\partial \varphi}, |\nabla \varphi|) \right]$$

$$-(1 - c)H_A(\varphi, T) - cH_B(\varphi, T) \quad (II) \\ - 46)$$

Qui est l'équation générale du champ de phase, où les opérateurs  $A(\epsilon_\theta, \epsilon_\theta', \frac{\partial \theta}{\partial \varphi}, |\nabla \varphi|)$  et  $div(\epsilon_\theta^2 \nabla \varphi)$  restent à calculer. On peut calculer ces opérateurs en introduisant l'opérateur  $\epsilon_\theta$ .

### **II.2.3. Cas deux dimensions :**

En deux dimensions, le paramètre  $\epsilon_\theta$  est supposé anisotrope et est défini comme [BTG.1995] :

$$\epsilon_\theta = \epsilon \eta = \epsilon(1 + \gamma \cos k\theta) \quad (II) \\ - 47)$$

Où l'anisotropie signifie que  $\epsilon_\theta$  est dépendant de la direction de l'interface solide-liquide,  $\gamma$  est l'amplitude anisotrope,  $k$  le nombre de mode,  $\epsilon$  est une constante et  $\theta$  est l'angle entre la normale de l'interface locale et un vecteur de base désigné du cristal, les indices  $x$  et  $y$  sont utilisés pour désigner les dérivées partielles par rapport aux coordonnées spatiales,

$$\tan \theta = \frac{\varphi_y}{\varphi_x} \quad (II) \\ - 48)$$

$$\text{Où } \varphi_y = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \varphi_x = \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

L'anisotropie joue un rôle important dans la modélisation du processus de solidification dendritique. En effet, par exemple, pour les alliages métalliques, la forme des dendrites est habituellement symétrique et comporte quatre bras de dendrite majeurs et des bras mineurs autour d'eux. Dans le modèle de solidification, le nombre de mode  $k$ , dans la fonction d'anisotropie  $\epsilon_\theta$ , représente habituellement les bras de dendrite. Si l'on veut

obtenir une dendrite à quatre bras, on fixe la valeur de  $k$  égale à 4. Sa valeur dépend de la forme des dendrites obtenues dans un alliage particulier.

Pour insérer le facteur d'anisotropie dans le model de solidification, nous allons recommencer à partir de l'équation (II-7) jusqu'on trouve la forme finale de l'évolution de l'équation de la variable champ de phase :

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_\varphi} \frac{D\varphi(x,t)}{Dt} = & \bar{\epsilon}^2 \nabla \cdot (\eta^2 \nabla \varphi) - (1-c)H_A(\varphi, T) - cH_B(\varphi, T) - \bar{\epsilon}^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \eta' \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \\ & + \bar{\epsilon}^2 \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \eta' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (II - 49)$$

A l'aide des relations trigonométriques la forme finale de l'évolution de l'équation de la variable champ de phase peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_\varphi} \frac{D\varphi(x,t)}{Dt} = & (\epsilon_0^2 \eta^2 \Delta \varphi - (1-c)H_A(\varphi, T) - cH_B(\varphi, T)) - \frac{\epsilon_0^2 (\eta \eta'' + (\eta')^2)}{2} \{ 2\varphi_{xy} \sin 2\theta - \\ & \Delta \varphi - (\varphi_{yy} - \varphi_{xx}) \cos 2\theta \} + \epsilon_0^2 \eta \eta' \{ \sin 2\theta (\varphi_{yy} - \varphi_{xx}) + \\ & 2\varphi_{xy} \cos 2\theta \} \end{aligned} \quad (II - 50)$$

Pour avoir plus de détails sur le développement de l'anisotropie, voir la référence [RSD.2010].

#### **II.2.4. Equation de concentration:**

Le flux  $J_c$  peut être exprimé par les lois linéaires irréversibles comme [BTG.1995]

$$J_c = M_c \nabla \frac{\delta S(\varphi, c, e)}{\delta c} \quad (II - 51)$$

Où :

$$M_c = D(\varphi) \frac{V_m c(1-c)}{R} \quad (II - 52)$$

Et  $D(\varphi) = D_S + p(\varphi)(D_L - D_S)$ , tel que  $D(\varphi)$  est le coefficient d'inter-diffusion A-B,  $D_L$  coefficient de diffusion liquide et  $D_S$  coefficient de diffusion solide.

Pour modéliser l'équation de concentration pour le mélange A-B nous suivons les mêmes étapes que l'équation de champ de phase, nous commençons par :

$$\frac{\partial s(\varphi, c, e)}{\partial \varphi} = -\frac{1}{T(x, t)} \frac{\partial f(\varphi, c, T)}{\partial \varphi} \quad (II - 53)$$

$$\frac{\delta S(\varphi, c, e)}{\delta c} = \frac{\partial s(\varphi, c, e)}{\partial \varphi} \quad (II - 54)$$

Et  $J_c =$

$$M_c \nabla \left( -\frac{\mu_B(\varphi, c, T) - \mu_A(\varphi, c, T)}{T(x, t)} \right) \quad (II - 55)$$

Puisque la température  $T(x, t)$  est supposée être constante dans la dérivation de l'équation de concentration, l'équation ci-dessus peut être écrite comme suite :

$$J_c = -\frac{M_c}{T} \nabla (\mu_B(\varphi, c, T) - \mu_A(\varphi, c, T)) \quad (II - 56)$$

Le développement de l'équation (II-56) est de même façon que l'équation de champ de phase donne :

$$\frac{dc}{dt} = \nabla D_\varphi \left[ \nabla c + \frac{V_m c(1-c)}{R} (H_B(\varphi, T) - H_A(\varphi, T)) \nabla \varphi \right] \quad (II - 57)$$

L'équation (II-57) représente la forme finale de l'équation d'évolution pour la concentration du soluté.

## **II.3. L'ADDITION DE TERME D'EXCES D'ENERGIE DANS LE MODELE**

### **II.3.1. Expression de l'enthalpie libre d'excès:**

La relation de l'enthalpie libre d'excès développée sur la base orthogonale de Legendre s'écrit:

$$G^{ex} = f(c) \sum_{i=0}^n A_i(T) L_i(c) \quad (II)$$

– 60)

$A_i(T)$ : sont des fonctions de la température.

$f(c)$  : est une fonction de la fraction atomique du second constituant.

Pour donner plus de sens physique au formalisme on prend  $G^{ex}(0, T) = G^{ex}(1, T) = 0$  et pour joindre le modèle des solutions régulières d'Hildbrand, comme il est souhaitable que  $G^{ex}$  satisfasse à la loi de Raoult en solution diluée, pour toutes ces raisons  $f(c)$  s'écrit sous la forme:

$$f(x) = c(1 - c) \quad (II)$$

– 61)

D'après la relation de Gibbs-Helmholtz, l'enthalpie libre d'excès est la combinaison à toute température d'un terme enthalpique et d'un terme entropique ( $G=H-TS$ ). L'évolution avec la température de ces deux derniers se traduit par l'existence d'une chaleur spécifique d'excès. H et S s'écrivent donc à l'aide des intégrations de Helmholtz:

$$H = \int_{T_0}^T C_p^{ex}(T) dT \quad (II) \\ - 62)$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_p^{ex}(T)}{T} dT \quad (II) \\ - 63)$$

Où  $C_p^{ex}(T)$  : est la chaleur spécifique d'excès.

Si on ne sait rien sur la chaleur spécifique des phases du système, on peut admettre que  $C_p^{ex}(T)$  est nul sans affecter de manière trop importante la plupart des calculs d'enthalpie et d'entropie ( règle de Koop-Neumann ), donc H et S sont indépendants de la température. Nous avons utilisé cette hypothèse dans notre méthode de calcul. Les coefficients  $A_i(T)$  s'écrivent alors sous la forme:

$$A_i(T) = a_i + b_i T \quad (II) \\ - 64)$$

$a_i, b_i$ : Sont des constants.

Dans le modèle de Warren-Boettinger [BTG.1995], le Ni-Cu est une solution idéale, donc le paramètre d'interaction  $\lambda(\varphi) = 0$ , mais dans notre prédiction  $\lambda(\varphi)$  est associé à l'énergie d'excès du mélange solide et liquide [RDL.1945, MTN.2003] Où :

$$\lambda(\varphi) = \lambda_S + p(\varphi)(\lambda_L - \lambda_S) \quad (II - 58)$$

$$\frac{\partial \lambda(\varphi)}{\partial \varphi} = p(\varphi)'(\lambda_L - \lambda_S) \quad (II) \\ - 59)$$

$\lambda_S, \lambda_L$  : L'énergie d'excès de mélange solide et l'énergie d'excès de mélange solide et liquide, respectivement. Ils sont présentés par le polynôme de Redlich-Kister dans l'évaluation thermodynamique des systèmes binaires par des méthodes CALPHAD [RDL.1945].

$\lambda_S, \lambda_L$  : sont données par [RDL.1945, MTN.2003] :

$$\lambda_S = \sum_{i=0}^n (a_i^S - b_i^S T)(1 - 2c)^i \quad (II)$$

- 60)

$$\lambda_L = \sum_{i=0}^n (a_i^L - b_i^L T)(1 - 2c)^i \quad (II)$$

- 61)

Où:  $(a_i^S, b_i^S), (a_i^L, b_i^L)$  sont les paramètres d'interaction entre les atomes dans le solide et le liquide, respectivement. Ces paramètres peuvent être pris directement à partir du développement du diagramme de phase en utilisant la méthode CALPHAD. Si  $i = 0$ , la solution est régulière sinon la solution est réelle.

Après avoir remplacé  $\lambda(\varphi)$  dans le développement du champ de phase, nous trouvons les nouvelles énergies libres:

$$H_A^E(\varphi, T) = W_A g'(\varphi) + L_A p'(\varphi) \left(1 - \frac{T}{T_m^l}\right) + \frac{c^2}{T} \left[ 30g(\varphi) [(a_i^L - b_i^L T)(1 - 2c)^i - (a_i^S - b_i^S T)(1 - 2c)^i] \right] \quad (II)$$

- 62)

$$H_B^E(\varphi, T) = W_B g'(\varphi) + L_B p'(\varphi) \left(1 - \frac{T}{T_m^l}\right) + \frac{(1-c)^2}{T} \left[ 30g(\varphi) [(a_i^L - b_i^L T)(1 - 2c)^i - (a_i^S - b_i^S T)(1 - 2c)^i] \right] \quad (II)$$

- 63)

Enfin, le champ de phase et les équations de concentration pour la solution réelle avec l'addition d'excès d'énergie sont:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_\varphi} \frac{D\varphi(x, t)}{Dt} = & \bar{\epsilon}^2 \nabla \cdot (\eta^2 \nabla \varphi) - (1 - c) H_A^E(\varphi, T) - c H_B^E(\varphi, T) - \bar{\epsilon}^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \eta' \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \\ & + \bar{\epsilon}^2 \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \eta' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (II)$$

- 64)

$$\frac{Dc}{Dt} = \text{div} \left( D(\varphi) \left( \nabla c + \frac{V_m c (1 - c)}{R} (H_B^E(\varphi, T) - H_A^E(\varphi, T)) \nabla \varphi \right) \right) \quad (II)$$

- 65)

## ***II.4. SIMULATION NUMERIQUE***

### ***II.4.1. Méthode des différences finis:***

#### ***II.4.1.1. Définition :***

Il existe un certain nombre de techniques générales pour l'approximation numérique des équations aux dérivées partielles (EDP), y compris les méthodes des différences finies, des éléments finis et des méthodes des spectres. Elles aboutissent toutes à un ensemble d'équations algébriques dont la solution constitue une approximation de la solution du problème continu. Nous avons choisi de travailler avec des méthodes de différences finies, qui conduisent à des systèmes structurés approchant les EDP.

Les techniques des différences finies sont conceptuellement simples. Les équations algébriques sont obtenues en remplaçant les dérivées partielles par des différences des quotients. En résolvant le système, on obtient une valeur approximative de la solution en chaque point de la grille de calcul. Pour les EDP dépendantes du temps, nous

considérons la grille de calcul comme une représentation discrète de l'espace seulement. A partir d'un état initial, la solution est avancée dans le temps en résolvant un ensemble d'équations algébriques par pas du temps.

En apparence, cette méthode apparaît comme étant la plus simple à mettre en œuvre car elle procède en deux étapes : d'une part la discrétisation par différences finies des opérateurs de dérivation/différentiation, d'autre part la convergence du schéma numérique ainsi obtenu lorsque la distance entre les points diminue.

#### **II.4.1.2. La discrétisation :**

Une discrétisation des opérateurs différentiels (dérivées premières, secondes, etc., partielles ou non) peut être obtenue par les formules de Taylor. En un point  $x$  et pour une valeur  $h$  du pas de discrétisation spatial et  $\Delta t$  pas de discrétisation de temps. Soit  $\varphi$  trois fois dérivable sur l'intervalle  $[x-h, x+h]$ , la formule de Taylor-Young conduit aux deux relations :

$$\varphi(x+h) = \varphi(x) + \sum_{n=1}^3 \frac{h^n}{n!} \varphi^{(n)}(x) + h^3 \epsilon_1(x, h) \quad (II)$$

– 66)

$$\varphi(x-h) = \varphi(x) + \sum_{n=1}^3 -\frac{h^n}{n!} \varphi^{(n)}(x) + h^3 \epsilon_2(x, h) \quad (II)$$

– 67)

Où la fonction  $\epsilon_i(x, h)$  converge vers 0 avec  $h$ .

$$\frac{\varphi(x+h) - \varphi(x)}{h} = \varphi'(x) + \frac{h}{2} \varphi''(x) + \frac{h^2}{3!} \varphi'''(x) + h^2 \epsilon_1(x, h) \quad (II)$$

– 68)

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(x-h) - \varphi(x)}{h} \\ = -\varphi'(x) + \frac{h}{2}\varphi''(x) - \frac{h^2}{3!}\varphi'''(x) + h^2\epsilon_2(x, h) \end{aligned} \quad (II-69)$$

Les équations (II-68) et (II-69) correspondent à deux approximations de  $u'(x)$  du 1<sup>er</sup> ordre en  $h$ . En soustrayant les développements précédents, ce qui revient à faire la moyenne des deux différences finies antérieure et postérieure à  $u(x)$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(x+h) - \varphi(x-h)}{2h} \\ = \varphi'(x) + \frac{h^2}{6}\varphi'''(x) + h^2\epsilon_3(x, h) \end{aligned} \quad (II-70)$$

(II-70) est une approximation de  $\varphi'(x)$  du 2<sup>eme</sup> ordre en  $h$ .

Et

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(x+2h) - 2\varphi(x+h) + \varphi(x)}{h^2} \\ = \varphi''(x) + \frac{h^2}{6}\varphi'''(x) + h^2\epsilon_3(x, h) \end{aligned} \quad (II-71)$$

(II-71) est une approximation de  $\varphi''(x)$  du 2<sup>eme</sup> ordre en  $h$ .

Pour une équation a deux variables  $\varphi(x, y)$  :

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(x+h, y) + \varphi(x-h, y) + \varphi(x, y+h) + \varphi(x, y-h) - 4\varphi(x, y)}{h^2} \\ = \Delta\varphi(x, y) + \frac{h^2}{12}(\varphi_x^4(x, y) + \varphi_y^4(x, y)) + h^2\epsilon_5(x, h) \end{aligned} \quad (II-72)$$

(II-72) est une approximation du Laplacien de  $\Delta\varphi(x, y)$  du 2<sup>eme</sup> ordre en  $h$ .

Dans le cas de la modélisation champ de phase :

$$\frac{d\varphi(x, t)}{dt} = \frac{\varphi^{t+1} - \varphi^t}{\Delta t} \quad (II - 73)$$

Comme une discrétisation du temps. Le choix de  $\Delta t$  doit être fait de telle manière que les équations restent stables en itération à pas de temps. Pour l'équation de diffusion en deux dimensions, on peut montrer que :

$$\Delta t < \frac{h^2}{4D_s} \quad (II - 74)$$

Pour la stabilité, tandis que la présence d'un terme de source non linéaire dans le model la simulation nécessiterait des pas de temps plus petits que la restriction (II-74). Alors grace aux expériences numériques nous arrivons à la restriction :

$$\Delta t < \frac{h^2}{5D_s} \quad (II - 75)$$

Qui fonctionne bien pour les choix non trop grands de l'anisotropie. Les données numérique de simulation sont clairement illustrés dans la section « application NiCu »

#### ***II.4.2. La non dimensionnalisation :***

Pour des raisons de commodité, les équations (II-64), (II-65) sont transformées sans dimensions (la forme non dimensionnalisation). La longueur et le temps ont été mis à l'échelle avec une référence de longueur  $l = 0.94\delta$  et le temps de diffusion  $l^2/D_L$  respectivement.

