

UNIVERSITÉ DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Énergie

Discipline : Physique et Science des Matériaux

Modélisation par champ de phase et atomique des interfaces hétérophases : application aux hydrures de zirconium

Marc-Antoine LOUCHEZ

Soutenue le 20 juin 2017

Constitution du jury :

M. Benoît APPOLAIRE	CNRS/ONERA	Rapporteur
M. Laurent PIZZAGALLI	Université de Poitiers	Rapporteur
M. Guy TRÉGLIA	Université d'Aix-Marseille	Examineur
M. Joseph MORILLO	Université Toulouse III	Examineur
M. Rémy BESSON	Université de Lille 1	Directeur de thèse
M. Ludovic THUINET	Université de Lille 1	Encadrant de thèse

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe [Métallurgie Physique et Génie des Matériaux \(MPGM\)](#) du laboratoire [Unité Matériaux Et Transformations \(UMET\)](#) situé à Ville-neuve d'Ascq.

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur, Alexandre LEGRIS, de m'avoir proposé ce beau projet de (plus de) trois ans, ainsi que mon directeur de thèse, Rémy BESSON, et mon encadrant, Ludovic THUINET, pour leur encadrement sans faille et de qualité.

J'ai particulièrement apprécié cet environnement cosmopolite où j'ai passé des moments riches d'un point de vue culturel et relationnel : mes collègues doctorants et post-doctorants, dont certains que je considère comme amis, se reconnaîtront.

Je remercie vivement messieurs L. PIZZAGALLI et B. APPOLAIRE d'avoir évalué le contenu de ce manuscrit en qualité de rapporteurs. Je salue par ailleurs le reste des membres du jury, messieurs G. TREGLIA et J. MORILLO en tant que président et examinateur, respectivement.

Un grand merci à ma famille pour laquelle ce fût une fierté de présenter mes travaux lors de ce grand moment qu'est la soutenance de thèse et la remise du titre de docteur en « Physique et Science des Matériaux ».

Finalement, « спасибо большое моей невесте Гульзар Сейдаметова » pour m'avoir sans cesse épaulé, et ce, durant les périodes les plus éprouvantes de cette thèse.

À Élix, *requiescat in pace* :

« *Regarde ton chien dans les yeux et tu ne pourras pas affirmer qu'il n'a pas d'âme* », Victor HUGO

Table des matières

Nomenclature	v
Acronymes	ix
Introduction	xiii
1 Le système Zr-H : état de l'art	1
1.1 Le zirconium et ses alliages	2
1.1.1 Le zirconium	2
1.1.2 Les alliages de zirconium	4
1.1.3 Effet des éléments d'alliage et des impuretés	4
1.1.3.1 L'étain	4
1.1.3.2 Le fer, le chrome et le nickel	5
1.1.3.3 Le nobium	6
1.1.3.4 L'oxygène	6
1.1.3.5 L'hydrogène	6
1.2 L'hydrogène en solution	7
1.2.1 Mécanisme d'absorption de l'hydrogène	7
1.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium	8
1.2.3 Limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium	9
1.2.3.1 Effet de la microstructure	12
1.2.3.2 Effet de l'irradiation	12
1.2.3.3 Effet des éléments d'addition	12
1.2.3.4 Effet de la contrainte	13
1.2.3.5 Conclusions sur les différents facteurs	13
1.3 Les hydrures de zirconium	13
1.3.1 Le diagramme de phases d'équilibre Zr-H	13
1.3.2 Présentation des différentes phases d'hydrure	14
1.3.2.1 La phase δ	14
1.3.2.2 La phase ϵ	16
1.3.2.3 La phase γ	17
1.3.2.4 La phase ζ	18
1.3.3 Mécanismes de formation des hydrures	20
1.3.3.1 Formation des hydrures δ : la controverse δ/γ	20

TABLE DES MATIÈRES

1.3.3.2	Formation des hydrures ϵ	23
1.3.3.3	Formation des hydrures γ	25
1.3.3.4	Séquence de précipitation	29
1.3.4	Principales caractéristiques métallurgiques	29
1.3.4.1	Relations d'orientation	31
1.3.4.2	Plans d'habitat	31
1.3.4.3	Sites de germination	38
1.4	Modélisation numérique	39
1.5	Motivation de l'étude	42
2	Aspects méthodologiques	47
2.1	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	48
2.1.1	Principe	48
2.1.2	Théorèmes de HOHENBERG et KOHN	49
2.1.3	Méthode de KOHN et SHAM	49
2.1.4	Fonctionnelle d'échange-corrélation	51
2.1.5	Le théorème de BLOCH	52
2.1.6	Les différentes bases	52
2.1.7	La base d'ondes planes	53
2.1.8	Échantillonnage de la zone de BRILLOUIN	54
2.1.9	Les pseudo-potentiels	55
2.1.10	Relaxation des structures atomiques	56
2.1.11	Le logiciel VASP	56
2.1.11.1	Généralités	56
2.1.11.2	Pseudo-potentiels utilisés	57
2.1.11.3	Convergence en points k	57
2.1.12	Techniques de calcul et analyse	58
2.1.12.1	Constantes élastiques	58
2.1.12.2	Surfaces d'énergie de faute d'empilement généralisée (FEG)	59
2.1.12.3	Paramètres de maille en fonction de la teneur en hydrogène	59
2.1.12.4	Paramètres de maille en fonction de la température	59
2.1.12.5	Énergies d'interfaces cohérentes et semi-cohérentes	61
2.2	La méthode champ de phase	62
2.2.1	Généralités	62
2.2.2	Les paramètres d'ordre	63
2.2.3	La fonctionnelle d'énergie du système	64
2.2.4	Le traitement de l'élasticité	65
2.2.4.1	L'élasticité homogène	66
2.2.4.2	L'élasticité hétérogène	68
2.2.5	Les équations d'évolution	71
2.2.6	Énergie élastique de systèmes multicouches et plan d'habitat	71

3	Modélisation <i>ab initio</i> des interfaces basales et prismatiques $\alpha \gamma$	75
3.1	Introduction	76
3.2	Interfaces basales $\alpha \gamma$: analyse géométrique et faute d'empilement généralisée	77
3.3	Énergies d'interface cohérentes basales $\alpha \gamma$: application à I_1	81
3.4	Comparaison entre les résultats de la théorie microélastique et des calculs <i>ab initio</i>	86
3.4.1	Tenseur des constantes élastiques	86
3.4.2	Tenseur des déformations propres entre α -Zr et γ -ZrH	87
3.4.3	Comparaison des énergies élastiques $\alpha \gamma$ issues de la théorie microélastique et des calculs <i>ab initio</i>	91
3.5	Application aux autres configurations basales $\alpha \gamma$	93
3.6	Effet de la chimie en H aux interfaces basales $\alpha \gamma$	94
3.7	Discussion sur les interfaces basales $\alpha \gamma$	100
3.8	Interfaces prismatiques $\alpha \gamma$: analyse géométrique	101
3.8.1	Construction géométrique par accollement de plans	101
3.8.2	Effet de l'hydrogène	105
3.8.3	Énergies d'interfaces prismatiques $\alpha \gamma$	107
3.9	Construction géométrique par cisaillement de type SHOCKLEY	108
3.9.1	Énergies d'interfaces semi-cohérentes prismatiques $\alpha \gamma$	116
3.10	Discussion sur les interfaces prismatiques $\alpha \gamma$	117
3.11	Conclusion	121
4	Modélisation par champ de phase d'interfaces prismatiques HC CFC	123
4.1	Introduction	124
4.2	Le modèle champ de phase microscopique	125
4.2.1	Description du système : définition des paramètres d'ordre	125
4.2.2	Énergie du système	127
4.2.3	Équations d'évolution	132
4.2.4	Bilan d'énergie et définition de σ_{st}	132
4.2.5	Définition d'un cas de référence	134
4.3	Validation	135
4.3.1	Validation dans le cas d'une composante de déplacement	135
4.3.2	Validation dans le cas de deux composantes de déplacement	136
4.4	Résultats	139
4.4.1	Influence de la séquence d'empilement des dislocations partielles et de l'orientation de l'interface	139
4.4.2	Influence des hétérogénéités physiques : γ_{FE}^{ϕ} et constantes élastiques	143
4.4.3	Effet de la configuration des dislocations : dipôles ou boucles	150
4.5	Discussion sur le modèle	155
4.6	Application au système Zr-H	157
4.6.1	Cas des interfaces prismatiques $\alpha \gamma$	157
4.6.1.1	Paramétrisation du modèle	157

TABLE DES MATIÈRES

4.6.1.2	Résultats	164
4.6.1.3	Comparaison avec les résultats <i>ab initio</i>	167
4.6.2	Étude de la perte de cohérence des hydrures ζ et γ'	168
4.7	Conclusion	175
5	Application de la théorie microélastique à d'autres interfaces $\alpha \gamma$ et plans d'habitat de γ associés	177
5.1	Introduction	177
5.2	L'approche géométrique	178
5.3	Application de l'approche énergétique à RO_2	184
5.3.1	Choix des paramètres	184
5.3.2	Classification des plans d'habitat cristallographiques HC	184
5.3.3	Comparaison des approches géométrique et énergétique	185
5.3.4	Effet de la proportion volumique	186
5.3.5	Effet de l'écart à la stœchiométrie	188
5.3.6	Effet de la température	190
5.3.7	La « piste cubique »	196
5.4	Application aux autres relations d'orientation	199
5.5	Application aux hydrures δ et ϵ	201
5.6	Conclusion	206
	Conclusion	209
A	Déformations propres pour d'autres relations d'orientation $\alpha \gamma$	211
A.1	RO_1	211
A.2	RO_3	212
A.3	RO_W	214
	Bibliographie	243

Nomenclature

A	$[m^2]$	Aire totale de l'interface
a_0		Taille de la cellule champ de phase
A^{PG}	$[m^2]$	Aire de l'interface associée à un PG
α^ϕ		Paramètre contrôlant la magnitude de l'énergie de faute d'empilement
\mathbf{b}		Vecteur de BURGERS
\mathbf{b}_k		Dislocation partielle de SHOCKLEY
χ	$[\%]$	Proportion du précipité
C_{ijkl}	$[GPa]$	Tenseur des constantes élastiques
D		Dimensionnalité du problème (2 pour un dipôle et 3 pour une boucle)
d		Épaisseur du platelet
d_s		Distance de séparation entre deux dislocations partielles
δ_{ij}		Symbole de KRONECKER
$\delta \varepsilon_{ij}$		Contribution hétérogène de la déformation totale du système
ΔE_{multi}	$[J]$	Excès d'énergie d'une multicouche
E_{el}	$[J]$	Énergie élastique du système
e_{el}	$[J.m^{-3}]$	Densité d'énergie élastique du système
E_{el}^η	$[J]$	Énergie élastique du système ayant pour seule origine le réseau de dislocations
$E_{\text{el}}^{\text{inter}}$	$[J]$	Termes d'interaction de l'énergie élastique du système
E_{el}^X	$[J]$	Énergie élastique du système ayant pour seule origine le soluté
E_{FEG}^{PG}	$[J]$	Excès d'énergie de faute d'empilement relatif à un PG
$E_{\text{multi}}^{\text{tot}}$	$[J]$	Énergie totale d'une multicouche
$\varepsilon_{ij}^{0, \mathbf{b}}$		Déformation libre de contrainte du platelet
$\varepsilon_{ij}^{0, \eta_i}$		Tenseur des déformations propres associé à η_i
$\varepsilon_{ij}^{0, \psi_p}$		Tenseur des déformations propres associé à ψ_p

Nomenclature

$\varepsilon_{ij}^{0,X}$		Tenseur de VEGARD caractérisant les distorsions de la matrice induite par le soluté
ε_{ij}		Déformation totale du système
$\bar{\varepsilon}_{ij}$		Déformation moyenne du système
$E_{\text{tot}}^{\text{ref}}$	[J]	Énergie totale d'un système de référence (c.-à-d. non translaté)
$E_{\text{tot}}^{\text{slip}}$	[J]	Énergie totale d'un système de référence translaté
η_i		Paramètre d'ordre non conservé associé à la quantité de cisaillement induite par une dislocation dans la direction i
F	[J]	Énergie libre du système
F_{ch}	[J]	Énergie chimique du système
$F_{\text{int}}^{\text{coh}}$	[J]	Contribution interfaciale cohérente de l'énergie chimique du système
F_{FEG}	[J]	Contribution FEG de l'énergie chimique du système
f_{FEG}	[J.m ⁻³]	Densité d'énergie FEG locale du système
f_{hom}	[J.m ⁻³]	Densité d'énergie libre locale du système
F_{int}	[J]	Contribution interfaciale de l'énergie chimique du système
\mathcal{F}		Matrice de transformation
f^ϕ	[J.m ⁻³]	Énergie libre par unité de volume de la phase ϕ
f_{FEG}^ϕ	[J.m ⁻³]	Énergie de FEG par unité de volume générée dans la phase ϕ
f_{hom}^ϕ	[J.m ⁻³]	Énergie libre homogène par unité de volume de la phase ϕ
γ_{FEG}^ϕ	[J.m ⁻²]	Énergie de FEG par unité de surface générée dans la phase ϕ
γ_{max}^ϕ	[J.m ⁻²]	Énergie de faute correspondant au maximum absolu de la surface d'énergie de FEG
γ_{FE}^ϕ	[J.m ⁻²]	Énergie de faute correspondant au minimum locale de la surface d'énergie de FEG
$h(X)$		Fonction d'interpolation de la composition
\mathcal{I}		Matrice identité ou unité
L		Coefficient cinétique de relaxation <i>ad hoc</i>
λ	[GPa]	Constante de LAMÉ
μ	[GPa]	Module de cisaillement

μ_i	[eV . atome ⁻¹]	Potentiel chimique d'une espèce chimique i
\mathbf{n}		Vecteur normal au plan d'habitat du platelet
\mathbf{n}_0		Direction élastiquement douce en champ de phase
n_i		Nombre d'atomes d'une espèce chimique i
n_{iter}		Nombre d'itérations utilisée dans l'approche itérative dans l'espace de FOURIER pour résoudre le champ de déplacement élastique en champ de phase
ν		Coefficient de POISSON
p		Période d'une multicouche
ϕ		Phase
ψ_p		Paramètre d'ordre du système
R		Rayon des boucles ou dipôles de dislocations
\mathcal{R}_0		Base du domaine de calcul champ de phase
R_c		Rayon critique des boucles ou dipôles de dislocations
\mathcal{R}_ε		Base orthonormale utilisée pour la détermination des déformations propres
ρ_i		Densité de <i>misfit</i> associée à la quantité de cisaillement induite par une dislocation dans la direction i
\mathcal{R}		Matrice de rotation
σ	[J.m ⁻²]	Énergie d'interface
σ_{coh}	[J.m ⁻²]	Contribution cohérente de l'énergie d'interface
σ_{el}^η	[J.m ⁻²]	Énergie élastique de la contribution structurale de l'énergie d'interface ayant pour seule origine le réseau de dislocations
σ_{FEG}	[J.m ⁻²]	Énergie de misfit de la contribution structurale de l'énergie d'interface
$\sigma_{\text{semi-coh}}$	[J.m ⁻²]	Contribution semi-cohérente de l'énergie d'interface
σ_{st}	[J.m ⁻²]	Contribution structurale de l'énergie d'interface
$\sigma_{\text{FEG}}^{\text{PG}}$	[J.m ⁻²]	Contribution FEG de l'énergie d'interface relative à un PG
T	[K] ou [°C]	Température
Θ		Fonction de forme du précipité dans le domaine champ de phase
$\mathcal{T}_{\mathbf{u}}$		Opérateur de translation d'un vecteur \mathbf{u}
\mathbf{u}		Vecteur de translation
u_i		Déplacement dans la direction i
V_{ref}	[K.min ⁻¹]	Vitesse de refroidissement

Nomenclature

V_l	$[\text{m}^3]$	Volume par couche
V	$[\text{m}^3]$	Volume du domaine
X		Composition ou fraction molaire du soluté
ξ		Épaisseur du cœur de la dislocation

Acronymes

Nombres | **A** | **B** | **C** | **D** | **E** | **F** | **G** | **H** | **J** | **L** | **M** | **P** | **R** | **S** | **T** | **U** | **V** | **Z**

Nombres

1STA Single-Surface Trace Analysis

2STA Two-Surface Trace Analysis

3STA Three-Surface Trace Analysis

A

AQH Approximation Quasi-Harmonique

B

BRL Back Reflection Laue

C

CANDU CANada Deuterium Uranium

CC Cubique Centré

CFC Cubique à Faces Centrées

CGR Gradient Conjugué

COMB Charge Optimized Many Body

COPM Cahn One Plane Method

CP champ de phase

CTP Catalyseur de Transfert de Phase

D

DFT Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DM Dynamique Moléculaire

DN Diffractométrie de Neutrons

DRX Diffraction aux Rayons X

DSC Calorimétrie Différentielle à balayage

E

EBSD Diffraction d'Électrons RétroDiffusés
EELS Spectroscopie de Pertes d'Énergie des Électrons

F

FE Faute d'Empilement
FEG Faute d'Empilement Généralisée
FP-LMTO Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital

G

GGA Approximation des Gradients Généralisés

H

HC Hexagonale Compact
HRTEM Microscope Électronique à Transmission à Haute Résolution

J

JEMS Simulation de Microscopie Électronique

L

LCAO Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
LDA Approximation de la Densité Locale

M

MET Microscope Électronique à Transmission
MPGM Métallurgie Physique et Génie des Matériaux

P

PAW Projected Augmented Wave
PBE PERDEW, BURKE et ERNZERHOF
PG Plan de Glissement
PN PEIERLS et NABARRO
PO Paramètre d'Ordre
PW91 PERDEW et WANG

R

REB Réacteurs à Eau Bouillante
REP Réacteurs à Eau Pressurisée
RMN Résonance Magnétique Nucléaire
RO Relations d'Orientation

S

SAED Diffraction des Électrons en Aire Sélectionnée

SFTS Stress-Free Transformation Strain

SIESTA Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

SIMS Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire

SQS Special Quasirandom Structures

T

TFC Tétraogonale à Faces Centrées

TGC Théorie Classique de la Germination

TIG Tungstène Gaz Inerte

TM Théorie Microélastique

TMPP Pseudo-Potentiel à norme non conservée de TROULLIER-MARTINS

TRIP TRansformation-Induced Plasticity

U

UMET Unité Matériaux Et Transformations

USPP Pseudo-Potentiel Ultra-Doux

V

VASP Vienna Ab initio Simulation Package

VVER Vodo-Vodianoï Energuetitcheski Reaktor

Z

ZB Zone de BRILLOUIN

Introduction

Les hydrures de zirconium ont été étudiés dès le début du 20^e siècle dans le contexte de l'énergie nucléaire. Les alliages de zirconium, principalement utilisés en tant qu'élément de structure des gaines des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), sont soumis à l'absorption d'hydrogène liée à l'oxydation de la gaine. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, des hydrures de zirconium précipitent.

Plusieurs types de précipités d'hydrure sont donc susceptibles de se former au cours du fonctionnement du réacteur, mais également lors du transport et de l'entreposage pour un éventuel retraitement, ce qui, de nos jours, continue de poser des problèmes de sûreté [2–4]. En effet, leur précipitation conduit à la formation d'un matériau hétérogène avec une possible dégradation des propriétés mécaniques en raison de la nature plutôt fragile de ces hydrures. Que l'entreposage soit temporaire ou non, à sec ou sous eau, ces solutions restent provisoires. Il sera nécessaire de reprendre ces assemblages combustibles usés après une certaine période pouvant atteindre une centaine d'années. Ainsi, que ce soit en fonctionnement ou à l'entreposage, les assemblages en alliages de Zr doivent conserver de bonnes propriétés mécaniques malgré la précipitation pour (i) être exploités plus longtemps au sein des réacteurs nucléaires, (ii) être entreposés sans risque de fissures, et (ii) éviter toute contamination radioactive éventuelle à la reprise en activité. La tenue des alliages de Zr sous les différents environnements qu'ils vont rencontrer pendant leur utilisation et entreposage est donc un enjeu crucial pour la technologie nucléaire civile.

Parmi les diverses phases d'hydrure, la phase γ demeure largement méconnue : en particulier, alors que ce composé est absent du diagramme de phases d'équilibre du système Zr-H, sa stabilité est constamment controversée [5–11], et certains travaux le considèrent comme une phase stable [5, 10]. Par ailleurs, un nouvel hydrure métastable cohérent avec la matrice a récemment été découvert [12]. Les changements de phase comportant souvent une étape intermédiaire cohérente, cette découverte laisse entrevoir une meilleure compréhension des mécanismes de précipitation dans le système Zr-H, et notamment de γ . Outre ces aspects, le rôle des interfaces entre la matrice α -Zr et le précipité γ -ZrH requiert de même une attention particulière. En effet, des travaux antérieurs [13] ont montré l'importance de la contribution de l'énergie d'interface dans la germination d'hydrures cohérents, énergie requise pour prédire l'évolution microstructurale à différentes étapes de la précipitation : perte de cohérence, croissance et coalescence. Dans le but de mieux comprendre la formation des hydrures dans le zirconium α , il serait nécessaire d'obtenir ce type de donnée pour chaque hydrure, γ inclus. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, dédié à l'étude minutieuse des propriétés structurales et énergé-

tiques des interfaces hétérophases $\alpha|\gamma$.

La thèse est composée de 5 chapitres : (i) présentation d'un état de l'art sur le zirconium, ses alliages et le rôle particulier de l'hydrogène, (ii) présentation du formalisme des méthodes numériques mises en œuvre, (iii) étude des interfaces $\alpha|\gamma$ basales et prismatiques via des simulations à l'échelle atomique basées sur la [Théorie de la Fonctionnelle de la Densité \(DFT\)](#), (iv) proposition d'un modèle [champ de phase \(CP\)](#) microscopique pour décrire la structure de cœur des dislocations présentes dans la structure des interfaces prismatiques hétérophases $\alpha|\gamma$, et enfin (v) application de la [Théorie Microélastique \(TM\)](#) aux systèmes Zr|hydrure pour la recherche des plans d'habitat des précipités associés.

Le chapitre 1 de ce manuscrit est consacré à l'étude bibliographique du système Zr-H. Les caractéristiques de la précipitation des hydrures de zirconium ainsi que sur les paramètres qui peuvent l'influencer seront passés en revue. Une attention particulière sera portée sur la problématique des plans d'habitat des hydrures où nous verrons que leur détermination est loin d'être aisée. À l'issue de ce chapitre sera identifié la nature des interfaces que nous considérerons dans la suite de ce manuscrit : des interfaces basales cohérentes et des interfaces prismatiques semi-cohérentes.

Dans le chapitre 2, la première partie décrit succinctement les principes des calculs *ab initio* dans le cadre de la [DFT](#) ainsi que le code, les techniques de calculs et les méthodes d'exploitation des données pertinentes utilisés au cours de ce travail. Puis, la méthode [CP](#) utilisée pour modéliser à l'échelle mésoscopique la formation et l'évolution d'une microstructure telle que $\alpha|\gamma$ sera présentée. Le lecteur sera régulièrement renvoyé à ce chapitre puisque ce dernier procure le détail des méthodes employées aux chapitres suivants.

Au chapitre 3, une méthodologie originale fondée sur la [TM](#) combinée à des calculs à l'échelle atomique de structures multicouches périodiques est proposée pour évaluer la contribution cohérente ou semi-cohérente des énergies d'interface basale et prismatique, respectivement, cette dernière pouvant aisément être transposable à d'autres systèmes. Ce travail a fait l'objet d'une publication indiquée à la référence [14]. L'application de cette méthodologie sur les interfaces prismatiques s'avérera néanmoins plus compliquée que dans le cas des basales du fait de leur caractère semi-cohérent.

Alors qu'il est montré au chapitre précédent qu'une évaluation correcte de l'énergie d'interface prismatique par méthode *ab initio* peut être difficilement réalisable, une approche alternative reposant sur un formalisme de type [CP](#) est proposée au chapitre 4 pour décrire la structure de cœur de dislocations droites ou circulaires requises pour décrire la structure d'interfaces hétérophases de type [HC|CFC](#). Ce travail a également fait l'objet d'une publication indiquée à la référence [15]. Plusieurs applications de ce modèle seront effectuées : la première pour estimer l'énergie d'interface structurale $\alpha|\gamma$ que nous pourrions comparer aux données *ab initio* du chapitre 3, la deuxième pour calculer le rayon de perte de cohérence d'un germe passant de la structure [HC](#) à [CFC](#), tel que ζ .

Finalement, alors que les précédents chapitres concernent les énergies d'interfaces $\alpha|\gamma$, le chapitre 5 sera dédié à l'application de la [TM](#) à d'autres interfaces $\alpha|\gamma$ et à la déter-

mination des plans d'habitat de γ associés, le but étant de comprendre la grande disparité des résultats constatée dans la bibliographie établie au chapitre 1. Un effort particulier portera sur l'effet de la température et de la stœchiométrie sur les plans d'habitat. Ce chapitre sera également l'occasion de considérer d'autres types d'hydrures, tels que δ ou ϵ .

Chapitre 1

Le système Zr-H : état de l'art

Sommaire

1.1 Le zirconium et ses alliages	2
1.1.1 Le zirconium	2
1.1.2 Les alliages de zirconium	4
1.1.3 Effet des éléments d'alliage et des impuretés	4
1.2 L'hydrogène en solution	7
1.2.1 Mécanisme d'absorption de l'hydrogène	7
1.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium	8
1.2.3 Limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium	9
1.3 Les hydrures de zirconium	13
1.3.1 Le diagramme de phases d'équilibre Zr-H	13
1.3.2 Présentation des différentes phases d'hydrure	14
1.3.3 Mécanismes de formation des hydrures	20
1.3.4 Principales caractéristiques métallurgiques	29
1.4 Modélisation numérique	39
1.5 Motivation de l'étude	42

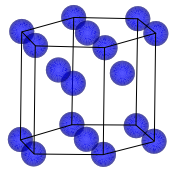
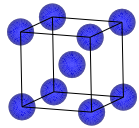
Ce chapitre est dédié à l'étude bibliographique du système Zr-H où le zirconium et ses alliages et leurs interactions avec l'hydrogène seront tout d'abord présentés. Après une présentation du diagramme de phases d'équilibre du système étudié, une attention particulière sera ensuite portée sur les caractéristiques microstructurales de la précipitation des hydrures de zirconium ainsi que sur les paramètres qui peuvent l'influencer. Enfin, nous évoquerons un certain nombre de travaux antérieurs portés sur la modélisation numérique des hydrures afin de situer notre démarche.

1.1 Le zirconium et ses alliages

1.1.1 Le zirconium

Le zirconium est un métal appartenant à la période IV et à la deuxième série des métaux de transition du tableau périodique des éléments. À pression atmosphérique ce métal se présente sous deux formes allotropiques : à température ambiante, α -Zr est **Hexagonale Compact (HC)**, alors qu'à haute température β -Zr **Cubique Centré (CC)** est observé. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu à 864°C [16] à pression atmosphérique et la température de fusion se situe à 1855°C à la même pression. Les principales propriétés physiques du zirconium sont rassemblées au tableau 1.1 d'après [17].

TABLEAU 1.1 – Principales propriétés physiques de l'élément zirconium [17].

Numéro atomique	40	
Poids atomique	91,2 uma	
Phase	α -Zr	β -Zr
Structure cristallographique	HC	CC
		
Paramètre de maille	$\begin{cases} a_\alpha = 3,23 \text{ \AA} \\ c_\alpha = 5,14 \text{ \AA} \\ c_\alpha/a_\alpha = 1,593 \end{cases}$	$a_\beta = 3,61 \text{ \AA}$
Température de transition α/β	1135 K	
Température de fusion	2123 K	
Section de capture des neutrons thermiques	0,2 barn	
Propriétés à 20° :		
Masse volumique	6,5 g.cm ⁻³	
Conductivité thermique	21,1 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	
Coefficient de dilatation thermique linéaire	$[11\bar{2}0]_\alpha : 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $[0001]_\alpha : 10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
Module d'YOUNG	$[11\bar{2}0]_\alpha : 99 \text{ GPa}$ $[0001]_\alpha : 125 \text{ GPa}$	

La phase α -Zr présente un rapport c_α/a_α égal à 1,593, soit une valeur légèrement inférieure à celle d'une structure hexagonale idéale $2\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1,633$. Cette phase possède au moins deux types de sites d'insertion (cf. figure 1.1) : tétraédrique (T) et octaédrique (O). Chaque maille HC primitive contenant deux atomes de Zr comprend quatre sites (T)

et deux sites (O). La comparaison du rayon de ces sites avec les rayons atomiques des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène montre que, *a priori*, les sites (T) sont préférentiellement occupés par des atomes H (voir tableau 1.2), ce qui a été vérifié expérimentalement [18] et par calculs *ab initio* comparant les stabilités relatives de l'hydrogène dans les divers types de sites [19, 20].

TABLEAU 1.2 – Comparaison des rayons équivalents des sites tétraédriques et octaédriques dans Zr et rayons atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène.

Nature du site	Rayon du site (Å)
Tétraédrique (T)	0,37
Octaédrique (O)	0,68
Élément interstitiel	Rayon atomique (Å)
H	0,46
O	0,60

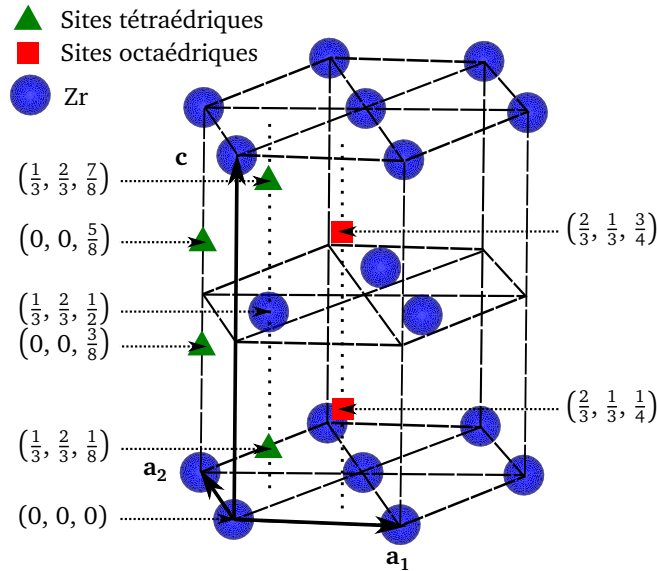


FIGURE 1.1 – Structure cristallographique de α -Zr mettant en évidence les sites tétraédriques (triangles) et octaédriques (carrés) et où $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = 3,23 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 5,14 \text{ \AA}$. Les directions \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{c} sont respectivement parallèles aux directions $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$, $[\bar{1}2\bar{1}0]_\alpha$ et $[0001]_\alpha$.

Le tableau 1.1 illustre également l'anisotropie importante du zirconium pour certaines propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique ou le module d'YOUNG. Cette particularité de la maille HC est donc notable dans les mécanismes de déformation ou de diffusion. Du fait de sa faible section de capture neutronique le rendant

virtuellement transparent aux neutrons lents, sa bonne tenue aux hautes températures (avec un point de fusion élevé d'environ 1840°C), son faible coefficient de dilatation thermique, sa bonne conductivité thermique, sa résistance satisfaisante à la corrosion lorsqu'il est sous forme d'alliage, et enfin, dans une moindre mesure, sa résistance aux dommages d'irradiation [21], le zirconium est considéré comme un matériau de choix pour l'industrie nucléaire. Le zirconium est effectivement utilisé comme élément de structure des gaines des « crayons » contenant les pastilles de combustibles fissiles introduits dans les REP de centrales nucléaires. Ces gaines en alliage de zirconium (soit en alliage *Zircaloy* ou *Zry*) étant soumises à une température de 300 à 350°C sous une pression de 155 bars à l'intérieur du réacteur, la présence de l'élément zirconium ne gêne donc pas la réaction nucléaire et garantit la bonne tenue du matériau dans les conditions d'opération.

1.1.2 Les alliages de zirconium

L'alliage le plus souvent utilisé dans les REP est le Zircaloy-4, le Zircaloy-2 étant, quant à lui, présent dans les Réacteurs à Eau Bouillante (REB). Le Zircaloy-4 est un alliage biphasé constitué d'une matrice α -Zr contenant une fine dispersion de précipités intermétalliques de type $Zr(Cr, Fe)_2$ (connus sous le nom de *phases de Laves*) ainsi que des éléments Sn et O en solution solide. Récemment, d'autres alliages plus modernes tels que le ZIRLO® et M5®, dont la caractéristique principale est une meilleure résistance à la corrosion [22, 23], ont vu le jour. Un autre alliage de zirconium Zr-2,5% at. Nb est aussi utilisé dans les réacteurs CANada Deuterium Uranium (CANDU) à eau lourde. La composition chimique de ces différents alliages de Zr est donnée au tableau 1.3. Bien que les éléments d'addition soient ajoutés en faibles quantités, le comportement de l'alliage, tel que la résistance à la corrosion, en est fortement dépendant en conditions d'opération.

1.1.3 Effet des éléments d'alliage et des impuretés

Les éléments d'addition jouent un rôle important dans les propriétés d'usage du matériau. L'optimisation de la composition chimique doit aussi prendre en compte tant les aspects de résistance mécanique que la résistance à la corrosion, les éléments ayant souvent des effets antagonistes sur ces propriétés. Les principaux éléments d'alliage et leurs effets sont passés en revue ci-dessous.

1.1.3.1 L'étain

L'étain est à l'origine de la grande classe d'alliage que sont les Zircaloy. Il est principalement ajouté pour améliorer la résistance à la corrosion et au fluage, et contrebalance spécialement les effets délétères de l'azote. La tendance actuelle consiste à réduire la teneur en Sn, malgré sa contribution à l'amélioration des propriétés mécaniques, en particulier la résistance au fluage. Cet élément augmente la limite d'élasticité de l'alliage de Zr et stabilise les amas d'oxygène qui contribuent à augmenter la résistance au fluage thermique. Certaines études ont montré que la concentration optimale en Sn pour une

TABLEAU 1.3 – Composition chimique des éléments d’alliage principaux et impuretés pour plusieurs alliages de zirconium [24, 25] définis dans la norme ASTM B 350, à l’exception des alliages ZIRLO® et M5® qui sont respectivement des marques déposées de WESTINGHOUSE ELECTRIC CO. et AREVA.

Réf. ASTM	R 60802 Zircaloy-2	R 60804 Zircaloy-4	R 60901 Zr-2,5% at. Nb	R 60904 Zr-2,5% at. Nb	ZIRLO®	M5®
Éléments d’alliage (% massique)						
Sn	1,2–1,7	1,2–1,7	nd ^a	nd	0,96	nd
Fe	0,07–0,20	0,18–0,24	nd	nd	0,1	nd
Cr	0,05–0,15	0,07–0,13	nd	nd	nd	nd
Ni	0,03–0,08	nd	nd	nd	nd	nd
Nb	nd	nd	2,4–2,8	2,5–2,8	0,99	1,0
O	ajustable	ajustable	0,09–0,13	ajustable	0,143	0,125
Impuretés (max en ppm massique)						
Co	20	20	20	20	nd	nd
Hf	100	100	100	50	nd	nd
U	3,5	3,5	3,5	3,5	nd	nd

a. nd : non défini

bonne tenue à la corrosion est de 0,5% at. Sn [26]. Cette faible teneur en Sn semble néanmoins affecter la tenue au fluage. Afin de parvenir à une meilleure tenue au fluage, le Zircaloy-4 est effectivement réalisé avec 1,3% at. Sn. L’effet de la concentration en étain sur le taux d’hydrogène absorbée est sujet à controverse [27–30]. Ces incohérences proviennent probablement de la forte dépendance de la fraction d’hydrogène absorbée vis-à-vis des conditions d’opérations telles que la chimie du milieu et la température d’essai. À l’exception de données provenant de DARBY et al. [31] qui, grâce à des considérations thermodynamiques, ont affirmé que l’étain avait peu, voire pas, d’effet sur l’absorption de l’hydrogène par le Zr, peu de données sont disponibles dans la bibliographie.

1.1.3.2 Le fer, le chrome et le nickel

À leurs concentrations usuelles (c’est-à-dire moins de 0,5% massique), ces espèces sont totalement solubles dans la phase β -Zr. Cependant, ces éléments ont une faible solubilité dans le zirconium α : environ 120 ppm¹ pour le fer et 200 ppm pour le chrome à la température de fonctionnement des réacteurs. Dans le Zircaloy, notamment, ils forment des composés intermétalliques $Zr_2(Ni, Fe)$ et $Zr(Cr, Fe)_2$ dont la répartition et le nombre sont fonctions des traitements thermomécaniques auxquels est soumis le matériau lors de sa fabrication. Le fer et le chrome servent à augmenter la résistance à la corrosion du Zircaloy-4 [25]. De plus, les particules intermétalliques influent sur la précipitation des hydrures à l’intérieur du Zircaloy-4 en raison de leur grande capacité à absorber l’hydrogène [32, 33]. D’autres résultats expérimentaux semblent montrer que les teneurs en Fe

1. l’unité ppm sera réservée au ppm massique, sauf indication supplémentaire (e.g. ppm atomique)

et Cr influent peu sur le taux d'hydruration et que le ratio Fe/Cr ne semble avoir aucun effet sur la fraction d'hydrogène absorbée présent dans le Zry-2 [34]. Le nickel a, quant à lui, été retiré du Zircaloy-4 car il favorise l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion de la gaine.

1.1.3.3 Le nobium

Le nobium apparaît comme l'élément principal de la deuxième grande classe d'alliages de Zr industriels. Il s'agit d'un élément β -gène soluble à toute concentration en phase β , qui permet une métallurgie élaborée autour du contrôle de la transformation β - α . Développés initialement pour les réacteurs de type CANDU et pour le gainage des réacteurs Vodo-Vodianoï Energuetitcheski Reaktor (VVER) russes, les alliages de zirconium comprenant du Nb constituent des substituts très prometteurs aux Zircaloy utilisés dans les REP (c'est-à-dire M5®).

1.1.3.4 L'oxygène

L'oxygène est un élément durcissant qui est ajouté volontairement lors de l'élaboration sous forme de poudre d'oxyde, et est à ce titre un élément d'alliage à part entière. Cet élément se retrouve dans la matrice de zirconium en position interstitielle occupant les sites octaédriques représentés à la figure 1.1. L'oxygène induit un effet de renfort sans nuire à la résistance à la corrosion du matériau. À titre d'exemple, TRECO [35] démontre que l'ajout d'environ 1200 ppm de cette espèce chimique conduit, à température ambiante, à une augmentation de la limite d'élasticité de 130 MPa. À des températures plus élevées, un effet inverse est néanmoins constaté par RUANO et ELSSNER [36]. Ces auteurs observent effectivement la formation de petits amas d'oxygène, dont la densité augmente avec la teneur en oxygène, entravant le mouvement des dislocations (celles émises lorsque le matériau est proche de la limite d'élasticité). Cet effet diminue notablement lorsque la température augmente puisque, d'une part le franchissement de ces amas est thermiquement activé, et d'autre part ces amas d'oxygène sont sujets à dissolution pour des températures élevées [37], ce qui expliquerait la chute importante de la limite d'élasticité avec la température.

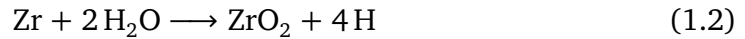
1.1.3.5 L'hydrogène

L'hydrogène est considéré comme une impureté introduite involontairement dans les alliages de zirconium, lesquels sont réputés être des matériaux avides de cet élément chimique. La prise d'hydrogène dans les tubes de gainage peut provenir de trois sources différentes. Tout d'abord, de l'hydrogène peut être présent lors de l'élaboration des tubes de gainage où la teneur initiale en H reste néanmoins très faible et, selon LEGRAS [38], bien souvent inférieure à 25 ppm. Ensuite, l'environnement du réacteur lors des conditions d'opération induit deux sources supplémentaires :

- La radiolyse de l'eau via la réaction



- La corrosion aqueuse des gaines (principale source)



Certains atomes d'hydrogène sont transportés à l'interface oxyde|métal et sont susceptibles d'être absorbés dans la gaine. Ce phénomène est nommé *prise d'hydrogène*. L'hydrogène absorbé migre au sein du matériau en réponse aux forces motrices thermodynamiques. D'après BLAT [39], 10 à 20% massique de l'hydrogène libéré via la corrosion est typiquement absorbé dans la gaine en Zircaloy-4. Les facteurs influençant la prise d'hydrogène peuvent inclure :

- La composition et la microstructure de l'alliage de zirconium jouant notamment sur la limite de solubilité et la diffusion de l'hydrogène.
- Les caractéristiques du film d'oxyde ZrO_2 telles que l'épaisseur, la morphologie et la structure cristallographique.
- Une seconde phase de caractéristiques variées.
- Les contraintes résiduelles.
- Le rapport surface/volume exposé à la corrosion.
- La chimie de l'eau, et plus spécifiquement la radiolyse de l'eau lors de l'irradiation.

Lorsque la limite de solubilité est atteinte, l'hydrogène précipite et diverses phases d'hydrure de zirconium apparaissent. Au vu de ces facteurs, certaines caractéristiques, telles que la dépendance de la limite de solubilité et de la diffusion de l'hydrogène en vis-à-vis de l'alliage ou bien le rôle de la couche d'oxyde sur l'adsorption/désorption de cet élément par le matériau, sont succinctement fournies dans la section 1.2 suivante dédiée à l'hydrogène en solution. Les différentes phases d'hydrure seront, quant à elles, abordées plus en détails à la section 1.3.

1.2 L'hydrogène en solution

1.2.1 Mécanisme d'absorption de l'hydrogène

Le zirconium a longtemps été considéré comme un métal peu réactif en présence d'hydrogène à température ambiante. En réalité, le zirconium s'avère être extrêmement réactif vis-à-vis de l'hydrogène, l'absorption se produisant d'ailleurs à température ambiante.

Bien que l'absorption de l'hydrogène devienne seulement significative à partir de températures relativement élevées (c'est-à-dire entre 250 et 300°C [40]), cette absorption semble néanmoins nécessiter un temps de latence pouvant varier en fonction de la température, de la pression d'hydrogène et de l'état de surface du métal. Ce temps de latence est en fait dû à la présence d'une fine couche d'oxyde de Zr à la surface du métal qui constitue une *barrière* [40]. D'après GULBRANSEN et ANDREW [41, 42], une surface dépourvue d'oxyde absorberait immédiatement l'hydrogène.

Un mécanisme d'absorption en trois étapes de l'hydrogène par le zirconium α -Zr a été proposé par NAITO [43] et consiste en :

- ① Une adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface du métal.
- ② Une insertion des atomes H dans les sites interstitiels (représentés à la figure 1.1) à la surface du métal.
- ③ La diffusion des atomes d'hydrogène vers le cœur du matériau.

La vitesse d'absorption du matériau sera limitée par l'étape de diffusion à cœur. Cependant, si une couche d'oxyde est présente à la surface du matériau, une quatrième étape peut être prise en compte :

- ④ La traversée de la couche d'oxyde de zirconium.

Cette étape devient alors l'étape limitante du mécanisme d'absorption, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans cette couche d'oxyde étant plus faible que dans le métal. Selon des mesures expérimentales effectuées dans un alliage Zircaloy-2 [44, 45], pour une température de 400°C, l'hydrogène diffuserait 10^8 fois plus rapidement dans le zirconium que dans la zircone à des températures voisines de celles du fonctionnement des centrales, ce qui corrobore l'effet de barrière discuté ci-dessus. Ainsi, une fois la couche d'oxyde surfacique traversée, l'hydrogène diffuse sans grande difficulté dans le métal. Il convient toutefois de signaler que, dans le cas d'un alliage de Zr, les précipités intermétalliques jouent également un rôle potentiel dans l'absorption d'hydrogène (voir section 1.1.3).

1.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium

Diverses mesures expérimentales du coefficient de diffusion de l'hydrogène ou de l'un de ses isotopes en fonction de la température ont été effectuées dans le zirconium pur et le Zircaloy [41, 44, 46–51]. Il semblerait que, suivant le mode opératoire, cette quantité soit indépendante de l'alliage étudié dans la gamme de températures comprises entre 80°C et 650°C. À 400°C, un ordre de grandeur de différence sépare les deux valeurs extrêmes du coefficient de diffusion, cette dispersion étant souvent attribuée à l'incertitude de la mesure et aux effets parasites introduits lors des expériences de diffusion. Au même

titre que le coefficient de dilatation thermique (voir tableau 1.1), il semblerait de même que la diffusion de l'hydrogène soit anisotrope. Néanmoins, à l'examen des valeurs des coefficients de diffusion, suivant la direction c ou compris dans le plan de base, fournies par KEARNS [47] et ZHANG et al. [50] (cf. tableau 1.4), cette anisotropie n'est pas clairement mise en évidence. En effet, contrairement à KEARNS [47], pour qui les coefficients de diffusion semblent être isotropes entre ces deux directions, ZHANG et al. [50] obtiennent par **Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)** des valeurs qui diffèrent d'environ un ordre de grandeur.

Une fois que l'hydrogène pénètre dans le tube, cet élément chimique peut diffuser suivant l'équation suivante [52] :

$$J_H = -\frac{D_H C_H}{RT} \left[RT \left(\frac{d \ln C_H}{dx} \right) + \frac{Q^*}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{V^*}{3} \frac{d\sigma}{dx} \right] \quad (1.3)$$

où,

$$D_H = D_H^0 \exp\left(-\frac{Q^*}{RT}\right) \quad (1.4)$$

$$\text{avec } \begin{cases} J_H & \text{flux molaire d'hydrogène (en mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \\ D_H & \text{coefficient de diffusion de l'hydrogène (en m}^2.\text{s}^{-1}) \\ C_H & \text{concentration molaire en hydrogène au point x (en mol.m}^{-3}) \\ Q^* & \text{chaleur de transport de l'hydrogène (en kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{mol}^{-1}) \\ R & \text{constante des gaz parfaits (} R = 8,3144 \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \\ V^* & \text{volume molaire partiel de l'hydrogène (en m}^3.\text{mol}^{-1}) \\ \sigma & \text{contrainte de traction (en kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}) \\ T & \text{température absolue (en K)} \end{cases} \quad (1.5)$$

L'examen de l'équation (1.3) (et des gradients de composition, de température, et de contrainte sous-jacents) montre que l'hydrogène tend à diffuser vers les zones de faible teneur en H, de faible température, et de contrainte de traction élevée. Ainsi, les zones soumises à une diffusion préférentielle de l'hydrogène peuvent atteindre une concentration en soluté qui aura dépassé la limite de solubilité de l'hydrogène dans le milieu. La précipitation d'hydrures de zirconium a alors lieu.

1.2.3 Limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages est fortement dépendante de la température. Elle obéit à une loi de type ARRHENIUS :

$$C_H^S = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1.6)$$

TABLEAU 1.4 – Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages donnés dans la bibliographie (par ordre chronologique). D_{\parallel} et D_{\perp} représentent respectivement les coefficients de diffusion le long de la direction \mathbf{c} et \mathbf{a} .

Réf.	Matériau	Technique ou conditions d'opération	Isotope (H/T)	Température (en K)	$D_H = D_H^0 \exp(-Q^*/RT)$ (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
[41]	α -Zr	Absorption	H	333–548	$1, 09 \cdot 10^{-7} \exp(-47730/RT)$
[46]	α -Zr	Absorption	H	673–878	$4, 20 \cdot 10^{-8} \exp(-23860/RT)$
[44]	Zircaloy-2	Exposition sous H gazeux et traitement thermique	H	533–833	$2, 17 \cdot 10^{-7} \exp(-35028/RT)$
[47]	α -Zr, Zircaloy-2, Zircaloy-4	Section et extraction sous vide	H	548–973	$D_{\parallel} = 7, 90 \cdot 10^{-7} \exp(-44920/RT)$ $D_{\perp} = 7, 73 \cdot 10^{-7} \exp(-45340/RT)$
[48]	Zircaloy-2	Injection de tritium et traitement thermique	T	353–473	$2, 10 \cdot 10^{-8} \exp(-35613/RT)$
[49]	Zircaloy-2	Bombardement α sur Cu	T	373–1073	$1, 04 \cdot 10^{-7} \exp(-42092/RT)$
[50]	α -Zr	SIMS et recuit	H	923	$D_{\parallel} = 3, 40 \cdot 10^{-8} \exp(-39980/RT)$ $D_{\perp} = 1, 73 \cdot 10^{-7} \exp(-37150/RT)$
[51]	α -Zr, Zircaloy-4	Couple de diffusion	H	-	$0, 80 \cdot 10^{-7} \exp(-32252/RT)$

$$\text{avec } \begin{cases} C_H^S & \text{limite de solubilité (en ppm)} \\ A & \text{constante ou coefficient pré-exponentiel} \\ \Delta H & \text{écart entre les chaleurs molaires partielles de dissolution de H} \\ & \text{dans l'alliage de Zr et dans l'hydrure (en J.mol}^{-1}\text{)} \\ R & \text{constante des gaz parfaits (} R = 8,3144 \text{ m}^2\text{.kg.s}^{-2}\text{.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \\ T & \text{température absolue (en K)} \end{cases} \quad (1.7)$$

Au vu des mesures expérimentales effectuées par DOUGLASS, GARZAROLLI et al. [53, 54], la limite de solubilité de l'hydrogène est très faible, voire quasiment nulle dans le Zircaloy à température ambiante (c'est-à-dire inférieure à 1 ppm). Elle augmente cependant rapidement avec la température puisque, à la température de fonctionnement des réacteurs, la limite se situe entre 50 et 200 ppm massiques. KEARNS [47] a estimé que, dans le cas du Zry-4, pour des températures en-dessous de 550°C, les valeurs du coefficient pré-exponentiel A et de l'enthalpie libre ΔH sont telles que l'équation (1.6) devient :

$$C_H^S \approx 9,9.10^4 \exp\left(-\frac{34541}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Des mesures expérimentales, établies au moyen de la [Calorimétrie Différentielle à balayage \(DSC\)](#) par UNE et ISHIMOTO [55] sur deux échantillons de zirconium α présentant différentes teneurs en oxygène (c'est-à-dire 320 et 850 ppm), suggèrent que la limite de solubilité de l'hydrogène est donnée, pour une concentration en H comprise entre 27 et 281 ppm, par l'équation suivante :

$$C_H^S = 3,39.10^4 \exp\left(-\frac{27291 \pm 553}{RT}\right) \quad (1.9)$$

Par extrapolation, l'application des équations (1.8) et (1.9) nous permet de fournir une estimation de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 et dans le zirconium lors d'un refroidissement et à des températures plus basses que celles procurées par les mesures expérimentales (voir tableau 1.5). Au vu du tableau 1.5, il semble que la limite de solubilité du Zry-4 est d'une part plus faible que celle du zirconium pur, et d'autre part différentes des mesures expérimentales de DOUGLASS, GARZAROLLI et al. [53, 54].

TABLEAU 1.5 – Limite de solubilité de l'hydrogène (en ppm) dans le zirconium α et le Zircaloy-4 à différentes températures. Valeurs calculées d'après les équations (1.8) et (1.9) [47, 55].

Température (K)		20	150	200	300	350	400	500
Zry-4	C_H^S via l'équation (1.8)	< 1	5	15	70	125	205	460
α -Zr	C_H^S via l'équation (1.9)	< 1	15	35	110	175	260	485

Dans les prochains paragraphes, quelques-uns des facteurs influençant la limite de solubilité des hydrures sont abordés.

1.2.3.1 Effet de la microstructure

Les différents travaux relatifs à l'étude de la solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium ont montré que la microstructure des alliages a peu d'influence sur la limite de solubilité de l'hydrogène pour les températures correspondant au fonctionnement normal du réacteur REP [26].

1.2.3.2 Effet de l'irradiation

Des résultats de DSC obtenus par MCMINN et al. [56] démontrent que la limite de solubilité en hydrogène dans des matériaux en Zircaloy irradiés est plus grande que dans des matériaux en Zircaloy non irradiés. Selon les auteurs, cette différence, ayant de même été observée par VIZCAÍNO et al. [57], serait due à la présence d'hydrogène piégé par l'irradiation et qui pourrait être libéré par un recuit thermique post-irradiation.

1.2.3.3 Effet des éléments d'addition

Les atomes d'hydrogène et d'oxygène occupent respectivement les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques de la structure HC α -Zr (sites représentés figure 1.1), de sorte que l'interaction entre ces deux éléments interstitiels affecte la solubilité de l'hydrogène en fonction de la teneur en O. L'effet de l'oxygène sur la limite de solubilité de l'hydrogène est sujet à controverse, au regard des différentes études conduites sur ce sujet. En particulier, l'influence de la quantité d'oxygène interstitiel dans la phase α -Zr est loin d'être clarifiée. MCMINN et al. [56] et BERTOLINO et al. [58] indiquent par exemple que, pour les matériaux soudés par Tungstène Gaz Inerte (TIG) et renforcés par l'oxygène, plus la teneur en O est élevée, plus ces matériaux présenteraient une limite de solubilité de H élevée. Cependant, YAMANAKA et al. [59] stipulent que la solubilité de H augmente tout d'abord et diminue ensuite en fonction de l'augmentation de la teneur en oxygène. Ces résultats corroborent ceux de PULS [60] qui a montré que, pour une solution solide de fraction atomique O/Zr allant jusqu'à 0,176 et pour des températures comprises entre 600 et 750°C, la solubilité de l'hydrogène dans α -Zr aurait tendance à augmenter, alors que la solubilité de l'hydrogène semble diminuer au-delà de ce taux. Dans le cas d'un alliage Zircaloy-4, la fraction atomique O/Zr seuil est estimée par l'auteur comme étant égale à 0,086, ce qui signifierait que la solubilité de l'hydrogène dans cet alliage serait légèrement supérieure à celle du zirconium pur. Pour conclure, bien que l'effet de cet élément soit incertain, cet effet s'avère dans chaque cas faible.

KEARNS [61] et KAMMENZIND et al. [51] se sont intéressés à la solubilité de H dans le zirconium pur et les Zircaloy. Ces derniers ont constaté que la solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy-2 est légèrement supérieure à celle du zirconium pur α -Zr et du Zircaloy-4, ce qui semble cohérent avec les observations de PULS effectuées sur le zirconium et le Zry-4 discutées ci-dessus. L'effet individuel des éléments d'addition a été mesuré expérimentalement par SETOYAMA et al. [62] et il s'est avéré que l'effet le plus significatif était engendré par l'ajout de nickel et de chrome dans le zirconium où une augmenta-

tion de la solubilité de l'hydrogène était constatée alors que le fer et l'étain n'avaient que peu d'influence. Comme montré dans le tableau 1.3, puisque le Zircaloy-2 est le seul matériau comprenant ces deux espèces chimiques en quantités non négligeables (comparé aux autres alliages), la limite de solubilité de l'hydrogène pourrait légèrement varier et augmenter dans le Zircaloy-2.

1.2.3.4 Effet de la contrainte

Au même titre que l'effet de l'oxygène sur la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages, l'effet de la contrainte est également sujet à controverse. Des expériences effectuées sur des échantillons de Zircaloy-4 semblent montrer qu'un effet existe, mais serait bien plus faible que celui de la température [63]. Une évaluation théorique établie par PULS et al. [64] conclut que l'influence de la contrainte ne peut être significative et que la détermination de la solubilité de l'hydrogène dans des matériaux non contraints est correcte.

1.2.3.5 Conclusions sur les différents facteurs

En définitive, les principaux facteurs abordés ci-dessus qui influencent la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et les alliages de Zr sont :

- L'irradiation qui augmente la solubilité.
- L'ajout de Ni et de Cr qui augmente la solubilité.

En revanche, les facteurs qui n'influent pas sur la limite de solubilité de l'hydrogène :

- L'ajout de Fe et de Sn.
- L'oxygène qui pourrait augmenter ou diminuer de manière incertaine la solubilité, mais son effet est supposé faible.
- La microstructure des alliages de Zr.
- La contrainte, bien que controversée.

1.3 Les hydrures de zirconium

1.3.1 Le diagramme de phases d'équilibre Zr-H

Le diagramme de phases d'équilibre du système Zr-H (voir figure 1.2) a tout d'abord été évalué par ZUZEK et al. [16], où les deux principales phases d'hydrure δ et ϵ sont

représentées. Une troisième phase, nommée γ et supposée métastable, n'apparaît pas sur le diagramme de phases. Cette phase d'hydrure sera discutée plus en détail à la section 1.3.2.3. Par la suite, par modélisation thermodynamique et par mesures isothermes de pression et de composition, d'autres diagrammes ont été proposés [65, 66]. Bien que ces derniers semblent similaires, quelques corrections sont nécessaires, la phase ϵ étant par exemple exclue par les mesures de SETOYAMA et YAMANAKA [66] et γ est parfois considéré comme stable [5, 10].

Un point important, évoqué par SLATTERY [67] et constaté par de nombreux auteurs [42, 68], concerne le fait que le système Zr-H possède la particularité de permettre à l'hydrogène une sursaturation durant le refroidissement, phénomène caractéristique des transitions de phase du premier ordre qui procèdent par germination et croissance. La phase α -Zr peut donc contenir plus d'atomes H durant le refroidissement que ce que permet le diagramme de phases. À titre d'exemple, à une température de 300°C, la phase α peut contenir 75 ppm de plus que prévu par le diagramme. En d'autres termes, l'apparition des phases d'hydrure se produit rarement à la température prédite par le diagramme de phases d'équilibre, mais plutôt à des températures inférieures. Ce phénomène se présente donc comme un phénomène d'hystérésis thermique associé à toute transformation du premier ordre et qui, selon PULS [60], serait de même associé aux contraintes internes induites par la formation des hydrures. Les différents travaux de PULS [60, 69] suggèrent que la germination des hydrures est retardée par la déformation élastique (induite soit par une déformation de la matrice, soit par des dislocations interfaciales) issue de la précipitation qui diminue la force motrice de germination. Inversement, lors du chauffage (c'est-à-dire de la dissolution) c'est le réseau de dislocations interfaciales qui entoure les grands hydrures qui stabilise ces derniers et retarde leur dissolution au-delà de la température d'équilibre.

1.3.2 Présentation des différentes phases d'hydrure

1.3.2.1 La phase δ

La phase δ , connue comme étant la phase la plus stable du système Zr-H ainsi que la seule phase présente dans les conditions de fonctionnement des réacteurs nucléaires, possède une structure Cubique à Faces Centrées (CFC) désordonnée de type CaF_2 et dont le groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Le paramètre de maille de l'hydrure est $a_\delta = 4,78 \text{ \AA}$ [70]. Le volume atomique de la maille élémentaire de cet hydrure est donc d'environ 109 \AA^3 et sa composition varie entre $\text{ZrH}_{1,6}$ à $\text{ZrH}_{1,64}$ à température ambiante, et de $\text{ZrH}_{1,31}$ à $\text{ZrH}_{1,70}$ à la température eutectoïde (environ 550°C [71]). Ces compositions diffèrent légèrement de celles proposées par d'autres références [68, 70, 72]. Néanmoins, de récents résultats mettent en évidence le fait qu'à température ambiante, les paramètres de maille de cette phase sont quasi constants (c'est-à-dire augmentent très peu) en fonction de la teneur en hydrogène [73]. Au vu des diverses données expérimentales disponibles dans la littérature [68, 72–74] et tenant compte de leurs propres résultats, ITO et al. [75] proposent

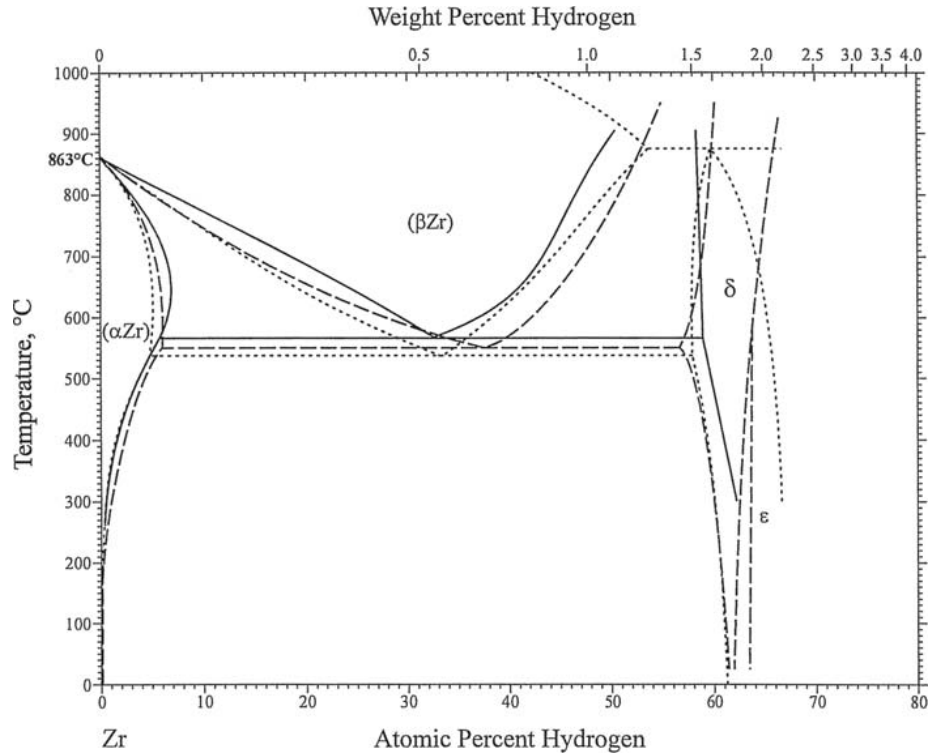


FIGURE 1.2 – Diagramme de phases d'équilibre du système Zr-H dont les résultats proviennent de ZUZEK et al. [16] (trait plein), DUPIN et al. [65] (trait pointillé), et SETOYAMA et YAMANAKA [66] (tiret).

d'exprimer cette légère variation via la relation :

$$a_{\delta-ZrH_{2-x}} = 4,706 + 4,382 \times 10^{-2} x \text{ \AA} \quad (1.10)$$

Cette phase possède quatre atomes de zirconium par maille élémentaire et les atomes d'hydrogène occupent, sans ordre particulier, certains des huit sites interstitiels tétraédriques disponibles situés en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et en positions équivalentes. CARPENTER [76] évoque que la précipitation d'hydrures δ s'accompagne d'une dilatation volumique moyenne $(V_\delta - V_\alpha)/V_\alpha$ d'environ 17,2%. Cette valeur diffère de celle proposée par KEARNS et WOODS [77], soit 14,3%, calculée à partir de la densité de l'hydrure et de la matrice de zirconium. Des études établies par BRADBROOK et al. [78], et par NORTHWOOD et KOSASIH [52] mettent en évidence que la formation de la phase δ -Zr est favorisée par un refroidissement lent, c'est-à-dire pour une vitesse de refroidissement comprise entre 2 et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ qui peut par exemple se produire lors de l'arrêt d'un réacteur. D'ailleurs, les alliages Zircaloy-2 et Zircaloy-4 sont principalement constitués d'hydrures δ [10]. Ces hydrures se présentent sous la forme de plaquettes massives se situant généralement aux joints de grains, mais peuvent également être intra-granulaires comme le montre la micrographie établie au [Microscope Électronique à Transmission \(MET\)](#) qui est donnée à la figure 1.3a.

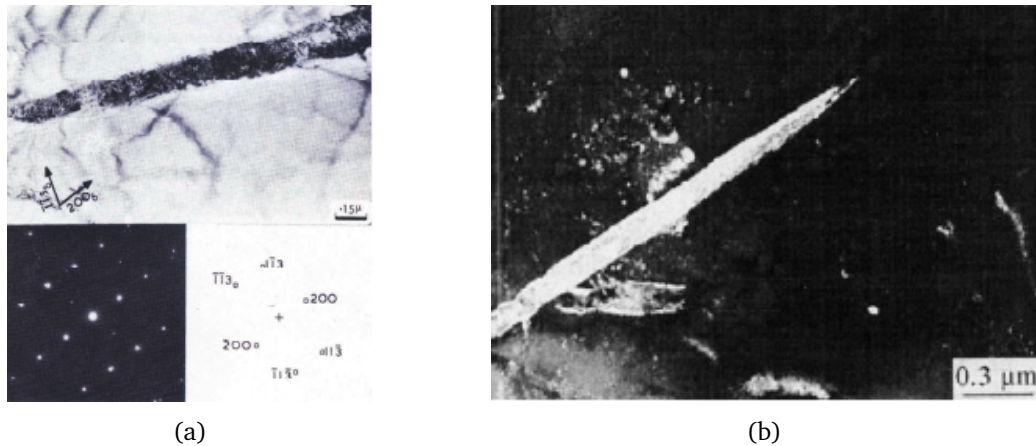


FIGURE 1.3 – Observations MET : (a) d'un hydrure δ intra-granulaire dans un alliage Zircaloy [79]; (b) en champ sombre d'un hydrure γ dans un alliage de Zr-1,0% at. Nb [18].

1.3.2.2 La phase ϵ

La phase **Tétragonale à Faces Centrées (TFC)** ϵ a un rapport c_ϵ/a_ϵ inférieur à l'unité ainsi qu'une stœchiométrie proche de ZrH_2 . À température ambiante, la composition de cette phase varie entre $ZrH_{1,7}$ et ZrH_2 et les paramètres de maille valent environ $a_\epsilon = 4,976 \text{ \AA}$ et $c_\epsilon = 4,451 \text{ \AA}$ pour un hydrure ϵ de composition proche de $ZrH_{1,96}$ [80]. Le rapport c_ϵ/a_ϵ croît lorsque la température augmente tandis que l'effet inverse est observé lorsque la teneur en hydrogène augmente.

Les atomes H occupent les sites interstitiels tétraédriques situés en position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et en positions équivalentes [81]. Tandis que le rayon des sites interstitiels de l'hydrure δ est d'environ $0,378 \text{ \AA}$, celui des sites interstitiels de l'hydrure ϵ est proche de $0,43 \text{ \AA}$. Le rayon atomique de l'hydrogène, voisin de $0,40 \text{ \AA}$, correspond donc étroitement au rayon des sites tétraédriques des phases ϵ et δ . En fait, lorsque tous les sites sont occupés par des atomes H, la composition de l'hydrure est maximale soit ZrH_2 . Bien que cette phase soit généralement supposée stable à température ambiante [10, 16] et couramment synthétisée dans les laboratoires, sa gamme de composition en H ainsi que son mécanisme de transformation (que nous aborderons à la section 1.3.3.2) restent controversés [68, 70, 73, 82–87].

Selon WHITWHAM [82], la densité de la phase ϵ est d'environ 5,62 contre 6,50 pour la phase α -Zr pure, ce qui se traduit par une dilatation volumique de l'ordre de 16%. La structure de la phase ϵ comporte des grains équiaxes divisés en bandes parallèles (cf. figure 1.4) De plus, plusieurs familles de bandes qui s'entrecroisent peuvent coexister dans un même grain. Cette phase tend à disparaître pour des températures supérieures à 700°C [68]. Contrairement à la phase δ , les conditions de précipitation de l'hydrure ϵ , c'est-à-dire une forte teneur en hydrogène et une basse température, ne sont pas rencontrées dans les réacteurs nucléaires.

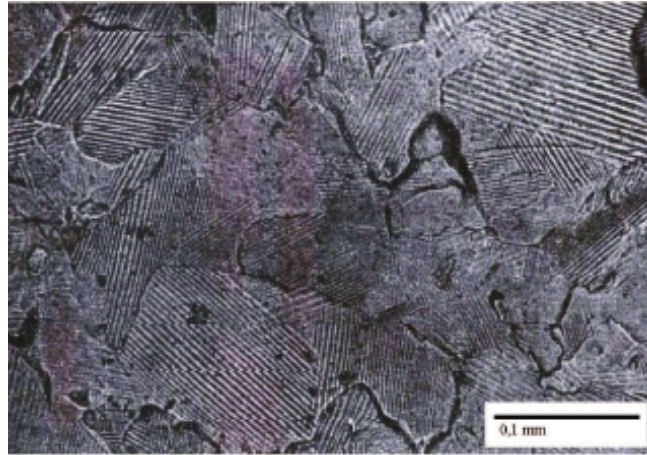
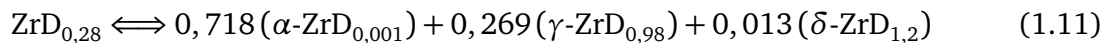


FIGURE 1.4 – Micrographie optique d'hydrures ϵ dans un alliage de Zr à 64% at. H après chauffage à 600°C et refroidissement lent [82].

1.3.2.3 La phase γ

La phase γ a été expérimentalement identifiée par BECK [72], par le biais de la **Diffraction aux Rayons X (DRX)** et d'un **Catalyseur de Transfert de Phase (CTP)**, comme étant, d'un point de vue thermodynamique, une phase d'hydrure métastable qui existe à basse température dans la région $(\alpha+\delta)$ du diagramme d'équilibre. Des calculs d'enthalpies établis par IVEY et NORTHWOOD [88] semblent effectivement confirmer le caractère métastable de cet hydrure. Néanmoins, bien que de nombreuses études aient porté sur ce dernier, sa stabilité ainsi que son mécanisme de formation demeurent toujours controversés à l'heure actuelle [6, 7, 10, 16, 79, 89–93]. Cette phase de composition stœchiométrique ZrH a une structure **TFC** (groupe d'espace $P4_2/n$) dont le rapport c_γ/a_γ est supérieur à l'unité. Typiquement, les paramètres de maille à température ambiante de l'hydrure γ valent $a_\gamma = 4,586 \text{ \AA}$ et $c_\gamma = 4,948 \text{ \AA}$ [6].

Les atomes H de cette structure occupent les sites tétraédriques $(x, x, 1/4)$ et $(x, x, 3/4)$ des plans alternés $(110)_\gamma$ où $x = 1/4$ ou $3/4$. Des résultats obtenus par **Diffraction de Neutrons (DN)** inélastique de ZrD montrent que la structure de la phase γ -ZrH(D) présente une légère distorsion orthorhombique dont le groupe d'espace est $Cccm$ (N° 66) et les paramètres de mailles $a_\gamma = 4,549 \text{ \AA}$, $b_\gamma = 4,618 \text{ \AA}$, et $c_\gamma = 4,965 \text{ \AA}$ [89]. Néanmoins, selon PULS [2], ces résultats proviennent de spécimens de composition globale ZrD_{0,28} comprenant les précipités γ et δ ainsi que la matrice α dont les proportions sont données à l'équation (1.11).



Les proportions de δ et α étant respectivement faible et élevée, PULS [2] suppose que les hydrures γ seraient comprimés et auraient, pour la plupart d'entre eux, probablement subi une diminution de paramètres de maille par rapport à la valeur de ces derniers sous contrainte nulle. De plus, KOLESNIKOV et al. [89] précisent que la différence entre les paramètres de maille a_γ et b_γ est très faible (1,5%) et ne serait pas détectable par des

diffractomètres de neutrons conventionnels. Nous considérerons donc par la suite que la phase γ adopte une structure **TFC**.

Dans le matériau, la phase γ -ZrH se présente sous la forme de fines aiguilles intra-granulaires (cf. figure 1.3b) et sa formation s'accompagne d'une dilatation volumique moyenne $(V_\gamma - V_\alpha)/V_\alpha = 12,3\%$. Ces aiguilles sont orientées suivant les trois directions équivalentes $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ de la matrice α -Zr. Contrairement à la phase δ -Zr, la formation de la phase γ -ZrH est favorisée par un refroidissement rapide [52]. En effet, pour une vitesse de refroidissement comprise entre 2 et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les précipités sont principalement des hydrures δ tandis que pour une vitesse de refroidissement supérieure à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les précipités γ deviennent prédominants.

1.3.2.4 La phase ζ

Récemment, une nouvelle phase d'hydrure métastable baptisée ζ , ayant une probable stœchiométrie Zr_2H , a été identifiée par ZHAO et al. [12] dans le Zry-4 recristallisé, soumis à la prise d'hydrogène (c'est-à-dire hydruré à environ 200 ppm) via un chargement par voie cathodique ou par corrosion en autoclave, chauffé à 430°C et refroidi au four ou trempé, sous des conditions de température, de pression et de composition correspondant au domaine biphasé ($\alpha + \delta$). Les observations **MET** révélaiement effectivement la présence d'hydrures relativement larges (c'est-à-dire de quelques microns) identifiés comme étant γ et/ou δ , ainsi qu'un hydrure de longueur inférieure à 500 nm ayant adopté la forme d'une fine aiguille dont la morphologie est montrée à la figure 1.5.

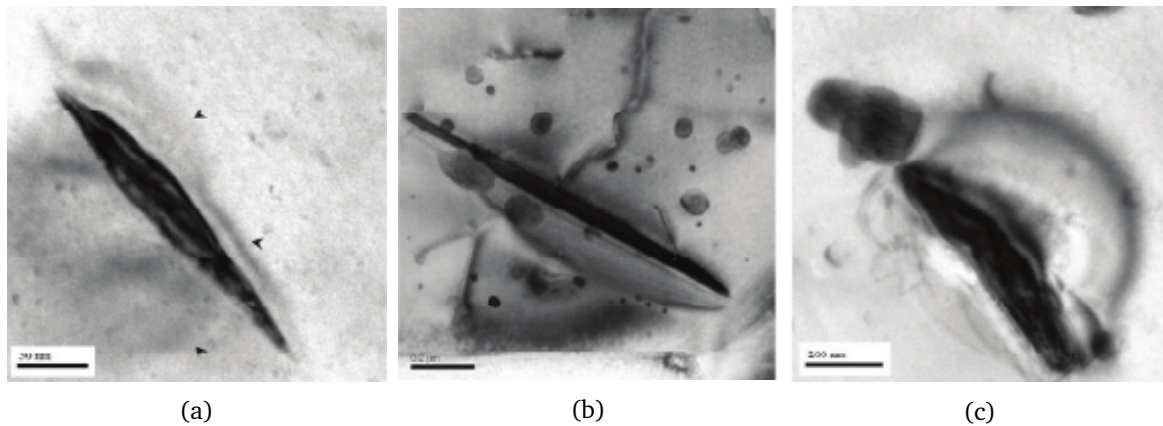


FIGURE 1.5 – Micrographies **MET** d'hydrures de zirconium intra-granulaires ζ obtenues pour différentes vitesses de refroidissement [12] : (a) trempe à l'eau, (b) trempe à l'air, et (c) refroidissement au four.

La structure cristalline de cet hydrure, obtenue en combinant des résultats au **MET** et des calculs théoriques, est **HC** mais son groupe d'espace est trigonal. Le réseau réciproque reconstruit à partir des clichés de diffraction a permis d'obtenir la maille élémentaire de

ζ dont le motif est composé de deux atomes et les paramètres de maille vérifient :

$$\begin{cases} a_{\zeta} = 3,266 \text{ \AA} \simeq a_{\alpha} \\ c_{\zeta} = 10,825 \text{ \AA} \simeq 2c_{\alpha} \end{cases}$$

Ces clichés de microdiffraction traduisent bel et bien la présence de la phase cohérente ζ du fait de la mise en évidence de taches supplémentaires non présentes sur les clichés de la phase α -Zr (cf. figure 1.6). Le fait que le groupe d'espace de cette phase d'hydrure soit trigonal est corrélé à la différence d'intensité entre les taches des clichés respectifs aux deux phases ; cette différence dénote une baisse de symétrie soit le passage du groupe d'espace hexagonal au groupe d'espace trigonal. La maille élémentaire de ζ contient quatre atomes de zirconium et huit sites interstitiels tétraédriques.

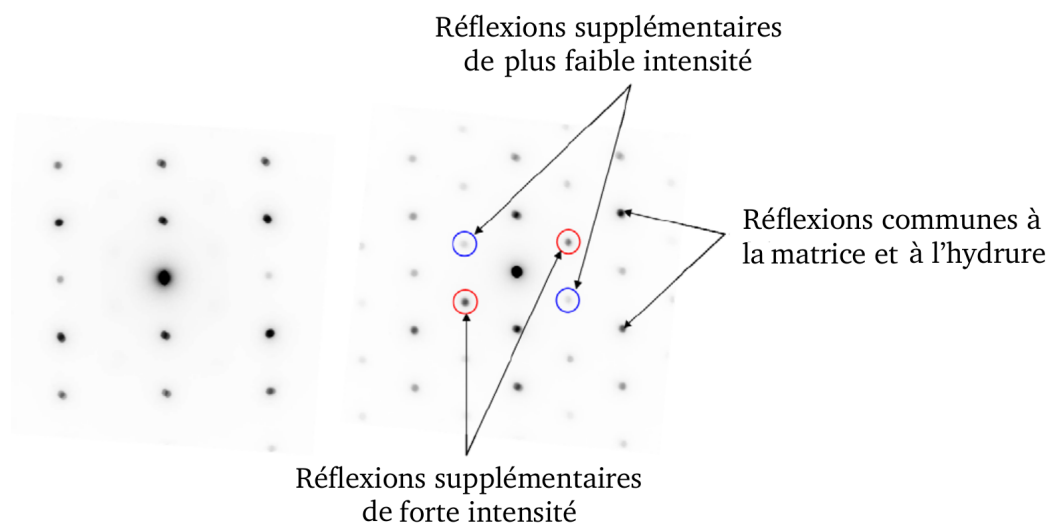


FIGURE 1.6 – Clichés de microdiffraction électronique en mode précession suivant un axe de zone $[\bar{1}\bar{1}26]$ de la matrice α -Zr (cliché de gauche) et de l'hydrure ζ (cliché de droite) [12].

La composition de cette phase a été déterminée par [Spectroscopie de Pertes d'Énergie des Électrons \(EELS\)](#) puisque la [DRX](#) ne permet pas de détecter les précipités d'hydrure ζ . Cette technique a permis de déterminer que la formule relative à cette phase est comprise entre Zr_4H et Zr_2H . ζ pourrait alors accepter de forts écarts à la stœchiométrie, du fait de cette forte incertitude sur la composition. Des calculs *ab initio* ont ensuite été effectués par ZHAO et al. [12] pour toutes les structures de mailles et compositions compatibles avec les données expérimentales disponibles afin de préciser la structure de ζ . Les atomes d'hydrogène ayant une forte tendance à occuper les sites interstitiels tétraédriques [18, 19, 94], il a semblé logique qu'il en soit de même pour la phase ζ . Deux stœchiométries, Zr_4H et Zr_2H , correspondant à la gamme de compositions accessibles, sont alors possibles. Pour Zr_4H , il n'existe qu'une seule structure possible, les sites (T) étant équivalents. Zr_2H permet en revanche $C_8^2 = 28$ possibilités qui se réduisent à 7 par symétrie. À partir de toute

ces structures, la structure la plus stable à l'état fondamental (donnée au tableau 1.7) a été par la suite sélectionnée par ZHAO et al. [12]. Les clichés de diffraction issus du logiciel de Simulation de Microscopie Électronique (JEMS) [95] (cf. figure 1.7a) ont finalement conforté les résultats des simulations à l'échelle atomique.

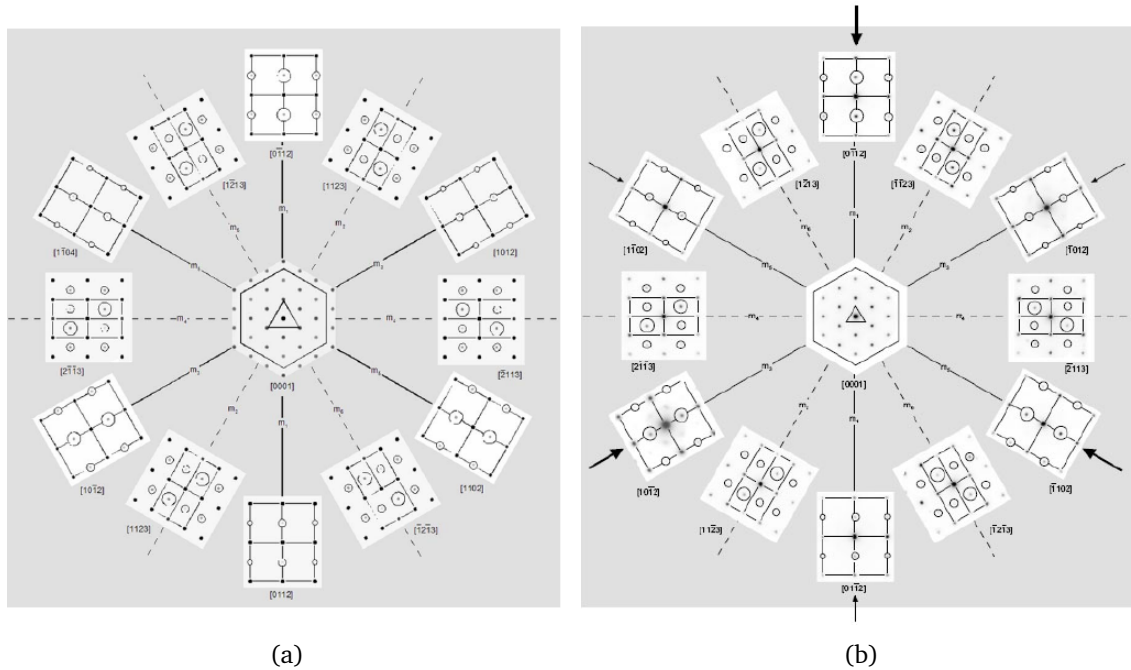


FIGURE 1.7 – Cliché de microdiffraction en mode précession suivant les axes de zones $\langle 01\bar{1}2 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ (a) obtenu par JEMS [95] pour la structure ζ trouvée *ab initio* et (b) expérimental [12].

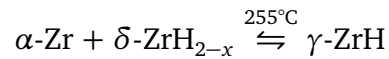
1.3.3 Mécanismes de formation des hydrures

1.3.3.1 Formation des hydrures δ : la controverse δ/γ

Le mécanisme de formation de la phase δ à partir de la phase α -Zr n'est pas connu à ce jour. Néanmoins, une controverse δ/γ , présentée plus en détail ci-dessous, existe dans la bibliographie.

Une première proposition a tout d'abord été donnée par BECK [72] lors de la première identification de la phase γ . Selon l'auteur, γ serait un produit intermédiaire de la transformation $\delta \rightarrow \alpha$ induite par la composition de la phase δ variant de $\text{ZrH}_{1,3}$ à la température eutectoïde à environ $\text{ZrH}_{\approx 1,59}$ à température ambiante. Cette proposition est d'ailleurs soutenue par les résultats métallographiques et de DRX de BARRACLOUGH et BEEVERS [70]. MISHRA et al. [5] et BASHKIN et al. [96, 97] stipulent quant à eux que la phase γ -ZrH est une phase d'équilibre qui résulte, pour des températures inférieures à

250-280°C à pression atmosphérique, de la réaction péritectoïde donnée ci-dessous. Cette réaction est d'ailleurs confirmée par LANZANI et RUCH [10].



Dans ces études, un vieillissement à température ambiante conduit à la transformation $\delta \rightarrow \gamma$. Cela suggère donc que la phase $\gamma\text{-ZrH}$ est à l'équilibre à température ambiante, mais que la formation de cette phase est lente ou bien que le processus de diffusion est limité. Néanmoins, la possibilité de cette transformation $\delta \rightarrow \gamma$ a été étudiée dans une feuille d'éponge de Zr contenant jusqu'à 500 ppm d'hydrogène (4,33% at. H) dans l'intervalle de température compris entre 150 et 250°C par NATH et al. [79]. Le vieillissement d'échantillons trempés contenant uniquement γ provoquait le remplacement de cette phase par des hydrures δ dont le taux de remplacement augmentait avec la température tandis que le vieillissement d'échantillons contenant uniquement δ ne subissait aucun changement. NORTHWOOD [98], ayant soumis des échantillons de zirconium pur à 98,75% (contenant initialement des hydrures δ avec une teneur en hydrogène allant jusqu'à 27,5% at. H) à des traitements thermiques à 220-240°C pendant 2200 h, n'a pu mettre en évidence une quelconque transformation $\delta \rightarrow \gamma$. Les observations de NATH et al. et de NORTHWOOD vont donc à l'encontre des précédentes affirmations [5, 96, 97].

Par la suite, ROOT [6, 90] et SMALL et al. [91] affirment avoir observé par DN une transformation $\delta \rightleftharpoons \gamma$ réversible à une température de transition environ égale à 180°C dans l'alliage Zr-2,5% at. Nb. Après avoir chauffé au-delà de cette température, un échantillon contenant principalement des hydrures γ et peu de δ , ROOT et al. [6] ont effectivement observé que les précipités δ croissaient au détriment de γ , indiquant que la phase γ ne serait stable qu'à basse température et donc pas à température ambiante comme le suggéraient MISHRA et al. [5]. SMALL et al. [91] ont quant à eux observé un phénomène inverse lorsque la température descendait en-dessous de cette température de transition $\delta \rightleftharpoons \gamma$ réversible.

Récemment, des calculs *ab initio* effectués par ZHONG et MACDONALD [99] sur le système Zr-H suggèrent que la phase γ est la phase la plus stable jusqu'à des températures de l'ordre de 200°C. Ces résultats sont en accord avec d'autres calculs à l'échelle atomique effectués par LUMLEY et al. [100] qui précisent en revanche que l'énergie de γ est voisine de celle de δ . De plus, des modèles d'amas développés par BESSON et CANDELA [93] prédisent d'une part que γ présente une faible stabilité à faible température, et d'autre part qu'il existe une plage de température autour d'environ 230°C où cet hydrure devient stable avec la transformation péritectoïde $\alpha + \epsilon \rightarrow \gamma$. Les auteurs indiquent de même que γ est un composé bien défini qui subirait une transition ordre/désordre $\gamma \rightarrow \delta$ à température modérée d'environ 530°C. Toutefois, ces derniers précisent que les contributions dues aux phonons, quoique non prises en compte dans le modèle, pourraient avoir des répercussions sur les précédents résultats et notamment sur la stabilité de γ . Cette phase n'a cependant jamais été observée expérimentalement dans cette gamme de température comme le rappellent BARROW et al. [101], n'ayant eux non plus pas détecté cet hydrure, et ce, même pour une température avoisinant les 200°C, écartant par la même occasion la formation de γ via la réaction péritectoïde telle que l'avaient envisagée certains auteurs [5,

10, 97]. De récentes observations issues de la **DN** sur poudre à haute résolution effectuées par WANG et al. [102] sur un échantillon Zr-50% at. D écartent de même la réaction péritectoïde supposée se passer à haute température. De plus, ces derniers remarquent qu'en chauffant l'échantillon, la phase γ se transforme graduellement en δ (d'ailleurs stable jusqu'à des températures supérieures à 465°C) jusqu'à disparaître à environ 285°C. Cette transformation est ensuite confirmée par ces derniers via des méthodes d'analyse de RIETVELD. WANG et al. [102] suggèrent finalement qu'une transformation réversible mais incomplète $\delta \rightarrow \gamma$ se passe dans leur système durant le refroidissement lent, la réversibilité de la transformation ayant déjà été abordée par ROOT [6, 90] et SMALL et al. [91].

La présence des deux phases a de même été étudiée en fonction de la pureté du zirconium et de la teneur en hydrogène et oxygène. LANZANI et RUCH [10] trouvent effectivement par **DRX** que seule la phase δ était présente dans du Zircaloy-4 recristallisé chargé à 175-1520 ppm, et ce, même après vieillissement et traitement sous solution. De plus, pour des teneurs plus faibles de l'ordre de 100 ppm et après un long vieillissement à température ambiante et à 150°C, bien que les deux phases δ et γ soient présentes, la phase d'hydrure γ était selon les auteurs la plus présente, observations corroborant d'autres études [85, 103, 104] dont certaines établies de même par **DRX**. À titre d'exemple, les résultats d'observations obtenus par **DRX** et **Diffraction des Électrons en Aire Sélectionnée (SAED)** par NORTHWOOD et LIM [85] montrant l'effet de la vitesse de refroidissement et de la teneur en H sur la présence des phases d'hydrure dans un alliage Zr-2,5% at. Nb sont récapitulés dans le tableau 1.6. Néanmoins, il s'avère que dans les mêmes conditions que LANZANI et RUCH [10], d'autres auteurs [79] ont observé la présence d'hydrures stables, dont une faible proportion d'hydrure γ . De plus, pour des concentrations en H plus élevées (c'est-à-dire d'environ 1000 à 4000 ppm), la rétention d'une faible quantité d'hydrures γ stables est aussi observée dans la bibliographie [70, 104–106]. NATH et al. [79] mentionnent cependant que l'absence de γ à faible teneur en H pourrait être due au fait que les pics d'intensité associés à cette phase soient parasités par le signal de fond de δ . En se basant sur leurs propres résultats, LANZANI et RUCH [10] concluent finalement que γ n'est pas la phase à l'équilibre dans le Zircaloy-4, suggérant donc que cette phase puisse l'être dans des alliages de Zr de pureté plus élevée, comme proposé par BECK [72] et MISHRA et al. [5]. CANN et al. [107] ont observé qu'une concentration d'impuretés élevée, en l'occurrence 1000 ppm en oxygène, favorise la formation de δ dans α -Zr dont la teneur en H va jusqu'à 200 ppm, tandis que γ prédomine pour une teneur en O avoisinant les 200 ppm. Ces derniers notent que, comme la teneur en oxygène augmente, la limite d'élasticité de la matrice augmente de même et les hydrures δ ont tendance à se former. Le fait de changer la limite d'élasticité du zirconium induirait une légère différence d'énergie de déformation, ce qui favoriserait la précipitation d'une phase par rapport à l'autre. Cependant, aucune donnée concernant l'effet de la limite d'élasticité de Zr sur la formation des phases d'hydrure à l'équilibre n'est disponible dans la bibliographie. En outre, il semblerait que le taux d'hydrures δ augmente avec la teneur en H et en O ainsi qu'avec la diminution de la vitesse de refroidissement.

TABLEAU 1.6 – Effet de la vitesse de refroidissement et de la teneur en H sur les phases d'hydrures précipitées dans un alliage Zr-2,5% at. Nb [85]. Si deux hydrures sont présents, l'hydrure prédominant est cité en premier. Les données entre et sans parenthèses proviennent respectivement de résultats DRX et SAED.

Teneur en H (ppm)	Type de trempe				
	saumure	eau	huile	air	four
7	γ	γ	γ	γ	γ
46	γ (γ)	γ (γ)	γ (γ)	$\gamma+\delta$ (γ)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)
150	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)
300	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	$\delta+\gamma$ ($\delta+\gamma$)	δ (δ)	δ (δ)

Devant de telles disparités, il semble évident que, encore actuellement, il n'est toujours pas possible d'identifier le mécanisme de formation de δ à retenir.

1.3.3.2 Formation des hydrures ϵ

Le mécanisme de formation de la phase ϵ le plus souvent proposé dans la bibliographie [70, 72, 86, 108, 109] est une transformation de type martensitique CFC \rightarrow TFC à partir de la phase δ , mécanisme corroboré par l'application de la théorie martensitique effectuée par CASSIDY et WAYMAN [84]. À noter que la transformation martensitique usuelle (c'est-à-dire CFC \rightarrow CC) est une transformation du premier ordre qui s'effectue sans diffusion d'atomes, par déformation du réseau cristallin conduisant à un changement de forme macroscopique caractérisé par une faible variation de volume.

Pour WHITWHAM et al. [108], cette transformation se déclencherait par l'ajout d'atomes d'hydrogène dans la maille CFC de l'hydrure δ [108] et serait accompagnée du raccourcissement d'un axe cubique et de la dilatation des deux autres axes (c'est-à-dire $a_\epsilon > c_\epsilon$), le tout provoquant un faible surcroît de volume d'environ 1%. CHANG [109] et BECK [72] supposent d'ailleurs que l'apparition de structures de bandes, telles que celles représentées sur la micrographie de WHITWHAM et al. [108] donnée à la figure 1.4, serait propre à une transformation de type martensitique. Bien que les observations cristallographiques et métallographiques de BARRACLOUGH et BEEVERS [70] (par exemple, changement discontinu de réseau et de volume) montrent que la transformation est de type martensitique, les auteurs suggèrent qu'un changement de composition en hydrogène peut être associé à cette dernière. Les résultats de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et de DRX de CANTRELL et al. [86] et de BOWMAN et al. [73] obtenus sur des échantillons de ZrH_x sont néanmoins en accord avec le modèle proposé par LABBÉ et FRIEDEL [110] stipulant que les transformations martensitiques seraient pilotées par un effet de type JAHN-TELLER sur

les bandes électroniques.