Alors on pose :

$$l = 0.94 \delta [m], \quad \overline{\Delta x} = \frac{\Delta x}{l} = \frac{\Delta h}{l}, \quad \overline{\Delta t} = \frac{\Delta t dl}{l^2}, \quad \bar{d} = \frac{d}{dl}, \quad dl = D_l [m^2/s], \quad \varepsilon_2 = \frac{M_\varphi \bar{\varepsilon}^2}{dl}$$

$$\overline{dp} = \frac{dp}{dl}, \quad dp = \frac{\partial p}{\partial \varphi}, \quad H_b^E p = \frac{dH_b^E p}{d\varphi}, \quad H_a^E p = \frac{dH_a^E p}{d\varphi}$$

L'équation champ de phase et l'équation de concentration s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\varphi^{t+1} - \varphi^t}{\Delta t} = & \varepsilon_2 \left[ \eta^2 \overline{\Delta \varphi^t} - (1 - c^t) \frac{l^2 H_a^E}{\varepsilon^2} - c^t \frac{l^2 H_b^E}{\varepsilon^2} \right] \\ & + \varepsilon_2 \eta \eta' [\sin(2\theta) (\overline{\varphi_{yy}^t} - \overline{\varphi_{xx}^t}) + \overline{\varphi_{xy}^t} 2 \cos(2\theta)] \\ & - \frac{\varepsilon_2}{2} (\eta'^2 + \eta \eta'') [2 \sin(2\theta) \overline{\varphi_{xy}^t} - \overline{\Delta \varphi^t} \\ & - \cos(2\theta) (\overline{\varphi_{yy}^t} - \overline{\varphi_{xx}^t})] \end{aligned} \quad (II)$$

- 76)

$$\begin{aligned} \frac{c^{t+1} - c^t}{\Delta t} = & \bar{d} \overline{\Delta c^t} + \bar{d} c^t (1 - c^t) \left( \frac{V_m}{R} H_b^E - \frac{V_m}{R} H_a^E \right) \overline{\Delta \varphi^t} \\ & + \left[ \overline{dp} + \bar{d} (1 - 2c^t) \left( \frac{V_m}{R} H_b^E - \frac{V_m}{R} H_a^E \right) \right] \overline{\Delta \varphi^t \Delta c^t} \\ & + c^t (1 - c^t) \left[ \overline{dp} \left( \frac{V_m}{R} H_b^E - \frac{V_m}{R} H_a^E \right) + \bar{d} \left( \frac{V_m}{R} H_b^E p - \frac{V_m}{R} H_a^E p \right) \right] \overline{\Delta \varphi^t \Delta \varphi^t} \end{aligned} \quad (II)$$

- 77)

## II.5. APPLICATION NiCu

### II.5.1. diagramme de phase Ni-Cu :

La courbe de refroidissement du cuivre indiquerait que la température de solidification est de  $1083^{\circ}\text{C}$  et pour la courbe de refroidissement du nickel la température de solidification est de  $1445^{\circ}\text{C}$ . Quand on fond un alliage de nickel et de cuivre et quand on le laisse refroidir, la courbe de refroidissement est différente, comme c'est indiqué sur la figure (II-2). La vitesse de refroidissement est modifiée pour laquelle la solidification commence et la chaleur latente se dégage ; un second changement a lieu à la température pour laquelle l'alliage devient complètement solide. L'alliage se solidifie dans un domaine de température et on a un mélange du solide et du liquide pour toute température dans ce domaine. Lorsqu'on a tracé les courbes de refroidissement pour un nombre de composition Cu et Ni, les résultats obtenus peuvent être rassemblés sur un graphique donnant la température en fonction de la composition ; on obtient de diagramme d'équilibre Cu-Ni. La courbe qui correspond au début de solidification c'est le « liquidus » et celle de la fin c'est le « solidus ».

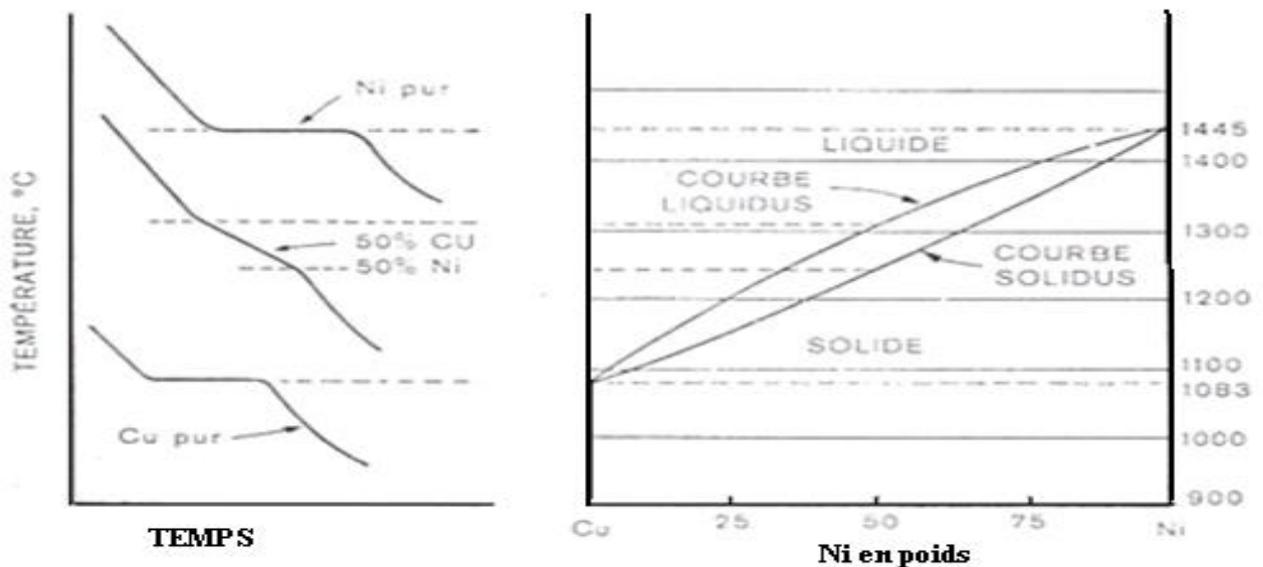


Figure (II-2) : courbes de refroidissement et diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale Cu-Ni. [WIG.1998]

### II.5.2. La simulation numérique :

Nous présentons ici la simulation physique de la croissance des dendrites lors de la solidification de l'alliage Ni-Cu. Pour effectuer cette simulation, nous considérons le modèle anisotrope isotherme bidimensionnel de Warren et Boettinger [BTG.1995] avec l'introduction de l'énergie d'excès dans le modèle. Comme nous le savons, dans les modèles de champ de phase, l'épaisseur de l'interface entre les interfaces solide et liquide doit être très faible, cette restriction nécessite un maillage très dense dans les simulations de croissance des dendrites de telle sorte que le maillage devrait être suffisamment inférieur à l'épaisseur d'interface, Sinon la simulation de la croissance dendritique ne peut être réalisée [SKR.1998]. Le modèle a été résolu avec des conditions aux limites appliquées uniquement aux bords d'une boîte de calcul. Les conditions aux limites de *zéro Neumann* pour  $c$  et  $\phi$  ont été imposées aux limites. Les équations de champ de phase et de concentration sont résolues sur des grilles uniformes bidimensionnelles avec l'espacement des grilles  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  qui présente le pas  $h$  et en utilisant des approximations de différences finies aux dérivées, le second ordre pour la discrétisation de l'espace de formule de différence finis schémas centrée et premier ordre pour la discrétisation du temps. Le choix de la méthode numérique pour résoudre l'équation  $\phi$  et  $c$  n'influence que sur le temps de la résolution, et non sur les résultats.

Nous avons développé un programme informatique pour simuler les progrès de la croissance dendritique en utilisant la méthode des différences finies pour résoudre le système d'équations différentielles (champ de phase et concentration).

Les conditions de simulation du processus de solidification des dendrites ont un effet significatif sur la microstructure simulée. Dans cette simulation, le calcul de la progression de la solidification s'effectue à l'aide d'une taille carrée de **35  $\mu m$**  avec un maillage de grille **750x750**. La condition initiale était une petite surface carrée de solide  $\phi = 0$  au centre d'un liquide  $\phi = 1$  avec la concentration partout égale à  $c_0$  figure (II-3).

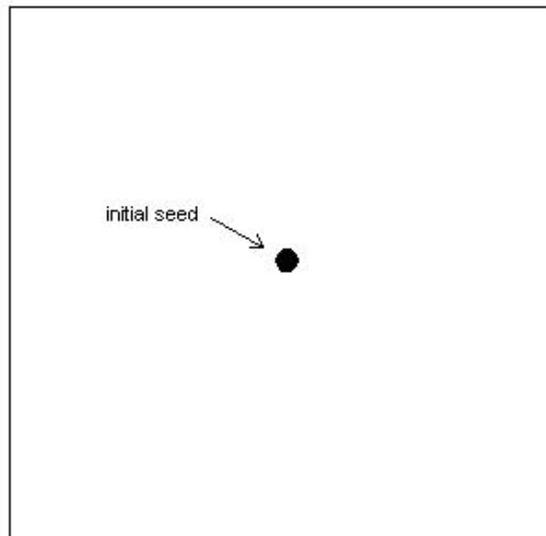


Figure (II-3) : Géométrie du problème.

Nous avons utilisé les données physiques de la solution réelle de Ni-Cu (voir tableau 3) où l'alliage contenant  $c_0 = 0,408$  fraction atomique de Cu dans Ni et  $T = 1574$  K. Pour cette température, la concentration d'équilibre est dans le liquide  $c_l = 0,4668$  et Dans le solide  $c_s = 0,3994$ . Par conséquent, la super-saturation initiale du liquide était  $\Delta x = 0,86$ . Pour les paramètres d'interaction, ils sont calculés par Miettinen [MTN.2003], où les enthalpies d'excès des phases solide et liquide sont développées au premier ordre ( $a_0^S = 8366$ ,  $b_0^S = 2.802$ ,  $a_0^L = 11760$ ,  $b_0^L = 1.084$ ,  $a_1^S = -4360$ ,  $b_1^S = 1.812$ ,  $a_1^L = -1670$ ,  $b_1^L = 0$ ) dans l'évaluation thermodynamique du système (Ni-Cu-Sn) par la méthode CALPHAD et le modèle Redlich-Kister.

Tableau (3) : Données physiques des éléments Cu et Ni. [BTG.1995]

Propriétés	Unité	Nickel	Cuivre
température de fusion ( $T_m$ )	$K$	1728	1358
Chaleur spécifique ( $L$ )	$J/m^3$	$2350 \cdot 10^6$	$1758 \cdot 10^6$
coef. Diff. liquid ( $D_L$ )	$m^2/s$	$10^{-9}$	$10^{-9}$
coef. Diff. solid ( $D_S$ )	$m^2/s$	$10^{-13}$	$10^{-13}$
	$m/K/s$		
Coefficient cinétique linéaire ( $\beta$ )		$3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
Epaisseur d'interface ( $\delta$ )	$m$	$8.48 \cdot 10^{-8}$	$6.01 \cdot 10^{-8}$
	$J/m^2$		
Energie de surface ( $\sigma$ )		0.37	0.29
Volume molaire ( $V_m$ )	$m^3$	$7.46 \cdot 10^{-6}$	$7.46 \cdot 10^{-6}$
Nombre de mode ( $k$ )		4	4
Anisotropie ( $\gamma$ )		0.04	0.04

### II.5.3. Résultats et discussion :

Les figures (II-4.a, II-4.b, II-4.c et II-4.d) montrent le développement de la microstructure pour le cas de solution réelle Ni-Cu où l'énergie d'excès est bien considérée. La figure (II-4.a) présente le grain solide initiale où ( $\phi = 0$ ). Les figures (II-4.b, II-4.c et II-4.d) montrent que la valeur du paramètre de champ de phase  $\phi$  diminue de 1 à 0; Cela signifie une variation de la concentration solide, donc, le grain initial se développe. D'autre part, nous voyons l'apparition des branches primaires de la dendrite et aussi la création de secondes branches entre les primaires.

Dans la figure (II-4.d), on remarque un chevauchement des branches primaires et secondaires. Comme on peut le voir, la variation du paramètre d'ordre  $\phi$  est presque linéaire, où elle diminue rapidement jusqu'à zéro, ce qui représente le temps de formation dendritique et,  $\Delta t = 1.11$  représente le temps de formation.

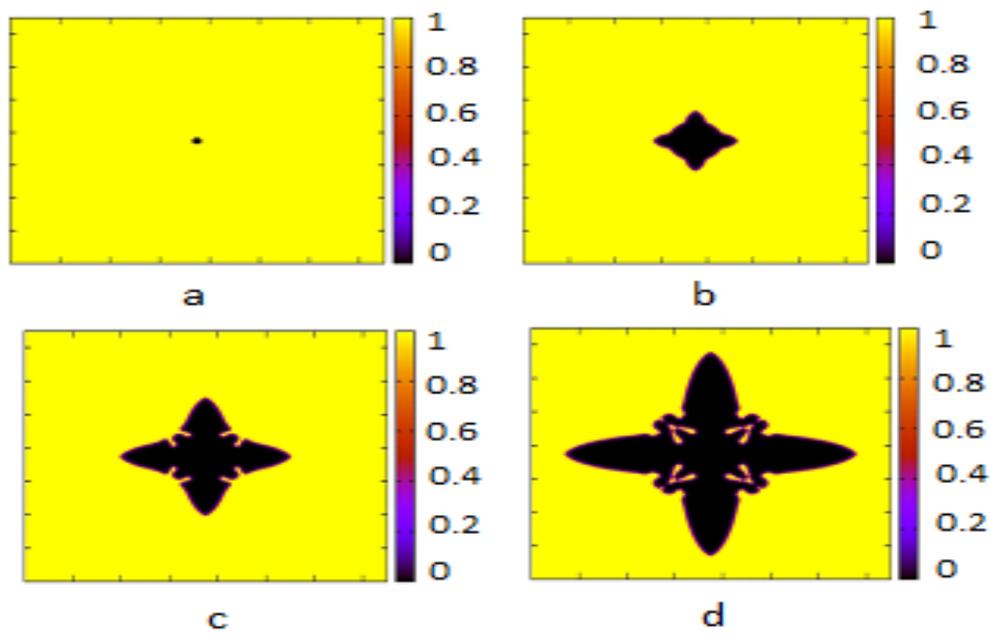


Figure (II-4) : la Croissance dendritique avec excès d'énergie à différents moments  $t$  ( $t(a)=0ms$ ,  $t(b)=0.5ms$ ,  $t(c)=1ms$ ,  $t(d)=2ms$ ) (distribution de  $\phi$ )

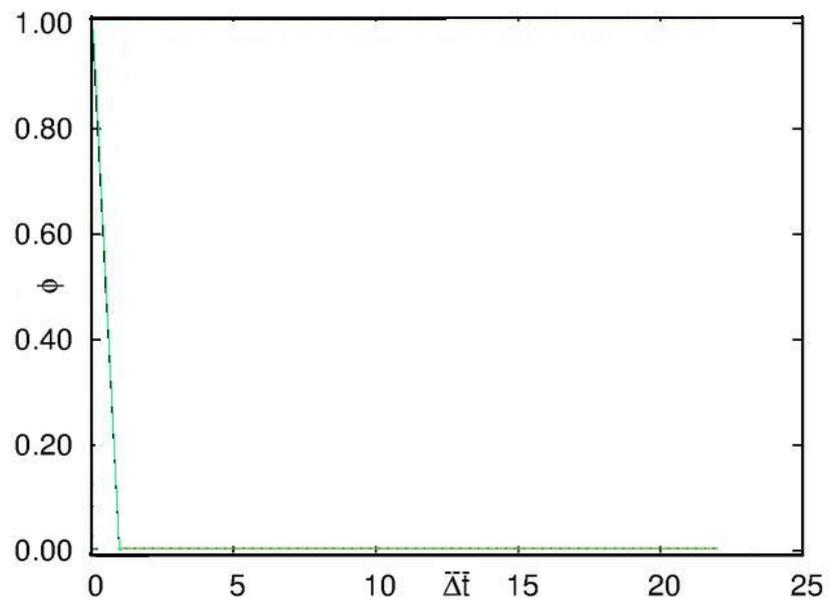


Figure (II-5) : la Croissance dendritique avec excès d'énergie à différents moments  $t$  (variation de  $\phi$ )

Les figures (II-6.a, II-6.b, II-6.c et II-6.d) montrent la distribution de concentration à différents moments ( $t$ ). La figure (II-6.a) présente la solution initiale contenant  $c_o =$

**0.408** fraction atomique de Cu dans Cu-Ni. La figure (II-6.e) montre que la valeur de la concentration de l'élément Cu dans la zone de la dendrite varie dans la plage [**0.39**, **0.47**], la concentration de Cu augmente de **0.408** à **0.425** presque linéairement, puis diminue de **0.425** à **0.408** avec une forme de pente. La phase d'augmentation correspond à la formation de la forme dendrite, et la phase décroissante présente le rejet de l'élément Cu. Dans les images précédentes, on remarque la création d'un film mince riche en Ni autour de la forme du dendrite, du fait de l'absorption de l'élément Cu par la dendrite de l'interface liquide-solide. Selon le figure (II-7), la variation de  $c$  prouve aussi la formation complète de la dendrite à  $\Delta t = 1.11$  comme on le voit aussi sur la figure (II-5).