Concernant l'ordre de la transformation, selon SIDHU et al. [111], il s'agirait d'une transformation du premier ordre avec, comme observé par d'autres auteurs [70, 73, 86, 112], changement discontinu de réseau et de volume. Cette affirmation est effectivement en accord avec les résultats de CANTRELL et al. [86] stipulant par ailleurs que cette transformation du premier ordre s'accompagne d'une étroite région biphasée. Bien que cette région biphasée a déjà été rapportée à température ambiante dans la bibliographie [72, 113], cette dernière n'est pas observée par KORN [112] pour une composition $ZrH_{1,65}$. Récemment, une étude *ab initio* menée par IVASHCHENKO et al. [87] conclut de même que la transformation de phase serait du premier ordre, mais approcherait le second ordre. MOORE et YOUNG [68] ont quant à eux démontré, par DRX à haute température ainsi que par des mesures de dilatométrie et de résistance électrique la présence d'une transition du premier ordre aux limites de la région biphasée ($\delta + \epsilon$) et d'une transition du second ordre aux limites des régions monophasées (δ) et (ϵ). Les auteurs trouvent effectivement qu'un équilibre entre les deux phases apparaît entre $ZrH_{1,64}$ et $ZrH_{1,74}$ à température ambiante mais que la taille du domaine biphasé ($\delta + \epsilon$) diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 455°C. Cependant, MOORE et YOUNG [68] affirment que la non dépendance en H des paramètres de maille déterminés expérimentalement par leur soin dans la région ($\delta + \epsilon$) n'est pas typique d'une transformation de type martensitique. D'après ZUZEK et al. [16], de telles divergences dans la bibliographie seraient finalement dues aux difficultés d'obtention expérimentales d'un réel équilibre, ainsi qu'aux impuretés en oxygène dans le système étudié. Certaines études effectuées sur le système Zr-O-H [70, 72, 73, 86, 114, 115] ont effectivement démontré qu'une concentration en oxygène supérieure à 3,5% at. O affecte significativement le domaine ($\delta + \epsilon$) et que ce domaine est dû à la présence de l'oxygène. Selon ces auteurs, la région ($\delta + \epsilon$) se décale notamment vers des ratios H/Zr plus faibles et devient plus étroite que dans des systèmes Zr-H dépourvus d'oxygène. En revanche, MOORE et YOUNG [68] indiquent que ce domaine n'est pas affecté par la teneur en O (dans leur étude, cette teneur est inférieure à 0,30 at.% O), observations corroborant celles de LIBOWITZ [83] où la teneur est d'environ 0,017 at.% O.

Au vu des précédentes observations, les bornes des domaines monophasés (δ) et (ϵ) ainsi que celles du domaine biphasé ($\delta + \epsilon$) demeurent effectivement mal connues à l'heure actuelle. La zone de forte teneur en H présente sur le diagramme de phases représenté à la figure 1.8a provient de résultats issus de l'étude thermodynamique effectuée par LIBOWITZ [83]. Les discontinuités aux isothermes dont les températures avoisinent 500, 550 et 600°C observées dans cette étude sont, selon cet auteur, la manifestation d'une région biphasée ($\delta + \epsilon$). À partir d'études de dilatométrie et de DRX à haute température, MOTZ [116] affirme quant à lui que les phases δ et ϵ sont complètement miscibles au-dessus de 240°C. Ce dernier propose donc le diagramme de phases donné à la figure 1.8b, bien que le diagramme de LIBOWITZ donné à la figure 1.8a soit le diagramme de phases admis par la communauté scientifique [16].

En outre, bien que cette phase soit couramment synthétisée en laboratoire, sa gamme de composition en H ainsi que sa formation restent à l'heure actuelle controversées.

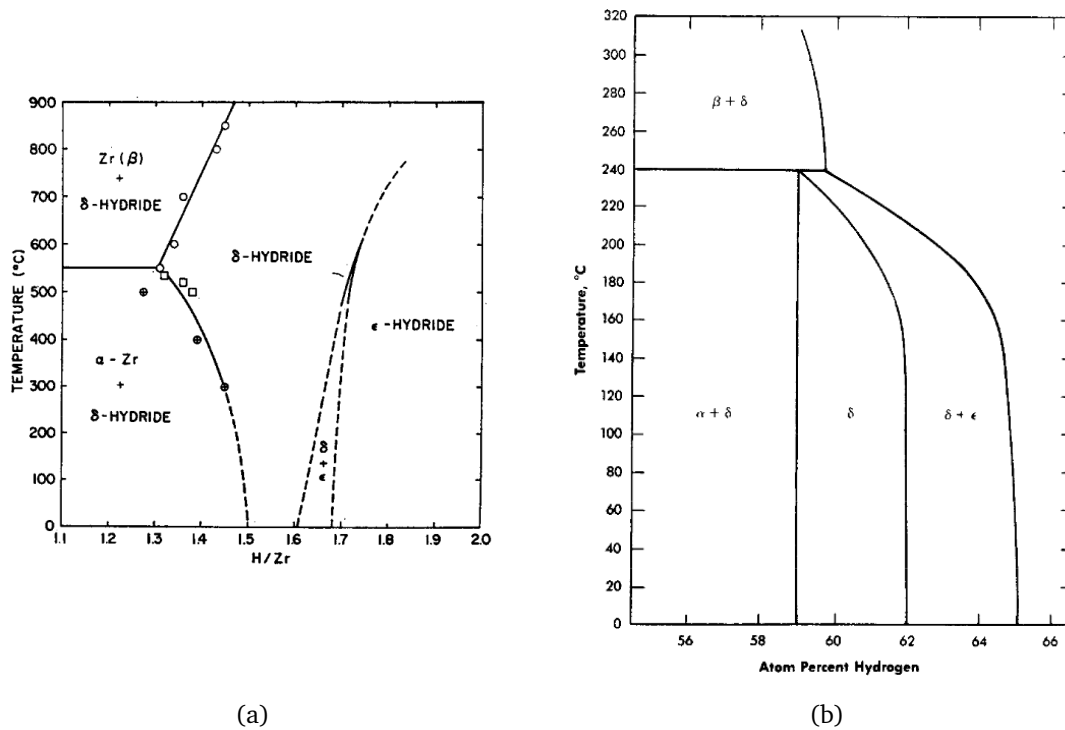


FIGURE 1.8 – Portion du diagramme de phases du système Zr-H à haute teneur en H proposée par (a) LIBOWITZ [83] et (b) MOTZ [116]. Ces portions sont à comparer au diagramme de phases d'équilibre donné à la figure 1.2.

1.3.3.3 Formation des hydrures γ

Comme mentionné plus haut, certains auteurs prétendent que les hydrures δ précipiteraient avant les hydrures γ et que la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ s'opérerait par la dissolution partielle ou totale de δ . Observant des hydrures γ en structures de bandes et de forme lenticulaire incrustés dans la phase majoritaire δ , BARRACLOUGH et BEEVERS [70] indiquent par exemple que la phase γ se formerait dans δ par un mécanisme de cisaillement. Selon ces auteurs, la structure de bandes indique que ce cisaillement est soulagé par des macles alternées et orientées dans des directions opposées. BARRACLOUGH et BEEVERS [70] rejoignent donc l'idée de BECK [72] suggérant, au même titre que la phase d'hydrure ϵ (cf. section précédente), que la formation de γ relève d'une transformation $\delta \rightarrow \gamma$ de type martensitique sans diffusion. Cette suggestion, partagée par la suite par NORTHWOOD et KOSASIH [52] et DEY et al. [117, 118], est d'ailleurs corroborée par l'application de la théorie martensitique à la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ effectuée par CASSIDY et WAYMAN [119] où une morphologie aciculaire était par exemple retrouvée. Néanmoins, la question de savoir si le changement de composition en hydrogène a lieu avant, durant ou après la transformation n'est pas précisée par l'auteur et génère quelques incertitudes dans l'étude effectuée par CASSIDY et WAYMAN [119]. À partir de résultats issus de la DRX, STEUWER et al. [7] ont de même suggéré qu'une transformation de type martensitique $\delta \rightarrow \gamma$ induite par contrainte se produit par un arrangement des atomes d'hydrogène dans les sites (T)

des plans (110) de δ , comparable à une relaxation de type SNOEK² dans les métaux CC. Finalement, de récentes études menées par WANG et al. [102] suggèrent que la phase γ se forme par une transformation sous diffusion contrôlée et non pas par une transformation de type martensitique comme abordé ci-dessus.

Plusieurs mécanismes de formation des hydrures γ à partir de la phase α sont aussi proposés dans la bibliographie. Un mécanisme martensitique comportant deux étapes simultanées a tout d'abord été proposé par BRADBROOK et al. [78] :

- Un cisaillement de la phase parente α -Zr induisant la transformation HC \rightarrow CFC.
- Une diffusion et réorganisation rapide des atomes H.

Selon les auteurs, la précipitation d'hydrures dans les échantillons trempés à des vitesses de refroidissement de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous forme de larges grains dont les surfaces présentent des effets de relief est cohérente avec une transformation martensitique. BRADBROOK et al. [78] ajoutent que les macles internes observées au MET sur les hydrures γ et δ formés dans les échantillons trempés à des vitesses de refroidissement plus élevées sont similaires à celles fréquemment observées dans les matériaux martensitiques. L'idée d'une transformation de type martensitique telle qu'envisagée à l'époque par BARRACLOUGH et BEEVERS [70], CHANG [109] et BECK [72] pour δ et ϵ (cf. section 1.3.3.2) est ainsi proposée par les auteurs pour la formation d'hydrures γ . Dans la continuité des travaux de BRADBROOK et al. [78] et de BAILEY [121], une étude détaillée sur les dislocations générées par les hydrures γ dans le zirconium et le Zry-4 a été effectuée par CARPENTER et al. [122]. Les auteurs observent des précipités sous forme d'aiguilles parallèles aux directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme observé par BRADBROOK et al. [78] ainsi que des dislocations générées par les hydrures sous forme de lignes courbées dont les extrémités rejoignent le bout des aiguilles et dont le vecteur de BURGERS est de type $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (voir figure 1.9). CARPENTER et al. [122] stipulent que l'absence de champ de déformation dans la matrice le long des directions denses $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (cf. figure 1.9a) est due au faible désaccord paramétrique le long de ces directions observé par BRADBROOK et al. [78] et BAILEY [121]. En s'appuyant sur le modèle d'ASHBY et JOHNSON [123], les auteurs montrent ensuite que, pour ces hydrures d'environ $1\ \mu\text{m}$ de longueur, les déformations le long des directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ seraient assez élevées pour que des dislocations de *misfit* soient générées aux interfaces. En se basant sur les résultats expérimentaux de BRADBROOK et al. [78], ces derniers proposent un autre mécanisme de précipitation de l'hydrure γ [76] dans le zirconium :

- ① Tout d'abord, l'hydrogène s'agglomère dans certaines zones de la matrice pour former un noyau HC chargé en H.

2. voir article de KOIWA [120] pour plus de détails

- ② Ensuite, le noyau HC est cisailé pour donner le changement structural adéquat.

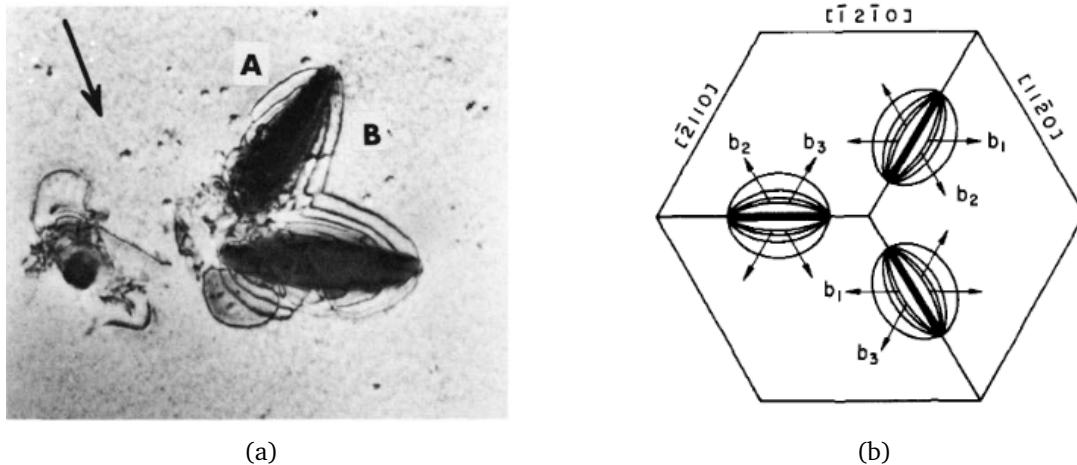


FIGURE 1.9 – (a) Micrographie MET d'hydrures de zirconium γ précipités sous forme d'aiguilles parallèles aux directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dans le Zry-4 et (b) illustration des vecteurs de BURGERS des dislocations générées dans les plans basaux par ces hydrures [122].

Selon CARPENTER et al. [122], une séquence appropriée de dislocations partielles de SHOCKLEY $\frac{1}{3} \langle 1\bar{1}00 \rangle$ contenues dans les plans basaux de la matrice pourrait être responsable du cisaillement nécessaire au changement structural du noyau HC métastable (cf. figure 1.10a). Dans une étude ultérieure, CARPENTER [124] étend cette idée en montrant que cette séquence de partielles s'effectue sur des plans (0001) alternés pour devenir des plans (111) relatifs à la structure de l'hydrure γ . En d'autres termes, l'empilement AB de la phase α -Zr passerait à un empilement ABC typique d'une structure CFC ou TFC (cf. figure 1.10b). Cette structure deviendrait TFC par déformation de la maille cubique.

Observant la précipitation d'hydrures γ -ZrH sous forme de plaquettes aciculaires dans du zirconium de haute pureté (environ 40 ppm d'hydrogène), WEATHERLY [125] envisage comme BRADBROOK et al. [78] la possibilité que de telles plaquettes se forment par une transformation de type martensitique. WEATHERLY [125] analyse alors la cristallographie de la transformation (via la théorie phénoménologique martensitique) qui sera discutée plus en détail au chapitre 5 dédié aux plans d'habitat des hydrures. Au vu des relations d'orientation déterminées par l'auteur que nous aborderons dans la section 1.3.4.1 et compatibles avec le mécanisme de cisaillement de CARPENTER [124], WEATHERLY [125] propose un mécanisme en deux étapes :

- ① La première étape consiste à dilater légèrement les plans $(0001)_\alpha$ afin de ramener le ratio c_α/a_α à la valeur idéale d'une structure HC, puis à appliquer un cisaillement afin d'obtenir la séquence d'empilement d'une structure CFC.

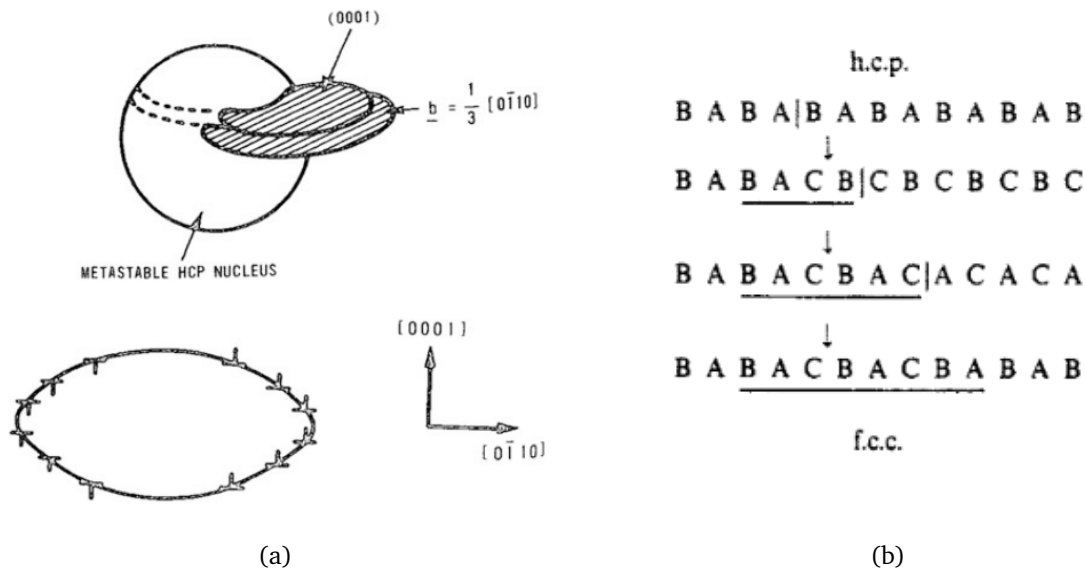


FIGURE 1.10 – Mécanisme de germination homogène de l’hydrure γ proposé par CARPENTER [124] : (a) génération de boucles de dislocations partielles $\frac{1}{3}[0\bar{1}10]$ de type SHOCKLEY par un noyau HC métastable chargé en H (haut), section transversale de l’hydrure γ aciculaire résultant (bas), et (b) schéma explicatif de la transformation d’un empilement HC en empilement CFC.

- ② La seconde étape consiste à déformer (c’est-à-dire, dilatation+cisaillement) les axes cubiques de la structure CFC intermédiaire afin de ramener les paramètres de maille à ceux de γ .

Cependant, la question de savoir si le changement de composition en hydrogène a lieu avant, durant ou après la transformation n’est pas précisée par l’auteur. Selon NORTHWOOD et KOSASIH [52], la gamme de température à laquelle les hydrures γ peuvent se former est estimée trop faible pour qu’une auto-diffusion significative des atomes de zirconium puisse se produire, mais une diffusion interstitielle d’atomes d’hydrogène dans la même échelle de temps que la transformation reste possible. NORTHWOOD et KOSASIH envisagent alors que ce processus de transformation puisse globalement être perçu comme un cisaillement de la matrice HC suivi d’une redistribution et une réorganisation des atomes H en sites interstitiels tétraédriques.

La différence majeure par rapport au mécanisme proposé par BRADBROOK et al. [78] est que CARPENTER [124] présuppose que l’hydrogène se condense, préalablement à la formation de l’hydrure γ , en *amas* afin d’enclencher le processus de transformation. À noter que cette suggestion tendrait à confirmer l’existence de l’hydrure cohérent (c’est-à-dire HC) découvert et nommé γ par HÄGG [126] en 1930, lequel correspondrait aux amas d’hydrogène décrits par CARPENTER. Cet hydrure serait donc de composition identique à

celle de l'hydrure γ incohérent observé expérimentalement par BECK [72]. L'impossibilité expérimentale de confirmer l'intuition de HÄGG a fait que par la suite la phase métastable ZrH de structure TFC s'est vu attribuer la dénomination de γ . Ainsi, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ passerait par la formation d'une autre phase métastable intermédiaire, γ cohérent, dont la maille serait HC. Une récente étude à l'échelle atomique effectuée sur le système Zr-H cohérent a d'ailleurs mis l'accent sur le rôle de γ' , un hydrure de structure HC et de composition stœchiométrique ZrH, qui pourrait être perçu comme un précurseur potentiel de γ .

En résumé, bien qu'il n'existe pas une bibliographie très abondante sur les mécanismes de formation des phases d'hydrure de zirconium, le mécanisme de formation de γ semble avoir attiré le plus d'attention. En outre, l'hydrure γ se formerait à partir de la solution solide en passant par la précipitation d'une phase cohérente intermédiaire. La croissance de cette dernière pour se transformer finalement en γ se ferait, d'après CARPENTER, par formation de dislocations partielles de SHOCKLEY. L'idée controversée d'une transformation $\delta \rightarrow \gamma$ (cf. section 1.3.3.1) semble cependant supposer que la phase γ est plus stable que δ à basse température, en contradiction avec le diagramme d'équilibre établi à ce jour.

1.3.3.4 Séquence de précipitation

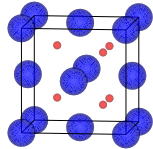
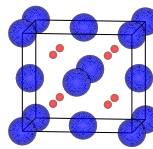
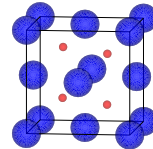
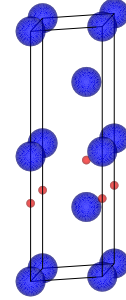
Compte tenu des mécanismes de formation abordés aux sections précédentes, deux principales séquences de précipitation des hydrures dans le système Zr-H apparaissent envisageables. La première suppose les formations successives de l'hydrure γ puis des phases δ ou ϵ , tandis que la seconde passe directement de α à δ , considérant γ comme étant un sous-produit de la dissolution de l'hydrure δ dans la phase α . Les arguments en faveur de l'un ou l'autre chemin de précipitation ne permettent pas de les départager. Cependant, la récente découverte de l'hydrure cohérent ζ laisse à penser que d'autres hydrures métastables pourraient jouer un rôle important dans la séquence de précipitation.

Dans le tableau 1.7 sont résumées les principales caractéristiques microstructurales et cristallographiques des différentes phases d'hydrure présentées dans les sections précédentes.

1.3.4 Principales caractéristiques métallurgiques

De nombreuses études ont suggéré que les phases d'hydrure précipitent de manière intra-granulaire le long de plans d'habitat particuliers et plusieurs plans d'habitat et Relations d'Orientation (RO) ont été proposés. Motivés par la revue bibliographique des plans d'habitat relative à la précipitation d'hydrures intra-granulaires libres de contrainte extérieure établie par ELLS [129], une mise à jour de cette revue complétée par les RO est ainsi proposée dans le tableau 1.10. La nomenclature des RO donnée dans le tableau 1.8 est d'ailleurs employée afin de guider le lecteur. À noter qu'il convient de bien distinguer les

TABLEAU 1.7 – Principales caractéristiques des hydrures de zirconium. Les atomes de Zr et H sont respectivement représentés en bleu et rouge. Les structures cristallographiques de δ et ϵ sont données pour une composition $ZrH_{1,5}$ et ZrH_2 , respectivement.

Composition	Phases stables		Phases métastables	
	δ ($ZrH_{1,31 \leq x \leq 2,00}$)	ϵ ($ZrH_{1,70 \leq x \leq 2,00}$)	γ (ZrH)	ζ (Zr_2H)
Structure	CFC	TFC	TFC	HC
Paramètres de maille	 $a_\delta = 4,706 + 4,382 \times 10^{-2} x \text{ \AA} [75]$	 $a_\epsilon = 4,976 \text{ \AA} [80]$ $c_\epsilon = 4,451 \text{ \AA}$	 $a_\gamma = 4,596 \text{ \AA}$ $c_\gamma = 4,969 \text{ \AA} [72]$	 $a_\zeta = 3,266 \text{ \AA}$ $c_\zeta = 10,825 \text{ \AA} [12]$
Symbole de Pearson	cF12	tI2	tP8 [127]	
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	I4/mmm	$P4_2/n$ [127]	P3m1
Conditions de formation	$2^\circ C.min^{-1} < V_{ref} < 10^\circ C.min^{-1} [52, 78]$	Teneur en H > 60% at. H [74, 102, 106, 128]	$V_{ref} > 10^\circ C.min^{-1} [52]$ $V_{ref} = 5^\circ C.min^{-1} [102]$	
Morphologie	Plaquettes	Grains divisés en bandes	Fines aiguilles	Fines aiguilles
Dilatation volumique	16,3 – 17,2%	16%	12,3 – 15,7%	

notions de relation d'orientation et de plan d'habitat. Lors de la précipitation de la phase γ , les précipités adoptent des RO spécifiques avec la phase mère α dans laquelle ils se forment, augmentant ainsi les forces motrices de germination. Selon la **Théorie Classique de la Germination (TGC)**, les forces motrices sont autres que l'énergie élastique, l'énergie d'interface et l'énergie chimique. Le fait qu'un germe, de structure souvent intermédiaire et mal connue, adopte une RO particulière n'est donc pas simple du fait des contributions volumiques et interfaciales. Ces RO, obtenues généralement par microscopie électronique ou cliché DRX, ne préjugent pas du plan d'habitat de sorte qu'il n'y ait pas de relation univoque entre les deux notions. Un examen détaillé de cette revue est donc proposé dans les sections suivantes dédiées aux RO ainsi qu'aux plans d'habitat.

À titre de rappel, les principaux plans cristallographiques dans α -Zr susceptibles d'être considérés comme des plans d'habitat sont représentés à la figure 1.11. À l'examen de ces plans, les dénominations suivantes seront adoptées par la suite : les plans prismatiques de

TABLEAU 1.8 – Nomenclature des RO pour les hydrures de zirconium adoptées dans ce travail et telles que définies dans la bibliographie [78, 125, 130–132]. Certaines relations sont communes, voire spécifiques, au système Ti-H [131, 132].

Type	Relations cristallographiques
RO ₁	{0001} {001}, ⟨11 $\bar{2}$ 0⟩ ⟨110⟩
RO ₂	{0001} {111}, ⟨11 $\bar{2}$ 0⟩ ⟨110⟩
RO ₃	{ $\bar{1}$ 100} { $\bar{1}$ 11}, ⟨11 $\bar{2}$ 0⟩ ⟨110⟩
RO ₄	{ $\bar{1}$ 100} {001}, ⟨11 $\bar{2}$ 0⟩ ⟨110⟩
RO ₅	{0001} { $\bar{2}$ 0 $\bar{2}$ }, ⟨ $\bar{1}$ 100⟩ ⟨ $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1⟩
RO _B	{11 $\bar{2}$ 2} {111}, ⟨ $\bar{1}$ 100⟩ ⟨ $\bar{1}$ 10⟩
RO _A	{0001} {111}, ⟨ $\bar{1}$ 100⟩ ⟨011⟩
RO _W	{0001} {100}, ⟨11 $\bar{2}$ 0⟩ ⟨0 $\bar{1}$ 1⟩

type I et II ainsi que les plans pyramidaux de type I et II seront respectivement nommés P_I, P_{II}, π_I et π_{II} .

1.3.4.1 Relations d'orientation

Au vu du tableau 1.10, il semble que les RO de l'hydrure δ avec la matrice soient assez bien déterminées et seraient du type RO₂ telles que :

$$\{0001\}_\alpha \parallel \{111\}_\delta, \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 110 \rangle_\delta \quad (1.12)$$

ce qui classiquement fait coïncider plans et directions denses des deux côtés de l'interface hydrure|matrice. De plus, il semble que ces RO sont indépendantes de la nature de l'alliage, et que le type de plan d'habitat n'a aucune incidence sur les RO de δ avec la matrice [134]. En revanche, plusieurs RO et plans d'habitat semblent possibles pour les hydrures γ . À titre d'exemple, WEATHERLY [125] prévoit des plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ pour les hydrures γ présentant les relations RO₂ alors que ceux dont le plan d'habitat est $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ présentent les relations RO₁. Il apparaît toutefois que les relations d'orientation les plus communément admises sont les relations RO₂ (cf. tableau 1.10).

1.3.4.2 Plans d'habitat

Jusqu'à la fin des années 1960, où les techniques les plus utilisées étaient le [Single-Surface Trace Analysis \(1STA\)](#), le [Two-Surface Trace Analysis \(2STA\)](#), le [Three-Surface Trace Analysis \(3STA\)](#), le [Back Reflection Laue \(BRL\)](#) ou le [Cahn One Plane Method \(COPM\)](#),

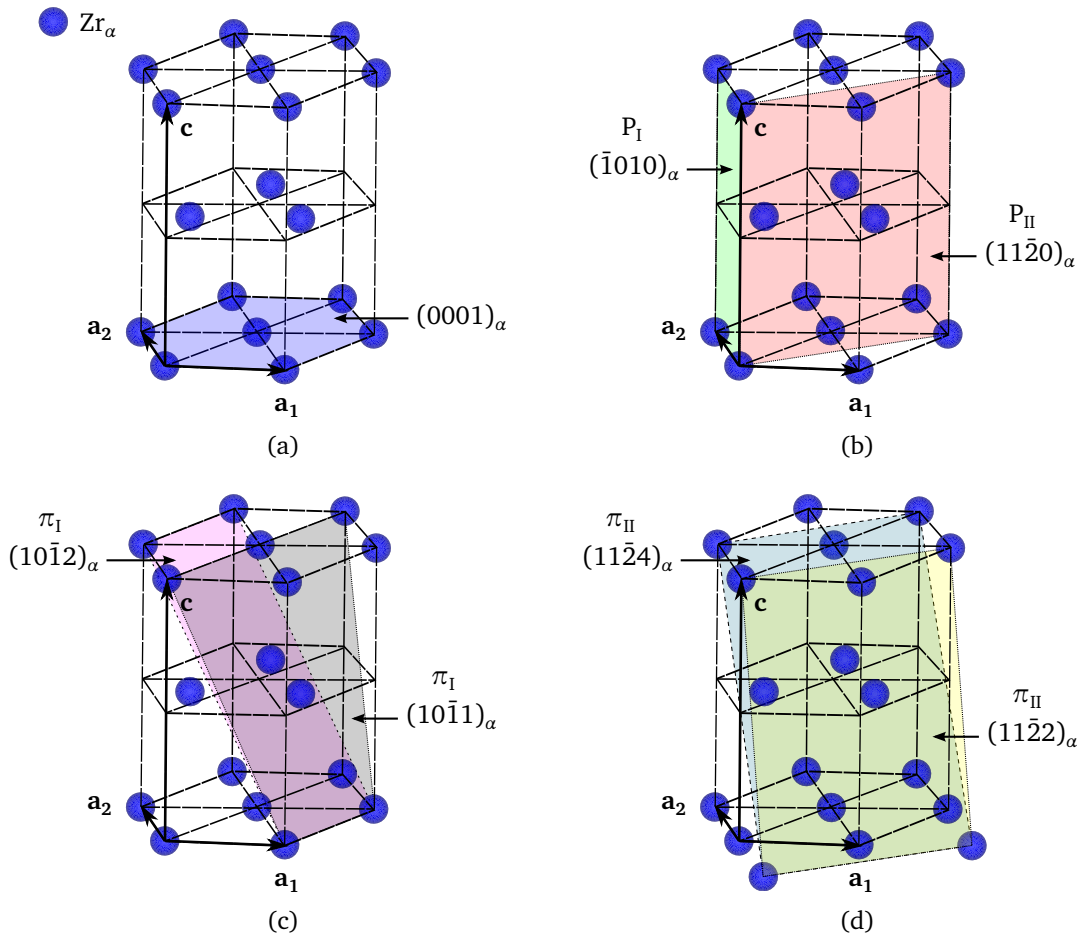


FIGURE 1.11 – Définition des différentes familles de plans cristallographiques dans α -Zr [133] : (a) plan basal $(0001)_\alpha$, (b) plans prismatiques de type I $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ et II $\{11\bar{2}0\}_\alpha$, (c) plans pyramidaux de type I $\{10\bar{1}l\}_\alpha$, et (d) II $\{11\bar{2}l\}_\alpha$.

les plans $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ étaient les plus cités comme plans d'habitat dans la bibliographie, au détriment des plans $\{10\bar{1}l\}_\alpha$. Cependant, une étude menée par WESTLAKE [135], effectuée lors du refroidissement lent de solutions solides d'hydrogène, sur les plans d'habitat des hydrures de Zr dans α -Zr et dans du Zry2 et Zry-4 non contraints a permis d'établir un accord partiel avec les résultats de BABYAK [136] : aucune plaquette d'hydrures parallèle aux plans $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ dans le Zry-4 n'est observée. Même si les plans $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ sont aussi observés dans le Zry-2 et le Zry-4 par l'auteur, ce dernier les considère comme des *pseudo plans d'habitat* potentiellement constitués de chaînes disjointes de petites plaquettes d'hydrure dont le plan d'habitat est différent. Dès lors, WESTLAKE pense que les plans d'habitat de type $\{10\bar{1}l\}_\alpha$ rapportés auparavant par KUNZ et BIBB [137], LOUTHAN et ANGERMAN [138] et ARUNACHALAM et al. [130] pourraient être attribués à ces chaînes disjointes qui formeraient une *trace* d'hydrure de plan d'habitat différent. Il s'avère que, depuis les travaux de WESTLAKE [135], les plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ ont fréquemment été observés et entrent en compétition avec les plans $\{10\bar{1}0\}_\alpha$. En effet, les plans $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ et $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ sont par la

suite identifiés par ROY et JACQUES [139] comme étant respectivement des plans d'habitat primaires (c'est-à-dire prépondérants) et secondaires (présents en moindre quantité), ce qui ne clarifie pas la situation sur la controverse $\{10\bar{1}0\}_\alpha/\{10\bar{1}l\}_\alpha$. Il convient néanmoins de noter que les études de WESTLAKE [135] et de ROY et JACQUES [139] ne précisent nullement à quel hydrure ces plans d'habitat appartiennent, c'est-à-dire qu'aucune distinction claire n'est établie entre γ et δ , tandis que tel était le cas pour BAILEY [121] et ARUNACHALAM et al. [130].

À partir des années 1970, le terme *apparent*, issu des travaux de BRADBROOK et al. [78], fait son apparition. Les résultats obtenus au MET par ces derniers montrent en l'occurrence que les hydrures γ précipités sous forme d'aiguilles dans des spécimens trempés tendent à s'aligner entre eux sous forme de réseaux, si bien que ces réseaux d'hydrures semblent se regrouper en un seul hydrure. Les auteurs expliquent alors comment la succession d'hydrures γ aciculaires individuels affecte la trace apparente de l'hydrure (voir figure 1.12), idée rejoignant ainsi celle émise par WESTLAKE [135]. Cet alignement pourrait en effet produire les plans $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ fréquemment observés dans la bibliographie. Selon un raisonnement alternatif proposé par les auteurs, cette fréquente observation de plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ pourrait être imputable à un mode de transformation de type martensitique du précipité. Comme spécifié à la section 1.3.3.3, cette idée est partagée par WEATHERLY [125]. En étudiant la possibilité que la formation de γ s'effectue via l'existence d'un plan de déformation invariant, WEATHERLY retrouve d'ailleurs le plan $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ via la théorie martensitique appliquée à RO_2 (voir chapitre 5), plan d'habitat qui, selon l'auteur, serait compatible avec le mécanisme de cisaillement proposé par CARPENTER [124] pour la formation des hydrures γ présentant les relations RO_2 (cf. section 1.3.3.3). La précipitation d'hydrures δ qualifiés de *macroscopiques* composés de piles de plus petites plaquettes d'hydrures *microscopiques* (c'est-à-dire chaînons disjoints au sens de WESTLAKE [135]) est effectivement observée pour la première fois par PEROVIC et al. [140] dans du Zr-2,0% at. Nb à grains fins chargé à 190 ppm d'hydrogène. Selon ces derniers, ces piles d'hydrures microscopiques représentées à la figure 1.12b, dont les plans d'habitat sont proches du plan basal $(0001)_\alpha$, coalescent en précipités macroscopiques, ce qui réduit les énergies des interfaces hydrure | matrice. Le plan d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ serait quant à lui probablement induit par le mouvement de dislocations partielles dans les plans basaux engendré par les contraintes de cisaillement. De plus, les plans d'habitat apparents des hydrures macroscopiques déterminés par PEROVIC et al. [140] via la géométrie des piles d'hydrures microscopiques donnés dans le tableau 1.10 sont en accord avec ceux proposés par BRADBROOK et al. [78].

À partir des années 1990, les notions d'hydrures microscopiques et macroscopiques semblent acquises, et des morphologies autres que la forme d'aiguille imputables à des états de contraintes spécifiques voient le jour. À titre d'exemple, PEROVIC et al. [134] observent des hydrures sous forme de S dans des échantillons de Zry-2 préalablement soumis à une traction ou compression avant d'être chargés en H (cf. figure 1.13a). Selon les auteurs, les plans cristallographiques relatifs aux facettes planes des petits hydrures sont proches des plans basaux et correspondent aux plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ attendus dans le Zircaloy,

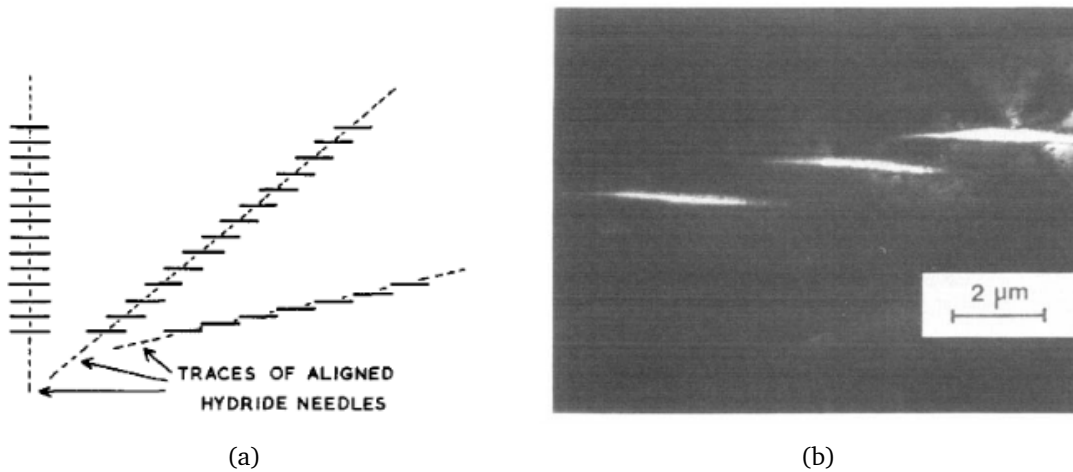


FIGURE 1.12 – (a) Schéma proposé par BRADBROOK et al. [78] pour illustrer une succession d'hydrures γ aciculaires affectant la trace apparente d'un hydrure. (b) Empilement de plaquettes d'hydrures observées par PEROVIC et al. [140] dans le zirconium pur.

tandis qu'au centre des grains, plusieurs plaquettes ont coalescé de manière que le plan d'habitat apparent soit plus proche du plan $\{10\bar{1}1\}_\alpha$ que du plan basal $(0001)_\alpha$. Cependant, dans les échantillons recuits, de larges hydrures ayant un plan d'habitat apparent proche du plan $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ sont observés. Ces larges hydrures sont d'ailleurs composés de petites plaquettes d'hydrures de plan d'habitat proche du plan basal et dont l'alignement présente un faible *angle d'empilement*, angle correspondant à l'angle entre la normale au plan d'habitat de l'hydrure microscopique et la normale à l'hydrure macroscopique. PEROVIC et al. [134] concluent donc que les grands angles d'empilement seraient favorisés par un effort de traction agissant normalement au plan d'habitat, alors que les faibles angles d'empilement seraient favorisés par une contrainte de cisaillement agissant dans le même sens que le cisaillement associé au changement de forme de l'hydrure³. Ainsi, le fait que le plan d'habitat apparent s'écarte du plan $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ dépendrait du degré de déformation de l'échantillon et donc de l'angle d'empilement généré par cette déformation. En ce sens, la forme en S des hydrures s'expliquerait par le fait qu'au centre du grain, les contraintes résiduelles seraient principalement des contraintes de traction, contrairement à celles localisées en périphérie du grain favorisant un plus faible angle d'empilement. Selon CHUNG et al. [141], le plan d'habitat dans lequel les hydrures microscopiques et macroscopiques vont précipiter dépendent effectivement de l'état de contrainte appliqué au matériau. De plus, les auteurs démontrent par analyses au MET que les hydrures δ microscopiques sous forme de plaquettes sur ou à proximité des dislocations de type $\langle c \rangle$ dans les plans $\{0002\}_\alpha$ s'alignent et s'agglomèrent en hydrures δ macroscopiques ayant les plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$, confortant ainsi les conclusions des précédents auteurs [78, 135, 140]. Grâce aux observations de CHUNG et al. [141], il est d'ailleurs possible de classer les hydrures et leurs plans d'habitat selon leurs dimensions (cf. tableau 1.9), ce qui constitue un

3. cf. travaux de WEATHERLY [125] abordés au chapitre 5 pour la notion de changement de forme

critère non pertinent pour distinguer les hydrures lorsque leur nature microscopique ou macroscopique n'est pas spécifiée dans la bibliographie. D'autres morphologies de δ ont été identifiées par NEOGY et al. [142] dans le Zr-1,0% at. Nb : des précipités aciculaires ainsi que des précipités sous forme de *zigzags* (cf. figure 1.13b) pour les échantillons à forte teneur en H (c'est-à-dire 140 ppm). Selon les analyses de surface établies par NEOGY et al. [142], le plan d'habitat des hydrures aciculaires fait un angle de 40° avec le plan basal $(0001)_\alpha$. Bien que la forme d'aiguille soit la morphologie la plus observée à l'époque dans les alliages de Zr [78, 121, 124, 125, 143], des hydrures en forme de zigzag avaient déjà été observés dans des échantillons de Zr-2,5% at. Nb à forte teneur en H (c'est-à-dire 190 ppm) par PEROVIC et al. [140]. S'inspirant du phénomène de réorientation sous contrainte des hydrures admis par la communauté scientifique, NEOGY et al. [142] ont envisagé que, sous l'influence de contraintes liées à la précipitation de l'hydrure δ , les plaquettes réorientent leur plan d'habitat afin d'atteindre une configuration de moindre énergie, menant ainsi à de larges hydrures δ en forme de zigzag. À noter que, dans leur étude, des plaquettes d'hydrures γ sous forme de fines aiguilles dont le plan d'habitat fait un angle de 25° avec le plan basal sont principalement observées par les auteurs. Aucun hydrure γ macroscopique n'est en revanche identifié.

TABLEAU 1.9 – Dimensions et plans d'habitat des hydrures macroscopiques et microscopiques δ d'après les observations de CHUNG et al. [141].

Type d'hydrure	Dimensions	Plan d'habitat
Macroscopiques	Longueur : 2000 à 10000 nm Épaisseur : 100 à 200 nm	$\{10\bar{1}7\}_\alpha$
Microscopiques	Longueur : 100 à 200 nm Épaisseur : 30 à 50 nm (Taille du grain : $5 \times 10 \mu\text{m}$)	$\{0002\}_\alpha$

À partir de la fin des années 2000, l'emploi du [Microscope Électronique à Transmission à Haute Résolution \(HRTEM\)](#) ou de la [SAED](#) et de la [Diffraction d'Électrons RétroDiffusés \(EBSD\)](#) couplées au [MET](#) n'a pas permis de clarifier la situation sur les plans d'habitat, la plupart des hydrures présents dans le zirconium α et le Zry-4 présentant des plans d'habitat prismatiques $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ et basaux, voire de type pyramidal proche de basal [144–148]. De plus, la nature microscopique ou macroscopique des hydrures n'est pas clairement spécifiée par les auteurs, même si, à l'examen des dimensions observées par les auteurs et notamment du tableau 1.9, ces hydrures seraient probablement de type microscopique. À titre d'exemple, des plans peuvent être associés à des précipités de faible taille ainsi qu'à des hydrures en forme de chaînons, de sorte qu'il est difficile de comprendre si les précipités décrits par certains auteurs [144, 145] correspondent à des hydrures microscopiques et macroscopiques. Nous retiendrons toutefois les analyses de [SAED](#) et au [MET](#) menées par KIM et al. [149] et dédiées à la caractérisation des plans d'habitat et des relations cristallographiques entre la matrice α -Zr et les hydrures δ et γ , démontrant que les

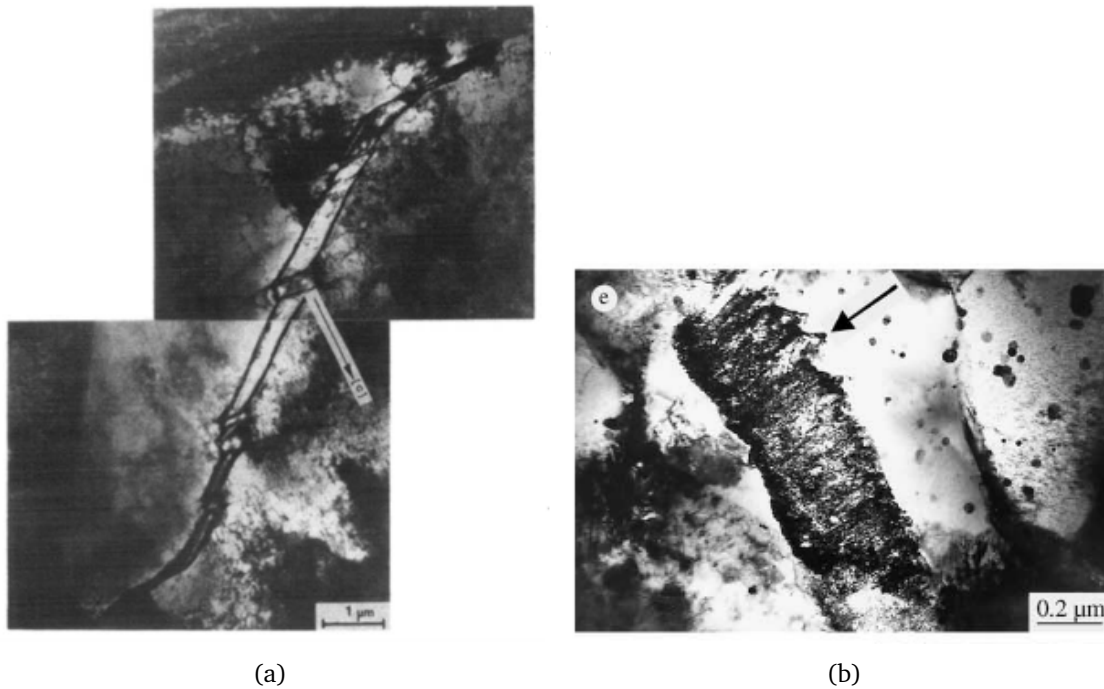


FIGURE 1.13 – (a) Observation au MET d'un hydrure macroscopique en forme de S dans un grain de Zry-2 [134]. (b) Image en champ clair montrant des plaquettes d'hydrures individuelles formant un large hydrure macroscopique en forme de zigzag [142].

précipités γ microscopiques possèdent majoritairement un plan d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$. Tout comme NEOGY et al. [142], aucun hydrure γ macroscopique n'a pu être observé et, selon les auteurs, les précipités γ microscopiques n'ont pas assez de temps pour se transformer par coalescence en hydrures δ microscopiques durant la trempe. La coalescence du précipité δ microscopique en hydrure δ macroscopique est cependant identifiée, ce qui semble cohérent avec les observations de PEROVIC et al. [140]. De plus, KIM et al. [149] stipulent que, si les vitesses de refroidissement sont assez élevées, certains hydrures conservent leur plan d'habitat $\{0002\}_\alpha$. Les auteurs concluent donc que les hydrures δ macroscopiques possèdent les deux plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ et $\{0002\}_\alpha$ alors que les hydrures δ microscopiques ont pour plan d'habitat les plans $\{0002\}_\alpha$. Néanmoins, KIM et al. [149] concluent aussi que l'hydrure macroscopique se forme dans un état intermédiaire pour une vitesse de refroidissement comprise entre $0,5$ et $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ avec deux sortes de plans d'habitat : les plans $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ et $\{0002\}_\alpha$ (voir figure 1.14).

En outre, bien que la détermination des plans d'habitat des hydrures ait souvent été réalisée à l'échelle macroscopique, il semble qu'il y ait plusieurs échelles d'observation des précipités. En raison des différentes interprétations établies dans la bibliographie, une ambiguïté concernant la nature même d'hydrure et leur taille caractéristique a rendu difficile l'étude des plans d'habitat et des RO. Pendant longtemps les auteurs se sont contentés de donner des RO de plaquettes macroscopiques, alors que des auteurs tels que WEST-

TABLEAU 1.10 – Plans d'habitat de précipités d'hydrures de Zr intra-granulaires libres de contrainte reportés dans la bibliographie par ordre chronologique et par classes d'alliage. Les symboles μ et M sont respectivement attribués aux hydrures microscopiques et macroscopiques lorsque le type est clairement spécifié par les auteurs.

Réf. (année)	Alliage de Zr	Teneur en H (ppm)	Température de solution (°C)	Techniques	Plans d'habitat	RO
[150] (1956)	α -Zr	40–80	400	COPM, BRL	{10 $\bar{1}$ 0}	
[137] (1960)	α -Zr	< 100	700	2STA, BRL	{10 $\bar{1}$ 2}, {11 $\bar{2}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 2}	
[137] (1960)	Zr-1,0%U	< 100	700	2STA, BRL	{11 $\bar{2}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 3}, {12 $\bar{3}$ 1}	
[151] (1962)	α -Zr	10–175	480-800	3STA	{10 $\bar{1}$ 0} (primaire), {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 5}	
[121] (1963)	α -Zr	100–1000	800	MET, DRX	γ : {10 $\bar{1}$ 0}	γ : RO ₃
[152] (1966)	α -Zr	250	400	MET	{10 $\bar{1}$ 0}	
[136] (1967)	α -Zr	161	650	2STA, BRL	Plans pyramidaux inclinés de 75–90° et 10–50° p/r à (0001)	
[139] (1969)	α -Zr	150	700–800	3STA	{10 $\bar{1}$ 0} (primaire), {10 $\bar{1}$ 7} (secondaire), {10 $\bar{1}$ l}	
[78] (1972)	α -Zr	70	400	MET	-	$\gamma+\delta$: RO ₂ , RO ₃ , RO _B
[125] (1981)	α -Zr	40	400–750	MET	γ : {10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ l} ($l \approx 7$)	γ : RO ₂ , RO ₁ , RO _W
[147] (2016)	α -Zr	400–12550	630–930	EBSD	δ : {0001}, {10 $\bar{1}$ l} proches du plan basal	
[138] (1966)	Zry-2	-	400	COPM, BRL	{10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 2}, {10 $\bar{1}$ 3}, {11 $\bar{2}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 2}	
[136] (1967)	Zry-4	136	650	2STA, BRL	Plans pyramidaux inclinés de 5–25° p/r à (0001)	
[130] (1967)	Zry-2	550	700	MET	δ : {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 3}, {10 $\bar{1}$ 5}, {0002}	δ : RO _A , RO ₂
[135] (1968)	Zry-2, -4	144	770	1STA, 2STA, BRL	{10 $\bar{1}$ 7}	
[78] (1972)	Zry-2	70–200	330–520	MET	-	$\gamma+\delta$: RO ₂ , RO ₃ , RO _B
[134] (1992)	Zry-2	60	300	MET	$M-\delta$: {10 $\bar{1}$ 7}	δ : RO ₂
[141] (2002)	Zry-2, -4	CO	CO	MET	$\mu-\delta$: {0001}	
[145] (2009)	Zry-2	150–200	315	EBSD	$M-\delta$: {10 $\bar{1}$ 7}	
[146] (2014)	Zry-4	500	350	EBSD	$\mu-\delta$: {0002}	
[149] (2015)	Zry-4	209	400	SAED, MET	δ : (0001) (primaire), {10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}	γ : RO ₂
[147] (2016)	Zry-4	400–12550	630–930	EBSD	$M-\delta$: {0001} (primaire), {10 $\bar{1}$ 7}, {10 $\bar{1}$ 3}, {10 $\bar{1}$ 1}	
[148] (2016)	Zry-4	< 20	650	HRTEM	$M-\delta$: {10 $\bar{1}$ 7}, {0002}	
[140] (1983)	Zr-2,5%Nb	60-300	400	MET	$\mu-\delta$: {0001}	δ : RO ₂
[142] (2003)	Zr-1,0%Nb	20-140	400	MET, 1STA	$\mu-\delta$: {0002}	
[144] (2008)	Zr-Sn-Nb	600	400	MET	$\mu-\gamma$: {10 $\bar{1}$ 7} (primaire)	
					δ : {0001}, {10 $\bar{1}$ l} proches du plan basal	δ : RO ₂
					δ : {0001}	δ : RO ₂
					γ : plans inclinés de 25° p/r à (0001)	γ : RO ₁
					δ : plans inclinés de 40° p/r à (0001)	δ : RO ₂
					δ : {10 $\bar{1}$ 0} (primaire), {10 $\bar{1}$ 3}, {10 $\bar{1}$ 5}, {10 $\bar{1}$ 7}	δ : RO ₃

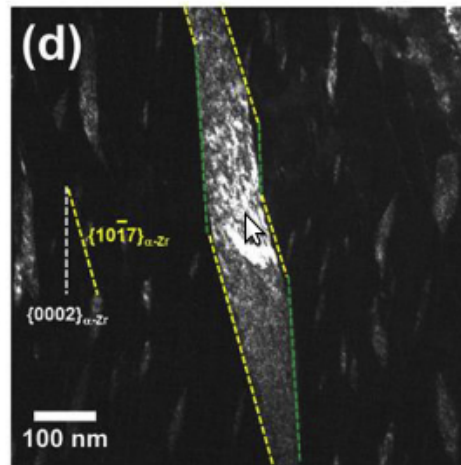


FIGURE 1.14 – (a) Image MET en champ sombre établie par KIM et al. [149] d'un hydrure macroscopique δ formé dans un état intermédiaire et possédant deux plans d'habitat : les plans $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ et $\{0002\}_\alpha$.

LAKE [135], BRADBROOK et al. [78] et PEROVIC et al. [140] ont mis en évidence le fait que les hydrures macroscopiques (ou hydrures apparents) sont constitués d'un empilement de plus petits hydrures qualifiés de microscopiques, dont la répartition dans le matériau semble dépendre de la vitesse de refroidissement imposée [52, 78, 102, 103]. De plus, en dépit du problème d'échelle d'observation, la difficulté pour déterminer précisément les plans d'habitat des hydrures provient entre autres des facteurs métallurgiques de l'alliage étudié [77, 107, 153] (par exemple, texture, tailles de grains, traitements thermiques appliqués ou contraintes extérieures). Il convient aussi de préciser que les hydrures γ précipitent souvent sous forme d'aiguilles, parfois lenticulaires ou en plaquettes, de sorte que la définition de leur plan d'habitat est loin d'être aisée.

1.3.4.3 Sites de germination

D'après les différents schémas présentés précédemment, les hydrures précipitent dans les grains mais aucun site de germination ne semble favorisé. ZHAO et al. [12] observent, par exemple, trois types de morphologies différentes de l'hydrure ζ par MET, à savoir intra-granulaire, inter-granulaire et trans-granulaire [12]. Cette constatation n'est pas surprenante puisque le lieu de germination des hydrures dépend à la fois de la vitesse de refroidissement et de la microstructure de l'alliage étudié. À titre d'exemple, WHITWAM [82] a constaté qu'une phase α -Zr composée de grains fins et équiaxes favoriserait une précipitation des hydrures aux joints de grains. Dans le Zircaloy-2, les sites les plus favorables semblent être les joints de grains faisant un angle de 35° – 40° et 60° – 75° par rapport aux plans de base des grains adjacents [154]. Dans le cas des alliages Zircaloy-4, les précipités intermétalliques $Zr(Fe, Cr)_2$ auraient une grande capacité d'absorption de l'hydrogène, ce qui favoriserait la formation d'hydrures dans le voisinage des phases de

Laves [32, 33, 155]. D'après PEROVIC et al. [134], le lieu de germination des hydrures pourrait de même être lié à l'état de contrainte locale sur les facettes des joints de grains, de macles ou à l'intérieur des grains (voir tableau 1.11). Cette relation entre le lieu de germination et l'état de contrainte permettrait de comprendre pourquoi le plan d'habitat apparent de l'hydrure peut être très différent de celui des hydrures microscopiques et peut varier à l'intérieur d'un seul grain [134] (cf. par exemple la forme en *S* discutée à la section 1.3.4.2 et donnée à la figure 1.13a).

TABLEAU 1.11 – Fréquence d'observation des sites de précipitation des hydrures δ en fonction du traitement thermo-mécanique. Observations réalisées dans du Zircaloy-2 soumis à une déformation en compression ou traction avant chargement cathodique à 60 ppm de deutérium [134].

Traitement thermo-mécanique		Sites de germination		
		Trans-granulaire	Joints de grains	Joints de macles
① Traction	+4%	* ^a	***	
② Compression	-0,5%	**	**	
③ Compression	-4%		**	**
(① ou ② ou ③) + 3h à 650°C + refroidissement lent		***	*	

a. * : peu observé *** : moyennement observé *** : fréquemment observé

1.4 Modélisation numérique

Nous avons vu aux sections précédentes que la recherche précise des plans d'habitat des hydrures n'est pas simple. Dans ce contexte, l'usage de modèles numériques semble pertinent. La souplesse et le coût numérique des modèles numériques ont fait d'eux des outils incontournables pour étudier la microstructure des matériaux, et ce, depuis près d'une vingtaine d'années. Différentes études numériques ont notamment été menées sur le système Zr-H et plusieurs modèles ont tenté de prédire la précipitation et la croissance des hydrures de zirconium. Les méthodes CP couplées aux méthodes *ab initio* font partie de ces modèles. Ces méthodes, qui seront discutées plus en détail au chapitre 2, reposent sur la minimisation de l'énergie libre du système, énergie qui peut par exemple inclure l'énergie chimique, d'interface, élastique, et prendre en compte l'application de champs externes tels que les champs de contrainte et de température. Les modèles CP requièrent des données cinétiques et thermodynamiques qui sont généralement procurées par des travaux à l'échelle atomique et/ou expérimentaux. Moyennant l'utilisation de ces données, le modèle CP est capable de prédire l'évolution microstructurale d'un système telle que la morphologie, ce qui fait des méthodes CP un complément d'études expérimentales ainsi qu'un outil multi-échelle d'intérêt dont certaines échelles sont communes à celles des simulations DFT ou de Dynamique Moléculaire (DM). La morphologie et les plans d'habitat sous-jacents sont en fait pilotés par l'énergie élastique et l'énergie d'interface. La

contribution élastique est elle-même régie par les constantes élastiques de chaque phase et par les déformations propres de transformation. L'énergie d'interface dépend quant à elle de la nature de l'interface. La détermination de ces quantités est donc primordiale pour correctement modéliser les hydrures de zirconium.

Les hydrures de zirconium γ et ζ ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses modélisations CP [13, 156–166]. Le premier modèle CP créé pour le système traitait uniquement de l'évolution morphologique des hydrures γ et de leur orientation avec ou sans contrainte uniforme appliquée dans un grain de zirconium α sans dimensions. Une représentation des résultats de ce modèle est donnée à la figure 1.15.



FIGURE 1.15 – (a) Simulation de la précipitation d'hydrures γ dans une matrice α -Zr sans contrainte extérieure appliquée [157]. Les hydrures sont aléatoirement orientés le long des directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$. (b) L'application d'une contrainte de traction verticale induit une croissance préférentielle des hydrures γ dans la direction dense horizontale. Les résultats sont présentés pour un maillage 2D et régulier du domaine CP adopté par les auteurs (a) 512×512 et (b) 128×128 .

D'autres modèles portés sur la précipitation de γ dans α ont aussi vu le jour pour étudier l'effet de la présence d'un joint de grains [156, 158], d'une contrainte appliquée non uniforme [158, 159], et de fissures [160, 161]. La modélisation CP des fissures a été possible via un modèle élasto-plastique développé par GUO et al. [160, 161]. Ces simulations ont été conduites sur un grain basal de zirconium où les propriétés élasto-plastiques de la matrice α -Zr sont prises en compte pour étudier la précipitation et la croissance des hydrures γ . Les simulations montrent que la forme en aiguille induite par l'anisotropie élastique génère des contraintes de compression à l'intérieur des hydrures tandis que la matrice est encline à des contraintes de traction élevées au niveau des extrémités des aiguilles des hydrures. Des déformations plastiques sont alors générées pour diminuer de manière significative le niveau de contrainte autour des hydrures, ce qui mène à une croissance réduite des précipités γ . De plus, l'application d'une contrainte externe ne joue pas seulement un rôle sur l'évolution morphologique et l'orientation des précipités γ , mais

génère aussi des contraintes de traction au sein des hydrures, ce qui pourrait induire l'initiation de fissures dans cette seconde phase intragranulaire. Une comparaison des hydrures macroscopiques sous contraintes prédits par le modèle CP de GUO et al. [160, 161] avec ceux observés par microscope optique par SHI et PULS [167] est illustrée à la figure 1.16. Il convient toutefois de préciser que plusieurs hypothèses ont été effectuées pour l'incorporation de la déformation plastique : la déformation plastique a été considérée absente dans les hydrures et durant leur germination dans tout le système. De plus, bien que les résultats présentés à la figure 1.16 sont qualitativement cohérents avec les observations expérimentales, ce modèle n'a pas été en mesure de montrer des échelles de temps et de longueur réalistes, et l'effet de la température n'a pas été pris en compte.

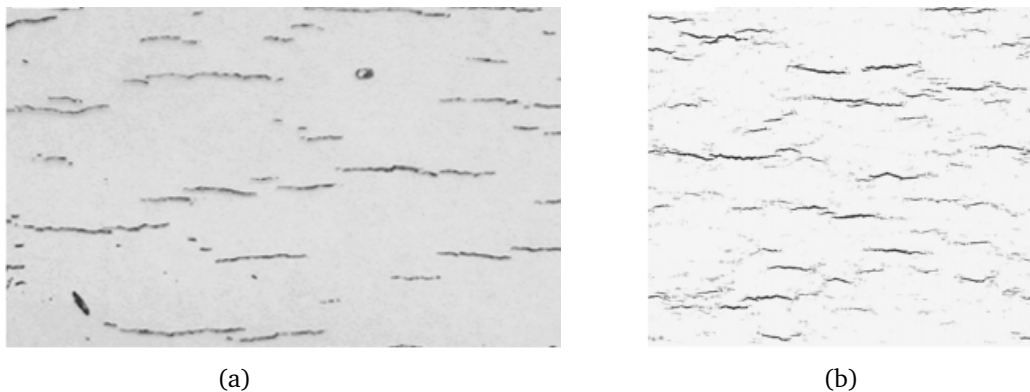


FIGURE 1.16 – Comparaison de la précipitation d'hydrures γ -ZrH dans la matrice α -Zr sous contrainte de traction verticale uniformément appliquée : (a) Observation au microscope optique par SHI et PULS [167]^a ; (b) Simulation CP par GUO et al. [160].

^a. à noter que, contrairement à ce qui est indiqué par GUO et al. [160], cette figure n'est pas procurée dans la publication de SHI et PULS [167]

En revanche, SHI et XIAO [166] ont récemment proposé un modèle CP dépendant de la température appliqué à la précipitation de γ , bien que certains paramètres tels que les énergies d'interface Zr|hydrure ou la présence d'une autre phase telle que δ sont toujours manquants. Au vu de la comparaison des résultats issus des simulations de SHI et XIAO [166] avec les observations au MET de BAILEY [121], les dimensions et les orientations des hydrures obtenues par le modèle CP sont satisfaisantes (cf. figure 1.17).

Comme annoncé plus haut, l'hydrure γ -ZrH n'était pas le seul hydrure étudié. En effet, un récent modèle CP micromécanique a par exemple été développé par THUINET et al. [165] pour décrire la précipitation d'hydrures ζ dans les alliages de zirconium. Les calculs ont été effectués dans le cadre de l'élasticité hétérogène pour analyser l'influence d'une contrainte uniaxiale appliquée le long de diverses directions comprises dans le plan basal de la matrice HC. Leurs résultats, dont une partie est présentée à la figure 1.18, démontrent que, dans le plan basal, le chargement mécanique sélectionne le variant d'orientation dont la normale est la plus proche de la contrainte externe appliquée. Cette observation s'avère être en bon accord avec les observations au MET de MISHIMA et al. [168].

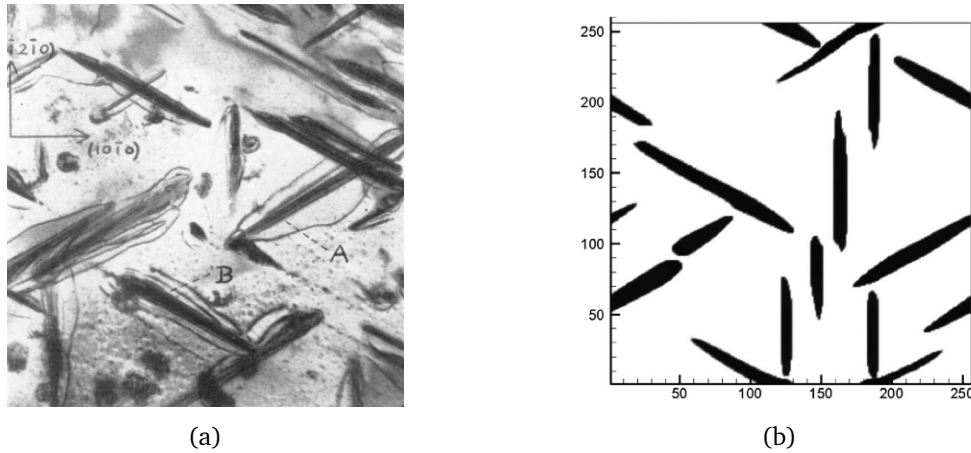


FIGURE 1.17 – Comparaison de la précipitation d’hydrures γ -ZrH dans la matrice α -Zr : (a) Observation au MET par BAILEY [121] ; (b) Simulation CP par SHI et XIAO [166]. Les dimensions des domaines et les repères associés sont cohérents. La longueur moyenne des hydrures est d’environ $1,18\ \mu\text{m}$ et $1,31\ \mu\text{m}$ dans les simulations [166] et l’observation expérimentale [121], respectivement.

Notons que tous les modèles [156–161, 166] développés pour γ , qui reposaient sur une fonctionnelle d’énergie libre phénoménologique, utilisaient les déformations propres de transformation α/γ déterminées par CARPENTER [76] et les constantes élastiques du zirconium α -Zr dans chaque phase pour décrire la contribution élastique. Les énergies d’interface étaient d’une part généralement considérées isotropes, d’autre part indéterminées dans la littérature et donc fixées par les auteurs à des valeurs supposées réalistes, ce qui signifie que les modèles existants reposaient essentiellement sur des arguments élastiques. En revanche, en plus de prendre en compte les inhomogénéités élastiques des deux phases, THUINET et al. [165] étaient en mesure d’incorporer dans leur modèle des énergies d’interface prismatique $\alpha|\zeta$ issues de précédents travaux à l’échelle atomique [13]. Afin de mieux appréhender la formation des hydrures dans le zirconium α , nous proposons, dans ce manuscrit, de mettre l’accent sur ce type de données intervenant dans la force motrice de germination.

1.5 Motivation de l’étude

Par leur utilisation dans l’industrie nucléaire en tant qu’éléments constitutifs des gaines de combustible, les alliages à base de zirconium de structure HC sont soumis à l’absorption d’hydrogène : il en résulte la précipitation d’hydrures δ -CFC et γ -TFC dans la matrice hexagonale α -Zr. En effet, la température de ces alliages en cours de fonctionnement ne dépassant pas 550°C et les teneurs en hydrogène restant bien en-dessous de $2/3$, le système se trouve dans le domaine biphasé $\alpha+\delta$, domaine où la phase métastable γ peut exister à basse température. Cette problématique de transformations de phase incluant les

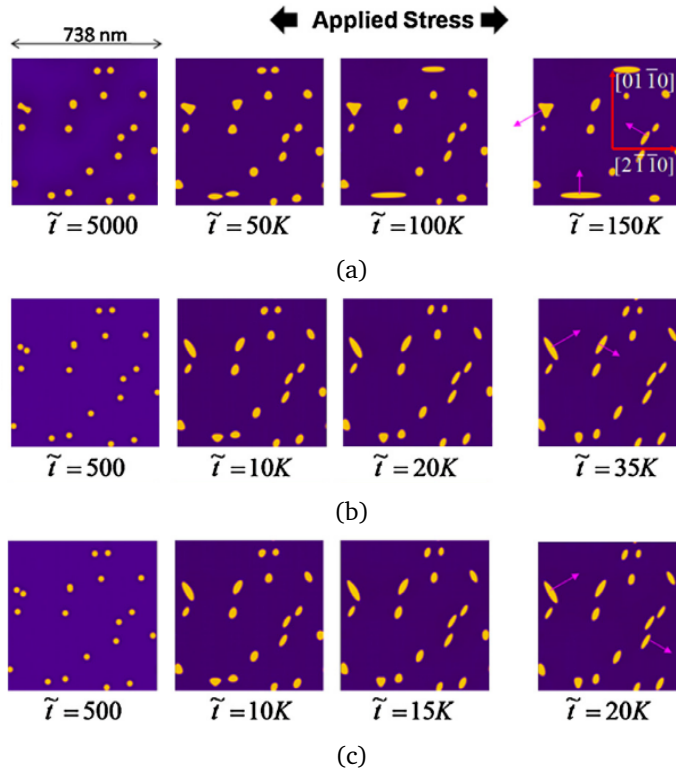


FIGURE 1.18 – (a) Évolution temporelle d’hydrures ζ dans une matrice α -Zr sous contrainte de traction de (a) 0 GPa, (b) 300 GPa et (c) 600 GPa appliquée dans la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$ [165].

structures cristallographiques CFC/TFC et HC est aussi bien présente dans d’autres alliages métalliques. En guise d’exemple, dans les aciers de type Transformation-Induced Plasticity (TRIP), des plaquettes de martensite ϵ -HC agissant comme un frein au mouvement des dislocations peuvent se former dans l’austénite CFC, ce qui conduit à un écrouissage et encourage des déformations plastiques supplémentaires [169]. De manière similaire, des transformations CFC \rightarrow HC sont aussi présentes dans les alliages à base de Cobalt [170] et une phase κ -HC riche en silicium peut se former dans des matrices α -CFC riches en cuivre dans les système Cu-Si [171]. Ces quelques exemples mettent en évidence la présence des interfaces HC|CFC dans de nombreux alliages de haute importance technologique. Ainsi, une meilleure compréhension ainsi qu’une modélisation de ces interfaces peuvent aider à améliorer le contrôle des procédés (par exemple, la connaissance de l’énergie libre d’interface σ contribue à la détermination du taux de nucléation dans le cas d’une précipitation) et/ou les propriétés de l’alliage de Zr (la structure des interfaces et leur mobilité influencent le taux de déformation plastique).

À l’image du système Zr-H, tous les systèmes mentionnés ci-dessus font appel à des interfaces HC|CFC définies par les relations d’orientation RO_2 (fréquemment observées

pour les hydrures de zirconium δ et γ) entre les phases suivantes : $(0001)_{\text{HC}} \parallel (111)_{\text{CFC}}$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{HC}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{CFC}}$ (cf. tableau 1.8). De plus, ces relations d'orientation sont compatibles avec le mécanisme abordé à la section 1.3.3.3 permettant de transformer une structure CFC (ou HC) en structure HC (ou CFC) par l'opération des trois partielles de SHOCKLEY (définies à la figure 1.19b) toutes les deux couches basales $(0001)_{\text{HC}}$ et $(111)_{\gamma}$. Ce processus génère des interfaces HC|CFC composées de portions basales et prismatiques telles que représentées à la figure 1.19a. Les portions basales sont cohérentes tandis que les prismatiques sont semi-cohérentes puisqu'elles contiennent, à l'interface, un réseau de dislocations partielles le long de la direction $[0001]_{\text{HC}} \parallel [111]_{\text{CFC}}$. Les énergies d'interfaces basales et prismatiques sont d'une importance majeure pour prédire l'évolution microstructurale à différentes étapes de la précipitation : perte de cohérence, croissance et coalescence.

Un autre point important concerne le contexte plus général des plans d'habitat préférentiels des hydrures. En effet, des études expérimentales [125, 134, 135, 139, 141, 144, 149] ont souligné que les hydrures γ peuvent se développer préférentiellement dans les plans d'habitat $\{10\bar{1}7\}_{\alpha}$ inclinés d'un angle d'environ 14° par rapport à l'axe c de la matrice α -Zr, plans d'habitat compatibles avec le processus de transformation HC \leftrightarrow CFC moyennant l'emploi des partielles de SHOCKLEY. À l'issue de l'étude bibliographique, une distinction est à établir entre interfaces microscopiques et macroscopiques. En effet, cette inclinaison de 14° se rapporte aux interfaces macroscopiques qui peuvent se décomposer en composantes microscopiques impliquant des parties basales et prismatiques, la structure et l'énergie desquelles doit être précisées. Par conséquent, l'étude structurale d'interfaces hétérophases Zr|hydrures γ et des énergies d'interface associées constituent le principal objectif de ce manuscrit.

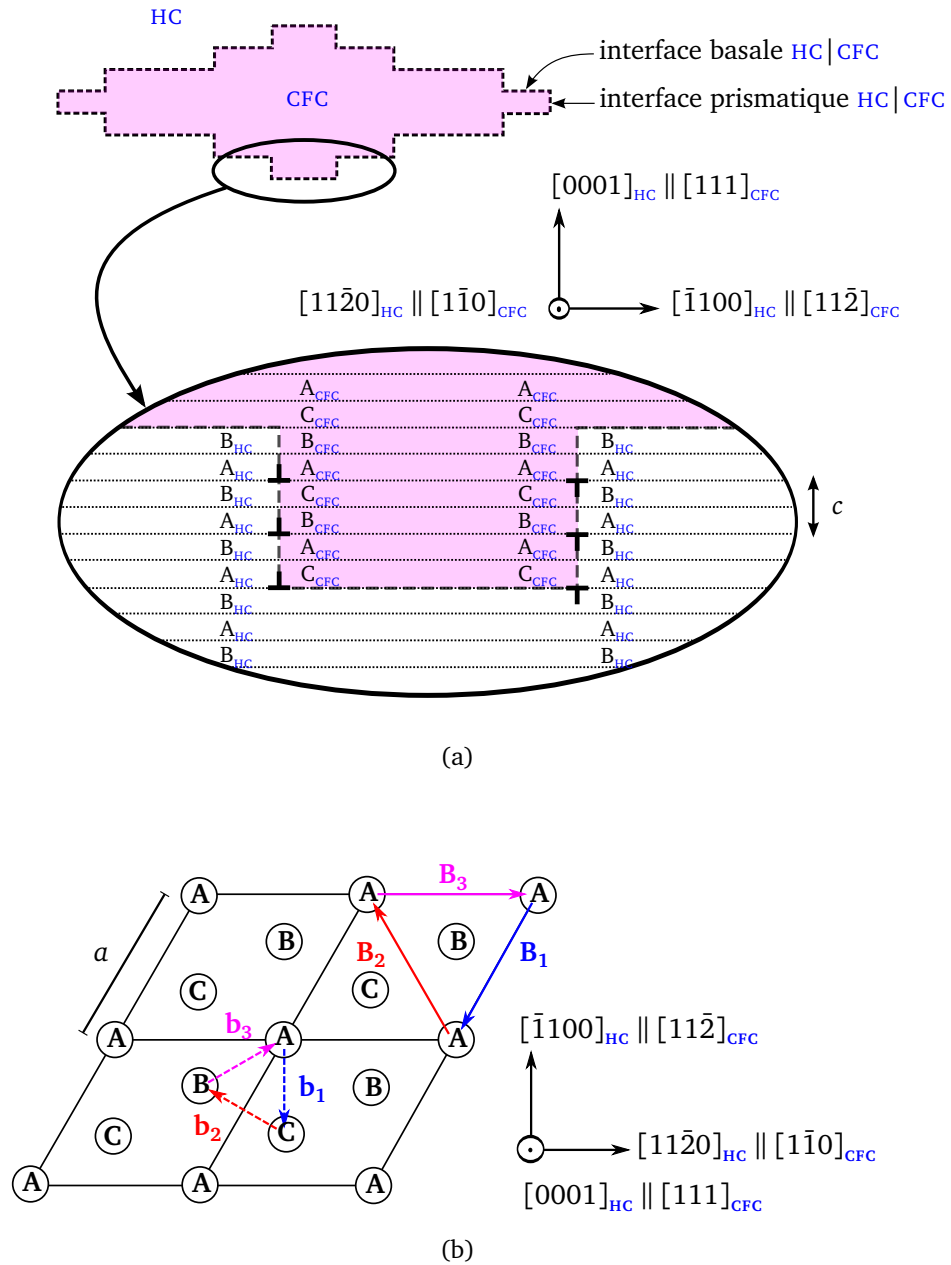


FIGURE 1.19 – (a) Interfaces basales et prismatiques HC|CFC créées par un réseau de dislocations partielles de SHOCKLEY présentes toutes les deux couches basales $(0001)_{HC}$. (b) Représentation des trois partielles de SHOCKLEY (notées b_1 , b_2 et b_3) projetées dans les plans $\{0001\}_{HC}$ et $\{111\}_{CFC}$ typiques des structures HC et CFC. Les relations d'orientation adoptées dans (a) et (b) sont les relations RO_2 définies dans le tableau 1.8.

Chapitre 2

Aspects méthodologiques

Sommaire

2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	48
2.1.1 Principe	48
2.1.2 Théorèmes de HOHENBERG et KOHN	49
2.1.3 Méthode de KOHN et SHAM	49
2.1.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation	51
2.1.5 Le théorème de BLOCH	52
2.1.6 Les différentes bases	52
2.1.7 La base d'ondes planes	53
2.1.8 Échantillonnage de la zone de BRILLOUIN	54
2.1.9 Les pseudo-potentiels	55
2.1.10 Relaxation des structures atomiques	56
2.1.11 Le logiciel VASP	56
2.1.12 Techniques de calcul et analyse	58
2.2 La méthode champ de phase	62
2.2.1 Généralités	62
2.2.2 Les paramètres d'ordre	63
2.2.3 La fonctionnelle d'énergie du système	64
2.2.4 Le traitement de l'élasticité	65
2.2.5 Les équations d'évolution	71
2.2.6 Énergie élastique de systèmes multicouches et plan d'habitat	71

Ce chapitre présente les deux approches théoriques utilisées dans cette thèse, les méthodes *ab initio* et champ de phase qui permettent respectivement d'effectuer des simulations aux échelles atomique et mésoscopique. Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique du système étudié et son énergie totale en tenant compte uniquement de la nature des atomes. La méthode champ de phase permet quant à elle de calculer l'évolution d'une microstructure au cours du temps en fonction de données thermodynamiques et cinétiques.

2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1.1 Principe

Les propriétés locales des matériaux sont déterminées par leur structure électronique, c'est-à-dire par les fonctions d'onde des électrons du matériau dont les carrés des modules donnent les probabilités de présence. En réalité, tous les N électrons sont simultanément représentés par une seule fonction d'onde ψ possédant $3N$ dimensions. Dans ce cas, la probabilité de présence d'un électron n'est plus indépendante de celle des autres, on parle alors d'électrons *corrélés*.

Le principe repose sur la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER indépendante du temps :

$$\hat{H} \psi = \hat{E} \psi \quad (2.1)$$

L'opérateur Hamiltonien \hat{H} non relativiste décrivant le système composé de plusieurs noyaux et plusieurs électrons en interaction est défini par,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \quad (2.2)$$

où les deux premiers termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux tandis que les trois termes suivants désignent respectivement les potentiels d'interaction coulombienne électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Il s'agit donc d'un problème à plusieurs corps qui n'a pas de solution analytique au-delà de deux corps. Une première approximation permettant de simplifier le problème consiste à considérer le noyau comme immobile en raison de sa masse largement plus élevée que celle de l'électron. Cette simplification est connue sous le nom d'approximation de BORN-OPPENHEIMER, encore appelée hypothèse adiabatique. L'énergie cinétique du noyau est alors nulle et l'énergie d'interaction noyau-noyau est une constante notée E_{N-N} , l'équation (2.2) devient alors :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + E_{N-N} \quad (2.3)$$

Cependant, même en adoptant l'approximation adiabatique, le problème demeure insoluble, ce qui signifie que la promesse d'un calcul totalement *ab initio*, bien que séduisante, est impossible à mettre en pratique. Cela est dû aux mouvements fortement corrélés

des électrons, cette corrélation possédant une double origine : *classique* à cause de la répulsion coulombienne et *quantique* à cause du principe d'exclusion de PAULI.

Une des façons de pallier ce problème est de recourir à la DFT.

2.1.2 Théorèmes de HOHENBERG et KOHN

La DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux de HOHENBERG et KOHN [172] qui font de la densité électronique la variable fondamentale dans la description des systèmes à plusieurs électrons :

Théorème 1 *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système de particules dans son état fondamental.*

Théorème 2 *Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Parmi les densités telles que $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho(\mathbf{r}) dr = N$, la densité de charge du système est celle qui minimise cette fonctionnelle et correspond à la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.*

En conclusion, les deux théorèmes proposés par HOHENBERG et KOHN permettent de ramener le problème insoluble d'une interaction à N électrons en présence de leurs noyaux atomiques à un problème à une variable unique : la densité électronique du système notée $\rho(\mathbf{r})$. De nombreuses propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental. La méthode DFT nous montre aussi que, si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de cette fonctionnelle, et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho]$, cette énergie étant inconnue pour un système de N électrons en interaction.

2.1.3 Méthode de KOHN et SHAM

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, la résolution pratique des équations de la DFT a été rendue possible par la méthode de KOHN et SHAM [173]. Cette méthode consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif composé d'électrons sans interaction soumis à un champ moyen généré par les autres électrons, c'est-à-dire évoluant dans un potentiel externe. Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle d'énergie décrite par HOHENBERG et KOHN par la fonctionnelle E_{KS} correspondant à l'énergie du système de KOHN et SHAM :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + v_{\text{S}}[\rho] \quad (2.4)$$

où $v_s[\rho]$, qui est le potentiel externe dans lequel les électrons se déplacent, s'écrit comme suit :

$$v_s[\rho] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{N-N}} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.5)$$

où le terme $\int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ représente l'interaction de la densité électronique avec le potentiel externe crée par les noyaux. L'énergie cinétique T_s est prise égale à celle d'un gaz d'électrons n'interagissant pas entre eux, les termes de correction étant reportés dans le terme d'échange-corrélation E_{xc} . E_{Hartree} provient de l'interaction coulombienne entre une densité de charge et elle-même. Le terme de HARTREE décrivant donc la répulsion entre électrons s'écrit :

$$E_{\text{Hartree}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.6)$$

L'intérêt de la reformulation introduite par KOHN et SHAM [173] est qu'il est désormais possible de définir un Hamiltonien monoélectronique nommé H_{KS} et d'écrire les équations de KOHN et SHAM monoélectroniques (cf. équation (2.7)) qui, contrairement à l'équation de SCHRÖDINGER définie à l'équation (2.1), peuvent être résolues analytiquement :

$$\underbrace{\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right]}_{H_{\text{KS}}} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

où ϵ_i est la valeur propre de l'énergie correspondant à l'état ψ_i .

La résolution des équations de KOHN et SHAM va permettre de déterminer les orbitales $\psi_i(\mathbf{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

La résolution des équations de KOHN et SHAM, afin de déterminer E_{KS} , se fait numériquement à l'aide d'une procédure d'auto-cohérence qui, à partir d'une densité électronique initiale, se poursuit jusqu'à la convergence de $\rho(\mathbf{r})$. Une fois que l'énergie $E_{\text{KS}}[\rho]$ est minimisée, l'état fondamental électronique d'une structure donnée est accessible.

La théorie de la DFT est donc, à ce stade, une théorie parfaitement exacte (à l'exception de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER et des approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale correspond exactement à la densité du système de N électrons en interaction. Le potentiel d'échange-corrélation étant cependant inconnu, la DFT reste inapplicable. Une approximation de ce potentiel d'échange-corrélation est donc nécessaire.

2.1.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Un des points essentiels du succès de la **DFT** est de bien choisir l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} en fonction de la densité. Pour cela, une hypothèse envisagée par KOHN et SHAM consiste à supposer que, pour un gaz d'électrons non uniforme, le terme E_{xc} dépend localement de la densité électronique de la même manière que pour un gaz d'électrons uniforme de densité considérée. Cette formulation est baptisée **Approximation de la Densité Locale (LDA)** et consiste en une fonctionnelle de la densité :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}[\rho] d^3\mathbf{r} \quad (2.9)$$

avec ε_{xc}^{unif} la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité spatiale ρ . Remarquons tout de suite que cette approximation est d'autant meilleure que le système présente de faibles variations spatiales de densité électronique, c'est-à-dire que les électrons sont délocalisés. Bien que cette hypothèse n'ait pas de justification fondamentale et apparaisse donc relativement abrupte, la **LDA** s'est révélée en pratique extrêmement performante pour la description de l'état fondamental et a connu un succès considérable sur un grand nombre de systèmes [174]. De nombreuses paramétrisations de ε_{xc}^{unif} ont été effectuées en se basant en général sur des calculs de MONTE CARLO QUANTIQUE [175–177]. S'il est question de systèmes dont les variations spatiales de densité sont trop brusques, il est nécessaire de considérer des fonctionnelles, non seulement de la densité mais aussi du gradient de la densité électronique, qui vont donc au-delà du modèle simplifié du gaz uniforme d'électrons. C'est le cas des systèmes atomiques ou moléculaires qui sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène (c'est-à-dire uniforme) et, de manière plus générale, nous pouvons considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes. Ces méthodes sont appelées méthodes d'**Approximation des Gradients Généralisés (GGA)** (parfois aussi appelées méthodes non locales). La fonctionnelle **GGA** ajoute par exemple une dépendance de E_{xc} au gradient de la densité telle que :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{inhom}[\rho, \nabla\rho] d^3\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Il existe de très nombreuses versions de la fonctionnelle **GGA** telles que les formes de PERDEW, BURKE et ERNZERHOF (**PBE**) [178] et de PERDEW et WANG (**PW91**) [1]. Nous avons choisi dans ce travail de privilégier l'expression **PW91**.

La **LDA** ne donne pas toujours des résultats en bon accord avec l'expérience, elle conduit par exemple à des distances interatomiques trop faibles alors que la **GGA** prédit en général des distances interatomiques plus proches des données expérimentales. Un autre défaut bien connu de la **LDA** est lié au magnétisme et donc à la stabilité relative des phases [179]. À titre d'exemple, la **LDA** prédit que la phase la plus stable du fer à $T = 0$ K est la phase **CFC** paramagnétique au lieu de la phase **CC** ferromagnétique, ce qui n'est pas le cas de la **GGA**. Il convient par ailleurs de préciser que les effets magnétiques sont négligeables dans le système Zr-H, c'est pourquoi les approches colinéaires et non colinéaires ne sont pas abordées dans cette section, le mode « spin polarisé » ne sera donc pas inclus dans nos calculs. Plus récemment, les recherches se sont orientées vers

des fonctionnelles dites *hybrides* qui sont composées d'un terme de corrélation uniforme (calculé à partir de la densité d'un gaz homogène d'électrons) et d'un terme d'échange dit *exact*, c'est-à-dire calculé comme le terme d'échange de la méthode HARTREE-FOCK [180]. Un point important à noter est que seuls des calculs effectués avec la même fonctionnelle d'échange-corrélation peuvent être comparés, le changement de fonctionnelle induisant un changement du zéro de l'énergie.

La méthode de KOHN et SHAM nous a donc ramené à un système de N équations de SCHRÖDINGER monoélectroniques couplées de manière auto-cohérente, système qu'il nous faut maintenant résoudre avec des méthodes numériques performantes si un grand nombre d'électrons est considéré, comme c'est le cas dans les matériaux réels. Un certain nombre de simplifications et d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Pour une structure cristalline, la périodicité entraîne par exemple des simplifications importantes : le problème peut donc être étudié en considérant la périodicité du système et en appliquant le théorème de BLOCH aux fonctions d'onde [181] (voir section 2.1.5). En outre, les principales approximations concernent le choix des fonctions de bases (par exemple, la base d'ondes planes, cf. section 2.1.6) et la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (par exemple, l'utilisation de pseudo-potentiels, cf. section 2.1.9).

2.1.5 Le théorème de BLOCH

Le théorème de BLOCH stipule que, dans un système périodique, chaque fonction d'onde monoélectronique (solution des équations de KOHN et SHAM vue à la section 2.1.3) peut être décrite comme le produit d'une onde plane par une fonction f_i ayant la périodicité du réseau de BRAVAIS (c'est-à-dire celle du potentiel externe) :

$$\psi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) f_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

où \mathbf{K} est un vecteur de l'espace réciproque qui appartient à la première **Zone de BRILLOUIN (ZB)** du potentiel périodique.

Pour une valeur donnée de \mathbf{K} , les conditions aux limites périodiques engendrent une suite discrète de solutions d'indice n . Le théorème de BLOCH montre que, d'une cellule du réseau direct à une autre, la fonction d'onde se reproduit à l'identique à un facteur de phase près. De plus, quel que soit \mathbf{K} du réseau réciproque, les fonctions $f_{n\mathbf{K}}$ et $f_{\mathbf{K}+n\mathbf{K}}$ sont égales.

2.1.6 Les différentes bases

La résolution des équations monoélectroniques passe par le choix d'une base pour développer les fonctions d'onde données à l'équation (2.11). La nature de la base est un niveau supplémentaire d'approximation de l'approche DFT. Il existe deux grandes familles de bases d'utilisation courante :

- Les bases localisées, constituées de fonctions gaussiennes ou d'orbitales pseudo-atomiques (utilisées notamment dans le logiciel [Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms \(SIESTA\)](#)), modélisent les orbitales d'un atome isolé. Le développement prend alors la forme d'une [Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques \(LCAO\)](#). Un petit nombre d'orbitales suffit à décrire chaque type d'atome dans ce type de base. Elle ne constitue pas une base complète au sens mathématique car les fonctions de base tendent vers zéro après un rayon de coupure. Son utilisation est donc relativement délicate car sa précision ne dépend pas directement du nombre d'orbitales utilisées.
- Les bases d'ondes planes qui ne sont pas une représentation naturelle des orbitales atomiques. Elles sont moins adaptées que les bases localisées aux métaux $3d$ dont les orbitales sont elles-mêmes très localisées. C'est en revanche un ensemble mathématiquement complet lorsque le nombre d'ondes planes utilisées tend vers l'infini. La précision de ce type de base dépend donc directement de sa taille. Le choix du rayon de coupure de la base, qui correspond à l'énergie maximale pour que l'onde fasse partie de la base, dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel qui décrit l'interaction entre les électrons de valence et le cœur des atomes. Ce rayon est de même déterminant car il doit constituer un compromis idéal entre précision et temps de calcul. Elles sont par exemple utilisées dans le logiciel [Vienna Ab initio Simulation Package \(VASP\)](#) [182, 183].

Entre ces deux cas extrêmes, il existe des bases qualifiées de *composites* pour lesquelles le principe consiste à décomposer l'espace en deux zones : des sphères autour du cœur et des régions interstitielles entre les sphères. Dans les sphères entourant les noyaux, le potentiel varie fortement et est supposé à symétrie sphérique. Dans cette région, les fonctions d'onde sont décomposées en utilisant les solutions numériques de l'équation de SCHRÖDINGER radiale. Ces dernières sont ensuite raccordées par des fonctions continues aux fonctions d'onde relatives aux zones interstitielles. Dans les zones interstitielles, le potentiel varie faiblement et les électrons ont un comportement proche de celui des électrons libres bien décrit par des ondes planes. Les différents types de fonctions de raccord donnent leurs noms à différentes méthodes comme par exemple la méthode [Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital \(FP-LMTO\)](#) où, par commodité mathématique, les sphères entourant les noyaux sont remplacées par des pseudo-sphères ayant la forme de moules à *muffins* sphériques. Bien que les méthodes composites permettent en général une résolution rapide des équations de KOHN et SHAM, le calcul des forces apparaît par exemple délicat pour la méthode [FP-LMTO](#), ce qui peut rendre impraticable la relaxation des défauts. Ce type d'approximation n'est donc pas le mieux adapté pour notre étude.

2.1.7 La base d'ondes planes

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque $f_{n\mathbf{k}}$, l'idée la plus simple est de la décomposer sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde \mathbf{g}

appartiennent à l'espace réciproque du potentiel périodique :

$$f_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{n\mathbf{K},\mathbf{g}} \exp(i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Ainsi, chaque fonction d'onde monoélectronique donnée à l'équation (2.11) peut se réécrire comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{n\mathbf{K},\mathbf{K}+\mathbf{g}} \exp(i (\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \quad (2.13)$$

En théorie, la base comprend un nombre infini d'ondes planes, mais en pratique le nombre de fonctions de base est fixé par la donnée d'une énergie de coupure E_c . Pour un point K de la première ZB, seules les ondes planes de vecteur d'onde $\mathbf{K} + \mathbf{g}$ qui vérifient la condition suivante sont prises en compte dans l'équation (2.13) :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{K} + \mathbf{g}|^2 < \frac{m E_c}{\hbar^2} \quad (2.14)$$

où le terme de gauche est associé à l'énergie cinétique des ondes planes.