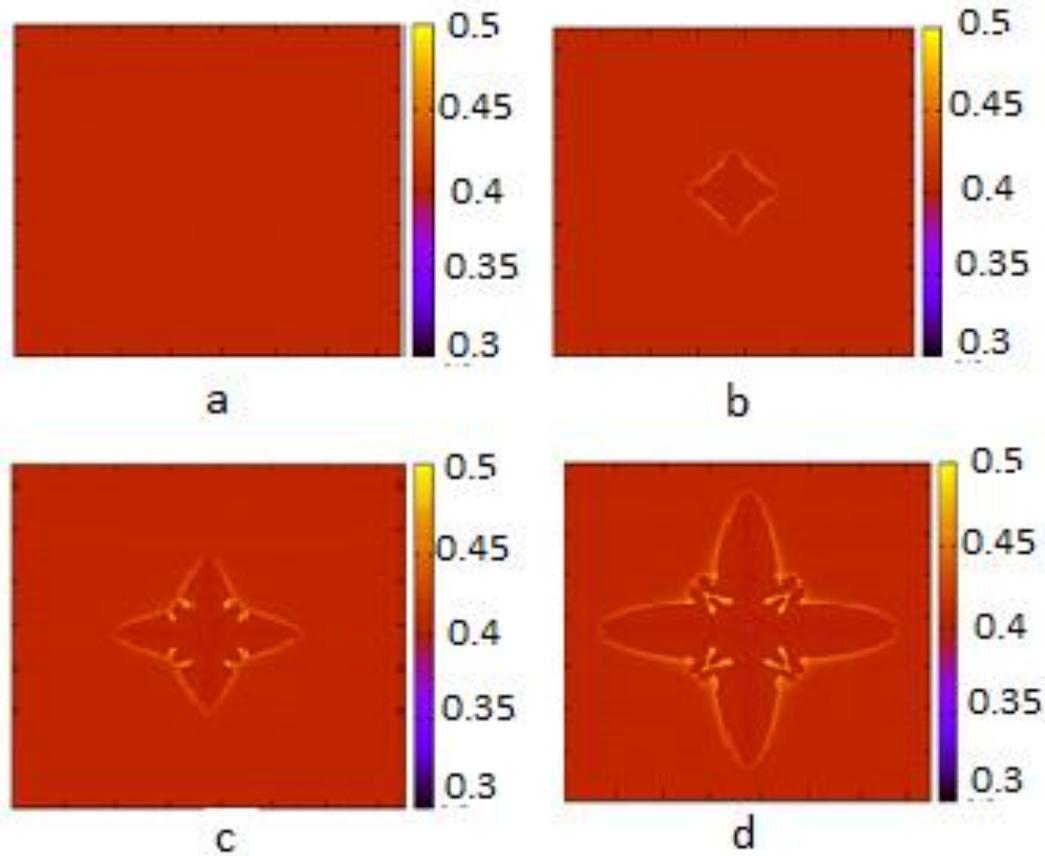


Figure (II-6) : Croissance dendritique avec excès d'énergie à différents moments  $t$   
 ( $t(a)=0\text{ms}$ ,  $t(b)=0.5\text{ms}$ ,  $t(c)=1\text{ms}$ ,  $t(d)=2\text{ms}$ )

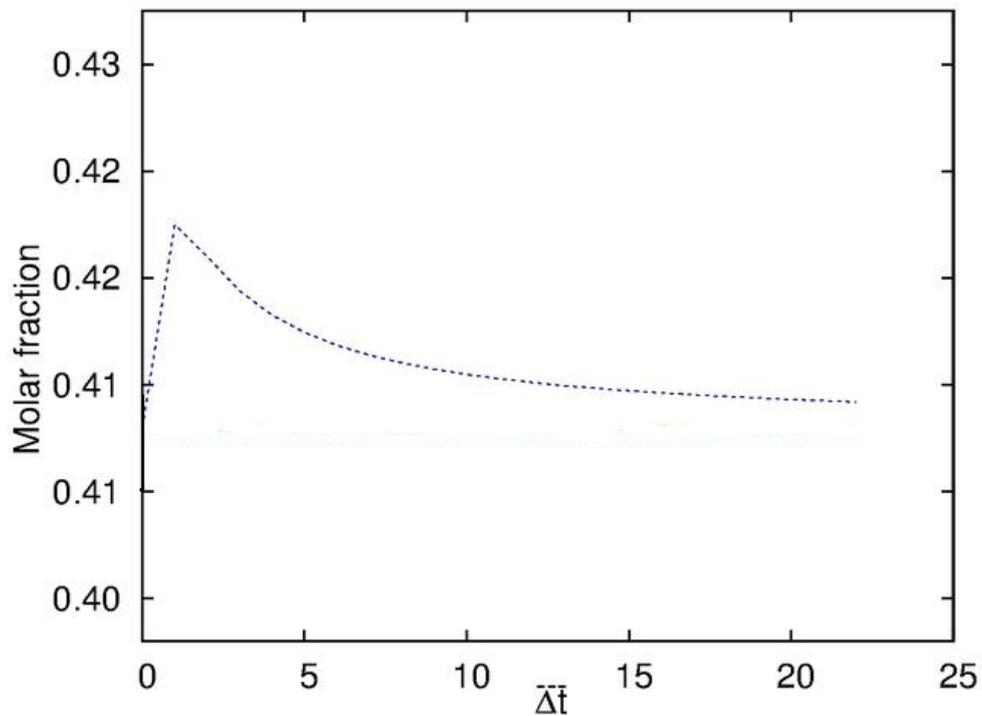


Figure (II-7) : La variation de concentration en fonction du temps.

La figure (II-8) montre la distribution du champ de phase de la simulation de croissance dendritique, en utilisant le modèle de Warren-boettinger [BTG.1995] par Adrian et al. Ref [ADR.2009], où ils ont traité l'effet du terme bruit dans les figures (II-8.a) et (II-8.b). En outre, la figure (II-8.c) montre la distribution du champ de phase où nous avons ajouté l'effet de l'excès d'énergie.

Le calcul de la croissance des dendrites en négligeant le terme de bruit et l'effet de l'excès d'énergie donne à la dendrite une forme de quatre feuilles simples de trèfle figure (II-8.a). L'introduction du facteur d'excès d'énergie dans les équations de champ de phase et de concentration modifie la forme dendrite. Les calculs numériques montrent que l'introduction de l'excès d'énergie dans le modèle de Warren et Boettinger [BTG.1995] produit la seconde branche sans l'addition du terme de bruit et aussi des branches secondaires croissent entre l'axe des branches principales. figure (II-8.c)

La comparaison entre nos résultats et les résultats d'Adrian et al. Réf. [ADR.2009] montre clairement une différence entre la solution idéale Ni-Cu et le comportement de

croissance de la solution réelle Ni-Cu. Ce dernier nous conduit à conclure que l'effet de l'introduction de l'excès d'énergie donne à la dendrite une seconde branche entre les principales, même s'il n'y a pas de terme de bruit.

Dans la modélisation de la solution idéale Ni-Cu, la forme dendrite ne change pas après la formation des branches principales. Mais dans la modélisation de la croissance dendritique de la solution réelle Ni-Cu, on voit la formation des deuxièmes branches entre les principales, puis un chevauchement des branches primaires et secondes.

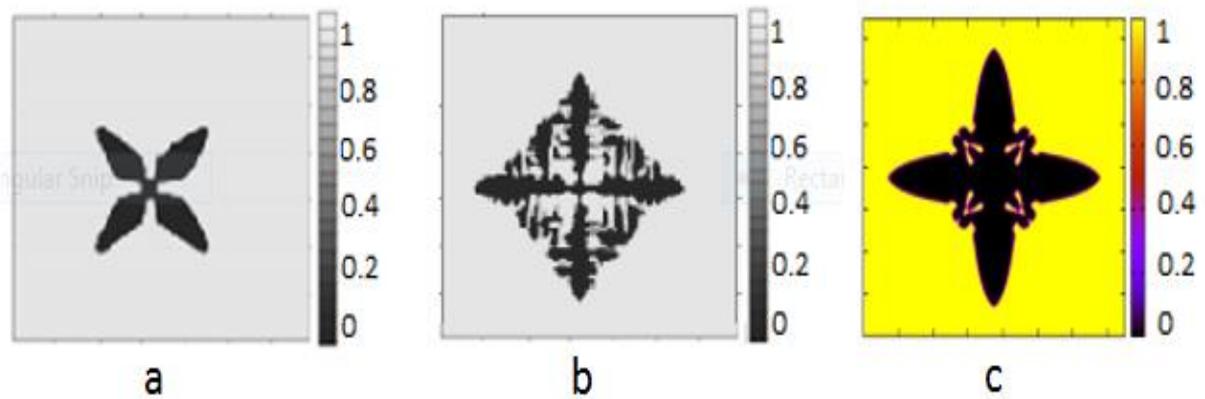


Figure (II-8). Les résultats de la simulation de la croissance dendritique de la distribution  $\varphi$  (a: sans bruit [ADR.2009], b: avec bruit [ADR.2009], c: notre travail sans bruit).

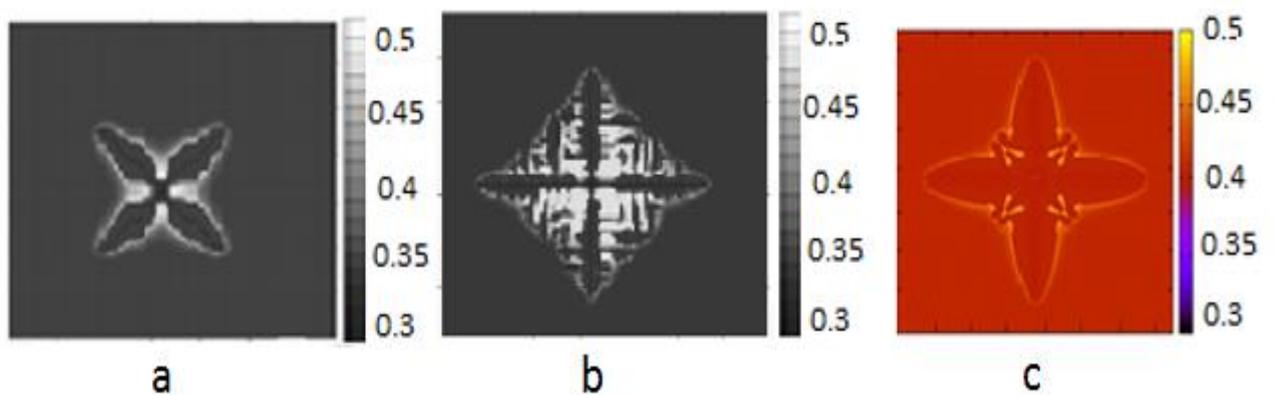


Figure (II-9) : Les résultats de la simulation de la croissance dendritique de la distribution de concentration (a: sans bruit [ADR.2009], b: avec bruit [ADR.2009], c: notre travail sans bruit [KRB.2016]).

## ***I.6. REFERENCES***

- [ADR.2009] H. Adrian and K. Spiradek-Hahn, Archives of Materials Science and Engineering, B40, 89-93. (2009).
- [BTG.1995] J.A. Warren and W.J. Boettinger, Acta metall. Mater., B43, 689-703, (1995).
- [BTG.2002] W. Boettinger, W.J. Warren, J.A. Beckermann, and C.A Karma, "Phase field simulation of solidification" .Annu. Rev. Mater. Res.,B32, 163-94, (2002).
- [BTG.2006] B. Bottger, J. Eiken, and I. Steinbach, Acta Mater,B54, (2006).
- [BTG.2007] I. Steinbach, B. Bottger, J. Eiken, J. Phase Equilibrium Diffusion, B28, (2007).
- [DVS.1949] Davis,S.H., Theory of solidification. Cambridge University Press, New York, (1949).
- [GLK.2011] Glicksman,M.E., Principles of solidification: An introduction to modern casting and crystal concepts. Springer Science Business Media LLC, New York, (2011).
- [MLN.2008] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants, "An introduction to phase-field modelling of microstructure evolution". Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, B32, 268-294, (2008).
- [GRF.2000] U. Grafe, B. Bottger, and J. Tiaden, Scripta Mater. B42, (2000)..
- [GRF.2000x] U. Grafe, B. Bottger, and J. Tiaden, Modell. Simul. Mater. Sci. Engng .B8, (2000).

- [HCT.2004] Hecht,U.;Granasy,L.andPustzai,T. (2004). Mater. Sci. Engng,B46,1.
- [JCB.2002] A. Jacot, and M. Rappaz, Acta Mater,B50, (2002).
- [KOB.1993] R. Kobayashi. Physica D., B63, 410-423, (1993).
- [KOL.2005] B. Kaouil, M. Noureddine, R. Nassif, and Y. Boughaleb, Condensed Matter, B6, 109-112. (2005).
- [KES.2001 ] D. Kessler, " Modeling, Mathematical and numerical study of a solutal phase field model", Lausanne EPFL, (2001).
- [KOB.2003] H. Kobayashi, M. Ode and S.G. Kim, Scripta Mater, B48, (2003).
- [KRB.2016] A. Kerboub, E. Belbacha, A.B. Bouzida, A. Hidoussi and Y. Djaballah, JNTM, B06 n°02, (2016). 56-61.
- [LKS.2007] H.L. Lukas, S.G. Fries, and B. Sundman, "Computational Thermodynamics, the Calphad Method", Cambridge University Press. (2007).
- [LGN.2001] I. Longinova, G. Amberg, and J. Agren, Acta Metallurgica et Materialia, B.49, (2001).
- [MTN.2003] J.Miettinen. Computer coupling diagrams and thermochemistry, CALPHAD journal, B27. (2003).
- [QIN.2005] R.S. Qin, E.R. Wallach and R.C. Thomson, J. Cryst. Growth, B279. (2005).
- [QIN.2002] Long-Qing Chen, Annual Review of Materials Research, B 32(2002).
- [RSD.2010] A. Rasheed, « Solidification dendritique de mélanges binaires de métaux sous l'action de champs magnétiques: modélisation,

analyse mathématique et numérique ». Thèse doctorat, Institut de Recherche Mathématique de Rennes. (2010).

- [RMZ.2004] J. Ramizer, C. Beckermann, A. Karma, and H.J. Diepers, Physical Review E, B69, (2004).
- [RMZ.2005] J.C. Ramizer, and C. Beckermann, Acta Materialia, B53, (2005).
- [RDL.1945] O.Redlich, A.T.Kister. Indust.Eng. Chem. B40, (1945).
- [STB.2009] Steinbach, “Phase-field models in materials science”. Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering, B17. (2009).
- [SKR.1998] Z.R. Bi, and F. Sekarka, “Phase-field model of solidification of a binary alloy”. Physica A.,B261, 95-106, (1998).
- [PVT.2010] N. Provatas, K. Edler, “Phase field methods in material science and engineering”, Wiley-VCH Verlag GmbH &Co, (2010).
- [PLP.2001] M. Plapp, A. Karma, Phys. Rev. E. B 63, (2001).
- [WHL.1993] Wheeler,A.A.;Murray,B.T. and Schaefer,R.J. Physica D,B66, (1993).

### ***III.1. INTRODUCTION***

Les propriétés physiques et mécaniques sont fortement affectées par les défauts du réseau, tels que les défauts ponctuels et les dislocations. Etant donné que les défauts ponctuels sont intrinsèquement introduits dans les cristaux d'alliages à toutes températures et compositions, il est essentiel d'explorer ces structures et le comportement afin de contrôler les propriétés des applications pratiques de ces matériaux [KGH.2001, STN.2013, XIA.1993, KGH.1996].

Au cours de la dernière décennie, les méthodes basées sur des premiers principes (méthodes ab-initio) sont devenues les outils les plus puissants pour l'étude d'un nombre important de propriétés physiques et chimiques des atomes, des molécules et des solides [CJG.2005, CJG.2006, HDS.2015, MZN.2005]. Ces méthodes sont très prédictives car seuls les numéros atomiques et les informations de structure cristalline sont nécessaires en tant qu'entrées.

Le but de ce chapitre est de déterminer le type de défauts constitutionnels dans les alliages B2 AlCo et GaCo. Les courbes de dépendance compositionnelle des énergies de formation et des paramètres du réseau, sont obtenues par des calculs utilisant la méthode super-cell pour différentes tailles 16-atomes, 32-atomes. Nous allons utiliser aussi les structures spéciales quasi-aléatoires (SQS) développées pour pseudo-binaire aléatoire ( $A_{1-x}B_xC$ ) aux compositions  $x = 0,25$  et  $0,5$ . Pour étudier les concentrations des défauts thermiques à des températures finies. Nous allons adopter le modèle de Wagner-Schottky en utilisant des enthalpies de formation des défauts ponctuels obtenues à partir de l'approche SQS.