Cette coupure supprime des ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. En outre, plus cette énergie de coupure est grande, plus la base comporte un grand nombre d'ondes planes : la densité est alors mieux décrite et le calcul, bien que de plus en plus lourd, est plus précis.

2.1.8 Échantillonnage de la zone de BRILLOUIN

Dans les solides, nous sommes très souvent amenés à calculer la moyenne d'une fonction périodique de \mathbf{K} sur la ZB. De tels calculs sont souvent longs et délicats puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et en raison du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points k sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points k dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Il est donc nécessaire de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment étendu et bien choisi pour que les calculs soient précis.

Des méthodes ont été développées dans le but d'échantillonner de manière discrète l'espace des points k pour la convergence de l'intégration sur la ZB. Parmi les différents échantillonnages possibles de la ZB, un des plus performants est celui effectué selon la méthode de MONKHORST et PACK [184] qui utilise des points k symétriques par rapport au point Γ correspondant au centre de la première ZB. Les systèmes métalliques sont délicats à traiter car, pour obtenir une précision correcte, il est nécessaire d'avoir une bonne description de la structure de bandes et de la surface de FERMI. Pour cela, un grand nombre de points k est alors requis [181], une meilleure précision de l'énergie est ainsi obtenue en augmentant la densité de points k . À noter que, dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode de MONKHORST et PACK [184].

2.1.9 Les pseudo-potentiels

L'utilisation d'un pseudo-potential correspond à une volonté de simplifier et donc d'accélérer les calculs *DFT*. Il s'agit de potentiels atomiques qui décrivent l'interaction des électrons de valence avec le sous-système formé par les électrons de cœur et le noyau atomique.

Les propriétés d'usage d'un matériau dépendent surtout des électrons de valence. Les électrons de cœur, qui se trouvent sur les couches les plus internes, sont fortement liés au noyau atomique, de sorte qu'ils ne participent que très peu à la cohésion et à la liaison chimique. Ces électrons sont d'ailleurs difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car ils possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. Nous pouvons donc regrouper les électrons de cœur avec les noyaux : c'est l'approximation du *cœur gelé* [185], c'est-à-dire qu'il ne reste alors qu'à traiter explicitement les électrons de valence.

Pour décrire les fonctions d'onde présentant de fortes variations spatiales, telles que celles des électrons de valence, un très grand nombre d'ondes planes est nécessaire. Cela signifie que, dans l'équation (2.12), la sommation s'étend à des vecteurs \mathbf{g} de très grande amplitude. Pour réduire ce nombre, l'approximation des pseudo-potentiels est utilisée [186], dont le principe consiste à remplacer l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau+électrons de cœur} (ensemble appelé ion), par un pseudo-potential plus *doux*. Le pseudo-potential doit avoir les mêmes propriétés de diffusion électronique que l'ion. En dehors de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde. L'énergie du système dépendant effectivement de la densité électronique, il faut que la densité de charge associée à la pseudo-fonction d'onde soit identique à celle associée à la fonction d'onde. Si cette condition est de même remplie dans la région de cœur, le pseudo-potential est dit à norme conservée, sinon il s'agit d'un **Pseudo-Potential Ultra-Doux (USPP)**. Dans le dernier cas, il en résulte un gain important au niveau du temps de calcul.

Il convient de préciser que d'autres types d'approches numériques peuvent être distingués, suivant le choix de la base dans laquelle les fonctions d'onde sont développées :

- Les méthodes *tous électrons* : alors que les approches par méthodes de pseudo-potentiels ne traitent explicitement que les électrons de valence, les approches *tous électrons* prennent en compte tous les électrons et sont en principe les plus précises. Elles reposent sur le découpage de l'espace décrit pour les bases *composites* (voir section 2.1.6) où chaque zone (c'est-à-dire zone sphérique autour de chaque atome et zone interstitielle) est décrite avec sa propre base de fonctions d'onde, et un raccordement numérique est opéré à la surface de chaque sphère.
- Les méthodes à base mixte : depuis une vingtaine d'années, la méthode **Projected Augmented Wave (PAW)** a fait son apparition. Cette méthode est une extension des méthodes *tous électrons* et de l'approche pseudo-potentielle, la combinaison

desquelles générant une méthode de calcul de structure électronique unifiée [187]. Elle repose sur une transformation qui relie la fonction d'onde *tous électrons* à une fonction d'onde auxiliaire : les calculs sont donc plus faciles à effectuer et la rapidité des calculs est du même ordre que pour les calculs d'ondes planes les plus performants (c'est-à-dire coût numérique équivalent aux méthodes de type pseudo-potentiels).

2.1.10 Relaxation des structures atomiques

Comme spécifié à la section 2.1.3, la procédure d'auto-cohérence permet d'avoir accès à l'état fondamental électronique d'une structure donnée. La relaxation de cette structure comprend quant à elle deux étapes couplées ou non :

- La relaxation des positions des ions est effectuée par la minimisation des forces agissant sur les atomes (théorème de HELLMANN-FEYNMAN [188]) jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome soient nulles. Cette minimisation est le plus souvent effectuée en utilisant des algorithmes de type gradient conjugué.
- La relaxation de la géométrie de la supercellule qui s'effectue en minimisant le tenseur des contraintes exercées sur cette dernière.

2.1.11 Le logiciel VASP

2.1.11.1 Généralités

Nos calculs *ab initio* ont été effectués avec VASP [182, 183] qui est un logiciel dédié à la modélisation *ab initio* de matériaux (par exemple, calculs de structures électroniques et dynamique moléculaire quantique). Dans ce logiciel, qui offre une bonne stabilité, précision et efficacité pour les simulations numériques à l'échelle atomique, les concepts de la DFT abordés dans les sections précédentes ont été mis en œuvre pour résoudre les équations de KOHN et SHAM à l'aide d'algorithmes performants.

Le développement des fonctions d'onde est effectué sur une base d'ondes planes avec des pseudo-potentiels de type Ultra-Doux que nous aborderons à la section 2.1.11.2 suivante. Comme spécifié à la section 2.1.4, nous avons choisi de privilégier la GGA de PERDEW et WANG [1] pour l'expression de l'énergie d'échange-corrélation, cette dernière ayant déjà fait ses preuves dans le système Zr-H [13, 19, 190]. Pour rappel, le mode spin polarisé n'est pas inclus, étant donné que les effets magnétiques sont négligeables dans le système d'intérêt de cette thèse.

La ZB est échantillonnée selon la méthode de MONKHORST et PACK [184]. L'algorithme de gradient conjugué est utilisé pour relaxer les positions des atomes et la géométrie de la supercellule. VASP permet de réaliser différentes combinaisons possibles de relaxation

des ions, chacun des trois degrés de liberté de chaque atome peut être contrôlé indépendamment des autres et/ou de la supercellule (volume et/ou forme). Comme nous le verrons par la suite, ces combinaisons seront utiles en fonction des cas traités. L'intégration dans la **ZB** est effectuée par le biais de l'étalement de METHFESSEL-PAXTON [191], avec un étalement assez faible de 0,2 eV [13, 19, 190]. Un calcul final statique avec une intégration de la **ZB** par la méthode des tétraèdres de BLÖCHL [187] est de même réalisé pour améliorer la précision des calculs.

2.1.11.2 Pseudo-potentiels utilisés

Les pseudo-potentiels utilisés dans ces travaux sont des pseudo-potentiels **USPP** de type VANDERBILT [192] issus de la bibliothèque de **VASP** [182, 183]. À noter que ces pseudo-potentiels ont une énergie de coupure assez basse comparée à celle des pseudo-potentiels à norme conservée, ce qui permet en particulier de traiter plus d'atomes de métaux de transition en utilisant des ressources informatiques moins importantes. Les caractéristiques de ces pseudo-potentiels en **GGA** sont donnés dans le tableau 2.1 pour les principaux éléments étudiés, en l'occurrence Zr et H. Il faut cependant souligner que le pseudo-potentiel utilisé pour Zr traite les électrons 4p comme des électrons de semi-cœur. En effet, la seule utilisation explicite des électrons de valence 4d et 5s n'est pas suffisante pour obtenir les stabilités relatives correctes des phases du zirconium et de la zircone selon JOMARD [193]. Comme suggéré par les auteurs de **VASP**, l'énergie de coupure choisie dans les calculs à effectuer doit être d'environ 1,4 fois plus élevée que celle donnée par le pseudo-potentiel le plus dur. Une énergie de coupure d'environ 225 eV a donc été choisie dans les calculs de systèmes faisant intervenir Zr et H. D'ailleurs, la convergence des calculs en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes a été vérifiée par DOMAIN [19]. Ce dernier trouve effectivement une énergie de coupure d'environ 225 eV, ce qui corrobore les suggestions précédentes.

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des pseudo-potentiels utilisés pour Zr et H (**USPP** de type VANDERBILT [192] issus de la bibliothèque de **VASP**).

Éléments	Zr	H
Nom de l' USPP	Zr _{pv}	H _{soft}
Configuration électronique de l'élément	[Kr] 4d ² 5s ²	1s ¹
Configuration électronique de référence de l' USPP	4p ⁶ 4d ³ 5s ¹	1s ¹
Nombre d'électrons de valence considérés	10	1
Énergie de coupure (eV)	150	150

2.1.11.3 Convergence en points k

La convergence des calculs en fonction du maillage en points k avait de même été étudiée par DOMAIN [19], étude dans laquelle un maillage correspondant à une densité d'au moins 3000 points k par maille **HC** de zirconium α -Zr contenant deux atomes était spécifié. Ce maillage, compris entre un maillage 14×14×14 (\approx 2750 points k) et 15×15×15

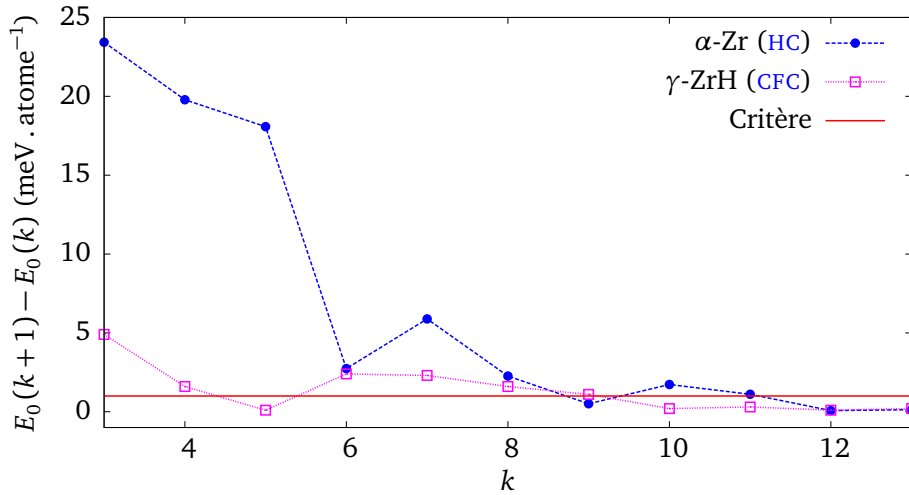


FIGURE 2.1 – Convergence des calculs en fonction du nombre de points k . La ZB est échantillonnée selon la méthode de MONKHORST et PACK [184]. Les points carrés et ronds correspondent respectivement aux résultats pour les phases α -Zr et γ -ZrH tandis que la ligne rouge pleine représente le critère de convergence (c'est-à-dire < 1 meV . atome⁻¹).

(≈ 3375 points k), est d'ailleurs différent du maillage en points k de $12 \times 12 \times 12$ employé par THUINET et BESSON [13] en conditions similaires (c'est-à-dire système Zr-H, USPP-GGA). Au vu de la divergence des résultats, nous avons pris la liberté de refaire les calculs de convergence en points k non seulement sur la phase α -Zr mais aussi sur la phase γ -ZrH, soit les deux phases d'intérêt de ce travail. Compte tenu des résultats présentés à la figure 2.1, nous utiliserons par la suite un maillage de $13 \times 13 \times 13$ points k pour chaque phase, ce qui simplifie la paramétrisation de la ZB relative aux interfaces hétérophases $\alpha|\gamma$ *ab initio* qui seront envisagées dans ce mémoire. À noter que ce maillage sera de même adopté pour les hydrures ζ , γ' , δ et ϵ qui seront abordés aux chapitres 4 et 5.

2.1.12 Techniques de calcul et analyse

2.1.12.1 Constantes élastiques

Les constantes élastiques d'une phase sont obtenues par le biais d'une procédure de différences finies décrite par exemple dans les travaux de FAST et al. [194] : la maille est déformée de manière uniforme via des combinaisons linéaires de déformations caractéristiques du système. Pour obtenir les énergies de la maille déformée, la forme et le volume de la supercellule ne sont pas relaxés dans les calculs *ab initio*, seules les relaxations internes sont autorisées. Pour chaque combinaison de déformations, un ensemble de 48 incréments de déformation est appliqué dans la gamme $-0,04 \leq \varepsilon \leq 0,04$.

2.1.12.2 Surfaces d'énergie de faute d'empilement généralisée (FEG)

Afin d'obtenir les énergies de FEG, une translation rigide $\mathcal{T}_{\mathbf{u}}$ de vecteur \mathbf{u} dans le plan de la faute (c'est-à-dire de l'interface) est appliquée au bloc supérieur du système de référence (c'est-à-dire sans faute) d'énergie $E_{\text{tot}}^{\text{ref}}$. L'énergie de la configuration traduite étant $E_{\text{tot}}^{\text{slip}}(\mathbf{u})$, l'énergie de FEG γ_{FEG} est définie comme suit :

$$\gamma_{\text{FEG}}(\mathbf{u}) = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{slip}}(\mathbf{u}) - E_{\text{tot}}^{\text{ref}}}{A} \quad (2.15)$$

avec A l'aire de l'interface située dans la supercellule.

Des simulations à l'échelle atomique de défauts planaires peuvent être effectuées avec différentes conditions aux limites. Les plus communes sont les conditions aux limites périodiques impliquant la présence de deux défauts, en général différents et pour lesquels l'énergie ne peut être déterminée séparément. Une solution alternative consiste à envelopper de vide le système, ce qui donne lieu à la création de surfaces libres parallèles au défaut planaire. Cette approche sera ainsi adoptée pour nos calculs de FEG.

Dans tous les cas (sauf mention contraire), l'énergie du système est minimisée tout en gardant le volume et la forme de la supercellule constants. Les positions internes des atomes de Zr sont autorisées à relaxer uniquement dans la direction perpendiculaire au plan de l'interface (c'est-à-dire le plan de coupe) tandis que les atomes d'hydrogène, très mobiles, sont libres de se mouvoir dans toutes les directions. S'il est question de surfaces d'énergie de FEG hétérophases, les paramètres de maille de la supercellule sont choisis de sorte qu'ils soient égaux à ceux de la matrice, soit la phase pure α -Zr imposant ainsi ses paramètres de maille à la seconde phase γ . Un exemple de supercellule $\alpha|\gamma$ à surfaces libres est donné à la figure 3.3 du chapitre 3.

2.1.12.3 Paramètres de maille en fonction de la teneur en hydrogène

Pour étudier l'effet de la composition en H sur les paramètres de maille du précipité γ , des supercellules de tailles $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$ sont tout d'abord considérées. Précisons qu'une supercellule $1 \times 1 \times 1$ comprend 4 atomes de Zr et 4 atomes d'hydrogène. Ensuite, un atome d'hydrogène est soit ajouté dans un site interstitiel tétraédrique (T) du réseau cristallin de l'hydrure, soit supprimé. Les positions internes des atomes Zr et H ainsi que forme de la supercellule sont libres de se relaxer dans toutes les directions.

2.1.12.4 Paramètres de maille en fonction de la température

Pour déterminer les paramètres de maille en fonction de la température, soit à $T \neq 0$ K, la première étape consiste à relaxer une supercellule donnée par calculs *ab initio*, de sorte que les paramètres de maille ainsi que l'énergie E_0 de cette dernière soient obtenus à l'état fondamental (c'est-à-dire à $T = 0$ K). Les phases d'intérêt γ -ZrH et α -Zr de cette thèse présentant deux paramètres de maille notés a et c , la seconde étape consiste à déformer

la supercellule préalablement relaxée au moyen d'un ensemble de 10 incréments de déformation appliqués sur chaque paramètre de maille dans la gamme $-0,1 \leq \varepsilon \leq 0,1$. Ensuite, pour chaque supercellule déformée géométriquement, seules les relaxations internes sont autorisées, et l'énergie de l'état fondamental E_0^{def} (où l'exposant « def » fait référence au fait que la supercellule est déformée) est calculée *ab initio*. La température est prise en compte au moyen d'un terme supplémentaire nommé F_0^{def} représentant l'énergie de vibration des phonons de la supercellule déformée géométriquement de manière à ce que l'énergie totale $E_{\text{tot}}^{\text{def}}$ de cette dernière s'exprime comme suit :

$$E_{\text{tot}}^{\text{def}}(T, a, c) = E_0^{\text{def}}(a, c) + F_0^{\text{def}}(T, a, c) \quad (2.16)$$

Dans le cadre de l'Approximation Quasi-Harmonique (AQH) [195, 196], l'énergie F_0^{def} s'exprime effectivement en fonction de la température de la manière suivante :

$$F_0^{\text{def}} = k_B T \sum_n \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_n}{2 k_B T} \right) \right] \quad (2.17)$$

avec ω_n la fréquence propre du $n^{\text{ième}}$ mode de vibration du cristal.

Puisque les cristaux considérés dans l'étude sont périodiques, les modes de vibration peuvent être caractérisés par un vecteur d'onde \mathbf{g} . Pour chaque vecteur d'onde, trois modes de vibration propres à chaque atome de la supercellule existent. Si la fréquence du $s^{\text{ième}}$ mode au vecteur d'onde \mathbf{g} est dénotée $\omega_{\mathbf{g}s}$, alors l'énergie libre de vibration s'écrit :

$$F_0^{\text{def}} = k_B T \sum_{\mathbf{g}s} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{g}s}}{2 k_B T} \right) \right] \quad (2.18)$$

Ainsi, les fréquences propres des phonons doivent être calculées pour déterminer les énergies F_0^{def} en fonction de la température au moyen de la relation (2.18).

La prochaine étape consiste à calculer *ab initio* les fréquences propres au point Γ au moyen du paramètre IBRION du logiciel VASP. Ce paramètre permet de déterminer la matrice HESSIENNE correspondant à la matrice des dérivées secondes de l'énergie en fonction des positions atomiques. Pour calculer la matrice HESSIENNE de l'énergie, des différences finies sont utilisées autour du point d'équilibre : chaque ion est déplacé dans les trois directions cartésiennes, et la matrice HESSIENNE est déterminée à partir des forces obtenues via le théorème de HELLMANN-FEYNMAN [188]. Une fois diagonalisée, les valeurs de ses composantes sont directement corrélables aux fréquences de vibration.

Suivant la symétrie du cristal, deux valeurs sont possibles pour IBRION :

- IBRION = 5 : tous les atomes sont déplacés dans les trois directions, ce qui résulte en un temps de calcul non négligeable.

- $IBRION = 6$: seuls les déplacements non équivalents par symétrie sont considérés, la matrice HESSIENNE est ensuite complétée en utilisant ces considérations de symétrie.

La détermination de la matrice HESSIENNE dépend de deux paramètres supplémentaires du logiciel *ab initio* :

- Le paramètre POTIM : ce paramètre correspond à l'incrément de déplacement effectué dans chaque direction.
- Le paramètre NFREE : ce paramètre détermine combien de déplacements sont utilisés pour chaque ion et chaque direction. Ce dernier peut prendre deux valeurs. Si $NFREE = 2$, chaque ion est déplacé dans chaque direction par un déplacement positif et négatif qui est fonction de POTIM. Si $NFREE = 4$, quatre déplacements sont quant à eux utilisés.

Dans ce travail, le paramètre $IBRION = 6$ sera utilisé et le pas POTIM sera fixé à $0,015 \text{ \AA}$. Les valeurs de NFREE dépendront quant à elles du cristal.

Dès lors que les fréquences sont obtenues, il est possible de générer une surface d'énergie $E_{\text{tot}}^{\text{def}}(T, a, c)$ via les relations (2.18) et (2.16). Si la nappe d'énergie est lisse, des interpolations sont possibles pour déterminer les couples a et c en fonction de la température. Il convient de préciser qu'à $T = 0 \text{ K}$ l'énergie libre de vibration n'est pas nulle. Cette énergie est nommée énergie libre de point zéro. En raison de leur nature ondulatoire, tous les systèmes subissent des fluctuations même lorsqu'ils se trouvent à leur état fondamental auquel est associée une énergie de point zéro. Ce principe implique que, même à 0 K , les paramètres de maille réels ne correspondent pas à ceux du minimum du puits de potentiel classique. De plus amples informations sur la méthode sont données aux références [197–199].

2.1.12.5 Énergies d'interfaces cohérentes et semi-cohérentes

Une définition adéquate des énergies d'interfaces cohérentes et semi-cohérentes σ est loin d'être évidente. En fait, l'énergie élastique du système est une fonction complexe des morphologies de chaque phase [200] qui, pour des géométries générales, ne se prête pas à une simple description reposant sur une seule énergie d'interface σ . Les systèmes multicouches offrent toutefois la possibilité d'évaluer σ pour une orientation donnée, et la clef du problème consiste à séparer les contributions élastique et interfaciale dans l'énergie totale. Pour obtenir ces quantités, le moyen le plus précis est d'effectuer des calculs *ab initio* sur des multicouches périodiques d'énergies $E_{\text{tot}}^{\text{multi}}$ en fonction de la période p et de la proportion d'hydrure χ , puis de définir ensuite l'énergie d'excès $\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi)$ via :

$$\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi) = E_{\text{tot}}^{\text{multi}} - \sum_i n_i \mu_i = E_{\text{tot}}^{\text{multi}} - n_{\text{H}} \mu_{\text{H}} - n_{\text{Zr}} \mu_{\text{Zr}} \quad (2.19)$$

où n_{H} et n_{Zr} représentent le nombres d'atomes H et Zr, et μ_{H} et μ_{Zr} leurs potentiels chimiques respectifs, qui s'obtiennent aisément à partir des énergies volumiques dans chaque phase. Ensuite, nous faisons l'approximation suivante, déjà adoptée par MISHIN [201] :

$$\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi) = 2A\sigma + e_{\text{el}}(\chi)p V_l \quad (2.20)$$

e_{el} représente la densité d'énergie élastique, p le nombre de couches atomiques (ou période) de la multicouche qui dépend de la nature de l'interface, V_l le volume d'une couche et A l'aire de l'interface (le facteur 2 est dû aux conditions périodiques). La période dépend de la nature de l'interface. À titre d'exemple, pour une interface basale, la période correspond au nombre de couches basales (plans atomiques A, B ou C suivant la structure) présents dans la multicouche (voir par exemple la multicouche donnée à la figure 3.5a du chapitre 3). À noter que dans cette décomposition, seule la contribution élastique est proportionnelle au nombre de couches qui constituent la supercellule. Dans cette approximation, σ correspond à $\Delta E_{\text{multi}}(p = 0, \chi)/2A$. Il faut donc faire des calculs à plusieurs périodes pour extraire la contribution élastique. Dans la suite, $\Delta E_{\text{multi}}/2A$ sera appelé énergie d'interface totale (ou énergie d'excès surfacique). La pertinence de cette décomposition, dont la validité sera vérifiée (voir chapitre 3) pour notre système $\alpha|\gamma$, a été démontrée par THUINET et BESSON [13] et MAO et al. [202]. Sur le plan pratique, $E_{\text{tot}}^{\text{multi}}$ est calculée avec les mêmes paramètres numériques que les surfaces d'énergie de FEG. Il convient néanmoins de préciser que (i) les conditions aux limites périodiques et (ii) les conditions de relaxation sont différentes. En effet, la supercellule ne présente pas de surfaces libres et les positions internes des atomes ainsi que la forme et le volume de la supercellule sont autorisés à relaxer.

2.2 La méthode champ de phase

2.2.1 Généralités

À l'origine, la méthode CP a été développée pour simuler à l'échelle mésoscopique la formation et l'évolution d'une microstructure en termes de taille, forme et distribution spatiale de précipités. De manière plus générale, la méthode CP peut s'appliquer à n'importe quelle inhomogénéité structurale ou de composition survenant dans les matériaux : précipités, boucles de dislocations, cavités, joints de grain, etc. Il est donc important de comprendre les mécanismes inhérents aux caractéristiques microstructurales, ces derniers pouvant avoir des effets préjudiciables sur les propriétés mécaniques des matériaux. Du fait de sa nature mésoscopique, les modèles CP se situent :

- Aux interfaces mésoscopiques/microscopiques : les modèles CP requièrent des données d'entrée issues de simulations à l'échelle microscopique (par exemple, méthodes *ab initio*), telles que les constantes élastiques, les énergies d'interface, les coefficients de diffusion ou les énergies libres chimiques.
- Aux interfaces mésoscopiques/macrosopiques : la connaissance de la microstructure pour la détermination de quantités macroscopiques telles que la porosité ou les conductivités thermiques.

Nous verrons dans les sections suivantes que les modèles CP sont construits suivant 3 étapes principales :

- ① La définition des paramètres d'ordre.
- ② La définition de la fonctionnelle d'énergie.
- ③ La définition des équations d'évolution.

Une attention particulière sera portée sur le traitement de l'élasticité où nous verrons que la TM peut aisément être incorporée dans le formalisme CP, traitement qui s'intercalera entre les étapes ② et ③.

2.2.2 Les paramètres d'ordre

L'ensemble des défauts qui sont à l'équilibre thermodynamique ou non définissent la microstructure. Leur nombre et leur topologie évoluent dans le temps dans le but d'atteindre le minimum du potentiel thermodynamique adopté. La méthode se base sur le fait de considérer que le milieu est continu. Les domaines de composition ou structuraux ainsi que les interfaces doivent être correctement décrits par des fonctions de l'espace : les Paramètre d'Ordre (PO) dont la valeur représente une propriété locale de la microstructure. Par exemple, un PO ψ_p peut être une fonction de présence d'un précipité dans une matrice : le précipité correspond à la région où ψ_p vaut 1, tandis que la matrice correspond à la région où ψ_p vaut 0. Les interfaces correspondent dans ce cas aux régions de l'espace pour lesquelles de forts gradients des PO sont observés. En d'autres termes, l'interface précipité | matrice correspond à un volume dont les valeurs de ψ_p sont intermédiaires. L'accès aux valeurs des PO à chaque temps t et en tous points de l'espace permet de décrire de manière rigoureuse la microstructure. De plus, si plusieurs PO ψ_p sont utilisés, il est possible de décrire une microstructure complexe.

À partir des PO et des propriétés des objets microstructuraux que ceux-ci décrivent, il est possible d'évaluer la fonctionnelle d'énergie libre F du système dont les différentes contributions doivent être exprimées en fonction des PO. Il est généralement supposé que l'évolution dépend linéairement des forces motrices, c'est-à-dire de la dérivée de la fonc-

tionnelle d'énergie libre F par rapport aux PO . La minimisation de l'énergie libre totale du système régit son évolution. Une équation d'évolution peut être définie pour chaque PO , la forme précise de cette dernière dépendant toutefois de la nature du champ considéré. Si la valeur moyenne doit être conservée durant l'évolution du système (par exemple, la concentration en hydrogène [17, 164]), il s'agit d'un PO conservé, généralement nommé c_i , et l'équation d'évolution associée est alors de type CAHN-HILLIARD [203]. À l'inverse, la valeur moyenne peut être non conservée (par exemple, un volume cisailé par une dislocation [204, 205]) et dans ce cas il s'agit d'un PO non conservé, généralement noté η_i , et l'équation d'évolution associée est alors de type ALLEN-CAHN [206]. La résolution de l'équation d'évolution pour chaque PO permet de prédire l'évolution temporelle de la microstructure.

2.2.3 La fonctionnelle d'énergie du système

L'énergie libre totale du système est en général décrite par deux types de contributions qui sont fonctions des PO conservés et non conservés, soit les contributions à longue et à courte portée respectivement données par F_{lp} et F_{cp} :

$$F = F_{\text{cp}} + F_{\text{lp}} \quad (2.21)$$

La contribution à courte portée peut se décomposer en une contribution chimique et interfaciale :

$$F_{\text{cp}} = F_{\text{ch}} + F_{\text{int}} \quad (2.22)$$

où F_{ch} et F_{int} peuvent, par exemple, s'écrire

$$\begin{cases} F_{\text{ch}} = \iiint_V f_{\text{hom}}(c_1, c_2, \dots, c_n, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) dV \\ F_{\text{int}} = \iiint_V \left[\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{2} (\nabla c_i)^2 + \sum_{i=1}^p \left\{ \frac{\beta_i}{2} (\nabla \eta_i)^2 + \kappa_i g(\eta_i) \right\} \right] dV \end{cases} \quad (2.23)$$

où f_{hom} correspond à la densité d'énergie libre locale qui est une fonction des PO conservés et non conservés, g est associé à l'excès d'énergie libre de l'interface proportionnelle à la constante κ_i , et α_i et β_i sont des coefficients de gradient d'énergie. La densité d'énergie libre locale incorpore la contribution locale issue d'interactions chimiques à courte portée. Les termes de gradient, qui permettent de considérer la contribution énergétique d'une interface, sont uniquement non nuls au voisinage des interfaces. F_{lp} représente quant à elle un terme non local contenant les contributions à longue portée telles que les interactions élastiques dépendant de même des PO . En fait, les modèles CP se distinguent en général par le traitement des diverses contributions de l'énergie libre totale. Ces différentes contributions seront clairement explicitées aux chapitre 4 pour le problème que nous avons choisi d'étudier.

2.2.4 Le traitement de l'élasticité

Les transformations de phase dans les solides produisent généralement à leurs premières étapes des microstructures cohérentes où les directions et les plans du réseau sont continus à travers les interfaces, et le désaccord paramétrique est accommodé par l'élasticité. Des interactions élastiques supplémentaires dues à la présence de défauts structuraux tels que des dislocations peuvent de même être générées, plusieurs paramètres d'ordre ψ_p sont alors nécessaires. Dans le cadre de la TM [200], une déformation propre $\varepsilon_{ij}^{0,\psi_p}$ est associée à chaque ψ_p et l'énergie élastique d'une telle microstructure est fonction de la déformation élastique, soit de la différence entre la déformation totale $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ et la somme des déformations propres multipliées par les PO (sans contrainte appliquée dans la formule suivante) :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \iiint_V \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{ij}^{0,\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] dV \quad (2.24)$$

$$= \frac{1}{2} \iiint_V C_{ijkl}(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{kl}^{0,\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] \cdot \left[\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{ij}^{0,\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] dV \quad (2.25)$$

puisque selon la loi de HOOKE,

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = C_{ijkl}(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{kl}^{0,\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] \quad (2.26)$$

où $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ représente la contrainte locale due à la déformation du réseau. $C_{ijkl}(\mathbf{r})$ correspond aux constantes élastiques du système.

Pour calculer l'énergie élastique du système, il faut déterminer la déformation totale $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$. Cette déformation peut être décomposée en deux contributions :

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij} + \delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

où $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ est la contribution hétérogène tandis que $\bar{\varepsilon}_{ij}$ est la déformation moyenne du domaine.

Le champ de déformation hétérogène est lié au champ de déplacement hétérogène $u_k(\mathbf{r})$ par la relation :

$$\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j}(\mathbf{r}) + \frac{\partial u_j}{\partial r_i}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.28)$$

La déformation totale $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ est ensuite obtenue à partir de l'équilibre mécanique :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} = 0 \quad (2.29)$$

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au cas de l'élasticité homogène, c'est-à-dire lorsque les constantes élastiques sont identiques entre les phases. Le cas homogène est assez bien décrit dans la bibliographie, et nous en donnerons donc seulement les principales étapes. Ensuite, nous traiterons le cas de l'élasticité hétérogène où les constantes élastiques ne sont pas uniformes dans l'espace. À notre connaissance, des solutions ont été proposées dans la bibliographie pour obtenir les champs de déformation dans ce dernier cas, mais seulement avec un seul PO. L'objectif de la section dédiée au cas hétérogène est donc de proposer une généralisation de ces solutions à plusieurs PO. Cette généralisation sera utilisée dans le chapitre 4.

2.2.4.1 L'élasticité homogène

Dans le cas où la matrice et le précipité présentent une très faible hétérogénéité élastique (par exemple, moins de 10% de différence entre les constantes élastiques des deux phases), une première approximation consiste à supposer que les constantes élastiques sont identiques en tout point de l'espace de sorte que le système soit considéré comme élastiquement homogène. Cette approximation permet de résoudre analytiquement l'équilibre élastique et d'exprimer l'énergie élastique en fonction des PO dans l'espace de FOURIER comme démontré par KHACHATURYAN [200].

La contrainte élastique locale définie par la loi de HOOKE dans l'équation (2.26) s'écrit, en utilisant la définition (2.27) de la déformation moyenne et du champ de déformation hétérogène :

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \left[\bar{\varepsilon}_{kl} + \delta \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] \quad (2.30)$$

L'équilibre mécanique s'écrit alors :

$$C_{ijkl} \frac{\partial \delta \varepsilon_{kl}}{\partial r_j}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

Concernant le champ de déformation hétérogène $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$, en reportant l'équation (2.28) dans (2.31), il vient :

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l}(\mathbf{r}) = \sum_p \sigma_{ij}^{0, \psi_p} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

où $\sigma_{ij}^{0, \psi_p} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p}$.

Cette équation peut être résolue dans l'espace de FOURIER (méthode spectrale), ce qui implique des conditions périodiques aux limites du domaine de calcul. L'équilibre mécanique de la relation (2.32) s'exprime alors comme suit :

$$C_{ijkl} K_j K_l \tilde{u}_k(\mathbf{K}) = -i \sum_p \sigma_{ij}^{0, \psi_p} K_j \tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) \quad (2.33)$$

avec la transformée de FOURIER

$$\tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \sum_N \psi_p(\mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.34)$$

et la transformée de FOURIER inverse

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathbf{ZB}} \tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.35)$$

Le vecteur de l'espace réciproque \mathbf{K} est limité à la première \mathbf{ZB} . Le domaine de calcul est défini par L_i et N_i , qui correspondent respectivement à la taille et au nombre de cellules le long de la $i^{\text{ème}}$ direction. En raison des conditions périodiques appliquées au domaine de calcul, chaque coordonnée cartésienne K_i de \mathbf{K} le long de la $i^{\text{ème}}$ direction est égale à $2\pi n_i / L_i$, avec $-N_i/2 < n_i \leq N_i/2$ (avec $n_i \in \mathbb{Z}$).

Alors que pour $\mathbf{K} = 0$ le champ \tilde{u}_k n'est pas défini, pour $\mathbf{K} \neq 0$, nous pouvons écrire :

$$u_k(\mathbf{r}) = -i \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \sum_p G_{ik}(\mathbf{K}) \sigma_{ij}^{0, \psi_p} \tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) K_j \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.36)$$

avec :

$$G_{ik}^{-1}(\mathbf{K}) = C_{ijkl} K_j K_l \quad (2.37)$$

La fonction G_{ik} est appelée fonction de GREEN pour le champ de déplacement hétérogène. Le champ de déformation hétérogène $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ devient quant à lui dans l'espace de FOURIER :

$$\delta \tilde{\varepsilon}_{kl}(\mathbf{K}) = \frac{i}{2} [K_k \tilde{u}_l(\mathbf{K}) + K_l \tilde{u}_k(\mathbf{K})] \quad (2.38)$$

En injectant la transformée de FOURIER de l'équation (2.36) dans (2.38), nous obtenons :

$$\delta \tilde{\varepsilon}_{kl}(\mathbf{K}) = \frac{i}{2} \sum_p [K_k G_{il}(\mathbf{K}) + K_l G_{ik}(\mathbf{K})] \sigma_{ij}^{0, \psi_p} K_j \tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) \quad (2.39)$$

La déformation hétérogène peut se réécrire via $\mathbf{n} = \mathbf{K}/|\mathbf{K}|$:

$$\delta \tilde{\varepsilon}_{kl}(\mathbf{n}) = \frac{i}{2} \sum_p [n_k \Omega_{il}(\mathbf{n}) + n_l \Omega_{ik}(\mathbf{n})] \sigma_{ij}^{0, \psi_p} n_j \tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) \quad (2.40)$$

avec $\Omega_{ik}^{-1}(\mathbf{n}) = C_{ijkl} n_j n_l$. En injectant l'équation (2.40) dans l'expression (2.30) puis en injectant cette dernière dans (2.27), il est possible de reformuler l'équation (2.25) comme suit :

$$E_{\text{el}} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \sum_{p,q} B_{pq}(\mathbf{n}) \tilde{\psi}_p(\mathbf{K}) \tilde{\psi}_q^*(\mathbf{K}) \quad (2.41)$$

avec l'exposant « * » correspondant au conjugué complexe et

$$B_{pq}(\mathbf{n}) = \sigma_{ij}^{0,\psi_p} \varepsilon_{ij}^{0,\psi_p} - n_i \sigma_{ij}^{0,\psi_p} \Omega_{jk}(\mathbf{n}) \sigma_{kl}^{0,\psi_p} n_l \quad (2.42)$$

où la fonction $B_{pq}(\mathbf{n})$ comporte toutes les informations sur les propriétés élastiques et cristallographiques de la transformation de phase. Une expression analytique de l'énergie élastique d'une microstructure complexe caractérisée par plusieurs PO a donc été obtenue. À noter que dans les équations d'évolution, la force motrice $\delta E_{\text{el}} / \delta \psi_p(\mathbf{r})$ obtenue par dérivation fonctionnelle de l'équation (2.41) est généralement employée :

$$\frac{\delta E_{\text{el}}}{\delta \psi_p}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \sum_q B_{pq}(\mathbf{K}) \tilde{\psi}_q(\mathbf{K}) \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.43)$$

Nous pouvons d'ailleurs démontrer que :

$$\frac{\delta E_{\text{el}}}{\delta \psi_p}(\mathbf{r}) = -\sigma_{mn}(\mathbf{r}) \varepsilon_{mn}^{0,\psi_p} \quad (2.44)$$

2.2.4.2 L'élasticité hétérogène

Dans cette section, les différences entre les constantes élastiques de la matrice et de l'inclusion sont prises en compte. En reprenant les mêmes étapes que HU et CHEN [207], les constantes élastiques sont supposées varier linéairement avec ψ_p tel que :

$$C_{ijkl}(\mathbf{r}) = C_{ijkl}^0 + \sum_p C_{ijkl}'^{\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

avec C_{ijkl}^0 le tenseur des constantes élastiques du cristal sans défauts et $C_{ijkl}'^{\psi_p}$ la dérivée de C_{ijkl} par rapport à ψ_p . Pour les PO dont la valeur n'affecte pas les constantes élastiques $C_{ijkl}'^{\psi_p} = 0$.

En appliquant l'équation (2.29) de l'équilibre mécanique, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial C_{ijkl}}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \left[\bar{\varepsilon}_{kl} + \delta \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{kl}^{0,\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] = -C_{ijkl}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r_j} \left[\bar{\varepsilon}_{kl} + \delta \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \sum_p \varepsilon_{kl}^{0,\psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right] \quad (2.46)$$

À l'aide des relations (2.28) et (2.45), le développement de l'équation (2.46) nous donne :

$$\begin{aligned}
 & \sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{kl} + \sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \frac{\partial u_k}{\partial r_l}(\mathbf{r}) - \left(\sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \right) \cdot \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \\
 &= -C_{ijkl}^0 \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l}(\mathbf{r}) + C_{ijkl}^0 \sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) - \sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l}(\mathbf{r}) \\
 &+ \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \right) \cdot \left(\sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \tag{2.47}
 \end{aligned}$$

Sachant que :

$$\frac{\partial}{\partial r_j} \left[\sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r_l} \right] u_k = \sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l}(\mathbf{r}) + \sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \frac{\partial u_k}{\partial r_l}(\mathbf{r}) \tag{2.48}$$

et

$$\begin{aligned}
 \sum_{p,q} \frac{\partial}{\partial r_j} \left[C'_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{0, \psi_q} \psi_p(\mathbf{r}) \psi_q(\mathbf{r}) \right] &= \left(\sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \right) \cdot \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \\
 &+ \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \right) \cdot \left(\sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \tag{2.49}
 \end{aligned}$$

Il est possible de montrer que $u_k(\mathbf{r})$ obéit à l'équation (2.50) :

$$\begin{aligned}
 & \left[C_{ijkl}^0 \frac{\partial^2}{\partial r_j \partial r_l} + \sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r_l} \right) \right] u_k(\mathbf{r}) \\
 &= \sum_p (C_{ijkl}^0 \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} - C'_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}) \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \\
 &+ \sum_{p,q} C'_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{0, \psi_q} \frac{\partial}{\partial r_j} [\psi_p(\mathbf{r}) \psi_q(\mathbf{r})] \tag{2.50}
 \end{aligned}$$

Le traitement des termes non linéaires de la partie gauche de l'équation (2.50) (c'est-à-dire termes de perturbation) requiert l'utilisation d'une approche itérative dans l'espace de FOURIER pour résoudre le champ de déplacement élastique [13, 164, 207–209]. Le déplacement u_k est tout d'abord initialisé à la valeur u_k^0 qui correspond à la solution du système homogène :

$$C_{ijkl}^0 \frac{\partial^2}{\partial r_j \partial r_l} u_k^0(\mathbf{r}) = C_{ijkl}^0 \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \tag{2.51}$$

La solution est ensuite déterminée de manière itérative via la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 C_{ijkl}^0 \frac{\partial^2}{\partial r_j \partial r_l} u_k^{n_{iter}+1}(\mathbf{r}) &= \left[C_{ijkl}^0 \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} - C'_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl} \right] \frac{\partial \psi_p}{\partial r_j}(\mathbf{r}) \\
 &+ \sum_{p,q} C'_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{0, \psi_q} \frac{\partial}{\partial r_j} [\psi_p(\mathbf{r}) \psi_q(\mathbf{r})] \\
 &- \sum_p C'_{ijkl} \frac{\partial}{\partial r_j} \left[\psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r_l} \right] u_k^{n_{iter}}(\mathbf{r}) \quad (2.52)
 \end{aligned}$$

où $u_k^{n_{iter}+1}(\mathbf{r})$ est la solution de l'approximation à l'itération $n_{iter} + 1$. La solution à l'itération zéro est calculée via l'équation (2.36). Ainsi, les champs de déplacement hétérogène dans l'approximation à l'itération n_{iter} sont donnés dans l'espace de FOURIER :

$$\begin{aligned}
 u_k^{n_{iter}+1}(\mathbf{K}) &= -i G_{ik}(\mathbf{K}) K_j \left\{ \sum_p \left(C_{ijlm}^0 \varepsilon_{lm}^{0, \psi_p} - C'_{ijlm} \bar{\varepsilon}_{lm} \right) \psi_p(\mathbf{K}) \right. \\
 &+ \sum_{p,q} C'_{ijlm} \varepsilon_{lm}^{0, \psi_q} [\psi_p \psi_q](\mathbf{K}) \\
 &\left. - \sum_p C'_{ijlm} \left[\psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r_m} u_l^{n_{iter}}(\mathbf{r}) \right]_q \right\} \quad (2.53)
 \end{aligned}$$

D'après l'équation (2.53), il y a un couplage entre la déformation moyenne $\bar{\varepsilon}_{ij}$ et u_k . Dans la suite de ce manuscrit, nous spécifierons le choix adopté pour obtenir $\bar{\varepsilon}_{ij}$.

Comme spécifié dans le cas homogène, dans la méthode CP, la force motrice dont l'expression est donnée ci-dessous est d'un intérêt primordial :

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta E_{el}}{\delta \psi_p} &= -C_{ijkl}^0 (\bar{\varepsilon}_{ij} + \delta \varepsilon_{ij}) \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} + \frac{1}{2} C'_{ijkl} (\bar{\varepsilon}_{ij} + \delta \varepsilon_{ij}) (\bar{\varepsilon}_{kl} + \delta \varepsilon_{kl}) + C_{ijkl}^0 \varepsilon_{ij}^{0, \psi_p} \sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \\
 &- (\bar{\varepsilon}_{ij} + \delta \varepsilon_{ij}) \left[\left(\sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} + C'_{ijkl} \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \right] \\
 &+ \frac{1}{2} C'_{ijkl} \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \left(\sum_p \varepsilon_{ij}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \\
 &+ \left(\sum_p C'_{ijkl} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \left(\sum_p \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \psi_p(\mathbf{r}) \right) \varepsilon_{kl}^{0, \psi_p} \quad (2.54)
 \end{aligned}$$

Plus la différence de constantes élastiques entre les deux phases est grande, plus le nombre d'itérations nécessaires pour que le champ de déplacement hétérogène ait convergé augmente. Une comparaison des résultats obtenus par l'approche itérative de

HU et CHEN [207] et la méthode de gradient conjugué de ZHU et al. [210] a montré que l'approximation à la première itération est raisonnable si l'hétérogénéité élastique est inférieure à environ 10%. Dans ce travail, le nombre d'itérations sera choisi suffisamment grand pour assurer une convergence satisfaisante.

2.2.5 Les équations d'évolution

L'évolution des PO d'un modèle CP peut être obtenue via la résolution des équations d'évolution de CAHN-HILLIARD [203] et de ALLEN-CAHN [206] données respectivement par les équations (2.55) et (2.56). Ces équations d'évolution régissent l'évolution spatio-temporelle des champs considérés.

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c_i(\mathbf{r}, t)} \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta_i(\mathbf{r}, t)} \quad (2.56)$$

où M et L sont liés à la mobilité des atomes ou des interfaces.

Dans l'espace de FOURIER, les équations de CAHN-HILLIARD et d'ALLEN-CAHN s'écrivent :

$$\frac{\partial \tilde{c}_i(\mathbf{K}, t)}{\partial t} = -MK^2 \left[\frac{\partial \tilde{f}_{\text{hom}}}{\partial \tilde{c}_i}(\mathbf{K}, t) + \beta_i K^2 \tilde{c}_i(\mathbf{K}, t) + \frac{\delta E_{\text{el}}}{\delta \tilde{c}_i}(\mathbf{K}, t) \right] \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}_i(\mathbf{K}, t)}{\partial t} = -L \left[\frac{\partial \tilde{f}_{\text{hom}}}{\partial \tilde{\eta}_i}(\mathbf{K}, t) + \alpha_i K^2 \tilde{\eta}_i(\mathbf{K}, t) + \frac{\delta E_{\text{el}}}{\delta \tilde{\eta}_i}(\mathbf{K}, t) \right] \quad (2.58)$$

2.2.6 Énergie élastique de systèmes multicouches et plan d'habitat

Reprenons le formalisme de la TM (cf. section 2.2.4). Ce formalisme peut être appliqué à toute microstructure et en particulier aux systèmes multicouches telles qu'envisagées à la section 2.1.12.5. Une comparaison entre les densités d'énergie élastique obtenues via la TM et celles obtenues *ab initio* via la méthodologie décrite à la section 2.1.12.5 est donc possible. Pour ce faire, un seul paramètre d'ordre suffit pour les décrire : la fonction de forme $\Theta(\mathbf{r})$ définie à la figure 2.2.

À partir de l'équation (2.25) et sachant que le système est discrétisé (cf. section 2.2.3), l'expression générale de la densité d'énergie élastique est donc, pour un système de volume V :

$$e_{\text{el}} = \frac{E_{\text{el}}}{V} = \frac{1}{2N_1 N_2 N_3} \sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} C_{ijkl}(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^{0, \Theta}(\mathbf{r}) \right] \left[\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^{0, \Theta}(\mathbf{r}) \right] \quad (2.59)$$

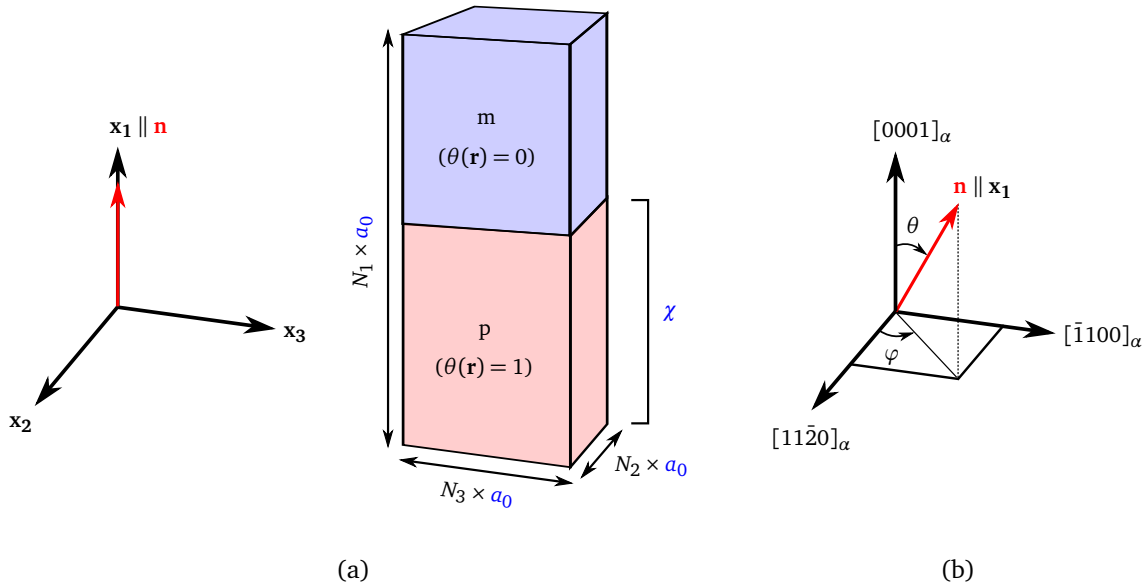


FIGURE 2.2 – Domaine CP utilisé pour le calcul de l'énergie élastique ainsi que pour la détermination du plan d'habitat associé aux interfaces m | p. Les angles θ et φ y sont de même définis. χ représente la proportion volumique du précipité. Les bases orthonormées $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ et $([0001]_\alpha, [11\bar{2}0]_\alpha, [\bar{1}100]_\alpha)$ correspondent respectivement à la base du domaine de calcul CP et à la base du cristal α -Zr.

où $C_{ijkl}(\mathbf{r})$ correspond aux constantes élastiques du précipité C_{ijkl}^p si \mathbf{r} se situe dans ce dernier ou à celles de la matrice C_{ijkl}^m dans le cas contraire. La déformation propre $\varepsilon_{ij}^{0,\theta}$ d'un tel système biphasé correspond au tenseur des déformations propres de transformation (aussi connu sous le nom de **Stress-Free Transformation Strain (SFTS)**) qui sera nommé $\varepsilon_{ij}^{\text{SFTS}}$.

Le système étant considéré élastiquement hétérogène, l'équation (2.50) de l'équilibre mécanique formulée en termes de déplacements est résolue dans le cas particulier d'un paramètre d'ordre comme mentionnée ci-dessus, sa résolution nécessite la connaissance de $\bar{\varepsilon}_{ij}$. Sachant que les densités e_{el} de la méthodologie DFT sont obtenues pour des supercellules *ab initio* entièrement relaxées, celles issues de la TM devraient être calculées dans des conditions similaires. Pour ce faire, nous utilisons la relation suivante qui peut être rigoureusement démontrée dans le cas d'un système élastiquement homogène libre de contrainte ($C_{ijkl}^p = C_{ijkl}^m$) :

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \chi \varepsilon_{ij}^{\text{SFTS}} \quad (2.60)$$

Bien que l'équation (2.60) ne soit seulement valide que si nous avons $C_{ijkl}^p = C_{ijkl}^m$, elle demeure une solution approchée acceptable dans le cas hétérogène.

Concernant la problématique de la recherche du plan d'habitat, il convient de réécrire

l'équation (2.59) de l'énergie élastique d'un tel système dans l'espace de FOURIER (voir section 2.2.4) dans le cas homogène :

$$E_{el} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} B(\mathbf{n}) |\tilde{\Theta}(\mathbf{q})|^2 \quad (2.61)$$

KHACHATURYAN [200] a effectivement démontré que l'énergie E_{el} minimale à un volume d'inclusion donné est atteinte si l'inclusion est *laminée* pour donner une plaquette d'épaisseur infinitésimale dont le plan d'habitat est normal au vecteur \mathbf{n}_0 minimisant la fonction $B(\mathbf{n})$. L'énergie d'une telle inclusion est proportionnelle à son volume V_p :

$$E_{el} = \left[\min \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} B(\mathbf{n}) |\tilde{\Theta}(\mathbf{q})|^2 \right] = \frac{V}{2} [\min B(\mathbf{n}_0)] \sum_{\mathbf{q} \neq 0} |\tilde{\Theta}(\mathbf{q})|^2 = \frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0) V_p \quad (2.62)$$

\mathbf{n}_0 est aussi appelé direction élastiquement douce.

La densité d'énergie élastique peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$e_{el} = \frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0) \frac{V_p}{V} = \frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0) \chi \quad (2.63)$$

Pour chaque vecteur \mathbf{n} , il est possible de calculer le scalaire $B(\mathbf{n})$ et donc de prédire la direction douce \mathbf{n}_0 correspondant à la normale au plan d'habitat du précipité. Pour ce faire, il suffit d'appliquer la matrice de rotation $\mathcal{R}_{ij}(\varphi, \theta)$, exprimée à l'équation (2.64), à la multicouche représentée à la figure 2.2 :

$$\mathcal{R}_{ij}(\varphi, \theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta & \cos \theta \cos \varphi & -\cos \theta \sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

Les déformations propres et les constantes élastiques s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij}^{0, \Theta'} = \mathcal{R}_{il}(\varphi, \theta) \mathcal{R}_{jm}(\varphi, \theta) \varepsilon_{lm}^{0, \Theta} \\ C_{ijkl}^{\phi'} = \mathcal{R}_{ig}(\varphi, \theta) \mathcal{R}_{jh}(\varphi, \theta) C_{ghmn}^{\phi} \mathcal{R}_{km}(\varphi, \theta) \mathcal{R}_{ln}(\varphi, \theta), \quad \phi = m, p \end{cases} \quad (2.65)$$

$\theta \in [0^\circ : 90^\circ]$ et $\varphi \in [0^\circ : 180^\circ]$ étant les angles (en coordonnées sphériques) qui définissent la normale \mathbf{n} (voir figure 2.2) :

$$\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \varphi \sin \theta) \quad (2.66)$$

La détermination du jeu (θ_0, φ_0) minimisant la fonction $B(\mathbf{n})$ donnera donc accès à la normale \mathbf{n}_0 du plan d'habitat.

Nous pouvons généraliser ce type de critère de recherche des directions élastiquement douces et donc des plans d'habitat en calculant l'énergie élastique de multicouches comme

dans le cas homogène non plus à l'aide de l'équation (2.61) mais via la formule plus générale (2.59). Il faut cependant spécifier que ce critère est uniquement basé sur des considérations élastiques et ne prend pas en compte les énergies d'interface qui influent sur l'orientation des précipités.

Précisons finalement que, puisque les structures multicouche envisagées dans cette thèse contiendront des interfaces Zr|hydrure de zirconium, les directions cristallographiques de la figure 2.2 sont relatives à celle de la matrice α -Zr, celles des hydrures seront fixées par les relations d'épitaxie.

Chapitre 3

Modélisation *ab initio* des interfaces basales et prismatiques $\alpha|\gamma$

Sommaire

3.1 Introduction	76
3.2 Interfaces basales $\alpha \gamma$: analyse géométrique et faute d'empilement généralisée	77
3.3 Énergies d'interface cohérentes basales $\alpha \gamma$: application à I_1	81
3.4 Comparaison entre les résultats de la théorie microélastique et des calculs <i>ab initio</i>	86
3.4.1 Tenseur des constantes élastiques	86
3.4.2 Tenseur des déformations propres entre α -Zr et γ -ZrH	87
3.4.3 Comparaison des énergies élastiques $\alpha \gamma$ issues de la théorie microélastique et des calculs <i>ab initio</i>	91
3.5 Application aux autres configurations basales $\alpha \gamma$	93
3.6 Effet de la chimie en H aux interfaces basales $\alpha \gamma$	94
3.7 Discussion sur les interfaces basales $\alpha \gamma$	100
3.8 Interfaces prismatiques $\alpha \gamma$: analyse géométrique	101
3.8.1 Construction géométrique par accolement de plans	101
3.8.2 Effet de l'hydrogène	105
3.8.3 Énergies d'interfaces prismatiques $\alpha \gamma$	107
3.9 Construction géométrique par cisaillement de type SHOCKLEY	108
3.9.1 Énergies d'interfaces semi-cohérentes prismatiques $\alpha \gamma$	116
3.10 Discussion sur les interfaces prismatiques $\alpha \gamma$	117
3.11 Conclusion	121

3.1 Introduction

Une précédente étude a montré l'importance des énergies d'interface vis-à-vis de la nucléation d'hydrures cohérents [13]. Afin de mieux appréhender la formation des hydrures dans le zirconium α -Zr, il serait nécessaire d'obtenir ce type de données pour tous les hydrures du système Zr-H. De plus, l'énergie d'interface est requise pour prédire l'évolution de la microstructure, et ce, à toutes les étapes de sa formation : germination, perte de cohérence, croissance et coalescence. Dans ce chapitre, les propriétés structurales et énergétiques des interfaces hétérophases entre la matrice α -Zr HC et l'hydrure γ -ZrH TFC seront étudiées au moyen de simulations à l'échelle atomique *ab initio* couplées à la théorie élastique continue.

Quel que soit le degré de cohérence, aucune étude expérimentale ou numérique de l'énergie d'interface $\alpha|\gamma$ n'a été effectuée jusqu'à aujourd'hui. Dans une publication dédiée à la modélisation de la précipitation de particules γ sous forme de plaquettes, sous contrainte appliquée, effectuée par MASSIH et JERNKVIST [211], des énergies d'interface de l'ordre de 65 mJ.m^{-2} et 280 mJ.m^{-2} suivant la nature de l'interface étaient respectivement choisies. Néanmoins, aucune justification de ces valeurs n'était apportée par les auteurs. En raison de ce manque de données, d'autres travaux ont simplement supposé que l'énergie d'interface $\alpha|\gamma$ était isotrope et de l'ordre de 100 mJ.m^{-2} [166, 212, 213]. L'obtention expérimentale d'énergies d'interface fiables est une tâche qui s'avère compliquée et qui l'est d'autant plus lorsque les effets de cohérence sont présents. En fait, la méthode la plus fréquente se fonde sur la mesure du rayon moyen de précipités au cours de la coalescence à partir des lois de WAGNER, LIFSHITZ et SLYOZOV [214, 215]. Cependant, cette méthode est discutable en présence d'effets élastiques. De plus, elle implique la connaissance des coefficients d'inter-diffusion qui sont par ailleurs entachés d'une grande incertitude étant donné que ces derniers sont difficiles à déterminer de manière précise. Ainsi, les incertitudes associées aux énergies d'interface sont non négligeables, comme c'est par exemple le cas dans les superalliages à base nickel : autour de 800 K, une large gamme de valeurs oscillant entre 3 et 80 mJ.m^{-2} est effectivement rapportée pour les interfaces $\gamma|\gamma'$ du système Ni-Al [216–218].

Au vu des limitations expérimentales abordées ci-dessus, les études numériques des interfaces Zr|hydrure via des simulations à l'échelle atomique basées sur la DFT paraissent être une alternative pertinente. Dans ce contexte, ce chapitre est dédié à une étude *ab initio* détaillée des interfaces $\alpha|\gamma$. L'accent est mis sur les interfaces basales et prismatiques puisque ce sont elles qui apparaissent dans le processus illustrée sur la figure 1.19a du chapitre 1 et sont de plus d'une simplicité raisonnable pour les simulations atomiques.

3.2 Interfaces basales $\alpha|\gamma$: analyse géométrique et faute d'empilement généralisée

Comme spécifié au chapitre 1, de nombreuses études expérimentales indiquent que les hydrures γ se forment dans des plans d'habitat particuliers de la matrice α -Zr, avec des RO spécifiques (cf. tableaux 1.10 et 1.8) que nous aborderons plus en détails au chapitre 5. Ces données démontrent notamment que les RO les plus communément admises sont les suivantes :

$$\text{RO}_2 = ([11\bar{2}0]_\alpha \parallel [1\bar{1}0]_\gamma; (0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma) \quad (3.1)$$

Cette étude sera donc principalement dédiée au cas RO_2 dont les correspondances épitaxiales sont les suivantes (cf. figure 3.1) :

$$\begin{cases} 1/3[11\bar{2}0]_\alpha \rightarrow 1/2[1\bar{1}0]_\gamma \\ [\bar{1}100]_\alpha \rightarrow 1/2[11\bar{2}]_\gamma \\ 1/2[0001]_\alpha \rightarrow 1/3[111]_\gamma \end{cases} \quad (3.2)$$

Pour les besoins des calculs *ab initio*, des interfaces basales α -Zr| γ -ZrH sont construites sous forme de multicouches (cf. figure 3.2) : le long de la direction $[0001]_\alpha \parallel [111]_\gamma$, α peut être décrit comme une séquence de deux couches HC distinctes $A_\alpha C_\alpha$, tandis que γ correspond à une séquence d'empilement de trois couches distinctes de type CFC $A_\gamma B_\gamma C_\gamma$. Dans l'étude des RO $\alpha|\gamma$, sachant que γ possède une structure quadratique, il convient de souligner que la direction $[111]_\gamma$ n'est jamais exactement parallèle à $[0001]_\alpha$: la notation $[0001]_\alpha \parallel [111]_\gamma$ sera néanmoins adoptée pour des raisons de simplicité, la quadraticité de γ étant complètement prise en compte dans nos calculs. La figure 3.2 définit quelques notations utiles pour les calculs *ab initio* des multicouches : p est le nombre total de couches contenues dans une supercellule, p_α (p_γ) est le nombre de couches contenues dans α (γ) et $\chi = p_\gamma/p$. Supposant que les distances inter-couches de chaque phase sont identiques, χ représente également la fraction volumique de l'hydrure dans la structure multicouche.

Puisque les séquences d'empilement de α et γ sont différentes, plusieurs configurations d'interfaces basales sont possibles. C'est pourquoi il convient tout d'abord de rappeler quelques concepts nécessaires à la caractérisation géométrique complète d'une telle interface, afin d'établir une liste exhaustive des différents variants géométriques d'interface basale. Le nombre minimum de variables géométriques requises pour établir cette caractérisation correspond au nombre de degrés de liberté géométriques [219]. Ces derniers se classent en deux catégories, les degrés de liberté macroscopiques et microscopiques.

Les degrés de liberté macroscopiques sont associés à la relation de désorientation entre les cristaux ainsi qu'à l'inclinaison de la normale à l'interface, ce qui constitue un ensemble de cinq degrés de liberté. Trois degrés de liberté macroscopiques sont associés à la désorientation dont deux pour le vecteur unitaire le long de l'axe de rotation et un pour l'angle de rotation. Deux degrés de liberté sont en outre attribués à l'inclinaison afin

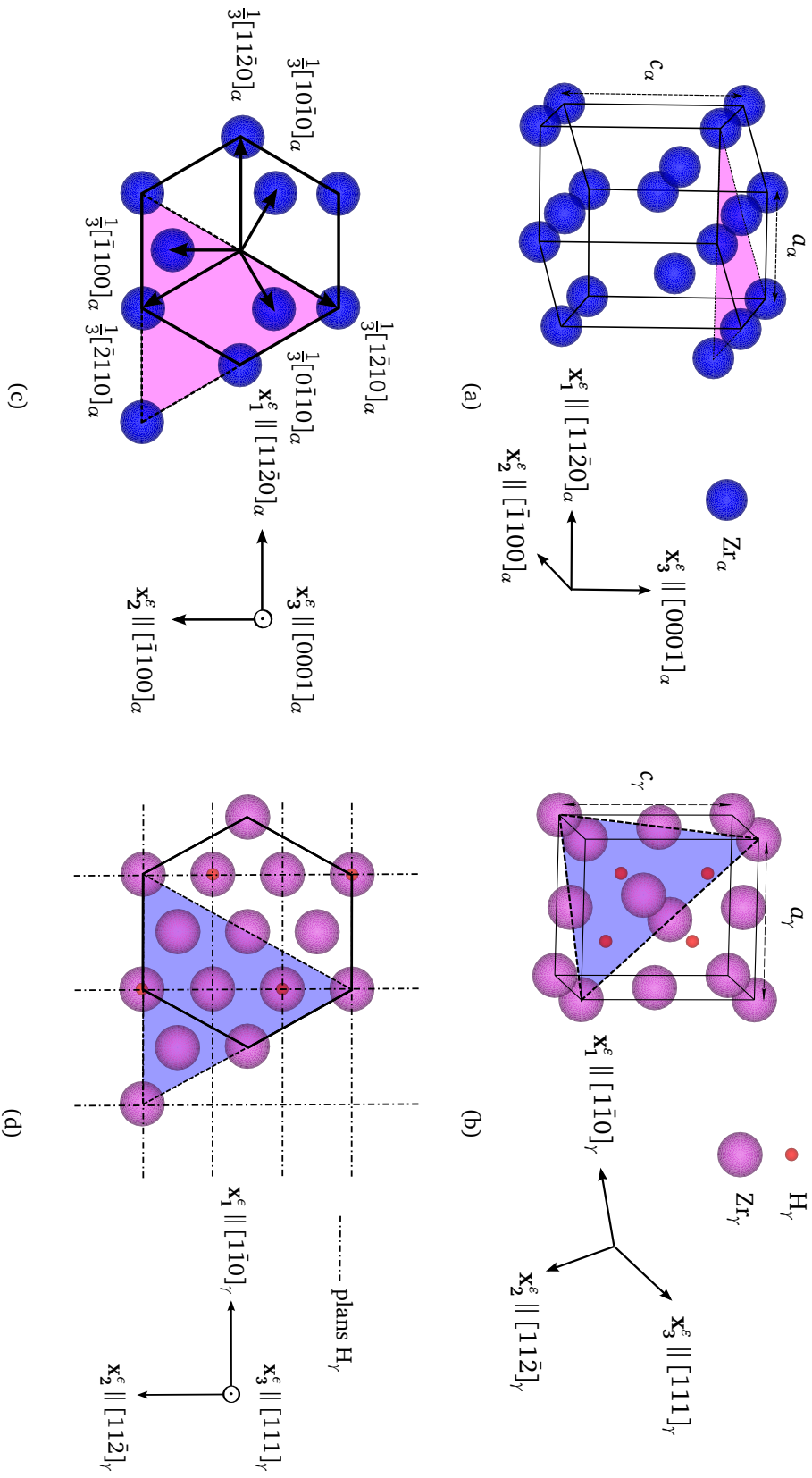


FIGURE 3.1 – Structures cristallographiques de (a) α -Zr et (b) γ -ZrH ; (c) Projection basale de α et (d) projection de γ le long de la direction $[111]_\gamma$. Les zones triangulaires grisées dans α -Zr et γ -ZrH sont en épitaxie. $\mathcal{R}_\gamma = (\mathbf{x}_1^e, \mathbf{x}_2^e, \mathbf{x}_3^e)$ est la base orthonormale utilisée pour la détermination du tenseur des déformations propres dans le cas RO_2 (cf. section 3.4.2).

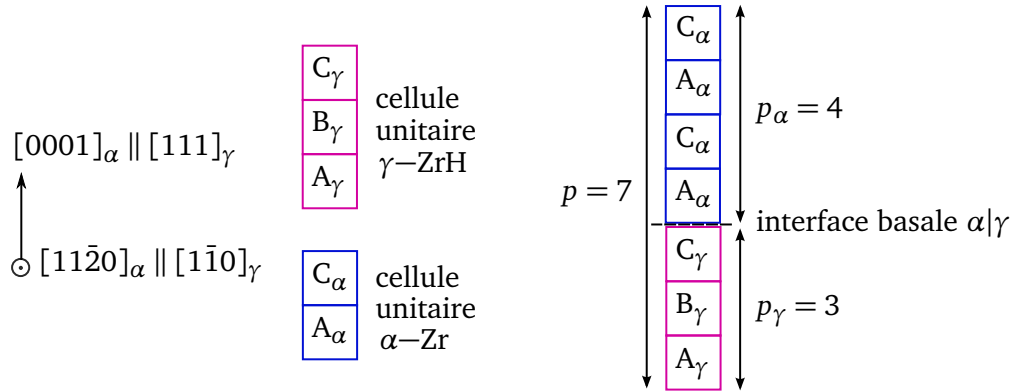


FIGURE 3.2 – Illustration schématique d’une structure multicouche contenant une interface basale $\alpha|\gamma$ (variant I_1) dont la fraction volumique d’hydrure est $\chi = 3/7$.

de définir convenablement la normale à l’interface. Les degrés de liberté microscopiques correspondent quant à eux à une description plus fine de la structure atomique à l’interface. Si la structure atomique de l’interface est périodique, le déplacement rigide d’un cristal par rapport à l’autre définit trois degrés de liberté microscopiques. La localisation de l’interface, soit le plan d’accolement de chacune des deux phases à l’interface, constitue en général un degré de liberté microscopique supplémentaire, donnant ainsi un nombre total de quatre degrés de liberté microscopiques. Dans notre cas, les degrés de liberté macroscopiques sont fixés par les relations d’épitaxie RO_2 données à l’équation (3.2) et le choix du plan de l’interface basal ou prismatique. Ainsi, seuls les quatre degrés de liberté microscopiques sont pertinents pour caractériser de manière complète le nombre de variants d’interface basale. Ces variants seront par la suite distingués par ces degrés de liberté microscopiques, c’est-à-dire par diverses translations rigides contenues dans le plan de l’interface prismatique ou normales à cette interface.

Une liste exhaustive est donnée dans le tableau 3.1 : le nombre de permutations de couches étant égal à $2!$ dans α et $3!$ dans γ , un ensemble initial de 12 interfaces potentielles, notées de I_1 à I_{12} , est généré. Il est ensuite facile de démontrer que certaines configurations sont équivalentes en considérant la rotation \mathcal{R}_B de π radians autour d’un axe perpendiculaire au plan basal passant par un atome de la couche B : \mathcal{R}_B transforme les positions A en C (et inversement) et laisse inchangées les positions B. À titre d’exemple, l’application de \mathcal{R}_B à I_{12} donne I_3 (cf. tableau 3.1). Dès lors, seul un jeu de 6 différentes configurations basales doit être considéré.

Bien que le tableau 3.1 fournisse une classification détaillée, cette analyse préliminaire des interfaces basales $\alpha|\gamma$ repose seulement sur des fondements géométriques, supposant en particulier que les atomes de Zr occupent les positions idéales de type A, B ou C. En réalité, la stabilité des interfaces résulte d’un processus de minimisation d’énergie pouvant entraîner un écart significatif par rapport à de tels modèles géométriques. Une manière pratique d’incorporer des critères énergétiques plus réalistes est de recourir aux FEG. Ces

TABLEAU 3.1 – Diverses configurations géométriques d’interface basale $\alpha|\gamma$.

Configurations	Séquence d’empilement			
I_1	$A_\gamma B_\gamma C_\gamma A_\alpha C_\alpha$			
I_2	$C_\gamma A_\gamma B_\gamma A_\alpha C_\alpha$			
I_3	$B_\gamma C_\gamma A_\gamma A_\alpha C_\alpha$			
I_4	$C_\gamma B_\gamma A_\gamma A_\alpha C_\alpha$			
I_5	$A_\gamma C_\gamma B_\gamma A_\alpha C_\alpha$			
I_6	$B_\gamma A_\gamma C_\gamma A_\alpha C_\alpha$			
I_7	$A_\gamma B_\gamma C_\gamma C_\alpha A_\alpha$	$\xRightarrow{\mathcal{R}_B}$	$C_\gamma B_\gamma A_\gamma A_\alpha C_\alpha$	(I_4)
I_8	$C_\gamma A_\gamma B_\gamma C_\alpha A_\alpha$	$\xRightarrow{\mathcal{R}_B}$	$A_\gamma C_\gamma B_\gamma A_\alpha C_\alpha$	(I_5)
I_9	$B_\gamma C_\gamma A_\gamma C_\alpha A_\alpha$	$\xRightarrow{\mathcal{R}_B}$	$B_\gamma A_\gamma C_\gamma A_\alpha C_\alpha$	(I_6)
I_{10}	$C_\gamma B_\gamma A_\gamma C_\alpha A_\alpha$	$\xRightarrow{\mathcal{R}_B}$	$A_\gamma B_\gamma C_\gamma A_\alpha C_\alpha$	(I_1)
I_{11}	$A_\gamma C_\gamma B_\gamma C_\alpha A_\alpha$	$\xRightarrow{\mathcal{R}_B}$	$C_\gamma A_\gamma B_\gamma A_\alpha C_\alpha$	(I_2)
I_{12}	$B_\gamma A_\gamma C_\gamma C_\alpha A_\alpha$	$\xRightarrow{\mathcal{R}_B}$	$B_\gamma C_\gamma A_\gamma A_\alpha C_\alpha$	(I_3)

dernières ont été le plus souvent abordées pour évaluer les propriétés de volume [190, 220–222]. En revanche, leur application aux interfaces hétérophases est rare [223], ce qui justifie l’intérêt de les aborder dans des systèmes tels que $\alpha|\gamma$. Afin d’obtenir les énergies de FEG des interfaces basales $\alpha|\gamma$, la méthodologie spécifiée à la section 2.1.12.2 du chapitre 2 est utilisée. Une supercellule de période $p = 7$ ($p_\alpha = 4$ et $p_\gamma = 3$) entourée par l’équivalent de 6 couches vides correspondant au système de référence (cf. figure 3.3b) est considérée. La translation rigide \mathcal{T}_u dans le plan de l’interface illustré à la figure 3.3a est appliquée à la partie α du système de référence $\alpha|\gamma$.

L’ensemble des interfaces sélectionnées (cf. tableau 3.1) peut être divisé en deux sous-ensembles (I_1, I_2, I_3) et (I_4, I_5, I_6), les membres de chaque sous-ensemble pouvant être déduits les uns des autres par des translations \mathbf{u} bien définies. Ainsi, deux surfaces d’énergie FEG₁ et FEG₂ représentées aux figures 3.4a et 3.4b sont à considérer. La configuration de référence pour le calcul de FEG₁ est I_1 donc d’énergie $\gamma_{\text{FEG}_1}(I_1) = 0$ (cf. équation (2.15)). Une translation $\mathbf{u}_0 = 1/3[01\bar{1}0]_\alpha = 1/6[2\bar{1}\bar{1}]_\gamma$ (voir figure 3.3a) induit une séquence d’empilement $A_\gamma B_\gamma C_\gamma | C_\alpha B_\alpha$ ($\mathcal{T}_{\mathbf{u}_0}(A) = C$ et $\mathcal{T}_{\mathbf{u}_0}(C) = B$), et l’application de $\mathcal{T}_{-\mathbf{u}_0}$ sur toute cette séquence (c’est-à-dire les parties α et γ) montre qu’elle est équivalente au variant I_3 (cf. tableau 3.1). Un second point remarquable correspond à $-\mathbf{u}_0$ (ou $2\mathbf{u}_0$), donnant une séquence $A_\gamma B_\gamma C_\gamma | B_\alpha A_\alpha$ équivalente à I_2 . Tandis que I_3 d’énergie $\gamma_{\text{FEG}_1}(I_3) = 780 \text{ mJ.m}^{-2}$ est instable, I_1 et I_2 sont des configurations stables (voir figure 3.4c), et $\gamma_{\text{FEG}_1}(I_2) = 130 \text{ mJ.m}^{-2}$ suggère que I_1 devrait être plus favorable que I_2 . Une analyse similaire permet d’identifier (I_4, I_5, I_6) sur la surface d’énergie FEG₂, l’état de référence étant désormais I_5 (où $\gamma_{\text{FEG}_2}(I_5) = 0$). La configuration I_4 d’énergie $\gamma_{\text{FEG}_2}(I_4) = 815 \text{ mJ.m}^{-2}$ est instable tandis que I_6 correspond à un minimum local d’énergie $\gamma_{\text{FEG}_2}(I_6) = 185 \text{ mJ.m}^{-2}$. Il convient de souligner que les configurations I_2 et I_6 cor-

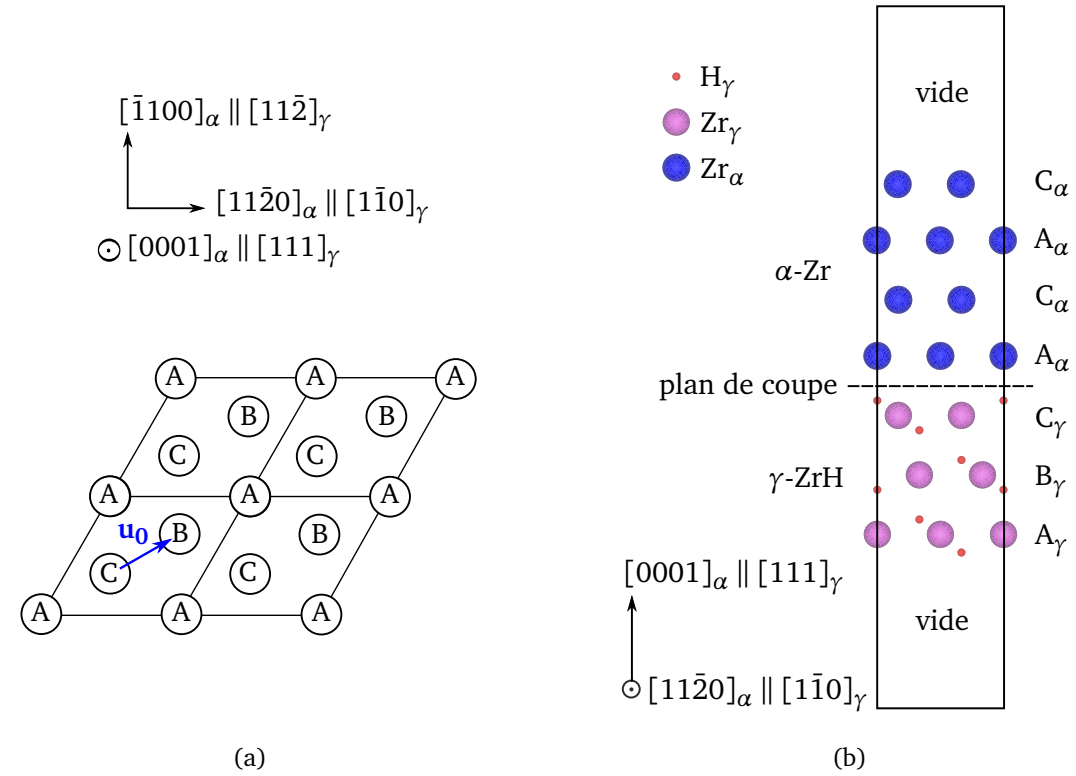


FIGURE 3.3 – (a) Projections $(0001)_{\text{HC}}$ et $(111)_{\text{CFC}}$ et directions typiques des structures **HC** et **CFC**. (b) Supercellule (à surfaces libres) adoptée pour l'étude des **FEG** basales où la proportion de γ est $\chi = 3/7$.

respondent à des minima dont le puits est extrêmement peu profond, laissant paraître une stabilité limitée pour ces configurations. Globalement, cette analyse de **FEG** permet d'identifier 4 variants stables potentiels des interfaces basales $\alpha|\gamma$. Les prochaines sections seront donc dédiées à une étude structurale et énergétique plus détaillée de ces variants.

3.3 Énergies d'interface cohérentes basales $\alpha|\gamma$: application à I_1

La méthodologie décrite à la section 2.1.12.5 du chapitre 2 est tout d'abord appliquée au variant I_1 pour différentes périodes p et fractions volumiques χ . L'énergie d'interface σ_{coh} et la contribution élastique $e_{\text{el}}(\chi)V_l$ correspondant respectivement à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la décomposition de l'équation (2.20), plusieurs calculs *ab initio* sont effectués à χ fixée et à différentes périodes. À titre d'exemple, la figure 3.5a illustre la structure multicouche utilisée pour le jeu de paramètre $p = 5$ and $\chi = 3/5$. Il est assez facile de vérifier que les interfaces de la supercellule sont identiques avant et après relaxation : la surface inférieure est caractérisée par la séquence $I_1 A_\gamma B_\gamma C_\gamma | A_\alpha C_\alpha$ et la

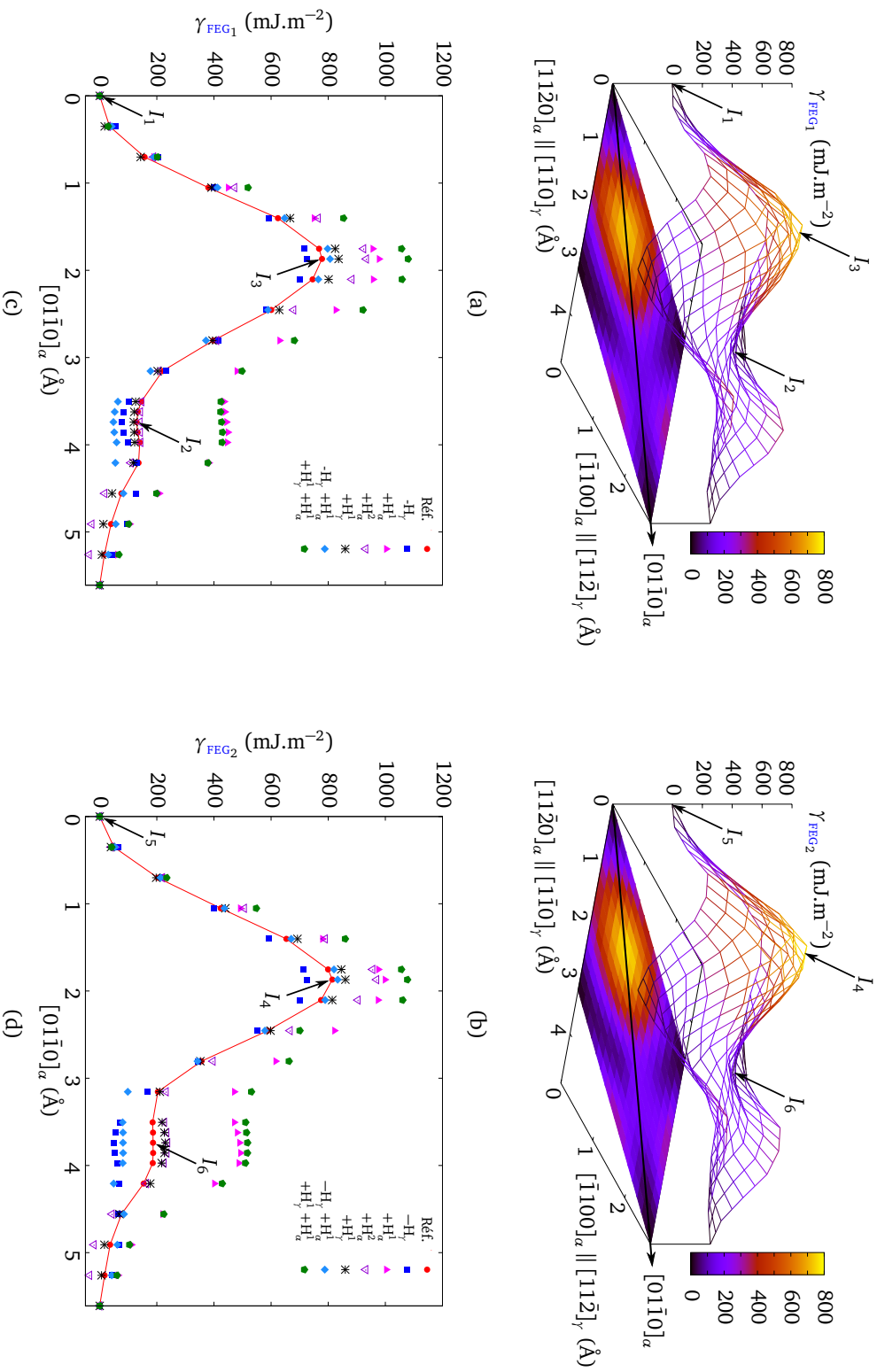


FIGURE 3.4 – Surfaces d'énergie de FEG basales $\alpha|\gamma$: (a) FEG₁, (b) FEG₂. (c) et (d) représentent les profils énergétiques respectifs le long de $[01\bar{1}0]_\alpha$ et mettent en évidence les variants répertoriés dans le tableau 3.1. (c) et (d) montrent de même l'effet de la chimie en H à l'interface sur ces profils, dû à la création de défauts en H variés (cf. texte pour de plus amples détails).

supérieure par $A_\alpha C_\alpha | A_\gamma B_\gamma C_\gamma$ qui, par une rotation d'ensemble \mathcal{R}_B donne de même I_1 . Notons que les vecteurs de la supercellule non relaxée correspondent à ceux de la phase pure α -Zr, impliquant de ce fait que la phase γ est initialement fortement déformée.

Nous avons vérifié que pour chaque valeur de p et χ , la configuration I_1 est préservée pour chaque paire d'interfaces après relaxation, comme montré par exemple sur la figure 3.5b pour le jeu de paramètres $p = 5$ et $\chi = 3/5$. Il sera montré à la section 3.4.3 que la déformation visible sur la figure 3.5b est essentiellement élastique, sans altération (i) de la séquence d'empilement relative à I_1 constituant la structure multicouche et (ii) sans modifier les unités structurales (lignes rouges en gras de la figure 3.5a). L'excès d'énergie surfacique ΔE_{multi} est évalué pour différents p et χ (cf. figure 3.6) : la dépendance linéaire avec la période p constatée pour chacune des fractions χ confirme la validité de l'équation (2.20). L'énergie d'interface cohérente $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ ainsi que les densités d'énergie élastique déduites de l'équation (2.20) par régression linéaire sont reportées dans le tableau 3.2. Les valeurs paraissent remarquablement fiables sauf pour $\chi = 3/7$ et $\chi = 9/13$ dont l'incertitude sur $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ est non négligeable. Globalement, la relation donnée par l'équation (2.20) est satisfaisante, et ce, même pour les faibles périodes. Écartant ainsi les valeurs associées à $\chi = 3/7$ et $\chi = 9/13$, les valeurs obtenues pour $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ se situent entre 170 mJ.m^{-2} et 200 mJ.m^{-2} . Il s'agit donc d'une dispersion raisonnable, comparée aux approches généralement utilisées et dédiées à la détermination d'énergies d'interface cohérentes [214, 215].

TABLEAU 3.2 – Énergies d'interface cohérente $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ et densités d'énergie élastique $e_{\text{el}}(\chi)$ du variant I_1 de l'interface basale $\alpha|\gamma$ obtenues par calculs *ab initio*.

Proportion χ	Énergie d'interface cohérente $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha \gamma) \text{ (mJ.m}^{-2}\text{)}$	Densité d'énergie élastique $e_{\text{el}}(\chi) \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}$
3/11	179 ± 3^a	73 ± 1
1/3	183 ± 7	74 ± 3
3/7	193 ± 24	81 ± 10
1/2	168 ± 2	86 ± 1
3/5	200 ± 9	72 ± 4
9/13	200 ± 53	64 ± 14
3/4	185 ± 14	57 ± 5

a. incertitudes obtenues par régression linéaire de la pente

Cette étude appliquée au variant I_1 reposant sur un nombre de calculs *ab initio* non négligeable, il serait d'un grand intérêt d'utiliser une approche moins coûteuse en termes de temps de calculs telle que la TM pour évaluer e_{el} . C'est ce que nous proposons de vérifier

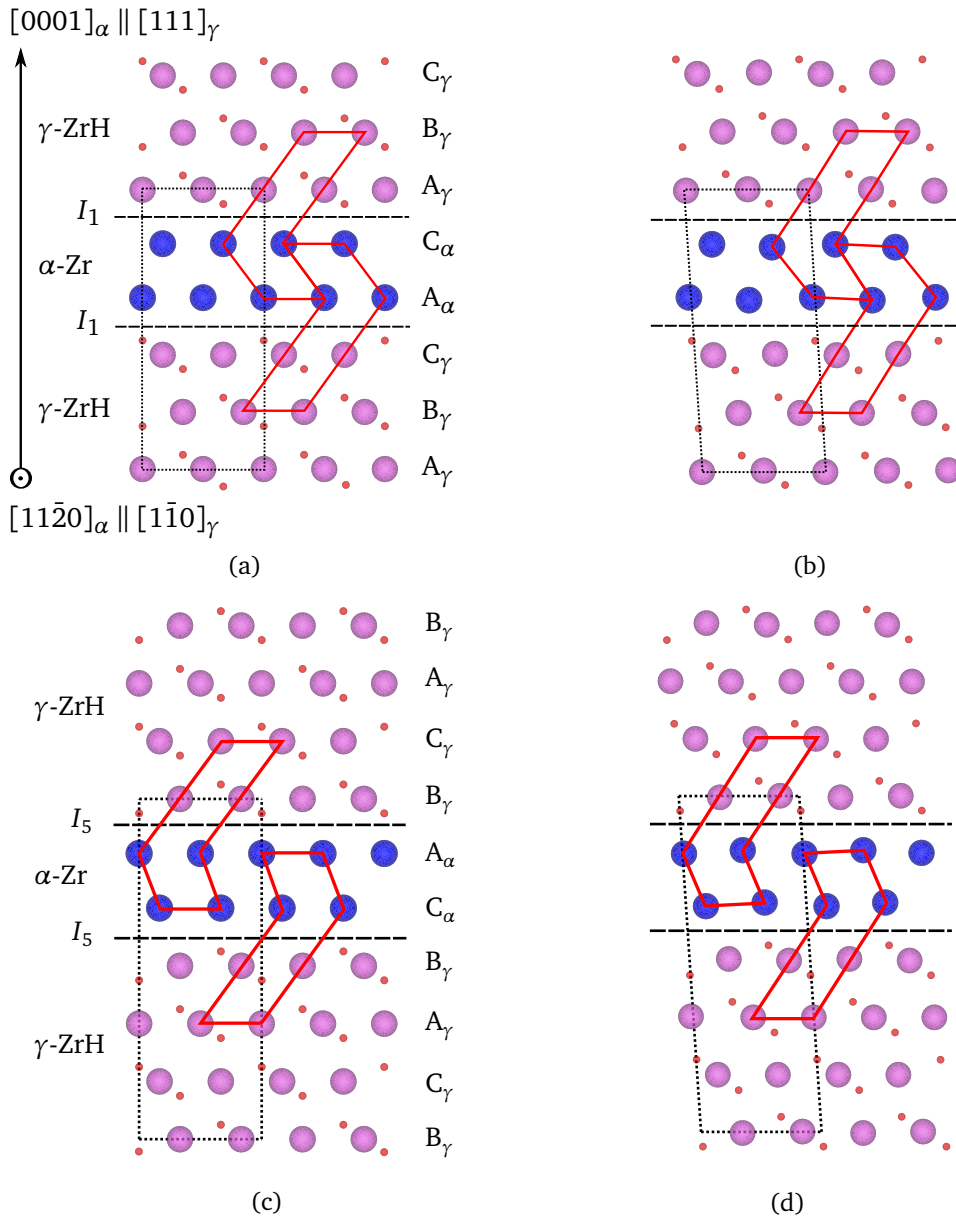


FIGURE 3.5 – Structures multicouches utilisées pour les calculs *ab initio* d’interfaces basales $\alpha|\gamma$ et propres aux variants I_1 ($p = 5$, $\chi = 3/5$, haut) et I_5 ($p = 6$, $\chi = 2/3$, bas) : structures non relaxées construites géométriquement (gauche) et structures complètement relaxées (droite). Les lignes rouges en gras et grises pointillées indiquent respectivement les unités structurales des interfaces et la supercellule utilisée. Les symboles atomiques sont identiques à ceux de la figure 3.3b.