## ***III.2. METHODOLOGIE DE CALCUL***

### ***III.2.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :***

#### ***III.2.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :***

Du point de vue formel, la fonction d'onde qui décrit un système de  $N$ -électrons dans un potentiel externe  $v_{ext}$  (groupe le potentiel coulombien des ions plus toute autre contribution qui n'est pas celle des électrons entre eux) est, en principe, parfaitement déterminée. C'est la solution de l'équation de Schrödinger, et cette solution existe, le problème c'est qu'on ne sait pas la calculer. S'il nous était possible de calculer cette fonction d'onde à  $n$ -corps toutes les propriétés du système seraient calculables par la suite, y-compris la densité de charge  $n_0(r)$  de l'état fondamental du système. En d'autres termes, la densité de charge de l'état fondamental (et toute autre propriété du système) est une fonctionnelle de  $v_{ext}$  et de  $N$ , puisque ces deux données déterminent, d'une manière unique, l'équation de Schrödinger qui détermine aussi d'une manière unique, l'équation d'onde. Hohenberg et Kohn [Hbg.1964] démontrent que la réciproque est, aussi, vraie. La densité de charge de l'état fondamental détermine d'une manière unique le potentiel externe. Deux densités différentes ne peuvent être le résultat d'un même potentiel de même que deux potentiels différents ne peuvent donner la même densité. Ce premier théorème s'énonce ainsi :

**Théorème 1 :** « *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $v_{ext}$ , le potentiel externe  $v_{ext}$  est déterminé, à une constante additive près, d'une manière unique par la densité de charge de l'état fondamental  $n_0(r)$ .* »

Ce théorème permet de voir que la densité de charge de l'état fondamental  $n_0(r)$  est une donnée tout aussi fondamentale que la fonction d'onde du moment que, en principe, toutes les propriétés du système sont déterminées par cette densité. L'avantage incontestable est que la densité est une observable physique qui dépend des trois

variables de position uniquement quelque soit le nombre de particules en interaction, alors que la fonction d'onde est une entité purement mathématique dont la complexité augmente très rapidement avec le nombre de particules puisqu'elle dépend de la position de chaque particule.

D'après ce premier théorème, il existe une fonctionnelle qui permet d'obtenir l'énergie du système à partir de la densité  $n(r)$  :

$$\begin{aligned} E[n(r)] &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + v_{ext} | \psi \rangle \\ &= F[n(r)] + \int v_{ext} n(r) dr \end{aligned} \quad (III - 1)$$

$$F[n(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle \quad (III - 2)$$

$\hat{H}$  est l'hamiltonien du système,  $\hat{T}$  est l'énergie cinétique des électrons et  $\hat{V}_{e-e}$  l'interaction coulombienne électron-électron.  $F[n(r)]$  est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe. Le second théorème de Hohenberg et Kohn (*Hohenberg 1964*) amène une nouvelle précision :

**Théorème 2 :** « La densité de charge de l'état fondamental  $n_0(r)$  minimise la fonctionnel de l'énergie  $E[n(r)]$ . »

Une densité quelconque  $n(r)$  qui n'est pas celle de l'état fondamental donnera toujours une énergie supérieure à l'énergie correspondant à la densité de l'état fondamental :

$$E[n(r)] > E[n_0(r)] \quad (III - 3)$$

### III.2.1.2. Électrons de Kohn-Sham :

Jusqu'ici la théorie est formellement exacte, le seul problème est que la fonctionnelle universelle est inconnue. Pour essayer d'exploiter ces deux théorèmes, Kohn et Sham [Khn.1965] proposent de remplacer le système électrons-potentiel externe par un autre système d'électrons fictifs qui sont les électrons de Kohn-Sham sous l'action d'un

potentiel. La condition étant que la densité de charge de l'état fondamental du nouveau système doit être la même que celle du système réel. La caractéristique principale des électrons de Kohn-Sham est qu'ils sont indépendants et l'interaction électron-électron du système réel est remplacée par un potentiel effectif qui fait partie intégrante du potentiel de Kohn-Sham. Pour ce système la fonctionnelle universelle peut être décomposée comme suit :

$$\begin{aligned}
 F[n(r)] &= T[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \\
 &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \int \psi_i^*(r) \nabla_i^2(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \\
 &+ E_{xc}[n(r)] \tag{III - 4}
 \end{aligned}$$

Le premier terme  $T [n(r)]$  est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham. Le second terme est la contribution coulombienne classique qui est la somme des interactions coulombiennes de la densité de charge du volume infinitésimal au point  $r_1$  et la densité de charge au point  $r_2$ , c'est l'énergie de Hartree  $E_H$ . Ces deux contributions sont calculables exactement pour les électrons de Kohn-Sham qui sont indépendants. La dernière contribution dans cette fonctionnelle est  $E_{xc} [n(r)]$  reste inconnue et devra être traitée approximativement. Elle englobe toute la complexité du problème à n-corps. Elle compte l'énergie d'échange et de corrélation et une autre partie qui est la différence entre l'énergie cinétique des électrons indépendants de Kohn-Sham et celle du système réel. Le point très intéressant est qu'elle est relativement très petite comparée aux autres termes, ce qui signifie qu'une grande partie de la physique du système est déjà exactement prise en compte dans les premiers termes ce qui explique le grand succès de cette approche.

Le deuxième théorème nous offre un principe variationnel pour minimiser la fonctionnelle de l'énergie (III-4) sous la contrainte d'un nombre d'électrons fixe. La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n} + v_{ext}(r) &= \frac{\delta T[n(r)]}{\delta n} + v_{KS}(r) \\
 &= \varepsilon \tag{III - 5}
 \end{aligned}$$

Où  $v_{KS}(r)$  est le potentiel de Kohn-Sham qui prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} v_{KS}(r) &= v_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r), v_{xc}(r) \\ &= \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n} \end{aligned} \quad (III - 6)$$

ce résultat est identique à l'équation obtenu pour un électron dans un potentiel effectif  $v_{eff}(r)$  :

$$\begin{aligned} v_{eff}(r) + \frac{\delta T[n(r)]}{\delta n} \\ = \varepsilon \end{aligned} \quad (III - 7)$$

Le problème se trouve réduit à résoudre  $N$  équations semblables à l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(r) \right] \psi(r) = \varepsilon_i \psi(r) \quad et \quad n(r) \\ = \sum_i |\psi(r)|^2 \end{aligned} \quad (III - 8)$$

Comme dans l'approche de Hartree, la solution  $\psi(r)$  pour la particule  $j$  dépend du potentiel effectif  $v_{KS}(r)$  qui dépend de la densité dépendant, à son tour, de cette orbitale  $\psi(r)$  et de toutes les autres orbitales  $\psi(r)$  en même temps. La solution dépend du potentiel effectif et le potentiel effectif dépend de la solution. C'est un problème self consistant dans lequel, une fois résolu, le potentiel effectif utilisé pour résoudre les équations est égal au potentiel effectif obtenu par la solution. Dans la pratique, la solution est obtenue après plusieurs itérations en commençant par une densité initiale qui est modifiée au cours des itérations jusqu'au moment où on atteint la self-consistance.

Notons que l'hamiltonien de Kohn-Sham a la périodicité du réseau de Bravais. Le théorème de Bloch nous permet alors de chercher les vecteurs propres sous forme d'une onde plane multipliée par une fonction qui a la périodicité du réseau de Bravais :

$$\begin{aligned}\psi_k(r) &= e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad \text{avec} \quad u_k(r + R) \\ &= u_k(r)\end{aligned}\tag{III - 9}$$

Si on remplace cette forme de l'équation d'onde dans une des équations de Kohn-Sham (III-8) on obtient une équation pour la partie périodique  $u_k(r)$  pour chaque vecteur d'onde  $k$  :

$$\begin{aligned}\left[ \frac{-1}{2} (\nabla_i + ik)^2 + v_{KS}(r) \right] u_k(r) \\ = \varepsilon_k u_k(r)\end{aligned}\tag{III - 10}$$

Cette dernière équation est une équation aux valeurs propres mais avec l'avantage que  $u_k(r)$  a la périodicité du réseau et il devient possible de restreindre l'étude sur une maille au lieu de travailler sur tout le cristal. Cette contrainte de périodicité nous permet de s'attendre à une quantification des valeurs propres  $\varepsilon_{nk}$ . Dans l'équation (III-10) on peut constater que le vecteur d'onde  $k$  intervient d'une manière paramétrique, ce qui signifie qu'une variation continue de  $k$  devrait produire une variation continue des énergies  $\varepsilon_{nk}$  pour donner un ensemble de fonctions  $\varepsilon_n(k)$  dont chacune décrit la variation d'un niveau énergétique en fonction de  $k$ . Cet étalement de chaque niveau énergétique constitue une bande d'énergie.

En toute rigueur le vecteur  $k$  est une variable continue et prend toutes les valeurs possibles dans  $C^3$ . Cependant, l'astuce mathématique des conditions aux limites périodiques nous donne la possibilité de discrétiser cette variable et l'astreindre aux valeurs réelles. Les conditions aux limites périodiques consistent à imposer aux vecteurs propres d'être périodiques sur un cristal composé de  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  mailles dans les directions des vecteurs de la maille primitive  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  respectivement. Cela s'écrit :

$$\begin{aligned}\psi_{nk}(r + N_i a_i) \\ = \psi_{nk}(r)\end{aligned}\tag{III - 11}$$

En remplaçant (III-8) dans cette dernière équation on trouve :

$$e^{iN_i k \cdot a_i} = 1 \quad (III) \\ - 12)$$

La projection de  $k$  sur les vecteurs de la maille primitive du réseau réciproque bi permet d'écrire  $k = \sum x_i b_i$ , en sachant que  $b_i \cdot a_i = 2\pi\delta_i$ , on obtient :

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1 \quad (III) \\ - 13)$$

Ce qui impose :

$$x_i = \frac{m_i}{N_i} \text{ avec } m_i \text{ entier} \quad (III) \\ - 14)$$

Le vecteur d'onde  $k$  aura alors des composantes réelles et discrètes et prend la forme :

$$k = \sum \frac{m_i}{N_i} b_i \quad (III) \\ - 15)$$

Ce résultat laisse constater qu'à chaque vecteur  $k$  correspond un volume dans l'espace réciproque :

$$\delta V = \frac{1}{N} b_1 (b_2 \times b_3) \quad (III) \\ - 16)$$

$N = N_1 N_2 N_3$  est le nombre de mailles dans le cristal et  $b_1 \cdot (b_2 \times b_3)$  est le volume de la maille primitive dans le réseau réciproque. Cela signifie que le nombre de vecteurs  $k$  dans la maille primitive du réseau réciproque est le nombre de mailles dans le cristal. En augmentant la taille du cristal, les valeurs discrètes des composantes de  $k$  deviennent de plus en plus proches les unes des autres, et tendent vers la limite des valeurs continue lorsque la taille du cristal tend vers le cristal idéal qui est infini. Cela signifie que le choix des conditions aux limites périodiques ne devrait pas avoir d'importance lorsque le cristal est suffisamment grand.

Alors que le vecteur d'onde  $k$  peut prendre une infinité de valeurs dans  $R^3$ , sous la contrainte (III-16), il est possible de restreindre l'étude à la première zone de Brillouin qui est la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. En effet, tout vecteur  $k'$  qui n'est pas dans la première zone de Brillouin peut toujours être écrit comme somme d'un vecteur  $G$  du réseau réciproque et un vecteur  $k$  dans la première zone de Brillouin  $k' = k + G$ . On peut alors écrire :

$$\begin{aligned}\psi_{k'}(r) &= e^{i'(k+G).r} u_{k'}(r) \\ &= e^{ik.r} [e^{iG.r} u_{k'}(r)]\end{aligned}\quad (III - 17)$$

Mais  $u(r) = e^{iG.r} u_{k'}(r)$  a la périodicité du réseau de Bravais car, en exploitant la relation qui définit le réseau réciproque  $e^{iG.R} = 1$ , on peut écrire :

$$\begin{aligned}u(r + R) &= e^{iG.(r+R)} u_{k'}(r + R) = e^{iG.(R)} u(r + R) \\ &= u(r)\end{aligned}\quad (III - 18)$$

Cela signifie que la fonction d'onde correspondant à  $k'$  peut toujours être amené à une fonction d'onde avec le vecteur d'onde  $k$  en multipliant la partie qui a la périodicité du réseau de Bravais par le facteur  $e^{iG.r}$ . Donc, toute l'information est déjà présente dans la première zone de Brillouin et il est suffisant de se restreindre à cette zone. Dans la pratique, on discrétise les vecteurs d'ondes dans la première zone de Brillouin suivant un schéma d'échantillonnage donné avec une densité de point donnée. Plus la densité de points est grande plus on se rapproche du cristal idéal et plus les résultats sont précis. Une étude de convergence est alors nécessaire pour obtenir le meilleur compromis possible entre densité de points dans la zone de Brillouin et la précision du calcul.

### ***III.2.1.3. Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation :***

La dernière contribution dans le problème qui reste inconnue est la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{xc}[n(r)]$ . Cependant, dans le cas particulier d'un gaz d'électrons libres cette contribution peut être calculer à n'importe quelle précision souhaitée pour toutes les densités. Kohn et Sham proposèrent l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle la densité de charge est divisée en volumes infinitésimaux avec une densité constante dans chaque volume. L'énergie d'échange et

de corrélation de chaque élément de volume est alors calculée en considérant que c'est un gaz d'électrons libres.

L'énergie totale est la somme des énergies de ces éléments de volume :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{xc}(r)dr \quad (III) \\ - 19)$$

$\varepsilon_{xc}(r)$  étant l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres dont la densité est égale à la densité de charge  $n(r)$  au point  $r$ . Bien que cette approximation donne de très bon résultat dans beaucoup de cas, elle est conceptuellement fautive puisqu'elle considère que l'énergie d'échange et de corrélation d'une manière locale, alors qu'en réalité elle est hautement non-locale. Une tentative pour prendre en considération la non-localité est possible dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) où l'énergie est calculée en considérant le gradient de la densité :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int f_{xc}(n(r), \nabla n(r))dr \quad (III) \\ - 20)$$

### **III.2.2. La méthode PAW :**

L'approche très pratique, et très populaire, pour résoudre les équations de Kohn-Sham est d'exprimer les fonctions d'ondes  $|\psi\rangle$  comme combinaison linéaire d'ondes planes  $|\varphi_n\rangle$  :

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle \quad (III) \\ - 21)$$

Ce choix est motivé par le fait que, généralement, les fonctions d'ondes dans un solide sont délocalisées et leur décomposition en ondes planes est parfaitement adaptée, dans le sens où, une fonction délocalisée ne nécessite qu'un nombre très restreint d'ondes planes pour être exprimé avec une grande précision. Un autre atout est la simplicité du calcul analytique avec les ondes planes (par exemple l'évaluation du Laplacien et du gradient). Ainsi, l'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$\begin{aligned}
\sum_n C_n \hat{H} |\varphi_n \rangle & \\
&= \sum_n E C_n |\varphi_n \rangle & (III \\
&- 22)
\end{aligned}$$

En multipliant l'équation par  $\langle \varphi_m |$  et exploitant l'orthogonalité des ondes planes, l'équation de Kohn-Sham devient :

$$\begin{aligned}
\sum_n C_n \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle & \\
&= E C_m & (III - 23)
\end{aligned}$$

Les éléments de matrice  $\langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle$  étant connus, le problème est ainsi réduit à résoudre un simple système d'équation linéaire dont la solution détermine les coefficients  $C_n$ . Par contre, d'un autre coté, la difficulté qui fait face aux ondes planes, est que les fonctions d'ondes des électrons de valence dans un solide ont une signature complètement différente dans la zone où se forme la liaison chimique, et la zone entourant le noyau. Dans la zone de liaison chimique la fonction d'onde est délocalisée, mais autour du noyau elle oscille fortement pour assurer l'orthogonalité avec les fonctions d'ondes des électrons du coeur qui sont localisés. La description de ces fortes variations autour du noyau nécessite un grand nombre d'ondes planes ce qui est un inconvénient majeur. Pour résoudre ce problème, la méthode PAW proposée par Blöchl [BLH.1994] définit une sphère d'augmentation autour des ions dans laquelle les ondes planes sont augmentées par des fonctions localisées. Ces fonctions d'augmentation permettent de définir une application linéaire inversible  $T$  qui relie la fonction d'onde réelle  $|\psi \rangle$  à une pseudofonction d'onde  $|\tilde{\psi} \rangle$  :

$$\begin{aligned}
|\tilde{\psi} \rangle &= T |\psi \rangle & (III \\
&- 24)
\end{aligned}$$

Une propriété importante est que la pseudo-fonction  $|\tilde{\psi} \rangle$  ne présente pas les coûteuses oscillations à l'intérieur des sphères d'augmentation, c'est une fonction « soft », mais à

l'extérieur elle est identique à  $|\psi\rangle$ . Il est alors possible de faire des calculs peu coûteux avec la fonction  $|\tilde{\psi}\rangle$  et remonter à la fonction d'onde réelle à travers la transformation T. Cette transformation doit modifier  $|\tilde{\psi}\rangle$  uniquement à l'intérieur des sphères d'augmentation ce qui nous amène à l'exprimer comme une identité ( $|\tilde{\psi}\rangle$  et  $|\psi\rangle$  étant identique à l'extérieur des sphères) plus une somme de contributions localisées dans les sphères :

$$T = I + \sum_R S_R \quad (III - 25)$$

Où  $S_R$  est un terme local défini pour chaque sphère  $R$  qui ajoute à  $|\tilde{\psi}\rangle$  la contribution nécessaire pour obtenir  $|\psi\rangle$ . A l'intérieur de chaque sphère on définit une base composée des fonctions « partielles »  $|\varphi_i\rangle$ , ces fonctions sont généralement choisies comme étant la solution de l'équation de Schrödinger de l'atome isolé. Pour chaque fonction partielle, on définit des pseudo-fonctions partielles  $|\tilde{\varphi}_i\rangle$  qui doivent être soft mais rejoignent les fonctions partielles  $|\varphi_i\rangle$  à la limite de la sphère d'augmentation. Si on définit dans une sphère  $R$  l'opérateur  $S_R$  :

$$S_R |\tilde{\varphi}_i\rangle = |\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (III - 26)$$

On peut écrire alors :

$$|\varphi_i\rangle = (I + S_R) |\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (III - 27)$$

D'un autre côté si la base  $|\tilde{\varphi}_i\rangle$  est complète on peut écrire dans chaque sphère :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (III - 28)$$

Donc la fonction réelle  $|\psi\rangle$  s'obtient de la pseudo-fonction  $|\tilde{\psi}\rangle$  par :

$$|\tilde{\psi}\rangle = |\psi\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}|\tilde{\psi}\rangle \quad (III - 29)$$

L'indice  $i$  parcourt les fonctions dans toutes les sphères. L'autre approximation employée dans la méthode PAW est celle du cœur gelée (frozen core approximation) [SBG.2000]. Dans cette approximation on considère que la configuration des électrons du cœur, fortement liés au noyau, est indépendante de l'environnement de l'atome et reste gelée en passant d'un atome libre à un solide par exemple. Le réarrangement de la structure électronique se faisant essentiellement au niveau des électrons de valence<sup>10</sup>. Comme conséquence, on peut s'attendre à ce que les énergies et la densité électronique des électrons du cœur dans le solide et l'atome isolé soit identiques. Cela réduit considérablement l'effort de calcul qui se focalise sur les électrons de valence.