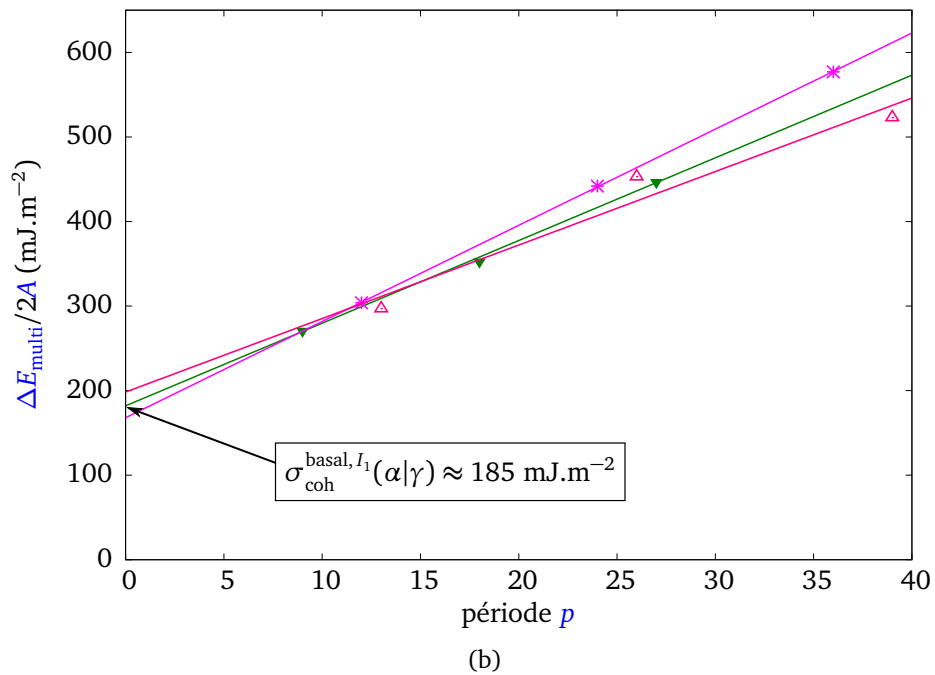
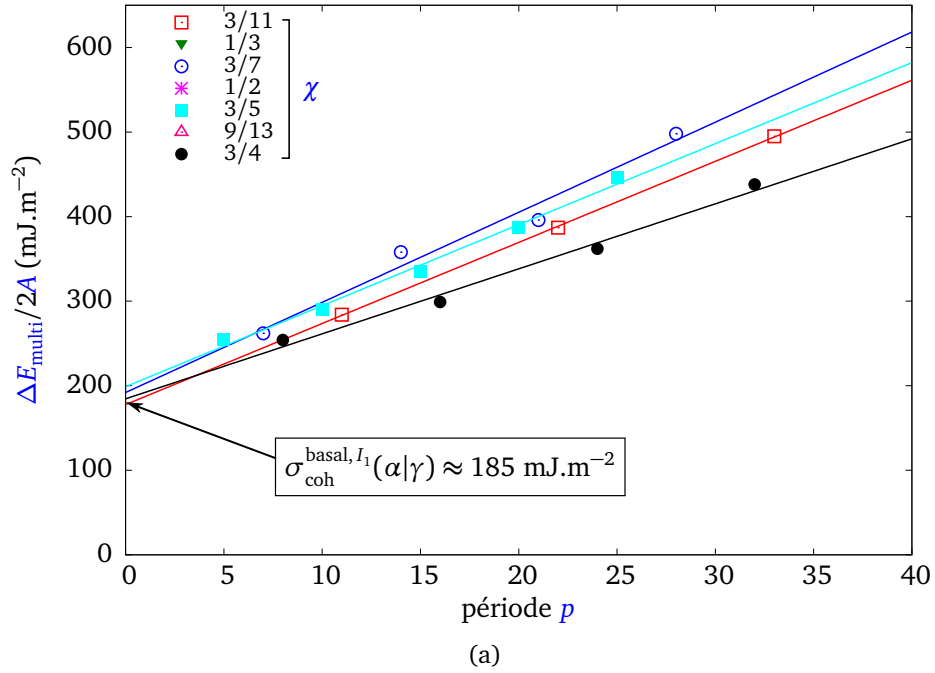


FIGURE 3.6 – Énergies des multicouches basales $\alpha|\gamma$ propres aux interfaces de type I_1 déterminées par calculs *ab initio* (symboles), en fonction de la période p pour différentes proportions χ . Chaque ligne représente la droite de régression linéaire pour une valeur de χ donnée, permettant ainsi l'obtention de la densité d'énergie élastique associée $e_{el}(\chi)$.

dans la prochaine section. L'avantage principal de la **TM** est qu'elle requiert seulement le tenseur des constantes élastiques de chaque phase ainsi que le tenseur des déformations propres (**SFTS**) pour calculer l'énergie élastique (voir section 2.2.6 du chapitre 2).

3.4 Comparaison entre les résultats de la théorie microélastique et des calculs *ab initio*

3.4.1 Tenseur des constantes élastiques

Alors que les constantes élastiques sont expérimentalement bien connues pour α -Zr, cela n'est pas le cas pour la phase γ -ZrH. Les mesures expérimentales de ces quantités sont en effet loin d'être aisées en raison de la difficulté à obtenir des échantillons de précipités d'hydrure métastables. C'est pourquoi le recours aux simulations à l'échelle atomique dans de tels cas s'avère être une alternative intéressante.

Selon les données cristallographiques communément admises [127], le groupe ponctuel de γ -ZrH est le groupe $4/m$. Ce groupe implique que les plans $(1\bar{1}0)_\gamma$ contenant les atomes H ne sont pas considérés comme des plans de symétrie alors qu'il semble évident qu'ils le sont d'après la figure 3.1b, et comme confirmé par les analyses numériques de symétrie effectuées dans γ par des logiciels tels que **VASP**. Ainsi, le groupe ponctuel correct serait le groupe $4/mmm$ possédant seulement 6 constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} alors qu'une constante supplémentaire C_{16} est considérée pour le groupe $4/m$. D'après LOVE [224], les densités d'énergie élastique de chaque groupe s'écrivent selon les équations (3.3) et (3.4) respectivement exprimées dans la base orthonormée ($[110]_\gamma$, $[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma$, $[001]_\gamma$) et ($[100]_\gamma$, $[010]_\gamma$, $[001]_\gamma$). Outre le repère associé, chaque expression se différencie par la contribution de C_{16} :

$$\begin{aligned} e_{\text{el}}^{4/mmm} = & \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + C_{12} \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} \\ & + C_{13} (\varepsilon_{11} \varepsilon_{33} + \varepsilon_{22} \varepsilon_{33}) + \frac{1}{2} C_{33} \varepsilon_{33}^2 \\ & + 2 C_{44} (\varepsilon_{23}^2 + \varepsilon_{31}^2) + 2 C_{66} \varepsilon_{12}^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$e_{\text{el}}^{4/m} = e_{\text{el}}^{4/mmm} + \underbrace{2 C_{16} (\varepsilon_{11} \varepsilon_{12} - \varepsilon_{22} \varepsilon_{12})}_{\text{contribution de } C_{16}} \quad (3.4)$$

Étonnamment, l'ambiguïté relative aux groupes ponctuels n'est pas mentionnée dans les précédentes déterminations *ab initio* des constantes élastiques de γ -ZrH [225, 226] où seulement 6 constantes élastiques sont procurées. Une telle ambiguïté nous amène donc à vérifier les précédents résultats rapportés dans la bibliographie. Après vérification, le passage d'une base à l'autre ne modifie en rien la nature et le nombre de constantes élastiques indépendantes à prendre en compte. La forme de l'énergie élastique définie par les

équations (3.3) et (3.4) est de même préservée. Les constantes élastiques seront donc à nouveau déterminées par nos soins dans la base cubique $\mathcal{R}_\gamma = (\mathbf{x}_1^\gamma, \mathbf{x}_2^\gamma, \mathbf{x}_3^\gamma)$ (où \mathbf{x}_1^γ , \mathbf{x}_2^γ , et \mathbf{x}_3^γ sont les vecteurs unitaires respectivement parallèles aux directions $[100]_\gamma$, $[010]_\gamma$ et $[001]_\gamma$) dans le but de garantir qu'aucune constante élastique n'a été négligée.

Les constantes élastiques de γ sont donc calculées par le biais d'une procédure de différence finie décrite à la section 2.1.12.1 du chapitre 2. Les combinaisons linéaires de déformations caractéristiques du système quadratique utilisées sont données au tableau 3.3. Les constantes élastiques de γ déterminées *ab initio* (incluant C_{16} par souci d'exhaustivité) sont répertoriées dans le tableau 3.4. Comme attendu, ces résultats montrent en particulier que C_{16} est négligeable. En outre, nos résultats corroborent et valident de manière fiable les résultats des calculs des constantes élastiques de γ à l'échelle atomique discutés ci-dessus [225, 226].

3.4.2 Tenseur des déformations propres entre α -Zr et γ -ZrH

Le calcul du tenseur *SFTS* est une étape importante dans l'obtention de l'énergie élastique des interfaces $\alpha|\gamma$. Ce tenseur est lié à la matrice \mathcal{F} de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ par :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{SFTS}} = \frac{\mathcal{F}^T \mathcal{F} - \mathcal{I}}{2} \quad (3.5)$$

où \mathcal{I} est la matrice identité et \mathcal{F}^T la transposée de \mathcal{F} . Trois paires de vecteurs non-coplanaires, définis par la RO, sont requis pour le calcul de \mathcal{F} . Dans le cas RO₂ principalement considéré dans cette étude :

$$\begin{cases} \mathcal{F}(^{1/3}[11\bar{2}0]_\alpha) = ^{1/2}[1\bar{1}0]_\gamma \\ \mathcal{F}(^{1/3}[\bar{1}100]_\alpha) = ^{1/2}[11\bar{2}]_\gamma \\ \mathcal{F}(^{1/2}[0001]_\alpha) = ^{1/3}[111]_\gamma \end{cases} \quad (3.6)$$

Tous ces vecteurs sont exprimés dans la base orthonormée $\mathcal{R}_\varepsilon = (\mathbf{x}_1^\varepsilon, \mathbf{x}_2^\varepsilon, \mathbf{x}_3^\varepsilon)$ (voir figure 3.1), où \mathbf{x}_1^ε , \mathbf{x}_2^ε , et \mathbf{x}_3^ε sont les vecteurs unitaires respectivement parallèles aux directions $[11\bar{2}0]_\alpha$, $[\bar{1}100]_\alpha$ et $[0001]_\alpha$:

$$\begin{cases} ^{1/3}[11\bar{2}0]_\alpha = a_\alpha \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ ^{1/3}[\bar{1}100]_\alpha = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{3}a_\alpha \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ ^{1/2}[0001]_\alpha = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + \frac{c_\alpha}{2} \mathbf{x}_3^\varepsilon \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} ^{1/2}[1\bar{1}0]_\gamma = \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}} \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ ^{1/2}[11\bar{2}]_\gamma = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2} \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ ^{1/3}[111]_\gamma = K_1 \mathbf{x}_1^\varepsilon + K_2 \mathbf{x}_2^\varepsilon + K_3 \mathbf{x}_3^\varepsilon \end{cases}$$

TABLEAU 3.3 – Combinaisons de déformations pour la détermination des constantes élastiques des groupes ponctuels quadratiques potentiels $4/mmm$ (sans ε_7) et $4/m$ (ε_7 inclus) utilisées pour γ -ZrH.

ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5	ε_6	ε_7
$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$G_{11}/2$	$G_{11} + G_{12}$	$C_{33}/2$	$2C_{66}$	$G_{11}/2 + C_{33}/2 + G_{13}$	$2C_{44}$	$G_{11}/2 + 2C_{66} + 2C_{16}$

 TABLEAU 3.4 – Paramètres de maille a et c (Å) et constantes élastiques (GPa) déterminés par calculs *ab initio* incluant les relaxations internes de la supercellule pour les phases α -Zr et γ -ZrH, comparés aux mesures expérimentales. Le calcul des constantes élastiques est effectué dans une base orthonormée respectivement parallèle à $([10\bar{1}0]_\alpha, [\bar{1}2\bar{1}0]_\alpha, [0001]_\alpha)$ et $([100]_\gamma, [010]_\gamma, [001]_\gamma)$ pour α et γ .

	a	c	G_{11}	G_{12}	G_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{16}
α -Zr	USPP-GGA [19]	3,23	5,18	142	62	64	164	29	39
	Exp. [227]	3,23	5,15	–	–	–	–	–	–
	Exp. [228]	–	–	155	67	65	172	36	44
	PAW-GGA [221]	3,23	5,17	156	61	62	166	26	47
	FP-LMTO-LDA [194]	–	–	156	65	76	182	25	46
γ -ZrH	USPP-GGA (ce travail)	4,58	5,05	122,3	115,1	90,4	185,8	49,9	59,9
	Exp. [74]	4,59	4,95	–	–	–	–	–	–
	Exp. [78]	4,62	4,89	–	–	–	–	–	–
	PBE-GGA [229]	4,61	4,98	119,9	115,6	97,4	176,6	48,4	58
	PAW-GGA [225]	4,58	5,02	122	116	98	183	47,5	61,1
USPP-GGA [226]	4,59	4,98	128	118	93,5	187	54,6	64,3	

Il convient de rappeler qu'en raison de la quadratricité de la structure de l'hydrure γ , $\mathbf{x}_3^e \parallel [0001]_\alpha$ n'est pas vraiment parallèle à $[111]_\gamma$ soit $K_2 \neq 0$.

Les produits scalaires $^{1/2}[1\bar{1}0]_\gamma \cdot ^{1/3}[111]_\gamma$, $^{1/2}[11\bar{2}]_\gamma \cdot ^{1/3}[111]_\gamma$ et $^{1/3}[111]_\gamma \cdot ^{1/3}[111]_\gamma$ donnent :

$$\begin{cases} K_1 = 0 \\ K_2 = \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{3 \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \\ K_3 = \frac{a_\gamma c_\gamma}{\sqrt{2} \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \end{cases} \quad (3.7)$$

La matrice \mathcal{F} peut donc être déduite de la relation suivante :

$$\mathcal{F} \cdot \begin{pmatrix} a_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_\alpha}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2} & \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{3 \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \\ 0 & 0 & \frac{a_\gamma c_\gamma}{\sqrt{2} \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Il vient :

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}a_\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2}}{\sqrt{3}a_\alpha} & \frac{2(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{3c_\alpha \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}a_\gamma c_\gamma}{c_\alpha \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

et le tenseur *SFTS* via l'équation (3.5) :

$$\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2) = \begin{pmatrix} \frac{a_\gamma^2}{4a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(a_\gamma^2 + 2c_\gamma^2)}{12a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{3\sqrt{3}c_\alpha a_\alpha} \\ 0 & \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{3\sqrt{3}c_\alpha a_\alpha} & \frac{2(2a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{9c_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Les valeurs des composantes de ce tenseur sont données dans le tableau 3.5. Ces dernières seront par la suite utilisées dans les prochaines sections afin d'évaluer l'énergie élastique des interfaces $\alpha|\gamma$ en configuration RO_2 . À noter que la valeur numérique de la trace, correspondant à la variation relative de volume entre α et γ , est cohérente avec les résultats expérimentaux et DFT de NUMAKURA et al. [230], CARPENTER [76], CONFORTO et al. [132] et CHRISTENSEN et al. [231].

TABLEAU 3.5 – Composantes du tenseur SFTS (en %) exprimées dans la base orthonormée \mathcal{R}_e . Les deux cas RO_2 et RO'_2 relatifs à l'épitaxie $\alpha|\gamma$ sont considérés. Les données provenant de la littérature sont comparées à celles issues des équations (3.10) et (3.12) dont les paramètres de maille stipulés entre accolades permettent une comparaison directe et quantitative.

RO		$\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{22}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{33}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{12}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{13}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{23}^{\text{SFTS}}$	Trace
RO_2	Équation (3.10)+{ce travail}	0,27	7,50	5,87	–	–	–5,21	13,63
	CARPENTER [76]	0,55	5,64	5,70	–	–	–	11,89
	Équation (3.10)+{[76]}	1,05	5,16	5,83	–	–	–2,98	12,04
	WEATHERLY [125]	0,48	6,21	9,13	–	–	15,35	15,82
	Équation (3.10)+{[125]}	0,59	6,28	6,17	–	–	–4,13	13,04
RO'_2	Équation (3.12)+{ce travail}	5,69	2,07	5,87	3,13	–4,51	–2,60	13,63
	Équation (3.12)+{[76]}	4,13	2,08	5,83	1,78	–2,58	–1,49	12,04
	Équation (3.12)+{[125]}	4,86	2,01	6,17	2,47	–3,58	–2,07	13,04

Bien que la plupart des données disponibles dans la bibliographie et rapportées au tableau 1.10 visent systématiquement les mêmes relations d'épitaxie $\alpha|\gamma$, c'est-à-dire RO_2 , il semble pertinent d'étudier le rôle d'autres RO possibles en raison du caractère quadratique de γ qui implique par exemple que les directions $\langle 110 \rangle_\gamma$ ne sont pas toutes équivalentes. Pour ce faire, nous calculons de même le tenseur SFTS relatif au second cas RO'_2 (illustré à la figure 3.7) via la matrice de transformation suivante :

$$\begin{cases} \mathcal{F}(^{1/3}[11\bar{2}0]_\alpha) = ^{1/2}[10\bar{1}]_\gamma \\ \mathcal{F}(^{1/3}[\bar{1}100]_\alpha) = ^{1/2}[\bar{1}2\bar{1}]_\gamma \\ \mathcal{F}(^{1/2}[0001]_\alpha) = ^{1/3}[111]_\gamma \end{cases} \quad (3.11)$$

ce qui correspond au tenseur SFTS donné ci-dessous :

$$\varepsilon^{\text{SFTS}}(RO'_2) = \begin{pmatrix} \frac{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{8a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & \frac{(c_\gamma^2 - a_\gamma^2)}{8\sqrt{3}a_\alpha^2} & \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{6a_\alpha c_\alpha} \\ \frac{(c_\gamma^2 - a_\gamma^2)}{8\sqrt{3}a_\alpha^2} & \frac{(5a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{24a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{6\sqrt{3}a_\alpha c_\alpha} \\ \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{6a_\alpha c_\alpha} & \frac{(a_\gamma^2 - c_\gamma^2)}{6\sqrt{3}a_\alpha c_\alpha} & \frac{2(2a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{9c_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

dont les valeurs numériques sont données dans le tableau 3.5. Bien que RO_2 soit le cas d'intérêt de cette étude, l'énergie élastique $\alpha|\gamma$ relative au cas RO'_2 est de même examinée par la suite.

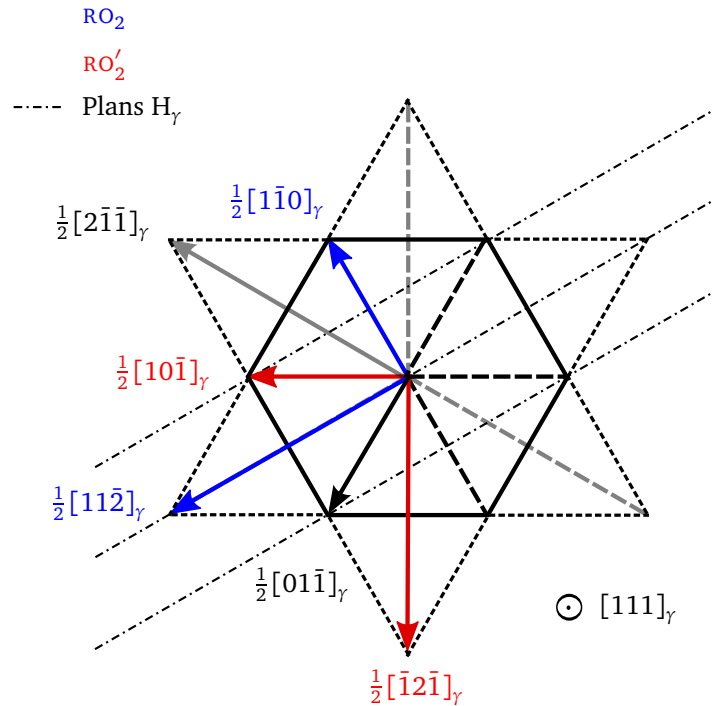


FIGURE 3.7 – Schéma du plan (111) de γ -ZrH mettant en évidence plusieurs variants RO possibles pour l'épitaxie $\alpha|\gamma$ (flèches bleues et rouges relatives à RO_2 et RO'_2 , respectivement).

3.4.3 Comparaison des énergies élastiques $\alpha|\gamma$ issues de la théorie microélastique et des calculs *ab initio*

Afin de savoir si le système $\alpha|\gamma$ peut être décrit de manière correcte dans le cadre de la *TM*, les densités d'énergie élastique e_{el} déduites directement des calculs *ab initio* (cf. tableau 3.2) sont comparées dans la figure 3.8 à celles calculées par la *TM* via l'équation (2.59), et ce, pour différentes proportions de phase. Pour que cette comparaison soit pertinente, l'ensemble des données suivantes est utilisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_1 \times N_2 \times N_3 = 100 \times 100 \times 1 \text{ (domaine 2D d'unité } a_0^3) \\ \varepsilon_{ij}^{0,\Theta} = \varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2) \text{ (cf. 1}^{\text{e}} \text{ ligne du tableau 3.5)} \\ C_{ijkl}^m \neq C_{ijkl}^p \text{ (élasticité hétérogène)} \\ C_{ijkl}^m = C_{ijkl}^a \text{ (cf. 1}^{\text{e}} \text{ ligne du tableau 3.4)} \\ C_{ijkl}^p = C_{ijkl}^\gamma \text{ (cf. 6}^{\text{e}} \text{ ligne du tableau 3.4)} \end{array} \right. \quad (3.13)$$

L'accord entre les deux approches est satisfaisant, ce qui suggère que la déformation de chaque phase en relations d'épitaxie RO_2 est bien décrite par la *TM*.

Pour compléter cette comparaison, il convient de vérifier que ces conclusions établies pour RO_2 sont de même applicables pour d'autres *RO* telles que RO'_2 décrite précédemment : alors que les tenseurs *SFTS* de RO_2 et RO'_2 semblent être assez différents, le couplage avec les constantes élastiques mène à des densités d'énergie élastique e_{el} strictement identiques dans les deux cas.

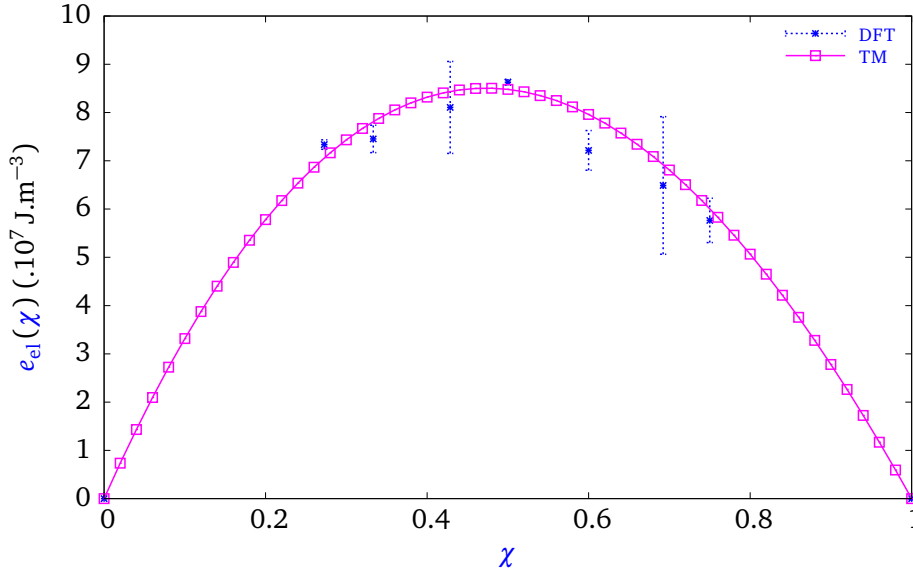


FIGURE 3.8 – Densité d'énergie élastique e_{el} des interfaces basales $\alpha|\gamma$ de type I_1 en épitaxie RO_2 , obtenue à partir de calculs *ab initio* (points bleus) et de la *TM* (c'est-à-dire *CP*) (ligne pleine) en fonction de la proportion χ de la phase γ .

En conclusion, la *TM* constitue un outil efficace pour l'évaluation des déformations et densités d'énergie élastique des interfaces basales $\alpha|\gamma$ cohérentes. Cela signifie en particulier que :

- ① Contrairement à d'autres systèmes [232, 233], les effets anharmoniques peuvent être négligés dans le cas présent. Il s'agit d'un résultat non trivial étant donné les valeurs assez élevées de certaines composantes du tenseur $\varepsilon_{ij}^{\text{SFTS}}$ telles que $\varepsilon_{22}^{\text{SFTS}}$ (cf. tableau 3.5).

- ② En dépit de sa simplicité, la décomposition de l'équation (2.20) fonctionne relativement bien, même pour de faibles périodes p . Cela suggère que les modèles CP sont bien adaptés à la simulation de la précipitation d'hydrures γ puisque la fonctionnelle d'énergie utilisée dans ces méthodes s'appuie sur le même type de décomposition que l'équation (2.20).
- ③ La détermination complète *ab initio* de la section 3.3, qui requiert le calcul de l'énergie de structures multicouches à différentes périodes p , peut être grandement simplifiée par l'utilisation d'un seul calcul de structure *ab initio* combiné avec l'énergie e_{el} déduite de la TM. Cette méthode sera désormais utilisée dans les prochaines sections pour examiner les diverses interfaces basales $\alpha|\gamma$ du tableau 3.6.

3.5 Application aux autres configurations basales $\alpha|\gamma$

Comme montré par l'étude détaillée de la configuration I_1 , la méthodologie développée aux sections 3.3 et 3.4 peut désormais être appliquée aux autres variants stables des interfaces basales $\alpha|\gamma$, soit I_2 , I_5 et I_6 (cf. tableau 3.6 et figure 3.9). Pour ce faire, la relaxation *ab initio* d'une seule multicouche par variant dont la période et la proportion sont fixées est nécessaire, l'énergie élastique étant de son côté fournie par la TM. Cette combinaison est ainsi suffisante pour déterminer l'énergie d'interface cohérente relative à chaque configuration.

Au vu des figures 3.4c et 3.4d, le variant I_5 semble être l'analogie directe de I_1 ainsi que la configuration la plus stable de la surface d'énergie FEG₂. La considération d'une paire d'interfaces I_5+I_5 nous permet d'évaluer l'énergie $\sigma_{coh}^{basal, I_5}(\alpha|\gamma)$ trouvée comme étant égale à 195 mJ.m⁻² (cf. tableau 3.6 et figure 3.9). Les unités structurales (lignes rouges en gras de la figure 3.5c et 3.5d) indiquent que la structure de l'interface est préservée après relaxation. Cette conclusion n'est pas vraiment surprenante puisque I_5 , comme I_1 , correspond au minimum absolu de la surface d'énergie de FEG (cf. section 3.2), et donc *a priori* à une configuration stable. De plus, $\sigma_{coh}^{basal, I_5}(\alpha|\gamma)$ est approximativement égal à $\sigma_{coh}^{basal, I_1}(\alpha|\gamma)$, ce qui signifie que ces deux configurations sont concurrentielles. C'est pourquoi ces dernières doivent être prises en compte dans des études spécifiques plus approfondies portées sur la germination de γ , et ce, au moins avant que la perte de cohérence du noyau de γ n'ait eu lieu. À des étapes plus tardives de la formation de γ , ces deux variants pourraient se départager par leurs contributions structurales de l'énergie d'interface semi-cohérente, mais cette question n'est pas dans l'optique de ce travail.

Les variants I_2 et I_6 , correspondant au minimum local des surfaces d'énergie de FEG, sont de même étudiées par calculs *ab initio* en considérant des paires d'interfaces $I_2 + I_2$ et $I_6 + I_6$ de périodes appropriées (voir tableau 3.6). Les structures initiales et relaxées obtenues *ab initio* et relatives aux variants I_2 et I_6 sont représentées à la figure 3.10. L'utilisation de la TM pour l'évaluation de la contribution élastique de l'énergie d'interface

TABLEAU 3.6 – Séquences d’empilement des multicouches utilisées pour l’évaluation des énergies d’interface basales $\alpha|\gamma$ cohérentes des configurations I_2 , I_5 et I_6 .

Séquence d’empilement	Paire d’interfaces $I_m + I_n$	Période p	Énergie d’interface cohérente $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha \gamma)$ (mJ.m ⁻²)
$A_\alpha C_\alpha B_\gamma A_\gamma C_\gamma B_\gamma$	$I_5 + I_5$	6	195
$A_\alpha C_\alpha B_\gamma C_\gamma A_\gamma B_\gamma$	$I_2 + I_2$	6	410
$A_\alpha C_\alpha A_\gamma C_\gamma B_\gamma A_\gamma C_\gamma$	$I_6 + I_6$	7	330

totale mène aux énergies $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_2}(\alpha|\gamma)$ et $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_6}(\alpha|\gamma)$ valant approximativement 410 et 330 mJ.m⁻², respectivement (cf. figure 3.9). En outre, $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_2}, \sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_6} \gg \sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}, \sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_5}$ ce qui signifie que les variants I_1 et I_5 constituent les configurations les plus probables pour l’interface basale $\alpha|\gamma$.

Ces conclusions se rapportent à des situations quelque peu idéales, pour lesquelles les variations de composition de la matrice et de l’hydrure à l’interface ne sont pas prises en compte. Il serait souhaitable d’étudier leur validité en présence de la ségrégation interfaciale en H. Il est envisageable que l’enrichissement ou l’appauvrissement en H aux interfaces puisse hautement modifier les propriétés d’une interface, indépendamment de son degré de cohérence. En particulier, l’influence de la ségrégation en H sur les énergies d’interface cohérentes n’a, à notre connaissance, jamais été étudiée. Ce problème, pour lequel les effets de l’élasticité et de la chimie sont étroitement couplés, est donc abordé dans la prochaine section.

3.6 Effet de la chimie en H aux interfaces basales $\alpha|\gamma$

Le travail effectué précédemment nous a amené à identifier deux variants compétitifs I_1 et I_5 pour les interfaces basales $\alpha|\gamma$. La question du possible couplage entre l’élasticité et la chimie est abordée dans cette section. Les précédentes hypothèses d’une matrice pure α -Zr ainsi que d’un hydrure γ stœchiométrique mènent effectivement à une interface *parfaitement nette* quelque peu idéalisée et dont la validité doit être examinée. Pour étudier ce problème fréquemment négligé, nous appliquons des perturbations de la chimie locale au variant I_1 correspondant à l’ajout et/ou au retrait d’un unique atome H dans α et/ou γ au niveau de l’interface. Au vu des précédents résultats montrant que le choix de la proportion de phase n’est pas critique (voir figures 3.6 et 3.9), une seule valeur $\chi = 3/5$ est sélectionnée pour I_1 , mais les calculs *ab initio* sont effectués pour plusieurs périodes, afin de vérifier si la combinaison [*ab initio*+TM] proposée précédemment pour déterminer les énergies d’interface cohérentes reste valide lorsque les perturbations de la chimie locale sont permises près de l’interface.

Le fait de permettre des changements locaux de la composition en H augmente considérablement la complexité de l’étude des interfaces $\alpha|\gamma$. En effet, de nombreuses configurations sont possibles puisque plusieurs variants de défauts ponctuels liés à H peuvent être

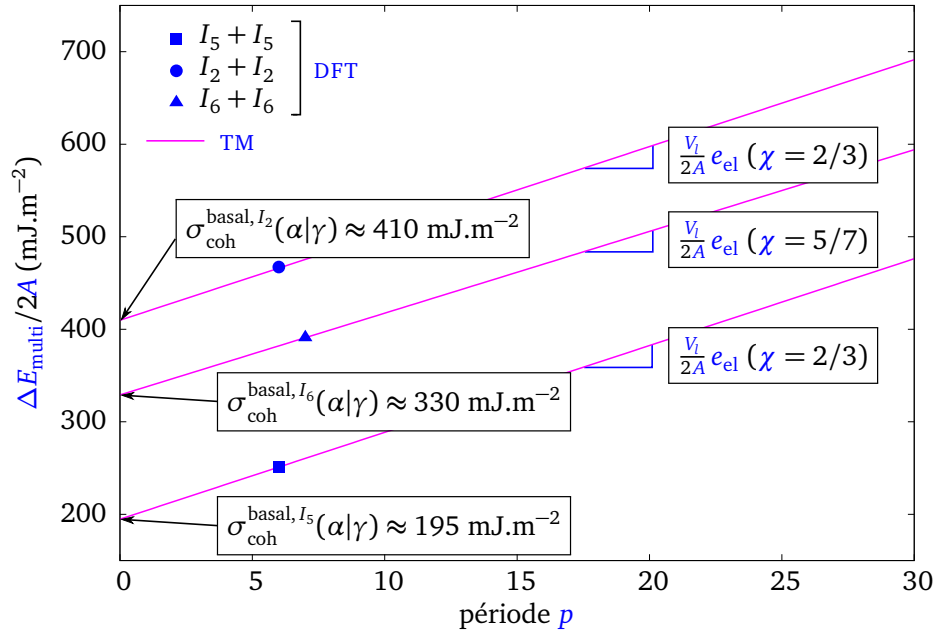


FIGURE 3.9 – Énergies élastique et d’interface basale $\alpha|\gamma$ cohérente (variants I_2 , I_5 et I_6) déterminées via la combinaison des approches [*ab initio*+TM] décrite pour le cas I_1 . Les symboles représentent les valeurs de $\Delta E_{\text{multi}}/2A$ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) obtenues *ab initio*. Les droites passant par ces points ont pour pente la densité d’énergie élastique calculée par la TM.

considérés à l’interface tels que les interstitiels ou lacunes d’hydrogène. Afin de simplifier le problème, nous nous concentrons seulement sur les sites interstitiels tétraédriques (T) contenus dans les premières couches α et γ adjacentes à l’interface et repérées par les cotes z_α et z_γ , comme montré à la figure 3.11a (ronds, carrés et étoiles vides) dans le cas du variant I_1 . La projection des positions atomiques dans le plan de l’interface (cf. figure 3.11b) révèle la présence de deux types de sites interstitiels nommés T_α^1 et T_α^2 dans la couche α contenant quatre sites possibles. La couche γ contient quant à elle deux sites équivalents T_γ ainsi que deux sites équivalents occupés par des atomes d’hydrogène susceptibles d’être supprimés afin de former des lacunes en H. L’ajout d’un atome H dans ces sites est noté $+H_\alpha^1$, $+H_\alpha^2$ et $+H_\gamma$, tandis que les lacunes sont notées par $-H_\gamma$. Il convient de préciser qu’une classification analogue des sites est adoptée pour le variant I_5 (cf. figures 3.11c et 3.11d).

Les résultats concernant le variant I_1 donnés à la figure 3.12a démontrent que l’approche [*ab initio*+TM] appliquée aux énergies d’interface reste fiable si des variations locales de la composition en H sont permises. Le domaine de courtes périodes dans lequel le comportement linéaire est brisé n’est pas significativement étendu par les effets locaux de l’hydrogène, et ce, même pour de plus sévères perturbations interfaciales tels que $+H_\alpha^1+H_\gamma$. Plus précisément, le tableau 3.7 répertorie les énergies d’interface du variant I_1 prédites par la présente approche en fonction de la période utilisée pour différentes

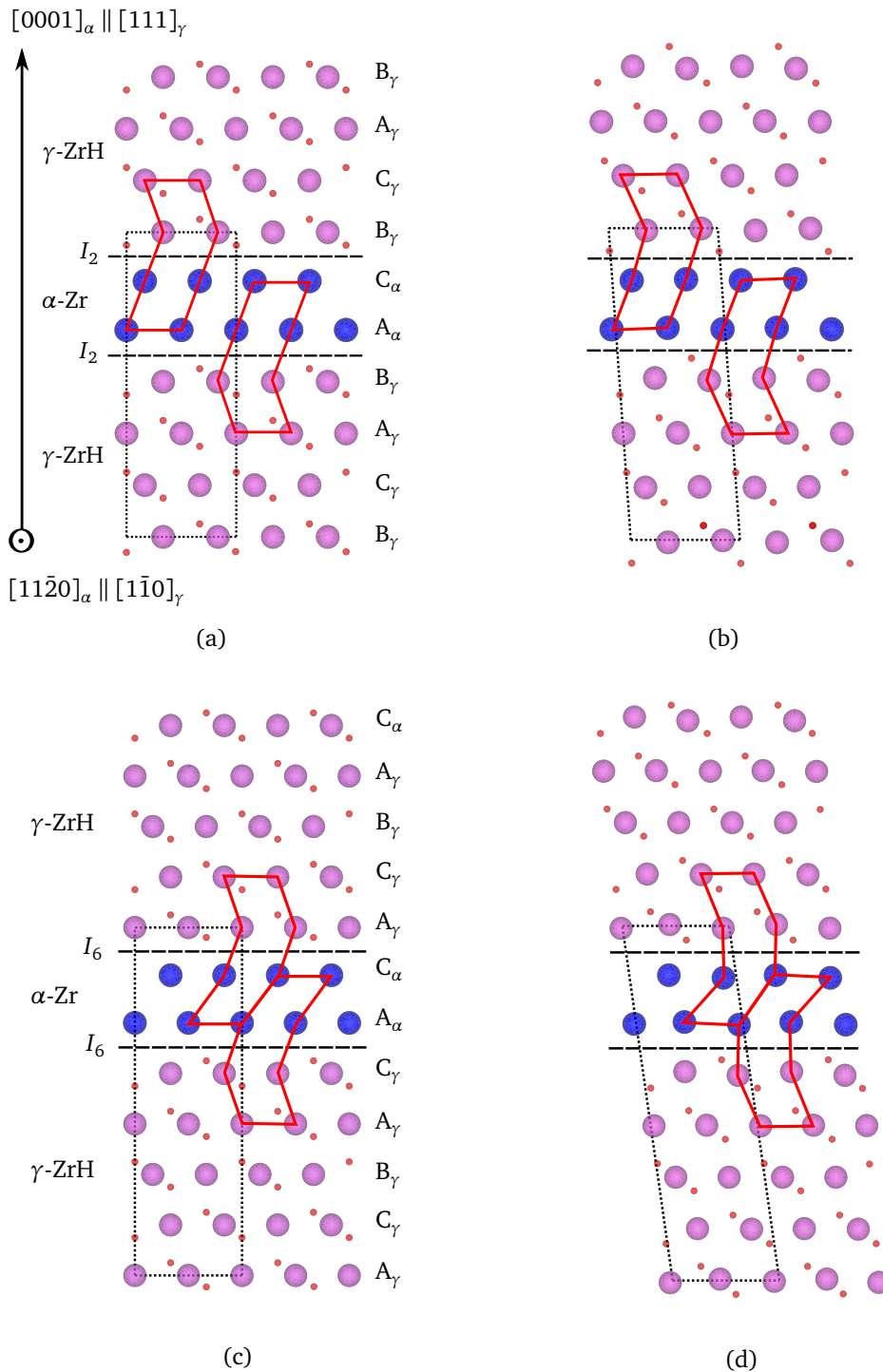


FIGURE 3.10 – Variants I_2 (haut) et I_6 (bas) des interfaces basales $\alpha|\gamma$ issus de calculs *ab initio* : configurations initiales (gauche) et complètement relaxées (droite). Les lignes rouges en gras et grises pointillées indiquent respectivement les unités structurales des interfaces et la supercellule utilisée. Les symboles atomiques sont identiques à ceux de la figure 3.3b.

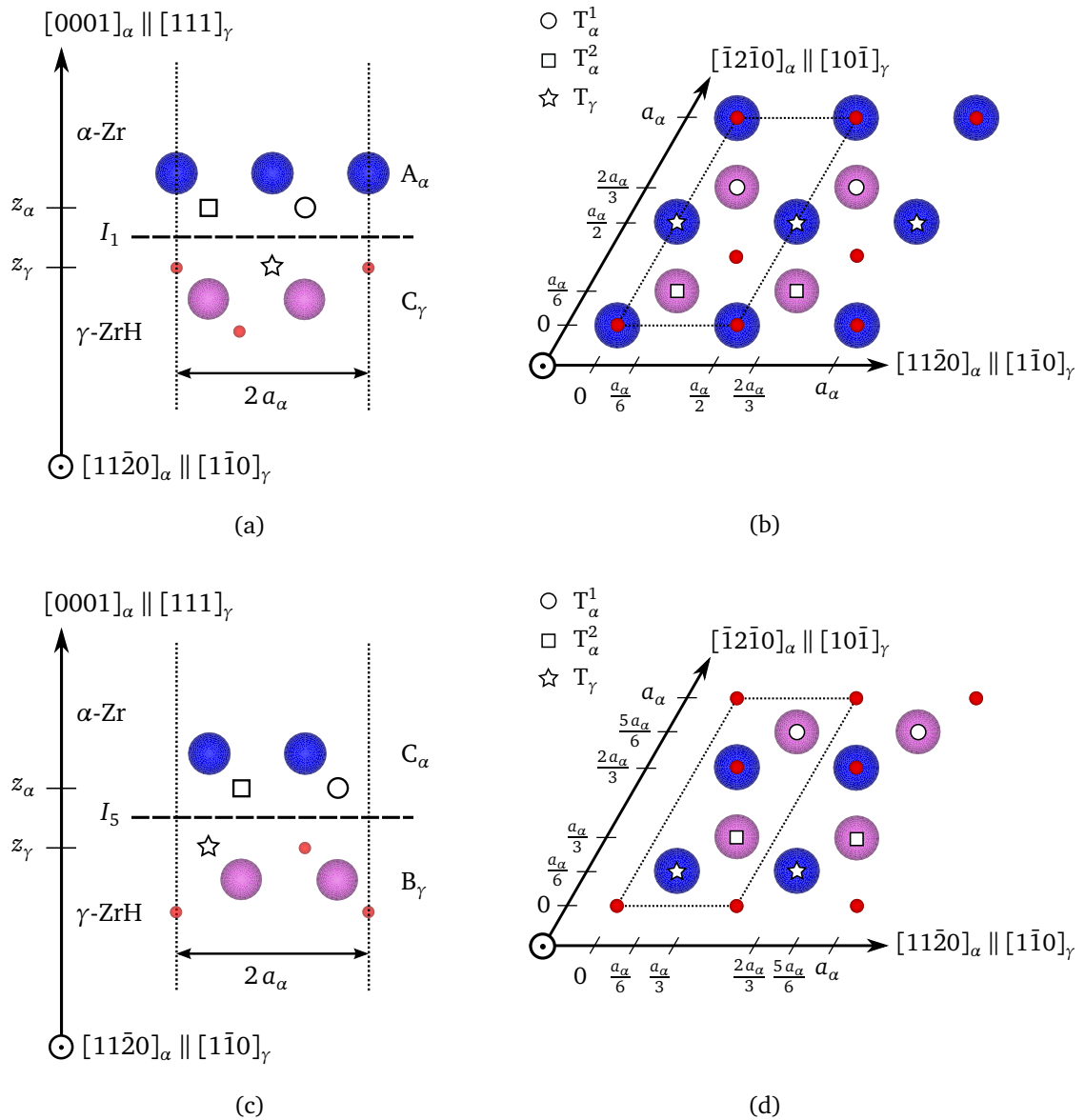


FIGURE 3.11 – Sites interstitiels tétraédriques (T) (ronds, carrés et étoiles vides) disponibles pour les modifications locales de la composition en H dans I_1 et I_5 : (a)+(c) Projections le long de la direction $[11\bar{2}0]_\alpha \parallel [1\bar{1}0]_\gamma$ de I_1 et I_5 montrant les positions des trois sites potentiels relatifs aux premières couches adjacentes dans α -Zr et γ -ZrH ; (b)+(d) Mêmes sites montrés par les projections le long de la direction $[0001]_\alpha \parallel [111]_\gamma$. La périodicité des supercellules est délimitée par les lignes pointillées. Les symboles sont identiques à ceux de la figure 3.3.

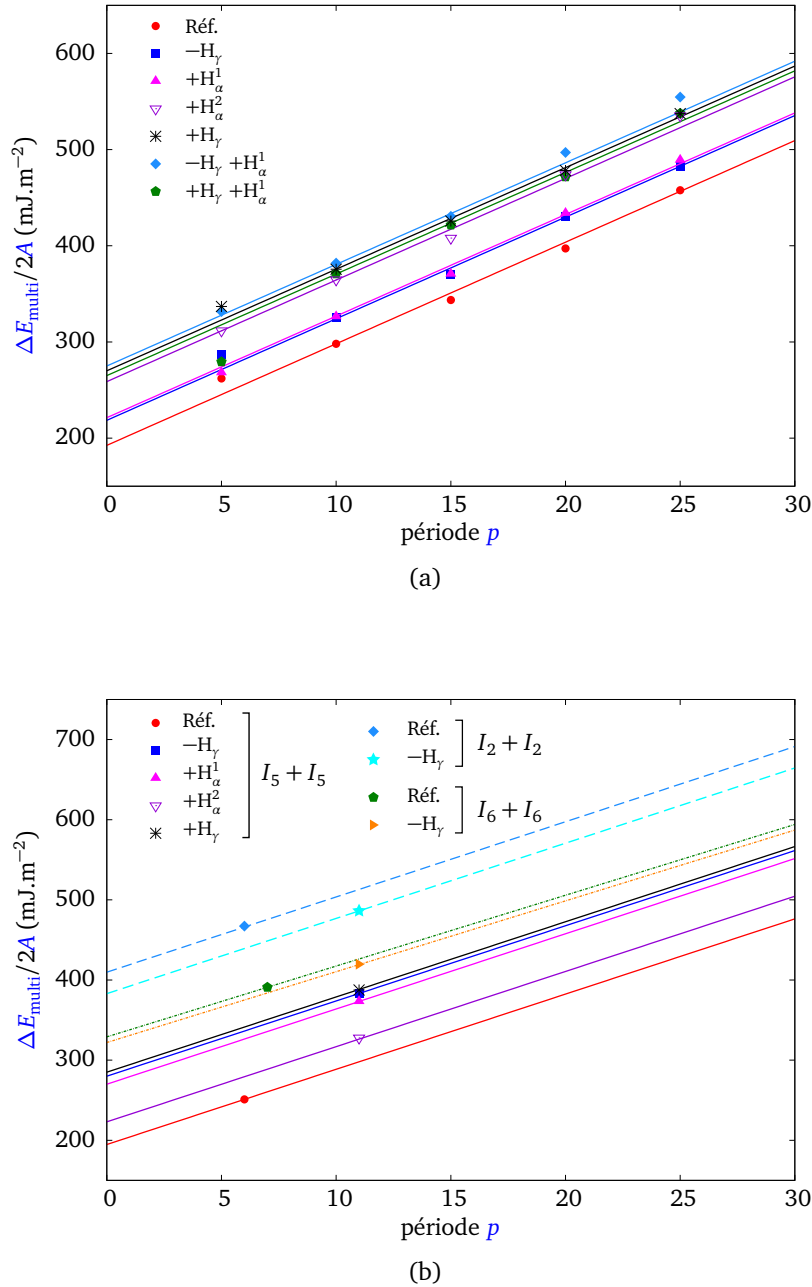


FIGURE 3.12 – (a) Effet de l’enrichissement/appauvrissement en H interfacial sur e_{el} et $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ dans le cas de I_1 où $\chi = 3/5$. Plusieurs cas sont considérés et comparés au cas de référence (c’est-à-dire I_1 sans défauts). Les lignes représentent les énergies e_{el} obtenues par la TM ; (b) Analyse similaire portée sur les autres variants via l’utilisation de calculs *ab initio* avec $p = 11$: tous types de défauts en H pour I_5 ($\chi = 2/3$, lignes pleines), défaut $-H_\gamma$ dans I_2 ($\chi = 2/3$, lignes en tirets) et I_6 ($\chi = 5/7$, lignes en pointillés).

TABLEAU 3.7 – Effet de la période p utilisée dans l’approche [*ab initio*+TM] sur l’estimation de $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ pour différents défauts en H à l’interface. Les énergies d’interface des autres variants sont aussi présentées pour une seule période par défaut.

Paire d’interfaces $I_m + I_n$	Période p	Réf.	$\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha \gamma)$ (mJ.m ⁻²)					
			$-H_\gamma$	$+H_\alpha^1$	$+H_\alpha^2$	$+H_\gamma$	$-H_\gamma + H_\alpha^1$	$+H_\gamma + H_\alpha^1$
$I_1 + I_1$	5	209	234	216	259	284	279	226
	10	193	219	221	259	270	277	266
	15	185	211	212	250	267	272	263
	20	186	219	223	263	267	286	260
	25	194	218	225	272	274	291	274
$I_5 + I_5$	6	195	–	–	–	–	–	–
	11	–	279	269	224	285	–	–
$I_2 + I_2$	6	410	–	–	–	–	–	–
	11	–	383	–	–	–	–	–
$I_6 + I_6$	7	330	–	–	–	–	–	–
	11	–	322	–	–	–	–	–

combinaisons de défauts en H à l’interface : il est démontré que, dans tous les cas étudiés, une période $p = 10$ est suffisante pour estimer raisonnablement $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$. En conclusion, nos calculs *ab initio* effectués pour différentes périodes dans le cas du variant I_1 indiquent que, contrairement aux énergies d’interface cohérentes, les densités d’énergie élastique ne sont pas affectées par le changement de la chimie interfaciale. Aucun des cas préalablement sélectionnés ne mène à une énergie d’interface plus faible que celle de la référence (phase α pure et γ stœchiométrique formant l’interface I_1 idéale) qui reste ainsi la configuration chimique locale la plus stable pour I_1 . Néanmoins, les cas $-H_\gamma$ et $+H_\alpha^1$ semblent être pratiquement aussi favorables que le cas de référence. Au vu de la stabilité de la configuration $I_1 -H_\gamma$, nous pourrions envisager que les particules de γ subissent, dans leurs premières étapes de germination, un appauvrissement en H (c’est-à-dire une non-stœchiométrie). Au contraire, le cas $+H_\gamma$ mène à une augmentation significative de l’énergie d’interface, ce qui semble indiquer l’existence d’une barrière en énergie empêchant la pénétration de l’hydrogène dans les particules natives de γ issues de la matrice α . De plus, le fait que $+H_\alpha^2$ soit moins favorable que $+H_\alpha^1$ indique que tous les sites ne sont pas équivalents vis-à-vis de l’insertion d’hydrogène dans la couche α adjacente à l’interface.

L’effet de l’hydrogène est aussi étudié sur le variant I_5 pour différents types de défauts en H (voir figure 3.12b). Appliquant nos conclusions établies sur I_1 , une seule période $p = 11$ est utilisée (et $\chi = 2/3$). La comparaison des variants I_1 et I_5 indique que le niveau de stabilité des interfaces présentant des défauts en H est légèrement différent, le cas le plus favorable pour I_5 étant $+H_\alpha^2$ (cf. tableau 3.7). Cela provient probablement des similarités entre l’environnement atomique de T_α^2 dans I_5 et celui de T_α^1 dans I_1 (cf. comparaison des figures 3.11b et 3.11d). Cependant, les tendances générales pour I_5 sont

quasi similaires à celles obtenues pour I_1 , étant donné qu’aucun défaut ne semble générer une interface plus stable que l’interface de référence. Ainsi, les variants I_1 et I_5 , compétitifs dans leur état *idéal* (c’est-à-dire sans défauts), le restent même en présence de défauts en hydrogène.

Les résultats concernant les variants stables I_1 et I_5 montrent qu’un effet notable de l’hydrogène sur les énergies d’interface peut aussi être présent dans les propriétés de FEG. En effet, comme montré par les figures 3.4c et 3.4d, un enrichissement/appauvrissement interfacial en H modifie fortement les profils de FEG, spécialement sur les variants de faible stabilité I_2 et I_6 . Concernant ces variants, il paraît pertinent de s’attarder sur le cas $-H_\gamma$ puisque ce dernier tend à augmenter la profondeur des puits d’énergie (carré bleus pleins sur les profils des figures 3.4c et 3.4d), suggérant que la stabilité de ces variants pourrait être améliorée par l’appauvrissement en H dans les couches γ adjacentes de l’interface. Ainsi, en suivant la logique développée précédemment, l’effet des lacunes d’hydrogène interfaciales ($-H_\gamma$) dans la phase γ de I_2 et I_6 est de même étudiée pour une unique période $p = 11$: au vu de la figure 3.12b, bien que ces défauts induisent une diminution des énergies d’interfaces $\alpha|\gamma$, les variations énergétiques s’avèrent être trop faibles pour que I_2 et I_6 puissent rivaliser avec I_1 et I_5 (voir tableau 3.7). En outre, la confrontation des résultats des couples (I_1, I_5) et (I_2, I_6) suggère que la composition en H tend à diminuer les différences d’énergie entre les différents variants d’interface basale $\alpha|\gamma$.

Finalement, les interactions entre les défauts en H interfaciaux ont été brièvement étudiés pour le variant I_1 . La figure 3.12a (cas $+H_\alpha^1 - H_\gamma$ et $+H_\alpha^1 + H_\gamma$) montre que les effets de l’hydrogène sont entre autres additifs, ce qui traduit de faibles interactions entre les atomes H de l’interface. En raison de la haute complexité combinatoire des défauts, bien que cela n’entre pas dans l’optique de cette présente étude, cette analyse pourrait être par exemple développée au moyen de modèles d’amas.

3.7 Discussion sur les interfaces basales $\alpha|\gamma$

Plusieurs valeurs reportées dans le tableau 3.5 du tenseur SFTS associé à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ ont déjà été calculées dans la bibliographie par CARPENTER et WEATHERLY [76, 125]. Afin de les comparer avec l’équation (3.10), nous avons utilisé les paramètres de maille issus de ces références (cf. 3^{ème} et 5^{ème} lignes du tableau 3.5). Les principales différences avec les résultats de CARPENTER concernent la composante $\varepsilon_{23}^{\text{SFTS}}$ qui vaut approximativement 3% dans notre cas mais est nulle dans [76]. La composante non nulle $\varepsilon_{23}^{\text{SFTS}}$ est due à la quadraticité de γ et est responsable du cisaillement des supercellules relaxées observé à la figure 3.5. Au contraire, l’approche de WEATHERLY [125] mène à une valeur de $\varepsilon_{23}^{\text{SFTS}}$ nettement plus élevée que celle obtenue à partir de l’équation (3.10) (c’est-à-dire approximativement 15%). Nous verrons au chapitre 5 que dans les calculs menés dans [125], il est supposé que le cisaillement requis pour le changement de séquence d’empilement HC \rightarrow CFC est un cisaillement de SHOCKLEY qui modifie la forme et la taille de la maille de γ , et devrait être pris en compte pour obtenir le tenseur SFTS. Dans notre approche, nous supposons que les différentes séquences d’empilement modifient seulement les positions internes des atomes mais pas la forme et la taille de la

supercellule. En conséquence, le cisaillement n'a pas été considéré dans la matrice de transformation proposée à la section 3.4.2. Ce choix est en adéquation avec la relaxation des structures multicouches utilisées pour évaluer les énergies d'interface, étant donné qu'aucun cisaillement de ce type n'est impliqué. Les tenseurs *SFTS* reportés dans la littérature ne sont donc pas pertinents pour notre étude, justifiant l'établissement et l'utilisation de l'équation (3.10).

L'étude ayant porté sur les interfaces basales $\alpha|\gamma$, il semble intéressant de comparer nos résultats avec ceux issus de précédents travaux et obtenus pour ζ -Zr₂H et γ' -ZrH, sachant que ces derniers constituent probablement des hydrures cohérents supplémentaires (cf. section 1.3.3.4). Des calculs *ab initio* ont été effectués pour les interfaces basales cohérentes $\alpha|\zeta$ et $\alpha|\gamma'$ par THUINET et BESSON [13], interfaces pour lesquelles la relation (2.20) a donné pour énergies $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha|\zeta) \approx 0$ et $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha|\gamma') \approx 65 \text{ mJ.m}^{-2}$. Un comportement linéaire de la courbe $\Delta E_{\text{multi}}(p)$ était de même observé par les auteurs pour chaque interface. Notre travail dédié aux interfaces $\alpha|\gamma$ démontre que $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha|\gamma)$, étant égale à $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_1}(\alpha|\gamma)$ ou $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}, I_5}(\alpha|\gamma)$, s'avère plus élevée que $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha|\zeta)$ et $\sigma_{\text{coh}}^{\text{basal}}(\alpha|\gamma')$, et ce, probablement car les structures de ζ -Zr₂H et γ' -ZrH sont HC. De plus, dans le cas $\alpha|\zeta$, le travail de THUINET et BESSON [13] a montré que la non stœchiométrie de ζ pouvait être importante lors de la germination, mais cet effet n'a pas été pris en compte dans notre étude. La non-stœchiométrie de γ ainsi qu'une faible teneur en H dans α pourraient être incorporées dans les calculs *ab initio* des interfaces via l'utilisation de *Special Quasirandom Structures (SQS)* fréquemment utilisées pour mimer les systèmes désordonnés dans de tels calculs. Combiner les *SQS* avec la présente approche pour l'étude d'interfaces pourrait être une alternative intéressante, bien que complexe, pour la modélisation des effets de l'hydrogène dans la matrice α -Zr et dans des précipités tels que γ .

3.8 Interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$: analyse géométrique

3.8.1 Construction géométrique par accollement de plans

Dans cette partie, une analyse géométrique analogue à celle effectuée à la section 3.2 sur les interfaces basales est proposée pour les interfaces prismatiques. Le cas des interfaces prismatiques de type HC|CFC s'avère néanmoins être d'une nature plus complexe que celui des basales. Comme spécifié à la section 3.2 pour les interfaces basales, les degrés de liberté macroscopiques sont fixés par les relations d'épitaxie RO₂ données à l'équation (3.2) et le plan de l'interface. Le nombre de variants d'interface prismatique sera donc distingué par les degrés de liberté microscopiques, c'est-à-dire par le choix des plans d'accolement ainsi que par diverses translations rigides contenues dans le plan de l'interface prismatique ou normales à cette interface.

Avant de poursuivre l'étude géométrique, il convient tout d'abord de stipuler que la construction des structures multicouches prismatiques nécessite le respect de la périodicité basale suivant la direction normale aux plans $(111)_{\gamma}$ et $(0001)_{\alpha}$ en construisant un empilement tel qu'illustré à la figure 3.13 donnant lieu à un nombre total de six plans ba-

saux dans chaque phase. Ce type d'empilement tient effectivement compte de la différence de séquence d'empilement basal entre les deux phases. Par analogie avec la section 3.2, il s'agit maintenant de s'occuper du nombre minimum de couches à prendre en compte dans la structure multicouches suivant la direction normale à l'interface prismatique. En d'autres termes, il s'agit de décrire les deux phases comme une séquence de couches distinctes qualifiées de *prismatiques*. Les couches basales A, B et C se distinguant par leurs coordonnées dans le plan basal, il va de soi que, pour identifier les couches prismatiques, celles-ci doivent se distinguer suivant leurs coordonnées dans le plan prismatique à l'interface. Pour ce faire, considérons dans un premier temps que :

- Les directions normales à l'interface prismatique sont les directions $[\bar{1}100]_\alpha$ et $[11\bar{2}]_\gamma$ (c'est-à-dire interface prismatique de type P_I).
- La phase γ -ZrH est non pas TFC mais CFC sans tenir compte des atomes H.

À la lumière de la figure 3.14, il s'avère que l'empilement prismatique est différent d'une phase à l'autre, ce qui s'explique entre autres par la différence de séquence d'empilement basale. En effet, l'empilement se fait par six plans ABØCDØ dans un cristal HC et de six plans EFGHIJ dans un cristal CFC, cette dénomination s'inspirant de celle adoptée par KAPINOS et al. [234]. Les plans nommés Ø correspondent à des plans prismatiques vides, c'est-à-dire ne contenant aucun atome de zirconium. Contrairement aux couches basales, aucune couche prismatique n'est partagée par les deux phases en raison des différentes densités atomiques des plans prismatiques entre les structures CFC et HC.

Puisque les séquences d'empilement prismatiques des deux phases sont différentes, plusieurs variants d'interface prismatique sont possibles suivant le choix des degrés de liberté microscopiques. Une liste exhaustive est donnée dans le tableau 3.8 : le nombre de séquences possibles depuis l'interface étant égal à 12 dans chaque phase, un ensemble initial de 144 interfaces potentielles peut être considéré. Il est ensuite facile de démontrer que certaines configurations sont équivalentes par des opérations de symétrie. En considérant le vecteur $\mathbf{u}_c = \frac{1}{2}[0001]_{\text{HC}} = \frac{1}{3}[111]_{\text{CFC}}$ (cf. figures 3.14c et 3.14d), l'application de la translation $\mathcal{T}_{2\mathbf{u}_c}$ sur une interface de type ABØCDØ|EFGHIJ ne modifie que l'empilement prismatique de la phase CFC et donne ainsi l'interface ABØCDØ|LJFEFGH (par exemple, $\mathcal{T}_{2\mathbf{u}_c}(\text{E}) \rightarrow \text{I}$), la séquence prismatique dans α étant invariante par translation $2\mathbf{u}_c$. L'application de $\mathcal{T}_{3\mathbf{u}_c}$ sur cette même interface ne modifie que l'empilement prismatique de la phase HC et donne cette fois l'interface DCØBAØ|EFGHIJ (par exemple, $\mathcal{T}_{3\mathbf{u}_c}(\text{A}) \rightarrow \text{D}$). Dès lors, nous pouvons en déduire les équivalences pour toute séquence prismatique HC invariante par translation $\mathcal{T}_{2\mathbf{u}_c}$ et toute séquence prismatique CFC invariante par translation $\mathcal{T}_{3\mathbf{u}_c}$ données respectivement par la partie gauche et droite de l'équation (3.14), ce qui a pour effet de réduire le nombre de variants à 24 interfaces prismatiques potentielles :

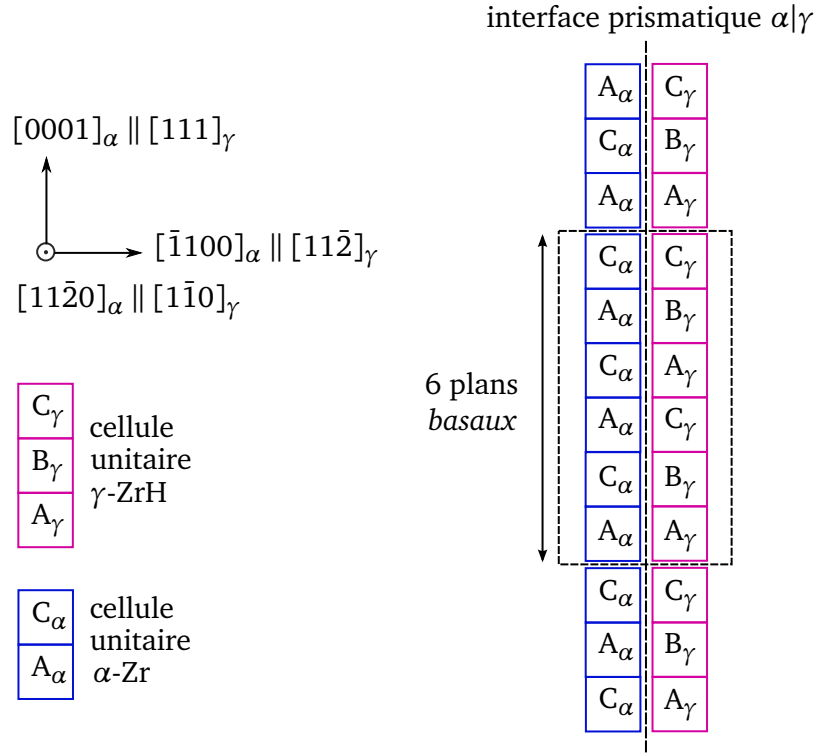


FIGURE 3.13 – Illustration schématique d’une structure multicouche contenant une interface prismatique $\alpha|\gamma$ dont la périodicité suivant la normale aux plans $(111)_\gamma$ et $(0001)_\alpha$ est respectée via la présence de six plans basaux dans chaque phase.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{EFGHIJ} \equiv \text{GHIJEF} \equiv \text{IJEFGH} \\ \text{FGHIJE} \equiv \text{HIJEFG} \equiv \text{JEFGHI} \\ \text{JIHGFE} \equiv \text{HGFEJI} \equiv \text{FEJIHG} \\ \text{EJIHGF} \equiv \text{IHGFEJ} \equiv \text{GFEJIH} \end{array} \right. \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} \text{AB}\emptyset\text{CD}\emptyset \equiv \text{DC}\emptyset\text{BA}\emptyset \\ \text{B}\emptyset\text{CD}\emptyset\text{A} \equiv \text{C}\emptyset\text{BA}\emptyset\text{D} \\ \emptyset\text{CD}\emptyset\text{AB} \equiv \emptyset\text{BA}\emptyset\text{DC} \\ \text{CD}\emptyset\text{AB}\emptyset \equiv \text{BA}\emptyset\text{DC}\emptyset \\ \text{D}\emptyset\text{AB}\emptyset\text{C} \equiv \text{A}\emptyset\text{DC}\emptyset\text{B} \\ \emptyset\text{AB}\emptyset\text{CD} \equiv \emptyset\text{DC}\emptyset\text{BA} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Ensuite, il est possible de démontrer que, pour ces 24 configurations, certaines d’entre elles sont équivalentes en considérant, dans un premier temps, l’application de \mathcal{R}_θ correspondant à l’opération de rotation d’un angle π autour d’un axe perpendiculaire à l’interface prismatique passant respectivement par les atomes B et H des phases HC et CFC en épitaxie (atomes entourés dans les blocs de référence donnés aux figures 3.14c et 3.14d) : \mathcal{R}_θ transforme ainsi les positions J et I de la phase CFC en F et G (et inversement) mais ne modifie pas les positions des atomes de la phase HC. Nous en déduisons donc, pour toute séquence prismatique HC invariante par rotation \mathcal{R}_θ , les équivalences données à l’équation (3.15) réduisant ainsi le nombre de variants prismatiques à 12 configurations

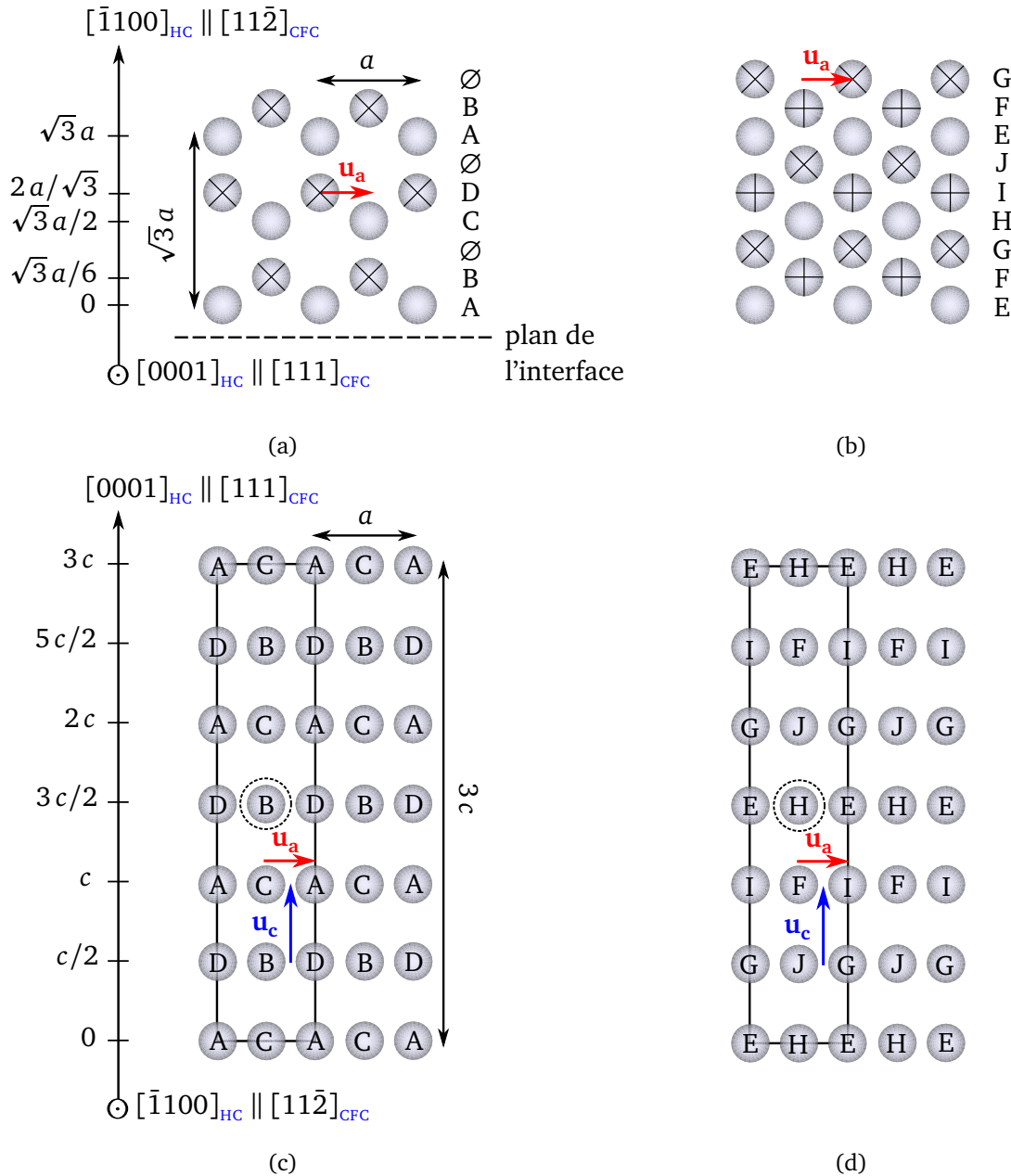


FIGURE 3.14 – Représentation schématique de l’alternance des traces des plans prismatiques dans les plans (a) $(0001)_{HC}$ et (b) $(111)_{CFC}$ où les symboles indiquent que leurs cotes suivant les directions $[0001]_{HC}$ et $[111]_{CFC}$ diffèrent. Projection de ces plans prismatiques sur le plan d’interface (c) $(\bar{1}100)_{HC}$ et (d) $(11\bar{2})_{CFC}$ (où la périodicité basale définie à la figure 3.13 est respectée). L’empilement prismatique est constitué de six plans $AB\emptyset CD\emptyset$ $[234]$ dans un cristal HC et de six plans $EFGHIJ$ dans un cristal CFC . Les blocs représentés par les traits noirs pleins en (c) et (d) correspondent aux blocs de référence en épitaxie.

TABLEAU 3.8 – Séquences d’empilement prismatiques propres aux structures HC et CFC où six plans prismatiques sont nécessaires pour conserver les structures.

Structure HC		Structure CFC	
ABØCDØ	DCØBAØ	EFGHIJ	JIHGFE
BØCDØA	CØBAØD	FGHIJE	IHGFEJ
ØCDØAB	ØBAØDC	GHIJEF	HGFEJI
CDØABØ	BAØDCØ	HIJEFG	GFEJIH
DØABØC	AØDCØB	IJEFGH	FEJIHG
ØABØCD	ØDCØBA	JEFGHI	EJIHGF

différentes notées de J_1 à J_{12} et données dans le tableau 3.9.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{EFGHIJ} \equiv \text{EJIHGF} \\ \text{FGHIJE} \equiv \text{JIHGFE} \end{array} \right. \quad (3.15)$$

Enfin, en considérant le vecteur $\mathbf{u}_a = 1/6[11\bar{2}0]_{\text{HC}} = 1/4[1\bar{1}0]_{\text{CFC}}$, l’application de translations $\mathcal{T}_{\mathbf{u}_a+2\mathbf{u}_c}$ ou $\mathcal{T}_{\mathbf{u}_a-2\mathbf{u}_c}$ permet de se suffire de seulement 6 variants d’interfaces notés de J_1 à J_6 : à titre d’exemple, l’application de $\mathcal{T}_{\mathbf{u}_a-2\mathbf{u}_c}$ à J_8 donne J_1 tandis que l’application de $\mathcal{T}_{\mathbf{u}_a+2\mathbf{u}_c}$ à J_7 donne J_2 (cf. tableau 3.9).

Cette analyse préliminaire des interfaces prismatiques repose seulement sur des fondements géométriques. La stabilité des interfaces résulte d’un processus de minimisation d’énergie pouvant entraîner un écart significatif par rapport à de tels modèles géométriques idéalisés. Sachant que cette analyse prend en compte les plans vides situés à l’interface, il ne semble pas pertinent de conserver les configurations prismatiques J_5 et J_6 , sachant qu’après relaxation le plan Ø est susceptible de se résorber de sorte que ces variants correspondraient finalement aux variants J_2 et J_1 respectivement (cf. tableau 3.9). De plus, à l’examen des variants J_2 et J_3 , il se trouve que certaines distances interatomiques entre deux atomes de part et d’autre de l’interface sont égales à $a/2\sqrt{3} \approx 0,93 \text{ \AA}$, ce qui est bien inférieur au rayon atomique des atomes de zirconium égal à $1,60 \text{ \AA}$. Ainsi, seuls les variants J_1 et J_4 seront considérés par la suite.

3.8.2 Effet de l’hydrogène

Il convient de rappeler que cette analyse géométrique préliminaire des interfaces prismatiques HC|CFC ne tient pas compte de la structure TFC de γ et néglige la présence d’atomes d’hydrogène dans cette dernière pour des questions de simplifications géométriques. Au vu des figures 3.15a et 3.15b, il s’avère que, un plan prismatique sur deux, des atomes d’hydrogène partagent les mêmes coordonnées suivant les directions $[11\bar{2}0]_\alpha \parallel [1\bar{1}0]_\gamma$ et $[\bar{1}100]_\alpha \parallel [11\bar{2}]_\gamma$ que les atomes de zirconium de ce plan. En outre, par analogie avec les plans de Zr, des plans prismatiques d’hydrogène peuvent de même être définis. Ainsi, les variants J_i peuvent se diviser en deux sous-variants J_i^{H} et J_i^{H} où les exposants « H » et « $\bar{\text{H}}$ » dénotent respectivement la présence et l’absence d’un plan

TABLEAU 3.9 – Dénomination des diverses configurations géométriques d’interfaces prismatiques HC|CFC.

Configurations	Séquence d’empilement			
J_1	EFGHIJ ABØCDØ			
J_2	FGHIJE ABØCDØ			
J_3	EFGHIJ BØCDØA			
J_4	FGHIJE BØCDØA			
J_5	EFGHIJ ØCDØAB			
J_6	FGHIJE ØCDØAB			
J_7	EFGHIJ CDØABØ	$\xrightarrow{\mathcal{T}_{u_a+2u_c}}$	FGHIJE ABØCDØ	(J_2)
J_8	FGHIJE CDØABØ	$\xrightarrow{\mathcal{T}_{u_a-2u_c}}$	EFGHIJ ABØCDØ	(J_1)
J_9	EFGHIJ DØABØC	$\xrightarrow{\mathcal{T}_{u_a+2u_c}}$	FGHIJE BØCDØA	(J_4)
J_{10}	FGHIJE DØABØC	$\xrightarrow{\mathcal{T}_{u_a-2u_c}}$	EFGHIJ BØCDØA	(J_3)
J_{11}	EFGHIJ ØABØCD	$\xrightarrow{\mathcal{T}_{u_a+2u_c}}$	FGHIJE ØCDØAB	(J_6)
J_{12}	FGHIJE ØABØCD	$\xrightarrow{\mathcal{T}_{u_a-2u_c}}$	EFGHIJ ØCDØAB	(J_5)

H à l’interface. Sachant qu’un plan H est présent tous les deux plans prismatiques, un nombre pair de couches prismatiques dans γ est rédhibitoire pour la création de multicouches prismatiques comprenant une paire d’interfaces identiques. L’hydrure γ doit donc contenir un nombre de couches prismatiques N_γ tel que :

$$N_\gamma \in \left\{ \underbrace{6}_{\text{condition de caractérisation}} + \overbrace{(2n-1)}^{\text{condition d'imparité}} \mid n \in \mathbb{N}^* \right\} = \{7, 9, 11, 13, \dots\} \quad (3.16)$$

où le nombre 6 dénote les six couches prismatiques minimales et nécessaires à la définition de l’interface.

Globalement, ces analyses géométriques permettent d’identifier deux variants stables potentiels des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ soit les variants J_1 et J_4 possédant chacun deux sous-variants suivant les plans H dont la séquence prismatique est constituée. La prochaine section sera donc dédiée à une étude structurale et énergétique plus détaillée des configurations suivantes : J_1^H , J_1^H , J_4^H et J_4^H .

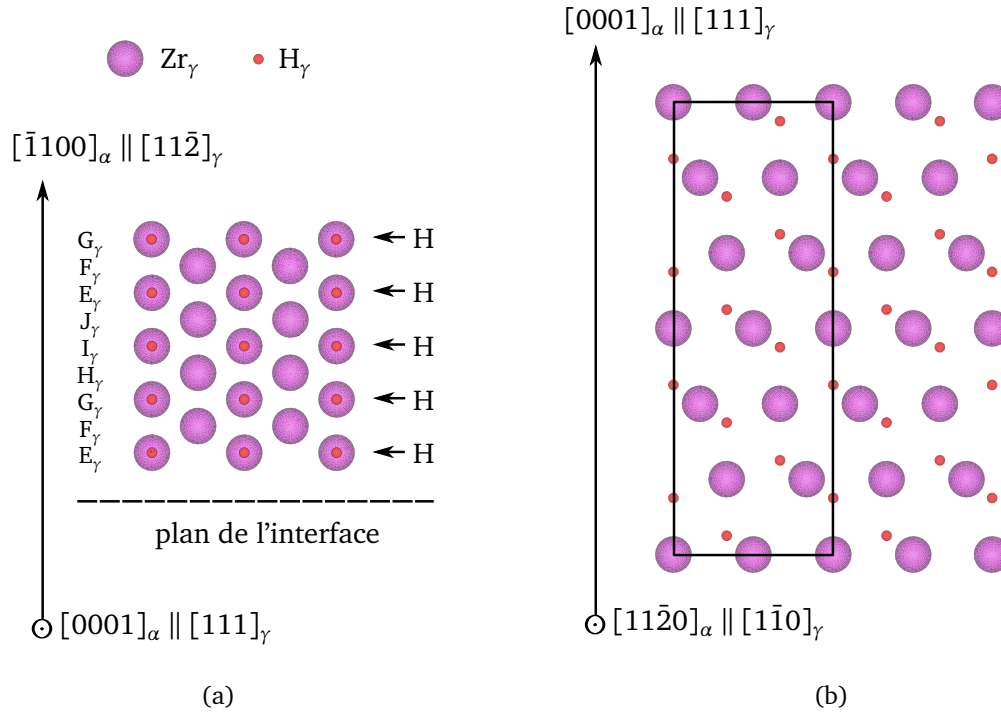


FIGURE 3.15 – Représentation de l’empilement de couches prismatiques de Zr dans la phase γ -ZrH projeté suivant les directions normales aux plans (a) $(0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma$ et (b) $(11\bar{2}0)_\alpha \parallel (1\bar{1}0)_\gamma$. Les flèches accompagnées du label « H » dénotent des plans prismatiques de zirconium contenant H fait partie que nous nommerons plans prismatiques H (les autres étant notés « \bar{H} »).

3.8.3 Énergies d’interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$

Comme montré par l’étude détaillée de la partie consacrée aux interfaces basales (cf. section 3.4 et 3.5), la combinaison [*ab initio*+TM] s’avérait être pertinente pour déterminer l’énergie d’interface cohérente relative à chaque configuration basale. Il semble ainsi logique d’appliquer la même méthodologie aux différents variants J_1 et J_4 des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ préalablement choisis, même si aucune validation de cette méthodologie n’a été effectuée sur ce type d’interface. Pour ce faire, une seule structure multicouche par variant, dont la période correspondant au nombre de couches prismatiques et la proportion sont fixées, est générée. Dans l’optique d’une combinaison avec la TM pour déterminer l’énergie d’interface cohérente relative à chaque configuration, l’énergie de ces multicouches est calculée *ab initio*.

Au vu des figures 3.16 et 3.17 représentant les structures multicouches des variants J_1^H et J_4^H de périodes respectives égales à 18 et 16 incluant les plans vides \emptyset_α , les unités structurales (lignes rouges en gras) indiquent que la structure des interfaces relatives à ces variants n’est pas préservée après relaxation à l’échelle atomique. En effet, contrairement à γ , la phase α subit un changement de structure (cf. motifs de ces phases donnés

aux figures 3.16d et 3.17d). À l'examen de l'énergie d'excès $\Delta E_{\text{multi}}/2A$ de ces variants prismatiques spécifiée dans le tableau 3.10, une différence d'environ 110 mJ.m^{-2} est à relever entre ces configurations. Bien que ces configurations soient instables, cette différence signifie que le variant J_1^H apparaît énergétiquement plus favorable. Il convient de préciser que ces conclusions sont de même valides pour les sous-variants J_1^H ou J_4^H de périodes identiques et dont les structures relaxées ne sont pas représentées, où une différence d'environ 110 mJ.m^{-2} entre J_1^H ou J_4^H est de même observée. L'hydrogène ne semble donc pas contribuer à la préservation de la structure des interfaces. De plus, une différence d'environ 75 mJ.m^{-2} est à noter entre sous-variants de même variant, indiquant que la présence d'un plan H à l'interface est énergétiquement moins favorable. Afin de parer à d'éventuels changements de structure, plusieurs multicouches de paires d'interfaces $J_1^H + J_1^H$ de périodes et de volumes plus élevés sont envisagées (cf. tableau 3.10), les autres variants n'étant plus considérés par la suite en raison de leurs énergies plus élevées. Globalement, la considération de ces multicouches prismatiques ne nous permet pas non plus d'évaluer l'énergie d'interface, puisqu'une nouvelle fois les paires d'interfaces ne sont pas conservées après relaxation. Les structures relaxées s'apparentent effectivement à celle illustrée à la figure 3.16, comme en témoignent leurs énergies d'excès très voisines (cf. tableau 3.10). La multicouche de période $p = 20$ représentée à la figure 3.18 attire néanmoins notre attention au vu de son énergie relativement plus faible que ses homologues ($\Delta E_{\text{multi}}/2A \approx 440 \text{ mJ.m}^{-2}$, cf. tableau 3.10). La phase α adopterait *a priori* un empilement de même type que l'hydrure, c'est-à-dire de type TFC. Les projections suivant les directions \mathbf{w}_γ et \mathbf{w}_α définies à la figure 3.18b mettent effectivement en évidence les motifs typiques d'un empilement basal de trois couches distinctes dans chaque phase. L'angle $(\mathbf{w}_\gamma, \mathbf{w}_\alpha)$ environ égal à 6° peut s'expliquer par la tétragonalité de la phase γ , la matrice étant dépourvue d'hydrogène adopterait une structure cristallographique plus proche du CFC. À l'examen de la structure atomique de cette multicouche, il apparaît que le nombre d'atomes de Zr par couche basale est constant. Cette propriété est par ailleurs vérifiée pour tout nombre de couches prismatiques N_γ multiple de 3. Dès lors qu'une multicouche vérifie cette propriété, cette dernière sera considérée comme étant de type II (cf. tableau 3.6). Toute multicouche ne présentant pas cette caractéristique sera qualifiée de type I. C'est pourquoi la construction de multicouches prismatiques via le processus conservatif de type SHOCKLEY est proposée dans la section suivante.

3.9 Construction géométrique par cisaillement de type SHOCKLEY

Pour construire des interfaces de type HC|CFC, nous proposons un processus cisaillement lié à des dislocations partielles de SHOCKLEY (représentées à la figure 1.19b du chapitre 1) comme suggéré par CARPENTER [124]. Il existe plusieurs moyens de cisailer les plans HC pour obtenir une structure CFC, les deux approches les plus naturelles sont données ci-dessous :

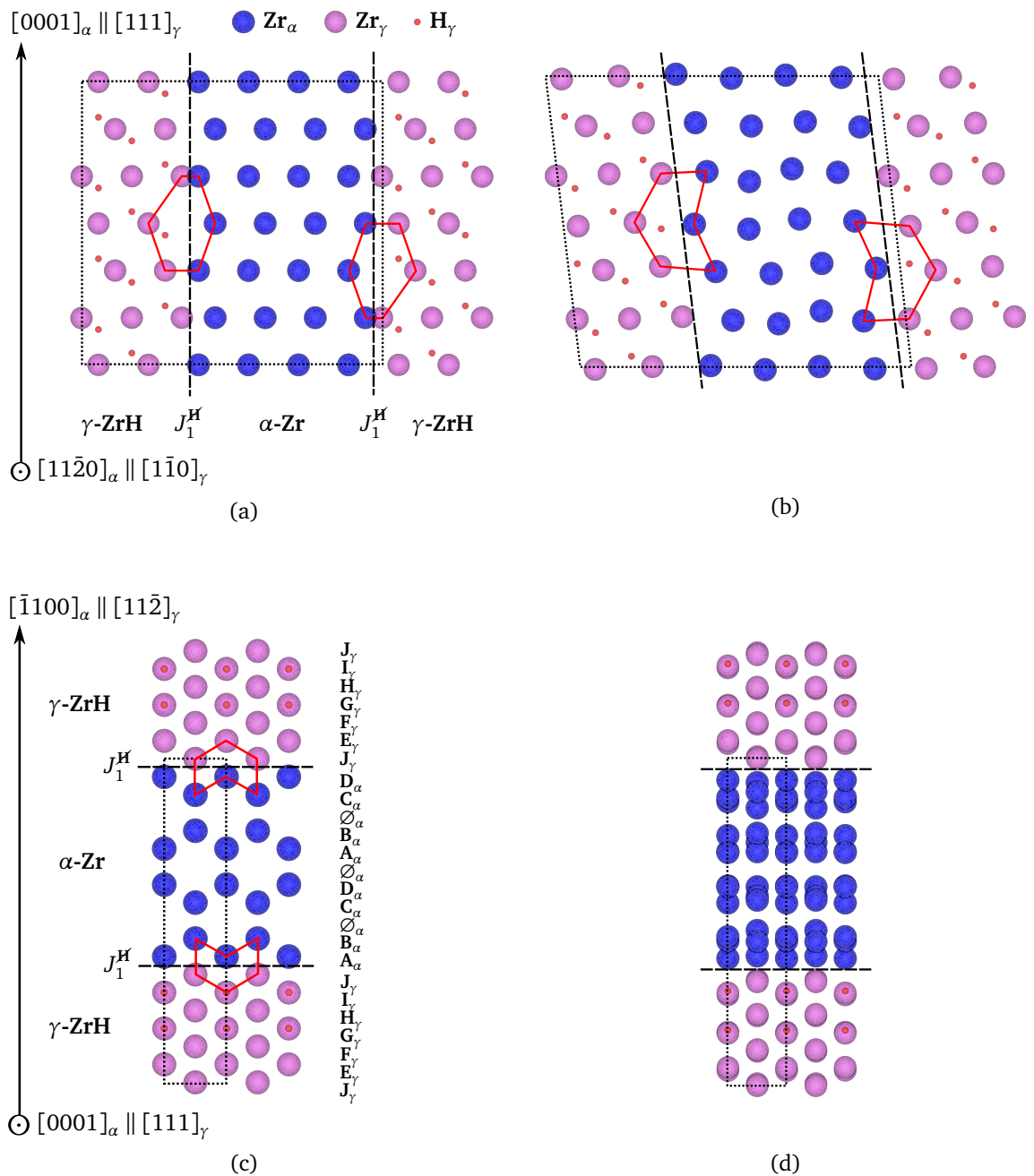


FIGURE 3.16 – Variant J_1^H des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ issu de calculs *ab initio* : configuration géométrique de période $p = 18$ et de proportion $\chi = 7/18$ (a)+(c) avant relaxation et (b)+(d) complètement relaxée. (a)+(b) et (c)+(d) sont respectivement projetées suivant les directions normales aux plans $(11\bar{2}0)_\alpha \parallel (1\bar{1}0)_\gamma$ et $(0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma$. Les lignes rouges en gras et grises pointillées indiquent respectivement les unités structurales des interfaces et la supercellule utilisée.

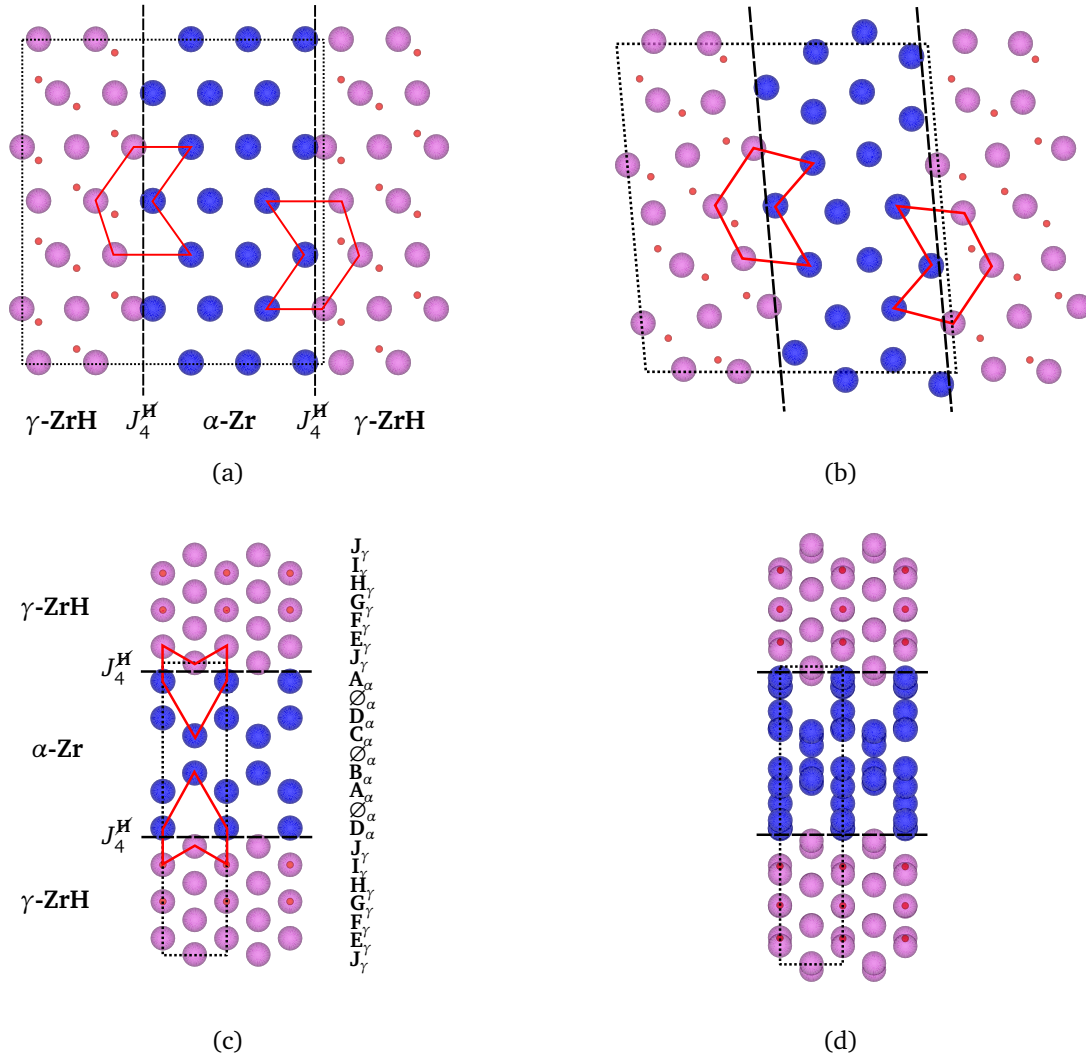


FIGURE 3.17 – Variant J_4^H des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ issu de calculs *ab initio* : configuration géométrique de période $p = 16$ et de proportion $\chi = 7/16$ (a)+(c) avant relaxation et (b)+(d) complètement relaxée. (a)+(b) et (c)+(d) sont respectivement projetées suivant les directions normales aux plans $(11\bar{2}0)_\alpha \parallel (1\bar{1}0)_\gamma$ et $(0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma$ (symboles et directions cristallographiques identiques à ceux de la figure 3.16).

TABLEAU 3.10 – Séquences d’empilement des structures multicouches utilisées pour l’évaluation des énergies d’excès $\Delta E_{\text{multi}}/2A$ et d’interfaces prismatiques $\sigma_{\text{semi-coh}}^{\text{prism}}(\alpha|\gamma)$ (en mJ.m^{-2}) des configurations J_1 , J_4 , et J_1^S .

Séquence d’empilement de la structure multicouche	Paire d’interfaces		Type (I/II)	Nombre d’atomes n_i			Période P	Proportion χ	Excès d’énergie $\Delta E_{\text{multi}}/2A$	Énergie d’interface $\sigma_{\text{semi-coh}}^{\text{prism}}(\alpha \gamma)$
	$J_m + J_n$	$J_m + J_n$		n_{Zr_a}	n_{Zr_γ}	n_{H_γ}				
$J_1 E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^H + J_1^H$	$J_1^H + J_1^H$	I	24	14	12	18	7/18	782	-
$J_1(E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma)_2 (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_2 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^H + J_1^H$	$J_1^H + J_1^H$	I	24	14	16	18	7/18	858	-
$J_1 E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_2 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^H + J_1^H$	$J_1^H + J_1^H$	I	36	14	12	24	7/24	764	-
$J_1(E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma)_2 (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_2 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^H + J_1^H$	$J_1^H + J_1^H$	I	48	26	24	30	13/30	770	-
$H_1 I_1 J_1 E_1 F_1 G_1 H_1 I_1 J_1 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^H + J_1^H$	$J_1^H + J_1^H$	II	24	18	16	20	9/20	444	-
<hr/>										
$J_4 E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha$	$J_4^H + J_4^H$	$J_4^H + J_4^H$	I	18	14	12	16	7/16	895	-
$J_4(E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma)_2 D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha$	$J_4^H + J_4^H$	$J_4^H + J_4^H$	I	18	14	16	16	7/16	970	-
<hr/>										
$J_1^S E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma^S A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	II	24	12	12	18	7/18	412	-
$J_1^S(E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma^S)_2 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	II	36	12	12	24	7/24	495	-
$J_1^S E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma^S (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_2 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	II	48	24	24	30	13/30	650	-
$J_1^S(E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma^S)_2 (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_5 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	II	72	24	24	48	13/48	827	725
$J_1^S E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma^S (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_6 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	II	84	24	24	54	13/54	847	738
$J_1^S(E_\gamma F_\gamma G_\gamma H_\gamma I_\gamma J_\gamma^S)_2 (A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha \varnothing_\alpha)_7 A_\alpha B_\alpha \varnothing_\alpha C_\alpha D_\alpha$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	II	96	24	24	60	13/60	861	751

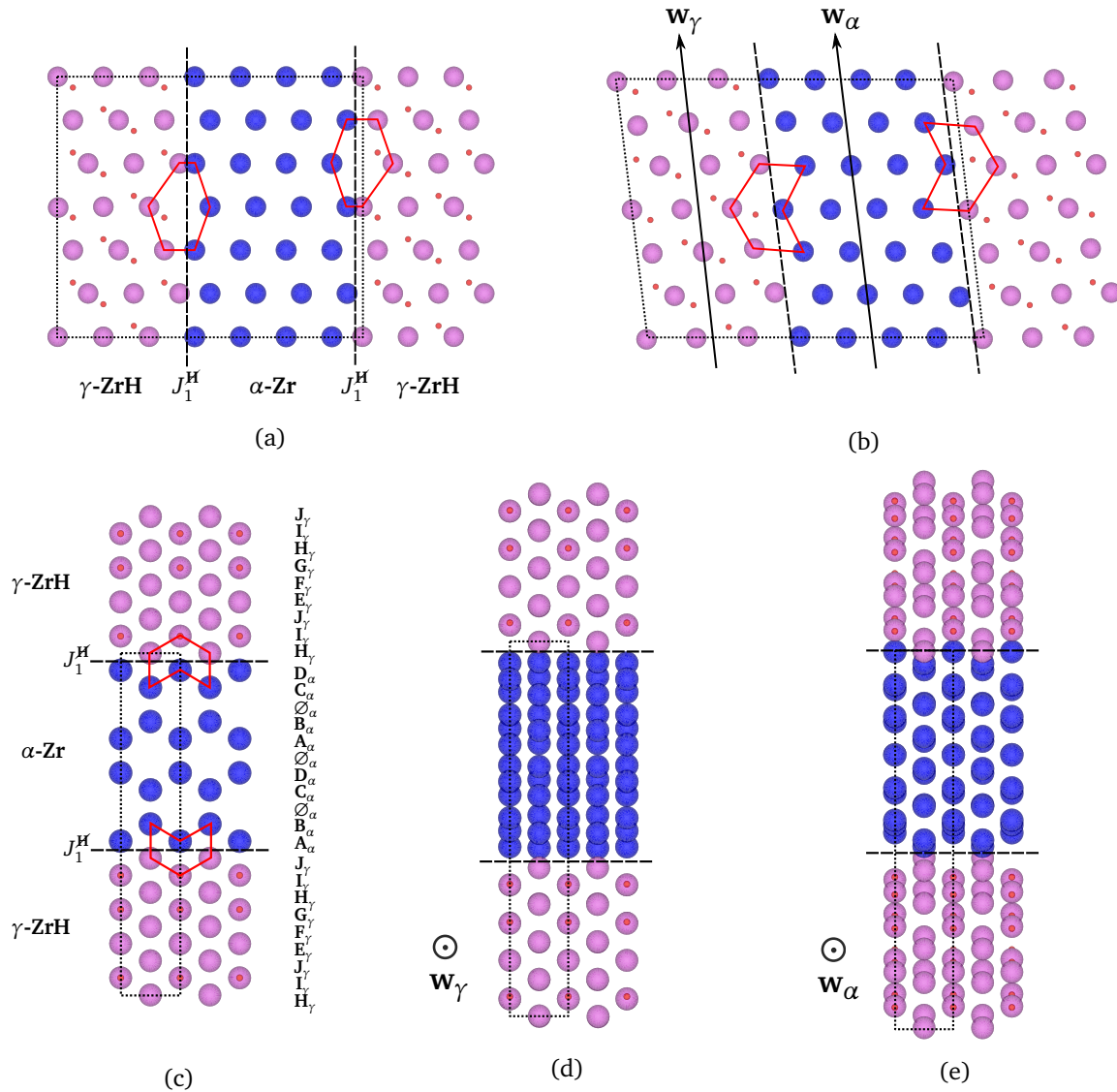


FIGURE 3.18 – Variant J_1^H des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ issu de calculs *ab initio* : configuration géométrique de période $p = 20$ et de proportion $\chi = 9/20$ (a)+(c) avant relaxation et (b)+(d)+(e) complètement relaxée. (a)+(b) et (c) sont respectivement projetées suivant les directions normales aux plans $(11\bar{2}0)_\alpha \parallel (1\bar{1}0)_\gamma$ et $(0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma$ tandis que (d) et (e) sont respectivement projetées suivant les directions w_γ et w_α définies en (b) et où $\widehat{(w_\gamma, w_\alpha)} \approx 6^\circ$ (symboles et directions cristallographiques identiques à ceux de la figure 3.16).

- ① Une première possibilité repose sur l'application d'un seul type de partielle de SHOCKLEY, c'est-à-dire la séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_1)$ induisant un changement de forme macroscopique (cf. figure 3.19a).
- ② Une seconde possibilité repose sur l'application des 3 partiels en nombre équivalent et de manière alternée, c'est-à-dire la séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ n'induisant pas de changement de forme macroscopique (cf. figure 3.19b).

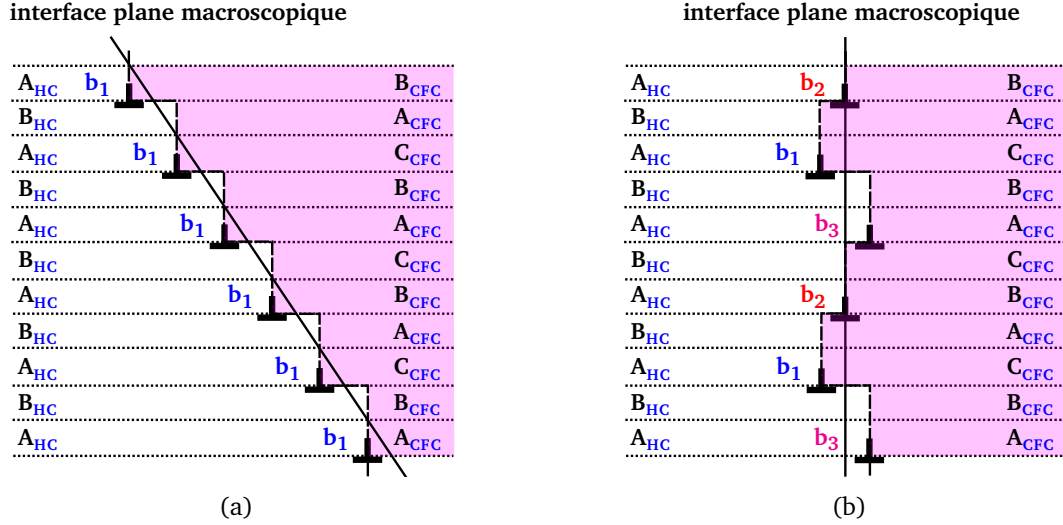


FIGURE 3.19 – Représentation schématique des différentes manières de transformer un cristal HC (ou CFC) en cristal CFC (ou HC) en utilisant : (a) un seul type de partielle de SHOCKLEY \mathbf{b}_1 ; (b) une combinaison des 3 partiels de SHOCKLEY $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$. Les directions cristallographiques sont identiques à celles préalablement définies à la figure 3.13 tandis que les différentes partiels sont définies à la figure 3.3a.

La présence de séquences $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ a été prédite par une récente étude sur le système Zr-H au moyen de simulations à l'échelle atomique [235]. De plus, il sera démontré au chapitre 4 que la combinaison des trois partiels alternées $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ est énergétiquement plus stable que celle impliquant un seul type de partielle. Le cas ① est donc écarté pour la suite. La construction d'une interface prismatique $\alpha|\gamma$ repose ainsi sur l'application des trois partiels de SHOCKLEY telle qu'envisagée dans le cas ②. Pour ce faire, partons d'un système $\alpha|\gamma$ comprenant six couches prismatiques dans chaque phase et où γ est supposé être complètement cohérent avec la matrice α -Zr (c'est-à-dire en configuration HC) et dépourvue d'atomes H (par simplification). Au vu de la symétrie du système HC, deux séquences prismatiques α -HC | γ -HC, à reproduire périodiquement, sont possibles :

$$(i) \quad \alpha\text{-HC} | \gamma\text{-HC} \equiv A_\alpha B_\alpha \emptyset_\alpha C_\alpha D_\alpha \emptyset_\alpha | A_\gamma B_\gamma \emptyset_\gamma C_\gamma D_\gamma \emptyset_\gamma$$

$$(ii) \quad \alpha\text{-HC} | \gamma\text{-HC} \equiv B_\alpha \emptyset_\alpha C_\alpha D_\alpha \emptyset_\alpha A_\alpha | B_\gamma \emptyset_\gamma C_\gamma D_\gamma \emptyset_\gamma A_\gamma$$

Appliquons la combinaison de partielles de SHOCKLEY ($\mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$) à l'empilement basal de γ supposé HC relatif à chacune des séquences prismatiques (i) et (ii), ce qui génère les multicouches finales $\alpha\text{-Zr}|\gamma\text{-CFC}$ respectivement représentées aux figures 3.20d (ou 3.20h) et 3.21b. Concernant le cas (i), les unités structurales (lignes rouges en pointillés et en gras des figures 3.20d et 3.20h) indiquent que les interfaces générées sont identiques. En revanche, pour le cas (ii), des fautes d'empilement basales instables sont générées à l'interface (cf. lignes rouges en pointillés et en gras sur la figure 3.21b), et ce, pour toute combinaison de partielles, cette configuration ne sera donc pas retenue pour la suite de l'étude. À noter que, pour le cas (i), une combinaison de partielles ($\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3$) aurait généré des interfaces identiques, contrairement aux combinaisons ($\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$), ($\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_2$), ($\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_1$) et ($\mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1$) qui auraient généré une faute d'empilement instable telle que représentée à la figure 3.21b.

Imaginons désormais que la séquence (i) soit étendue à un plus grand nombre de couches prismatiques dans $\gamma\text{-HC}$. Il s'avère que pour que les interfaces résultantes soient identiques, la phase γ doit absolument contenir un nombre pair de couches prismatiques. Si cette condition n'est pas respectée, une des interfaces de la structure multicouche résultante présentera une faute d'empilement basale instable.

Finalement, une seule paire d'interfaces prismatiques semble envisageable via le processus par cisaillement de SHOCKLEY. Un examen de la structure atomique de ces interfaces paraît donc logique afin de faire le lien avec les différents variants géométriques listés dans le tableau 3.9. Bien que le processus de SHOCKLEY permette à ces multicouches d'être classées dans la catégorie de type II, ces dernières n'en restent pas moins différentes de leurs homologues géométriques. La multicouche issue d'un tel processus et représentée à la figure 3.20h présente effectivement un nombre de couches prismatiques N_γ non multiple de 3, ce qui serait rédhibitoire dans le cas des multicouches obtenues par accolement de plans. En revanche, contrairement aux structures construites par accolement de plans de type II dont un exemple est donné à la figure 3.18a, le nombre d'atomes de Zr par couche prismatique dans γ n'est pas constant de sorte que les plans de cette phase situés à l'interface paraissent incomplets. Il est donc possible de considérer les interfaces de SHOCKLEY comme des interfaces obtenues par accolement de plans auxquelles des portions de matière auraient été retirées.

Pour distinguer les deux constructions, la couche incomplète J_γ sera renommée J_γ^S (où l'exposant « S » fait référence à SHOCKLEY) et puisqu'un seul variant réaliste et stable d'interface prismatique est possible via l'opération des dislocations partielles, le variant sera quant à lui nommé J_1^S . La prochaine section sera donc dédiée à une étude structurale et énergétique à l'échelle atomique plus détaillée de ce variant, une comparaison énergétique avec les variants géométrique de type I et II sera notamment effectuée. Il convient par ailleurs de signaler que du fait de la présence de dislocations partielles aux interfaces prismatiques, ces interfaces sont finalement considérées comme étant semi-cohérentes.

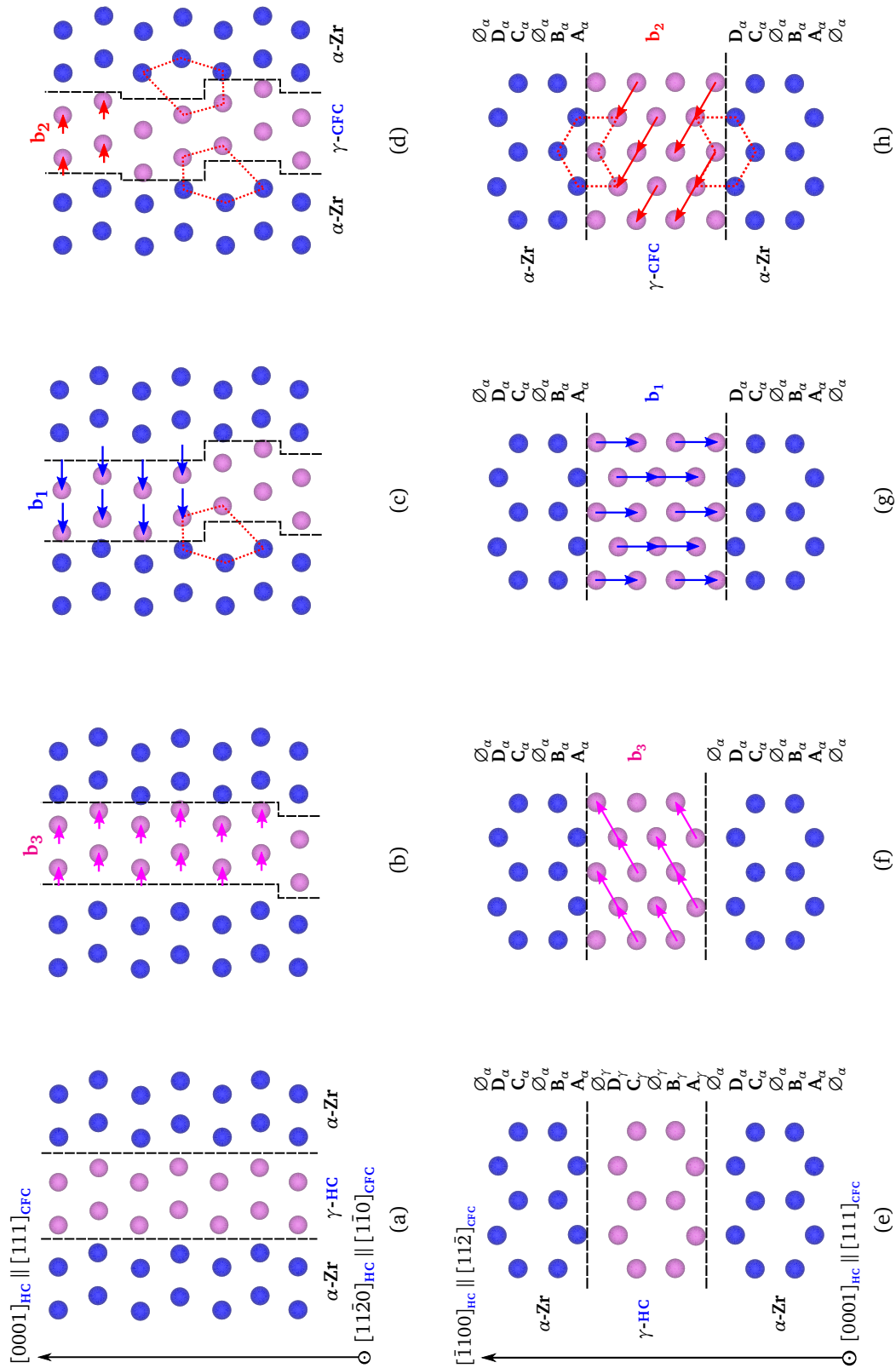


FIGURE 3.20 – (a)+(e) Interface $\alpha\text{-Zr}|\gamma\text{-HC}$ initiale de séquence d'empilement prismatique $A_\alpha B_\alpha \emptyset_\alpha C_\alpha D_\alpha \emptyset_\alpha | A_\gamma B_\gamma \emptyset_\gamma C_\gamma D_\gamma \emptyset_\gamma$. Application de la séquence de partielle de SHOCKLEY (b)+(f) \mathbf{b}_3 (c)+(g) \mathbf{b}_1 (d)+(h) \mathbf{b}_2 (interface $\alpha\text{-Zr}|\gamma\text{-CFC}$ finale). Les lignes rouges en gras représentent les unités structurales.

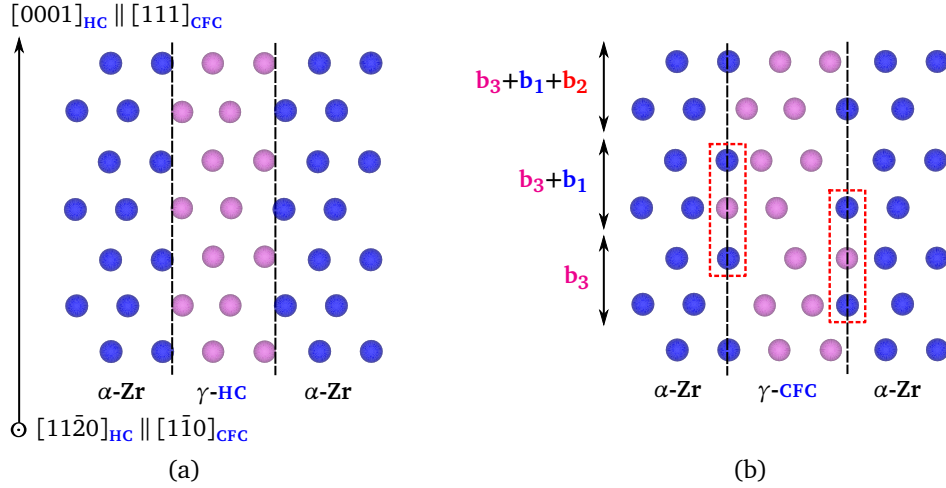


FIGURE 3.21 – (a) Interface α -Zr| γ -HC initiale de séquence d’empilement prismatique $B_\alpha O_\alpha C_\alpha D_\alpha O_\alpha A_\alpha | B_\gamma O_\gamma C_\gamma D_\gamma O_\gamma A_\gamma$ et (b) application de la séquence de partielles de SHOCKLEY $b_3+b_1+b_2$ générant une interface finale α -Zr| γ -CFC. Les lignes rouges en pointillés et en gras indiquent une faute d’empilement basale instable à l’interface.

3.9.1 Énergies d’interfaces semi-cohérentes prismatiques $\alpha|\gamma$

Trois multicouches relatives au variant $J_1^{S,H}$ de période p et de proportion volumique χ identiques à celles des multicouches $J_1^H + J_1^H$ abordées à la section 3.8.3 sont générées afin d’établir une comparaison énergétique directe entre les deux modes de construction. Le sous-variant J_1^H étant défavorable, nous ne considérons que la configuration $J_1^{S,H}$ l’est tout autant de sorte que la question de la localisation des atomes H aux interfaces ne se pose pas. Par ailleurs, pour chaque multicouche comprenant une paire $J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$, le précipité est purement stœchiométrique.

Au vu des résultats répertoriés dans le tableau 3.10, les énergies d’excès des configurations $J_1^{S,H}$ sont nettement plus faibles que celles des variants J_1^H et entrent en compétition avec les multicouches par accollement de plans de type II. Néanmoins, à l’image de la structure relaxée de la multicouche de paire d’interfaces $J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$ donnée à la figure 3.22, dans chaque cas la matrice subit à nouveau un changement de structure pour adopter une structure cristallographique proche du TFC, c’est-à-dire un empilement du même type que l’hydrure et où un angle $(\widehat{\mathbf{w}_\gamma, \mathbf{w}_\alpha})$ d’environ 6° est de même observé. Ainsi, il semble énergétiquement plus favorable qu’une faute d’empilement se développe dans la matrice et dans chaque plan de glissement au détriment de la conservation des dislocations interfaciales. Les dislocations s’étalant certainement sur un nombre de rangées atomiques dans α non négligeable, il paraît logique d’augmenter le volume à cisailier de la matrice pour conserver les dislocations partielles interfaciales. Tout en gardant la période p_γ constantes, trois multicouches supplémentaires de périodes $p_\alpha \in \{35, 41, 47\}$ sont ainsi considérées. À l’issue des simulations DFT, il s’avère que les interfaces prismatiques

sont conservées dans chaque cas, en témoignent les unités structurales aux interfaces et en volume de la multicouche de période $p = 48$ et de proportion $\chi = 13/48$ (c'est-à-dire $p_\alpha = 35$ et $p_\gamma = 13$) représentées à la figure 3.23. L'étalement des partielles est de même observée sur la figure 3.23d. Les résultats présentés au tableau 3.10 démontrent par la même occasion que, pour p_γ fixé, l'énergie d'excès surfacique des ces multicouches est croissante en fonction de la période p (c'est-à-dire en fonction de p_α).

En conclusion, dans les multicouches de période $p < 30$, les interfaces HC|CFC ne sont pas stabilisées, la matrice HC changeant de structure pour devenir CFC. En revanche, pour les périodes p plus grandes, ce changement de structure n'a pas lieu. Cet effet peut être interprété de la manière suivante : pour des petits volumes de matrice α , il est énergétiquement plus favorable de créer une faute d'empilement dans cette phase et de faire disparaître les dislocations partielles interfaciales. Cependant, si nous augmentons le volume de la matrice, la faute d'empilement devient plus coûteuse en énergie et le maintien des dislocations interfaciales est plus favorable. Le changement de structure de α -Zr de HC en CFC est donc clairement dû à des boîtes de simulation trop petites. Pour les systèmes réels auxquels nous nous intéressons, c'est-à-dire des hydrures mésoscopiques, la matrice α est la phase majoritaire et donc ce changement de structure n'est pas observé. En conséquence, pour évaluer l'énergie d'interface $\alpha|\gamma$ prismatique, seules les multicouches de période $p \in \{48, 54, 60\}$, sont utilisées et exploitées au moyen de l'équation (2.20). Après retrait de l'énergie élastique estimée par la TM, nous obtenons ainsi trois valeurs de $\sigma_{\text{semi-coh}}^{\text{prism}}(\alpha|\gamma)$ assez proches les unes des autres et de l'ordre 740 mJ.m^{-2} .

3.10 Discussion sur les interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$

Notre étude s'étant focalisée sur les interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$, il semble opportun de comparer nos résultats avec ceux issus d'autres études pour des systèmes comparables.

Une étude *ab initio* portant sur les énergies d'interface entre un précipité AlAg-HC (de structure type carbure de tungstène) et une matrice Al-CFC a déjà été effectuée par FINKENSTADT et JOHNSON [236]. Dans leurs travaux, une énergie d'interface cohérente $\sigma_{\text{coh}}(\text{Al}|\text{AlAg}) = 10 \text{ mJ.m}^{-2}$ où $(0001)_{\text{AlAg}} \parallel (111)_{\text{Al}}$ ainsi qu'une énergie d'interface incohérente $\sigma_{\text{incoh}}(\text{Al}|\text{AlAg}) \approx 325 \text{ mJ.m}^{-2}$ où $(\bar{1}100)_{\text{AlAg}} \parallel (211)_{\text{Al}}$ sont obtenues. Au vu des plans en épitaxie similaires à ceux utilisés pour les interfaces $\alpha|\gamma$, les énergies σ_{coh} et σ_{incoh} se rapportent respectivement, à notre sens, à des énergies d'interface qualifiées de basale et prismatique. Bien qu'aucun analyse géométrique ne soit effectuée par FINKENSTADT et JOHNSON, à l'examen de la structure représentée à la figure 3.24, il apparaît que l'interface prismatique AlAg|Al envisagée par les auteurs est analogue à la configuration J_1 caractérisée géométriquement à la section 3.8.1. Cette structure contiendrait visiblement 4 plans prismatiques non vides dans AlAg-HC et 6 plans dans Al-CFC soit 10 au total, 6 couches basales étant de même utilisées dans chaque phase pour des questions de périodicité. Il est intéressant de voir que, dans notre cas, des multicouches allant jusqu'à un nombre de 30 couches prismatiques (c'est-à-dire un système près de trois fois

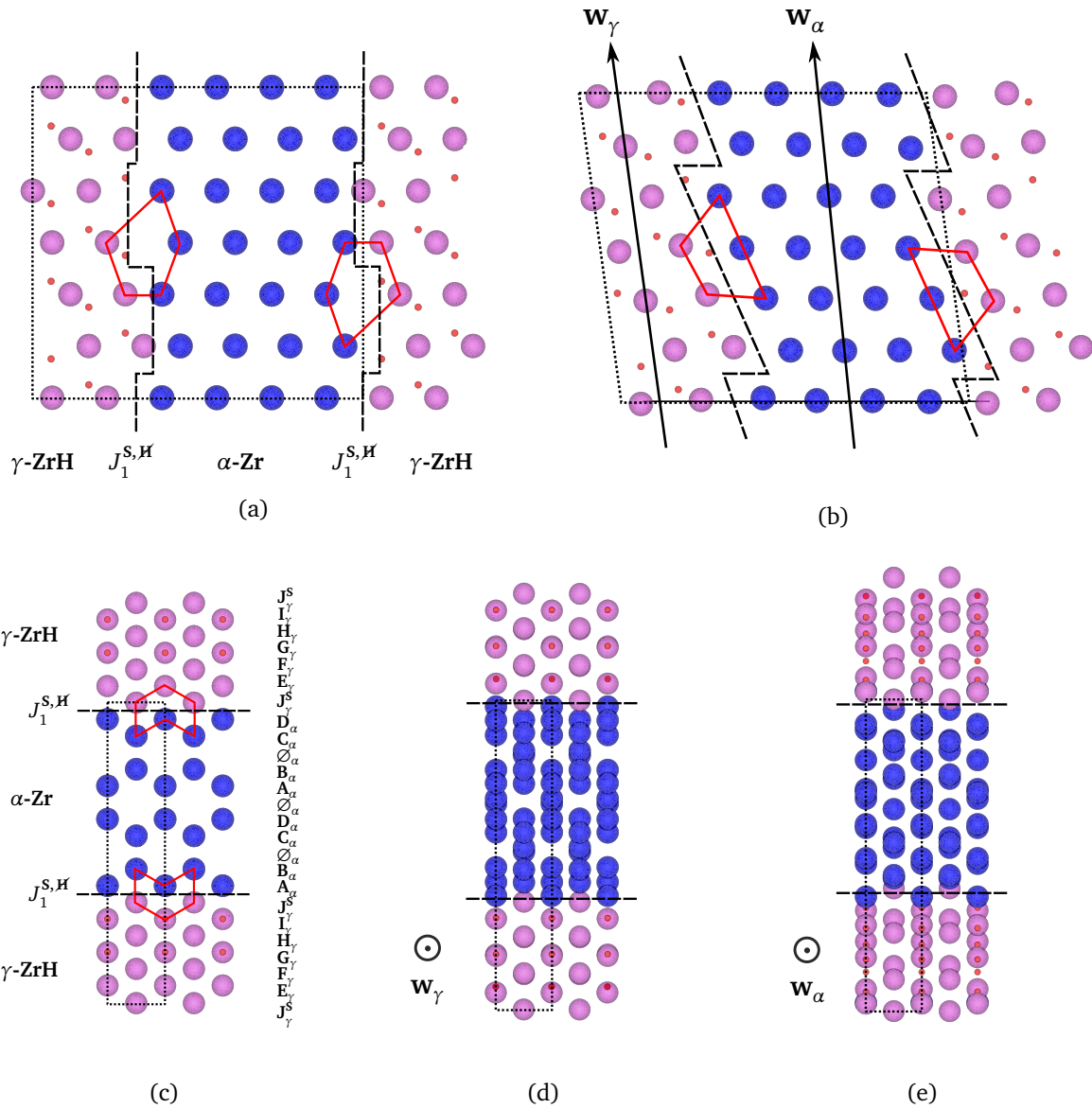


FIGURE 3.22 – Variant $J_1^{S,H}$ des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ issu de calculs *ab initio* : configuration obtenue par cisaillement de SHOCKLEY et de période $p = 18$ et de proportion $\chi = 7/18$ (a)+(c) avant relaxation et (b)+(d)+(e) complètement relaxée. (a)+(b) et (c) sont respectivement projetées suivant les directions normales aux plans $(11\bar{2}0)_\alpha \parallel (1\bar{1}0)_\gamma$ et $(0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma$ tandis que (d) et (e) sont respectivement projetées suivant les directions w_γ et w_α définies en (b) et où $(\widehat{w_\gamma}, \widehat{w_\alpha}) \approx 6^\circ$ (symboles et directions cristallographiques identiques à ceux de la figure 3.16).

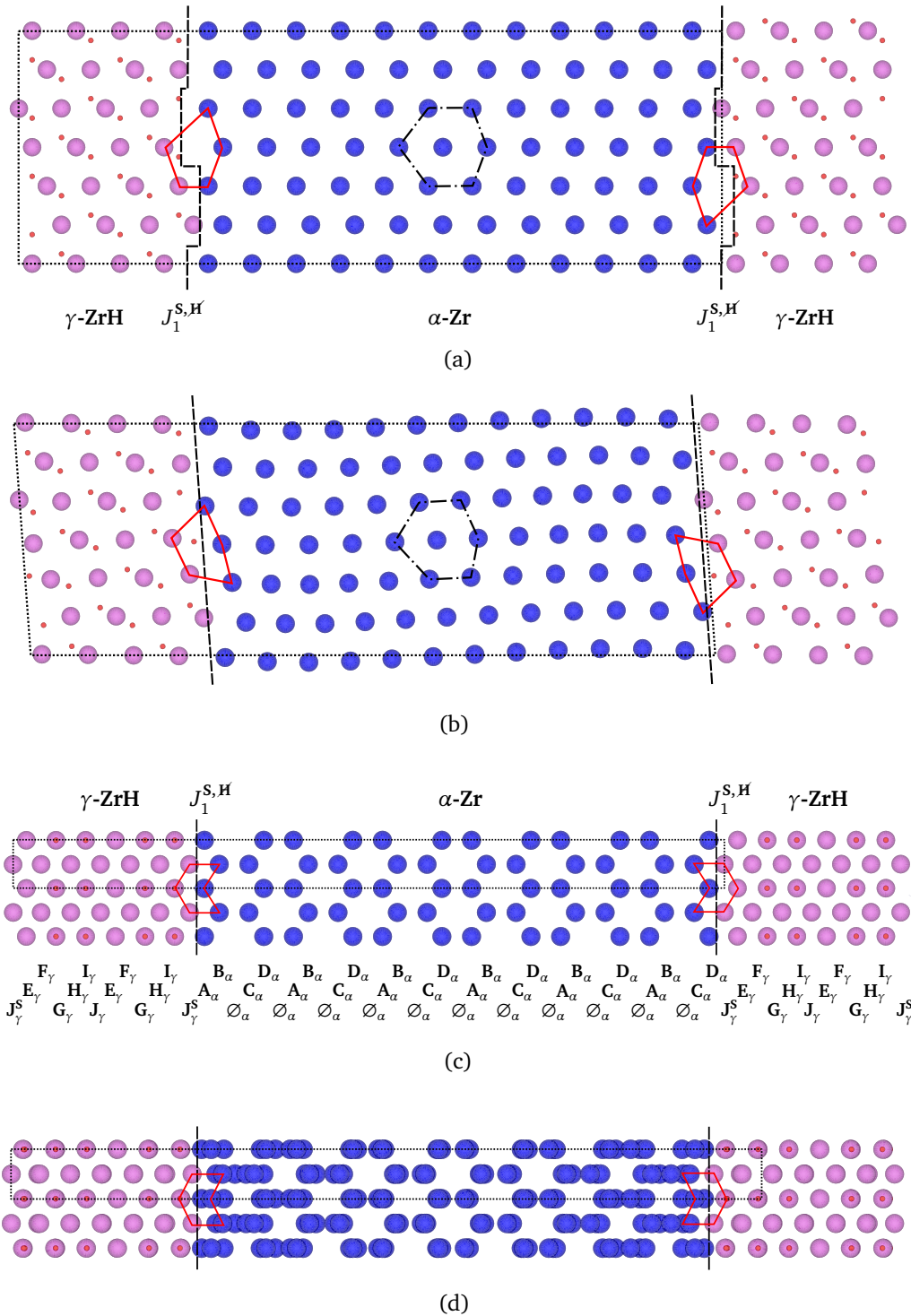


FIGURE 3.23 – Variant $J_1^{S,H}$ des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ issu de calculs *ab initio* : configuration obtenue par cisaillement de SHOCKLEY et de période $p = 48$ et de proportion $\chi = 13/35$ (a)+(c) avant relaxation et (b)+(d) complètement relaxée. (a)+(b) et (c)+(d) sont respectivement projetées suivant les directions normales aux plans $(11\bar{2}0)_\alpha \parallel (\bar{1}\bar{1}0)_\gamma$ et $(0001)_\alpha \parallel (111)_\gamma$ (symboles et directions cristallographiques identiques à ceux de la figure 3.16).

plus grand que celui utilisé par FINKENSTADT et JOHNSON) ne permettent pas à la matrice de conserver sa structure. Même s'il est envisageable que, suivant le système étudié, les interfaces prismatiques puissent être conservées pour une si faible taille de supercellule, la structure relaxée visible sur la figure 3.24 (à droite) semble indiquer le contraire. La considération d'une structure multicouche de période plus grande serait donc plus judicieuse, les modes de relaxation à l'interface étant différents de ceux du volume. Un autre point important concerne l'estimation des énergies σ_{coh} et σ_{incoh} déduite d'une seule multicouche : le désaccord paramétrique entre les phases en épitaxie étant très faible, la contribution élastique est considérée comme négligeable et n'est donc pas retranchée par les auteurs.

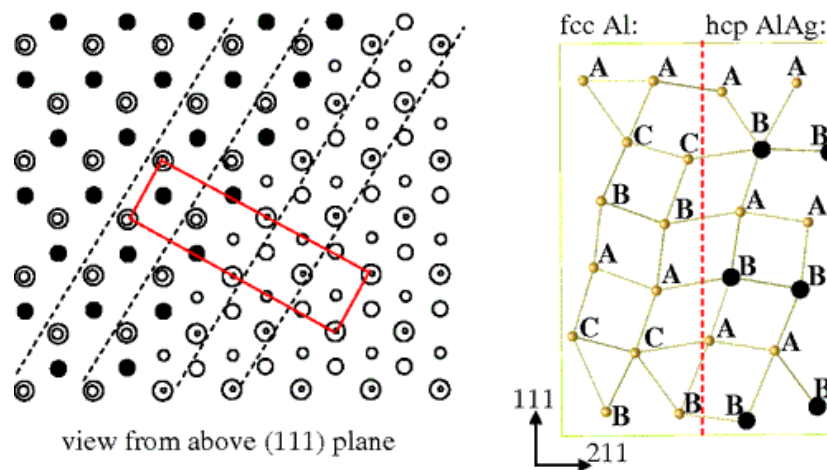


FIGURE 3.24 – Structure des interfaces prismatiques Al|AlAg projetées suivant la direction normale au plan $(111)_{\text{Al}}$ (à gauche) et $(0\bar{1}1)_{\text{Al}}$ (supercellule à droite) de la matrice Al. Sur la figure de gauche, la taille des cercles représente l'empilement hors du plan et les cercles noirs et blancs correspondent respectivement aux atomes Al et Ag. La figure de droite met en évidence la séquence d'empilement basale ABC et AB des phases Al-CFC et AlAg-HC. Ces figures sont issues de FINKENSTADT et JOHNSON [236].

Concernant le système Zr-H et comme spécifié à la section 3.7, de précédentes études DFT effectuées par THUINET et BESSON [13] ont porté sur les interfaces cohérentes $\alpha|\zeta$. Les interfaces basales n'étaient pas les seules interfaces étudiées par les auteurs : les interfaces prismatiques cohérentes $\alpha|\zeta$ et $\alpha|\gamma'$, d'énergie $\sigma_{\text{coh}}^{\text{prism}}(\alpha|\zeta) \approx \sigma_{\text{coh}}^{\text{prism}}(\alpha|\gamma') \approx 35 \text{ mJ.m}^{-2}$, avaient aussi fait l'objet d'études. Un comportement linéaire de la courbe $\Delta E_{\text{multi}}(p)$ était de même observé par les auteurs pour chaque interface. Du fait de la nature cohérente des hydrures ζ et γ' avec la matrice, la structure des interfaces prismatiques $\alpha|\zeta$ et $\alpha|\gamma'$ était conservée après relaxation *ab initio*, et ce, même pour les faibles périodes p .

Enfin, puisque l'un des objectifs de ce chapitre était de considérer différents types d'interfaces matrice|hydrure, il est intéressant de mettre ses résultats en perspective avec

d'autres travaux qui nécessitent la prise en compte de telles interfaces. Notamment, dans des simulations de **DM** effectuées par SZEWC et al. [237] pour étudier la germination de dislocations de *misfit* générées par la présence d'hydrures γ dans le zirconium, une interface cylindrique, des surfaces d'énergies de **FEG** homophases ainsi que le tenseur des déformations propres diagonal de CARPENTER [76] ont été considérés. Ces simulations montrent que la plasticité est généralement initiée par la germination et la propagation de dislocations partielles pyramidales suivie de la formation de dislocations basales, et que ces résultats sont faiblement dépendants de paramètres tels que l'orientation de la surface ou la température. Nos résultats, qui montrent que l'énergie d'interface $\alpha|\gamma$ est fortement anisotrope ($\sigma^{\text{prism}}(\alpha|\gamma) \gg \sigma^{\text{basal}}(\alpha|\gamma)$) tout comme le tenseur **SFTS** anisotrope déterminé dans ce chapitre, pourrait être pris en compte dans de telles simulations atomiques.

3.11 Conclusion

Le but de ce chapitre était d'étudier les interfaces basales et prismatiques $\alpha|\gamma$ étant donné que leur énergie est requise pour décrire des microstructures $\alpha|\gamma$.

Pour ce faire, nous avons effectué des calculs *ab initio* de structures multicouches périodiques. Une méthodologie originale basée sur la **TM** combinée à des calculs à l'échelle atomique a été proposée pour évaluer les énergies d'interface basale, cette dernière pouvant aisément être transposable à d'autres systèmes. De plus, une importante conclusion a été établie pour les interfaces basales $\alpha|\gamma$: deux configurations cohérentes I_1 et I_5 semblent être compétitives et d'énergie d'environ 200 mJ.m^{-2} . Il convient de préciser que la **TM** est tout à satisfaisante pour calculer les déformations induites dans chaque phase par les **RO**.

Une méthodologie similaire a ensuite été appliquée aux interfaces prismatiques. Cependant, sa mise en œuvre est plus compliquée que dans le cas des basales puisque, pour des faibles périodes, la matrice α se déstabilise en **CFC** et l'interface résultante ne saurait être représentative d'une interface **HC|CFC** réelle. Il a été montré qu'il est nécessaire d'utiliser des supercellules beaucoup plus larges que dans le cas basal afin de reproduire correctement la structure d'une vraie interface **HC|CFC** et, en particulier, l'étalement des dislocations partielles de SHOCKLEY. Ainsi, l'énergie d'interface prismatique résultante est de l'ordre de 740 mJ.m^{-2} . Ces résultats montrent que l'énergie d'interface $\alpha|\gamma$ est fortement anisotrope, avec $\sigma^{\text{prism}}(\alpha|\gamma) \gg \sigma^{\text{basal}}(\alpha|\gamma)$, ce qui tendrait à former les hydrures γ dans un plan d'habitat basal.

Il a également été possible de stabiliser une interface prismatique **HC|CFC** pour un nombre d'atomes accessibles par **DFT**. Cependant, pour d'autres systèmes présentant des énergies de faute plus faibles, cela n'est pas forcément le cas. De plus, l'étalement des partielles à l'interface peut dépendre de la courbure locale ou de l'orientation de l'interface et ainsi influencer sur son énergie. Afin de réaliser une étude plus générique de ce type d'interface, nous proposons dans le chapitre suivant d'utiliser une approche alternative basée sur un formalisme de type champ de phase.

Chapitre 4

Modélisation par champ de phase d'interfaces prismatiques HC|CFC

Sommaire

4.1 Introduction	124
4.2 Le modèle champ de phase microscopique	125
4.2.1 Description du système : définition des paramètres d'ordre	125
4.2.2 Énergie du système	127
4.2.3 Équations d'évolution	132
4.2.4 Bilan d'énergie et définition de σ_{st}	132
4.2.5 Définition d'un cas de référence	134
4.3 Validation	135
4.3.1 Validation dans le cas d'une composante de déplacement	135
4.3.2 Validation dans le cas de deux composantes de déplacement	136
4.4 Résultats	139
4.4.1 Influence de la séquence d'empilement des dislocations partielles et de l'orientation de l'interface	139
4.4.2 Influence des hétérogénéités physiques : γ_{FE}^{ϕ} et constantes élas- tiques	143
4.4.3 Effet de la configuration des dislocations : dipôles ou boucles	150
4.5 Discussion sur le modèle	155
4.6 Application au système Zr-H	157
4.6.1 Cas des interfaces prismatiques $\alpha \gamma$	157
4.6.2 Étude de la perte de cohérence des hydrures ζ et γ'	168
4.7 Conclusion	175

4.1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons montré que les méthodes *ab initio* sont bien adaptées au calcul des énergies d'interface cohérentes basales. Une évaluation correcte de l'énergie d'interfaces prismatiques par ce type de méthode est en revanche plus difficile. En effet, il faut un nombre important d'atomes en raison de l'étalement du cœur des dislocations à l'interface.

D'un point de vue structural, nous définirons une interface semi-cohérente comme une interface parfaitement cohérente perturbée par un réseau de dislocations. Ces dislocations peuvent être des dislocations de *misfit* ou des dislocations qui se développent afin d'accommoder les différences structurales entre la matrice et le précipité. L'énergie d'interface semi-cohérente peut s'écrire de la manière suivante [238] :

$$\sigma_{\text{semi-coh}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{st}} \quad (4.1)$$

où σ_{coh} et σ_{st} représentent respectivement les contributions *cohérente* et *structurale*.

Pour rappel, les hydrures ζ -Zr₂H et γ' sont considérés comme de bon précurseurs de γ -ZrH. De plus, comme spécifié à la section 1.3.3.3 du chapitre 1, γ' , de composition stœchiométrique ZrH, pourrait correspondre à la phase intermédiaire cohérente avec la matrice envisagée dans la bibliographie [124, 126]. Il est effectivement assez aisé de concevoir que l'hydrure γ puisse correspondre à un hydrure γ' cisailé par des partielles de SHOCKLEY et dont les atomes d'hydrogène très mobiles se sont repositionnés dans les sites tétraédriques nouvellement créés, ce mécanisme de formation étant compatible avec celui proposé par CARPENTER [124] abordé de même à la section 1.3.3.3 du chapitre 1. Dans ce contexte, et sachant que l'énergie d'interface semi-cohérente se décompose en une contribution cohérente et structurale [238] (cf. équation (4.1)), nous pouvons envisager que la contribution cohérente des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ soit du même ordre de grandeur que l'énergie $\sigma_{\text{coh}}^{\text{prism}}(\alpha|\gamma')$. L'enjeu consisterait désormais à déterminer la contribution structurale due aux dislocations partielles à l'interface, ce qui requiert d'avoir accès à leur énergie de cœur ainsi qu'à l'énergie élastique induite par leur présence.

Afin de déterminer la structure de cœur des dislocations dans les métaux, des approches hybrides telles que le modèle de PEIERLS et NABARRO (PN) sont fréquemment utilisées [239, 240]. Dans ce modèle, l'étalement du cœur résulte de la minimisation de la somme de deux termes énergétiques antagonistes, l'énergie élastique et l'énergie de *misfit* ou de FEG [241]. Le modèle de PN a été généralisé de différentes manières dans la bibliographie, et appliqué à l'étude des boucles de dislocations [3, 242–244] ou des joints de torsion dans les structures CFC [245, 246]. En particulier, l'obtention d'énergies de FEG plus précises par les méthodes *ab initio* a rendu les résultats de ce type de modèle plus quantitatifs [247–249]. En fait, la relation classique de PN, obtenue à partir de l'équilibre mécanique, peut être déduite d'une formulation variationnelle du problème, c'est-à-dire d'une minimisation de la somme des énergies élastique et de *misfit*, ce qui explique que

la solution de PN peut être obtenue par des modèles CP. En conséquence, des modèles CP microscopiques ont été proposés [250, 251] pour étudier les cœurs de dislocations. Néanmoins, aucun des modèles PN ou CP disponibles dans la littérature ne peut être appliqué à l'étude spécifique des dislocations interfaciales de SHOCKLEY pour les raisons suivantes : (i) l'étalement des dislocations partielles de SHOCKLEY s'opère dans chacune des phases HC et CFC, ce qui implique que des énergies de FEG et des constantes élastiques distinctes doivent être considérées pour chaque cristal, et (ii) les dipôles de dislocations alignés le long des directions $[0001]_{\text{HC}} \parallel [111]_{\text{CFC}}$ interagissent élastiquement entre eux.

L'objectif de ce chapitre est donc de proposer un nouveau modèle CP microscopique dans le but de déterminer l'étalement et l'énergie de cœur des dislocations aux interfaces HC|CFC. Par la définition de PO pertinents, de l'énergie libre du système et d'équations d'évolution, ce modèle sera présenté à la section 4.2 pour le cas d'une inclusion CFC dans une matrice HC, sachant qu'il est directement transposable au cas inverse. Dans le but de valider ce modèle, il sera montré à la section 4.3 que ce dernier permet de recouvrer des cas de référence ayant fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. Ce modèle sera ensuite appliqué à la section 4.4 afin d'étudier différentes structures d'interfaces HC|CFC possibles, pouvant impliquer soit un seul type de partielle, soit trois types de partielles distinctes en nombres équivalents et de manière alternée. L'influence des hétérogénéités physiques du système biphasé HC|CFC (par exemple, les énergies de FEG et les constantes élastiques distinctes dans les deux phases) sera aussi analysée. En particulier, nous montrerons que ce modèle constitue un moyen pratique pour le calcul du rayon critique relatif à la perte de cohérence de petits précipités, résultant en des changements de structure CFC \leftrightarrow HC ainsi qu'à la formation de dislocations interfaciales. D'autres applications possibles de l'approche développée dans ce chapitre seront discutées à la section 4.5, tout en tenant compte des limitations et améliorations potentielles. Finalement, le modèle microscopique CP sera appliqué aux interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ (cf. section 4.6), et les résultats correspondants seront comparés à ceux issus des calculs *ab initio*.

4.2 Le modèle champ de phase microscopique

4.2.1 Description du système : définition des paramètres d'ordre

Nous cherchons ici à modéliser les interfaces prismatiques entre un précipité CFC et une matrice HC. Comme abordé au chapitre 2, dans un modèle CP, la microstructure du système est caractérisée par une série de PO ψ_p dont la nature dépend du problème posé. Dans notre cas, $X(\mathbf{r})$ est un PO conservé correspondant à la fraction molaire du soluté (par exemple, l'hydrogène) et permet de décrire la morphologie du précipité dans le domaine CP puisque $X(\mathbf{r}) = X_\phi$ si \mathbf{r} est situé dans la phase ϕ ($\phi = \text{HC}$ ou CFC). À l'examen de la figure 1.19 et des relations d'orientation RO_2 sous-jacentes, la base orthonormée du domaine de calcul CP $\mathcal{R}_0 = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ peut être définie de la manière suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_1 \parallel [11\bar{2}0]_{\text{HC}} \\ \mathbf{x}_2 \parallel [\bar{1}100]_{\text{HC}} \\ \mathbf{x}_3 \parallel [0001]_{\text{HC}} \end{cases} \quad (4.2)$$

Dans cette configuration, les interfaces prismatiques sont de type P_I , mais nous verrons à la section 4.4.1 qu'il est possible de modifier la nature de l'interface (par exemple, pour obtenir des interfaces de type P_{II}). Des PO non conservés $\eta_i(\mathbf{r})$ traduisant la quantité de cisaillement induite par les dislocations partielles de SHOCKLEY \mathbf{b}_k sont ensuite introduits. Il sont définis comme la différence de déplacement entre le volume supérieur et inférieur du Plan de Glissement (PG) ($\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2$) le long de la direction \mathbf{x}_i , normalisées par a , le paramètre de maille de la matrice-hôte tel qu'illustré à la figure 1.19b :

$$\eta_i(\mathbf{r}) \equiv (u_i^+(\mathbf{r}) - u_i^-(\mathbf{r})) / a \quad (4.3)$$

où $u_i^+(\mathbf{r})$ et $u_i^-(\mathbf{r})$ représentent respectivement les champs de déplacement du volume supérieur et inférieur du plan de glissement. À noter qu'un seul paramètre $\eta_i(\mathbf{r})$ est défini indépendamment du nombre de dislocations partielles \mathbf{b}_k , $\eta_i(\mathbf{r})$ étant non nul seulement dans les plans de glissement associés à chaque partielle. Nous supposons que la dislocation s'étale uniquement dans le plan basal, ce qui requiert la définition de seulement deux PO non conservés η_1 and η_2 . Le cristal de référence pour exprimer $\eta_i(\mathbf{r})$ est le cristal HC, ainsi $\eta_1(\mathbf{r})$ et $\eta_2(\mathbf{r})$ valent 0 dans la matrice loin de l'interface.

À l'examen de la figure 1.19b, les vecteurs de BURGERS associés aux partielles contenues dans le PG s'expriment, dans la base \mathcal{R}_0 , de la manière suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = 0 \mathbf{x}_1 + -a/\sqrt{3} \mathbf{x}_2 + 0 \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{b}_2 = -a/2 \mathbf{x}_1 + a\sqrt{3}/6 \mathbf{x}_2 + 0 \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{b}_3 = a/2 \mathbf{x}_1 + a\sqrt{3}/6 \mathbf{x}_2 + 0 \mathbf{x}_3 \end{cases} \quad (4.4)$$

À partir des équations (4.4) et (4.3), il est aisé de déduire les valeurs de $\eta_1(\mathbf{r})$ et $\eta_2(\mathbf{r})$ dans la phase CFC. Ces dernières sont données dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Initialisation des PO non conservés $\eta_1(\mathbf{r})$ et $\eta_2(\mathbf{r})$ relatifs au cisaillement dans chaque phase.

Si \mathbf{r} se situe dans la matrice		\mathbf{b}_k	Si \mathbf{r} se situe dans le précipité	
$\eta_1^{\mathbf{b}_k}$	$\eta_2^{\mathbf{b}_k}$		$\eta_1^{\mathbf{b}_k}$	$\eta_2^{\mathbf{b}_k}$
0	0	\mathbf{b}_1	0	$-1/\sqrt{3}$
		\mathbf{b}_2	$-1/2$	$\sqrt{3}/6$
		\mathbf{b}_3	$1/2$	$\sqrt{3}/6$

Ces valeurs sont utilisées pour l'initialisation des champs $\eta_1(\mathbf{r})$ et $\eta_2(\mathbf{r})$ comme illustré à la figure 4.1 dans le cas d'une séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$. Au début du calcul, l'interface décrite par le champ $\eta_i(\mathbf{r})$ est abrupte (approche de Volterra) puis devient diffuse après relaxation. La figure 4.1 représente de même le domaine de calcul relatifs aux simulations 2D et 3D. Dans le cas 2D, les normales aux interfaces prismatiques HC|CFC sont parallèles à \mathbf{x}_2 tandis que les dislocations linéaires (ou dipôles) sont parallèles à \mathbf{x}_1 et sont empilées le long de \mathbf{x}_3 . Dans le cas 3D, les dipôles sont remplacés par des boucles de dislocations circulaires de rayon R et centrées en $x_1^c = N_1 a_0/2$ et $x_2^c = N_2 a_0/2$. N_i correspond au nombre de cellules CP dans la direction \mathbf{x}_i tandis que a_0 représente la taille de la cellule CP.

4.2.2 Énergie du système

Comme spécifié à la section 2.2.3 du chapitre 2, l'énergie libre F d'un système de volume V peut être composée d'une contribution chimique, interfaciale et élastique respectivement notées F_{ch} , F_{int} and E_{el} . La contribution structurale σ_{st} est incluse dans F_{ch} comme détaillé ci-après (cf. équation (4.31)), le terme F_{int} est donc seulement relatif à la contribution cohérente σ_{coh} de l'énergie d'interface. En conséquence, cette contribution est rebaptisée $F_{\text{int}}^{\text{coh}}$ par la suite de sorte que l'énergie du système étudié s'écrit de la manière suivante :

$$F = F_{\text{ch}} + F_{\text{int}}^{\text{coh}} + E_{\text{el}} \quad (4.5)$$

Pour un mélange de deux phases, une fonction d'interpolation $h(X)$ peut être utilisée pour exprimer F_{ch} via l'énergie libre par unité de volume f^ϕ de chaque phase ϕ :

$$F_{\text{ch}} = \iiint_V [h(X)f^{\text{HC}}(X, \eta_1, \eta_2) + (1-h(X))f^{\text{CFC}}(X, \eta_1, \eta_2)] dV \quad (4.6)$$

$h(X)$ doit vérifier les relations $h(X_{\text{HC}}) = 1$ et $h(X_{\text{CFC}}) = 0$. La forme la plus simple permettant de remplir ces conditions est :

$$h(X) = \frac{X_{\text{CFC}} - X}{X_{\text{CFC}} - X_{\text{HC}}} \quad (4.7)$$

f^ϕ peut être décomposée en deux parties :

$$f^\phi(X, \eta_1, \eta_2) = f_{\text{hom}}^\phi(X) + f_{\text{FEG}}^\phi(\eta_1, \eta_2) \quad (4.8)$$

f_{hom}^ϕ est l'énergie libre par unité de volume du cristal parfait ϕ qui dépend seulement de X , tandis que $f_{\text{FEG}}^\phi(\eta_1, \eta_2)$ est l'énergie de FEG pouvant être générée dans la phase ϕ . Il convient de préciser que f_{FEG}^ϕ est une énergie par unité de volume qui peut être liée à l'énergie de FEG par unité de surface γ_{FEG}^ϕ , habituellement utilisée dans la littérature, par l'équivalence suivante : $\gamma_{\text{FEG}}^\phi a_0^2 = f_{\text{FEG}}^\phi a_0^3$.

L'équation (4.6) peut être reformulée comme suit :

$$F_{\text{ch}} = \iiint_V [f_{\text{hom}}(X) + f_{\text{FEG}}(X, \eta_1, \eta_2)] dV \quad (4.9)$$

$$\text{avec} \begin{cases} f_{\text{hom}}(X) = h(X)f_{\text{hom}}^{\text{HC}}(X) + (1-h(X))f_{\text{hom}}^{\text{CFC}}(X) \\ f_{\text{FEG}}(X, \eta_1, \eta_2) = h(X)f_{\text{FEG}}^{\text{HC}}(\eta_1, \eta_2) + (1-h(X))f_{\text{FEG}}^{\text{CFC}}(\eta_1, \eta_2) \end{cases} \quad (4.10)$$

f_{FEG} représente donc une énergie de **FEG mixte** par unité de volume, l'énergie par unité de surface correspondante étant notée γ_{FEG} ($\gamma_{\text{FEG}} a_0^2 = f_{\text{FEG}} a_0^3$). Dans cette étude, une expression analytique de γ_{FEG}^ϕ adaptée au problème physique sera utilisée. Par définition, si $\eta_1 = \eta_2 = 0$, aucune **FE** n'est générée dans le cristal **HC** parfait, c'est-à-dire :

$$\gamma_{\text{FEG}}^{\text{HC}}(0, 0) = 0 \quad (4.11)$$

La séquence d'empilement basale dans la matrice étant $\dots A_{\text{HC}}B_{\text{HC}}|A_{\text{HC}}B_{\text{HC}} \dots$, le cas où $\eta_i = \eta_i^{\mathbf{b}_k}$ translate les atomes situés au-dessus du plan de glissement (représenté par le symbole « | ») vers différents sites, $A_{\text{HC}} \rightarrow C_{\text{HC}}$, $B_{\text{HC}} \rightarrow A_{\text{HC}}$ (cf. figure 1.19b) produisant ainsi une nouvelle séquence d'empilement $\dots A_{\text{HC}}B_{\text{HC}}|C_{\text{HC}}A_{\text{HC}} \dots$, cela induit donc une **FE** dans la phase **HC** et donc un minimum local d'énergie $\gamma_{\text{FE}}^{\text{HC}}$:

$$\gamma_{\text{FEG}}^{\text{HC}}(\eta_1^{\mathbf{b}_k}, \eta_2^{\mathbf{b}_k}) = \gamma_{\text{FE}}^{\text{HC}} \quad (4.12)$$

Puisque la séquence produite est du type $\dots ABC \dots$ et correspond à celle de la structure **CFC**, cela signifie que le cas $\eta_i = \eta_i^{\mathbf{b}_k}$ n'induit aucune **FE** dans le cristal **CFC** :

$$\gamma_{\text{FEG}}^{\text{CFC}}(\eta_1^{\mathbf{b}_k}, \eta_2^{\mathbf{b}_k}) = 0 \quad (4.13)$$

Par contre, si $\eta_i = 0$ dans la phase **CFC**, alors :

$$\gamma_{\text{FEG}}^{\text{CFC}}(0, 0) = \gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}} \quad (4.14)$$

Les fonctions γ_{FEG}^ϕ doivent à la fois respecter les conditions de symétrie des **PG** propres aux structures **HC** et **CFC** et satisfaire les conditions (4.11) à (4.14) mentionnées ci-dessus. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des expressions proposées par BULATOV et CAI [252] :

$$\gamma_{\text{FEG}}^\phi(\eta_1, \eta_2) = \gamma_{\text{max}}^\phi [(1 - \alpha^\phi) E_1^\phi + \alpha^\phi E_2^\phi] \quad (4.15)$$

avec

$$\begin{cases} E_1^\phi = [f(2\lambda_1'^\phi) + f(\lambda_1'^\phi + \lambda_2^\phi) + f(\lambda_1'^\phi - \lambda_2^\phi)]/3 \\ E_2^\phi = g(2\lambda_1''^\phi) \cdot g(\lambda_1''^\phi + \lambda_2^\phi) \cdot g(\lambda_1''^\phi - \lambda_2^\phi) \cdot 4/(3\sqrt{3}) + 1/2 \\ f(x) \equiv (e^{\cos(2\pi x)} - e^{-1/2})/(e - e^{-1/2}) \\ g(x) \equiv \sin(\pi x) \\ \lambda_1'^\phi \equiv \lambda_1^\phi/\sqrt{3} - 2/3 \\ \lambda_1''^\phi \equiv \lambda_1^\phi/\sqrt{3} - 1/3 \end{cases}$$

où

$$\lambda_1^\phi = \begin{cases} \eta_1 \sqrt{3}/2 + \eta_2/2 & \text{si } \phi = \text{HC} \\ -\eta_1 \sqrt{3}/2 - (\eta_2 + 1/\sqrt{3})/2 & \text{si } \phi = \text{CFC} \end{cases} \quad (4.16)$$

et

$$\lambda_2^\phi = \begin{cases} \eta_2 \sqrt{3}/2 - \eta_1/2 & \text{si } \phi = \text{HC} \\ -(\eta_2 + 1/\sqrt{3})\sqrt{3}/2 + \eta_1/2 & \text{si } \phi = \text{CFC} \end{cases} \quad (4.17)$$

Les paramètres α^ϕ et γ_{\max}^ϕ sont liés à l'énergie de FE via la relation $\gamma_{\text{FE}}^\phi = \gamma_{\max}^\phi \alpha^\phi / 2$. La quantité γ_{FEG}^ϕ est tracée pour chaque phase à la figure 4.2.

Notons que le pré-facteur énergétique γ_{\max}^ϕ de l'équation (4.15) ne garantit pas que l'énergie de *misfit* recouvre l'énergie élastique aux petites déformations. En ce sens, notre modèle est similaire à ceux proposés dans [252–254]. Cependant, certaines études [251] proposent de corriger les énergies de FEG obtenues *ab initio* afin de ne pas prendre en compte deux fois l'énergie élastique. Ce type de traitement pourrait constituer une amélioration intéressante de notre modèle.

En reprenant le formalisme de la TM abordé à la section 2.2.4 du chapitre 2, et sachant que le système est discrétisé, l'expression générale de l'énergie élastique de la microstructure décrite ci-dessus s'écrit donc :

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} C_{ijkl}(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^{0,X} X(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^{0,\eta_1} \eta_1(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^{0,\eta_2} \eta_2(\mathbf{r}) \right] \left[\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^{0,X} X(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^{0,\eta_1} \eta_1(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^{0,\eta_2} \eta_2(\mathbf{r}) \right] a_0^3 \quad (4.18)$$

$\varepsilon_{ij}^{0,X}$ est le tenseur de VEGARD caractérisant les distorsions de la matrice induites par la présence du soluté.

Pour calculer $\varepsilon_{ij}^{0,\eta_i}$, nous utilisons l'équivalence de NABARRO [255] stipulant qu'un *platelet* d'épaisseur d caractérisé par une déformation propre $\varepsilon_{ij}^{0,\mathbf{b}}$ génère le même champ de contrainte qu'une boucle de dislocation de vecteur de BURGERS \mathbf{b} embrassant ce platelet le long de son périmètre (voir figure 4.3) si :

$$\varepsilon_{ij}^{0,\mathbf{b}} = \frac{1}{2d} (b_i n_j + b_j n_i) \quad (4.19)$$

avec b_i et n_j respectivement la $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur de BURGERS \mathbf{b} et la $j^{\text{ème}}$ composante du vecteur unitaire \mathbf{n} normal au plan d'habitat de la boucle. Dans le modèle CP, les dislocations sont traitées comme des précipités sous forme de plaquettes et d est habituellement choisi comme étant égal à a_0 . Conformément à l'équation (4.3), le vecteur de BURGERS associé à η_i est $(u_i^+ - u_i^-) \mathbf{x}_i$, c'est-à-dire $a \eta_i \mathbf{x}_i$, et $\mathbf{n} \parallel \mathbf{x}_3$. En appliquant l'équation (4.19), il vient :

$$\varepsilon_{ij}^{0,a \eta_i \mathbf{x}_i} = \varepsilon_{ij}^{0,\eta_i} \eta_i \quad (4.20)$$

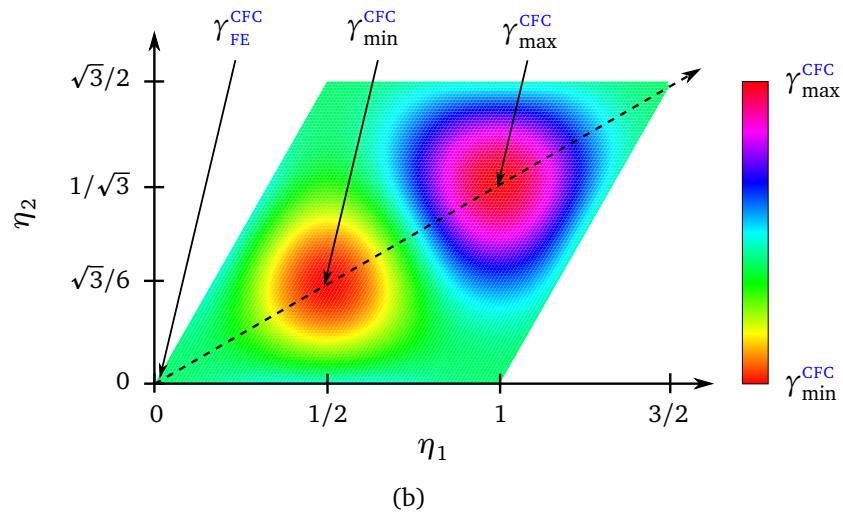
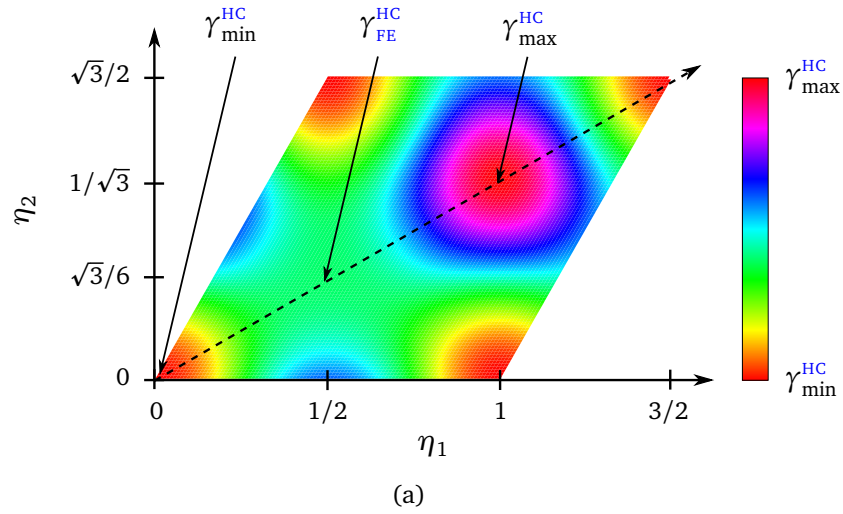


FIGURE 4.2 – Surfaces d'énergie de FEG associées aux PG $\{0001\}_{\text{HC}}$ et $\{111\}_{\text{CFC}}$ des structures HC et CFC et obtenues à partir de l'équation (4.15) avec les paramètres issus des équations (4.16) et (4.17).

avec

$$\varepsilon_{ij}^{0,\eta_1} = \frac{a}{2a_0} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{ij}^{0,\eta_2} = \frac{a}{2a_0} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

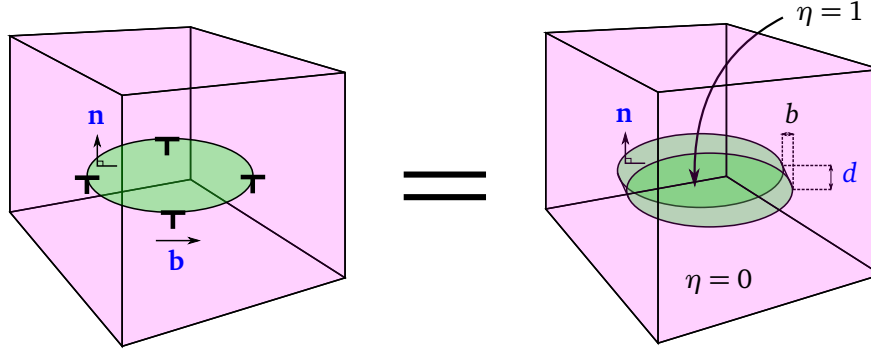


FIGURE 4.3 – Boucle de dislocation modélisée dans l'approche CP. Le plateau, de normale \mathbf{n} et de déformation propre $\varepsilon_{ij}^{0,\mathbf{b}}$ définis à l'équation (4.19), est équivalent à une boucle de dislocation de normale \mathbf{n} et de vecteur de BURGERS \mathbf{b} . Le paramètre d représente quant à lui l'épaisseur du plateau.

4.2.3 Équations d'évolution

Puisque l'objectif de cette étude est de déterminer la contribution structurale de l'énergie d'interface ainsi que l'étalement des dislocations à l'interface, seuls les PO non conservés η_i sont relaxés à partir de leur configuration initiale décrite à la figure 4.1, ce qui signifie que le champ $X(\mathbf{r})$ n'est pas libre d'évoluer et que la morphologie du précipité est fixée durant les simulations. Ainsi, seule l'équation d'ALLEN et CAHN [206] est utilisée pour minimiser l'énergie libre totale F du système par rapport aux PO non conservés :

$$\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta_i(\mathbf{r}, t)} = -L \left(\frac{\partial f_{\text{FEG}}}{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)} + \frac{\delta E_{\text{el}}}{\delta \eta_i(\mathbf{r}, t)} \right) \quad (4.22)$$

avec L un coefficient cinétique de relaxation *ad hoc*. La force motrice $\delta E_{\text{el}}/\delta \eta_i$ est donnée par la formule (2.44) dans le cas homogène et par la formule (2.54) dans le cas inhomogène. L'équation (4.22) est seulement résolue dans les PG représentés à la figure 4.1. La configuration de moindre énergie relative à $\eta_1(\mathbf{r})$ et $\eta_2(\mathbf{r})$ donne ainsi la distribution d'équilibre du vecteur de BURGERS des dislocations, et donc σ_{st} .

4.2.4 Bilan d'énergie et définition de σ_{st}

Revenons à l'équation (4.5) que nous pouvons réécrire de la manière suivante :

$$F = F_{\text{hom}} + F_{\text{FEG}} + F_{\text{int}}^{\text{coh}} + E_{\text{el}} \quad (4.23)$$

avec

$$\begin{cases} F_{\text{hom}} = \iiint_V f_{\text{hom}}(X) dV \\ F_{\text{FEG}} = \iiint_V f_{\text{FEG}}(X, \eta_1, \eta_2) dV \end{cases} \quad (4.24)$$

De plus, l'énergie élastique du système a deux origines, les inhomogénéités de composition X et les dislocations. Nous pouvons donc réécrire E_{el} comme suit :

$$E_{\text{el}} = E_{\text{el}}^X + E_{\text{el}}^\eta + E_{\text{el}}^{\text{inter}} \quad (4.25)$$

avec

$$\begin{cases} E_{\text{el}}^X = E_{\text{el}}(\varepsilon_{ij}^{0, \eta_i} = 0) \\ E_{\text{el}}^\eta = E_{\text{el}}(\varepsilon_{ij}^{0, X} = 0) \end{cases} \quad (4.26)$$

En reportant l'équation (4.25) dans l'équation (4.23), il vient :

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{hom}} + F_{\text{FEG}} + F_{\text{int}}^{\text{coh}} + E_{\text{el}}^X + E_{\text{el}}^\eta + E_{\text{el}}^{\text{inter}} \\ &= F_{\text{hom}} + F_{\text{int}} + E_{\text{el}}^X + E_{\text{el}}^{\text{inter}} \end{aligned} \quad (4.27)$$

avec $F_{\text{int}} = F_{\text{int}}^{\text{coh}} + F_{\text{FEG}} + E_{\text{el}}^\eta$ la nouvelle énergie libre d'interface. Cette égalité n'a cependant un sens que si $F_{\text{FEG}} + E_{\text{el}}^\eta$ est proportionnelle à l'aire d'interface entre les phases HC et CFC. C'est ce qui sera discuté dans les sections suivantes.

En toute rigueur il y a un couplage entre les inhomogénéités de composition et l'étalement des dislocations via le terme $E_{\text{el}}^{\text{inter}}$. Si nous faisons l'hypothèse que ce couplage est négligeable, alors :

$$F = F_{\text{hom}} + F_{\text{int}} + E_{\text{el}}^X \quad (4.28)$$

Nous retrouvons la décomposition classique de l'énergie utilisée dans les modèles CP mésoscopiques et donnée par les équations (2.21) et (2.22), où l'énergie chimique est uniquement liée aux propriétés des phases considérées homogènes et où l'énergie élastique du système est uniquement due aux inhomogénéités de composition, l'énergie élastique des dislocations interfaciales étant entièrement englobée dans F_{int} . L'hypothèse $E_{\text{el}}^{\text{inter}} = 0$ sera également discutée par la suite. Ainsi, l'énergie d'interface σ intervient bien dans ce formalisme comme la somme de trois contributions :

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{FEG}} + \sigma_{\text{el}}^\eta \quad (4.29)$$

Par identification avec l'équation (4.1), l'énergie d'interface structurale σ_{st} induite par la présence du réseau de dislocations à l'interface possède deux contributions :

$$\sigma_{\text{st}} = \sigma_{\text{FEG}} + \sigma_{\text{el}}^\eta \quad (4.30)$$

où σ_{FEG} est l'énergie de cœur des dislocations, aussi appelée énergie de *misfit*, et $\sigma_{\text{el}}^{\eta}$ est l'énergie élastique des dislocations. L'énergie de *misfit* σ_{FEG} est liée à l'excès d'énergie de FE, notée $E_{\text{FEG}}^{\text{PG}}$, qui est donnée pour chaque PG par :

$$E_{\text{FEG}}^{\text{PG}} = \sum_{\text{cellules CP} \in \text{PG}} f_{\text{FEG}}(X, \eta_1, \eta_2) a_0^3 \quad (4.31)$$

L'aire de l'interface HC|CFC associée à chaque PG, notée A^{PG} , est égale à $2a_0c$ pour les dislocations droites en 2D et à $2\pi Rc$ pour les boucles de dislocations de rayon R en 3D. L'énergie de cœur relative à chaque PG est donc $\sigma_{\text{FEG}}^{\text{PG}} = E_{\text{FEG}}^{\text{PG}}/A^{\text{PG}}$, sa valeur moyennée sur tous les PG du domaine de calcul correspondant donc à σ_{FEG} .

Comme spécifié plus haut, dans le cas d'une interface hétérophase, deux origines distinctes de l'énergie élastique E_{el} sont possibles : les distorsions élastiques induites par le soluté et les dislocations interfaciales, respectivement caractérisées par $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ et $\varepsilon_{ij}^{0,\eta_i}$. Dans le but d'uniquement focaliser l'étude sur l'effet des dislocations partielles de SHOCKLEY, $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ est jusqu'à nouvel ordre fixé à zéro. Dans ce cas-là, l'énergie élastique des dislocations $\sigma_{\text{el}}^{\eta}$ est définie sans ambiguïté comme $E_{\text{el}}/2A$, où A est l'aire d'une interface.

4.2.5 Définition d'un cas de référence

La dépendance de σ_{st} avec plusieurs paramètres physiques introduits dans le modèle CP sera étudiée dans les prochaines sections. Pour ce faire, le cas de référence utilisé est basé sur la phase HC α -Zr dont les paramètres de maille sont $a_{\alpha} \approx 3,23 \text{ \AA}$ et $c_{\alpha} \approx 5,18 \text{ \AA}$ (cf. tableau 3.4), l'énergie de FE est $\gamma_{\text{FE}}^{\alpha} \approx 200 \text{ mJ.m}^{-2}$ (conformément aux récentes estimations théoriques [190, 221, 256–258]). Nous supposons par ailleurs que le système est élastiquement homogène ($C_{ijkl}^{\psi_p} = 0$) et isotrope : les coefficients de LAMÉ correspondants sont $\lambda = 67 \text{ GPa}$ et $\mu = 44 \text{ GPa}$. La taille a_0 de cellule CP est choisie de manière à être proche de la valeur $b/4$. Une justification du choix de cette valeur sera donnée à la section 4.3 suivante. Finalement, les compositions envisagées dans l'étude sont choisies de sorte à être directement égales aux compositions en H réalistes des phases α -Zr et γ -ZrH en vue de l'application aux interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ qui sera effectuée à la section 4.6.1. Le jeu de paramètres en lien avec le cas de référence est donc :

$$\left. \begin{cases} a = a_{\alpha} \\ a_0 = c_{\alpha}/10 \approx b/4 = a_{\alpha}/(4\sqrt{3}) \\ X_{\text{HC}} = 0,01 \text{ et } X_{\text{CFC}} = 0,50 \\ \varepsilon_{ij}^{0,X} = 0 \\ \chi = 50\% \\ \alpha^{\text{HC}} = \alpha^{\text{CFC}} = 0,4 \\ \gamma_{\text{FE}}^{\text{HC}} = \gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}} \equiv \gamma_{\text{FE}}^{\alpha} = 200 \text{ mJ.m}^{-2} \end{cases} \right\} \gamma_{\text{max}}^{\phi} = 1000 \text{ mJ.m}^{-2} \quad (4.32)$$

Dans le cas de référence, l'interface prismatique HC|CFC est, conformément à la figure 1.19a, parallèle au plan $([11\bar{2}0], [0001])_{\text{HC}}$. À noter que le choix du paramètre α , qui se fonde de même sur la phase HC α -Zr, sera justifié à la section 4.6.1.

4.3 Validation

Le modèle développé à la section 4.2 précédente doit recouvrir quelques cas de référence pour lesquels des solutions numériques ou analytiques sont disponibles dans la littérature. Ces solutions sont utilisées pour valider le modèle CP dans le cas d'une et de deux composantes du vecteur de BURGERS dans le PG ainsi que pour sélectionner la taille de cellule a_0 appropriée. Le vecteur de *misfit* $\eta = \eta_1 \mathbf{x}_1 + \eta_2 \mathbf{x}_2$ est introduit dans les sections suivantes.

4.3.1 Validation dans le cas d'une composante de déplacement

Dans cette partie, nous nous plaçons dans les conditions pour lesquelles le modèle PN a été développé. Le modèle CP est donc simplifié comme suit :

- Seul un dipôle de dislocations droites de caractère coin et de vecteur de BURGERS $\mathbf{B} = a \mathbf{x}_2$ (c'est-à-dire norme du vecteur de BURGERS égale au paramètre de maille a) est introduit dans le domaine 2D illustré à la figure 4.1a. Le PG est situé en $x_3 = N_3 a_0/2$. La taille du domaine est choisie de manière à être suffisamment large pour que les interactions élastiques entre le dipôle et ses images périodiques soient réduites, c'est-à-dire $N_2 a_0 = N_3 a_0 = 256 a$.
- Le vecteur de *misfit* (c'est-à-dire \mathbf{B}) possède une seule composante η_2 qui varie donc le long de la direction \mathbf{x}_2 du plan de coupe.
- Les constantes élastiques sont considérées homogènes et isotropes : $C'_{ijkl} = 0$ et $C_{ijkl}^0 = C_{ijkl}^{\text{iso}}$ (voir équation (2.45)). Le tenseur isotrope C_{ijkl}^{iso} est défini comme suit :

$$C_{ijkl}^{\text{iso}} = \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \frac{2\nu\mu}{(1-2\nu)} \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (4.33)$$

où δ_{ij} est le symbole de KRONECKER, le module de cisaillement μ est pris égal à 50 GPa et le coefficient de POISSON ν vaut 0,33.

- L'énergie de FEG est homogène dans tout le domaine et correspond à une fonction sinusoïdale qui dépend seulement de η_2 :

$$\gamma^{\text{HC}}(\eta_2) = \gamma^{\text{CFC}}(\eta_2) = \gamma_{\text{max}} [1 - \cos(2\pi \eta_2)] \quad (4.34)$$

avec $\gamma_{\text{max}} = \mu a / 4\pi^2$.

Au vu de ces simplifications, η_2 dépend seulement de x_2 et les profils d'équilibre CP devraient correspondre à la forme donnée par la solution analytique de PN [239, 240] :

$$\eta_2(x_2) = \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{x_2}{\xi}\right) - \frac{1}{2} \quad (4.35)$$

avec $\xi = a/[2(1 - \nu)]$ l'épaisseur du cœur de la dislocation. L'équation (4.35) permet de déduire la distribution complète des contraintes autour de la dislocation [259] et en particulier les contraintes de cisaillement dans le PG :

$$\sigma_{23}(x_2, x_3 = N_3 a_0/2) = \frac{\mu a}{2\pi(1 - \nu)} \frac{x_2}{x_2^2 + \xi^2} \quad (4.36)$$

Au début de la simulation CP, le PO η_2 est initialisé comme suit (description de Volterra) :

$$\eta_2(x_2) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_2 \text{ se situe dans le platelet} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.37)$$

Les résultats CP sont donnés à la figure 4.4 pour différents maillages : $a_0 = a, a/2, a/4$, et $a/8$ (les valeurs correspondantes de N_2 et N_3 varient entre 256 et 2048). La distribution du vecteur de BURGERS et le profil de contrainte de cisaillement dans le PG sont respectivement comparés aux solutions analytiques du modèle de PN aux figures 4.4a et 4.4b. Il est montré que plus la taille de cellule a_0 diminue, plus la prédiction du modèle CP s'approche asymptotiquement de la solution de PN. Les profils semblent d'ailleurs convergés pour $a_0 = a/4$, ce qui est en bon accord avec les conclusions rapportées par WANG et LI [260] et justifie la valeur de a_0 choisie à la section 4.2.5 précédente.

4.3.2 Validation dans le cas de deux composantes de déplacement

Dans cette partie, le modèle CP développé à la section 4.2 est utilisé pour décrire la dissociation de dislocations parfaites en deux partielles fréquemment observée dans les plans {111} des structures CFC. La décomposition de \mathbf{B}_3 (voir figure 1.19b) est étudiée et peut être décrite comme suit :

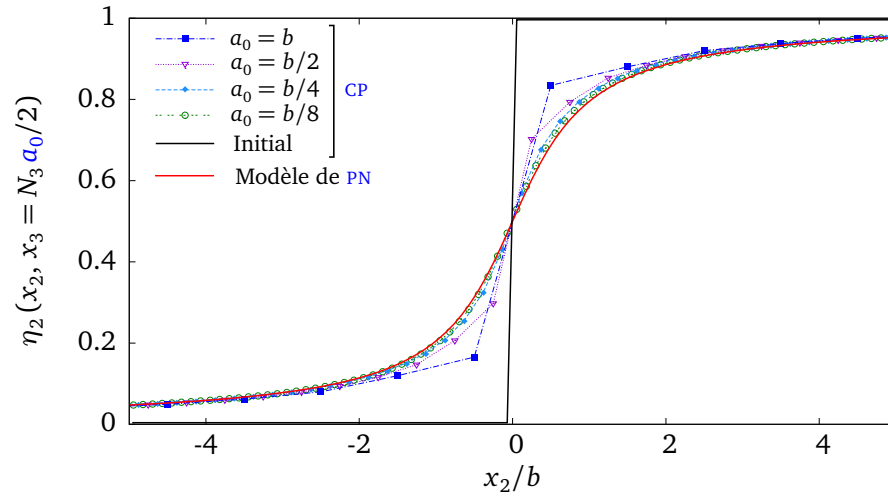
$$\mathbf{B}_3 = \mathbf{b}_3 + \mathbf{FE} - \mathbf{b}_2 \quad (4.38)$$

Les mêmes hypothèses que celles établies à la section 4.3.1 sont adoptées, à la différence qu'un dipôle de dislocations droites à caractère vis de vecteur de BURGERS $\mathbf{B}_3 = a \mathbf{x}_1$ est introduit dans le domaine 2D. Le vecteur de *misfit* possède deux composantes : $\eta_1(\mathbf{r})$ pour la composante vis et $\eta_2(\mathbf{r})$ pour la composante coin. La surface d'énergie de FEG est donnée par l'équation (4.15) avec :

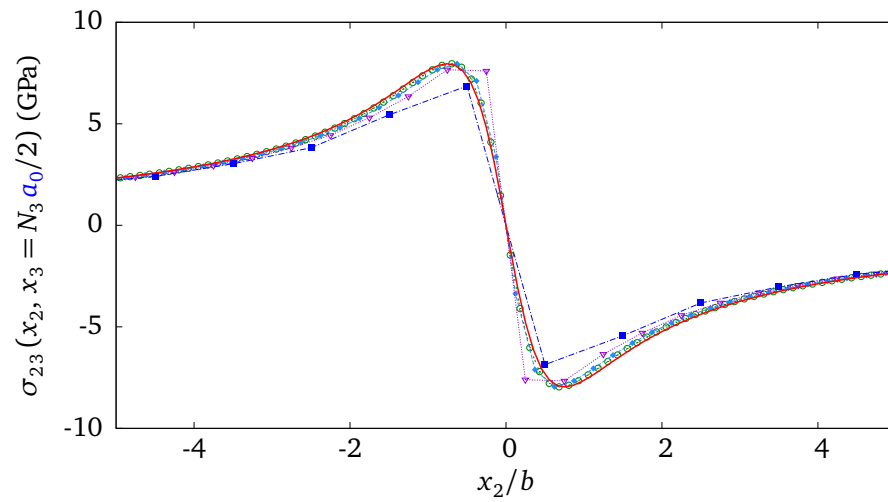
$$\begin{cases} \gamma_{\max} = \mu a/4\pi \\ \alpha = 0,1 \\ \lambda_1 = \eta_1 \sqrt{3}/2 + \eta_2/2 \\ \lambda_2 = \eta_2 \sqrt{3}/2 - \eta_1/2 \end{cases} \quad (4.39)$$

Dans cette section, $\mu = 50$ GPa et $\nu = 0,33$ comme dans la section précédente.

Au début de la simulation CP, les PO non conservés η_i sont initialisés de la manière suivante (description de Volterra) :



(a)



(b)

FIGURE 4.4 – Comparaison quantitative entre les modèles CP et de PN : profils de (a) $\eta_2(x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$ et (b) $\sigma_{23}(x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$.

$$\eta_1(x_2) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_2 \text{ se situe dans le platelet} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.40)$$

et

$$\eta_2(x_2) = 0 \quad (4.41)$$

Les PO relaxés $\eta_i(x_2)$ ainsi que les densités de *misfit* $\rho_i(x_2) = d\eta_i(x_2)/dx_2$ sont représentés à la figure 4.5 pour différents maillages : $a_0 = a, a/2, a/4$, et $a/8$. Les résultats sont convergés pour une taille de cellule $a_0 = a/4$ (ce qui constitue un bon compromis entre précision et temps de calcul). Les profils relaxés des densités ont deux pics caractéristiques d'une dissociation en deux partielles de coordonnées :

$$\begin{cases} a/2 \mathbf{x}_1 + 0,221 a \mathbf{x}_2 + 0 \mathbf{x}_3 \approx \mathbf{b}_3 \\ a/2 \mathbf{x}_1 - 0,221 a \mathbf{x}_2 + 0 \mathbf{x}_3 \approx -\mathbf{b}_2 \end{cases} \quad (4.42)$$

Les partielles correspondent donc à $-\mathbf{b}_2$ et \mathbf{b}_3 . Avec $a_0 = a/4$, la distance de séparation d_s entre les deux dislocations partielles vaut approximativement $5,25 a$, ce qui est proche de la valeur $5,24 a$ prédite pour les mêmes partielles traitées comme deux dislocations singulières de Volterra et calculée à partir de l'expression analytique suivante :

$$d_s = \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{6(1-\nu)} \right] \frac{\mu}{4\pi} \frac{a^2}{\gamma_{FE}} \quad (4.43)$$

À noter que pour des maillages plus grossiers tels que $a_0 = a$ et $a_0 = a/2$, la valeur de la distance d_s est très éloignée de la solution analytique.

Ce problème a déjà été étudié numériquement par BULATOV et CAI [252]. Une expression explicite de la fonctionnelle d'énergie F est possible via les hypothèses établies dans cette partie. La première étape de leur méthode consiste à postuler une forme particulière de $\eta_i(x_2)$ pouvant inclure des paramètres numériques α_i . La fonctionnelle d'énergie totale peut ensuite être minimisée via des méthodes numériques comme l'algorithme du **Gradient Conjugué (CGR)**. En partant de la solution analytique du modèle classique de PN, BULATOV et CAI ont proposé les fonctions données aux équations (4.44) et (4.45) :

$$\eta_1(x_2) = \frac{1}{\pi} \left[A_1 \arctan\left(\frac{x_2 - R_1}{C_1}\right) + A_1 \arctan\left(\frac{x_2 + R_1}{C_1}\right) \right] - \frac{1}{2} \quad (4.44)$$

$$\eta_2(x_2) = \frac{1}{\pi} \left[A_2 \arctan\left(\frac{x_2 - R_2}{C_2}\right) - A_2 \arctan\left(\frac{x_2 + R_2}{C_2}\right) \right] \quad (4.45)$$

Les valeurs initiales et finales des paramètres A_1, A_2, R_1, R_2, C_1 et C_2 de BULATOV et CAI [252] sont répertoriées dans le tableau 4.2 tandis que les profils résultants de $\eta_i(x_2)$ et les densités de *misfit* $\rho_i(x_2)$ sont donnés à la figure 4.5.

Afin de comparer avec les résultats CP, les profils CP $\eta_i(x_2)$ ont été ajustés dans les fonctions (4.44) et (4.45) (cf. valeurs ajustées des paramètres données dans le tableau 4.2). Pour un maillage $a_0 = a/4$, les résultats CP sont en bon accord avec ceux de BULATOV et

TABEAU 4.2 – Valeurs initiales et finales des paramètres issus des équations (4.44) et (4.45).

	a_0	A_1	C_1	$-R_1$	$-A_2$	C_2	$-R_2$
Initial : BULATOV et CAI [252]		0,5	0,1	1	0	1	0,1
Final : BULATOV et CAI [252]		0,5	0,5260	2,5761	0,2539	0,5616	2,5537
Final : CP (ce travail)	$a/4$	0,4957	0,4544	2,6330	0,2514	0,4756	2,6217
	$a/8$	0,4958	0,4725	2,6112	0,2544	0,5354	2,5927

CAI [252], ce qui justifie une nouvelle fois la valeur de a_0 choisie à la section 4.2.5. Les auteurs obtiennent en particulier une distance d_s égale à $5,15a$ proche de la valeur CP.

Nous pouvons donc conclure que le modèle CP est capable de prédire la dissociation d'une dislocation vis parfaite en deux partielles, et ce, à condition que le maillage ne soit pas trop grossier. Il s'avère que $a_0 = a/4$ est l'ordre de grandeur adéquat pour assurer une convergence satisfaisante des résultats. Ce choix est en adéquation avec des études antérieures dédiées aux étalements de dislocations dans les métaux [244].

Le modèle CP étant validé pour des cas de référence homophases, la section suivante est consacrée à l'application du modèle au traitement des interfaces prismatiques HC|CFC.