### ***III.3. METHODE DE SIMULATION NUMERIQUE DES DEFAUTS DE SOLIDIFICATION***

#### ***III.3.1. L'approche Super-cell :***

L'approche super-cell a été largement utilisée dans la littérature pour étudier les défauts des matériaux [KRZ.2000- FLG.2015]. Une telle approche est habituellement

réalisée en introduisant un défaut dans une super-cell donnée pour étudier les défauts ponctuels en termes de calculs ab initio. Dans ce travail, nous avons utilisé deux super-cell; un 16 atomes  $2 \times 2 \times 2$  cubique B2 et un 32 atomes [CFU.1993], chacun d'eux contient un seul point défectueux (Al ou Ga lacune, Co lacune, Al ou Ga anti-site, ou Co anti-site) par super-cell. Dans la super-cell de 16 atomes, les défauts ponctuels disposés périodiquement forment un réseau cubique simple (SC) avec un paramètre de réseau de  $2\alpha$ , tandis que les défauts ponctuels dans la super-cell de 32 atomes forment un réseau cubique à face centré (FCC) avec un paramètre de réseau de  $4\alpha$ , où  $\alpha$  est le paramètre de réseau B2.

Les enthalpies de formation des défauts ponctuels dans l'approche super-cell sont obtenues par une différence finie, comme suit [LZV.1999]:

$$H_d = \frac{\partial \Delta H}{\partial x_d} = \frac{\Delta H_d - \Delta H_{XCo}}{x_d} \quad (III)$$

– 30)

Où : X est un élément Al ou Ga,

$\Delta H_d$  : est l'enthalpie de formation (par atome) d'une super-cell B2 X-Co de 16 atomes (32 atomes) contenant un défaut de point de type d et  $\Delta H_{XCo}$  est l'enthalpie de formation de B2 X-Co ordinaire. Pour les super-cell à 16 atomes, nous avons  $x_d = 1/16$  pour les anti-sites et  $x_d = 1/15$  pour les lacunes (vide). Pour les super-cell de 32 atomes, nous avons  $x_d = 1/32$  pour les anti-sites et  $x_d = 1/31$  pour les lacunes.

### ***III.3.2. La méthode Structure quasi-aléatoire spéciale (SQS) :***

La méthode SQS conçoit spécialement la structure périodique de petite unité de cellule avec seulement quelques (8-32) atomes par unité de cellule, qui imitent étroitement la paire locale la plus pertinente et les fonctions de corrélation multi-site des alliages substitutifs aléatoires, voir les références [CJG.2005, FLG.2015- WEI.1990].

Dans ce travail, nous avons utilisé SQS-16 ( $A_{0.5} B_{0.5} C$ ) et SQS-32 ( $A_{0.75} B_{0.25} C$ ) proposé par Jiang et al. [CJG.2005] où les structures générées sont: Co anti-site ( $X_{0.5} Co_{0.5} Co$ ), X lacune ( $X_{0.5} Va_{0.5} Co$ ), X anti-site ( $Co_{0.5} X_{0.5} X$ ) et Co lacune ( $X_{0.75} Co_{0.25} Co$ ), la lacune X ( $X_{0.75} Va_{0.25} Co$ ), le X anti-site ( $Co_{0.75} X_{0.25} X$ ), et la lacune Co ( $Co_{0.75} Va_{0.25} X$ ) dans la structure SQS-16.

Les enthalpies de formation des alliages ( $X_{1-x} Co_x$ ) peuvent être calculées à partir de l'équation suivante:

$$\Delta H(X_{1-x}Co_x) = E(X_{1-x}Co_x) - (1-x)E(X) - xE(Co) \quad (III - 31)$$

Où :  $E(X)$ ,  $E(Co)$  et  $E(X_{1-x}Co_x)$  sont les énergies (par atome) totales calculées par les premiers principes ab initio des éléments purs constitutifs X ou Co et de l'alliage correspondant. Ici x est la composition molaire de Co dans l'alliage. Les hexagones simples (HCP-A3) X et Co ont été utilisés comme états de référence dans l'équation (III-31).

Dans la méthode SQS, pour chacune des quatre branches des figures (III-4) et (III-5), on obtient les enthalpies de formation des défauts ponctuels isolés dans le stoechiométrique B2 X-Co en ajustant les enthalpies de formation calculées à une fonction quadratique de composition d'alliage dans La formule suivant [CJG.2005]:

$$\Delta H(\chi) = \Delta H_{XCo} + c_1\chi + c_2^2\chi \quad (III - 32)$$

Où  $\chi = |x_{Co} - 0.5|$  est l'écart absolu de la stoechiométrie et  $\Delta H_{XCo}$  est l'enthalpie de formation du stoechiométrique ordonné B2 X-Co, qui est une fonction linéaire de la composition, où le  $c_1$  coefficient représentant la tangente et il est directement lié aux enthalpies de formation des défaut  $H_d$ ; puisque la concentration atomique de défaut d est  $\chi$  pour les anti-sites et  $2\chi$  pour les lacunes (les vides), nous avons  $H_d = c_1$  pour anti-sites et  $H_d = c_1/2$  pour les lacunes.

Les interactions entre des défauts ponctuels du même type ont été prises en compte dans les calculs SQS, comme indiqué par le terme quadratique non linéaire dans l'équation (III - 32).

Lorsque les moyens physiques du coefficient  $c_2$  sont que deux branches des figures (III-2) et (III-3) peuvent se croiser à une certaine composition et, dans ce cas, une inversion des défauts de point constitutionnels stables peut se produire [CJG.2005]. Un tel cas est théorique puisque la composition de croisement est en dehors de la plage de composition stable de B2 X-Co.

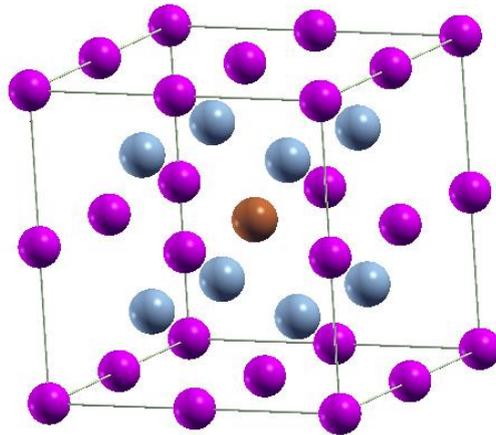


Figure (III-0) : La configuration d'une super-cell 16

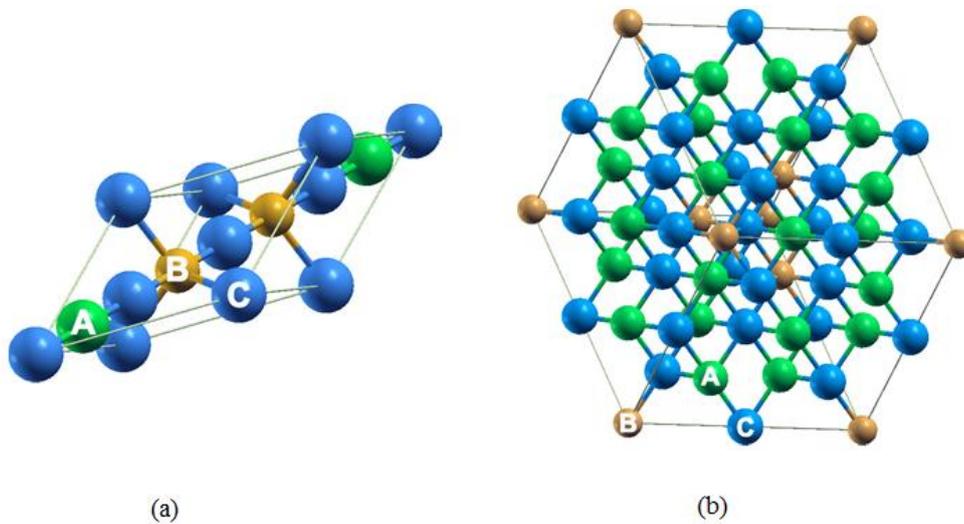


Figure (III-1) : La configuration des structure (a) : SQS-4 et (b) SQS-16

### **III.4. METHODE DE MODELISATION DEFAUTS STRUCTURALE (A TEMPERATURE FINIE)**

#### **III.4.1. Méthode de Wagner-Schottky :**

En étudiant la structure des défauts ponctuels de B2 AlCo et GaCo, on suppose que ces défauts ponctuels sont suffisamment dilués, ce qui permet d'adopter le modèle de Wagner-Schottky (un gaz de défauts ponctuels non-interagissant sur des sous-réseaux bien définis) [WGN.1930,CJG.2005, CJG.2006] pour calculer les concentrations de défauts ponctuels en fonction de la composition et de la température de l'alliage. Au lieu d'utiliser un ensemble grand-canonique (c'est-à-dire un nombre fixe de sites pour une maille avec un nombre variable d'atomes), nous considérons ici un ensemble canonique contenant un nombre fixe d'atomes  $X = \text{Al, Ga et Co}$  et le nombre total de sites en maille varient donc lorsque les lacunes sont présentes. Dans ce cas, il est plus commode d'utiliser la concentration atomique plutôt que la fraction de site. La concentration atomique de l'espèce  $i$  sur le sous-réseau (la maille)  $\alpha$  est définie comme:

$$x_{i(a)} = \frac{n_{i(a)}}{N_{atom}} \quad (III - 33)$$

Où :  $N_{atom}$  : est le nombre total d'atomes (donc excluant les lacunes) et  $n_{i(a)}$  : est le nombre d'espèces  $i$  sur le sous-réseau  $\alpha$ , avec  $i = \{\text{Co, X, Va}\}$  et  $a = \{\text{Co, X}\}$ . Ici Va dénote les lacunes.

Selon le modèle de Wagner-Schottky, l'enthalpie de formation (par atome) d'un alliage B2 X-Co est une fonction linéaire de la concentration en défaut ponctuel:

$$\Delta H = \Delta H_{XCo} + \sum_d H_d x_d \quad (III - 34)$$

Où:

$x_d$ : est la concentration atomique des défauts de type  $d$  avec  $d = \{Va_X, Va_{Co}, X_{Co}$  et  $Co_X\}$ .

$\Delta H_{XCo}$ : est l'enthalpie de formation de la stoechiométrie B2 XCo entièrement ordonnée.

$H_d$ : est l'enthalpie de formation des défauts ponctuels isolés de type  $d$  dans la stoechiométrie B2 XCo, qui sera obtenue dans la présente étude par des calculs de premiers principes.

En considérant les effets des températures finies, les effets des entropies vibratoires seront négligés et l'entropie configurationnelle (par atome) sera traitée en utilisant l'approximation de champ moyen suivante [CJG.2006]:

$$S = k_B(1 + x_{Va_{Co}} + x_{Va_X}) \ln\left(\frac{1 + x_{Va_{Co}} + x_{Va_X}}{2}\right) - k_B \sum_i \sum_\alpha x_{i_\alpha} \ln(x_{i_\alpha}) \quad (III$$

– 35)

$k_B$  : est la constante de Boltzmann.

Les concentrations d'équilibre des défauts ponctuels peuvent maintenant être obtenues grâce à une minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système, c'est-à-dire  $\Delta G = \Delta H - TS$  qui, avec les contraintes de bilan de masse, conduit au jeu d'équations non linéaires [CJG.2006]:

$$\frac{2x_{Va_{Co}}x_{Co_X}}{x_{Va_X}(1 - 2x_{Co_X} - x_{Va_{Co}} + x_{Va_X})} = \exp\left[-\frac{H_{Co_X} - H_{Va_X} + H_{Va_{Co}}}{k_B T}\right] \quad (III -$$

35 a)

$$\frac{2x_{Va_X}x_{X_{Co}}}{x_{Va_{Co}}(1 - 2x_{Co_X} + x_{Va_{Co}} - x_{Va_X})} = \exp\left[-\frac{H_{X_{Co}} + H_{Va_X} - H_{Va_{Co}}}{k_B T}\right] \quad (III - 35 b)$$

$$\frac{4x_{VaCo}x_{VaX}}{(1 + x_{VaX} + x_{VaCo})^2} = \exp\left[-\frac{H_{VaCo} + H_{VaX}}{k_B T}\right] \quad (III - 35 c)$$

$$\frac{1}{2}(1 - 2x_{CoX} + 2x_{XCo} + x_{VaCo} - x_{VaX}) = x_X \quad (III - 35 d)$$

Où :  $x_X$ : est la fraction molaire totale de X dans l'alliage.

Une solution numérique des équations (III - 35a) - (III - 35d) peut donc nous donner les concentrations d'équilibre de tous les défauts ponctuels à une composition d'alliage donnée et à une température donnée.

## **III.5. SIMULATION NUMERIQUE**

### **III.5.1. Calcul Ab-initio :**

Dans le présent travail, les calculs ont été effectués à l'aide des pseudo-potentiels d'onde augmentée (PAW) [BLH.1994, KRS.1999] avec l'approximation de gradient généralisée mise en œuvre par Perdew, Burke et Erzhentfest (GGA-PBE) [PDR.1996], énergie cut-off de 350eV est utilisé.

Les maillages K-point sont compilés en utilisant le schéma entièrement automatique [36], qui génère des grilles centrées de Monkhorst-Pack [MNK.1976], où sont donnés les nombres des subdivisions N1, N2 et N3 le long des vecteurs réticulaires b1, b2 et b3 respectivement par:

$$N_i = \max(1, l|b_i| + 0.5), \quad i = 1, 2, 3 \quad (III - 36)$$

Où  $l|b_i|$  Est la norme du vecteur de réseau réciproque  $b_i$ . Selon Kresse et al. [KRS.2012], les valeurs utiles pour la longueur l varient entre 10 (isolateurs à grands

écarts) et 100 (d-métaux). Dans ce travail, on a trouvé que  $l = 50$  est suffisant pour obtenir une convergence à une précision inférieure à 1 mV / atome pour le B2 XCo (X = Al, Ga). En plus des maillages k-point de Monkhorst-Pack, les intégrations de zone de Brillouin sont réalisées en utilisant la technique de Methfessel-Paxton avec le paramètre de frottement de 0,1 eV. Tous les calculs ont été effectués à l'aide du paramètre «Précis» dans VASP (Vienna Ab initio simulation package) et tous les degrés de liberté des structures cristallines ont été autorisés à se détendre, y compris la forme cellulaire, le volume et les positions atomiques avec un algorithme de gradient conjugué préconditionné (CG) avec les critères de convergence VASP par défaut. Enfin, les structures détendues sont examinées à l'aide du programme SGROUP [YSK.2001]; Toutes les structures de résultats maintiennent le groupe d'espace initial.

### ***III.6. APPLICATION AlCo – GaCo***

#### ***III.6.1. Diagrammes de phase Al-Co et Ga-Co :***

Les structures des composés intermétalliques AlCo et GaCo ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs possibilités d'applications possibles en tant que matériaux structurels et fonctionnels [WSK.2002]. Le cobalt est principalement utilisé dans la préparation d'alliages magnétiques, résistants à l'usure et à haute résistance. D'une part, le composé AlCo qui appartient aux aluminides [WHG.1993], il est considéré comme un candidat intéressant pour le développement de matériaux à haute température pour des applications structurales en raison de ses faibles densités (par rapport aux aciers), d'un excellent comportement d'oxydation et de températures de fusion élevées [MRC.1993]. D'autre part GaCo a reçu moins d'attention; Il est utilisé pour certaines productions électriques et thermiques [KGH.2001].

La partie centrale des diagrammes de phase Al-Co et Ga-Co est dominée par les phases AlCo et GaCo B2 (type CsCl) à haut point de fusion respectivement [MAS.1990,

STN.2013]. Les structures B2 ont un grand nombre d'études théoriques de la structure électronique, les propriétés optiques, la nature des interactions interatomiques, et les défauts d'énergies dans la structure cristalline réalisée au cours des 20 dernières années [LZV.1999].

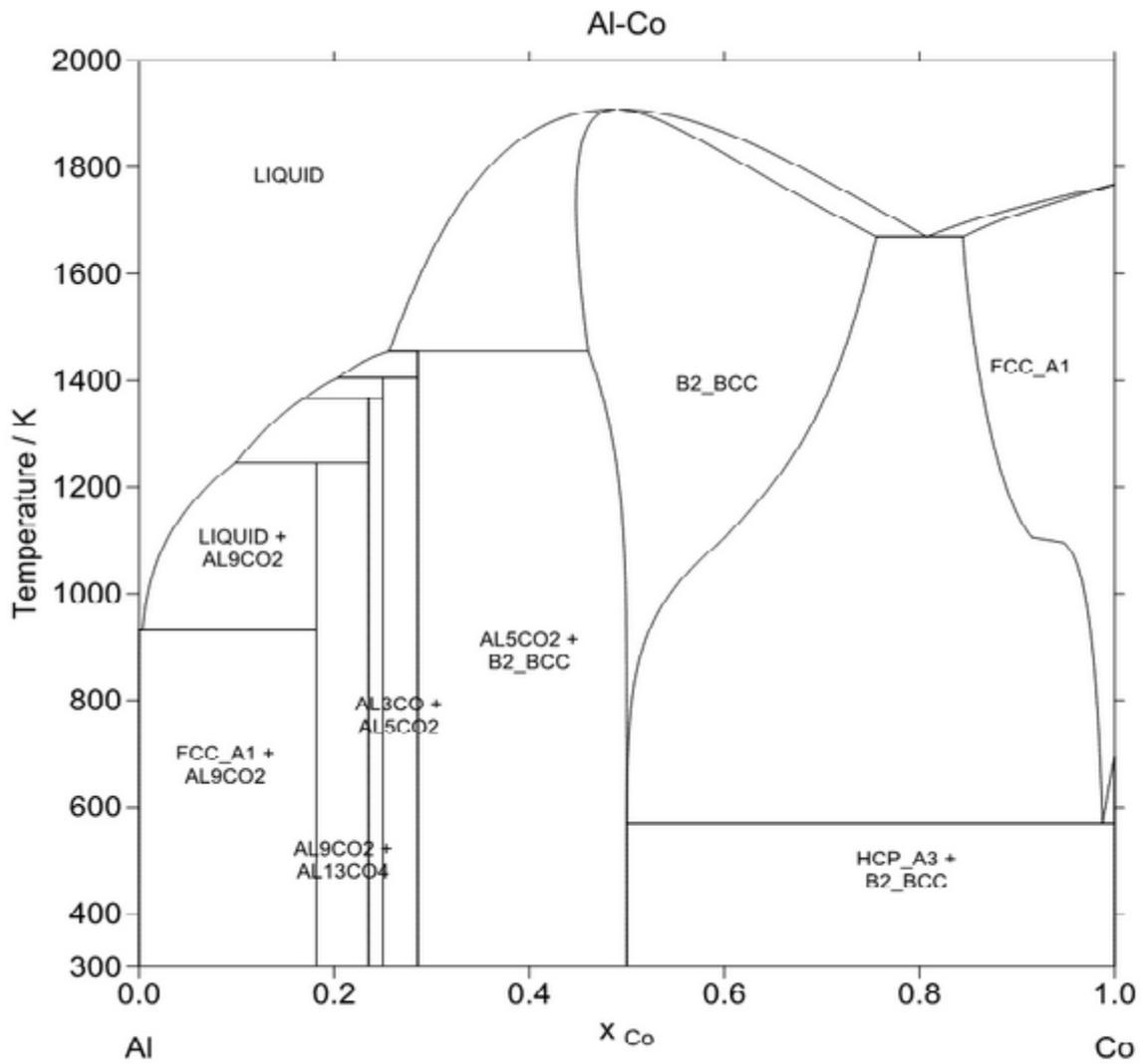


Figure (III-2) : Diagramme de phase AlCo [MAS.1990].

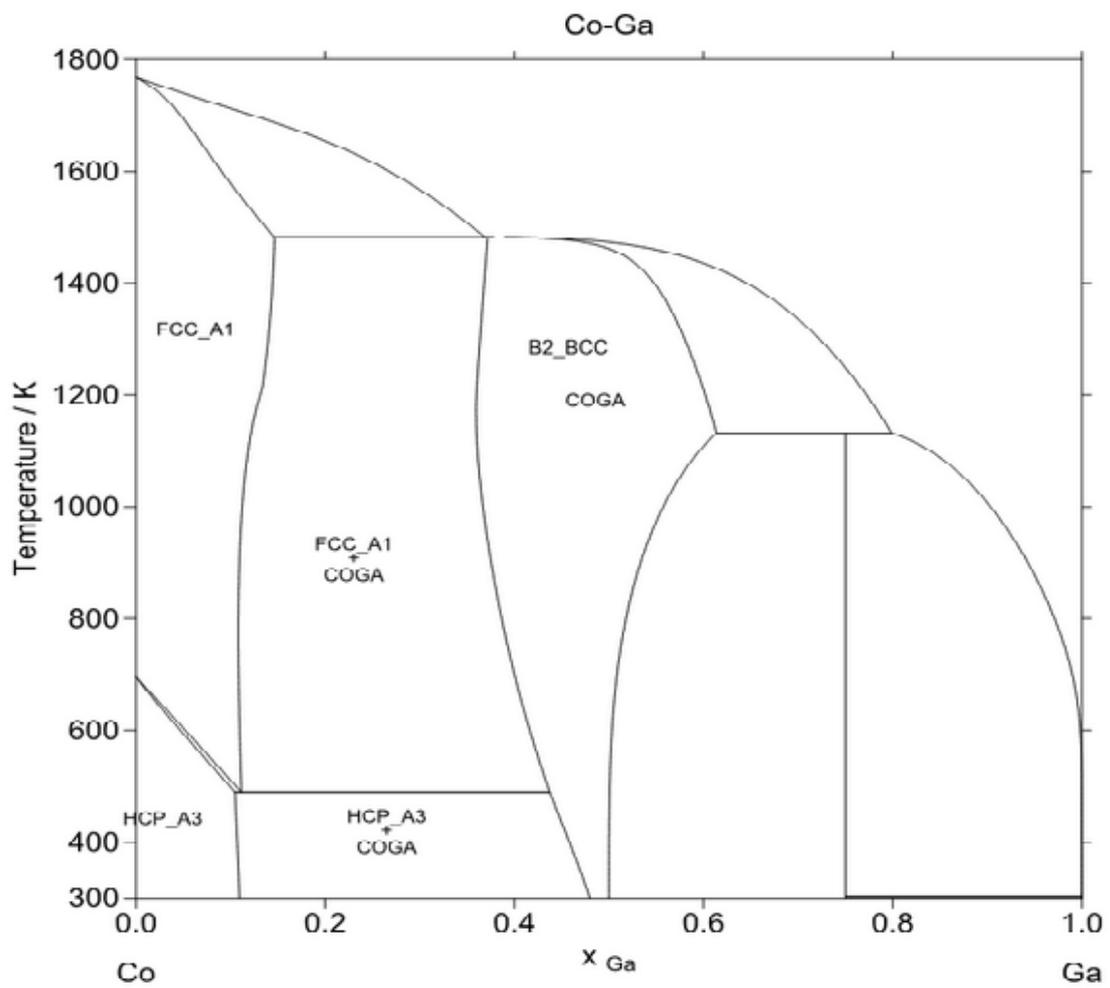


Figure (III-3) : Diagramme de phase GaCo [MAS.1990].

**III.6.2. Résultats et discussion:**

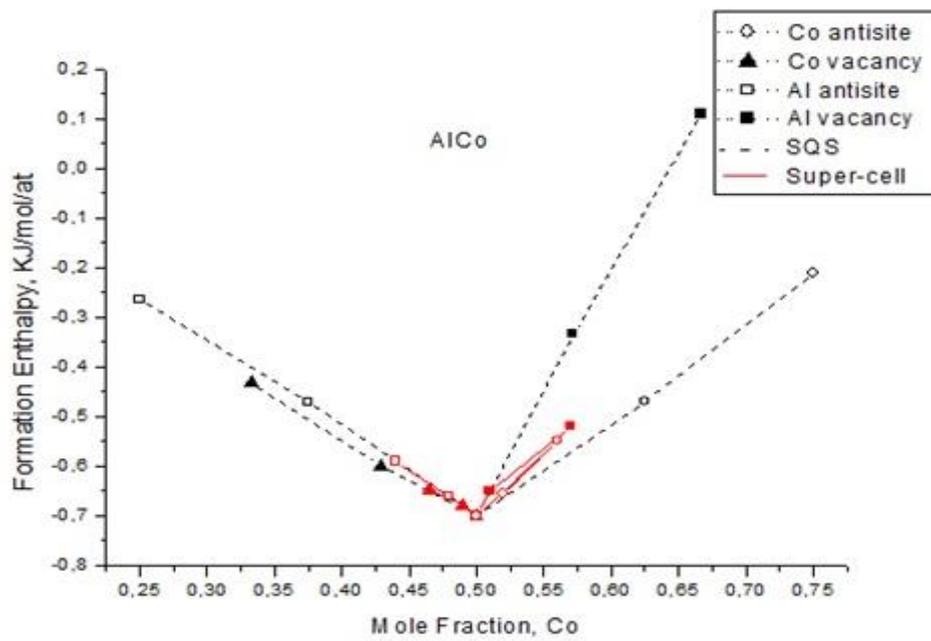
### ***III.6.2.1. Les défauts constitutionnels à $T=0K$ :***

La figure (III-4) présente l'énergie de formation du composé AlCo y compris des défauts constitutionnels en fonction de la composition du Co. Figure (III-4.a) montre les énergies de formation du B2 AlCo en fonction de la composition Co, simulée avec une super-cell de 16 atomes et de 32 atomes, par rapport aux énergies de formation obtenues en utilisant l'approche SQS. La figure (III-4.b) présente une comparaison entre nos calculs SQS et ceux expérimentaux déterminés par l'analyse directe [MAS.1990, OTN.2004], et aussi également une comparaison avec les travaux de calculs théoriques de Mizuno et al. [MZN.2005].

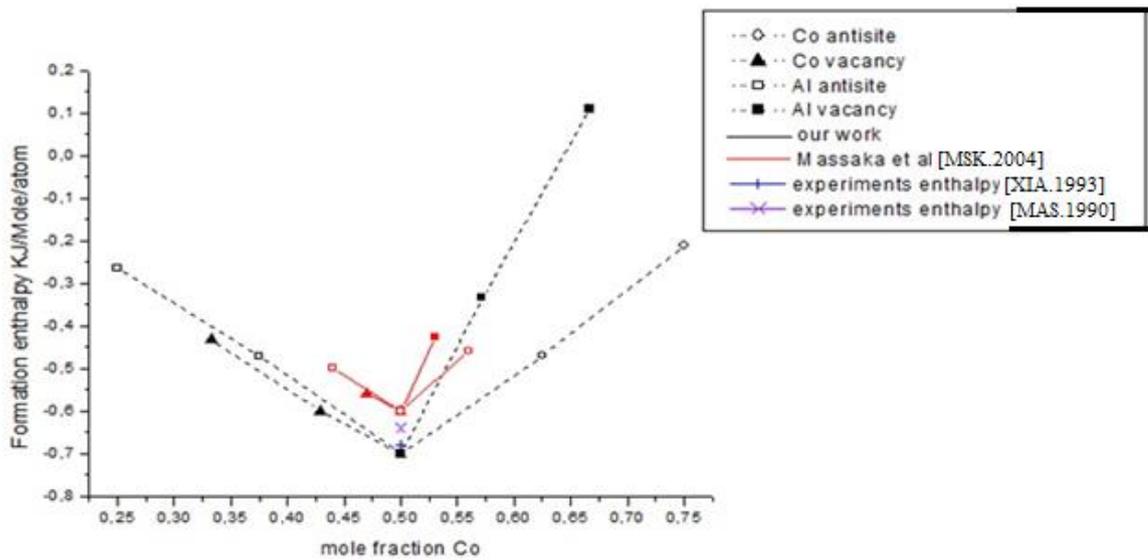
La figure (III-4.a) montre que nos calculs utilisant la super-cell et l'approche SQS sont en bon accord, en particulier dans le côté riche en Al. Dans le côté riche en Co du B2 AlCo, les enthalpies calculées d'alliage en utilisant la super-cell et la SQS conviennent les unes avec les autres et donnent la même prédiction de l'ordre croissant des énergies de formation. A noter que les résultats de la super-cell convergent vers les résultats SQS chaque fois que la super-cell est plus grande, mais parfois l'approche super-cell échoue lors de la détermination de l'enthalpie de formation dans la concentration de défauts élevés. C'est pour cela que nous comptons vraiment plus sur les résultats SQS pour poursuivre les différentes étapes de notre travail.

Dans la figure (III-4.b), nous voyons une petite différence dans la valeur de l'enthalpie de formation (2 à 6 KJ) du stoechiométrique AlCo entre nos résultats, les résultats expérimentaux [MAS.1990, OTN.2004] et le calcul théorique de Mizuno et al. [MZN.2005]. Cette différence est due aux conditions de calcul comme la valeur du cut-off et la version des pseudo-potentiels. Mais la figure (III-4.b) montre que nos calculs concordent très bien avec ces enquêtes.

La figure (III-4), en générale montre que dans le côté Co-riche du B2 AlCo, les atomes anti-sites Co sont plus stables que les lacunes Al, ce qui indique que les atomes anti-sites Co sont introduits comme défauts constitutionnels. D'autre part, dans le côté Al-riche de B2 AlCo, les lacunes du Co sont légèrement plus stables que les Al anti-sites défectueux. En conséquence, les lacunes Co et les anti-sites Co sont les défauts constitutionnels de B2 AlCo.



(a)



(b)

Figure (III-4) Energie de formation du composé AlCo incluant un défaut constitutionnel en fonction de la composition de Co :

(a) Comparaison entre les résultats SQS et Super-cell.

(b) résultats de SQS par rapport aux enthalpies expérimentales résultats.

La figure (III-5) montre les énergies de formation du B2 GaCo en fonction de la composition du Co, simulée avec une super-cell de 16 atomes et de 32 atomes, par rapport aux énergies de formation obtenues en utilisant l'approche SQS. La figure (III-5) présente également l'enthalpie de formation du stoechiométrique GaCo par rapport aux travaux expérimentaux d'Okamoto et al. [MAS.1990], cette comparaison nous donne une différence de 5 KJ / mole, toujours en raison des conditions de calcul. La figure (III-5) illustre une bonne concordance entre les résultats du SQS et du super-cell en particulier dans le côté du Co riches alors qu'il existe certaines différences dans les énergies de formation des autres défauts, mais les résultats du SQS et du super-cell démontrent que dans le Co- Riche du B2 GaCo, les atomes anti-sites du Co sont plus stables que les lacunes du Ga, ce qui indique que les atomes anti-sites du Co sont introduits comme des défauts constitutionnels. Et, dans le côté riche Ga du B2 GaCo, les lacunes Co sont plus stables que le défaut Ga anti-sites. Par conséquent, les lacunes du Co et les anti-sites du Co sont les défauts constitutionnels du B2 GaCo.