4.4 Résultats

4.4.1 Influence de la séquence d'empilement des dislocations partielles et de l'orientation de l'interface

Nous commençons par l'analyse d'un dipôle isolé et de deux séquences de trois dipôles dans le but de choisir la séquence d'empilement de partielles la plus stable. Les résultats pour un nombre croissant de partielles sont ensuite présentés. Pour ce faire, un maillage CP 2D $N_1 \times N_2 \times N_3 = 1 \times 512 \times 512$ est considéré dans cette étude. Dans le but d'étudier les interactions élastiques entre les partielles de SHOCKLEY aux interfaces prismatiques, un dipôle isolé de partielle \mathbf{b}_2 est tout d'abord analysé puis deux autres partielles sont insérées à une distance c du premier dipôle le long de $[0001]_a$, générant ainsi deux séquences d'empilement distinctes ① et ② :

$$\textcircled{1} \equiv \mathbf{b}_2^{\text{bas}} + \mathbf{b}_2^{\text{milieu}} + \mathbf{b}_2^{\text{haut}} \text{ (c'est-à-dire séquence pure de } \mathbf{b}_2\text{)}$$

$$\textcircled{2} \equiv \mathbf{b}_1^{\text{bas}} + \mathbf{b}_2^{\text{milieu}} + \mathbf{b}_3^{\text{haut}} \text{ (c'est-à-dire séquence mixte)}$$

Les PG de $\mathbf{b}_k^{\text{bas}}$, $\mathbf{b}_k^{\text{milieu}}$ et $\mathbf{b}_k^{\text{haut}}$ sont respectivement situés aux positions $x_3 = N_3 a_0/2 - c$, $N_3 a_0/2$ et $N_3 a_0/2 + c$. Les profils d'équilibre de η_i ainsi que ceux des contraintes de cisaillement le long de \mathbf{x}_2 concernant la partielle \mathbf{b}_2 , à la fois isolée et située au milieu des deux séquences ① et ②, sont donnés à la figure 4.6 : l'étalement est plus marqué pour la

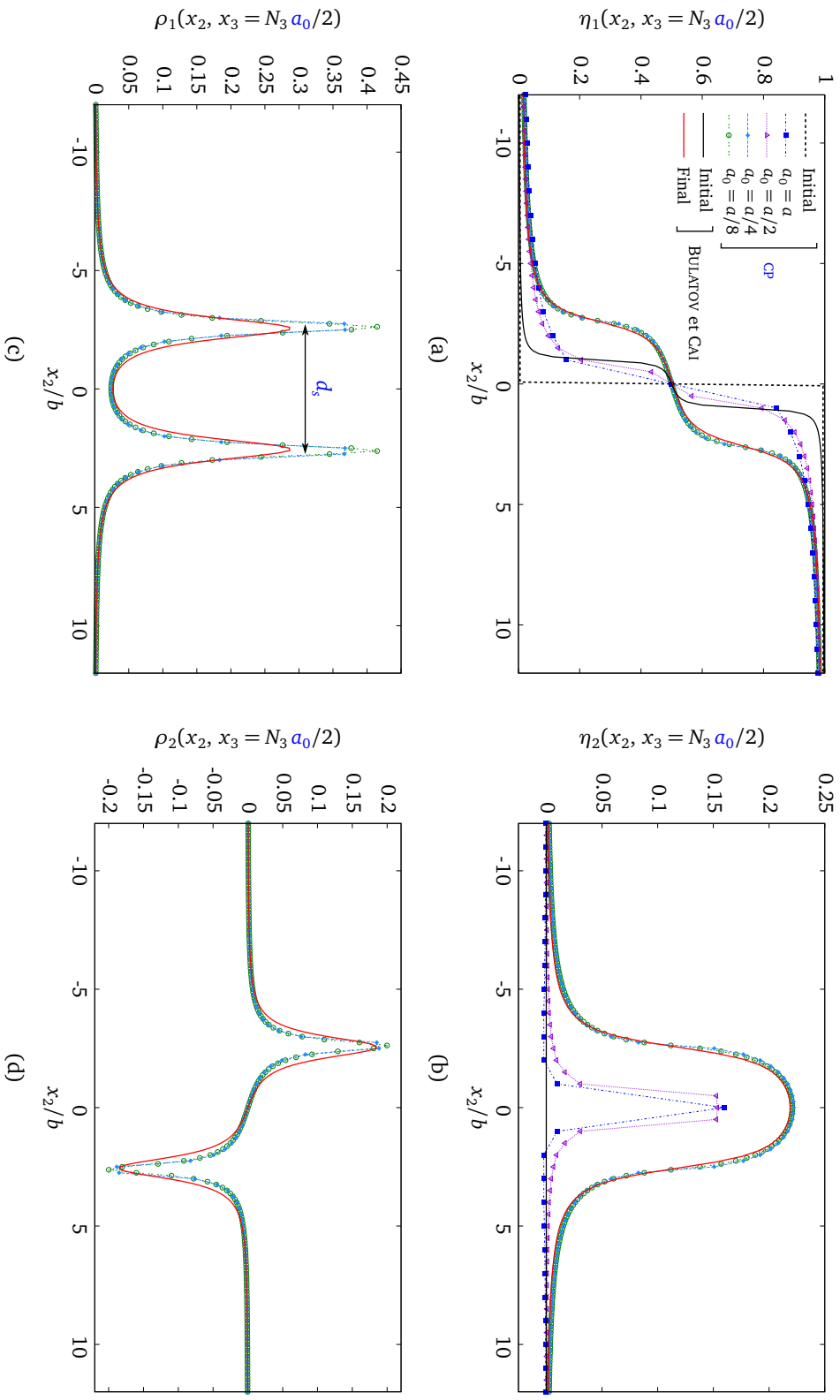


FIGURE 4.5 – Comparaison quantitative entre les résultats du modèle CP et ceux de BULATOV et CAI [252] : profils de (a) $\eta_1(x_2, x_3 = N_3 a_0 / 2)$, (b) $\eta_2(x_2, x_3 = N_3 a_0 / 2)$, (c) $\rho_1(x_2, x_3 = N_3 a_0 / 2)$ et (d) $\rho_2(x_2, x_3 = N_3 a_0 / 2)$.

séquence ① que pour la séquence ② (cf. figures 4.6a et 4.6b), le cas isolé étant situé entre les deux autres cas. Les contraintes élastiques de cisaillement à l'origine de l'étalement sont aussi représentées aux figures 4.6c et 4.6d et sont en accord avec les profils de η_i . Les différences constatées peuvent facilement s'expliquer : dans la séquence ②, le champ de contrainte des partielles voisines \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_3 compense celui de \mathbf{b}_2 , étant donné que la somme des trois partielles de SHOCKLEY est nulle. En conséquence, le champ de contrainte dans le PG loin du cœur de la dislocation est plus étalé pour la partielle isolée \mathbf{b}_2 que pour la séquence ②. Au contraire, dans la séquence ①, les partielles sont toutes orientées dans la même direction, de sorte que les champs de contrainte s'ajoutent.

Cela résulte en des étalements des profils $\gamma_{\text{FEG}}(x_2)$ variés comme l'indique la figure 4.7. Pour la partielle \mathbf{b}_2 de la séquence ①, de la séquence ② et isolée, l'énergie $\sigma_{\text{FEG}}^{\text{PG}}$ vaut respectivement 488, 216, et 293 mJ.m⁻². Puisque la séquence ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) est la plus stable, cette dernière sera étudiée plus en détail dans les sections suivantes. À l'intérieur de cette séquence, les interactions élastiques entre les dipôles réduisent significativement σ_{FEG} par rapport à la valeur obtenue pour le dipôle isolé.

À ce stade, notre étude a été limitée à trois dipôles dans le domaine de calcul dans le but de comprendre les effets de leurs interactions élastiques sur les énergies d'interface prismatique. Par la suite, la valeur de σ_{FEG} est déterminée pour différentes séquences d'empilement $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)_n$, où n représente le nombre de répétitions de la séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$. Les résultats des simulations sont donnés à la figure 4.8a pour n variant entre 1 et 10. Le cas additionnel $n = \infty$ correspond à une interface prismatique étendue et infinie dans la direction \mathbf{x}_3 (c'est-à-dire traversante). Ce cas peut être aisément construit en utilisant les conditions aux limites périodiques : une séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ est introduite dans un domaine de calcul de taille $N_3 = 3c/a_0 = 30$. La courbe $\sigma_{\text{FEG}}(n)$ est une fonction monotone décroissante de n et la différence $\sigma_{\text{FEG}}(n) - \sigma_{\text{FEG}}(n = \infty)$ est au maximum égal à 20 mJ.m⁻². En raison des faibles écarts obtenus, il semble raisonnable de poursuivre notre étude en considérant seulement des interfaces infinies le long de \mathbf{x}_3 .

Dans les précédents résultats, le plan d'interface $([11\bar{2}0][0001])_{\text{HC}}$ était un choix arbitraire. Afin d'étudier plusieurs orientations d'interfaces prismatiques (ce qui revient à changer le caractère coin, mixte ou vis des dislocations partielles), bien que l'interface reste fixée dans le domaine de calcul et parallèle au plan $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3)$, les structures HC et CFC sont tournées d'un angle de rotation φ autour de la direction \mathbf{x}_3 , comme illustré à la figure 4.1. La matrice de rotation correspondante $\mathcal{R}_{ij}(\varphi)$ est définie de la manière suivante :

$$\mathcal{R}_{ij}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

La nouvelle base du domaine CP est notée \mathcal{R}_0^φ . Cette opération induit une nouvelle initialisation des PO non conservés ainsi que des nouvelles valeurs des constantes élastiques

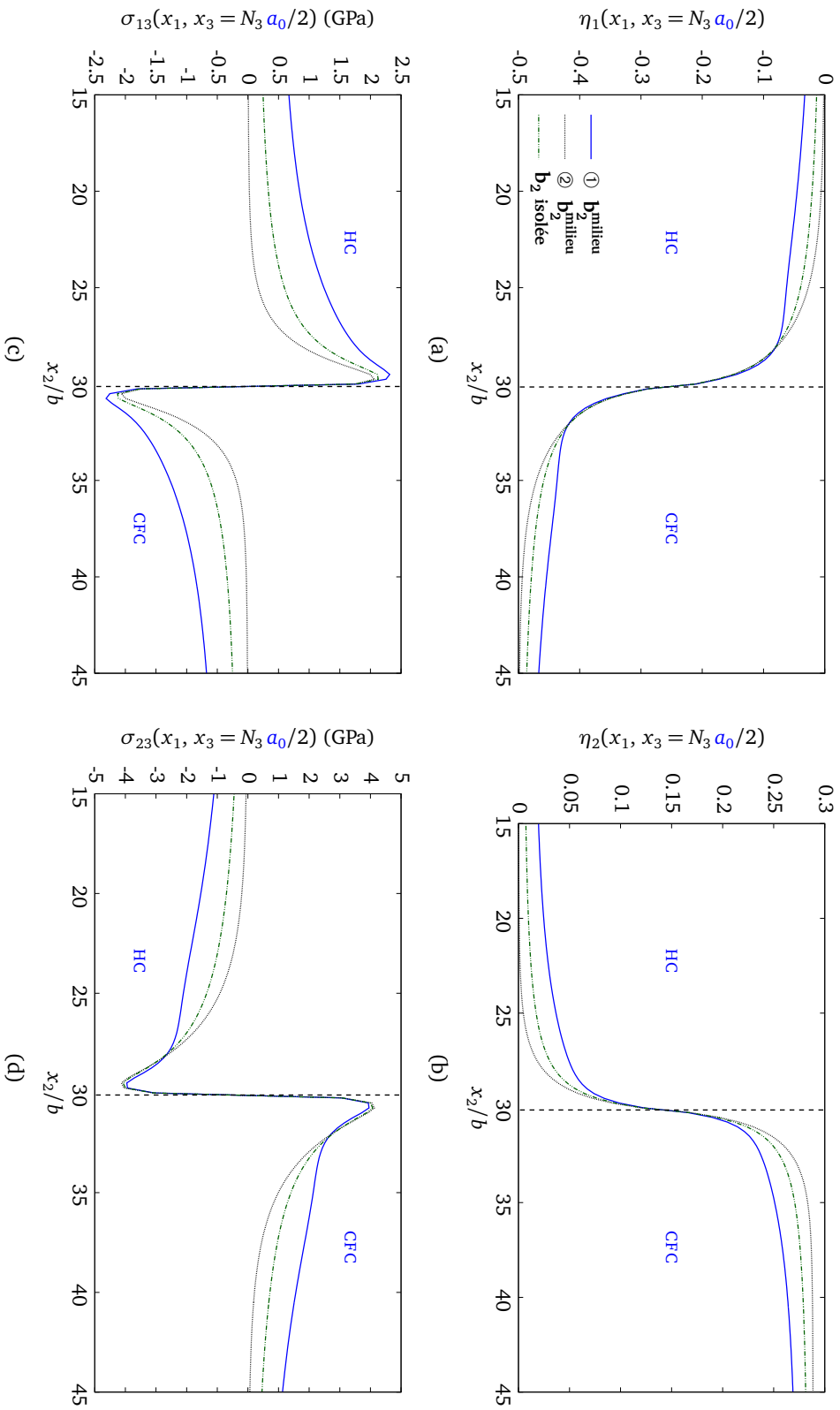


FIGURE 4.6 – (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement les profils résultants $\eta_1(x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$, $\eta_2(x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$, $\sigma_{13}(x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$ et $\sigma_{23}(x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$ relatifs à la partielle b_2 isolée ou présente dans les séquences ① et ②.

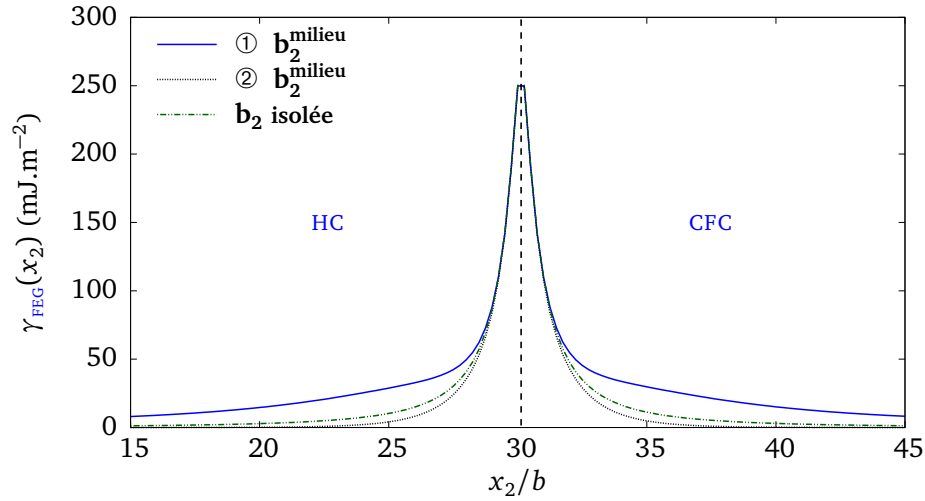


FIGURE 4.7 – Profil $\gamma_{\text{FEG}}(x_2)$ de la partielle \mathbf{b}_2 isolée et présente dans les séquences ① et ②.

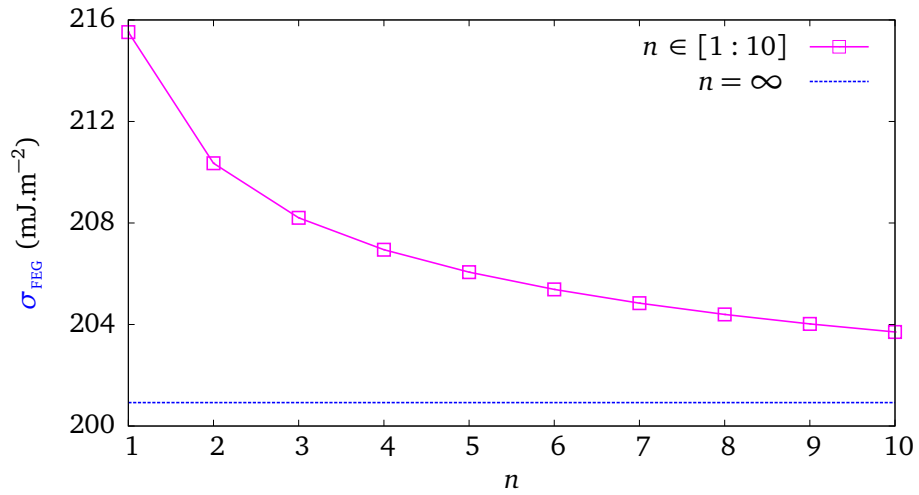
et des forces motrices dans \mathcal{R}_0^φ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_1^\varphi = \cos \varphi \eta_1 - \sin \varphi \eta_2 \\ \eta_2^\varphi = \sin \varphi \eta_1 + \cos \varphi \eta_2 \\ C_{ijkl}^\varphi = \mathcal{R}_{ig}(\varphi) \mathcal{R}_{jh}(\varphi) C_{ghmn} \mathcal{R}_{km}(\varphi) \mathcal{R}_{ln}(\varphi) \\ \frac{d\gamma_{\text{FEG}}^\varphi}{d\eta_1^\varphi} = \cos \varphi \frac{d\gamma_{\text{FEG}}^\varphi}{d\eta_1} - \sin \varphi \frac{d\gamma_{\text{FEG}}^\varphi}{d\eta_2} \\ \frac{d\gamma_{\text{FEG}}^\varphi}{d\eta_2^\varphi} = \sin \varphi \frac{d\gamma_{\text{FEG}}^\varphi}{d\eta_1} + \cos \varphi \frac{d\gamma_{\text{FEG}}^\varphi}{d\eta_2} \end{array} \right. \quad (4.47)$$

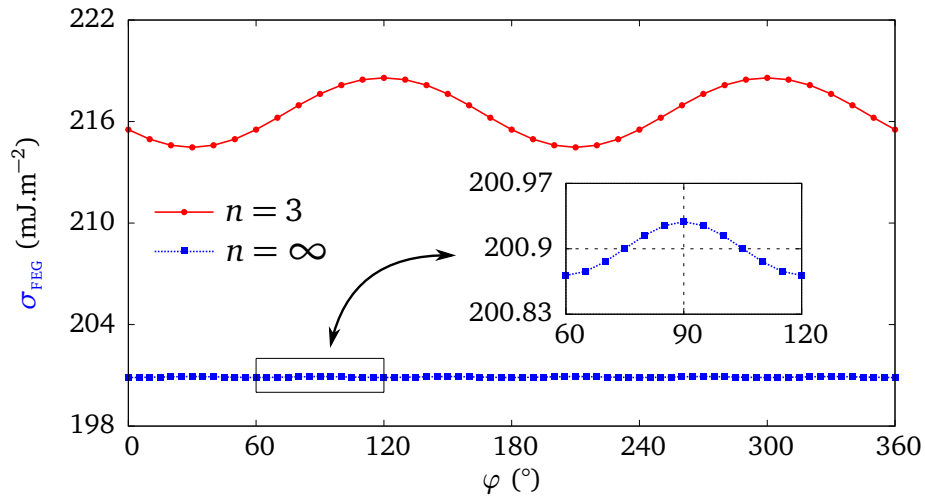
L'exposant φ ainsi que l'absence de ce dernier dénotent respectivement les valeurs dans les bases \mathcal{R}_0^φ et \mathcal{R}_0 . L'influence de φ est illustrée à la figure 4.8b pour $n = 3$ et $n = \infty$. Il y est montré que la courbe d'énergie σ_{FEG} est périodique de période $\pi/3$ pour $n = \infty$ tandis que la période vaut $2\pi/3$ pour $n = 3$. L'effet de φ sur σ_{FEG} est négligeable, en particulier pour $n = \infty$. Dans ce dernier cas, il semble raisonnable de considérer σ_{FEG} comme étant approximativement égal à 200 mJ.m^{-2} pour n'importe quelle orientation de l'interface prismatique.

4.4.2 Influence des hétérogénéités physiques : $\gamma_{\text{FE}}^\varphi$ et constantes élastiques

Cette section est dédiée au caractère hétérophase de l'interface, c'est-à-dire à l'effet des énergies de FE et de la différence de constantes élastiques entre les phases sur σ_{st} . Dans cette partie, les mêmes paramètres que ceux de la section 4.2.5 sont adoptés à l'exception de $\gamma_{\text{FE}}^\varphi$. Tout d'abord, les résultats sont présentés pour le cas où $n = \infty$, comme



(a)



(b)

FIGURE 4.8 – (a) σ_{st} pour n variant de 1 à 10 (symboles carrés) comparée à la configuration infinie $n = \infty$ (ligne en pointillés); (b) σ_{st} en fonction de φ pour $n = 3$ et $n = \infty$.

justifié précédemment. De plus, tout en gardant la valeur $\gamma_{FE}^{HC} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$, trois cas sont spécifiquement étudiés : $\gamma_{FE}^{CFC} = 5, 100 \text{ et } 200 \text{ mJ.m}^{-2}$. Les résultats des simulations sont donnés à la figure 4.9 :

- $\gamma_{FE}^{CFC} = 5 \text{ mJ.m}^{-2}$: dans chaque PG, une FE d'énergie égale à γ_{FE}^{CFC} est générée dans le précipité, ce qui correspond à un changement de structure cristallographique CFC \rightarrow HC. Les profils d'équilibre correspondants $\eta_1(x_2)$ et $\eta_2(x_2)$ sont uniformément nuls dans chaque PG. La nouvelle interface de type HC|HC donne lieu à la disparition des partielles de SHOCKLEY à l'interface. Dans ce cas, le modèle CP prédit donc qu'il est énergétiquement plus favorable de créer une FE de faible énergie dans le précipité plutôt que de maintenir les dislocations interfaciales à l'origine d'une énergie élastique dans le système.
- $\gamma_{FE}^{CFC} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$: les dislocations sont bien définies aux interfaces et chaque phase conserve sa structure. Les courbes $\gamma_{FEG}(x_2)$ ne sont pas symétriques par rapport à l'interface pour tous les PG. Les valeurs de η_1 et η_2 ont été reportées sur les surfaces d'énergie de FEG de la phase HC (figure 4.10a) et CFC (figure 4.10b) : les profils sont plus étalés dans le précipité puisque l'énergie de FE de ce dernier est plus faible.
- $\gamma_{FE}^{CFC} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$: les courbes $\gamma_{FEG}(x_2)$ sont toutes symétriques. Dans ce cas, η_1 et η_2 sont étalés de manière égale dans chaque phase (comme montré aux figures 4.10c et 4.10d) puisque chaque phase possède la même énergie de FE.

De plus, la figure 4.9 montre que le cœur de la dislocation \mathbf{b}_1 , qui est de caractère vis est plus étroit que ceux des autres partielles de SHOCKLEY ayant un caractère mixte, un résultat qualitativement en accord avec le modèle de PN. À titre général, lorsqu'il y a une différence significative entre les énergies de FE, l'étalement des dislocations est asymétrique et le cœur est localisé du côté de l'interface où l'énergie de FE est la plus faible.

Une étude plus exhaustive est effectuée en faisant varier γ_{FEG}^ϕ entre 5 et 1000 mJ.m^{-2} dans chaque phase, le but étant de quantifier son influence sur σ_{FEG} . Pour ce faire, α^ϕ reste fixé et seule l'énergie γ_{\max}^ϕ est modifiée. Cela aboutit à la surface d'énergie σ_{FEG} ainsi qu'aux courbes d'énergie représentées respectivement aux figures 4.11a et 4.11b. Lorsque $\gamma_{FE}^{CFC} = \gamma_{FE}^{HC}$, σ_{FEG} augmente rapidement avec γ_{FE}^ϕ dans sa gamme de valeurs la plus faible (c'est-à-dire 5–150 mJ.m^{-2}), atteignant une valeur maximale à $\gamma_{FE}^\phi = 300 \text{ mJ.m}^{-2}$ puis diminue légèrement ensuite. Pour une valeur fixe γ_{FE}^{CFC} (par exemple, $\gamma_{FE}^{CFC} = 200$ ou 600 mJ.m^{-2}), la même tendance est observée aux valeurs faibles de γ_{FE}^{HC} mais σ_{FEG} atteint une asymptote aux valeurs élevées de γ_{FE}^{HC} . Globalement, σ_{FEG} dépend des surfaces d'énergie de FEG de chaque phase. Néanmoins, pour des énergies de FE situées entre 100 et 500 mJ.m^{-2} telles que fréquemment rapportées dans la littérature pour les systèmes HC ou CFC [190, 221, 246, 248, 249], l'énergie d'interface structurale ne varie pas de manière significative (150–220 mJ.m^{-2}).

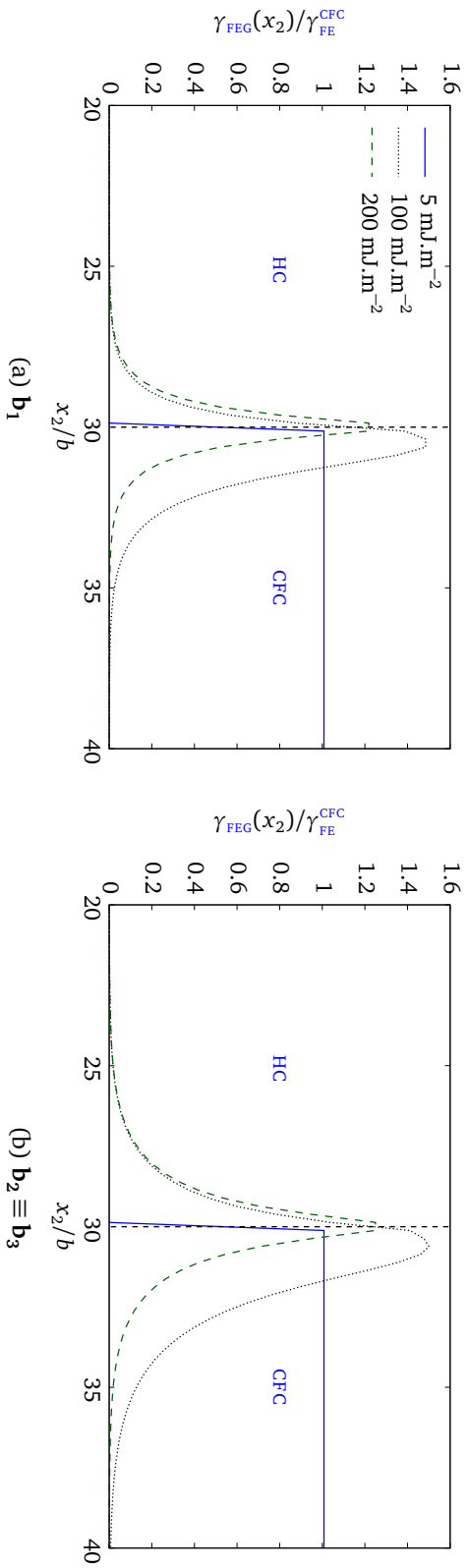


FIGURE 4.9 – Profil de $\gamma_{FEG}(x_2)/\gamma_{FE}^{CFC}$ de chaque partielle de la séquence ($b_1 + b_2 + b_3$) et pour trois différentes valeurs de γ_{FE}^{CFC} : 5 (ligne pleine), 100 (ligne en pointillés), et 200 mJ.m^{-2} (ligne en tirets).

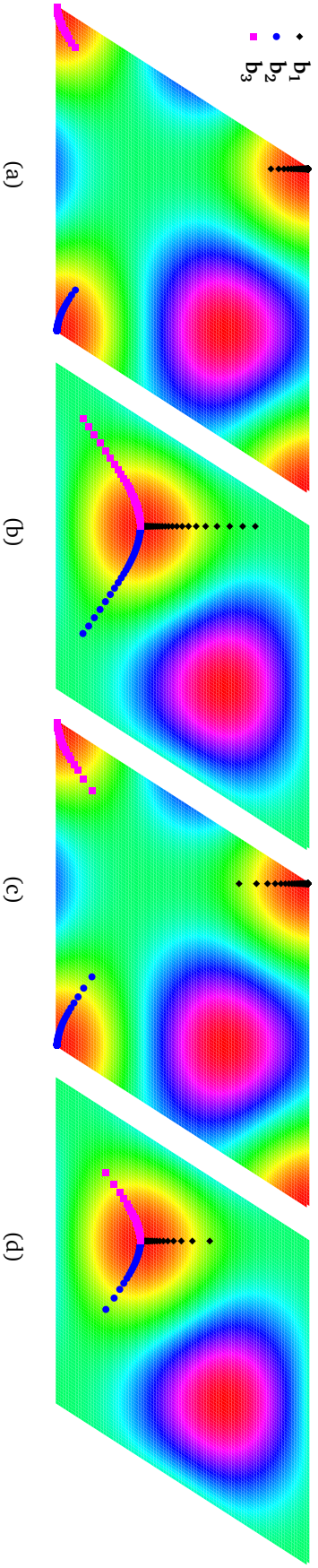


FIGURE 4.10 – (a)+(c) et (b)+(d) représentent les surfaces d'énergie de FE de la matrice ainsi que du précipité, respectivement. L'étalement des partielles est tracé dans chaque phase dans les cas où (a)+(b) $\gamma_{FE}^{CFC} = 100 \text{ mJ.m}^{-2} \neq \gamma_{FE}^{HC} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$ et (c)+(d) $\gamma_{FE}^{CFC} = \gamma_{FE}^{HC} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$.

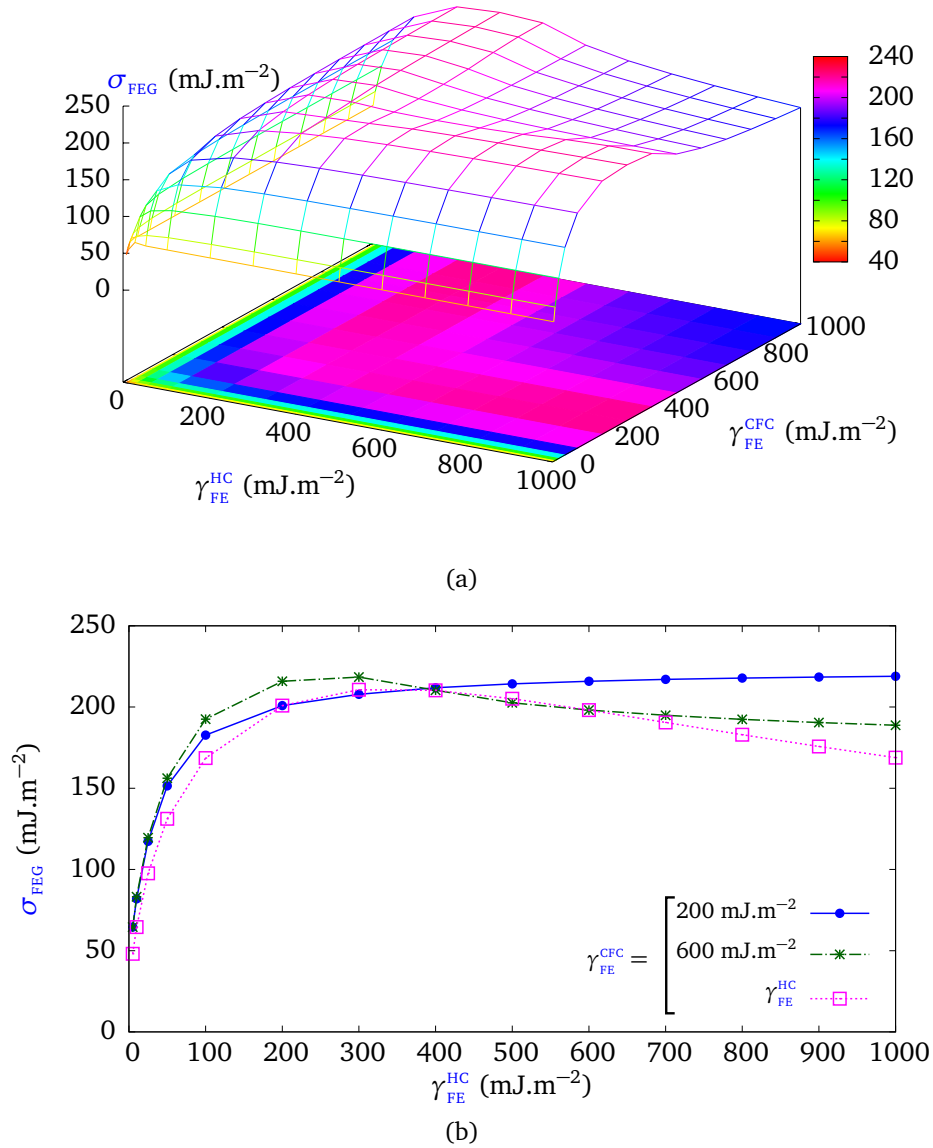


FIGURE 4.11 – Contribution σ_{FEG} induite par une séquence étendue et infinie de parties $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)_{n=\infty}$ en fonction de (a) γ_{FE}^{HC} et γ_{FE}^{CFC} , et de (b) γ_{FE}^{HC} pour γ_{FE}^{CFC} étant égal à 200 mJ.m^{-2} (ligne pleine), 600 mJ.m^{-2} (ligne en pointillés) et γ_{FE}^{HC} (ligne en tirets).

Concernant la contribution élastique σ_{el}^{η} , il est essentiel de vérifier qu'il s'agit d'une valeur finie, sans quoi la définition de l'énergie structurale donnée à l'équation (4.30) serait dénuée de sens. Il s'agit là d'une question non triviale : par exemple, l'énergie élastique par unité de longueur d'une dislocation droite isolée ne converge pas lorsque le rayon d'un domaine cylindrique l'environnant augmente. σ_{el}^{η} est ainsi tracé en fonction de la taille du domaine de calcul 2D représenté à la figure 4.1a dans la direction normale à l'interface. Les résultats pour le cas où $\gamma_{FE}^{CFC} = \gamma_{FE}^{HC} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$ sont présentés à la figure 4.12. Il est montré (i) que la contribution élastique converge vers une valeur finie (155 mJ.m^{-2}) et (ii) qu'un domaine de calcul de $200 a_0$ (équivalent à 10 nm) est requis pour englober totalement l'énergie élastique. Puisque le domaine de simulation contient 2 interfaces, cela signifie que la portée élastique du réseau de dislocations est d'approximativement 2,5 nm de part et d'autre de l'interface. Les mêmes vérifications ont été effectuées pour chaque valeur de γ_{FEG}^{ϕ} . La valeur adoptée dans cette partie pour N_2 ($N_2 = 512$) garantit que l'énergie élastique obtenue par la suite est correcte.

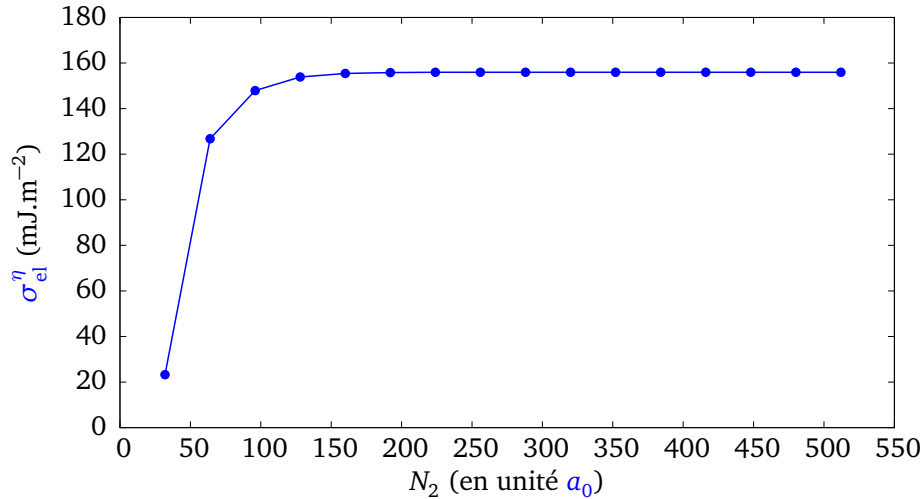


FIGURE 4.12 – Énergie σ_{el}^{η} induite par une séquence étendue et infinie de partielles $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)_{n=\infty}$ pour le cas où $\gamma_{FE}^{CFC} = \gamma_{FE}^{HC} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$ en fonction de la taille du domaine de calcul 2D représenté à la figure 4.1a dans la direction normale à l'interface.

La dépendance de σ_{el}^{η} avec γ_{FEG}^{ϕ} est représentée aux figures 4.13a et 4.13b. Pour les faibles valeurs de γ_{FEG}^{ϕ} dans l'une des deux phases (approximativement 5 mJ.m^{-2}), σ_{el}^{η} peut être très proche de zéro. En effet, comme nous l'avons déjà montré à la figure 4.9, il est énergétiquement plus favorable de créer une FE dans l'une des deux phases, ce qui implique la disparition des dislocations interfaciales et donc une énergie élastique proche de zéro. Au-delà de cette valeur critique, σ_{el}^{η} augmente de façon monotone avec γ_{FE}^{HC} pour une valeur fixe de γ_{FE}^{CFC} ou pour $\gamma_{FE}^{CFC} = \gamma_{FE}^{HC}$. Les variations de σ_{el}^{η} et σ_{FEG} en fonction de γ_{FEG}^{ϕ} sont quantitativement différentes. Ces contributions sont toutefois du même ordre de grandeur, ce qui signifie que chaque contribution est importante pour évaluer l'énergie structurale. Pour $\gamma_{FE}^{CFC} = \gamma_{FE}^{HC}$, la contribution élastique est plus grande que l'énergie de *misfit* pour des valeurs élevées de γ_{FE}^{CFC} et l'inverse est vraie pour de faibles valeurs de γ_{FE}^{CFC} .

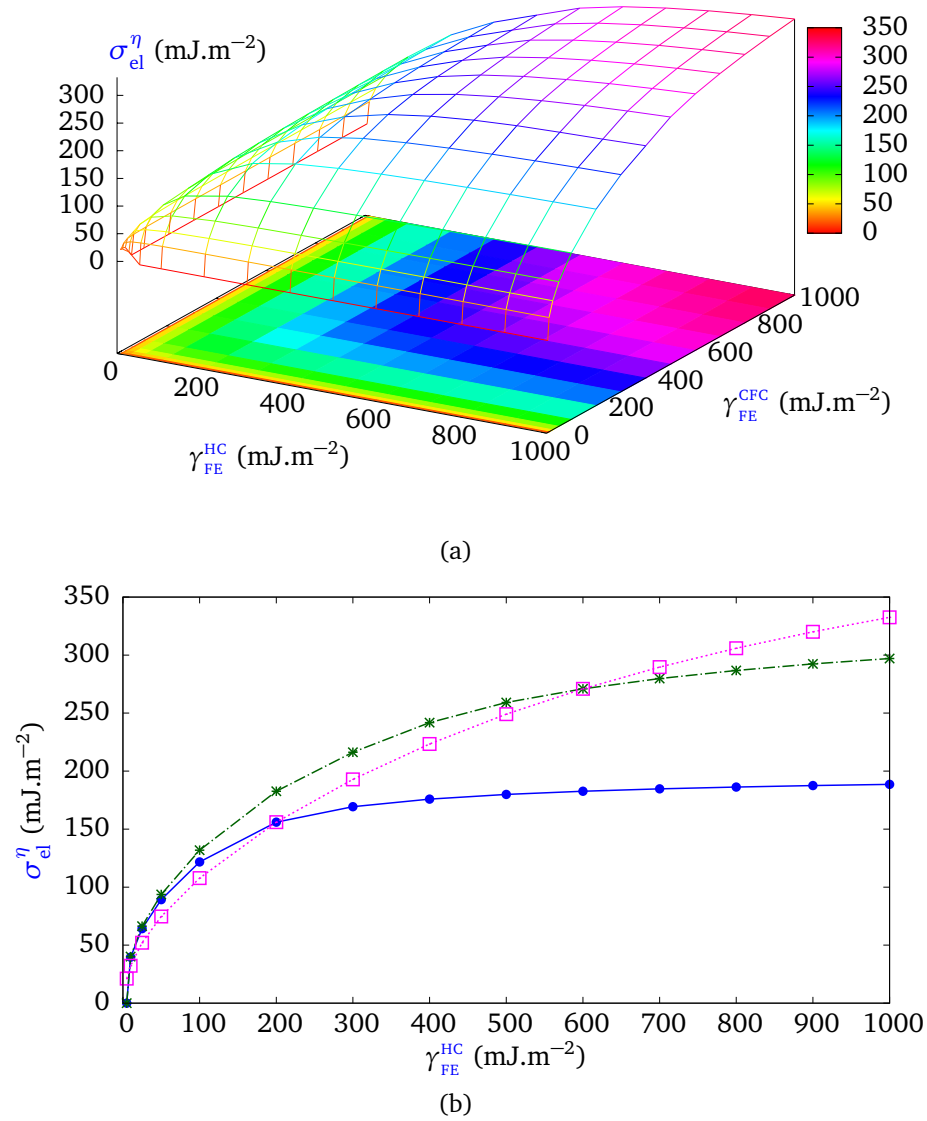


FIGURE 4.13 – Contribution élastique σ_{el}^{η} avec les mêmes paramètres et symboles que la figure 4.11.

Globalement, σ_{st} , qui correspond à la somme des deux contributions σ_{FEG} et σ_{el}^η (cf. figure 4.14), dépend des surfaces d'énergie de FEG de chaque phase et augmente avec γ_{FEG}^ϕ . En particulier, pour les aciers austénitiques, γ_{FE}^{CFC} est compris dans la gamme de valeurs 20–50 mJ.m⁻² en fonction des éléments d'addition [261]. En supposant que γ_{FE}^{CFC} prenne des valeurs similaires, une faible variation des éléments d'alliage induirait des variations significatives de σ_{st} .

Supposons désormais que les constantes élastiques conservent leur caractère isotrope mais qu'elles soient différentes entre les deux phases, par exemple $C_{ijkl}^{CFC} = C_{ijkl}^{HC}/2$ où les coefficients de LAMÉ de la matrice HC définis à la section 4.2.5 sont inchangés. Cette relation impose le paramétrage suivant :

$$\begin{cases} C'_{ijkl}{}^{\eta_1} = C'_{ijkl}{}^{\eta_2} = 0 \\ C'_{ijkl}{}^c = \frac{C_{ijkl}^{HC} - C_{ijkl}^{CFC}}{X_{HC} - X_{CFC}} \\ C_{ijkl}^0 = C_{ijkl}^{HC} - C'_{ijkl}{}^c X_{HC} \end{cases} \quad (4.48)$$

Une fois de plus, tous les autres paramètres définis à la section 4.2.5 sont conservés et $n = \infty$. Les résultats sont donnés à la figure 4.15 et comparés au cas de référence élastiquement homogène. Pour chaque PG, les différentes constantes élastiques mènent à un pic asymétrique décalé du côté du précipité pour chaque courbe $\gamma_{FEG}(x_2)$. En fait, l'énergie élastique est plus faible dans la phase la plus douce (c'est-à-dire dans le précipité), ce qui favorise l'étalement dans cette dernière. De plus, plus l'énergie élastique augmente et plus le pic s'étale, ce qui explique que le pic soit plus étroit dans ce cas hétérogène. L'effet sur σ_{FEG} et σ_{el}^η est significatif puisque ces énergies sont désormais d'environ 140 mJ.m⁻² et 250 mJ.m⁻², respectivement. Ce cas hétérogène mène donc à des valeurs de σ_{FEG} et σ_{el}^η d'approximativement 60 mJ.m⁻² plus faible et 100 mJ.m⁻² plus forte que celles obtenues dans le cas de référence, respectivement. En outre, l'énergie structurale σ_{st} est d'environ 40 mJ.m⁻² plus élevée que le cas homogène.

4.4.3 Effet de la configuration des dislocations : dipôles ou boucles

Dans les résultats précédents, l'interface hétérophase était considérée comme un plan infini dans la direction x_1 , ce qui impliquait que les partielles de SHOCKLEY pouvaient être traitées comme des dislocations droites. Pour de grands précipités, cette hypothèse peut être raisonnable mais devient discutable pour de plus petits, voire pour des germes. Dans ce dernier cas, il est particulièrement important d'obtenir une énergie d'interface précise puisque cette quantité joue un rôle important dans la TGC. Dans cette partie, un germe CFC de rayon R est considéré et les dislocations interfaciales sont générées sous forme de boucles (cf. figure 4.1). Tous les paramètres spécifiés à la section 4.2.5 demeurent inchangés, avec $N_1 \times N_2 \times N_3 = 512 \times 512 \times 30$ et $n = \infty$.

L'énergie σ_{FEG} est représentée à la figure 4.16 en fonction de R et comparée aux résultats des dipôles (dans ce cas, $\chi N_2 a_0 = 2R$). Chaque courbe peut être décomposée en

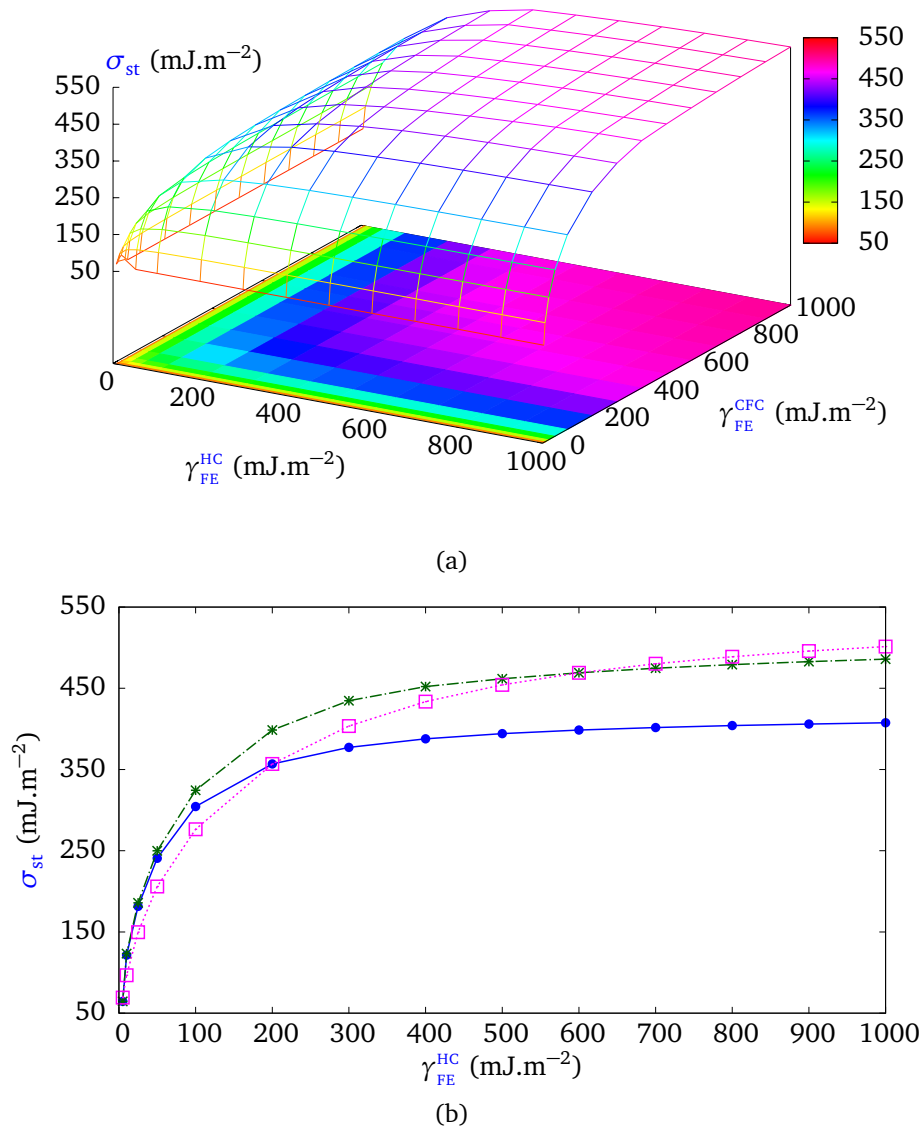
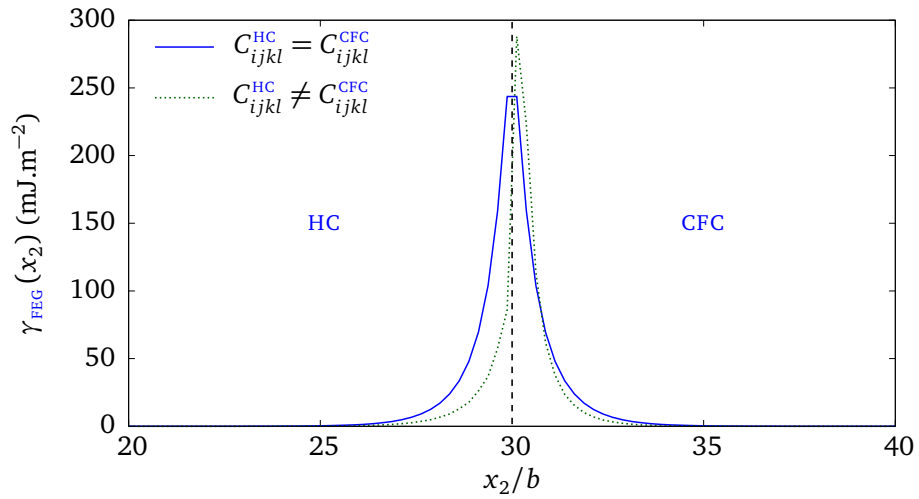
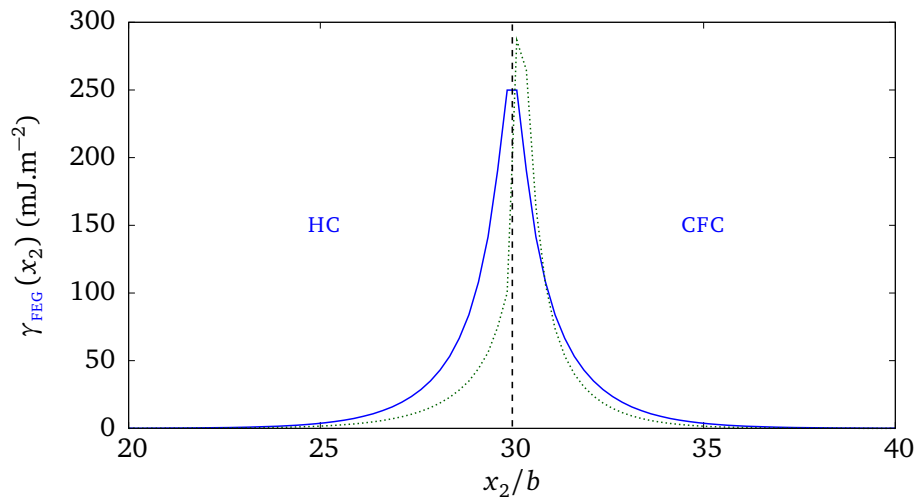


FIGURE 4.14 – Contribution structurale σ_{st} avec les mêmes paramètres et symboles que la figure 4.11.



(a) \mathbf{b}_1



(b) $\mathbf{b}_2 \equiv \mathbf{b}_3$

FIGURE 4.15 – Profil de $\gamma_{\text{FEG}}(x_2)$ pour chaque partielle obtenu dans le cas de l'élasticité homogène (ligne pleine) et hétérogène (ligne en pointillés).

deux domaines délimités par un rayon critique R_c noté R_c^d pour le dipôle de dislocations droites et R_c^b pour la boucle de dislocations :

- $R < R_c$: l'énergie σ_{FEG} est proportionnelle à R .
- $R > R_c$: l'énergie σ_{FEG} décroît asymptotiquement vers la valeur approximative de 200 mJ.m^{-2} . Pour chaque configuration des dislocations, cette valeur asymptotique est atteinte pour $R > 5 \text{ nm}$.

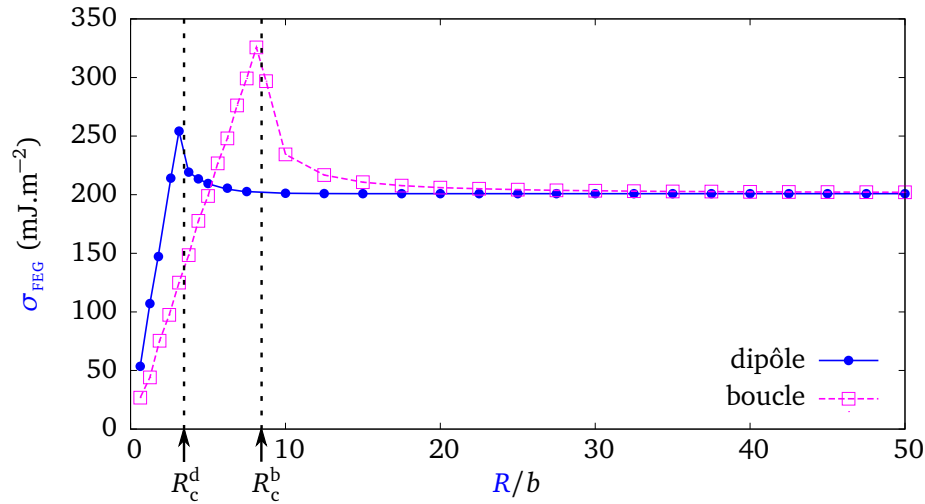


FIGURE 4.16 – σ_{FEG} obtenues pour une séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)_{n=\infty}$ de dislocations droites (ligne pleine) et de boucles de dislocations (ligne en pointillés) en fonction du rayon R défini à la figure 4.1.

Lorsque $R < R_c$, une FE se développe dans le précipité, et ce, dans chaque PG, menant au changement de structure CFC \rightarrow HC similaire à celui déjà observé sur la figure 4.9 pour $\gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}} = 5 \text{ mJ.m}^{-2}$. Aucune dislocation interfaciale n'est présente dans ce cas et la seule contribution à l'énergie σ_{FEG} est la FE dans le précipité. Dans ce cas, il est aisé de démontrer que :

$$\sigma_{\text{FEG}} = \frac{R \gamma_{\text{FE}}}{(D-1)c} \quad (4.49)$$

où D est la dimensionnalité du problème (2 pour les dislocations droites et 3 pour les boucles de dislocation). Ainsi, dans le cas des dislocations droites, la pente de la courbe représentée à la figure 4.16 est deux fois plus élevée que celle des boucles de dislocations. Lorsque $R > R_c$, les dislocations interfaciales sont stables et σ_{FEG} décroît vers une valeur asymptotique commune aux deux configurations d'intérêt : en effet, dans le cas limite $R \rightarrow \infty$, chaque segment de la boucle se comporte comme une dislocation droite.

La figure 4.16 montre que $R_c^d < R_c^b$: la configuration de boucle favorise le changement de structure CFC \rightarrow HC (et la disparition des dislocations interfaciales). Ce phénomène est dû aux différentes contraintes de cisaillement σ_{13} et σ_{23} , comme illustré à titre d'exemple à la figure 4.17 pour la partielle \mathbf{b}_2 . Dans le précipité, la contrainte σ_{13} est plus grande pour les boucles que pour les dislocations droites. Lorsque le rayon est petit, les segments de dislocations des boucles interagissent élastiquement entre eux, générant ainsi une concentration de contrainte à l'intérieur de la boucle. L'énergie élastique étant plus élevée, les dislocations interfaciales sont plus facilement déstabilisées dans le cas des boucles.

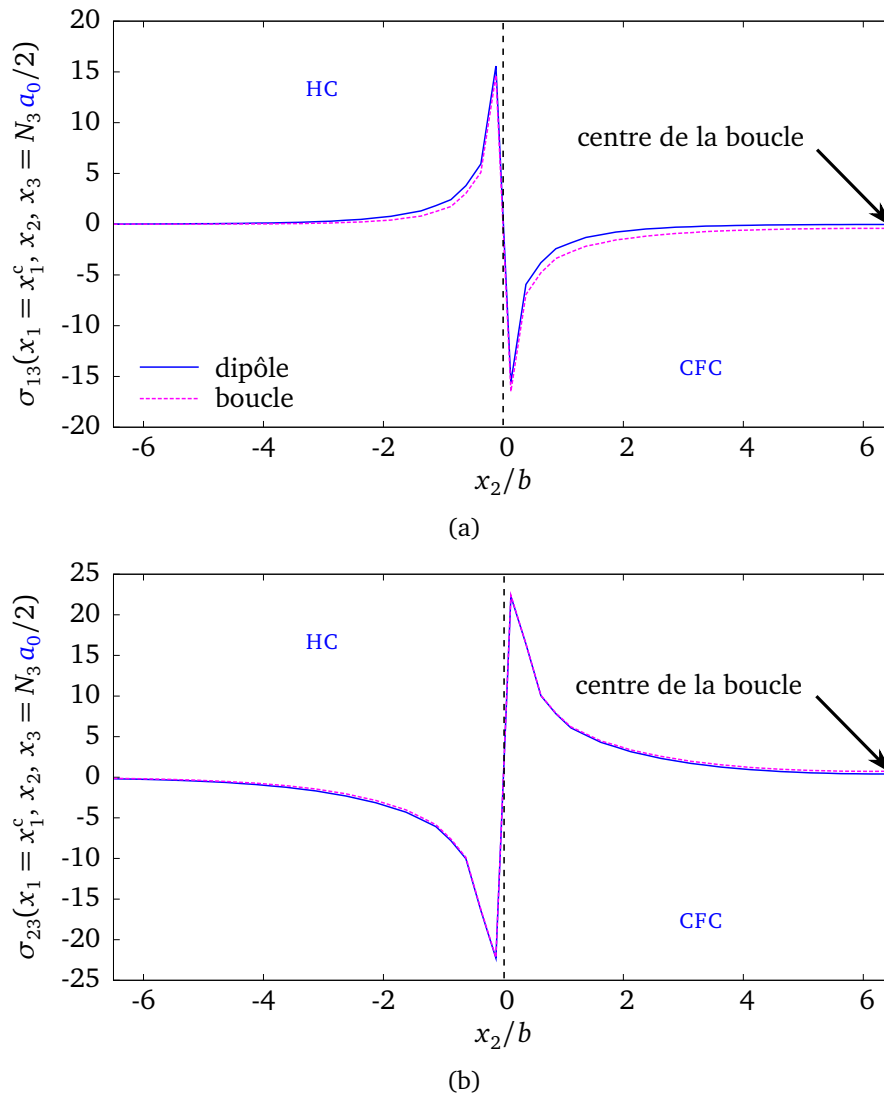


FIGURE 4.17 – (a) Profils de contrainte de cisaillement $\sigma_{13}(x_1 = x_1^c, x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$ et (b) $\sigma_{23}(x_1 = x_1^c, x_2, x_3 = N_3 a_0/2)$ générés par une dislocation droite (ligne pleine) et une boucle (ligne en pointillés) de type \mathbf{b}_2 pour $R = 25 a_0$ ($x_1^c = 1$ dans le cas 2D).

Une étude est de même effectuée dans le cas des dislocations droites en fixant γ_{FE}^{HC} à

200 mJ.m^{-2} puis en faisant varier $\gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}}$ de 200 à 5 mJ.m^{-2} , le but étant d'évaluer qualitativement son influence sur R_c^d . Tous les autres paramètres demeurent inchangés. Cela aboutit aux profils d'énergie σ_{FEG} représentés à la figure 4.18, où nous pouvons voir que plus $\gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}}$ diminue, plus R_c^d augmente, et ce, de manière significative. Globalement, R_c^d dépend fortement des énergies de FE de chaque phase.

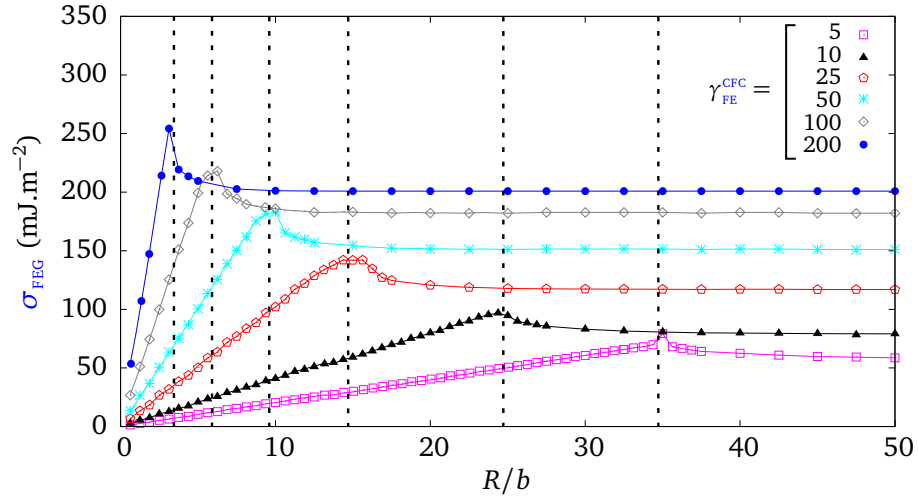


FIGURE 4.18 – σ_{FEG} obtenues pour une séquence $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)_{n=\infty}$ de dislocations droites en fonction du rayon R défini à la figure 4.1 pour différentes énergies $\gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}}$ (en mJ.m^{-2}), $\gamma_{\text{FE}}^{\text{HC}}$ étant égal à 200 mJ.m^{-2} . Les lignes en tirets indiquent le rayon de perte de cohérence des différents cas.

4.5 Discussion sur le modèle

Dans ce chapitre, un modèle CP microscopique a été proposé et appliqué à différentes structures possibles des interfaces HC|CFC. Il a été montré que la combinaison mixte des trois types de partielles alternées $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ est énergétiquement plus stable que celle impliquant un seul type de partielle, la mixte donnant lieu à l'énergie σ_{st} la plus faible. De plus, l'épaisseur du précipité CFC ainsi que l'orientation de l'interface prismatique ont peu d'effet sur la quantité σ_{st} . En outre, alors que de précédentes études étaient principalement dédiées à l'étalement des dislocations dans des milieux homophases, l'influence du caractère hétérophase a de même été étudiée dans ce travail. Notre modèle a été appliqué au calcul du rayon critique de perte de cohérence de petits précipités HC. Il fournit donc un outil pour l'étude des changements de structure $\text{HC} \rightarrow \text{CFC}$ dans des cas pratiques importants, comme discuté ci-dessous.

Les limitations de l'étude générique de cette partie sont les suivantes : (i) le tenseur des déformations propres $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ associées à la transformation $\text{HC} \rightarrow \text{CFC}$ est pris égal à zéro,

(ii) les valeurs des constantes élastiques sont supposées isotropes, et (iii) les surfaces d'énergie de FEG ont une topologie arbitrairement imposée par l'équation (4.15).

En ce qui concerne le point (i), le choix $\varepsilon_{ij}^{0,X} = 0$ a été fait pour des questions de simplification. En effet, une étude paramétrique sur son influence serait compliquée et pourrait obscurcir les principales conclusions de ce travail. Dans le cas de la formation de la martensite ϵ dans l'austénite, la déformation propre associée à la transformation possède une composante non nulle proche de 1% seulement le long de la direction $\langle 111 \rangle_{\text{CFC}}$ (voir [262]). Concernant le cas des hydrures γ présents dans la phase HC α -Zr [76], $\varepsilon_{11}^{0,X} \approx 1,1\%$ et $\varepsilon_{33}^{0,X} \approx \varepsilon_{22}^{0,X} \approx 11\%$, les autres composantes étant proches de zéro. Dans chaque cas, une analyse qualitative peut être effectuée comme suit : la forme des déformations propres associées aux PO non conservés (cf. équation (4.21)) implique que les profils de η_1 et η_2 sont respectivement pilotés par les quantités $\sigma_{13} \varepsilon_{13}^{0,\eta_1}$ et $\sigma_{23} \varepsilon_{23}^{0,\eta_2}$, respectivement. Aussi, pour les morphologies planaires des interfaces HC|CFC considérées dans ce chapitre (cf. figure 4.1a), il peut être facilement montré que seule la composante $\varepsilon_{13}^{0,X}$ joue sur l'allure des profils σ_{13} et σ_{23} . En conséquence, les PO η_1 et η_2 sont seulement sensibles à $\varepsilon_{13}^{0,X}$, et nos conclusions sur les interfaces planaires établies pour $\varepsilon_{ij}^{0,X} = 0$ (cf. équation (4.32)), restent ainsi valides dans des cas où des composantes diagonales du tenseur des déformations propres sont non nulles, telles que mentionnées ci-dessus pour des systèmes plus réalistes. Appliquer ce modèle avec $\varepsilon_{13}^{0,X} = 5\%$, soit une composante non diagonale assez élevée, mène à une augmentation d'approximativement 25% de l'énergie σ_{st} . Bien que non négligeable, cela n'altère en rien les conclusions du présent travail. De plus, nous avons vérifié que le cas des boucles de dislocations suit bien les mêmes tendances : nos conclusions (voir section 4.4.3) ne sont pas modifiées par les composantes diagonales $\varepsilon_{ij}^{0,X}$, puisque seules $\varepsilon_{13}^{0,X}$ et $\varepsilon_{23}^{0,X}$ influencent les profils des PO non conservés via σ_{13} et σ_{23} . Finalement, il serait intéressant d'étendre notre approche à d'autres formes de précipités telles que des formes sphériques, puisque pour ces dernières les formules analytiques [123] indiquent qu'un tenseur $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ isotrope a une influence sur les contraintes de cisaillement σ_{13} et σ_{23} . Il convient de préciser que les conclusions établies sur l'effet des composantes non diagonales de $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ concerne seulement l'étalement des partielles de SHOCKLEY étudiées dans cette étude générique. Il est effectivement connu que des composantes diagonales non nulles du tenseur des déformations propres peuvent mener à la formation de dislocations de *misfit* pour relaxer les déformations élastiques, ce qui modifie en retour l'énergie d'interface structurale de l'interface hétérophase.

Concernant le point (ii), une étude exhaustive de l'anisotropie des constantes élastiques constitue une tâche considérable. Des études spécifiques peuvent néanmoins être effectuées quelle que soit la symétrie du tenseur des constantes élastiques.

Pour le point (iii), seules des surfaces d'énergies de FEG analytiques décrites par l'équation (4.15) étaient considérées dans ce travail. Cela ne constitue cependant pas une limitation intrinsèque de l'approche puisque des surfaces d'énergie de FEG plus réalistes peuvent être obtenues par des méthodes *ab initio*. D'ailleurs, la présente formulation peut inclure le traitement de surfaces d'énergie de FEG distinctes par PG, ce qui peut se révéler utile si les PG ont des environnements chimiques non identiques. C'est notamment le cas des hydrures de zirconium puisque ces composés sont caractérisés par des arrangements

atomiques en hydrogène menant à des énergies de FEG distinctes.

En lien avec ce travail, une perspective intéressante est liée à la problématique de la perte de cohérence des interfaces hétérophases. En effet, le présent modèle traite partiellement de ces aspects via la seule considération des dislocations partielles de type SHOCKLEY présentes pour passer d'une structure HC (respectivement CFC) à une structure CFC (respectivement HC) en termes d'empilement. Or, dans le système Zr-H, des observations au MET ont révélé que les précipités γ aciculaires et alignés le long de la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$ sont accompagnés de boucles de dislocations dans le plan de base dont le vecteur de BURGERS est de type $\pm^{1/3}[\bar{1}2\bar{1}0]$ ou $\pm^{1/3}[\bar{1}\bar{1}20]$ [121, 122] (voir figure 1.9a du chapitre 3). Ces dislocations seraient notamment présentes pour relacher l'énergie élastique induite par les désaccords paramétriques entre les deux structures après apparition des partielles constitutives du précipité. De même, en s'appuyant sur le modèle d'ASHBY et JOHNSON [123], CARPENTER et al. [122] montrent que les déformations propres associées à la transformation seraient assez élevées pour que des dislocations de *misfit* soient générées aux interfaces, résultat cohérent avec les récentes simulations de DM de SZEWC et al. [237]. La prise en compte d'autres types de dislocations interfaciales telles que ces dislocations de *misfit* serait donc pertinente. En outre, ces dislocations devraient également être dotées d'un caractère de mobilité dans la matrice : la perte de cohérence par germination puis le déplacement dans la matrice de telles dislocations de *misfit* interfaciales ont été étudiées par GESLIN et al. [263, 264] au moyen d'un modèle élastique non linéaire. Ce travail confirme par ailleurs le mécanisme de génération de boucles prismatiques proposé par ASHBY et JOHNSON [123] pour de petits précipités, mécanisme qui, selon CARPENTER [76], s'appliquerait pour les précipités γ , du fait de l'observation de boucles prismatiques par ces auteurs ainsi que par BAILEY [121]. Le formalisme élastique de GESLIN et al. [263, 264] pourrait ainsi être pris en compte dans le modèle CP développé dans ce chapitre, permettant de nouvelles études.

4.6 Application au système Zr-H

Dans cette partie, le modèle de ce chapitre est appliqué au système Zr-H et notamment aux interfaces prismatiques semi-cohérentes $\alpha|\gamma$, l'objectif étant de déterminer la contribution structurale $\sigma_{st}^{prism}(\alpha|\gamma)$ de ces interfaces. L'accent est de même mis sur les hydrures ζ et γ' afin d'apporter la lumière sur le changement de structure HC \rightarrow CFC pouvant s'opérer dans ces précipités et évoqué dans la littérature [12, 13, 124, 235], et notamment sur la problématique portant sur la séquence de précipitation des hydrures de zirconium.

4.6.1 Cas des interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$

4.6.1.1 Paramétrisation du modèle

Afin d'estimer la contribution structurale $\sigma_{st}^{prism}(\alpha|\gamma)$ de l'énergie d'interface prismatique $\sigma_{semi-coh}^{prism}(\alpha|\gamma)$ via le modèle CP microscopique développé à la section 4.2, il est né-

cessaire d'avoir accès aux surfaces d'énergie de FEG des phases d'intérêt α et γ , les autres grandeurs telles que le tenseur des déformations propres $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ et les constantes élastiques C_{ijkl} ayant déjà été déterminées au chapitre 3. Bien que le présent formalisme permette d'inclure n'importe quelle topologie de surfaces d'énergie de FEG, nous faisons le choix d'utiliser les formules analytiques (4.15) requérant le simple emploi des paramètres γ_{\max}^{ϕ} et α^{ϕ} . Ces paramètres sont déterminés en ajustant les profils issues de l'équation (4.15) le long des directions $[01\bar{1}0]_{\alpha}$ et $[2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$ sur ceux déterminés *ab initio*. Au même titre que l'énergie de FE $\gamma_{\text{FE}}^{\alpha}$ (voir section 4.2.5), la surface d'énergie de FEG basale de la matrice α -Zr est déjà connue [190, 221, 256, 257] et des profils d'énergie $\gamma_{\text{FEG}}^{\alpha}$ tracés suivant une direction de type $[01\bar{1}0]_{\alpha}$ et issus de simulations *ab initio* sont disponibles [221, 258]. En revanche, pour l'hydruure, aucune détermination numérique ou expérimentale d'une quelconque énergie $\gamma_{\text{FE}}^{\gamma}$ n'est recensée dans la littérature. Une détermination *ab initio* du profil d'énergie relatif à γ est donc nécessaire. Par souci de cohérence numérique en termes de provenance des données DFT, le profil énergétique de la matrice sera aussi déterminé.

Pour ce faire, la méthodologie définie à la section 2.1.12.2 du chapitre 2 est donc appliquée aux supercellules représentées à la figure 4.19. Une supercellule comprenant 8 (respectivement 12) couches basales entourée par l'équivalent de 8 (respectivement 12) couches vides correspondant au système de référence $\alpha|\alpha$ (respectivement $\gamma|\gamma$) est considérée (cf. figure 4.19). La translation rigide $\mathcal{T}_{\mathbf{u}}$ de vecteur $\mathbf{u} \parallel [01\bar{1}0]_{\alpha}$ dans α -Zr et $\mathbf{u} \parallel [2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$ dans γ -ZrH est employée. Les résultats sont présentés à la figure 4.20. Nous pouvons voir à la figure 4.20a que les résultats DFT relatifs à la matrice α -Zr sont en accord avec ceux de UDAGAWA et al. [221] et de DOMAIN et al. [190] où une énergie de FE $\gamma_{\text{FE}}^{\alpha}$ de l'ordre de 200 mJ.m⁻² est obtenue. Les résultats relatifs à l'hydruure sont quant à eux présentés à la figure 4.20b. En raison de la périodicité de γ -ZrH, deux énergies de FE, nommées $\gamma_{\text{FE},1}^{\gamma}$ et $\gamma_{\text{FE},2}^{\gamma}$ et respectivement égales à environ 860 et 510 mJ.m⁻², sont obtenues et la surface d'énergie de FEG est constituée de deux sous-surfaces nommées FEG₁ ^{γ} et FEG₂ ^{γ} . Cette particularité est due au sous-réseau formé par les atomes d'hydrogène. Pour un vecteur de faute $1/2[2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$, le sous-réseau d'hydrogène génère une FE, que nous nommons $\gamma_{\text{FE,H}}^{\gamma}$, environ égale à 110 mJ.m⁻² (voir figure 4.20b) et également obtenue par DOMAIN [19], alors que les atomes de zirconium conservent l'empilement A _{γ} B _{γ} C _{γ} . Il convient de signaler qu'après une translation rigide \mathbf{u}_0 (translation définie à la figure 4.19d) deux atomes H se retrouvent en positions analogues à celles qu'occupent les atomes de Zr lorsque la translation correspond à une faute instable (c'est-à-dire au maximum absolu de la surface d'énergie de FEG). Bien que les atomes d'hydrogène soient libres de se relaxer dans toutes les directions, il s'avère que lors de la procédure de minimisation, ces atomes ne relaxent que dans la direction normale au plan de coupe (c'est-à-dire plan (111) _{γ}). C'est pourquoi un repositionnement des atomes d'hydrogène après relaxation est effectué afin de déterminer si la configuration obtenue est effectivement la plus stable. Pour ce faire, il faut tout d'abord identifier les nouveaux sites tétraédriques (T) dans la configuration des atomes de Zr obtenue après la translation \mathbf{u}_0 , sachant que les atomes d'hydrogène occupent préférentiellement ces sites dans les solutions solides Zr-H. Après examen des couches basales adjacentes au plan de coupe (cf. figure 4.21), il ap-

paraît que 4 sites d'occupation (T) existent en raison de la périodicité de la supercellule adoptée et donc 4 combinaisons d'occupations pour les deux atomes d'hydrogène interfaciaux concernés sont possibles, en supposant que la stœchiométrie de chaque bloc est conservée. Diverses translations rigides sont ensuite effectuées à partir de la supercellule fautive (c'est-à-dire cisailée d'une translation \mathbf{u}_0) pour chaque combinaison d'occupations de sites. Il en résulte que, pour toutes les combinaisons, l'énergie de FE est plus faible si bien que la correction des positions permet d'explorer des configurations plus stables. La configuration la plus favorable génère ainsi une énergie $\gamma_{\text{FE},1}^\gamma \approx 535 \text{ mJ.m}^{-2}$ pratiquement égale à $\gamma_{\text{FE},2}^\gamma$.

En conclusion, les énergies de FE de l'hydrure sont plus de deux fois supérieures à celle de la matrice. Au regard de ces énergies, il semble donc plus aisé de cisailier α -Zr que γ -ZrH, ce qui explique le changement de séquence de la matrice observé aux sections 3.8 et 3.9 du chapitre 3 dans le cas des multicouches prismatiques P_1 . De plus, les profils d'énergie de FEG le long de la direction $[2\bar{1}\bar{1}]_\gamma$ ainsi que les énergies de FE de chaque sous-surface étant voisins, une surface d'énergie de FEG commune est adoptée pour l'hydrure. Ainsi, l'étape suivante consiste à déterminer les couples $(\alpha^\alpha, \gamma_{\text{max}}^\alpha)$ et $(\alpha^\gamma, \gamma_{\text{max}}^\gamma)$ tel que les énergies de FEG analytiques soit les plus proches possible des profils obtenus *ab initio* et représentés à la figure 4.20. Après avoir testé différentes combinaisons, les valeurs $\alpha^\alpha = 0,4$ et $\gamma_{\text{max}}^\alpha = 1000 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour la matrice α -Zr et les valeurs $\alpha^\gamma = 0,75$ et $\gamma_{\text{max}}^\gamma = 1450 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour l'hydrure γ -ZrH semblent satisfaisantes, comme le montre la figure 4.23, puisque les zones du profil explorées lors des simulations CP (c'est-à-dire zones comprises entre le minimum local et le maximum absolu) sont assez bien décrites.

Finalement, le jeu de paramètres adapté au système permet de définir le cas de référence pour l'étude de $\alpha|\gamma$ suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 a = a_\alpha \\
 a_0 = c_\alpha/10 \approx b/4 = a_\alpha/(4\sqrt{3}) \\
 X_{\text{HC}} = X_\alpha = 0,01 \\
 X_{\text{CFC}} = X_\gamma = 0,50 \\
 \varepsilon_{ij}^{0,X} \neq 0 \text{ (cf. équation (4.51))} \\
 \varepsilon_{ij}^{\text{SPTS}} \text{ (cf. tableau 3.5 pour RO}_2\text{, 1}^{\text{ère}}\text{ ligne)} \\
 C_{ijkl}^{\text{HC}} = C_{ijkl}^\alpha \text{ (cf. tableau 3.4, 1}^{\text{ère}}\text{ ligne)} \\
 C_{ijkl}^{\text{CFC}} = C_{ijkl}^\gamma \text{ (cf. tableau 3.4, 6}^{\text{ème}}\text{ ligne)} \\
 \chi = 50\% \\
 \left. \begin{array}{l}
 \alpha^{\text{HC}} = \alpha^\alpha = 0,4 \\
 \gamma_{\text{FE}}^{\text{HC}} = \gamma_{\text{FE}}^\alpha = 200 \text{ mJ.m}^{-2} \\
 \alpha^{\text{CFC}} = \alpha^\gamma = 0,75 \\
 \gamma_{\text{FE}}^{\text{CFC}} = \gamma_{\text{FE}}^\gamma = 545 \text{ mJ.m}^{-2}
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \gamma_{\text{max}}^\alpha = 1000 \text{ mJ.m}^{-2} \text{ (cf. figure 4.23a)} \\
 \gamma_{\text{max}}^\gamma = 1450 \text{ mJ.m}^{-2} \text{ (cf. figure 4.23b)}
 \end{array}
 \end{array} \right. \quad (4.50)$$

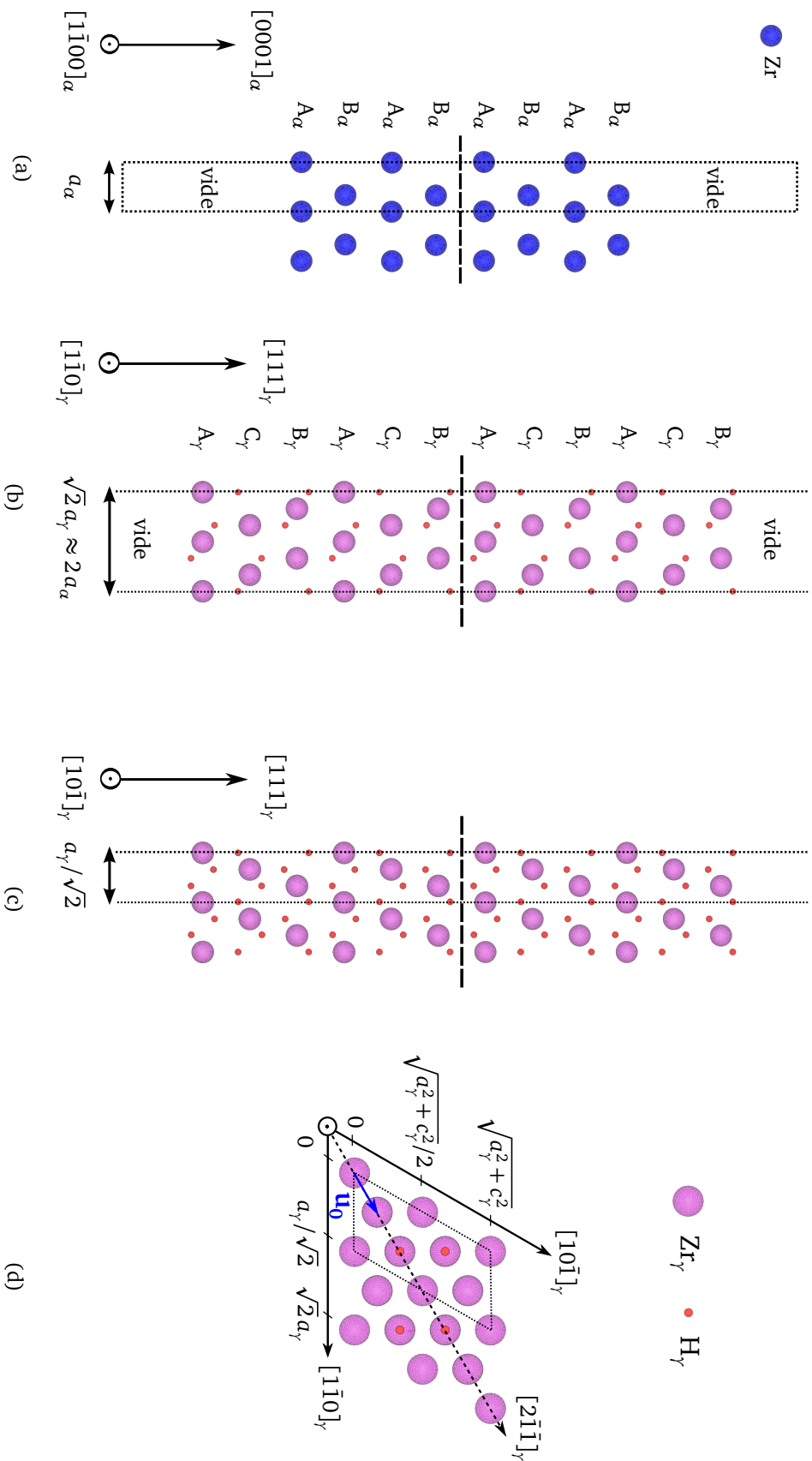


FIGURE 4.19 – Supercellules à surfaces libres adoptées pour l'étude des FEG basales homophases de (a) α -Zr projetée suivant la direction $[11\bar{0}0]_{\alpha}$ et (b)+(c)+(d) γ -ZrH projetée suivant les directions $(11\bar{0})_{\gamma}$, $(10\bar{1})_{\gamma}$ et (d) $(111)_{\gamma}$. Les supercellules sont délimitées par les lignes pointillées et comportent autant de couches basales que de couches vides.

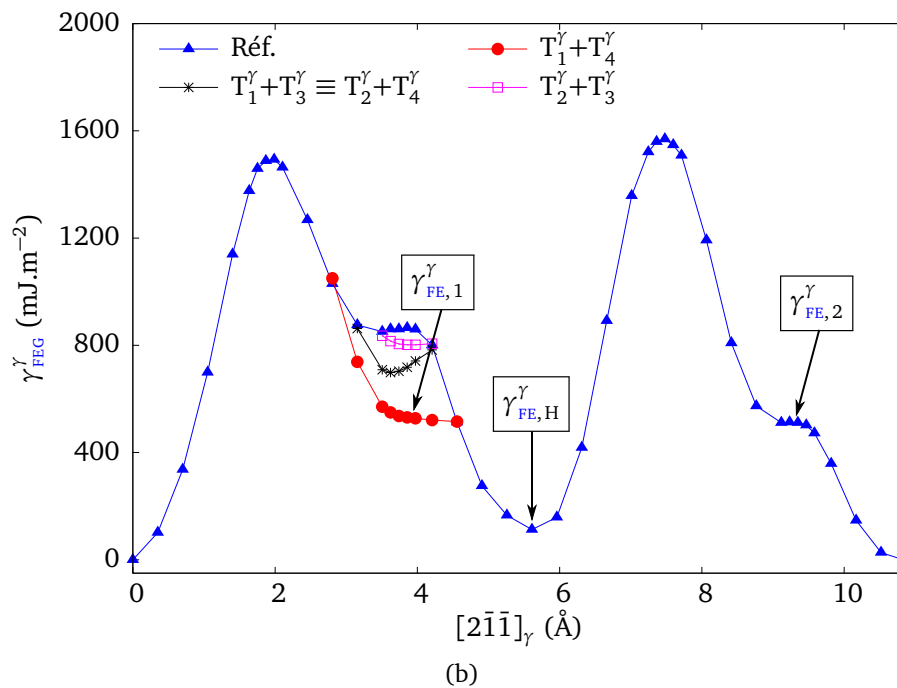
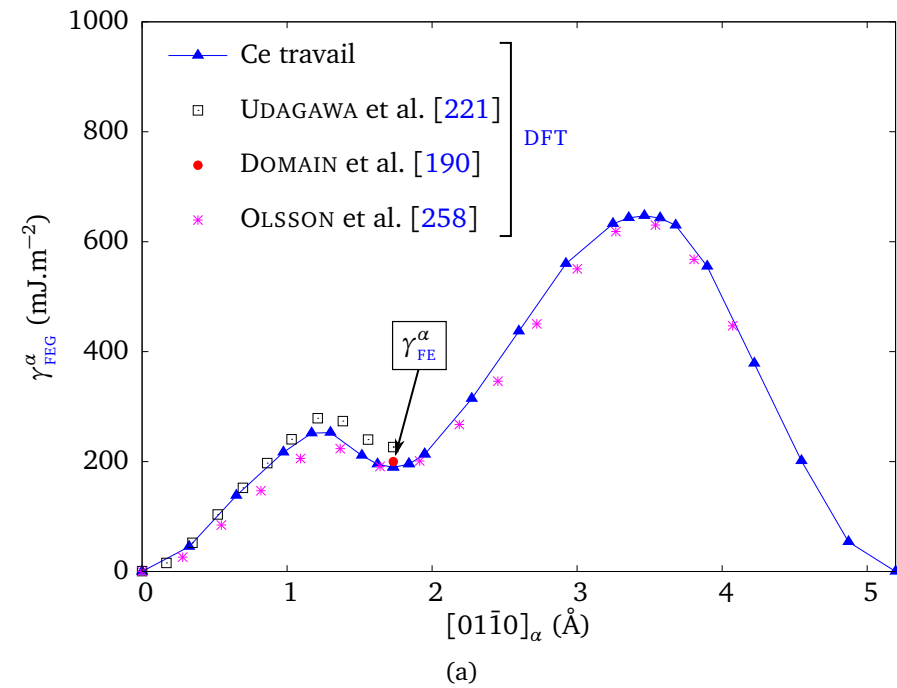


FIGURE 4.20 – Profils de l'énergie (a) γ_{FEG}^{α} de α -Zr le long de la direction $[01\bar{1}0]_{\gamma}$ et (b) γ_{FEG}^{γ} de γ -ZrH le long de la direction $[2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$. La courbe bleue de la figure (b) représente le profil de référence tandis que les courbes noire, rouge et magenta représentent le profil obtenu après repositionnement des atomes H dans les divers sites tétraédriques définies à la figure 4.21.

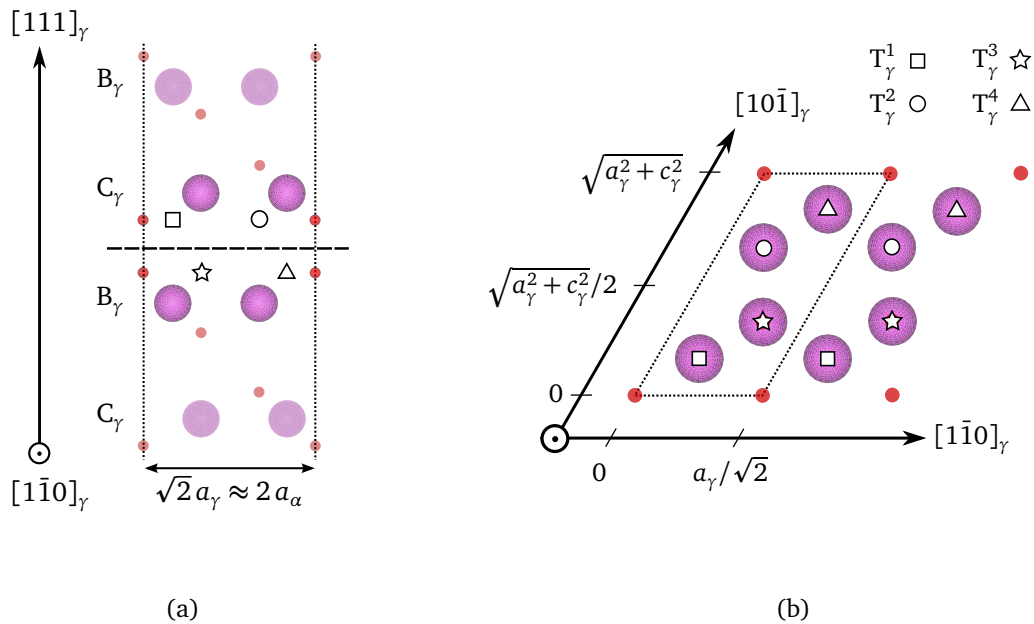


FIGURE 4.21 – Sites interstitiels tétraédriques (T) (symboles vides) formés dans la supercellule fautée d'un vecteur \mathbf{u}_0 et disponibles pour l'occupation des atomes H : projections le long de la direction (a) $[1\bar{1}0]_\gamma$ et (b) $[111]_\gamma$. La supercellule utilisée est délimitée par les lignes pointillées. Les symboles sont identiques à ceux de la figure 4.19.

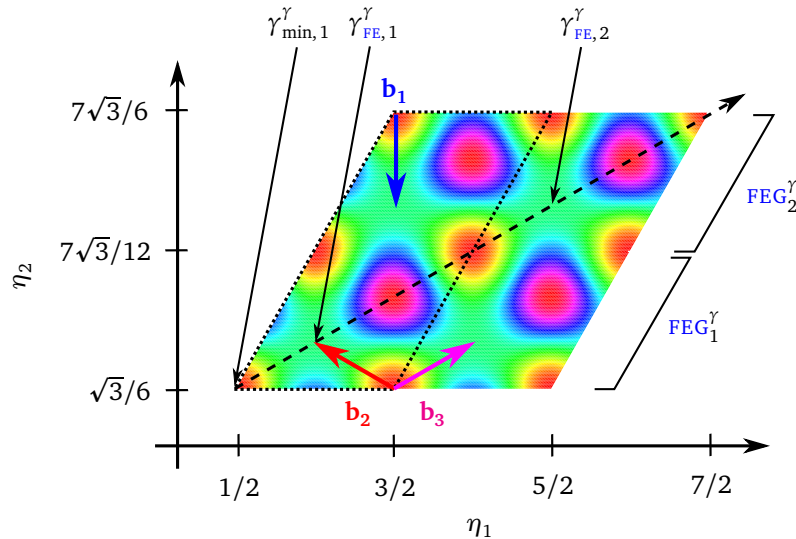


FIGURE 4.22 – Sous-surfaces d'énergie FEG_1^γ et FEG_2^γ du plan de glissement $(111)_\gamma$ du précipité γ -ZrH. Les cisaillements induits par les dislocations partielles de SHOCKLEY représentées sur la figure indiquent les sous-surfaces explorées en fonction de la partielle. Les lignes pointillées représentent la périodicité de γ -ZrH dans le plan $(111)_\gamma$.