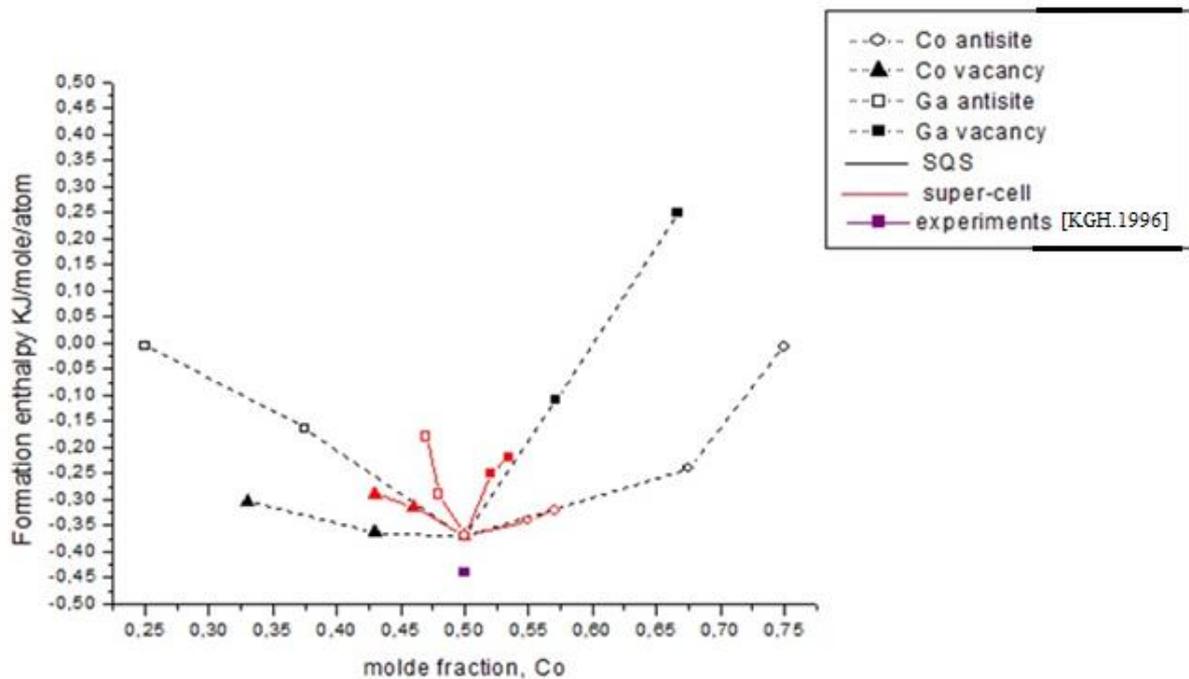


Figure (III-5) L'énergie de formation de GaCo incluant le défaut constitutionnel en fonction de la composition de Co.

### III.6.2.2. Le paramètre de la maille :

Le paramètre du réseau calculé à l'aide de l'approche SQS du B2 AlCo et GaCo est présenté dans la figure (III-6) et comparé aux données expérimentales disponibles [KGH.2001, XIA.1993]. Ces résultats sont cohérents avec les données expérimentales et logiques. La figure (III-6) montre une différence entre le paramètre expérimental et le réseau calculé, que nous avons appelé  $\Delta a$  (l'incertitude dans le calcul).  $\Delta a$  est de l'ordre de 0,03% dans AlCo et 0,3% dans le GaCo.

Selon nos résultats, l'AlCo et le GaCo ont les mêmes défauts constitutionnels tels que : les anti-sites Co dans le côté riche en Co et les lacunes de Co dans le côté riche en Al ou Ga. En conséquence, nous constatons que le paramètre atomique diminue avec l'augmentation des places vacantes (lacunes).

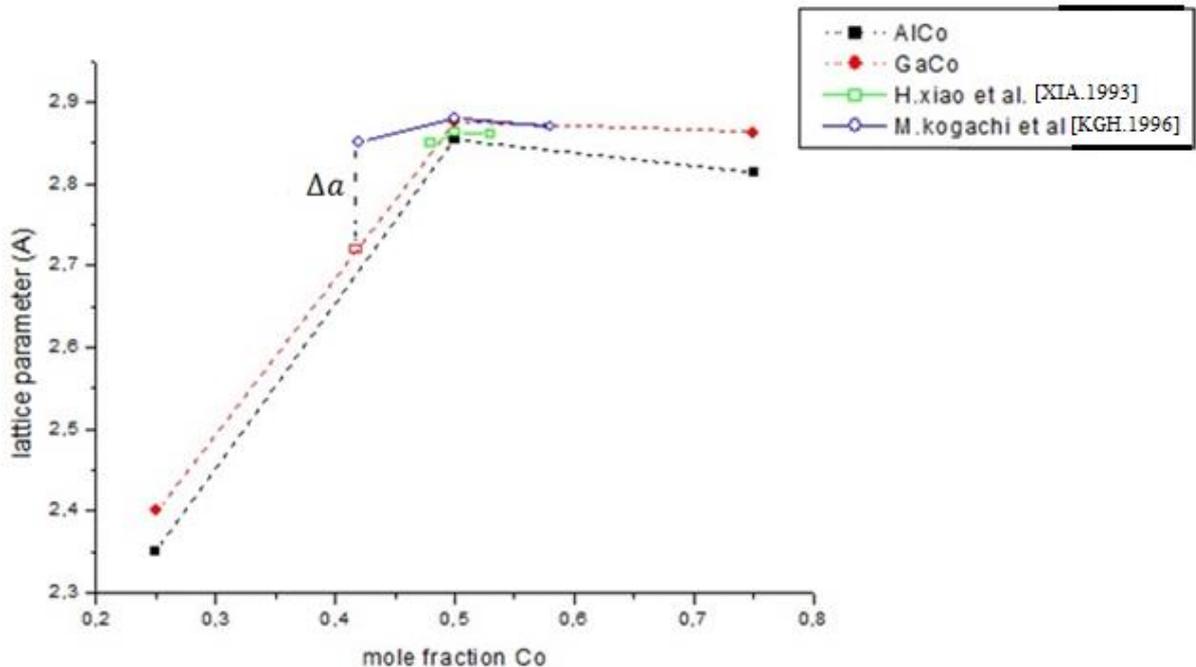


Figure (III-6) : Paramètre de réseau de B2 AlCo et GaCo incluant un défaut constitutionnel en fonction de la composition de Co.

### ***III.6.2.3. Les défauts thermiques :***

Les énergies de formation de différents types de défauts ponctuels uniques à  $T = 0$  K sont indiquées dans le Tableau (III-1) pour le B2 AlCo et GaCo, respectivement. A partir du tableau (III-1), les lacunes Co et les anti-sites Co présentent l'énergie minimale, pour les alliages AlCo et GaCo. Les enthalpies de formation calculées des défauts ponctuels isolés sont en bon accord avec les résultats de la figure (III-4) pour l'AlCo et la figure (III-4) pour le GaCo, où les branches inférieures sont Co anti-sites et les lacunes du Co, dans Co-riche et Al- Riche B2 AlCo, respectivement. Et les branches inférieures sont Co anti-sites et les lacunes en Co-riche et Ga-riche B2 GaCo, respectivement. Ainsi, le B2 AlCo ou le GaCo deviennent riches en Co en introduisant les anti-sites Co et riches en Al ou Ga avec l'apparition des lacunes du Co.

En raison du principe de la thermodynamique (énergie minimale), et comme on peut le voir dans le tableau (III-1) à l'état fondamental  $T = 0$  K; Les défauts complexes de conservation de la composition dans les stoechiométriques B2 AlCo et GaCo sont respectivement le type Al inter-branche et le type Co inter-branche. Dans le cas de AlCo, les défauts complexes de type Al inter-branche signifient l'apparition d'un anti-site Al lorsque deux lacunes Al disparaissent. De même, dans le B2 GaCo, le type Co inter-branche désigne l'apparition d'un anti-site Co lorsque deux lacunes de Co disparaissent.

A  $T = 1846$  K et pression externe nulle, les concentrations atomiques d'équilibre calculées des défauts  $x_d$  dans AlCo sont représentées sur la figure (III-7.a) en fonction de la composition du Co. Les principaux défauts dans le côté Co-riche sont anti-sites Co atomes, et en côté Al-riche AlCo sont les lacunes Co. Il est utile de substituer les défauts constitutionnels qui sont présents à l'état fondamental  $T = 0$  K, pour séparer les défauts thermiques qui apparaissent à une température finie.

Les concentrations de défauts thermiques  $x_d^T$  utilisant l'approche SQS dans l'alliage AlCo à  $T = 1846$  K sont tracées sur la figure (III-7.b). On peut observer que les

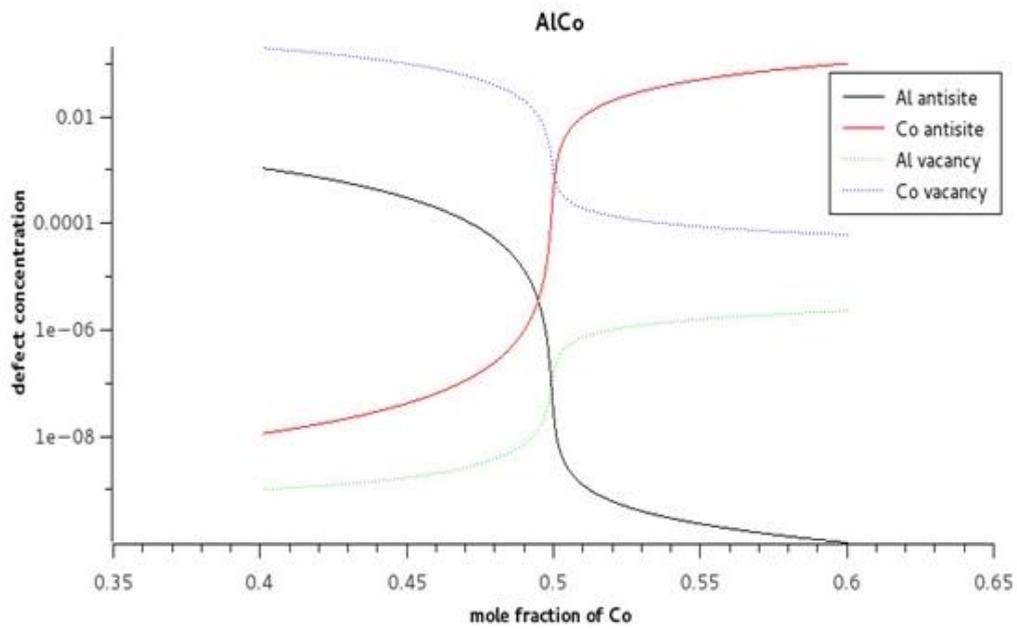
défauts thermiques dominants dans le côté riche en Al sont des lacunes de Co avec quelques pourcentages d'anti-sites Al qui sont les constituants d'un défaut de type triple Al mais le rapport des valeurs de concentration  $\frac{x_{VaCo}}{x_{CoAl}} > 2$ , annule la domination du défaut de ce type. De plus, le passage du côté riche en Al vers le côté riche en Co présente un petit pic (l'allure

des lacunes du Co) à la concentration stoechiométrique. Ce pic dû à la transition de phase à ce point; Où les hautes concentrations croissantes du Co anti-sites ont un impact sur la concentration des lacunes du Co. Sinon, une forte interaction attrayante a également été trouvée pour la paire (Co lacunes + Co anti-sites). Cependant, ce défaut n'existe jamais à l'état d'équilibre ( $T = 0$  K) avec une concentration quelconque. L'enthalpie de formation de cette paire de défauts est si élevée, que l'effet d'une forte interaction entre les défauts de la paire sur la structure finale des concentrations d'équilibre des défauts thermiques est négligeable. Cependant, l'interaction entre les lacunes de Co et les anti-sites de Co pourrait être importante pour comprendre les processus cinétiques et la diffusion dans l'alliage AlCo. En outre, la probabilité du type Co inter-branche apparaît entre les lacunes Co et les anti-sites Co dans le côté Co B2 AlCo mais aussi, la valeur du rapport calculé  $\frac{x_{VaCo}}{x_{CoAl}}$  Annule cette probabilité, en conclusion les défauts thermiques dans ce cas est un type complexe.

**Tableau (III-1) : Les enthalpies de formation des défauts isolés et des défauts complexes de conservation de la composition en B2 stochastique AlCo et GaCo à T = 0 K.**

<b>type Du défaut (designation)</b>	<b>H</b>
<b>AlCo</b>	
Co anti-site ( $Co_{Al}$ )	-1.85
Co lacune ( $Va_{Co}$ )	-0.68
Al anti-site ( $Al_{Co}$ )	-2.03
Al lacune ( $Va_{Al}$ )	-2.70
Triple Al ( $0 \rightarrow 2 Va_{Al} + Al_{Co}$ )	-7.43
Schottky ( $0 \rightarrow Va_{Al} + Va_{Co}$ )	-3.38
Exchange ( $0 \rightarrow Al_{Co} + Co_{Al}$ )	-3.88
Triple Co ( $0 \rightarrow 2 Va_{Co} + Co_{Al}$ )	-3.21
Inter-branch Al ( $Al_{Co} \rightarrow 2 Va_{Co}$ )	0.67
Inter-branch Co ( $Co_{Al} \rightarrow 2 Va_{Al}$ )	-3.55
<b>GaCo</b>	
Co anti-site ( $Co_{Ga}$ )	-0.83
Co vacancy ( $Va_{Co}$ )	0.07
Ga anti-site ( $Ga_{Co}$ )	-1.84
Ga vacancy ( $Va_{Ga}$ )	-1.73
Triple Ga ( $0 \rightarrow 2 Va_{Ga} + Ga_{Co}$ )	-5.30

Schottky ( $0 \rightarrow V_{\text{Ga}} + V_{\text{Co}}$ )	-1.66
Exchange ( $0 \rightarrow \text{Ga}_{\text{Co}} + \text{Co}_{\text{Ga}}$ )	-2.67
Triple Co ( $0 \rightarrow 2 V_{\text{Co}} + \text{Co}_{\text{Ga}}$ )	-0.69
Inter-branch Ga ( $\text{Ga}_{\text{Co}} \rightarrow 2 V_{\text{Co}}$ )	-1.62
Inter-branch Co ( $\text{Co}_{\text{Ga}} \rightarrow 2 V_{\text{Ga}}$ )	0.97



(a)

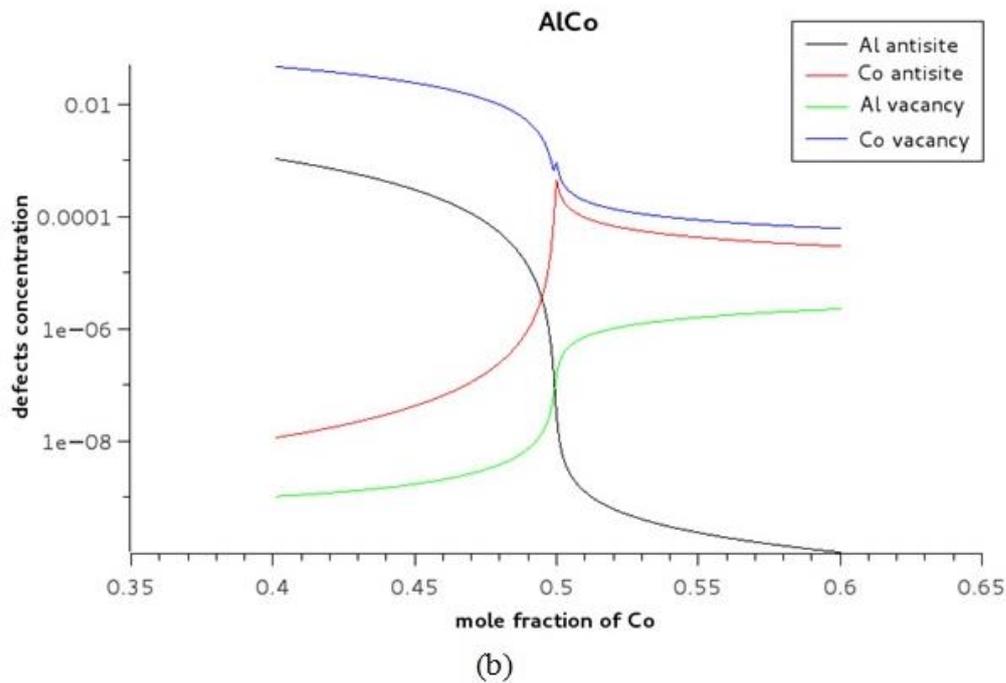


Figure (III-7) : Concentration du défaut d'équilibre dans B2 AlCo à T = 1846K en fonction de la composition.

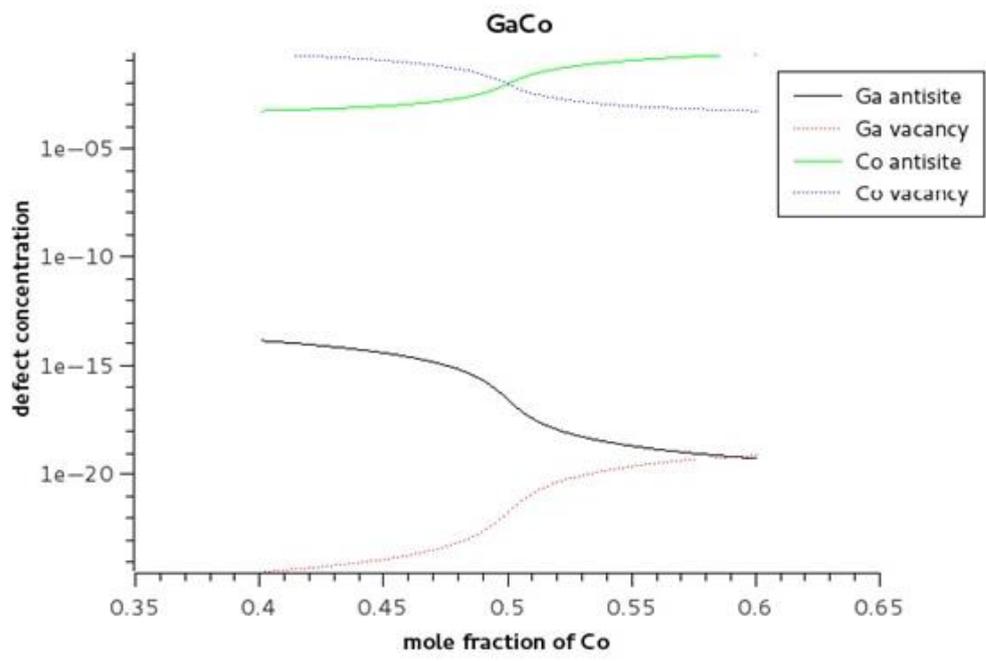
(a) Défauts totaux.

(b) Défauts thermiques.

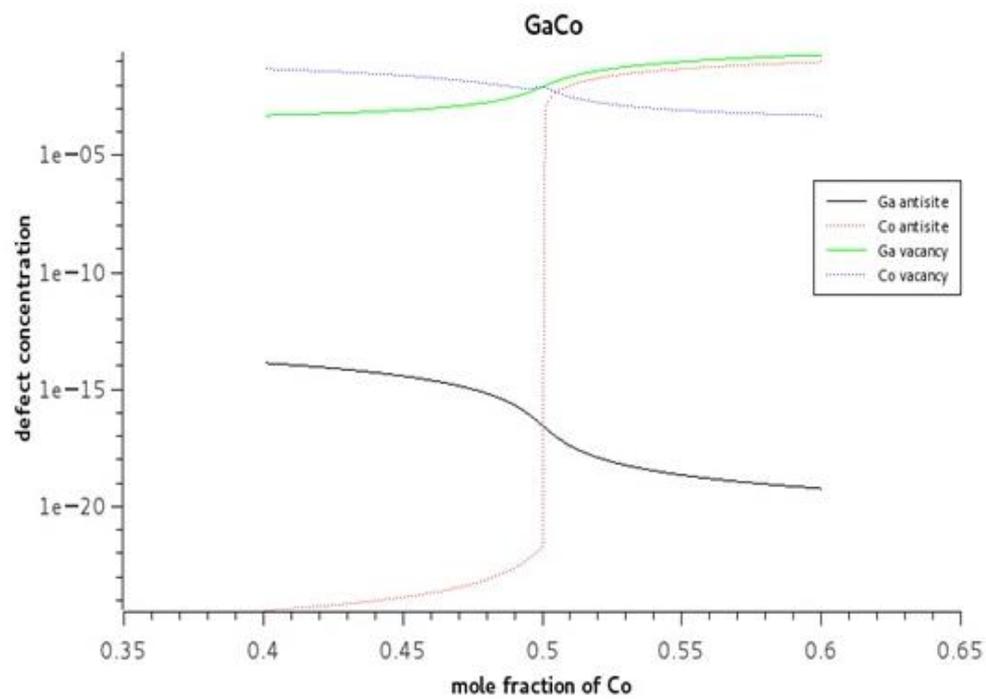
Les concentrations atomiques d'équilibre calculées des défauts  $x_d$  dans GaCo à T = 1350 K et à pression externe nulle sont représentées sur la figure (III-8.a) en fonction de la composition. Les principaux défauts dans le Co-riche GaCo sont les atomes anti-sites Co. Cependant, les principaux défauts dans Ga-riche GaCo sont lacunes du Co. Il est utile de substituer les défauts constitutionnels qui sont présents à l'état fondamental T = 0 K, pour séparer les défauts thermiques qui apparaissent à une température finie. La concentration des défauts thermiques  $x_d^T$  en utilisant l'approche SQS dans GaCo à T = 1350 K est tracée sur la figure (III-8.b). Les défauts thermiques dominants dans le côté riche en Ga sont des lacunes de Co et Ga respectivement. De toute évidence, les structures de défauts dans le Co B2 GaCo sont de nature complexe, où la concentration de Co anti-site se comporte de façon encore plus intéressante et diminue rapidement avec une déviation par rapport à la stoechiométrie. La concentration des atomes du Co des anti-sites formés thermiquement devient négative lorsque la composition dépasse la

valeur de  $x = 0,5$  a montré que ce type de comportement thermique peut être associé uniquement au défaut de type Inter-branche Co, dans lequel un Co anti-site est remplacé par deux lacunes du Ga [MZN.2005].

La figure (III-8.b) montre aussi que  $x(Va_{Ga}) \approx 2 x(Co_{Al})$  et  $x(Va_{Co}) \approx x(Va_{Ga})$ , de sorte qu'il y a une unité d'anti-site Co est remplacée par deux unités de lacunes du Ga Avec un défaut de type Co inter-branches, et une unité de lacune de Co avec une unité de lacune du Ga est formée par le type de défaut de Shottky. Par conséquent, le type de défaut thermique dominant dans Co-rich GaCo est inter-branche Co type.



(a)



(b)

Figure (III-8) : Concentrations de défauts d'équilibre dans B2 GaCo à  $T = 1350$  K en fonction de la composition.

(a) Défauts totaux.

(b) Défauts thermiques.

**Remarque:** la ligne rouge anti-site est négative.

### III.6.2.4. Enthalpie de formation a $T=1100K$ :

Enfin, la figure (III-9) présente l'enthalpie de la phase AlCo en fonction de la fraction molaire de l'élément Co en utilisant le modèle de Wagner-Schottky à  $T = 1100K$ , et comparée à l'enthalpie de l'étude théorique utilisant CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) méthode [JNG.2007] résolue par F.Stein et al. [STN.2013]. Nous avons également comparé notre résultat aux travaux expérimentaux de Heing et al. [HNG.1980]. Il existe un accord raisonnable entre nos résultats et ceux qui utilisent la méthode CALPHAD et ceux qui sont expérimentaux. Les écarts de Wagner-Schottky et les premiers principes concernant l'enthalpie calculée CALPHAD sont probablement dus à la formation de vacants ou d'anti-sites qui n'ont pas été envisagés dans la méthode CALPHAD, où la phase AlCo a été modélisée en utilisant le formalisme du sous-réseaux.

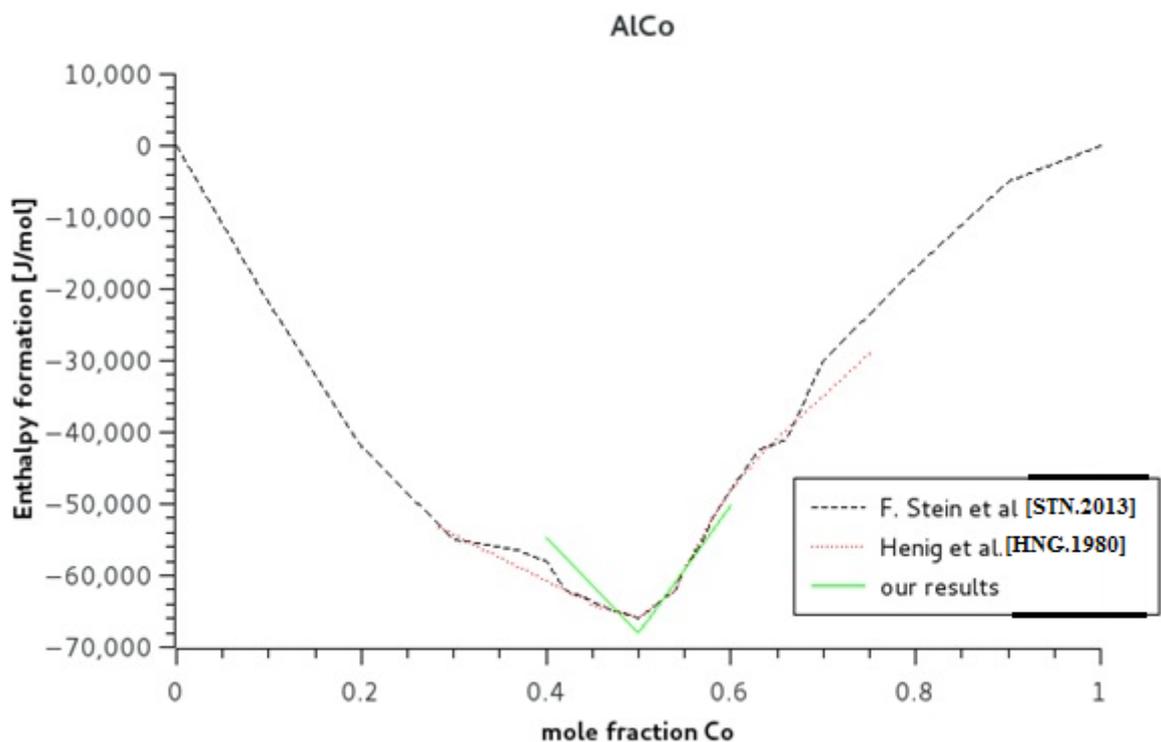


Figure (III-9): Enthalpie de formation de la phase AlCo en fonction de la concentration de Co à T = 1100 K par rapport aux résultats de CALPHAD [STN.2013] et résultats expérimentaux [HNG.1980].

## ***I.6. REFERENCES***

- [BLH.1994] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.
- [CJG.2005] C. Jiang, L. Q. Chen and Z. K. Liu, Acta Mater. 53 (2005) 2643-2652.
- [CJG.2006] C. Jiang, L. Q. Chen and Z. K. Liu, Intermetallics. 14 (2006) 284-254.
- [CFU.1996] C. Fu and J. Zou, Acta Mater. 44 (1996) 1471-1478.
- [CFU.1993] C. L. Fu, Y.-Y. Ye, M. H. Yoo and K. M. Ho, Phys. Rev. B 48 (1993) 6712-6715.
- [CFU.1995] C. L. Fu, Phys. Rev. B 52 (1995) 3151-3158.
- [CLT.2014] C. Colinet and J.C. Tedenac, Comput. Mater. Sci. 85 (2014) 94-101.
- [WSK.2002] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, Inter-metallic Compounds - Principles and Practice, ed. John Wiley & Sons, Ltd, (2002).
- [WHG.1993] S. Whang, D. Pope and C. Liu, High Temperature Aluminides and Inter-metallic, ed. Amsterdam, (1993).
- [MRC.1993] Miracle DB. Acta Mater. B41.(1993) 649-84.
- [KGH.2001 ] M. Kogachi, T. Haraguchi. Materials Science and Engineering. 312 (2001).189–195.
- [MAS.1990] T.B. Massalski and H. Okamoto, Binary Alloy Phase Diagrams, ed. ASM International.(1990).
- [STN.2013] F. Stein, C. Heb, N. Dupin. Intermetallics. 39,(2013) ,58-68.
- [LZV.1999] A. Lozovoi, K. Ponomarev, Y. Vekilov, P. Korzhavii and I. Abrikosov, Phys. Solid State. 41,(1999), 1494-1499.
- [XIA.1993] H. xiao and I. baker. Intermetallics. 58,(1993), 0956-7151.

- [KGH.1996] M. Kogachi and T. Tanahashi. *Scripta Materialia*, B35,(1996).849-854.
- [HDS.2015] A. Hidoussi, A. B. Bouzida, M. H. Braga and H. Righi. *Modern Physics Letters B*29 (2015) 1550234.
- [MZN.2005] M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai. *Materials Transactions*. 47 (2005) 1112-1116.
- [OTN.2004] H. Ohtani, Y. Chen and M. Hasebe. *Materials Transactions*. 45 (2004) 1489-1498.
- [KRZ.2000] P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, A. Y. Lozovoi, Y. K. Vekilov, I. A. Abrikosov and B. Johansson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 6003-6018.
- [MYR.1999] B. Meyer and M. F.ahnle, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6072-6082.
- [SNG.2001] Y. Song, Z. Guo, R. Yang and D. Li, *Acta Mater.* 49 (2001) 1647-1654.
- [MDV.1998] N. Medvedeva, Y. Gornostyrev, D. Novikov, O. Mryasov and A. Freeman, *Acta Mater.*46 (1998) 3433-3442.
- [PRS.2003] K. Parlinski, P. Jochym, R. Kozubski and P. Oramus, *Intermetallics* 11 (2003) 157-160.
- [DJT.2001] D. Djajaputra and B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085121.
- [FLG.2015] E. Flage-Larsen, *Comput. Mater. Sci.* 98 (2015) 220-225.
- [KLO.2004] A. Kellou, H. Feraoun, T. Grosdidier, C. Coddet and H. Aourag, *Acta Mater.* 52 (2004) 3263-3271
- [GRL.2014] M. E. Grillo, S. D. Elliott, J. Rodreguez, R. Anez, D. S. Coll, A. Suhane, L. Breuil, A. Arreghini, R. Degraeve, A. Shariq, V. Beyer and M. Czernohorsky, *Comput. Mater. Sci.* 81 (2014) 178-183.
- [GHS.2014] T. Ghosh, A. P. Jena, B. Sanyal, H. Sonomura, T. Fukuda, T. Kakeshita, P. Mukhopadhyay and A. Mookerjee, *J. Alloys Compd.* 613 (2014) 306-311.
- [KRS.1999] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758-1775.

- [PDR.1996] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868
- [KRS.2012] G. Kresse, M. Marsman and J. Furthmuller, VASP the GUIDE, University of Vienna, (2012).
- [MNK.1976] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- [KHN.1965] W. Kohn et L.J. Sham. Phy. rev., vol. 140, no. 4A, pages A1133–A1138, 1965.
- [HNG.1980] E.T. Henig, H.L. Lukas, G. Z. Petzow. Metallkd. B71 (1980) 398-402.
- [JNG.2007] Z. Du, Z. Jiang and C. Li, J. Alloys Compd. 427 (2007) 148-152.
- [HBG.1964] P. Hohenberg etW. Kohn. Phy. rev., vol. 136, no. 3B, pages B864–B871, 1964.
- [SBG.2000] M. Springborg. Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids. JohnWiley & Sons Ltd., 2000.
- [SIN.2013] H. S. Saini, M. Singh, A. H. Reshak and M. K. Kashyap, Comput. Mater. Sci. 74 (2013) 114-118.
- [QIN.2014] G. Qin, X. Wang, J. Zheng, C. Kong and B. Zeng, Comput. Mater. Sci. 81 (2014) 259-263.
- [YSK.2001] B. Yanchitsky and A. Timoshevskii, Comput. Phys. Commun. 139 (2001) 235-242.
- [WGN.1930] C. Wagner and W. Schottky, Z. Phys. Chem. B 11 (1930) 163-210.
- [ZUN.1990] A. Zunger, S.H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353-356.
- [WEI.1990] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 42 (1990) 9622-9649.

## ***CONCLUSION GENERALE***

Le modèle de Warner et Boettinger est généralement limité pour la modélisation des solutions idéales. Notre contribution réside dans l'amélioration de ce modèle, en prenant en considération l'effet de l'ajout du terme de l'énergie d'excès pour étudier l'évolution du phénomène de croissance dendritique. L'effet de bruit n'a pas été pris en considération car les deux effets produisent des branches secondaires, cela nous ne permettra pas à distinguer la différence existante entre les deux contributions. La simulation du cas simple de croissance dendritique en négligeant l'énergie d'excès et le terme de bruit présente une feuille simple à quatre branches mais, l'addition de l'énergie d'excès produit des inter-branches qui se développent entre les branches principales avec un angle de  $45^\circ$ . L'addition du bruit produit des branches perpendiculaires aux branches principales.

Avec la simulation des défauts ponctuels, des enthalpies de formation des défauts isolés des stoechiométries B2 AlCo et GaCo ont été calculé au moyen d'une méthode super-cell de tailles différentes et d'une approche SQS à différentes concentrations. Cette étude montre que pour le AlCo, les lacunes du Co et les anti-sites du Co sont les défauts majeurs dans le coté riche en Al et le coté riches en Co, respectivement. En outre, pour le GaCo, les lacunes du Co et les anti-sites du Co sont les défauts majeurs dans le coté riche en Ga et le coté riches en Co respectivement. Nous avons également calculé les concentrations de défauts thermiques à des températures finies en utilisant le modèle de Wagner-Schottky. Nos résultats suggèrent que les défauts thermiques prédominants dans B2 AlCo sont de type complexe, et les défauts thermiques prédominants dans GaCo sont de type inter-branche Co. La comparaison de l'enthalpie de formation que nous avons calculée avec celle déjà calculé par la méthode CALPHAD présente un écart dû à la formation des lacunes ou d'anti-sites qui n'a pas été envisagé dans la méthode CALPHAD.