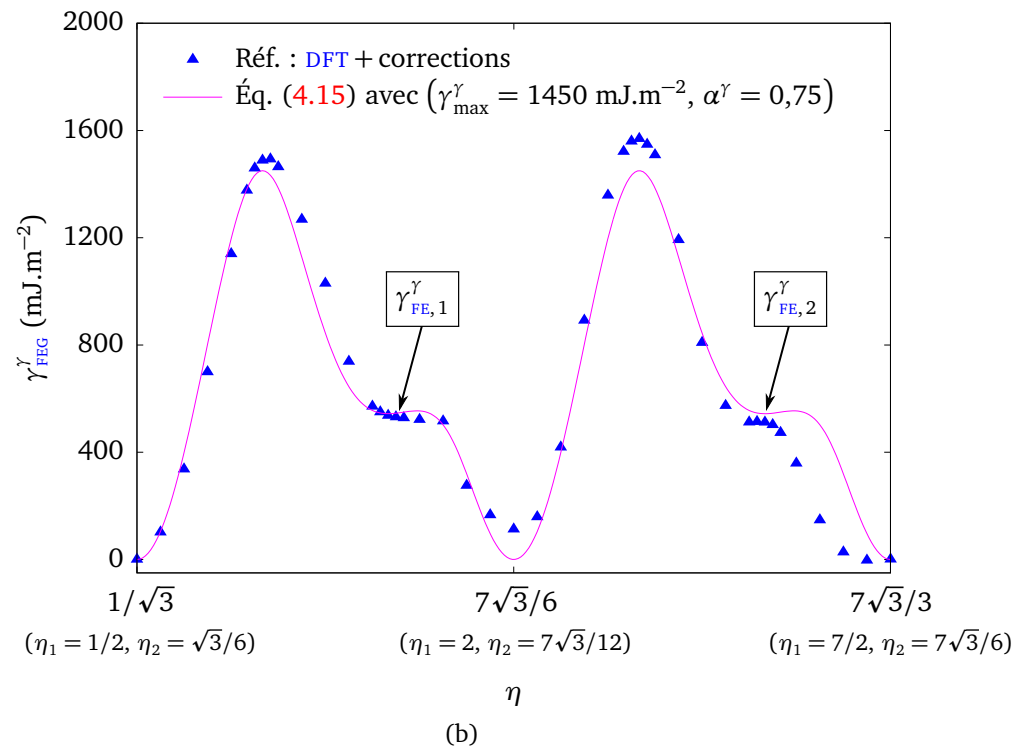
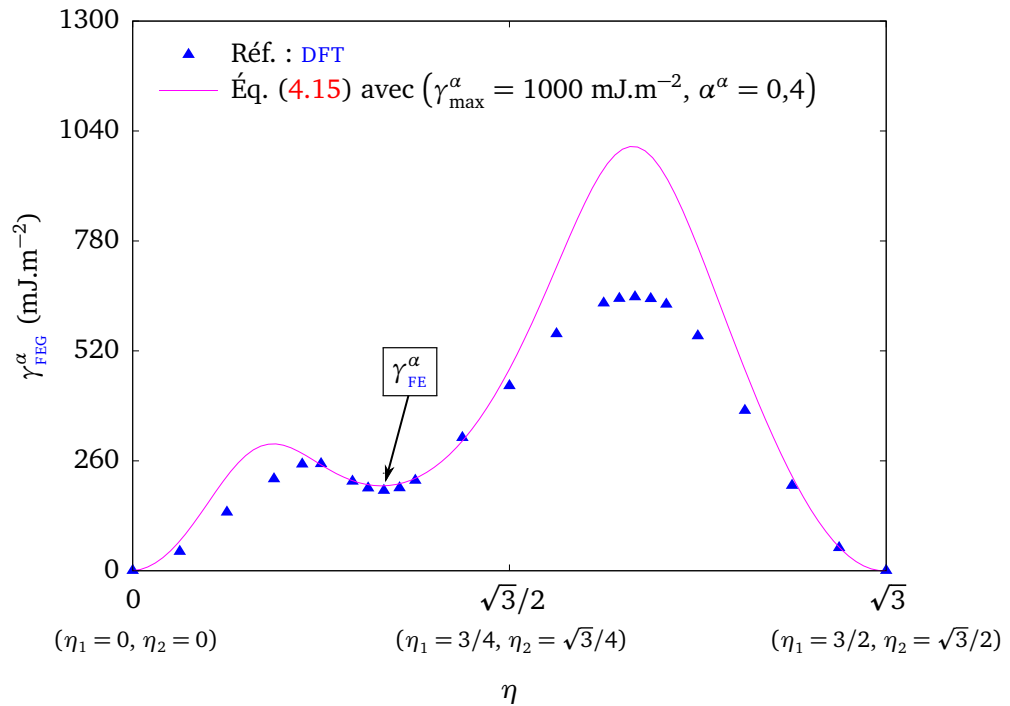


FIGURE 4.23 – Profils (a) $\gamma_{\text{FEG}}^{\alpha}$ de α -Zr et (b) $\gamma_{\text{FEG}}^{\gamma}$ de γ -ZrH obtenus avec l'équation (4.15) (trait plein), dont les paramètres sont ajustés aux résultats *ab initio* (points bleus). L'énergie est tracée en fonction de la norme du vecteur $\boldsymbol{\eta}$ orienté dans la direction représentée par la flèche en tirets sur les figures 4.2 et 4.22.

Il est à signaler que, dans cette partie, nous avons supposé que $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ est lié au tenseur SFTS via la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij}^{0,X} = \frac{\varepsilon_{ij}^{\text{SFTS}}}{(X_{\text{CFC}} - X_{\text{HC}})} \quad (4.51)$$

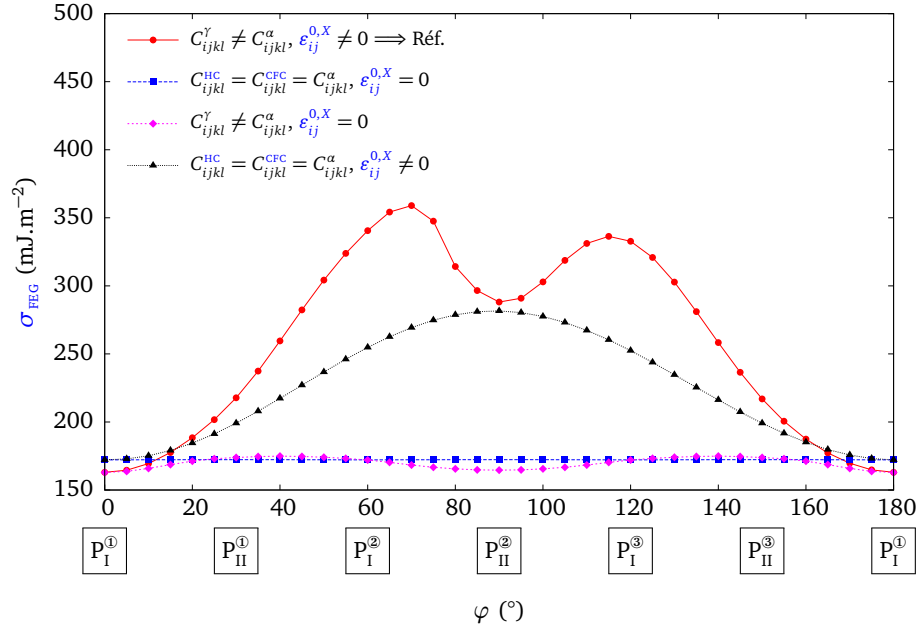
4.6.1.2 Résultats

Un domaine 2D de taille $N_1 \times N_2 \times N_3 = 1 \times 512 \times 30$ est considéré avec $n = \infty$ (interface traversante). L'influence de l'angle de rotation φ sur σ_{FEG} est tout d'abord illustrée à la figure 4.24a pour chaque cas défini ci-dessous :

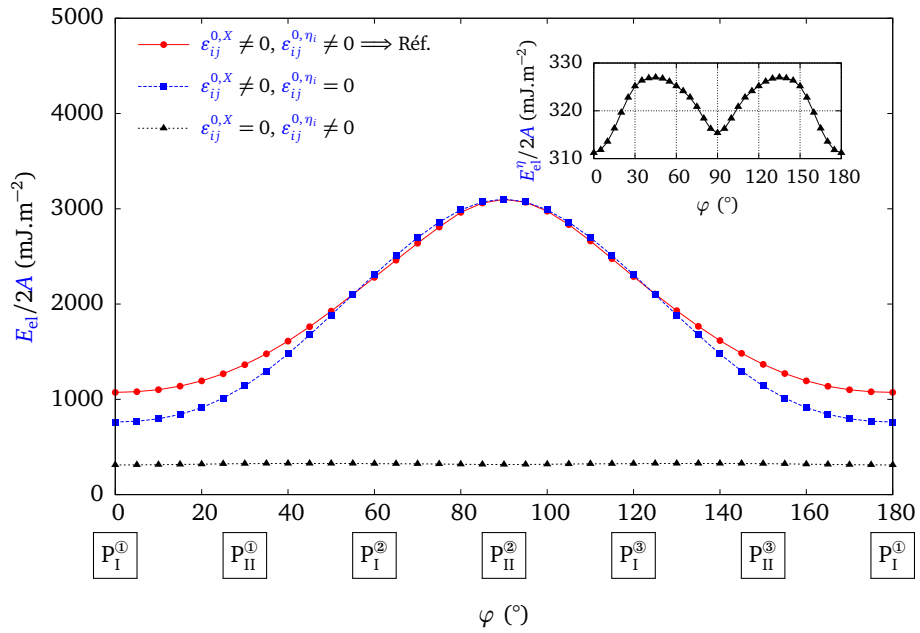
- $C_{ijkl}^{\text{HC}} = C_{ijkl}^{\text{CFC}} = C_{ijkl}^{\alpha}$, $\varepsilon_{ij}^{0,X} = 0$: comme dans l'étude générique de la section 4.4, l'effet de φ sur σ_{FEG} est négligeable, ce qui s'explique sans doute par l'isotropie des constantes élastiques de α dans le plan de base.
- $C_{ijkl}^{\gamma} \neq C_{ijkl}^{\alpha}$, $\varepsilon_{ij}^{0,X} = 0$: dans ce cas hétérogène, la courbe est π -périodique. L'effet de φ sur σ_{FEG} n'est pas significatif, la différence entre les extrema ne dépassant pas 12 mJ.m^{-2} .
- $C_{ijkl}^{\text{HC}} = C_{ijkl}^{\text{CFC}} = C_{ijkl}^{\alpha}$, $\varepsilon_{ij}^{0,X} \neq 0$: l'effet du tenseur des déformations propres génère une courbe énergétique de période π où l'effet de φ sur σ_{FEG} est significatif, la valeur maximale est atteinte pour $\varphi = \pi/2$ et l'amplitude est de l'ordre de 100 mJ.m^{-2} .
- $C_{ijkl}^{\gamma} \neq C_{ijkl}^{\alpha}$, $\varepsilon_{ij}^{0,X} \neq 0$: il s'agit du cas de référence (cf. paramétrisation établie à l'équation (4.50)) censé être le plus réaliste. L'allure de la courbe π -périodique paraît être une combinaison des cas précédents, de sorte que l'effet de φ est d'une nature plus complexe. L'énergie σ_{FEG} se situe entre 160 et 360 mJ.m^{-2} . L'amplitude est maximale dans ce dernier cas (200 mJ.m^{-2}).

Cette première estimation 2D donne une énergie σ_{FEG} comprise dans l'intervalle de valeurs 160–360 mJ.m^{-2} et montre que lorsque la déformation propre est non nulle, l'effet de φ devient significatif. De plus, il est intéressant de voir que, dans le cas de référence, les interfaces prismatiques de type P_I et P_{II} ne sont pas équivalentes d'un point de vue énergétique, mais peuvent chacune se diviser en trois sous-types numérotés de ① à ③ dont les énergies diffèrent de même (cf. figure 4.24a). Les différents sous-types d'interfaces prismatiques de type P_I et P_{II} sont définis dans le tableau 4.3. Cette particularité est principalement due aux constantes élastiques de l'hydrure et au tenseur des déformation propre anisotropes dans le plan de base, anisotropie elle-même due au sous-réseau d'hydrogène.

L'analyse de l'énergie élastique dans le cas de référence est plus compliquée que dans la section 4.4 car $\varepsilon_{ij}^{0,X} \neq 0$, ce qui implique l'existence d'un terme d'interaction $E_{\text{el}}^{\text{inter}}$ (cf. équation (4.25)) que nous nous proposons de calculer. Pour ce faire, les trois cas suivants



(a)



(b)

FIGURE 4.24 – Influence de l'angle de rotation φ pour $n = \infty$ sur (a) σ_{FEG} et (b) $E_{\text{el}}/2A$. Les profils sont tracés pour différents cas comprenant le cas de référence (courbe rouge pleine munie de symboles ronds) issu de la paramétrisation établie par l'équation (4.50). Les variants d'interfaces prismatiques de type P_I et P_{II} sont de même indiqués en fonction de l'angle φ .

TABLEAU 4.3 – Définition des différents sous-types d'interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ en fonction de l'angle de rotation φ et des relations d'orientation RO_2 . Les sous-types sont π -périodiques.

φ (°)	Sous-types d'interfaces prismatiques	Plans d'interface $\alpha \gamma$
0	$P_I^{\textcircled{1}}$	$(\bar{1}100)_\alpha \parallel (11\bar{2})_\gamma$
30	$P_{II}^{\textcircled{1}}$	$(\bar{2}110)_\alpha \parallel (01\bar{1})_\gamma$
60	$P_I^{\textcircled{2}}$	$(\bar{1}010)_\alpha \parallel (\bar{1}2\bar{1})_\gamma$
90	$P_{II}^{\textcircled{2}}$	$(\bar{1}\bar{1}20)_\alpha \parallel (\bar{1}10)_\gamma$
120	$P_I^{\textcircled{3}}$	$(0\bar{1}10)_\alpha \parallel (\bar{2}11)_\gamma$
150	$P_{II}^{\textcircled{3}}$	$(1\bar{2}10)_\alpha \parallel (\bar{1}01)_\gamma$

sont envisagés :

- $\varepsilon_{ij}^{0,X} \neq 0, \varepsilon_{ij}^{0,\eta_i} = 0$: la courbe d'énergie $E_{\text{el}}/2A$ correspond à l'énergie $E_{\text{el}}^X/2A$. Cette courbe est π -périodique dont le minimum et le maximum correspondent respectivement aux interfaces prismatiques $P_I^{\textcircled{1}}$ et $P_{II}^{\textcircled{2}}$. Sachant que $n = \infty$ correspond à une interface prismatique traversante, il est à noter que les énergies E_{el}^X correspondent à celles de multicouches telles que celle représentée à la figure 2.2.
- $\varepsilon_{ij}^{0,X} = 0, \varepsilon_{ij}^{0,\eta_i} \neq 0$: la courbe d'énergie $E_{\text{el}}/2A$ correspond à l'énergie $E_{\text{el}}^\eta/2A$ (soit à σ_{el}^η) et est π -périodique dont le minimum est relatif aux interfaces prismatiques $P_I^{\textcircled{1}}$. Le maximum se situe quant à lui entre les interfaces $P_{II}^{\textcircled{1}}$ et $P_I^{\textcircled{2}}$. L'effet de φ sur $E_{\text{el}}^\eta/2A$ n'est pas significatif, l'amplitude ne dépassant pas plus de 15 mJ.m^{-2} .
- $\varepsilon_{ij}^{0,X} \neq 0, \varepsilon_{ij}^{0,\eta_i} \neq 0$: il s'agit du cas de référence (cf. paramétrisation établie en (4.50)) censé être le plus réaliste. La courbe $E_{\text{el}}/2A$ est périodique de période π dont le minimum et le maximum sont respectivement relatifs aux interfaces prismatiques $P_I^{\textcircled{1}}$ et $P_{II}^{\textcircled{2}}$. En configuration $P_I^{\textcircled{1}}$, $E_{\text{el}}/2A = E_{\text{el}}^X/2A + E_{\text{el}}^\eta/2A$ (c'est-à-dire $E_{\text{el}}^{\text{inter}} = 0$). En revanche, en configuration $P_{II}^{\textcircled{2}}$, il apparaît que $E_{\text{el}}/2A = E_{\text{el}}^X/2A$, ce qui implique les équivalences $E_{\text{el}}^{\text{inter}} = -E_{\text{el}}^\eta$.

Il est à noter que pour les multicouches étudiées, E_{el}^X est proportionnel à la longueur du domaine dans la direction normale à l'interface, contrairement à E_{el}^η (voir figure 4.12). Ceci explique les valeurs élevées de $E_{\text{el}}/2A$ représentées à la figure 4.24. Il apparaît de plus que le terme de couplage n'est pas négligeable et dépend fortement de l'orientation. Cependant, si nous négligeons $E_{\text{el}}^{\text{inter}}$, $\sigma_{\text{st}} = \sigma_{\text{FEG}} + \sigma_{\text{el}}^\eta$. Pour obtenir $\sigma_{\text{semi-coh}}$, il suffit de rajouter la composante $\sigma_{\text{coh}}^{\text{prism}}(\alpha|\gamma')$, comme suggéré dans l'introduction et égale à 35 mJ.m^{-2} , ce qui nous permet d'obtenir la figure 4.25. $\sigma_{\text{semi-coh}}$ présente les mêmes variations que σ_{FEG} avec φ , puisque σ_{el}^η en dépend très peu. Ainsi, $\sigma_{\text{semi-coh}}$ varie entre 500 et 750 mJ.m^{-2} .

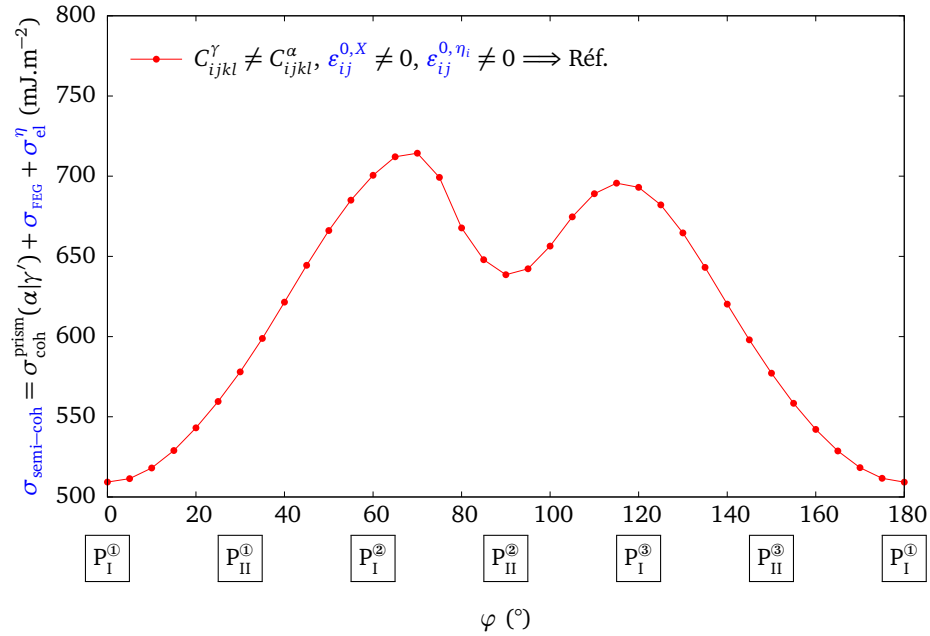


FIGURE 4.25 – Influence de l’angle de rotation φ pour $n = \infty$ sur $\sigma_{\text{semi-coh}}$ et où le terme de couplage $E_{\text{el}}^{\text{inter}}$ est négligé. Le profil est tracé pour le cas de référence issu de la paramétrisation établie par l’équation (4.50). Les variants d’interfaces prismatiques de type P_I et P_{II} sont de même indiqués en fonction de l’angle φ .

4.6.1.3 Comparaison avec les résultats *ab initio*

Les systèmes multicouches prismatiques de type P_I présentent les énergies σ_{FEG} et E_{el} les plus faibles. De plus, dans cette configuration particulière, l’énergie $E_{\text{el}}/2A$ à retrancher aux énergies $\Delta E_{\text{multi}}/2A$ correspond à la somme particulière $E_{\text{el}}^X/2A + \sigma_{\text{el}}^\eta$.

Dans cette partie, nous comparons les énergies σ obtenues par CP avec celles obtenues *ab initio* dans la section 3.9.1 du chapitre 3, pour lesquelles les interfaces prismatiques étaient de type P_I . Par définition, $\Delta E_{\text{multi}}/2A$ correspond à l’énergie totale à laquelle sont retirées les énergies volumiques des phases $n_i \mu_i$, correspondant au terme F_{hom} dans l’équation (4.23). Ainsi,

$$\frac{\Delta E_{\text{multi}}}{2A} = \sigma_{\text{FEG}} + \sigma_{\text{coh}} + \frac{E_{\text{el}}}{2A} \quad (4.52)$$

Les contributions σ_{FEG} et $E_{\text{el}}/2A$ sont calculées à l’aide du modèle CP, tandis que σ_{coh} est pris égal à 35 mJ.m^{-2} .

Pour ce faire, les dimensions du domaine de calcul CP doivent correspondre à celles des supercellules utilisées dans la section 3.9 du chapitre 3. À l’examen de ces dernières, il est facile de démontrer qu’un domaine 2D de taille $N_1 \times N_2 \times N_3 \approx 1 \times p a_\alpha / 2\sqrt{3} a_0 \times 30$ (où $p a_\alpha / 2\sqrt{3} a_0$ est arrondi à l’entier supérieur) doit être envisagé. À titre d’exemple, les résultats pour la supercellule présentant une période $p = 60$ sont donnés à la figure 4.26. Les dislocations sont plus diffuses dans la matrice $\alpha\text{-Zr}$, ce qui corrobore les observations

DFT de la figure 3.23. L'asymétrie des pics d'énergie γ_{FEG} peut s'expliquer par l'anisotropie des constantes élastiques de γ et du tenseur $\varepsilon_{ij}^{0,X}$ dans le plan de base. La faible faute qui se développe dans l'hydrure est quant à elle imputable au faible volume de γ . Les énergies d'interface des trois multicouches sont répertoriées dans le tableau 4.4. Nous constatons qu'un écart d'environ 250 mJ.m^{-2} est obtenu. Cet écart peut provenir du choix de la valeur de σ_{coh} , γ' n'étant peut-être pas le bon précipité cohérent à considérer pour obtenir cette valeur. De plus, un couplage existe peut-être entre la valeur de σ_{coh} et l'étalement des dislocations à l'interface, couplage non pris en compte dans le modèle.

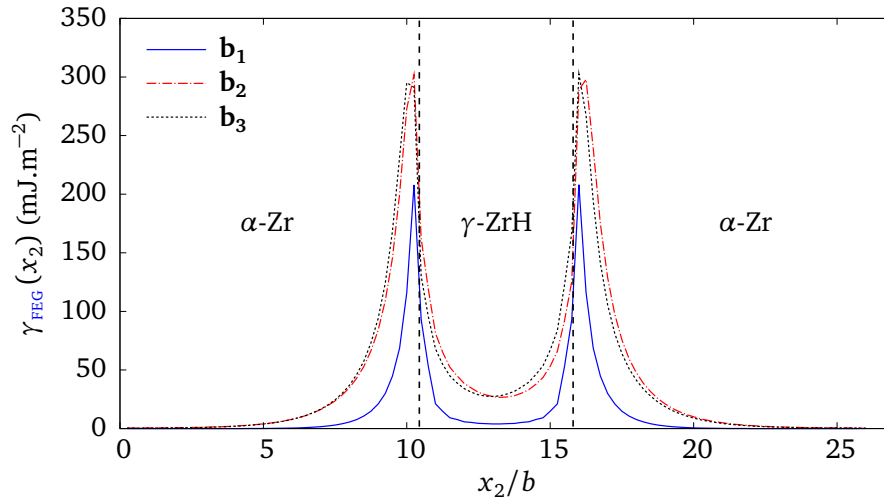


FIGURE 4.26 – Profil de $\gamma_{\text{FEG}}(x_2)$ pour chaque partielle obtenu dans le cas de référence relatif aux interfaces prismatiques P_1^D $\alpha|\gamma$ (cf. paramétrisation établie à l'équation (4.50)) pour un domaine de calcul 2D de taille $N_1 \times N_2 \times N_3 \approx 1 \times p a_\alpha / 2\sqrt{3} a_0 \times 30$ où $p = 60$.

TABLEAU 4.4 – Énergies d'interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ cohérentes des configurations J_1^S . Toutes les énergies de ce tableau sont exprimées en mJ.m^{-2} .

Paire d'interfaces $J_m + J_n$	Période $p (N_2)$	Proportion χ	$\Delta E_{\text{multi}}/2A$ (DFT)	σ_{coh} (CP)	σ_{FEG} (CP)	$E_{\text{el}}/2A$ (CP)	$\sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{FEG}} + E_{\text{el}}/2A$ (CP)
$J_1^{S,H} + J_1^{S,H}$	48 (86)	13/48	827	35	177	380	592
	54 (98)	13/54	847	35	177	392	604
	60 (108)	13/60	861	35	178	390	603

4.6.2 Étude de la perte de cohérence des hydrures ζ et γ'

Nous avons vu dans la section 4.4.3 qu'il était possible, à l'aide du modèle CP proposé d'estimer un rayon de perte de cohérence d'un précipité pouvant passer de la structure

HC à la structure CFC. Ce rayon de perte de cohérence dépend fortement de l'énergie de faute d'empilement du précipité, comme illustré sur la figure 4.18. Nous nous proposons donc dans cette partie d'appliquer le modèle CP à la perte de cohérence des précipités ζ et γ' , ce qui requiert de déterminer leur énergie de FE. Pour ce faire, les structures cristallographiques des phases d'hydrure concernées sont représentées à la figure 4.27. Contrairement à la maille élémentaire de γ' , celle de ζ est double le long de l'axe \mathbf{c} , où deux sites tétraédriques voisins sont occupés par des atomes d'hydrogène. Les paramètres de maille nécessaires à la construction des supercellules à surfaces libres pour le calcul des énergies de FEG sont donnés dans le tableau 4.5. Tandis que la matrice α -Zr est hexagonale, ces hydrures appartiennent au groupe ponctuel trigonal. Du fait de la symétrie du cristal, le tenseur SFTS est quadratique ($\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}} = \varepsilon_{22}^{\text{SFTS}} \neq \varepsilon_{33}^{\text{SFTS}}$). Par rapport à la maille α -Zr, la principale déformation induite par l'insertion d'hydrogène se situe le long de l'axe \mathbf{c} . En effet, $\varepsilon_{33}^{\text{SFTS}} = (c_\zeta - c_\alpha)/c_\alpha \approx 5\%$ pour ζ et $\varepsilon_{33}^{\text{SFTS}} = (c_{\gamma'} - c_\alpha)/c_\alpha \approx 10\%$ pour γ' (voir tableau 4.5).

TABLEAU 4.5 – Paramètres de maille, volumes et composantes du tenseur SFTS pour les hydrures ζ -Zr₂H et γ' -ZrH déterminés par calculs DFT et comparés avec les données disponibles dans la bibliographie [12, 13, 226, 229]. L'exposant « * » indique que les données n'ont pas été explicitement données par les auteurs mais calculées à partir des résultats déterminés par ces derniers.

		a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}}$ (%)	$\varepsilon_{33}^{\text{SFTS}}$ (%)
ζ -Zr ₂ H	Ce travail	3,269	10,820	100,14	1,21	4,44
	ZHAO et al. [12]	3,270	10,830	100,30*	0,94*	4,13*
	THUINET et BESSON [13]	3,266	10,825	100,00	0,80	4,30
	ZHU et al. [226]	3,254	10,872	99,70*	0,96*	5,04*
	ZHENG et al. [229]	3,283	10,895	101,70*	1,42*	5,00*
γ' -ZrH	Ce travail	3,272	5,673	52,60	1,30	9,52
	THUINET et BESSON [13]	3,269	5,677	52,53	0,90	9,40

Pour obtenir les énergies de FEG des interfaces basales homophases $\zeta|\zeta$ et $\gamma'|\gamma'$, le choix d'une supercellule comportant 8 couches basales entourées par l'équivalent de 8 couches de vide est considéré. En raison de la symétrie des structures cristallographiques de ζ -Zr₂H et γ' -ZrH et notamment de la position des atomes d'hydrogène, (cf. figure 4.27a), plusieurs plans de coupe sont possibles. Un ensemble de 6 supercellules à surfaces libres potentielles présentées à la figure 4.28 et notées de S_1^ζ à S_4^ζ pour ζ et de $S_1^{\gamma'}$ à $S_2^{\gamma'}$ pour γ' est ainsi pris en compte. Il est par ailleurs facile de démontrer que les configurations $S_2^\zeta \equiv S_4^\zeta$ sont équivalentes. Dès lors, un jeu de 5 configurations différentes doit être considéré. La méthodologie définie à la section 2.1.12.2 du chapitre 2 est donc appliquée à ces supercellules où la translation rigide $\mathcal{T}_{\mathbf{u}}$ de vecteur $\mathbf{u} \parallel [01\bar{1}0]_{\text{HC}}$ est employée pour déterminer les énergies γ_{FE}^ζ et $\gamma_{\text{FE}}^{\gamma'}$.

Les résultats sont présentés à la figure 4.30. Il s'avère que, de manière similaire à

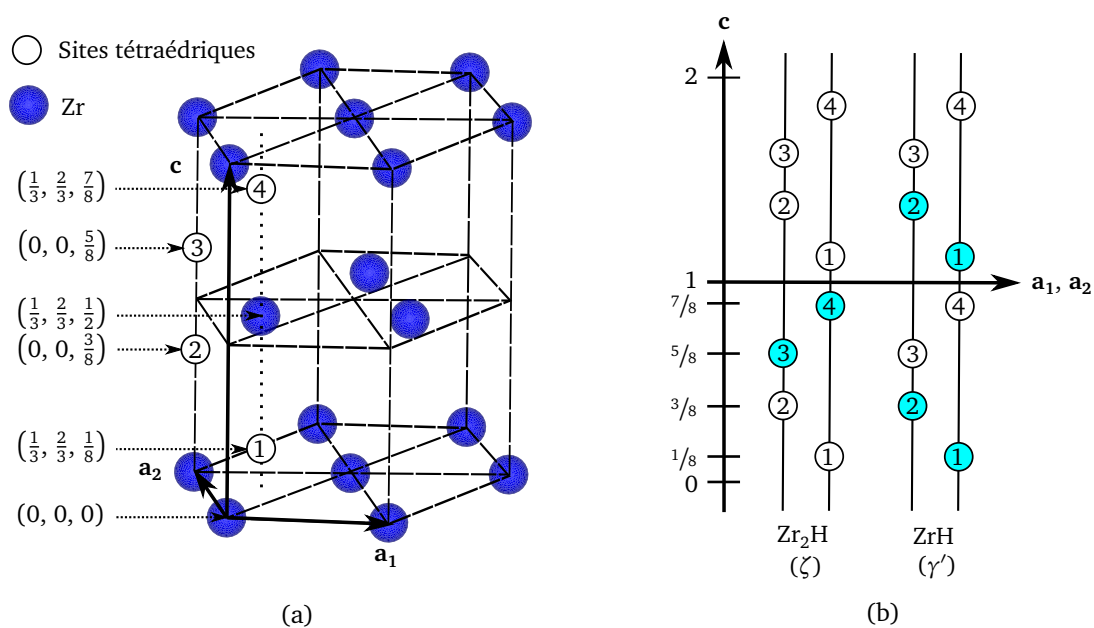


FIGURE 4.27 – (a) Structure cristallographique de α -Zr mettant en évidence les sites tétraédriques (numérotés de 1 à 4) ; (b) Sites tétraédriques des atomes H dans les hydrures Zr_2H (ζ) et ZrH (γ'), où les cercles remplis représentent les sites occupés par les atomes H.

l'étude des FE homophases $\gamma|\gamma$ effectuée à la section 4.6.1, après une translation rigide \mathbf{u}_0 pour S_3^ζ et $2\mathbf{u}_0$ pour $S_2^{\gamma'}$ (translation illustrée à la figure 3.3a), deux atomes H se retrouvent en positions analogues à celles qu'occupent les atomes de Zr lorsque la translation correspond à une faute instable. Une nouvelle fois, bien que les atomes d'hydrogène soient libres de se relaxer dans toutes les directions, la procédure de minimisation ne permet pas de trouver la configuration de moindre énergie (cf. figure 4.30). Un repositionnement de ces atomes semble donc nécessaire afin de déterminer si des configurations plus stables sont possibles. Pour ce faire, il faut appliquer la procédure de correction établie à la section 4.6.1, à savoir l'identification des nouveaux sites tétraédriques (T), sites les plus stables pour les solutions solides Zr-H, formés après les translations \mathbf{u}_0 et $2\mathbf{u}_0$ respectivement relatives aux supercellules S_3^ζ et $S_2^{\gamma'}$. Après examen des couches basales adjacentes au plan de coupe (cf. figure 4.29d), il apparaît qu'il existe, pour chaque variant, une seule combinaison de sites d'occupations (T) pour les deux hydrogènes interfaciaux concernés en raison de la périodicité de la supercellule adoptée. Diverses translations rigides sont ensuite effectuées à partir des supercellules fautées comprenant cette nouvelle combinaison d'occupations de sites.

Les résultats de cette correction sont présentés dans le tableau 4.6 : pour chaque variant corrigé, l'énergie de FEG s'avère être plus faible au voisinage de la faute d'empilement si bien que la correction des positions permet d'explorer des configurations plus stables (voir figure 4.30). Concernant l'hydrure γ' -ZrH, les énergies de FE sont positives et environ égales à 140 mJ.m^{-2} ($\gamma_{FE, S_1}^{\gamma'} \approx \gamma_{FE, S_2}^{\gamma'}$). Ce résultat est surprenant puisque, d'après

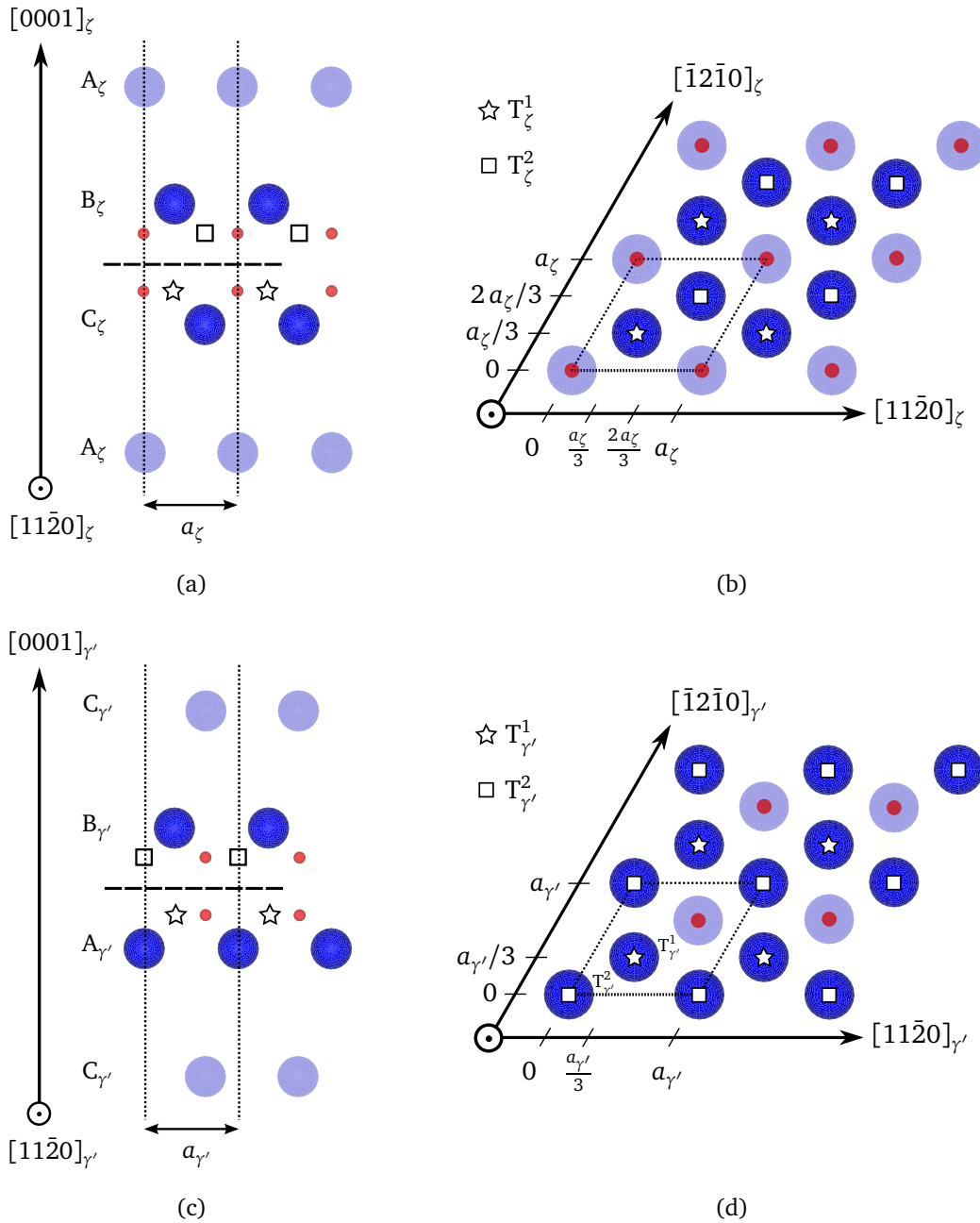


FIGURE 4.29 – Sites interstitiels tétraédriques (T) (carrés et étoiles vides) disponibles pour les H interfaciaux dans la supercellule (a)+(b) S_3^z fautée d'un vecteur \mathbf{u}_0 et (c)+(d) $S_2^{\gamma'}$ fautée d'un vecteur $2\mathbf{u}_0$. Projections le long de la direction (a)+(c) $[11\bar{2}0]_{\text{HC}}$ et (b)+(d) $[0001]_{\text{HC}}$. Les supercellules utilisées sont délimitées par les lignes pointillées. Les symboles sont identiques à ceux de la figure 4.28.

les travaux à l'échelle atomique effectués sur le système Zr-H par DOMAIN et al. [190] et UDAGAWA et al. [221], la ségrégation d'atomes d'hydrogène dans les sites (T) du plan de coupe favorise la formation de FE dans la matrice α -Zr. Dans ces études, les atomes d'hydrogène n'occupaient en revanche que les sites (T) du plan de coupe, la stabilité de la structure HC de l'hydrure γ' serait donc due à la présence d'atomes H en quantité non négligeable dans l'hydrure et en dehors du plan de l'interface. En supposant qu'un cisaillement de SHOCKLEY s'opère toutes les deux couches basales dans γ' , que les PG sont tous de type $S_1^{\gamma'}$ ou $S_2^{\gamma'}$, les énergies de FE associées au jeu de PG choisi ne semblent pas favoriser une transformation HC \rightarrow CFC. L'hydrure ζ présente quant à lui des énergies γ_{FE,S_1}^{ζ} et γ_{FE,S_3}^{ζ} négatives et, en moyenne, environ égales à -35 mJ.m^{-2} . Contrairement à γ' , ces énergies sont cohérentes avec les observations de DOMAIN et al. [190] et UDAGAWA et al. [221], ce qui est certainement dû à la faible teneur en H dans ζ . À noter que la périodicité le long de la direction $[0001]_{\zeta}$ implique deux jeux de PG possibles toutes les deux couches, c'est-à-dire l'emploi de $(S_1^{\zeta}+S_3^{\zeta})$ ou de $(S_2^{\zeta}+S_4^{\zeta})$ avec $S_2^{\zeta} \equiv S_4^{\zeta}$. Les énergies relatives au premier jeu de PG favoriseraient donc un empilement CFC via la formation de partielles de SHOCKLEY. Ce résultat est d'autant plus intéressant que les énergies γ_{FE,S_1}^{ζ} et γ_{FE,S_3}^{ζ} sont toutes deux négatives, ce qui constitue un argument supplémentaire pour affirmer que l'hydrure ζ -Zr₂H est un bon précurseur pour former une phase CFC ou TFC contrairement à l'hydrure γ' -Zr en dépit de sa stoechiométrie identique à γ . Il convient tout de même de préciser que ces calculs sont faits dans l'approximation de PG indépendants, c'est-à-dire que l'énergie de FEG est évaluée dans un environnement purement HC et que des cisaillements pouvant s'opérer dans d'autres PG (soit dans d'autres couches basales) ne sont pas pris en compte. Ces résultats semblent corroborer ceux de l'étude numérique à l'échelle atomique de ZHANG et al. [235], étude mettant en évidence les germes ζ -HC sont instables et subissent une transformation ζ -HC \rightarrow ζ -CFC. L'énergie de FE fortement négative de ζ -TFC (-51 mJ.m^{-2}) prédite par le potentiel empirique Charge Optimized Many Body (COMB) utilisé dans leurs simulations est en revanche légèrement différente de celles relatives aux variants S_1^{ζ} et à S_3^{ζ} obtenues dans ce travail. Deux causes possibles de telles divergences énergétiques sont : (i) le potentiel COMB utilisé et, (ii) après analyse des structures utilisées par ZHANG et al. [235] pour les calculs d'énergie FEG, il s'avère que la structure cristallographique de ζ utilisée en [235] n'est pas correcte. Les conclusions apportées par ces auteurs sur le système Zr-H sont donc sujettes à caution.

En définitive, l'hydrure ζ apparaît comme un candidat idoine pour la formation de γ , ce qui justifie d'autant plus d'évaluer son rayon de perte de cohérence afin d'établir une comparaison avec les données expérimentales. En prenant comme référence ζ -TFC, nos modélisations établies à la section 3.6 indiquent qu'une telle énergie de FE entraîne un rayon de transition ζ -HC \rightarrow ζ -CFC d'environ 2,5 nm (cf. figure 4.18), soit une épaisseur d'environ 5 nm en assez bon accord avec l'épaisseur des aiguilles ζ observées expérimentalement [12].

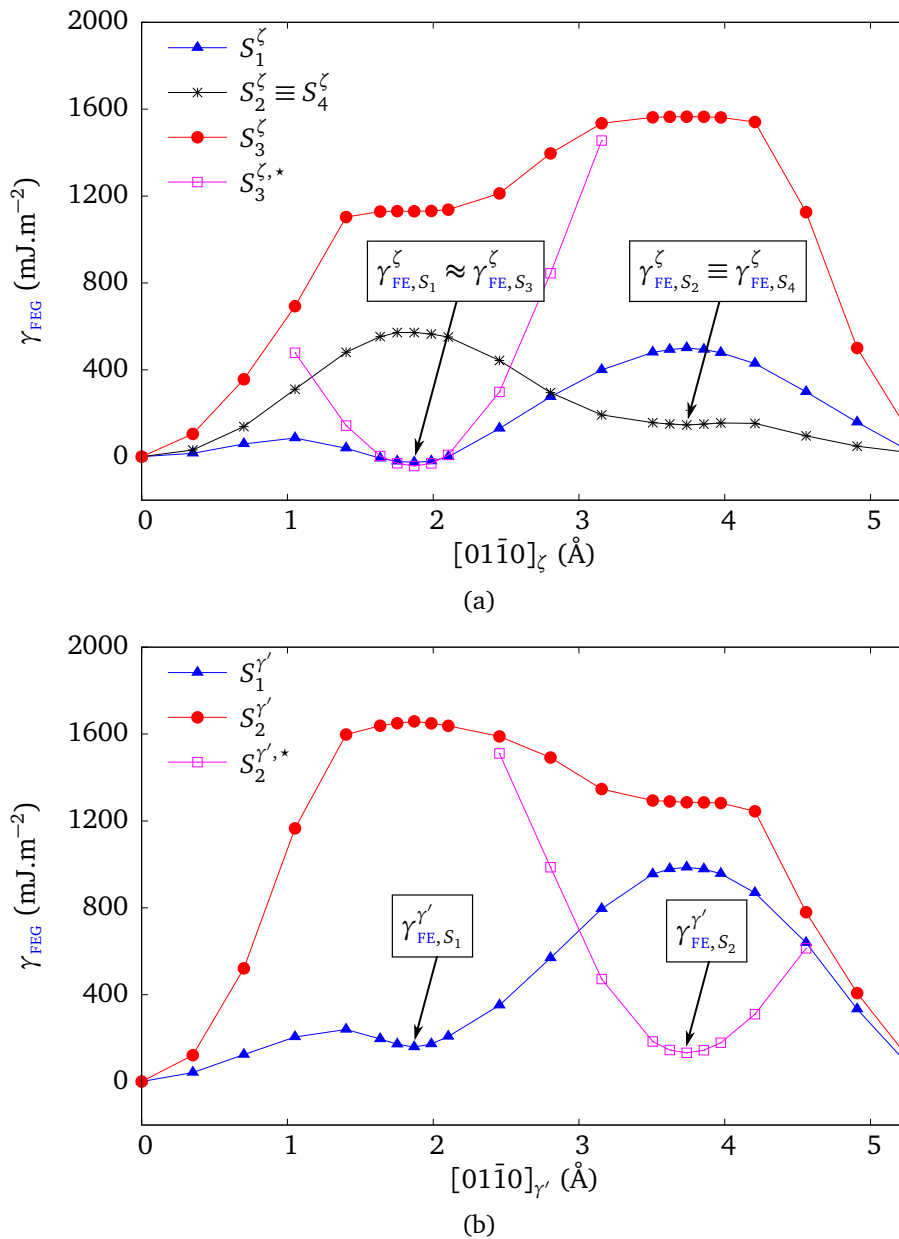


FIGURE 4.30 – Profil de l'énergie de FE de (a) ζ -Zr₂H (variants S_1^ζ , S_2^ζ , S_3^ζ et S_4^ζ où $S_2^\zeta \equiv S_4^\zeta$) et de (b) γ' -ZrH (variants $S_1^{\gamma'}$ et $S_2^{\gamma'}$) le long de la direction $[01\bar{1}0]$. Les courbes bleue, rouge et noire représentent les profils de référence (c'est-à-dire sans post-correction de la position des atomes d'hydrogène) tandis que les courbes magenta représentent les profils avec correction (c'est-à-dire avec repositionnement des atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques définis à la figure 4.29) nommées $S_3^{\zeta,*}$ et $S_2^{\gamma',*}$.

TABLEAU 4.6 – Énergies de FE basales homophases de ζ -Zr₂H et γ' -ZrH (en mJ.m⁻²) obtenues par calculs DFT. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs non corrigées (c'est-à-dire sans repositionnement des atomes H dans les sites (T) définis à la figure 4.29).

Phase ϕ	γ_{FE,S_1}^ϕ	γ_{FE,S_2}^ϕ	γ_{FE,S_3}^ϕ	γ_{FE,S_4}^ϕ
ζ -Zr ₂ H	-26,20	146,16	-43,00 (1130,00)	146,16
γ' -ZrH	158.88	132,52 (1285,76)	-	-

4.7 Conclusion

À partir d'une généralisation du modèle de PN, un modèle CP microscopique a été proposé pour décrire la structure de cœur de dislocations droites ou circulaires (c'est-à-dire boucles) présentes dans la structure d'interfaces hétérophases HC|CFC. Puisque cette méthodologie permet d'obtenir la contribution structurale des énergies d'interfaces semi-cohérentes, elle constitue un moyen utile pour estimer la stabilité interfaciale de divers systèmes d'intérêt pratique tels que les alliages à base de Zr ou de Fe. Alors que la nature de la séquence de partielles de SHOCKLEY, mixte ($\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$) ou pure, est encore sujette à controverse, notre étude montre que la séquence mixte est énergétiquement la plus favorable. Il s'avère que l'épaisseur de l'empilement ainsi que l'orientation de l'interface prismatique ont un effet très limité sur la contribution structurale de l'énergie d'interface. À l'inverse, l'énergie structurale montre une dépendance significative à l'égard (i) des propriétés élastiques (par exemple, constantes élastiques hétérogènes) et (ii) de l'énergie de FE des deux phases (pour de faibles valeurs de γ_{FE} telles que généralement trouvées pour les aciers austénitiques). Finalement, la présente méthodologie permet de prédire les changements de structure d'un germe en croissance. Bien que développé dans une forme largement générique, le modèle CP est capable de prendre en compte des données d'entrée précises relatives aux matériaux, par exemple des énergies de FEG obtenues *ab initio*, et peut se prêter à d'autres généralisations telles que des composantes hors-plan de glissement des vecteurs de BURGERS.

Le modèle CP a ensuite été appliqué au système Zr-H dans le but d'estimer la contribution structurale de l'énergie d'interface prismatique $\alpha|\gamma$ ainsi que le rayon critique de perte de cohérence des précipités ζ dans la matrice α -Zr. En comparant les énergies d'excès obtenues par CP à celles des calculs *ab initio*, un écart d'énergie d'environ 250 mJ.m⁻² est constaté. Cet écart peut être dû au choix du précipité cohérent à considérer pour estimer σ_{coh} , ou au termes de couplage non pris en compte dans le modèle entre σ_{coh} et σ_{st} .

L'examen des énergies de FE de ζ -Zr₂H et γ' -ZrH montre que, contrairement à γ' , l'hydruire ζ fait office de bon candidat pour la formation de γ du fait des énergies de FE négatives et de la périodicité de ζ suivant la direction \mathbf{c} . Une transition HC \rightarrow TFC pour une épaisseur de ζ d'environ 5 nm, en assez bon accord avec les observations expérimentales.

tales de ZHAO et al. [12], est obtenue par le modèle CP.

Chapitre 5

Application de la théorie microélastique à d'autres interfaces $\alpha|\gamma$ et plans d'habitat de γ associés

Sommaire

5.1 Introduction	177
5.2 L'approche géométrique	178
5.3 Application de l'approche énergétique à RO_2	184
5.3.1 Choix des paramètres	184
5.3.2 Classification des plans d'habitat cristallographiques HC	184
5.3.3 Comparaison des approches géométrique et énergétique	185
5.3.4 Effet de la proportion volumique	186
5.3.5 Effet de l'écart à la stœchiométrie	188
5.3.6 Effet de la température	190
5.3.7 La « piste cubique »	196
5.4 Application aux autres relations d'orientation	199
5.5 Application aux hydrures δ et ϵ	201
5.6 Conclusion	206

5.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'application de la **TM** à d'autres interfaces $\alpha|\gamma$ et aux plans d'habitat de γ associés, le but étant de mieux comprendre la grande disparité des observations expérimentales constatées dans la bibliographie (cf. section 1.3.4.2 du chapitre 1). À cette fin, il convient tout d'abord de bien distinguer les notions de relations d'orientation et de plans d'habitat. Lors de la précipitation de la phase γ , les précipités adoptent des **RO** spécifiques avec la phase mère α dans laquelle ils se forment, augmentant ainsi la force

motrice de germination. Selon la TGC, cette force motrice présente trois contributions, à savoir : l'énergie élastique, l'énergie d'interface et l'énergie chimique. Le fait qu'un germe, de structure souvent intermédiaire et mal connue, adopte des RO particulières n'est donc pas simplement dû aux contributions volumiques et interfaciales. L'élasticité joue effectivement un rôle important dans l'évolution morphologique du précipité. Les RO, déterminées généralement par microscopie électronique ou clichés de DRX, ne préjugent pas du plan d'habitat, de sorte qu'il n'y a pas de relation univoque entre les deux notions. Comme spécifié tout au long de ce manuscrit, les relations d'orientation les plus fréquemment observées sont les relations RO_2 entre α et γ , ce qui justifie l'accent qui est une nouvelle fois mis sur cette RO dans ce chapitre. Après une approche géométrique proposée par WEATHERLY [125] et relative au cas RO_2 est tout d'abord abordée à la section 5.2, l'approche énergétique de la TM introduite à la section 2.2.6 du chapitre 2 sera tout particulièrement focalisée sur RO_2 à la section 5.3 où l'influence de facteurs métallurgiques sera examinée. Ensuite, d'autres RO seront brièvement explorées à la section 5.4. Finalement, bien que γ soit l'hydrure d'intérêt de ce travail, la présente approche sera élargie aux autres hydrures δ et ϵ de structures et de relations d'orientation proches (cf. section 5.5), l'objectif étant de lever de potentielles ambiguïtés sur l'attribution de plans d'habitat à un hydrure spécifique.

5.2 L'approche géométrique

Pour rappel, nous avons vu au chapitre 1 que WEATHERLY [125] observe des précipités γ aciculaires dont les plans d'habitat sont de type (i) $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ de relations d'orientation RO_1 et RO_W , et (ii) $\{10\bar{1}l\}_\alpha$ (où $l > 5$) de relations d'orientation RO_2 . Selon l'auteur, les plans d'habitat $\{10\bar{1}l\}_\alpha$ sont inclinés d'environ 14° par rapport au plan $(0001)_\alpha$, soit très proches du plan $(10\bar{1}7)_\alpha$ faisant un angle d'environ 15° avec le plan basal, et sont compatibles avec le mécanisme de cisaillement de CARPENTER [124] (cf. chapitre 1). De plus, l'auteur stipule que la forme en aiguille des hydrures ainsi que la présence de macles internes dans les précipités présentant les plans $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ comme plans d'habitat seraient caractéristiques d'une transformation martensitique. Au vu de ces caractéristiques microstructurales souvent observées à l'époque dans la bibliographie [18, 70, 72, 78], WEATHERLY [125] étudie la possibilité que la formation de l'hydrure γ s'effectue via l'existence d'un plan de déformation invariant (ou plan d'habitat) et analyse alors la cristallographie de la transformation via la théorie martensitique. C'est pourquoi nous proposons dans cette section de reprendre en détail les étapes du mécanisme de formation de la phase γ proposé par WEATHERLY [125] et vu à la section 1.3.3.3 du chapitre 1.

Selon ce mécanisme, la transformation d'une région de la matrice α -Zr en hydrure γ peut être considérée comme se passant en deux étapes. Néanmoins, il convient d'emblée de préciser que nous faisons le choix (i) de subdiviser la première étape en deux sous-étapes par souci de compréhension (ii) et de présenter les étapes sous forme mathématique en vue d'une exploitation et comparaison éventuelle avec nos résultats.

Ainsi, la première sous-étape consiste à dilater légèrement les plans $(0001)_\alpha$ afin d'amener le ratio c_α/a_α de 1,593 à $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ (c'est-à-dire valeur idéale d'une structure HC), ce qui se traduit par la matrice de transformation suivante :

$$\mathcal{S}_{\textcircled{1},1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\beta_\alpha} \sqrt{\frac{8}{3}} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

où β_α est le rapport c_α/a_α .

La seconde sous-étape consiste à appliquer un cisaillement de $\sqrt{2}/4$ dans la direction $[10\bar{1}0]_{\text{HC}}$ contenue dans les plans basaux préalablement dilatés :

$$\mathcal{S}_{\textcircled{1},2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\sqrt{2}}{4} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

La première étape se traduit donc par le passage d'une structure HC à une structure CFC de paramètre de maille $a_{\text{CFC}} = 4,574 \text{ \AA}$ et par la matrice de transformation suivante :

$$\mathcal{S}_{\textcircled{1}} = \mathcal{S}_{\textcircled{1},2} \cdot \mathcal{S}_{\textcircled{1},1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{\beta_\alpha} \sqrt{\frac{8}{3}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\beta_\alpha} \sqrt{\frac{8}{3}} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Cette matrice est exprimée dans la base $([1\bar{2}10]_{\text{HC}}, [10\bar{1}0]_{\text{HC}}, [0001]_{\text{HC}})$, c'est-à-dire dans la base \mathcal{R}_ε utilisée pour la détermination du tenseur $\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2)$ déterminé à la section 3.4.2 du chapitre 3.

La prochaine étape consiste à dilater les axes de cette structure CFC intermédiaire en appliquant des cisaillements pour la transformer en structure TFC propre à γ -ZrH de paramètres de maille $a_\gamma = 4,596 \text{ \AA}$ et $c_\gamma = 4,969 \text{ \AA}$.

Trois paires de vecteurs non-coplanaires sont requises pour le calcul de $\mathcal{S}_{\textcircled{2}}$:

$$\begin{cases} \mathcal{S}_{\textcircled{2}}([1\bar{1}0]_{\text{CFC}}) = [1\bar{1}0]_\gamma \\ \mathcal{S}_{\textcircled{2}}([11\bar{2}]_{\text{CFC}}) = [11\bar{2}]_\gamma \\ \mathcal{S}_{\textcircled{2}}([111]_{\text{CFC}}) = [111]_\gamma \end{cases} \quad (5.4)$$

Ces vecteurs non-coplanaires sont d'abord exprimés dans la base orthonormée cubique de γ , $\mathcal{R}_\gamma = (\mathbf{x}_1^\gamma, \mathbf{x}_2^\gamma, \mathbf{x}_3^\gamma)$, où \mathbf{x}_1^γ , \mathbf{x}_2^γ , et \mathbf{x}_3^γ sont des vecteurs unitaires respectivement parallèles aux directions $[100]_\gamma$, $[010]_\gamma$ et $[001]_\gamma$:

$$\begin{cases} [1\bar{1}0]_{\text{CFC}} = a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_1^\gamma - a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_2^\gamma + 0 \mathbf{x}_3^\gamma \\ [11\bar{2}]_{\text{CFC}} = a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_1^\gamma + a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_2^\gamma - 2a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_3^\gamma \\ [111]_{\text{CFC}} = a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_1^\gamma + a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_2^\gamma + a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_3^\gamma \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} [1\bar{1}0]_\gamma = a_\gamma \mathbf{x}_1^\gamma - a_\gamma \mathbf{x}_2^\gamma + 0 \mathbf{x}_3^\gamma \\ [11\bar{2}]_\gamma = a_\gamma \mathbf{x}_1^\gamma + a_\gamma \mathbf{x}_2^\gamma - 2c_\gamma \mathbf{x}_3^\gamma \\ [111]_\gamma = a_\gamma \mathbf{x}_1^\gamma + a_\gamma \mathbf{x}_2^\gamma + c_\gamma \mathbf{x}_3^\gamma \end{cases}$$

La matrice \mathcal{S}_2 peut donc être déduite de la relation suivante :

$$\mathcal{S}_2 \cdot \begin{pmatrix} a_\gamma & a_\gamma & a_\gamma \\ -a_\gamma & a_{\text{CFC}} & a_\gamma \\ 0 & -2a_\gamma & a_{\text{CFC}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_\gamma & a_\gamma & a_\gamma \\ -a_\gamma & a_\gamma & a_\gamma \\ 0 & -2c_\gamma & c_\gamma \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Il vient :

$$\mathcal{S}_2 = \begin{pmatrix} R_a & 0 & 0 \\ 0 & R_a & 0 \\ 0 & 0 & R_c \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

avec $R_a = a_\gamma/a_{\text{CFC}}$ et $R_c = c_\gamma/a_{\text{CFC}}$.

Exprimons ensuite \mathcal{S}_2 dans la base orthonormée \mathcal{R}_ε . Pour ce faire, utilisons les correspondances suivantes :

$$\begin{cases} [1\bar{1}0]_{\text{CFC}} = \sqrt{2}a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [11\bar{2}]_{\text{CFC}} = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{6}a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [111]_{\text{CFC}} = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + \sqrt{3}a_{\text{CFC}} \mathbf{x}_3^\varepsilon \end{cases}$$

La matrice de passage que nous noterons $\mathcal{M}_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ s'écrit donc :

$$\mathcal{M}_{\gamma \rightarrow \varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ 0 & -\frac{\sqrt{6}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

La matrice \mathcal{S}_2 peut donc être déduite, dans la nouvelle base, via la relation suivante :

$$\mathcal{S}_2 = \mathcal{M}_{\gamma \rightarrow \varepsilon}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} R_a & 0 & 0 \\ 0 & R_a & 0 \\ 0 & 0 & R_c \end{pmatrix} \cdot \mathcal{M}_{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad (5.8)$$

Ainsi, la seconde étape de WEATHERLY [125] se traduit par la matrice de transformation :

$$\mathcal{S}_2 = \begin{pmatrix} R_a & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(R_a + 2R_c) & \frac{\sqrt{2}}{3}(R_a - R_c) \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(R_a - R_c) & \frac{1}{3}(2R_a + R_c) \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

La matrice de transformation totale de WEATHERLY notée \mathcal{F}_W décrivant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est finalement obtenue en combinant les matrices \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 :

$$\mathcal{F}_W = \mathcal{S}_2 \cdot \mathcal{S}_1 = \begin{pmatrix} R_a & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(R_a + 2R_c) & \frac{2}{3\sqrt{3}\beta_\alpha} \left(\frac{5R_a}{2} - R_c \right) \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(R_a - R_c) & \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\beta_\alpha} (5R_a + R_c) \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

À noter que, comme précisé par PULS [2], la valeur numérique de la troisième composante diagonale donnée par WEATHERLY [125] n'est pas correcte (ce qui suggère une erreur commise lors du développement du produit matriciel).

Toujours suivant WEATHERLY [125], puisque le ratio $R_a \approx 1$, la déformation le long de l'axe x_1^ε est inférieure à 0,5% à température ambiante. Il est ainsi raisonnable de supposer que $x_1'^\varepsilon = R_a x_1^\varepsilon \approx x_1^\varepsilon$, de sorte que la direction $[\bar{1}\bar{2}10]_\alpha$ est considérée comme invariante. Les plans d'habitat peuvent alors être obtenus en déterminant la seconde direction invariante dans le plan $(x_2^\varepsilon x_3^\varepsilon)$. La solution proposée par WEATHERLY [125] consiste à considérer une sphère unitaire qui se transforme en ellipsoïde après application de la déformation donnée à l'équation (5.10). Dans le plan $(x_2^\varepsilon x_3^\varepsilon)$ situé en $x_1^\varepsilon = 0$ de direction normale et invariante $[\bar{1}\bar{2}10]_\alpha$, le cercle projeté est alors transformé en ellipse. Dans ce cas, les coordonnées des deux points $(x_2^\varepsilon, x_3^\varepsilon)$ sur ce cercle, qui deviennent $(x_2'^\varepsilon, x_3'^\varepsilon)$ sur l'ellipse, sont données par :

$$(x_2'^\varepsilon)^2 + (x_3'^\varepsilon)^2 = (x_2^\varepsilon)^2 + (x_3^\varepsilon)^2 \quad (5.11)$$

avec

$$\begin{cases} x_2'^\varepsilon = \frac{1}{3}(R_a + 2R_c)x_2^\varepsilon + \frac{2}{3\sqrt{3}\beta} \left(\frac{5R_a}{2} - R_c \right) x_3^\varepsilon \\ x_3'^\varepsilon = \frac{\sqrt{2}}{3}(R_a - R_c)x_2^\varepsilon + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\beta} (5R_a + R_c)x_3^\varepsilon \end{cases} \quad (5.12)$$

La résolution de l'équation (5.11) a permis à WEATHERLY de déterminer deux solutions caractérisées par deux angles notés $\theta_{W,1}$ et $\theta_{W,2}$ (cf. figure 5.1). En d'autres termes, ces angles donneraient deux directions invariantes permettant de définir deux plans d'habitat potentiels via la première direction invariante $[\bar{1}\bar{2}10]_\alpha$. Ces plans d'habitat feraient respectivement un angle $\theta_{W,1} \approx 12^\circ$ et $\theta_{W,2} \approx 74^\circ$ avec le plan $(0001)_\alpha$. Avec cette approche, WEATHERLY [125] fournirait donc une explication à l'observation de plans d'habitat de type $\{10\bar{1}7\}_\alpha$.

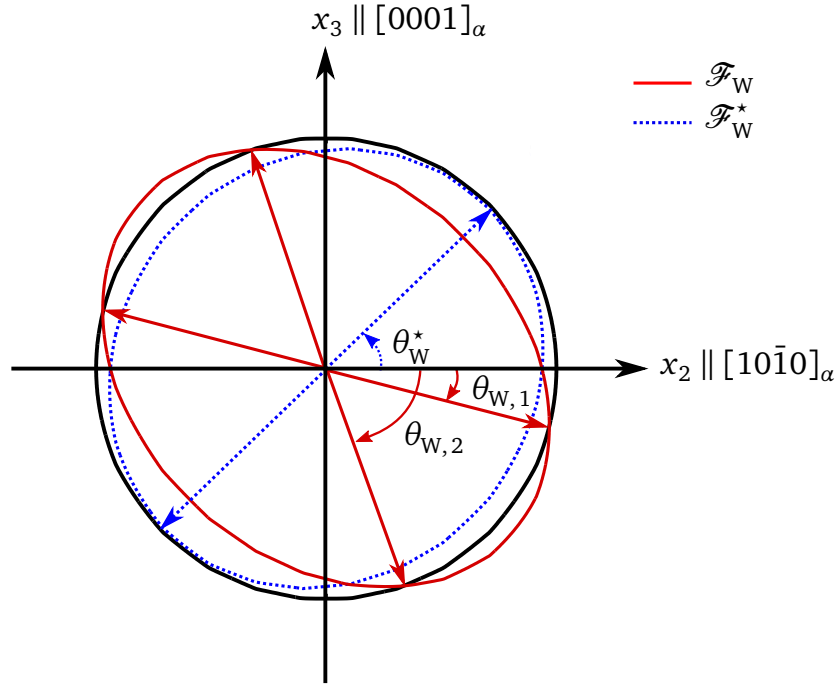


FIGURE 5.1 – Cercle et ellipse appartenant respectivement à la sphère unitaire et à l'ellipsoïde déformée projetés dans le plan $(x_2^\varepsilon, x_3^\varepsilon)$ (de direction normale et invariante $[1\bar{2}10]_\alpha$) et situés en $x_1^\varepsilon = 0$. Un point $(x_1^\varepsilon, x_2^\varepsilon, x_3^\varepsilon)$ sur le cercle se transforme en $(x_1'^\varepsilon, x_2'^\varepsilon, x_3'^\varepsilon)$ sur l'ellipse moyennant de légères rotations supplémentaires.

Cependant, un point important concerne le cisaillement qui est appliqué à tous les plans basaux (cf. équation (5.2)). Ce cisaillement implique notamment que la transformation HC \rightarrow CFC s'effectue au moyen d'une séquence pure de partielles de SHOCKLEY (par exemple, séquence pure de \mathbf{b}_1 montrée à la figure 3.19a). Or, il est tout à fait envisageable de transformer un cristal HC en cristal CFC en utilisant une combinaison des trois partielles de SHOCKLEY (c'est-à-dire $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$, voir figure 3.19b). Il a d'ailleurs été montré au chapitre 4 précédent que la combinaison des trois partielles alternées ($\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$) est énergétiquement plus favorable que celle impliquant un seul type de partielle, la séquence mixte donnant lieu à l'énergie σ_{st} la plus faible. En supprimant le cisaillement donné en (5.2), la nouvelle matrice de transformation \mathcal{F}_W^* est exprimée comme suit :

$$\mathcal{F}_W^* = \begin{pmatrix} R_a & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(R_a + 2R_c) & \frac{4}{3\sqrt{3}\beta_a}(R_a - R_c) \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(R_a - R_c) & \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\beta_a}(2R_a + R_c) \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

L'équation (5.11) admet donc de nouvelles coordonnées $x_2'^{\varepsilon*}$ et $x_3'^{\varepsilon*}$ pour la détermination de la deuxième direction invariante :

$$\begin{cases} x_2'^{\varepsilon^*} = \frac{1}{3}(R_a + 2R_c)x_2 + \frac{4}{3\sqrt{3}\beta}(R_a - R_c)x_3 \\ x_3'^{\varepsilon^*} = \frac{\sqrt{2}}{3}(R_a - R_c)x_2 + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\beta}(2R_a + R_c)x_3 \end{cases} \quad (5.14)$$

Il parait donc utile de comparer la matrice de transformation \mathcal{F}_W de WEATHERLY [125] avec la matrice corrigée \mathcal{F}_W^* et la matrice \mathcal{F} déterminée au chapitre 3 (cf. équation (3.9)). Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1 où nous pouvons constater que les composantes de la matrice de transformation \mathcal{F}_W^* (c'est-à-dire \mathcal{F}_W sans cisaillement) sont très proches de celles de \mathcal{F} déterminées au chapitre 3 et précédemment utilisée dans cette thèse. Aussi, la déformation le long de la direction dense $[1\bar{2}10]_\alpha$ est quasi nulle pour toute matrice de transformation, ce qui permet d'appliquer dans chaque cas l'approche géométrique de WEATHERLY, soit la recherche de la deuxième direction invariante par transformation. Bien que l'application de cette approche à \mathcal{F}_W ne change pas les conclusions de WEATHERLY [125], dans le cas de \mathcal{F}_W^* et de \mathcal{F} , l'équation (5.11) avec les paramètres de maille utilisés par l'auteur admet néanmoins une solution unique nommée θ_W et représentée à la figure 5.1. Le plan d'habitat ferait ainsi un angle $\theta_W^* \approx 44^\circ$ avec le plan basal, ce qui n'explique plus l'angle d'environ 15° expérimentalement observé.

TABLEAU 5.1 – Composantes de la matrice de transformation \mathcal{F}_W exprimées dans la base orthonormée \mathcal{R}_e obtenue dans le cas RO_2 relatif à l'épitaxie $\alpha|\gamma$. Les données sont comparées à celles issues de WEATHERLY [125] et des équations (5.13) et (3.9). Les paramètres de maille (stipulés entre accolades) proviennent soit de [125] soit de ce travail (cf. 1^e et 6^e lignes du tableau 3.4). Les angles issus de l'approche géométrique de WEATHERLY y sont de même exposés.

	\mathcal{F}_{11}	\mathcal{F}_{22}	\mathcal{F}_{33}	\mathcal{F}_{23}	\mathcal{F}_{32}	Approche de WEATHERLY	
WEATHERLY [125]	1,0048	1,0592	1,0308	0,3356	-0,0471	$\theta_{W,1} \approx 12^\circ$	$\theta_{W,2} \approx 74^\circ$
Éq. (5.10)+{[125]}	1,0048	1,0592	1,0440	0,3445	-0,0384	$\theta_{W,1} \approx 12^\circ$	$\theta_{W,2} \approx 74^\circ$
Éq. (5.13)+{[125]}	1,0048	1,0592	1,0580	-0,0394	-0,0384	$\theta_W^* \approx 44^\circ$	
Éq. (3.9)+{[125]}	1,0058	1,0610	1,0571	-0,0779	-	$\theta_W \approx 44^\circ$	
Éq. (5.10)+{ce travail}	1,0026	1,0712	1,0384	0,3363	-0,0485	$\theta_{W,1} \approx 12^\circ$	$\theta_{W,2} \approx 72^\circ$
Éq. (5.13)+{ce travail}	1,0026	1,0712	1,0559	-0,0485	-0,0494	$\theta_W^* \approx 48^\circ$	
Éq. (3.9)+{ce travail}	1,0027	1,0723	1,0526	-0,0971	-	$\theta_W \approx 48^\circ$	

Soulignons que l'approche géométrique proposée par WEATHERLY [125] s'avère être restrictive : dès lors que les paramètres de maille évoluent avec certains paramètres physiques tels que la température, il n'est pas garanti que le ratio $R_a \approx 1$ soit conservé et que le plan d'habitat puisse être déterminé via la recherche d'une seconde direction invariante. De plus, rien ne présage que des paramètres tels que la proportion χ ou les constantes élastiques propres à chaque phase en épitaxie n'altèrent pas les prédictions d'une telle approche. Finalement, nous avons vu que d'autres relations d'orientation non étudiées par WEATHERLY [125] (par exemple, RO_3) ont été observées. Les matrices de transformation

de ces dernières ne présentent pas forcément une formulation aussi évidente que celle de la RO_2 . Dans ce contexte, l'utilisation d'une approche plus générale (englobant l'ensemble des paramètres énoncés ci-dessus) telle que l'approche énergétique de la TM décrite à la section 2.2.6 du chapitre 2 paraît être une alternative pertinente.

5.3 Application de l'approche énergétique à RO_2

Cette section est dédiée à l'application de l'approche énergétique décrite à la section 2.2.6 du chapitre 2 aux interfaces $\alpha|\gamma$, et notamment aux relations d'orientation RO_2 . Dans cette section, le plan de l'interface est caractérisé par sa normale $\mathbf{n}(\theta, \varphi)$, où les angles θ et φ sont définis sur la figure 2.2b.

5.3.1 Choix des paramètres

La dépendance des angles θ_0 et φ_0 caractérisant les plans d'habitat de γ vis-à-vis de divers paramètres tels que l'effet de la température, l'écart à la stœchiométrie, ou les relations d'orientation $\alpha|\gamma$ sera étudiée dans les prochaines sections. Pour ce faire, l'ensemble des données suivantes est utilisé dans l'approche énergétique :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_1 \times N_2 \times N_3 = 100 \times 100 \times 1 \text{ (domaine 2D d'unité } a_0^3) \\ \varepsilon_{ij}^{0,\Theta} = \varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2) \text{ (cf. équation (3.10))} \\ a_\alpha = 3,23 \text{ \AA}, c_\alpha = 5,18 \text{ \AA}, a_\gamma = 4,58 \text{ \AA}, c_\gamma = 5,05 \text{ \AA} \text{ (cf. tableau 3.4)} \\ \chi = 50\% \\ C_{ijkl}^m \neq C_{ijkl}^p \text{ (élasticité hétérogène)} \\ C_{ijkl}^m = C_{ijkl}^\alpha \text{ (cf. 1}^\text{e} \text{ ligne du tableau 3.4)} \\ C_{ijkl}^p = C_{ijkl}^\gamma \text{ (cf. 6}^\text{e} \text{ ligne du tableau 3.4)} \end{array} \right. \quad (5.15)$$

À noter que dans ce système et pour RO_2 , si $\varphi = 90^\circ$, l'angle θ est directement comparable à celui de l'approche géométrique de WEATHERLY [125] abordée à la section 5.2. En effet, le plan invariant de l'approche géométrique, défini par la deuxième direction invariante donnée par l'angle θ_w^* , présente une normale faisant aussi un angle θ_w^* avec la direction $[0001]_\alpha$.

5.3.2 Classification des plans d'habitat cristallographiques HC

Pour rappel, les différentes familles de plans cristallographiques dans $\alpha\text{-Zr}$ sont définies à la figure 1.11 du chapitre 1. Par ailleurs, cette définition est utile à l'identification des plans d'habitat de γ potentiels. En effet, le système étant bien décrit (voir paramétrage en (5.15) de la section 5.3.1 précédente), il est possible de classer les différents plans prismatiques et pyramidaux en fonction des angles θ et φ . Pour ce faire, il suffit

de repérer la normale $\mathbf{n}(\theta, \varphi)$ définie à la figure 2.2 en coordonnées sphériques. Cette classification donnée au tableau 5.2 a pour objectif d'identifier les plans d'habitat obtenus via l'approche énergétique afin de les comparer à ceux de la liste établie au tableau 3.10 du chapitre 1. L'angle θ est notamment obtenu via la relation (5.16) où les indices h , k et l représentent les indices de MILLER du plan d'intérêt :

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4} \frac{a_\alpha}{c_\alpha} \frac{l}{\left(h^2 + k^2 + hk + \frac{3a_\alpha^2}{4c_\alpha^2} l^2\right)^{\frac{1}{2}}}} \quad (5.16)$$

Au vu de cette classification, il s'avère que les angles θ_W et θ_W^* (à ne pas confondre avec $\theta_{W,1}$ et $\theta_{W,2}$, cf. tableau 5.1) déterminés par l'approche géométrique de WEATHERLY [125] (cf. section 5.2) suggèrent que le plan d'habitat de γ serait proche d'un plan pyramidal $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ de type π_I .

TABLEAU 5.2 – Classification des plans prismatiques et pyramidaux en terme d'angles φ et θ établie au moyen de l'équation (5.16) avec les paramètres de maille de α -Zr sélectionnés à la section 5.3.1 précédente. Les familles de plans cristallographiques sont définies à la figure 1.11.

Plans de type P_I et π_I								
l	0	1	2	3	4	5	6	7
$\{10\bar{1}l\}_\alpha$	$\{10\bar{1}0\}_\alpha$	$\{10\bar{1}1\}_\alpha$	$\{10\bar{1}2\}_\alpha$	$\{10\bar{1}3\}_\alpha$	$\{10\bar{1}4\}_\alpha$	$\{10\bar{1}5\}_\alpha$	$\{10\bar{1}6\}_\alpha$	$\{10\bar{1}7\}_\alpha$
φ (°)			$\forall \varphi \in \{30, 90, 150, 210, 270, 330\}$					
θ (°)	90,0	61,6	42,8	31,7	24,8	20,3	17,2	14,8
Plans de type P_{II} et π_{II}								
l	0	1	2	3	4	5	6	7
$\{11\bar{2}l\}_\alpha$	$\{11\bar{2}0\}_\alpha$	$\{11\bar{2}1\}_\alpha$	$\{11\bar{2}2\}_\alpha$	$\{11\bar{2}3\}_\alpha$	$\{11\bar{2}4\}_\alpha$	$\{11\bar{2}5\}_\alpha$	$\{11\bar{2}6\}_\alpha$	$\{11\bar{2}7\}_\alpha$
φ (°)			$\forall \varphi \in \{0, 60, 120, 180, 240, 300\}$					
θ (°)	90,0	72,7	58,1	46,9	38,7	32,7	28,1	24,6

5.3.3 Comparaison des approches géométrique et énergétique

Nous allons comparer les résultats obtenus par l'approche géométrique décrite à la section 5.2 avec ceux de l'approche énergétique. La présente approche requérant l'emploi de tenseurs SFTS, il convient donc d'exprimer les déformations propres adéquates. Sachant que ces tenseurs sont liés aux matrices de transformation via la relation (3.5) (voir section 3.4.2 du chapitre 3), les matrices \mathcal{F}_W et \mathcal{F}_W^* formulées aux équations (5.10) et (5.13) nous conduisent respectivement à

$$\varepsilon_W^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2) = \begin{pmatrix} \frac{(R_a^2-1)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(R_a^2+2R_c^2)}{6} - \frac{1}{2} & \frac{(5R_a^2-2R_c^2)}{6\sqrt{3}\beta_\alpha} \\ 0 & \frac{(5R_a^2-2R_c^2)}{6\sqrt{3}\beta_\alpha} & \frac{(25R_a^2+2R_c^2)}{18\beta_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

et

$$\varepsilon_W^{\text{SFTS},*}(\text{RO}_2) = \begin{pmatrix} \frac{(R_a^2-1)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(R_a^2+2R_c^2)}{6} - \frac{1}{2} & \frac{2(R_a^2-R_c^2)}{3\sqrt{3}\beta_\alpha} \\ 0 & \frac{2(R_a^2-R_c^2)}{3\sqrt{3}\beta_\alpha} & \frac{4(2R_a^2+R_c^2)}{9\beta_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

En utilisant les paramètres de maille de WEATHERLY [125], nous retrouvons bien des valeurs proches de celles indiquées à la 4^e ligne du tableau 3.5 (cf. section 3.4.2 du chapitre 3), la légère différence étant due à la composante diagonale incorrecte relevée premièrement par PULS [2] et observée par nos soins à la section 5.2.

Les résultats sont présentés à la figure 5.2. Les profils énergétiques de la figure 5.2d mettent en évidence le fait que les angles θ_0 sont égaux à ceux prédits par l'approche géométrique de WEATHERLY [125] (voir tableau 5.1). Les résultats des deux approches sont donc cohérents, ce qui signifie que l'approche géométrique peut être considérée comme un cas particulier de l'approche énergétique qui est plus générale.

En outre, le plan d'habitat prédit par ces approches ne correspond pas au plan $\{10\bar{1}7\}_\alpha$ fréquemment observé dans la littérature [125, 134, 135, 139, 141, 144, 146, 149]. Il est donc envisageable que la disparité des plans d'habitat relève de l'influence (i) de la proportion volumique χ de l'hydrure ou (ii) de facteurs métallurgiques, tels que la température ou la composition sur les paramètres de maille et les constantes élastiques des deux phases. Ainsi, les prochaines sections sont dédiées à l'influence de ces différents facteurs sur les plans d'habitat, et ce, au moyen de l'approche énergétique.

5.3.4 Effet de la proportion volumique

Il est tout d'abord légitime de se poser la question de l'effet du ratio χ fixé à 50% dans l'étude. En effet, comme spécifié dans la bibliographie [265, 266], la proportion volumique χ peut influencer sur les angles θ_0 et φ_0 et donc sur les plans d'habitat. À titre d'exemple, dans le système cubique Cu-Au, ZUNGER et al. [265] observent un changement de direction dure $[111] \rightarrow [110]$ lorsque la teneur en Au atteint 75%. Concernant les systèmes hexagonaux, THUINET et BESSON [266] ont quant à eux démontré que le couplage entre les proportions volumiques proches des valeurs limites de 1% et 99% et les hétérogénéités élastiques peut modifier les directions douces.

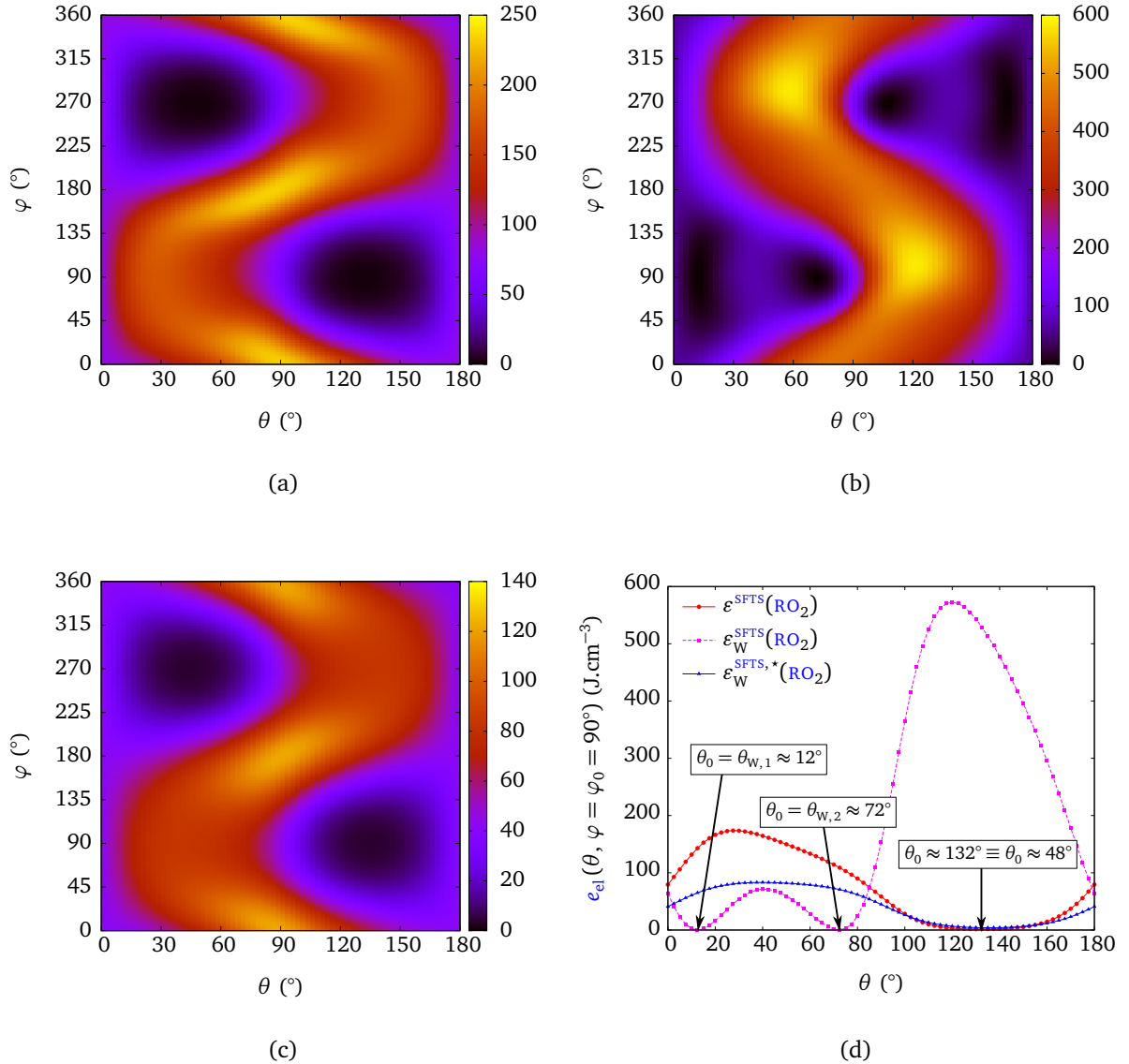


FIGURE 5.2 – Densité d'énergie élastique e_{el} (en $J \cdot cm^{-3}$) en fonction des angles φ et θ (en $^\circ$) pour les multicouches $\alpha|\gamma$, obtenue au moyen des déformations propres (a) $\varepsilon_{RO_2}^{SFTS}$, (b) $\varepsilon_{RO_2}^{SFTS_W}$ et (c) $\varepsilon_{RO_2}^{SFTS_W*}$. La figure (d) représente les profils de densité d'énergie élastique $e_{el}(\theta, \varphi = \varphi_0 = 90^\circ)$ mettant en évidence les angles θ_0 directement comparables à ceux du tableau 5.1 prédits par l'approche de WEATHERLY. Les profils ainsi que les surfaces de densité d'énergie élastique ont été obtenus dans le cadre de l'élasticité hétérogène en faisant varier les angles φ et θ par pas de $2,5^\circ$.

Dans ce contexte, nous avons fait varier la proportion volumique χ de 10 à 99% avec un pas de 10% tout en conservant les autres paramètres présentés à la section 5.3.1. Les proportions $\chi \in \{[1\% : 5\%] \cup [95\% : 99\%]\}$ voisines des valeurs extrêmes de χ ont de même été explorées avec un pas de 1%. Les résultats, avec le paramétrage présenté à la section 5.3.1, sont donnés à la figure 5.3. À l'examen de ces résultats, une très faible influence de χ sur θ_0 et φ_0 est observée, et ce, pour les faibles proportions également.

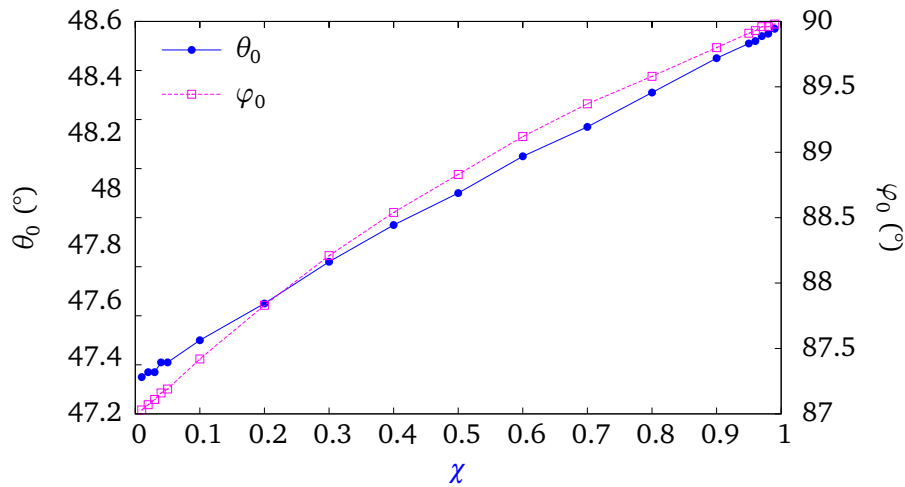


FIGURE 5.3 – Influence de la proportion volumique χ sur les angles θ_0 et φ_0 obtenus pour les multicouches $\alpha|\gamma$ à partir de la TM et du paramétrage spécifié en (5.15).

Ce paramètre ne permet donc pas d'expliquer les disparités constatées dans la littérature. Comme vu plus haut, les déformations propres, qui, contrairement aux constantes élastiques, interviennent au premier ordre dans l'expression de l'énergie élastique (cf. équation (2.59)), sont conditionnées par les paramètres de maille des phases α et γ en épitaxie. Il semble alors plus judicieux de mettre l'accent sur l'effet des paramètres de maille sur le plan d'habitat de γ . Il est généralement bien admis que les facteurs métallurgiques influençant ces paramètres du réseau sont la température et l'écart à la stœchiométrie des deux phases, ces facteurs seront donc étudiés dans les sections suivantes. À noter qu'au vu de son faible effet sur le plan d'habitat, le ratio $\chi = 50\%$ sera conservé par la suite (bien que des proportions plus réalistes puissent être considérées).

5.3.5 Effet de l'écart à la stœchiométrie

Nous avons vu au chapitre 3 que les résultats obtenus par la technique expérimentale EELS [12, 17] ont permis de déterminer que la composition de ζ était comprise entre Zr_4H et Zr_2H . Du fait de la forte incertitude sur sa composition, l'hydrure ζ pouvait alors accepter de forts écarts à la stœchiométrie. Par ailleurs, THUINET et BESSON [13] ont montré par calcul à l'échelle atomique que l'ambiguïté relative à la composition de ζ peut être facilement interprétée par sa courbe d'énergie libre en fonction de la teneur en H et peu étalée à la composition Zr_2H . Pour des température modérées, typiques des conditions

de fonctionnement des REP, le diagramme de phases d'équilibre du système Zr-H (cf. figure 1.2) montre que la phase α -Zr présente une faible solubilité et un large domaine biphasé ($\alpha+\delta$), où la solution solide α contient très peu d'hydrogène du fait de cette faible solubilité. Dans ce contexte, il semble pertinent d'étudier l'effet de l'écart à la stœchiométrie de γ sur les plans d'habitat de γ via leur influence sur les paramètres de maille sous-jacents. À noter que, bien qu'une grande quantité de lacunes soit expérimentalement observée dans les matériaux de structures des réacteurs nucléaires [267], l'effet des lacunes de Zr ne sera pas étudié. Le zirconium α -Zr sera quant à lui considéré comme pur par la suite.

À notre connaissance, très peu de données existent concernant l'effet de l'hydrogène sur les paramètres de maille de l'hydrure γ . BARRACLOUGH et BEEVERS [70] observent par exemple des précipités γ dans le domaine de composition compris entre $\text{ZrH}_{1,27}$ et $\text{ZrH}_{1,57}$ par métallographie et DRX à température ambiante. Les auteurs rejoignent alors l'idée de BECK [72] stipulant que γ serait un produit intermédiaire de la transformation $\delta \rightarrow \alpha$ induite par la composition de la phase δ variant de $\text{ZrH}_{1,3}$ à la température eutectoïde à environ $\text{ZrH}_{1,59}$ à température ambiante. De plus, par étude de RMN à température ambiante, KORN [112] observe l'hydrure γ dans un domaine de composition compris entre environ $\text{ZrH}_{0,88}$ et $\text{ZrH}_{1,45}$, c'est-à-dire là aussi dans un domaine non-stœchiométrique. Cet auteur [112] considère en revanche que γ est stœchiométrique même s'ils dénotent par ailleurs une légère augmentation du ratio c_γ/a_γ et du volume de γ pour des compositions supérieures à ZrH, laissant supposer de faibles écarts à la stœchiométrie ZrH. Pour pallier ce manque de données, la méthodologie détaillée à la section 2.1.12.3 du chapitre 2 est utilisée. Pour rappel, cette méthodologie consiste à ajouter ou à supprimer un atome d'hydrogène dans un site interstitiel tétraédrique (T) du réseau cristallin de l'hydrure.

Les résultats de ces simulations sont illustrés à la figure 5.4 et présentés dans le tableau 5.3 où nous pouvons constater que plus la teneur en H diminue, plus les paramètres de maille de la structure TFC tendent vers un paramètre de maille unique caractéristique des structures CFC. Les résultats sont comparés à ceux d'un hydrure ZrH_x de structure CFC obtenus *ab initio* par DOMAIN et al. [268] et WANG et GONG [20] (voir figure 5.4) où les atomes d'hydrogène occupent les sites (T). Cette comparaison semble mettre en exergue une continuité potentielle entre les paramètres de maille des deux structures pour des compositions $\text{ZrH}_{x < 0,75}$, ce qui laisse supposer que γ perdrait son caractère quadratique pour une sous-stœchiométrie suffisante. Dans l'hypothèse d'une perte de structure TFC, l'hydrure adopterait une structure cubique de paramètre de maille compris, au vu de la tendance qui se dégage à la figure 5.4, dans la gamme [4,663 Å : 4,803 Å] bornée par ceux de Zr_4H_3 (cf. tableau 5.3). En extrapolant les données de ce travail, une intersection de ces données extrapolées avec celles de la bibliographie [20, 268] indique que cette transition aurait lieu pour une composition en hydrogène voisine de Zr_3H_2 (c'est-à-dire proche de 40% at. H) et supérieure à celle de ζ -Zr₂H (c'est-à-dire 33% at. H). Un scénario possible serait donc que l'hydrure cohérent ζ interviendrait dans la séquence de précipitation de γ moyennant une transformation HC \rightarrow CFC et une phase d'enrichissement en H induisant une transformation CFC \rightarrow TFC. D'ailleurs, une transition δ -CFC \rightarrow ϵ -TFC est

déjà observée dans la littérature [68, 70, 73] lorsque la teneur en hydrogène augmente.

TABLEAU 5.3 – Paramètres de maille, énergie et variation de volume de la phase γ en fonction de la composition en hydrogène. Les résultats ont été obtenus au moyen de la DFT via la méthodologie présentée à la section 2.1.12.3 du chapitre 2. $\Delta V_\gamma/V_\gamma$ correspond à l'écart relatif avec le volume sans défaut pour une taille de boîte identique.

Taille de boîte	Défaut	Composition	x (ZrH $_x$)	E_0 (eV/atome)	a_γ (Å)	c_γ (Å)	$\Delta V_\gamma/V_\gamma$ (%)
$1 \times 1 \times 1$	–	Zr $_4$ H $_4$	1,000	–6,329	4,582	5,049	–
	–H	Zr $_4$ H $_3$	0,750	–6,581	4,663	4,803	–1,479
	+H	Zr $_4$ H $_5$	1,250	–6,087	4,624	5,048	+1,822
$2 \times 2 \times 2$	–	Zr $_{32}$ H $_{32}$	1,000	–6,329	4,580	5,051	–
	–H	Zr $_{32}$ H $_{31}$	0,969	–6,357	4,589	5,024	–0,143
	+H	Zr $_{32}$ H $_{33}$	1,031	–6,295	4,583	5,057	+0,250
$3 \times 3 \times 3$	–	Zr $_{108}$ H $_{108}$	1,000	–6,329	4,580	5,051	–
	–H	Zr $_{108}$ H $_{107}$	0,991	–6,337	4,582	5,044	–0,052
	+H	Zr $_{108}$ H $_{109}$	1,009	–6,319	4,579	5,052	–0,024

La tendance cubique d'un γ sous-stœchiométrique pourrait potentiellement expliquer les divergences constatées dans la bibliographie en terme de plans d'habitat. C'est pourquoi nous avons tracé, au moyen des paramètres de maille donnés dans le tableau 5.3, l'évolution des composantes du tenseur SFTS en fonction de la teneur en H (cf. figure 5.5a). Nous pouvons voir sur cette figure que, plus la composition en hydrogène diminue, plus les composantes $\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}}$ et $\varepsilon_{22}^{\text{SFTS}}$ tendent vers une valeur commune. Remarquons aussi que la composante non diagonale $\varepsilon_{23}^{\text{SFTS}}$ tend vers zéro, ce qui indique par ailleurs une perte de quadraticité de γ . Ces comportements conditionnent ainsi l'évolution des angles θ_0 et φ_0 représentés en fonction de l'écart à la stœchiométrie de γ à la figure 5.5b. Ces angles ont été obtenus pour les multicouches $\alpha|\gamma$ à partir de la TM et du paramétrage spécifié en (5.15). Pour des compositions $x < 1$, un écart aux angles relatifs aux plans d'habitat $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ est effectivement observé, ce qui laisse supposer un changement de plan d'habitat potentiel pour une structure cubique ZrH $_{x \ll 1}$, mais non suffisant pour correspondre aux plans $(10\bar{1}7)_\alpha$ de WEATHERLY [125].

5.3.6 Effet de la température

La dilatation thermique des paramètres de maille de la phase α -Zr est bien connue de nos jours, et ce, jusqu'à des températures avoisinant 1000 K [269–274]. Aucune donnée numérique ou expérimentale sur la dilatation thermique des paramètres cristallins de l'hydrure γ -ZrH n'est en revanche disponible dans la littérature. C'est pourquoi, après une validation de la méthodologie décrite à la section 2.1.12.4 du chapitre 2 sur le système α -Zr, cette dernière sera utilisée pour déterminer les paramètres de maille de l'hydrure γ en fonction de la température. Pour obtenir l'énergie libre de vibration, des supercellules

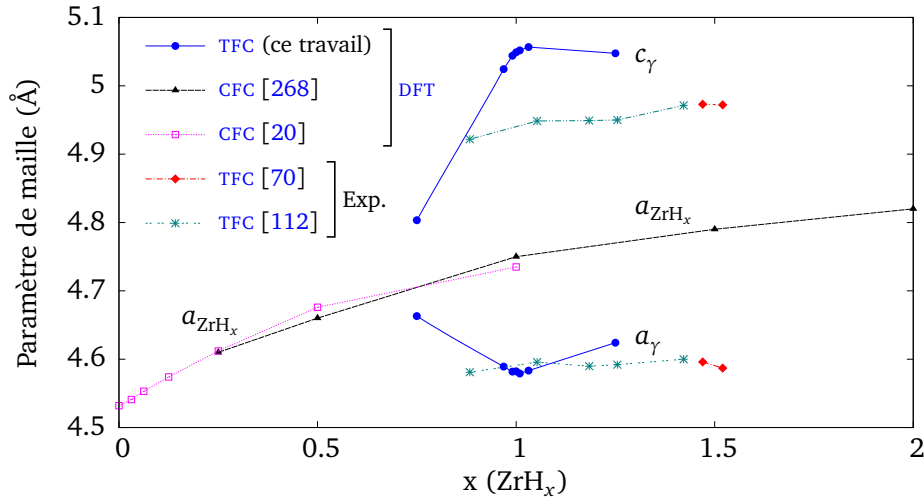


FIGURE 5.4 – Influence de la composition en H sur les paramètres de maille de γ -TFC obtenus *ab initio* et comparés aux résultats expérimentaux de BARRACLOUGH et BEEVERS [70] et de KORN [112]. Les résultats sont aussi comparés aux résultats DFT d'un hydrure ZrH_x de structure CFC où les atomes d'hydrogène occupent les sites (T) [20, 268].

de taille $3 \times 3 \times 3$ et $2 \times 2 \times 2$ sont respectivement utilisées pour la matrice et le précipité.

L'évolution thermique des paramètres de maille et du coefficient de dilatation thermique linéaire moyen α_{moy} de la phase α -Zr est tout d'abord présentée à la figure 5.6 et dans le tableau 5.4. Pour rappel, le coefficient α_{moy} est défini comme suit :

$$\alpha_{\text{moy}}(T) = \frac{1}{3} [2\alpha_a(T) + \alpha_c(T)] \quad (5.19)$$

où

$$\alpha_a(T) = \frac{1}{a_a(T = 300 \text{ K})} \frac{da_a(T)}{dT} \quad \text{et} \quad \alpha_c(T) = \frac{1}{c_a(T = 300 \text{ K})} \frac{dc_a(T)}{dT} \quad (5.20)$$

sont les coefficients de dilatation thermique linéaires des paramètres de maille a_a et c_a . Bien que le paramétrage adopté pour les calculs DFT dans VASP (voir sections 2.1.11 et 2.1.12.1 du chapitre 2) surestime les paramètres de maille, un écart numérique de seulement 1 à 2% est à relever par rapport aux données numériques et expérimentales [269–271] : la précision des calculs *ab initio* est donc satisfaisante pour les paramètres de structure. En revanche, ce paramétrage sous-estime le coefficient α_{moy} (voir figure 5.6b), un écart pouvant aller jusqu'à 25% par rapport aux données numériques et expérimentales [269–273, 275, 276] est constaté. Les coefficients de dilatation thermique de α -Zr calculés à l'échelle atomique via une approche similaire par HAO et al. [274] et OLS-SON [272] s'avèrent effectivement être en meilleur accord avec les résultats expérimentaux (voir figure 5.6b). Les différences majeures résident potentiellement dans l'emploi de l'approche GGA-PBE pour HAO et al. [274] ou LDA combinée au Pseudo-Potentiel à

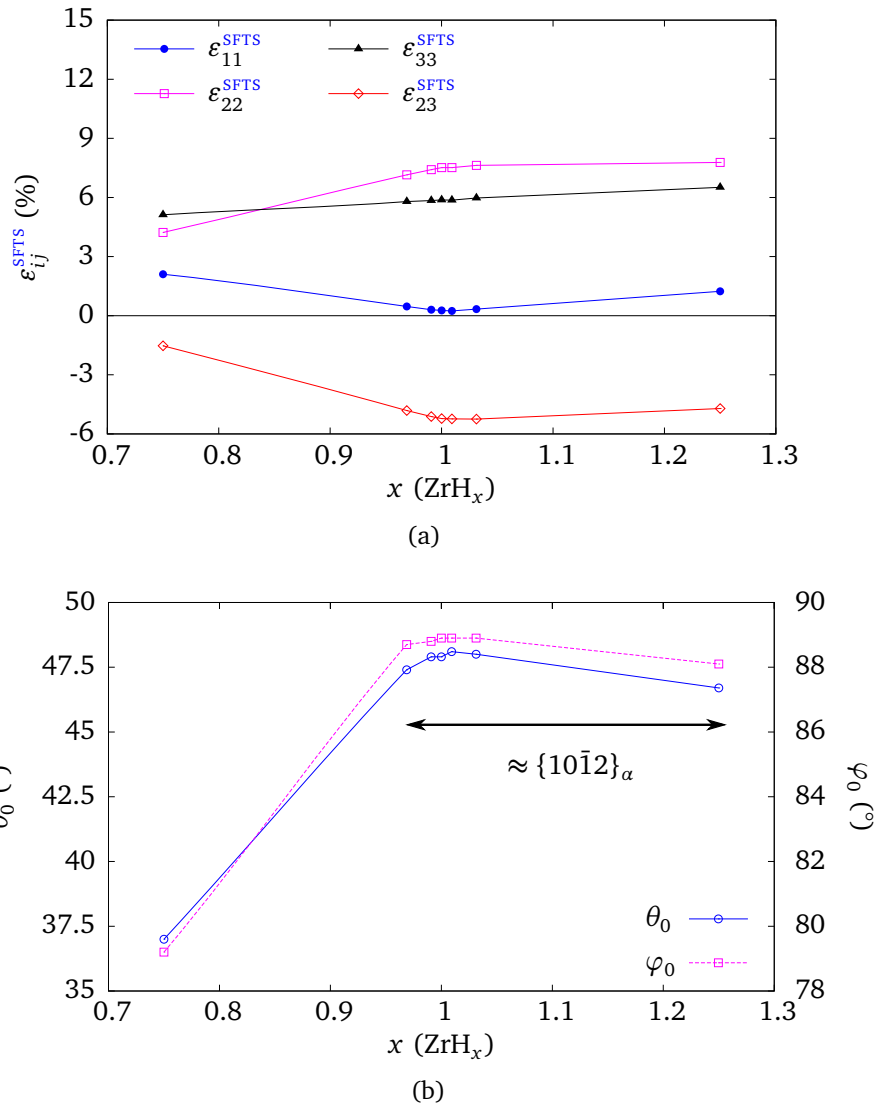


FIGURE 5.5 – Influence de la composition en hydrogène (via les paramètres de maille sous-jacents et présentés à la figure 5.4) sur (a) les composantes du tenseur $\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2)$ formulé à l'équation (3.10) et (b) les angles θ_0 et φ_0 définissant la normale au plan d'habitat de γ -ZrH_x.

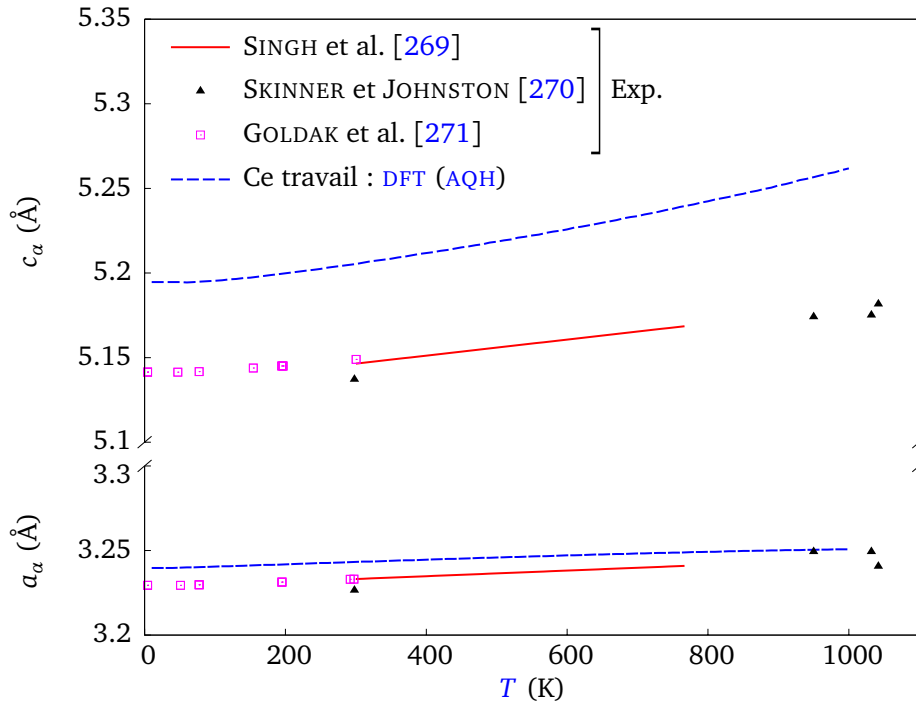
norme non conservée de TROULLIER-MARTINS (TMPP) [277] pour OLSSON [272]. De plus, le choix de la fonctionnelle DFT peut, selon ERBA et al. [199], affecter les propriétés quasi-harmoniques structurales au même titre que les paramètres spécifiques de la méthodologie utilisée dans cette section tels que (i) la taille de la supercellule utilisée, (ii) la gamme de déformation explorée, (iii) l'incrément de déformation, et (iv) le degré du polynome utilisé pour l'interpolation numérique de la contribution des phonons.

TABLEAU 5.4 – Coefficients de dilatation thermique linéaires de α -Zr (cf. définitions aux équations 5.19 et (5.20)) obtenus *ab initio* comparés à ceux disponibles dans la bibliographie.

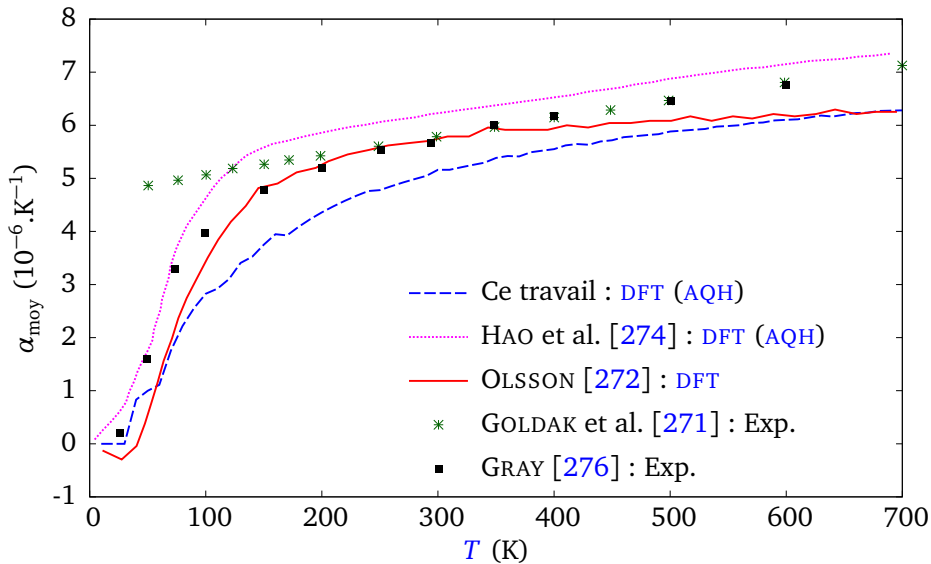
	Température (K)	α_a	α_c ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	α_{moy}
Ce travail (USPP-GGA)	200 – 700	3,0 – 4,0	6,0 – 11,0	4,50 – 6,50
ADENSTEDT [275] (Exp.)	298 – 473	4,7	–	5,77
SKINNER et JOHNSTON [270] (Exp.)	298 – 1143	5,5	–	7,27
RUSSELL [273] (Exp.)	298 – 973	6,43	–	8,03
GOLDAK et al. [271] (Exp.)	300 – 1100	5,15	–	7,11
GRAY [276] (Exp.)	200 – 700	–	–	5,0 – 7,0
SINGH et al. [269] (Exp.)	298 – 773	5,15	9,21	–
HAO et al. [274] (PBE-GGA)	200 – 700	–	–	5,5 – 7,5
OLSSON [272] (PBE-LDA)	200 – 700	4,0 – 6,0	6,0 – 8,0	5,0 – 6,0

L'application de cette méthodologie à l'hydrure γ -ZrH génère les données présentées à la figure 5.7a. À l'examen de la figure 5.7b, le rapport c_γ/a_γ semble diminuer, même si la figure 5.7a montre que les paramètres de maille de γ augmentent tous deux. Comme spécifié plus haut, aucune donnée n'est disponible dans la littérature sur l'évolution des paramètres de maille de γ en fonction de la température, de sorte qu'une comparaison avec d'autres résultats est impossible. De plus, il est connu que le domaine de validité de l'AQH dépend du système étudié. À titre d'exemple, ce domaine se situe dans l'intervalle [0 K : 1000 K] et [0 K : 100 K] pour MgO et CaO, respectivement [199]. Comme spécifié par SCHNELL et ALBERS [278], à haute température, le zirconium possède une très forte anharmonicité du fait que les phonons sont fortement dépendants de la température [279]. Cette anharmonicité serait, selon ces auteurs [278], une cause majeure des nombreuses anomalies observées sur ses propriétés physiques. Finalement, comme constaté par OLSSON et al. [225], la faible différence numérique entre les constantes C_{11} et C_{12} (cf. tableau 3.4) pourrait impliquer des instabilités mécaniques à des températures élevées. Il est donc tout à fait envisageable que la phase γ -ZrH tende vers une structure cubique à haute température.

L'évolution avec la température des diverses composantes du tenseur SFTS, intervenant au premier ordre dans l'expression de l'énergie élastique, est quant à elle tracée à la figure 5.8. Force est de constater que la température ne semble avoir aucune influence sur la déformation propre et donc sur les plans d'habitat de γ .

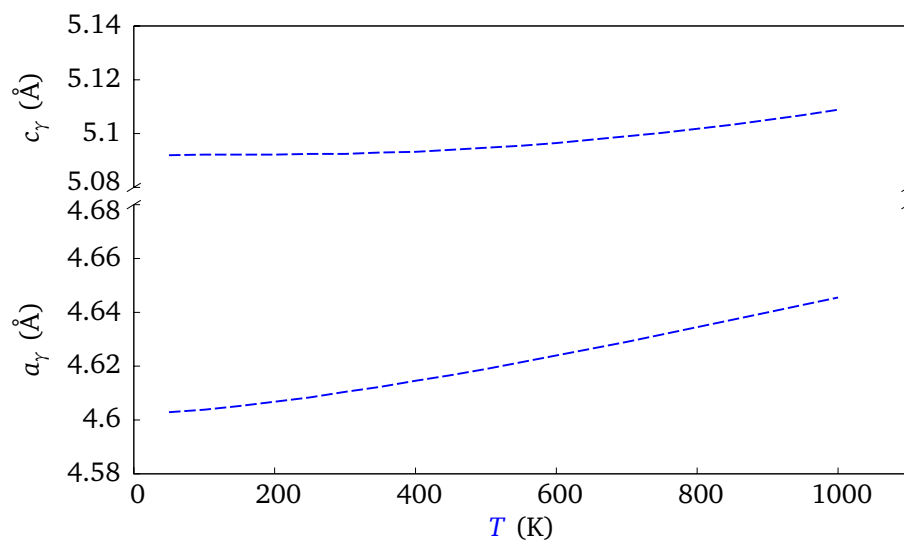


(a)

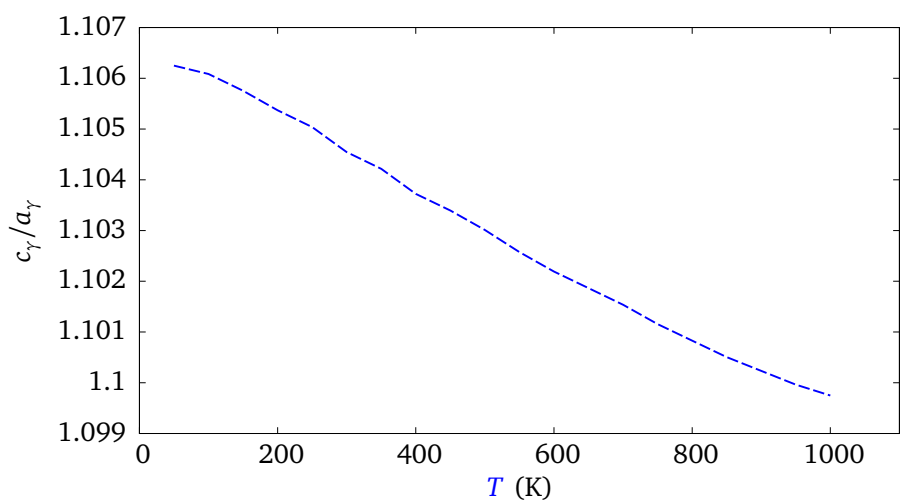


(b)

FIGURE 5.6 – Évolution en fonction de la température (a) des paramètres de maille a_α (bas) et c_α (haut) de α -Zr, et (b) du coefficient de dilatation thermique linéaire moyen α_{moy} (voir équations 5.19 et 5.20). Les lignes bleues en tirets, correspondant aux résultats de ce travail issus de la DFT et de l'AQH, sont comparés aux résultats numériques et expérimentaux disponibles dans la bibliographie [269–272, 274, 276].



(a)



(b)

FIGURE 5.7 – Évolution avec la température (a) des paramètres de maille a_γ (bas) et c_γ (haut) de α -Zr, et (b) du rapport c_γ/a_γ . Les résultats ont été obtenus au moyen de la DFT et de l'AQH.

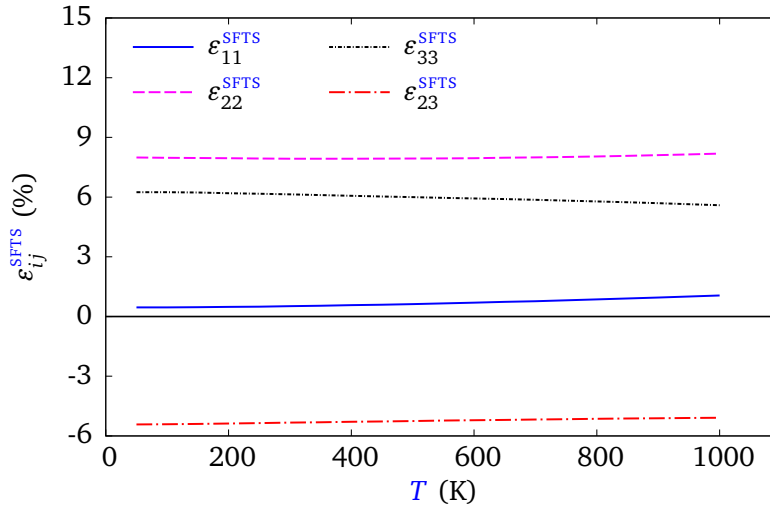


FIGURE 5.8 – Influence de la température sur les composantes du tenseur $\epsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_2)$ formulé à l'équation (3.10).

En définitive, seule la composition en hydrogène semble avoir un effet significatif sur les plans d'habitat de γ . Plusieurs tendances nous incitent à étudier un hydrure γ hypothétique cubique : (i) une perte de structure $\text{TFC} \rightarrow \text{CFC}$ envisageable pour un précipité fortement sous-stœchiométrique, et (ii) le rapport c_γ/a_γ qui diminue avec la température. Il est d'ailleurs envisageable qu'un couplage entre la température et l'écart à la stœchiométrie de γ induise un changement de structure. La combinaison de ces facteurs n'a cependant pas été étudiée dans ce manuscrit.

5.3.7 La « piste cubique »

Cette section est uniquement dédiée à l'influence du caractère cubique d'un hydrure γ hypothétique sur les plans d'habitat de ce dernier. Pour ce faire, les paramètres de maille sont donc liés par l'égalité $a_\gamma = c_\gamma$ et sont représentés par un paramètre de maille unique $a_{\gamma\text{-CFC}}$ où $a_{\gamma\text{-CFC}} \in [4,50 \text{ \AA} : 5,10 \text{ \AA}]$, ce qui nous permet de balayer les paramètres cristallins usuels de γ , ainsi que ceux qu'adopterait l'hydrure cubique fortement sous-stœchiométrique envisagé aux sections précédentes (cf. paramètres de maille supputés à la section 5.3.5). Se pose alors la question de la forme du tenseur des constantes élastiques du précipité γ . Du fait de la structure CFC de l'hydrure, il semble légitime que la forme de ce tenseur soit de symétrie cubique. De plus, pour des compositions $x < 1$, un écart non négligeable aux angles associés au plan d'habitat de type $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ imputable à un éventuel changement de structure $\text{TFC} \rightarrow \text{CFC}$ est observé à la figure 5.5. Il est également envisageable que des constantes élastiques cubiques jouent un rôle non anodin sur les plans d'habitat générés par cette transition $\text{TFC} \rightarrow \text{CFC}$. À ce titre, le tenseur relatif à la structure cubique de l'hydrure hypothétique, nommé $C_{ijkl}^{\gamma\text{-CFC}}$, est envisagé. Les composantes de $C_{ijkl}^{\gamma\text{-CFC}}$ n'étant pas connues, nous choisissons dans un premier temps de

les moyenner sur celles de la phase TFC stœchiométrique γ -ZrH (cf. relation 5.15) via les relations suivantes :

$$\begin{cases} C_{11}^{\gamma\text{-CFC}} = \frac{1}{2} (C_{11}^{\gamma} + C_{33}^{\gamma}) \approx 155 \text{ GPa} \\ C_{12}^{\gamma\text{-CFC}} = \frac{1}{2} (C_{12}^{\gamma} + C_{13}^{\gamma}) \approx 100 \text{ GPa} \\ C_{44}^{\gamma\text{-CFC}} = \frac{1}{2} (C_{44}^{\gamma} + C_{66}^{\gamma}) \approx 55 \text{ GPa} \end{cases} \quad (5.21)$$

Nous verrons par la suite que ces constantes élastiques sont proches de celles de l'hydrure cubique δ -ZrH_{1,5} (voir section 5.5), ce qui conforte notre estimation. Le reste des paramètres configurés à la section 5.3 est en revanche conservé dans cette partie.

L'influence du paramètre de maille cubique $a_{\gamma\text{-CFC}}$ (c'est-à-dire configuration $a_{\gamma} = c_{\gamma}$) sur les plans d'habitat de γ -CFC est ainsi illustrée à la figure 5.9 où une transition douce $\theta_0 = 0^\circ \Leftrightarrow \theta_0 \approx 45^\circ$ est mise en évidence dans la gamme de valeurs [4,66 Å : 5,10 Å]. L'angle sphérique φ_0 reste quant à lui inchangé ($\varphi_0 = 30^\circ$ et $\varphi_0 = 90^\circ$ sont équivalents par symétrie, voir tableau 5.2). Cela signifie donc que le plan d'habitat de γ -CFC passe du plan basal (0001) _{α} au plan de type $\{10\bar{1}l\}_{\alpha}$ (où $1 < l < \infty$) dans cet intervalle de valeurs. À noter que ce domaine comprend les paramètres cristallins potentiels de l'éventuel hydrure $\gamma_{\text{ZrH}_{x \ll 1}}$ cubique (cf. zone grisée de la figure 5.9), cet hydrure supposé fortement sous-stœchiométrique serait donc susceptible d'adopter un plan d'habitat voisin du plan $\{10\bar{1}7\}_{\alpha}$. La figure 5.9 met de même en évidence un domaine compris entre 4,58 et 4,66 Å où le plan d'habitat est purement basal ($\theta_0 = 0^\circ \forall \varphi_0$). Il est intéressant de voir que la borne inférieure de ce domaine correspond au paramètre de maille a_{γ} usuel de γ -ZrH quadratique. En fait, la sélection du plan d'habitat basal pour $a_{\gamma\text{-CFC}} = 4,58 \text{ \AA}$ s'explique par l'égalité $\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}} = \varepsilon_{22}^{\text{SFTS}} \approx 0\%$ qui implique que les directions $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ et $[\bar{1}100]_{\alpha}$ associées à ces composantes sont invariantes par transformation et définissent le plan basal comme plan invariant selon l'approche géométrique de WEATHERLY [125] (voir section 5.2).

Nous choisissons dans un second temps d'étudier plus en détail l'effet des composantes du tenseur $C_{ijkl}^{\gamma\text{-CFC}}$. Pour ce faire, trois valeurs $a_{\gamma\text{-CFC}} \in \{4,58 \text{ \AA}, 4,68 \text{ \AA}, 4,78 \text{ \AA}\}$ sont considérées, balayant ainsi trois configurations spécifiques. La première valeur correspond à la configuration où les composantes $\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}}$ et $\varepsilon_{22}^{\text{SFTS}}$ s'annulent, l'idée étant de vérifier si le plan d'habitat est tout de même sensible aux constantes élastiques et n'est pas seulement régi par la forme particulière du tenseur SFTS. Les deux dernières valeurs correspondent quant à elles à des valeurs relativement proches des bornes de la gamme [4,663 Å : 4,803 Å] de l'hydrure γ -CFC hypothétique (cf. section 5.3.5). Puisque les constantes élastiques de cet hydrure ne sont pas connues, trois valeurs $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}} \in \{140 \text{ GPa}, 155 \text{ GPa}, 170 \text{ GPa}\}$ sont considérées. Les bornes de cet ensemble de valeurs peuvent être perçues comme les bornes d'un intervalle de confiance attribué à la valeur $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}}$ moyennée à l'équation (5.21) sur les constantes élastiques de γ -ZrH (c'est-à-dire $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}} = 155 \text{ GPa} \pm 15 \text{ GPa}$). Nous verrons par la suite que ces valeurs sont fortement voisines de celles numériquement déterminées pour d'autres hydrures (voir section 5.5). Pour chaque valeur de $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}}$, les constantes

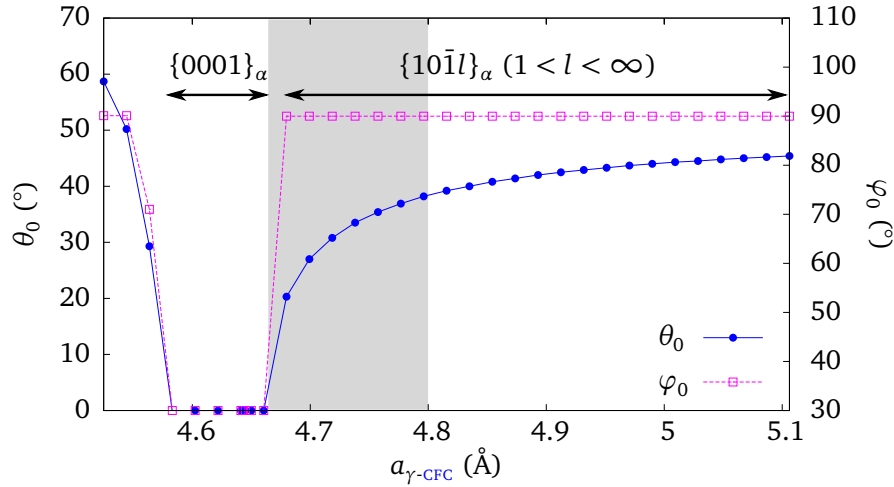


FIGURE 5.9 – Effet du paramètre cristallin $a_{\gamma\text{-CFC}}$ d'un hydrure γ supposé cubique ($a_{\gamma} = c_{\gamma}$) de tenseur $C_{ijkl}^{\text{P}} = C_{ijkl}^{\gamma\text{-CFC}}$ sur les angles θ_0 et φ_0 (obtenus à partir de la TM) définissant le plan d'habitat de ce dernier. La zone grisée correspond à l'intervalle de paramètre de maille $[4,663 \text{ \AA} : 4,803 \text{ \AA}]$ que l'hydrure $\gamma\text{-CFC}$ est susceptible d'adopter (d'après la section 5.3.5).

$C_{12}^{\gamma\text{-CFC}} \in [25 \text{ GPa} : 145 \text{ GPa}]$ et $C_{44}^{\gamma\text{-CFC}} \in [20 \text{ GPa} : 200 \text{ GPa}]$ sont de même considérées, ce qui nous permet d'explorer une large gamme de valeurs susceptibles d'être adoptées par l'hydrure γ supposé cubique.

Les résultats des simulations sont donnés à la figure 5.10. Il s'avère que, dans tout le domaine exploré, (i) $\varphi_0 \in \{30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ\}$ pour chaque jeu de paramètres de maille, et (ii) $\theta_0 = 0^\circ$ pour la configuration $a_{\gamma\text{-CFC}} = 4,58 \text{ \AA}$. Ainsi, seules les valeurs de l'angle θ_0 relatives aux configurations $a_{\gamma\text{-CFC}} \neq 4,58 \text{ \AA}$ sont représentées sur la figure 5.10. À l'examen de ces dernières, le domaine semble se diviser en deux principaux sous-domaines : un sous-domaine purement basal $(0001)_{\alpha}$, ainsi qu'un sous-domaine purement pyramidal de type $\{10\bar{1}l\}_{\alpha}$ (où $1 < l < \infty$). Une zone de transition assez restreinte (représentée par la couleur mauve sur la figure 5.10), où l'angle θ_0 passe par des valeurs intermédiaires voisines de 20° , est également observée. Cette zone transitoire est s'élargit lorsque $C_{12}^{\gamma\text{-CFC}}$ diminue. En outre, plus le paramètre de maille $a_{\gamma\text{-CFC}}$ tend vers la valeur particulière $4,58 \text{ \AA}$, plus le sous-domaine basal est prédominant (comparer par exemple les figures 5.10c et 5.10f), ce qui explique la transition douce de θ_0 mise en évidence à la figure 5.9. À l'image des valeurs explorées pour la composante $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}}$, les rectangles de bordures blanches représentés à la figure 5.10 correspondent à un domaine supposé réaliste qui est attribué aux valeurs $C_{12}^{\gamma\text{-CFC}}$ et $C_{44}^{\gamma\text{-CFC}}$ moyennées sur les constantes élastiques de $\gamma\text{-ZrH}$ (cf. équation (5.21)) et dont l'écart est de $\pm 15 \text{ GPa}$. Précisons une nouvelle fois que cette gamme de valeurs n'est pas arbitraire, il sera effectivement vu par la suite (section 5.5) que les valeurs comprises dans ces domaines sont voisines de celles d'autres hydrures du système Zr-H. Nous constatons que ces domaines peuvent chevaucher la zone transitoire, voire celles des deux sous-domaines (cf. figures 5.10b et 5.10c).

Cette zone intermédiaire pourrait donc être, dans l'approximation d'un hydrure cubique, à l'origine des disparités des plans d'habitat de γ constatées dans la bibliographie.

En conclusion, au même titre que les paramètres de maille, les constantes élastiques sont susceptibles de jouer un rôle significatif dans la caractérisation des plans d'habitat d'un hydrure γ -CFC. Il est donc envisageable que les divergences quant aux plans d'habitat de γ constatées dans la bibliographie soient assignables à un éventuel hydrure cubique sous-stœchiométrique intervenu dans les premières étapes de la précipitation de l'hydrure quadratique γ -ZrH. Cette hypothèse laisse néanmoins supposer que le plan d'habitat de cet hydrure n'évoluerait pas, voire très peu, lors des étapes suivantes. Il est aussi intéressant de préciser que les différentes valeurs considérées dans l'étude sont typiques de celles d'autres hydrures du système Zr-H que nous aborderons à la section 5.5. Nous avons d'ailleurs vu que ces valeurs se situent dans un domaine où toute une gamme de plans d'habitat peut être produite. Rappelons aussi que les paramètres cristallins des hydrures varient selon la composition en H et la température. Ces faits pourraient aussi expliquer la diversité des plans d'habitat de γ et δ référencés dans le tableau 1.10 du chapitre 1. De plus, certains plans d'habitat peuvent correspondre à d'autres RO expérimentalement observées ou à d'autres hydrures, certains auteurs ne précisant pas toujours le type d'hydrure observé. Dans ce contexte, les prochaines sections seront brièvement dédiées aux autres relations d'épitaxie et hydrures relatés dans la littérature.

5.4 Application aux autres relations d'orientation

Cette section est dédiée à l'application succincte de l'approche énergétique décrite à la section 2.2.6 aux interfaces $\alpha|\gamma$ et notamment aux diverses relations d'orientation déterminées dans la bibliographie du chapitre 1. Seules les relations RO₂, RO₃ et RO_W sont considérées, les trièdres d'épitaxie étant bien connus. Les composantes des tenseurs SFTS relatifs à ces RO sont répertoriées dans le tableau 5.5 et ont été obtenues via les expressions analytiques données à l'annexe A.

TABLEAU 5.5 – Composantes du tenseur SFTS (en %) exprimées dans la base orthonormée \mathcal{R}_ε . Les cas RO₁, RO₃ et RO_W relatifs à l'épitaxie $\alpha|\gamma$ sont considérés. Les paramètres de maille utilisés sont stipulés entre accolades et proviennent du tableau 3.4.

RO		$\varepsilon_{11}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{22}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{33}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{12}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{13}^{\text{SFTS}}$	$\varepsilon_{23}^{\text{SFTS}}$	Trace
RO ₁	Éq. (A.4)+{ce travail}	0,27	17,02	-2,48	-	-	-	14,81
RO ₂	Éq. (3.10)+{ce travail}	0,27	7,50	5,87	-	-	-5,21	13,63
RO ₃	Éq. (A.9)+{ce travail}	0,27	-2,11	17,07	-	-	5,21	15,23
RO _W	Éq. (A.14)+{ce travail}	5,69	24,25	-10,91	3,13	-	-	19,03

L'application de l'approche énergétique conduit aux résultats présentés à la figure 5.11 où nous pouvons constater que chaque relation d'orientation induit des plans d'habitat de type $\{10\bar{1}l\}_\alpha$. Pour le cas RO₃, deux plans d'habitat énergétiquement compétitifs sont

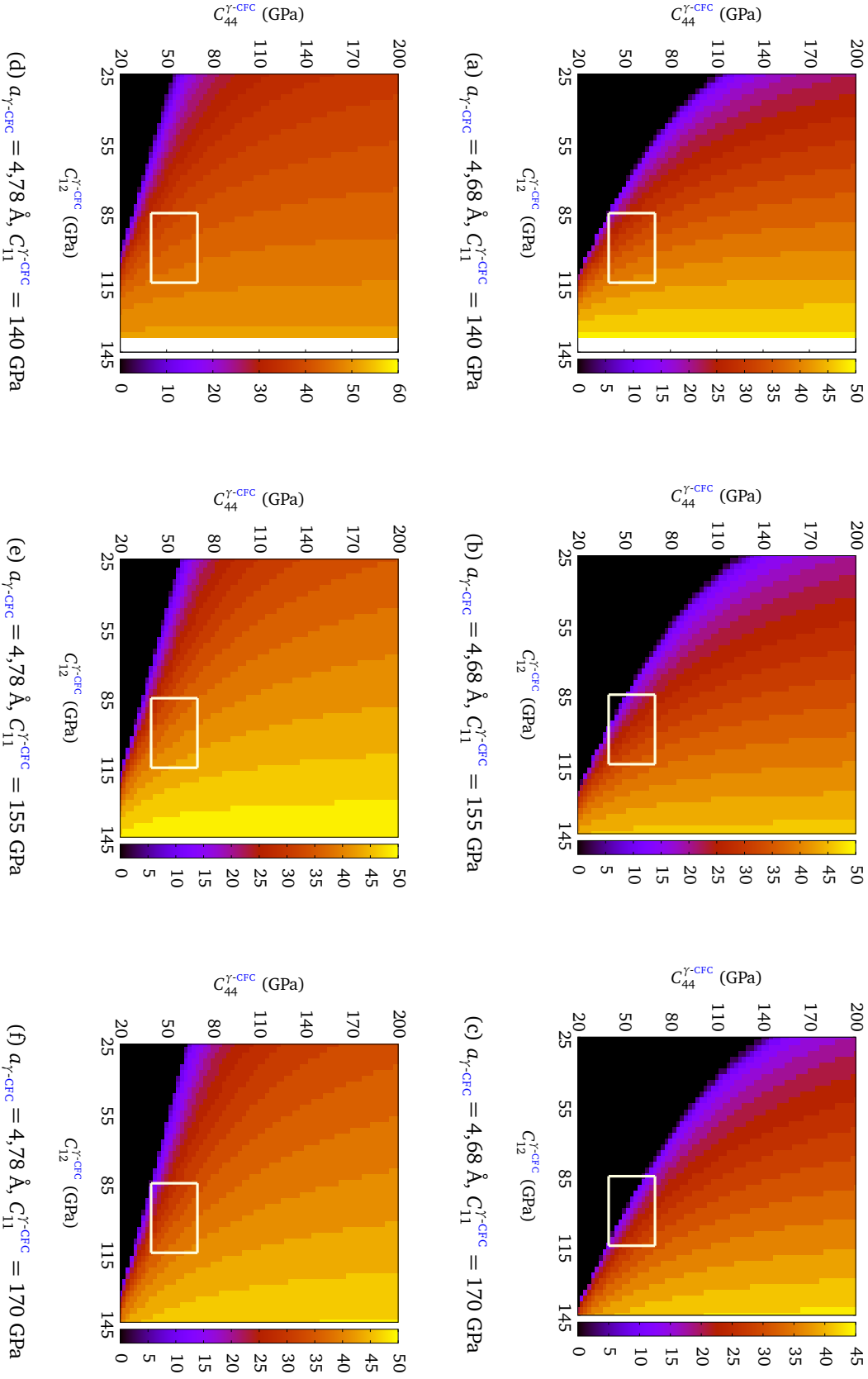


FIGURE 5.10 – Effet des constantes élastiques cubiques sur θ_0 (en $^\circ$) obtenu à partir de la TM et définissant le plan d'habitiat d'un hydrure $\gamma\text{-CFC}$ hypothétique de paramètre de maille (a) \rightarrow (c) $a_{\gamma\text{-CFC}} = 4,68 \text{ \AA}$, et (d) \rightarrow (f) $a_{\gamma\text{-CFC}} = 4,78 \text{ \AA}$. $C_{12}^{\gamma\text{-CFC}} \in [25 \text{ GPa} : 145 \text{ GPa}]$ et $C_{44}^{\gamma\text{-CFC}} \in [20 \text{ GPa} : 200 \text{ GPa}]$ tandis que : (a)+(d) $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}} = 140 \text{ GPa}$; (b)+(e) $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}} = 155 \text{ GPa}$; (c)+(f) $C_{11}^{\gamma\text{-CFC}} = 170 \text{ GPa}$.

possibles (voir figure 5.11d et tableau 5.6), et l'un d'eux présente un angle $\theta_0 \approx 9^\circ$. De plus, bien qu'il ne s'agisse pas de la relation d'orientation la plus fréquemment observée, cette dernière induit des énergies élastiques plus favorables que les relations RO_2 comme montré par le tableau 5.6. En revanche, cette conclusion ne préjuge pas des énergies d'interfaces engendrées par de telles relations. Cette configuration pourrait donc être à l'origine des plans d'habitat de type $\{10\bar{1}7\}$ observés dans la bibliographie.

TABLEAU 5.6 – Comparaison des angles θ_0 , φ_0 , plans d'habitat, et densités d'énergie élastique $e_{el}(\theta_0, \varphi_0)$ pour les relations d'orientation RO_1 , RO_3 et RO_W obtenus à partir de la *TM* pour des multicouches $\alpha|\gamma$ et au moyen du paramétrage spécifié en (5.15). Les densités d'énergie élastiques sont exprimées en $\text{meV} \cdot \text{maille}^{-1}$ où le volume de la maille correspond à une moyenne des volumes des mailles (voir mailles en coïncidence données en annexe A) des deux phases (pour $\chi = 50\%$).

RO	θ_0 (°)	φ_0 (°)	Plan d'habitat	Type	$e_{el}(\theta_0, \varphi_0)$ ($\text{meV} \cdot \text{maille}^{-1}$)
RO_1	69	90	$\{10\bar{1}l\}_\alpha$ ($0 < l < 1$)	π_1	0,20
RO_2	48	90	$\{10\bar{1}l\}_\alpha$ ($1 < l < 2$)	π_1	0,95
RO_3	38	90	$\{10\bar{1}l\}_\alpha$ ($2 < l < 3$)	π_1	0,04
	9	90	$\{10\bar{1}l\}_\alpha$ ($l < 7$)	π_1	0,04
RO_W	58	90	$\{10\bar{1}l\}_\alpha$ ($1 < l < 2$)	π_1	7,00

5.5 Application aux hydrures δ et ϵ

Dans cette partie, l'approche énergétique est appliquée aux hydrures δ et ϵ , et ce, pour les relations d'orientation RO_2 , relations d'épitaxie les plus communément admises pour δ [78, 130, 134, 140, 142, 148] (voir tableau 1.10). De plus, les structures cristallographiques de ces hydrures sont proches de celles de γ . Ces hydrures sont donc susceptibles d'induire une confusion supplémentaire sur l'attribution des plans d'habitat.

Pour rappel, la phase δ possède une maille de structure *CFC* dont les sites tétraédriques sont occupés de manière aléatoire par l'hydrogène. Pour correctement modéliser de tels composés à l'échelle atomique, des outils tels que les développements en amas peuvent être utilisés [280–283], le système Zr-H ayant déjà fait l'objet d'investigations [93, 284]. Néanmoins, pour des questions de simplicité et de cohérence avec les autres phases d'hydrure ordonnées de ce travail, nous considérerons que la phase δ est aussi ordonnée et de composition $\delta\text{-ZrH}_{1,5}$ où six sites (T) sur huit sont occupés (c'est-à-dire maille *CFC* munie d'une paire de lacunes d'hydrogène). Trois variants sont alors possibles suivant la manière dont les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques. Ces variants, caractérisés par la direction cristallographique liant les deux sites (T) non occupés, sont nommés $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[100]}$, $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[110]}$ et $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[111]}$ par nos soins. Des études *DFT* dédiées à la

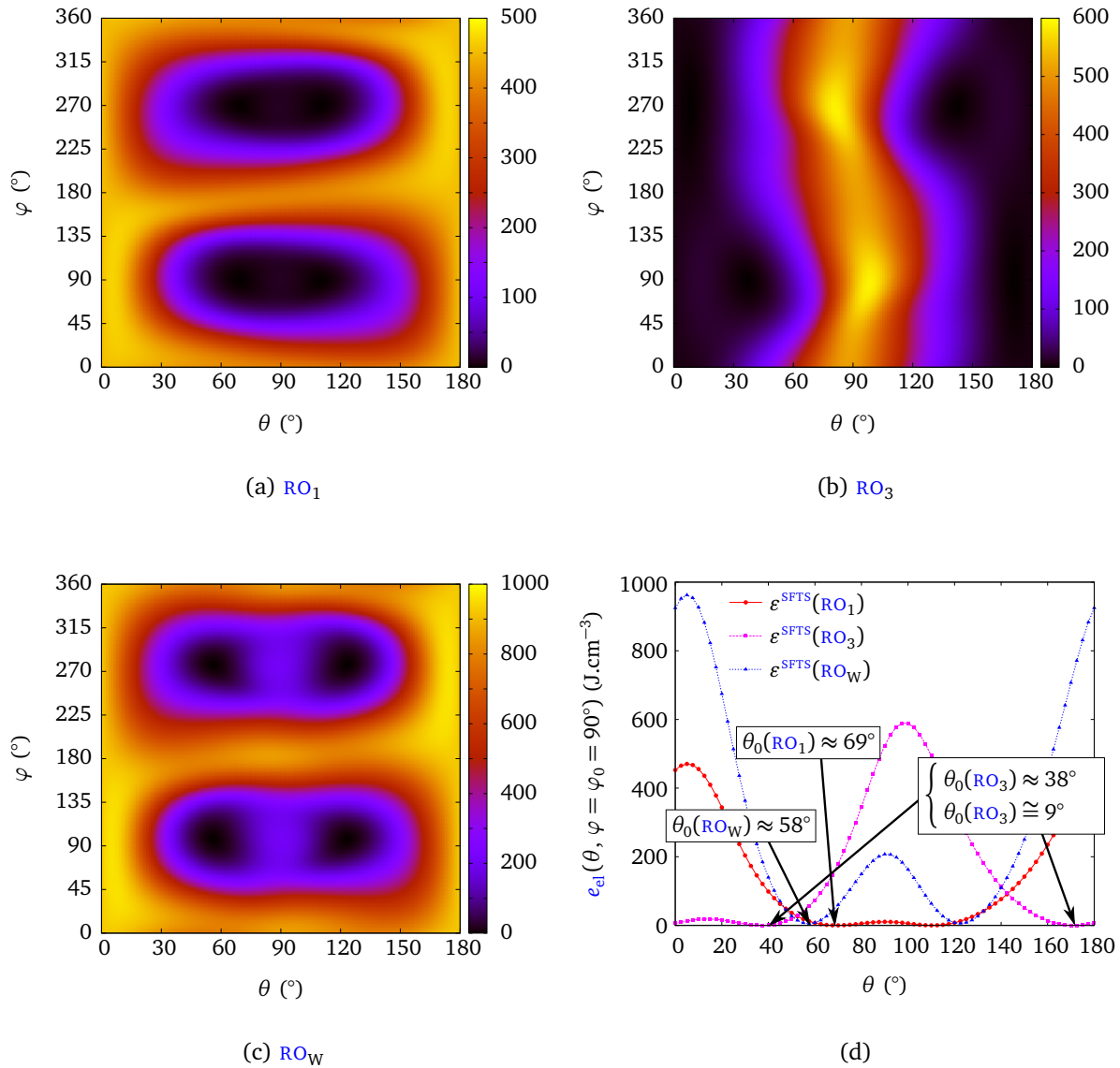


FIGURE 5.11 – Densité d'énergie élastique e_{el} (en $J \cdot cm^{-3}$) en fonction des angles φ et θ (en $^\circ$) pour les multicouches $\alpha|\gamma$ obtenue au moyen des déformations propres relatives à (a) RO_1 (b) RO_3 et (c) RO_W . La figure (d) représente les profils de densité d'énergie élastique $e_{el}(\theta, \varphi = \varphi_0 = 90^\circ)$ mettant en évidence les angles θ_0 . Les profils ainsi que les surfaces de densité d'énergie élastique ont été obtenus dans le cadre de l'élasticité hétérogène en faisant varier les angles φ et θ par pas de $2,5^\circ$.

stabilité de ces configurations démontrent que le variant $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[111]}$ présente l'énergie de formation la plus faible [100, 268]. En dépit de cet argument énergétique, sachant que les paramètres de maille de l'hydrure $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[100]}$ sont en meilleur accord avec les observations expérimentales [16, 100, 225, 268, 285], ce variant sera étudié dans cette partie. Au même titre que la phase δ , nous considérerons que la phase ϵ est ordonnée. Sachant que l'hydrure $\epsilon\text{-ZrH}_2$ présentant un rapport $c_\epsilon/a_\epsilon < 1$ a été expérimentalement observé par DUCASTELLE et al. [286], cette phase stœchiométrique sera de même étudiée dans cette section. À noter que les résultats **DFT** de DOMAIN et al. [268] sont cohérents avec les observations microstructurales de DUCASTELLE et al. [286], résultats prédisant de même cette phase comme la plus stable à la composition ZrH_2 . Les mailles relatives aux hydrures $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[100]}$ et $\epsilon\text{-ZrH}_2$ étudiés dans cette section sont données dans le tableau 1.7 du chapitre 1.

À l'exception des paramètres de maille et des constantes élastiques, tous les paramètres choisis à la section 5.3.1 demeurent inchangés. Pour déterminer les constantes élastiques des hydrures $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[100]}$ et $\epsilon\text{-ZrH}_2$, la méthodologie détaillée à la section 2.1.12.1 du chapitre 2 est utilisée. Les mailles ont été déformées de manière uniforme via les combinaisons linéaires de déformations caractéristiques du système quadratique préalablement utilisée pour l'hydrure $\gamma\text{-ZrH}$ au chapitre 3 (cf. tableau 3.3). Les paramètres de maille ainsi que les constantes élastiques des deux phases obtenus *ab initio* sont spécifiés dans le tableau 5.7 où nous pouvons constater que les paramètres cristallins sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues par **DRX** ou **DN** [16, 285]. Fait intéressant, tout comme OLSSON et al. [225], une légère déviation à la cubicité est observée pour δ . Cependant, $c_\delta/a_\delta \approx 1,008$, ce qui signifie que l'écart à la cubicité est insignifiant. En comparant l'ensemble des paramètres de maille disponibles dans la bibliographie avec ce travail, à l'exception des données de ZHU et al. [226] où les paramètres de maille semblent sous-estimés, les résultats sont globalement en bon accord. En comparant les constantes élastiques déterminées dans la présente étude avec celles issues d'autres simulations **DFT**, un écart imputable aux paramètres de maille est observé avec les résultats de ZHU et al. [226]. De plus, il est vraisemblable que la structure cristallographique et/ou le groupe de symétrie utilisé par ZHU et al. [226] ne sont pas corrects, aucune information n'étant donnée par ces auteurs sur les combinaisons de déformations appliquées au système. Notons toutefois que $C_{12}/C_{13} = 1$ pour une structure cubique, ce rapport étant égal à 0,94 dans notre cas tandis qu'une valeur d'environ 0,63 est à dénoter pour ZHU et al. [226]. Il convient finalement de souligner le fait que, dans l'approximation cubique, les constantes élastiques de δ et ϵ sont effectivement comprises dans l'ensemble de valeurs envisagé pour $\gamma\text{-CFC}$ à la section 5.3.7. De plus, les compositions en H de ces phases sont différentes de γ , ce qui justifie d'autant plus le domaine de valeurs employé dans l'étude portée sur l'effet des constantes élastiques d'un hypothétique hydrure γ cubique fortement sous-stœchiométrique, constantes s'avérant réalistes vis-à-vis du système Zr-H.

Dès lors que tous les paramètres nécessaires à l'approche énergétique sont disponibles, cette dernière est par la suite appliquée aux hydrures $\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[100]}$ et $\epsilon\text{-ZrH}_2$. Concernant la phase δ , nous faisons le choix d'utiliser les données brutes de ce travail, c'est-à-dire

TABLEAU 5.7 – Paramètres de maille a et c (Å) et constantes élastiques (GPa) des hydrures δ -ZrH_{1,5}^[100] et ϵ -ZrH₂ référencés dans la bibliographie. Les constantes élastiques sont exprimées dans la base orthonormée suivant les directions ([100], [010], [001]).

		a	c	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
δ -ZrH _{1,5} ^[100]	USPP-GGA (ce travail)	4,78	4,82	159,2	103,8	110,9	164,6	62,5	70,1
	PAW-GGA [225]	4,77	4,80	162	103	109	166	69,3	66,8
	USPP-GGA [100]	4,75	4,83	–	–	–	–	–	–
	Exp. [16, 285]	4,77	4,77	–	–	–	–	–	–
	USPP-GGA [268]	4,79	4,79	–	–	–	–	–	–
	USPP-GGA [226]	4,67	4,67	63	27,8	44	65,1	93,5	101
ϵ -ZrH ₂	USPP-GGA (ce travail)	5,02	4,43	169,9	145,5	108,7	147,1	34,3	67,5
	PAW-GGA [225]	5,01	4,42	166	149	109	149	26,5	55,8
	USPP-GGA [100]	5,00	4,42	–	–	–	–	–	–
	Exp. [16]	4,99	4,45	–	–	–	–	–	–
	USPP-GGA [268]	5,01	4,44	–	–	–	–	–	–
	USPP-GGA [226]	4,72	4,21	102	20,4	11,4	108	35,6	23,7
	PBE-GGA [287]	5,03	4,41	166	141	107	145	30,5	60,6
	PBE-GGA [288]	5,02	4,43	–	–	–	–	–	–

que l'écart à la cubicité, qui se traduit par des constantes élastiques et des paramètres de maille légèrement quadratiques, est pris en compte. Les résultats sont illustrés à la figure 5.12 où nous constatons que, pour chaque hydrure, le plan d'habitat est un plan pyramidal de type $\{10\bar{1}l\}_\alpha$ où $0 < l < 1$. En réalité, le plan d'habitat relevé pour δ est peu surprenant si nous nous plaçons dans l'approximation cubique élaborée à la section 5.3.7. En prenant un paramètre de maille moyen de 4,78 Å ainsi que des constantes élastiques cubiques moyennées (voir données de ce travail dans le tableau 5.7), la configuration générée s'apparente à celle de la figure 5.10e. Ainsi, le report des constantes élastiques moyennées sur cette figure semble indiquer que cette configuration se situe d'une part dans le rectangle, et d'autre part dans le sous-domaine pyramidal avec $\theta_0 \approx 45^\circ$ (cf. figure 5.10e). Notons toutefois que les paramètres quadratiques utilisés pour δ -ZrH_{1,5}^[100] induisent des angles θ_0 plus élevés, ce qui n'est pas un résultat trivial.

Il apparaît donc que, à l'image de l'hydrure γ et des différentes relations d'orientation envisagées dans ce travail, le plan d'habitat obtenu est un plan pyramidal de type π_1 . Cette conclusion est néanmoins valide pour des hydrures stœchiométriques (c'est-à-dire de compositions particulières), à $T = 0$ K, et dont les relations d'orientation utilisées sont les relations RO₂ même si ces relations sont assez bien admises au vu du tableau 1.10. Il est effectivement bien connu que les paramètres de maille de δ -CFC varient selon la composition en H et la température [68, 70, 73, 269]. Ces différents facteurs pourraient par exemple induire des valeurs comprises dans le domaine envisagé à la section 5.3.7 et représenté à la figure 5.10, facteurs métallurgiques alors susceptibles d'apporter des éclaircissements sur les disparités constatées dans la bibliographie concernant notamment l'hydrure δ .

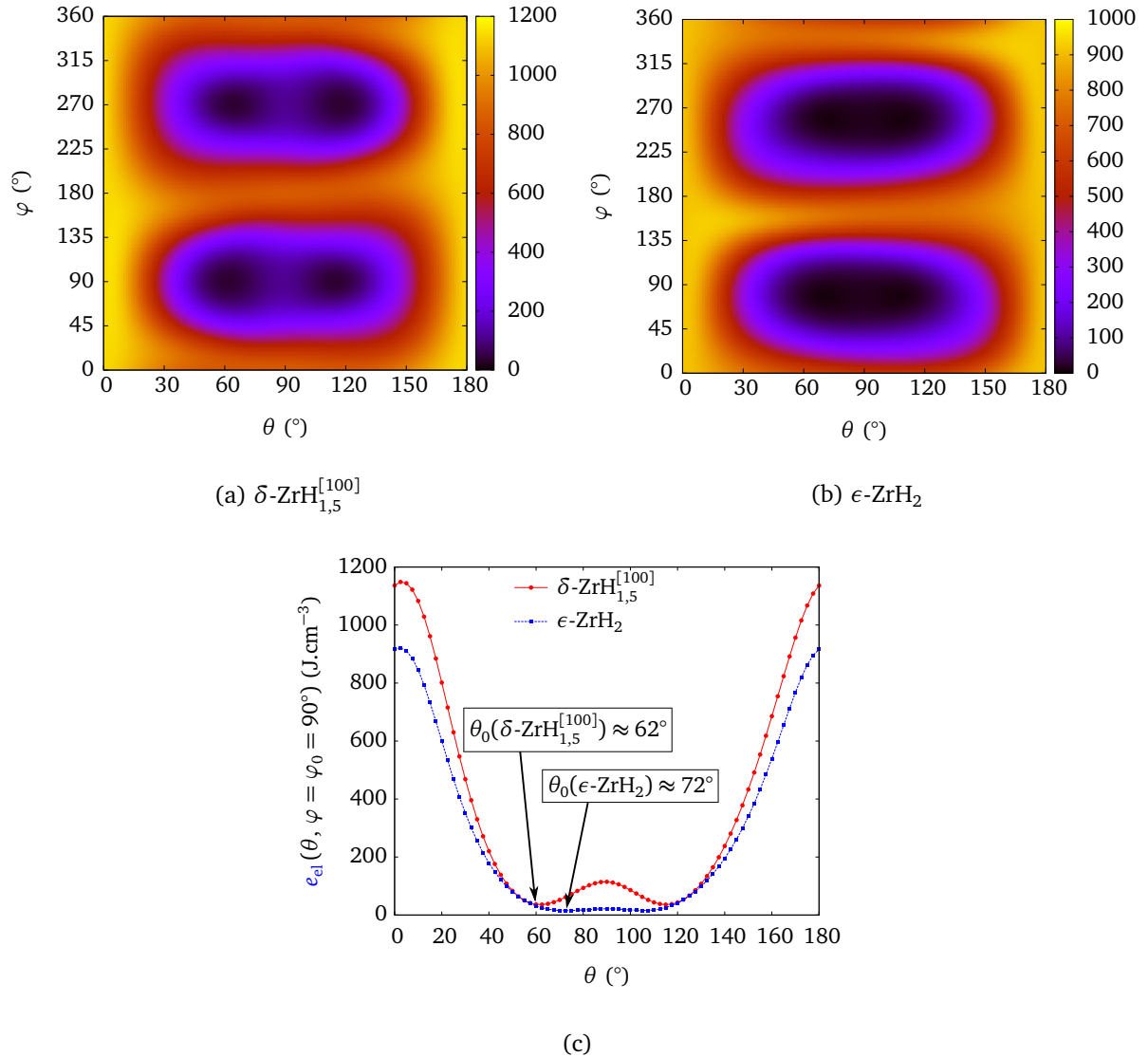


FIGURE 5.12 – Densité d'énergie élastique e_{el} (en $J.cm^{-3}$) en fonction des angles φ et θ (en $^\circ$) obtenue au moyen du tenseur **SFTS** relatif aux relations d'orientation RO_2 pour les multicouches (a) $\alpha\text{-Zr}|\delta\text{-ZrH}_{1,5}^{[100]}$ et (b) $\alpha\text{-Zr}|\epsilon\text{-ZrH}_2$. La figure (c) représente les profils de densité d'énergie élastique $e_{el}(\theta, \varphi = \varphi_0 = 90^\circ)$ mettant en évidence les angles θ_0 propres aux hydrures. Les profils ainsi que les surfaces de densité d'énergie élastique ont été obtenus dans le cadre de l'élasticité hétérogène en faisant varier les angles φ et θ par pas de $2,5^\circ$.

5.6 Conclusion

En se basant sur une approche énergétique définie par la **TM**, l'influence de divers paramètres sur les plans d'habitat des hydrures du système Zr-H a été étudiée afin de mieux comprendre la grande disparité des résultats expérimentaux et les éventuels désaccords avec la théorie (cf. tableau 1.10). Ainsi, la sensibilité des plans d'habitat avec la proportion volumique, la composition, la température, les paramètres de maille, les constantes élastiques, les relations d'orientation, et la phase d'hydrure a été analysée.

Il s'avère que l'ensemble des paramètres génère des plans d'habitat pyramidaux π_1 où l'angle avec la normale au plan basal peut prendre une grande diversité de valeurs. Cependant, à l'exception de constantes élastiques et de paramètres bien particuliers, le plan d'habitat basal n'a pas été obtenu dans ce travail. Il a été montré que la température et la proportion volumique ont très peu d'influence sur les plans d'habitat de γ . Dans l'étude dédiée à l'effet de la composition en hydrogène, l'hydrure γ présente une tendance à la cubicité pour des teneurs inférieures à 50% at. H. Un hydrure γ éventuellement cubique pour une sous-stœchiométrie prononcée a été envisagé pour une composition voisine de Zr_3H_2 (c'est-à-dire proche de 40% at. H) et supérieure à celle de ζ -Zr₂H (c'est-à-dire 33% at. H). Cette hypothèse concorde avec le fait que l'hydrure cohérent ζ intervient dans la séquence de précipitation de γ moyennant une transformation **HC** \rightarrow **CFC** et une phase d'enrichissement en H du précurseur de γ cubique induisant finalement une transformation **CFC** \rightarrow **TFC**. Nous avons aussi établi par extrapolation des données de ce travail que cet hydrure hypothétique adopterait un paramètre de maille cubique susceptible d'être compris dans la gamme [4,663 Å : 4,803 Å]. Une étude portée sur l'effet de constantes élastiques cubiques et réalistes démontre par ailleurs que, pour cette plage de valeurs de paramètres de maille, le plan d'habitat de l'hydrure **CFC** pourrait être de type basal et pyramidal. Nous avons aussi mis en évidence le fait que les hydrures cubiques du système Zr-H se situent dans un domaine de plan d'habitat très sensible aux constantes élastiques et aux paramètres de maille. Des facteurs métallurgiques tels que la température ou la composition pourraient par exemple influencer sur ce domaine, domaine qui pourrait donc expliquer pourquoi il est difficile d'interpréter les résultats expérimentaux. Nous avons aussi vérifié que toutes les tendances décrites dans ce chapitre sont aussi valables pour des proportions volumiques plus réalistes (par exemple, $\chi = 1\%$). De plus, l'étude était principalement dédiée à **RO**₂ et à γ -ZrH mais a été brièvement menée pour d'autres relations d'orientation ou d'autres hydrures.

Il convient finalement de préciser que la présente étude ne tient pas compte de la présence d'éléments d'addition. En effet, au vu du tableau 1.3 présenté au chapitre 1, les espèces chimiques Nb et Sn sont par exemple présentes en quantités non négligeables dans la plupart des alliages de Zr utilisés dans l'industrie nucléaire. Selon l'étude *ab initio* de CHRISTENSEN et al. [289], portant sur l'effet de ces éléments d'alliage sur les propriétés du zirconium et du système Zr-H, la substitution de Zr par les éléments Sn, Fe, Cr, Ni et Nb mènerait par exemple à une contraction du réseau **HC**. Cet effet serait d'autant plus prononcé pour le chrome, le fer et le nickel. L'oxygène placé en site interstitiel octaédrique aurait quant à lui tendance à dilater le réseau du zirconium. Les déformations

volumiques relevées par les auteurs [289] sont cependant relativement faibles puisque ces dernières n'excèdent pas plus de 2% pour des teneurs réalistes, ce qui laisse supposer que les éléments d'alliage auraient potentiellement très peu d'effet sur les plans d'habitat des hydrures.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes complexes qui sous-tendent la formation et l'évolution des hydrures dans les alliages de zirconium. A cette fin, nous avons mis en œuvre des approches théoriques multi-échelles mêlant des simulations à l'échelle atomique et des méthodes de champ de phase, ce qui nous a permis d'aborder les propriétés structurales et énergétiques des interfaces hétérophases entre la matrice α -Zr et les hydrures. L'hydrure γ -ZrH revêtant une importance particulière, en raison des controverses relatives à (i) sa stabilité et (ii) ses liens avec les chemins de précipitation, l'essentiel de notre travail lui a été consacré, notamment par l'étude des interfaces basales cohérentes et prismatiques semi-cohérentes complétée par une analyse détaillée des plans d'habitat.

Une méthodologie originale transposable à d'autres systèmes, fondée sur la théorie microélastique combinée à des calculs à l'échelle atomique de structures multicouche périodiques, a été proposée pour évaluer les contributions cohérentes ou semi-cohérentes aux énergies d'interfaces $\alpha|\gamma$ basales ou prismatiques, respectivement. Cette approche couplée a été particulièrement élaborée dans le cas des interfaces basales, mettant en évidence diverses configurations interfaciales compétitives (d'énergies 200 mJ.m^{-2} environ). Nous avons également montré que la validité de ces conclusions n'est pas remise en cause par d'éventuels changements locaux de la teneur en hydrogène. En revanche, l'application de cette même méthodologie aux interfaces prismatiques s'est avérée nettement plus délicate, en raison du caractère semi-cohérent de ces interfaces associé à la présence de dislocations partielles de SHOCKLEY. En particulier, pour de faibles volumes de matrice α , nos simulations *ab initio* montrent que la phase HC se déstabilise en CFC, instabilité imputable à l'étalement des dislocations partielles. Le recours à des systèmes suffisamment grands dans ces simulations s'est donc révélé essentiel pour garantir une modélisation convenable de telles interfaces. Dans ces conditions, nous sommes parvenus à caractériser les interfaces prismatiques $\alpha|\gamma$ et à leur associer une énergie (740 mJ.m^{-2} environ) beaucoup plus élevée que dans le cas basal, ce qui indique une forte anisotropie jusque-là négligée dans les études présentées dans la bibliographie.

De telles difficultés, pouvant survenir dans une modélisation atomique des interfaces hétérophases, nous ont conduit à proposer une approche alternative reposant sur un formalisme de champ de phase, à même de rendre compte de la structure de cœur des dislocations inhérentes aux interfaces de type HC|CFC. Cette approche, obtenue à partir d'une généralisation du modèle de PN, s'est révélée un moyen utile pour estimer la stabilité interfaciale de divers systèmes d'intérêt pratique tels que les alliages à base de Zr ou

de Fe. Son application a tout d'abord permis d'estimer l'énergie d'interface prismatique semi-cohérente $\alpha|\gamma$, qui a ainsi pu être comparée aux résultats de l'approche *ab initio*. Un écart d'énergie d'environ 250 mJ.m^{-2} a été constaté entre les deux méthodes, écart pouvant être dû à une possible ambiguïté quant au choix du précipité cohérent, ou aux termes de couplage non pris en compte entre les composantes cohérentes et structurales des énergies d'interface. En outre, la modélisation proposée nous a permis de prédire le rayon critique de perte de cohérence d'un germe en croissance, et son application aux hydrures cohérents $\zeta\text{-Zr}_2\text{H}$ et $\gamma'\text{-ZrH}$ a montré que ζ , contrairement à γ' , pourrait constituer un bon candidat pour la formation de γ . Le changement de structure HC \rightarrow TFC d'un germe ζ a notamment été obtenu pour une épaisseur d'environ 5 nm par le modèle champ de phase, ce qui est en assez bon accord avec les observations expérimentales.

Finalement, une attention particulière a été portée à la question importante en pratique des plans d'habitat des hydrures dans le zirconium, afin de proposer des éléments d'interprétation de la grande disparité de résultats constatée dans la bibliographie. Pour ce faire, nous plaçant dans un cadre plus général (non restreint aux interfaces basales et prismatiques), nous avons tout d'abord appliqué la théorie microélastique aux interfaces $\alpha|\gamma$ et à la détermination des plans d'habitat de γ associés. L'effet de la température et de la stœchiométrie sur ces plans d'habitat a notamment fait l'objet d'une étude minutieuse. Bien que cette étude ait été principalement dédiée à la relation d'orientation $\alpha|\gamma$ la plus fréquemment admise (c'est-à-dire RO_2), les autres relations d'orientation ont également été considérées de manière plus brève. La prise en compte de ces divers paramètres indique clairement la préférence pour des plans d'habitat pyramidaux π_1 , dont l'angle avec le plan basal peut toutefois adopter des valeurs très variées. Parmi ces paramètres, nous soulignerons l'importance de la teneur en hydrogène dans l'hydrure (écart à la stœchiométrie). En effet, puisque l'hydrure γ présente une tendance à la structure cubique pour des teneurs en H inférieures à 50% at., il a semblé utile de s'intéresser plus précisément à l'effet de constantes élastiques dans un hypothétique hydrure γ de structure CFC. La forte sensibilité aux constantes élastiques ainsi mise en évidence renforce nos conclusions quant à la possibilité pour γ d'adopter des plans d'habitat variés, pouvant aller de l'orientation basale à l'orientation pyramidale. Enfin, ces conclusions concernant les plans d'habitat des hydrures de Zr reposent sur des critères d'élasticité, alors que la réalité met probablement en jeu un compromis entre l'élasticité et les contributions interfaciales étudiées par ailleurs dans ce manuscrit.

Annexe A

Déformations propres pour d'autres relations d'orientation $\alpha|\gamma$

Sommaire

A.1 RO_1	211
A.2 RO_3	212
A.3 RO_W	214

Cet annexe est dédié à la formulation analytique du tenseur $SFTS$ des relations d'orientation RO_1 , RO_3 et RO_W .

A.1 RO_1

Cette correspondance de trièdres amène en coïncidence des mailles Zr_8 et Zr_8H_8 , permettant une conservation du nombre de Zr. Trois paires de vecteur non-coplanaires, définis par les RO , sont requis pour le calcul de \mathcal{F} . Dans le cas RO_1 :

$$\begin{cases} \mathcal{F}(^{2/3}[11\bar{2}0]_\alpha) = [110]_\gamma \\ \mathcal{F}([\bar{1}100]_\alpha) = [1\bar{1}0]_\gamma \\ \mathcal{F}([0001]_\alpha) = [001]_\gamma \end{cases} \quad (A.1)$$

Tous ces vecteurs sont exprimés dans la base orthonormée $\mathcal{R}_\varepsilon = (\mathbf{x}_1^\varepsilon, \mathbf{x}_2^\varepsilon, \mathbf{x}_3^\varepsilon)$, où \mathbf{x}_1^ε , \mathbf{x}_2^ε , et \mathbf{x}_3^ε sont des vecteurs unitaires respectivement parallèles aux directions $[11\bar{2}0]_\alpha$, $[\bar{1}100]_\alpha$ et $[0001]_\alpha$:

$$\begin{cases} ^{2/3}[11\bar{2}0]_\alpha &= 2a_\alpha \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [\bar{1}100]_\alpha &= 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{3}a_\alpha \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [0001]_\alpha &= 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + c_\alpha \mathbf{x}_3^\varepsilon \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} [110]_\gamma = \sqrt{2}a_\gamma \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon \\ [1\bar{1}0]_\gamma = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{2}a_\gamma \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon \\ [001]_\gamma = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + c_\gamma \mathbf{x}_2^\varepsilon \end{cases}$$

La matrice \mathcal{F} peut donc être déduite de la relation suivante :

$$\mathcal{F} \cdot \begin{pmatrix} 2a_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & c_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a_\gamma & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_\gamma & 0 \\ 0 & 0 & c_\gamma \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Il vient :

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}a_\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{a_\gamma}{a_\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_\gamma}{c_\alpha} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

et le tenseur $\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_1)$ via l'équation (3.5) :

$$\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_1) = \begin{pmatrix} \frac{a_\gamma^2}{4a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a_\gamma^2}{3a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_\gamma^2}{2c_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

A.2 RO₃

Trois paires de vecteur non-coplanaires, définis par les RO, sont requis pour le calcul de \mathcal{F} . Dans le cas RO₃ :

$$\begin{cases} \mathcal{F}(^{1/3}[11\bar{2}0]_\alpha) = ^{1/2}[110]_\gamma \\ \mathcal{F}([\bar{1}100]_\alpha) = ^{2/3}[\bar{1}11]_\gamma \\ \mathcal{F}([0001]_\alpha) = ^{1/2}[1\bar{1}\bar{2}]_\gamma \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Tous ces vecteurs sont exprimés dans la base orthonormée $\mathcal{R}_\varepsilon = (\mathbf{x}_1^\varepsilon, \mathbf{x}_2^\varepsilon, \mathbf{x}_2^\varepsilon)$ (voir figure ??), où \mathbf{x}_1^ε , \mathbf{x}_2^ε , et \mathbf{x}_2^ε sont des vecteurs unitaires respectivement parallèles aux directions $[11\bar{2}0]_\alpha$, $[\bar{1}100]_\alpha$ et $[0001]_\alpha$:

$$\begin{cases} \frac{1}{3}[11\bar{2}0]_{\alpha} = a_{\alpha} \mathbf{x}_1^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} \\ [\bar{1}100]_{\alpha} = 0 \mathbf{x}_1^{\varepsilon} + \sqrt{3}a_{\alpha} \mathbf{x}_2^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} \\ [0001]_{\alpha} = 0 \mathbf{x}_1^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} + c_{\alpha} \mathbf{x}_2^{\varepsilon} \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} \frac{1}{2}[110]_{\gamma} = \frac{a_{\gamma}}{\sqrt{2}} \mathbf{x}_1^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} \\ \frac{2}{3}[\bar{1}11]_{\gamma} = K_1 \mathbf{x}_1^{\varepsilon} + K_2 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} + K_3 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} \\ \frac{1}{2}[1\bar{1}2]_{\gamma} = 0 \mathbf{x}_1^{\varepsilon} + 0 \mathbf{x}_2^{\varepsilon} + \sqrt{\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2} \mathbf{x}_2^{\varepsilon} \end{cases}$$

Il convient de préciser qu'en raison du caractère quadratique de la structure de l'hydrure γ , $\mathbf{x}_2^{\varepsilon} \parallel [\bar{1}100]_{\alpha} \nparallel [\bar{1}11]_{\gamma}$.

Les produits scalaires $[110]_{\gamma} \cdot [\bar{1}11]_{\gamma}$, $[\bar{1}11]_{\gamma} \cdot [\bar{1}11]_{\gamma}$ et $[1\bar{1}2]_{\gamma} \cdot [\bar{1}11]_{\gamma}$ donnent :

$$\begin{cases} K_1 = 0 \\ K_2 = \frac{\sqrt{2}a_{\gamma}c_{\gamma}}{\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}} \\ K_3 = \frac{2(-a_{\gamma}^2 + c_{\gamma}^2)}{3\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

La matrice \mathcal{F} peut donc être déduite de la relation suivante :

$$\mathcal{F} \cdot \begin{pmatrix} a_{\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a_{\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & c_{\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a_{\gamma}}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}a_{\gamma}c_{\gamma}}{\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}} & 0 \\ 0 & \frac{2(-a_{\gamma}^2 + c_{\gamma}^2)}{3\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}} & \sqrt{\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Il vient :

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \frac{a_{\gamma}}{\sqrt{2}a_{\alpha}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}a_{\gamma}c_{\gamma}}{\sqrt{3}a_{\alpha}\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}} & 0 \\ 0 & \frac{2(-a_{\gamma}^2 + c_{\gamma}^2)}{3\sqrt{3}a_{\alpha}\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}} & \frac{\left(\frac{a_{\gamma}^2}{2} + c_{\gamma}^2\right)^{\frac{1}{2}}}{c_{\alpha}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

et le tenseur $\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_3)$ via l'équation (3.5) :

$$\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_3) = \begin{pmatrix} \frac{a_\gamma^2}{4a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2(a_\gamma^4 + c_\gamma^4 + \frac{5}{2} a_\gamma^2 c_\gamma^2)}{27a_\alpha^2 \left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2\right)} - \frac{1}{2} & \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{3\sqrt{3}a_\alpha c_\alpha} \\ 0 & \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{3\sqrt{3}a_\alpha c_\alpha} & \frac{\left(\frac{a_\gamma^2}{2} + c_\gamma^2\right)}{2c_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

A.3 RO_W

Trois paires de vecteur non-coplanaires, définis par les RO, sont requis pour le calcul de \mathcal{F} . Dans le cas RO_W :

$$\begin{cases} \mathcal{F}(^{2/3}[11\bar{2}0]_\alpha) = [0\bar{1}1]_\gamma \\ \mathcal{F}([\bar{1}100]_\alpha) = [011]_\gamma \\ \mathcal{F}([0001]_\alpha) = [100]_\gamma \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Tous ces vecteurs sont exprimés dans la base orthonormée $\mathcal{R}_\varepsilon = (\mathbf{x}_1^\varepsilon, \mathbf{x}_2^\varepsilon, \mathbf{x}_3^\varepsilon)$ (voir figure ??), où \mathbf{x}_1^ε , \mathbf{x}_2^ε , et \mathbf{x}_3^ε sont des vecteurs unitaires respectivement parallèles aux directions $[10\bar{1}0]_\alpha$, $[\bar{1}2\bar{1}0]_\alpha$ et $[0001]_\alpha$:

$$\begin{cases} ^{2/3}[11\bar{2}0]_\alpha = 2a_\alpha \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [\bar{1}100]_\alpha = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{3}a_\alpha \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [0001]_\alpha = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + c_\alpha \mathbf{x}_3^\varepsilon \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} [0\bar{1}1]_\gamma = K_1 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \frac{K_2}{\sqrt{a_\gamma^2 + c_\gamma^2}} \mathbf{x}_2^\varepsilon + K_3 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [011]_\gamma = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + \sqrt{a_\gamma^2 + c_\gamma^2} \mathbf{x}_2^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_3^\varepsilon \\ [100]_\gamma = 0 \mathbf{x}_1^\varepsilon + 0 \mathbf{x}_2^\varepsilon + a_\gamma \mathbf{x}_3^\varepsilon \end{cases}$$

Il convient de préciser qu'en raison du caractère quadratique de la structure de l'hydrure γ , $\mathbf{x}_2^\varepsilon \parallel [11\bar{2}0]_\alpha \nparallel [0\bar{1}1]_\gamma$.

Les produits scalaires $[011]_\gamma \cdot [0\bar{1}1]_\gamma$, $[0\bar{1}1]_\gamma \cdot [0\bar{1}1]_\gamma$ et $[100]_\gamma \cdot [0\bar{1}1]_\gamma$ donnent :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{2a_\gamma c_\gamma}{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}} \\ K_2 = \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}} \\ K_3 = 0 \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

La matrice \mathcal{F} peut donc être déduite de la relation suivante :

$$\mathcal{F} \cdot \begin{pmatrix} 2a_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & c_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2a_\gamma c_\gamma}{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}} & 0 & 0 \\ \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}} & \sqrt{a_\gamma^2 + c_\gamma^2} & 0 \\ 0 & 0 & a_\gamma \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Il vient :

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \frac{2a_\gamma c_\gamma}{2a_\alpha (a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}} & 0 & 0 \\ \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{2a_\alpha (a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}} & \frac{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3}a_\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_\gamma}{c_\alpha} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

et le tenseur $\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_W)$ via l'équation (3.5) :

$$\varepsilon^{\text{SFTS}}(\text{RO}_W) = \begin{pmatrix} \frac{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{8a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{8\sqrt{3}a_\alpha^2} & 0 \\ \frac{(-a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{8\sqrt{3}a_\alpha^2} & \frac{(a_\gamma^2 + c_\gamma^2)}{6a_\alpha^2} - \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_\gamma^2}{2c_\alpha^2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Bibliographie

- [1] J.P. PERDEW et Y. WANG. *Phys. Rev. B* 45 (23 1992), p. 13244–13249.
- [2] M.P. PULS. *Engineering Materials*. London : Springer, London, 2012.
- [3] S. BANERJEE et P. MUKHOPADHYAY. T. 12. Pergamon Materials Series. Amsterdam/Oxford : Elsevier/Pergamon, Amsterdam/Oxford, 2007.
- [4] J. BAIR, M.A. ZAEEM et M. TONKS. *J. Nucl. Mater.* 466 (2015), p. 12–20.
- [5] S. MISHRA, K.S. SIVARAMAKRIHNNAN et M.K. ASUNDI. *J. Nucl. Mater.* 45.3 (1972), p. 235–244.
- [6] J.H. ROOT, W.M. SMALL, D. KHATAMIAN et O.T. WOO. *Acta Mater.* 51.7 (2003), p. 2041–2053.
- [7] A. STEUWER, J.R. SANTISTEBAN, M. PREUSS, M.J. PEEL, T. BUSLAPS et M. HARADA. *Acta Mater.* 57.1 (2009), p. 145–152.
- [8] K.G. BARRACLOUGH et C.J. BEEVERS. *J. Less Common Met.* 35.1 (1974), p. 177–179.
- [9] E. TULK, M. KERR et M.R. DAYMOND. *J. Nucl. Mater.* 425.1–3 (2012), p. 93–104.
- [10] L. LANZANI et M. RUCH. *J. Nucl. Mater.* 324.2–3 (2004), p. 165–176.
- [11] A.T.W. BARROW, A. KORINEK et M.R. DAYMOND. *J. Nucl. Mater.* 432.1–3 (2013), p. 366–370.
- [12] Z. ZHAO, J.P. MORNIROLI, A. LEGRIS, A. AMBARD, Y. KHIN, L. LEGRAS et M. BLAT-YRIEIX. *J. Microsc.* 232 (2008), p. 410–421.
- [13] L. THUINET et R. BESSON. *Intermetallics* 20.1 (2012), p. 24–32.
- [14] M.-A. LOUCHEZ, R. BESSON, L. THUINET et A. LEGRIS. *J. Phys. Condens. Matter* 29.41 (2017), p. 415001.
- [15] M.-A. LOUCHEZ, L. THUINET, R. BESSON et A. LEGRIS. *Comput. Mater. Sci.* 132 (2017), p. 62–73.
- [16] E. ZUZEK, J.P. ABRIATA, A. SAN-MARTIN et F.D. MANCHESTER. *English. Bull. Alloy Phase Diagr.* 11.4 (1990), p. 385–395.
- [17] Z. ZHAO. Thèse de doct. Université de Science et Technologies de Lille, 2008.
- [18] P.P. NARANG, G.L. PAUL et K.N.R. TAYLOR. *J. Less Common Met.* 101 (1977), p. 125.

- [19] C. DOMAIN. Thèse de doct. Université de Science et Technologies de Lille, 2002.
- [20] F. WANG et H.R. GONG. *Mater. Lett.* 37 (2012), p. 12393–12401.
- [21] C. LEMAIGNAN et A.T. MOTTA. *Mater. Sci. Tech.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [22] G.P. SABOL, R.J. COMSTOCK, R.A. WEINER, P. LAROUERE et R.N. STANUTZ. *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*. Sous la dir. d'A.M. GARDE et E.R. BRADLEY. 1245. ASTM STP, 1994, p. 724–744.
- [23] G.L. GARNER et J.P. MARDON. *Nucl. Eng. Int.* 47.578 (2002), p. 36–37.
- [24] T. FORGERON, J.C. BRACHET, F. BARCELO, A. CASTAING, J. HIVROZ, J.P. MARDON et C. BERNAUDAT. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. Sous la dir. de G.P. SABOL et G.D. MOAN. 1354. ASTM STP, 2000, p. 256–278.
- [25] C. LEMAIGNAN. EDP Sciences, 2004.
- [26] J.M. GRAS. *HT- 45/PV/D/645, Document EDF R&D* (1988).
- [27] M. HARADA, M. KIMPARA et K. ABE. *Zirconium in the Nuclear Industry: ninth International Symposium*. Sous la dir. de C.M. EUCKEN et A.M. GARDE. 1132. ASTM STP, 1990, p. 368.
- [28] M. BLAT. *HT-45/NEQ 1513-A, Document EDF R&D* (1993).
- [29] A.M. GARDE, S.R. PATI, M.A. KRAMMEN, G.P. SMITH et R.K. ENDTER. *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*. Sous la dir. d'A.M. GARDE et E.R. BRADLEY. 1245. ASTM STP, 1994, p. 760.
- [30] G. BART, F. GARZAROLLI, O. GEBHARDT, A. HERMANN et I.L.F. RAY. *26th NFIR steering committee*. 1994.
- [31] M.I. DARBY, M.N. READ et K.N.R. TAYLOR. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 116.116 (1979), p. 233–239.
- [32] D. SHALTIEL, I. JACOB et D. DAVIDOV. *J. Less Common Met.* 53.1 (1977), p. 117–131.
- [33] R.M. Van ESSEN et K.H.J. BUSCHOW. *J. Less Common Met.* 64.2 (1979), p. 277–284.
- [34] D. CHARQUET, P. RUDLING, P. MIKES-LINDBÄCK et P. BARBERIS. *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*. Sous la dir. d'A.M. GARDE et E.R. BRADLEY. 1245. ASTM STP, 1994, p. 80.
- [35] R.M. TRECO. *Trans. Metall. Soc. of AIME* 45 (1953), p. 873.
- [36] O. RUANO et G. ELSSNER. *J. Less Common Met.* 40.1 (1975), p. 121–128.
- [37] F. PRAT. Thèse de doct. Ecole des Mines de Paris, 1994.
- [38] L. LEGRAS. *HT-41/98/008/A, Document EDF R&D* (1998).
- [39] M. BLAT. *HT- 29/04/086/A, Document EDF R&D* (2005).

- [40] E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW. *Journal of Metals* 1.8 (1949), p. 515.
- [41] E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW. *J. Electrochem. Soc.* 101.11 (1954), p. 560–566.
- [42] E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW. *J. Met. Transactions AIME* 7 (1955), p. 136.
- [43] S. NAITO. *The J. Chem. Phys.* 79.6 (1983), p. 3113.
- [44] A. SAWATZKY et E. VOGT. *Transactions of The Metallurgical Society of Aime* 227 (1963), p. 917.
- [45] D. KHATAMIAN et F.D. MANCHESTER. *J. Nucl. Mater.* 166.3 (1989), p. 300–306.
- [46] C.M. SCHWARTZ et M.W. MALLETT. *American Society for Metals* 46 (1954), p. 640–654.
- [47] J.J. KEARNS. *J. Nucl. Mater.* 43.3 (1972), p. 330–338.
- [48] J.H. AUSTIN, T.S. ELLEMAN et K. VERGHESE. *J. Nucl. Mater.* 51.3 (1974), p. 321–329.
- [49] G.U. GREGER, H. MÜNDEL, W. KUNZ et A. SCHWIERCZINSKI. *J. Nucl. Mater.* 88.1 (1980), p. 15–22.
- [50] C.S. ZHANG, B. LI et P.R. NORTON. *J. Alloys Compd.* 231 (1995), p. 354.
- [51] B.F. KAMMENZIND, D.G. FRANKLIN, R.H. PETERS et W.J. DUFFIN. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*. Sous la dir. de G.P. SABOL et E.R. BRADLEY. 1295. ASTM STP, 1996, p. 338–370.
- [52] D.O. NORTHWOOD et U. KOSASIH. *Int. Met. Rev.s* 28 (1983), p. 92–121.
- [53] D.L. DOUGLASS. *IAEA-At. Energ. Rev.* (1971), p. 123.
- [54] F. GARZAROLLI, R.V. JAN et H. STEHLE. *At. Energ. Rev* 17 (1979), p. 31.
- [55] K. UNE et S. ISHIMOTO. *J. Nucl. Sci. Tech.* 41.9 (2004), p. 949–952.
- [56] A. MCMINN, E.C. DARBY et J.S. SCHOFIELD. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. Sous la dir. de G.P. SABOL et G.D. MOAN. 1354. ASTM STP, 2000, p. 173–195.
- [57] P. VIZCAÍNO, R.O. RÍOS et A.D. BANCIK. *Thermochim. Acta* 429.1 (2005), p. 7–11.
- [58] G. BERTOLINO, G. MEYER et J.P. IPIÑA. *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002). Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2000), p. 408–413.
- [59] S. YAMANAKA, M. MIYAKE et M. KATSURA. *J. Nucl. Mater.* 247 (1997), p. 315–321.
- [60] M.P. PULS. *Acta Metall.* 32.8 (1984), p. 1259–1269.
- [61] J.J. KEARNS. *J. Nucl. Mater.* 22.3 (1967), p. 292–303.

- [62] D. SETOYAMA, J. MATSUNAGA, M. ITO, H. MUTA, K. KUROSAKI, M. UNO, S. YAMANAKA, K. TAKEDA et Y. ISHII. *J. Nucl. Mater.* 344.1–3 (2005). Proceedings of the 11th International Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials Proceedings of the 11th International Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, p. 291–294.
- [63] B.F. KAMMENZIND, B.M. BERQUIST, R. BAJAJ, PH. KREYNS et D.G. FRANKLIN. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. Sous la dir. de G.P. SABOL et G.D. MOAN. 1354. ASTM STP, 2000, p. 196–233.
- [64] M.P. PULS, C. LEITCH et S. SHI. Sous la dir. de N.F. MOODY, A.W. THOMPSON et R.E. RICHER. *Moran*, WY, 22-26 September 2002, p. 233–248.
- [65] N. DUPIN, I. ANSARA, C. SERVANT, C. TOFFOLON, C. LEMAIGNAN et J.C. BRACHET. *J. Nucl. Mater.* 275.3 (1999), p. 287–295.
- [66] D. SETOYAMA et S. YAMANAKA. *J. Alloys Compd.* 370.1–2 (2004), p. 144–148.
- [67] G.F. SLATTERY. *J. Inst. Met.* 95 (1967), p. 43.
- [68] K.E. MOORE et W.A. YOUNG. *J. Nucl. Mater.* 27.3 (1968), p. 316–324.
- [69] M.P. PULS. *Acta Metall.* 29.12 (1981), p. 1961–1968.
- [70] K.G. BARRACLOUGH et C.J. BEEVERS. *J. Nucl. Mater.* 34 (1970), p. 125–134.
- [71] Simpson L.A. et Cann C.D. *J. Nucl. Mater.* 87.2–3 (1979), p. 303–316.
- [72] R.L. BECK. *ASM Transactions Quarterly* 55 (1962), p. 542–555.
- [73] R. C. BOWMAN, B. D. CRAFT, J. S. CANTRELL et E. L. VENTURINI. *Phys. Rev. B* 31 (9 1985), p. 5604–5615.
- [74] S.S. SIDHU, N.S. SATYA MURTHY, F.P. CAMPOS et D.D. ZAUBERIS. *Adv. Chem. Ser.* 39 (1963), p. 87–98.
- [75] M. ITO, D. SETOYAMA, J. MATSUNAGA, H. MUTA, K. KUROSAKI, M. UNO et S. YAMANAKA. *J. Alloys Compd.* 426 (2006), p. 67–71.
- [76] G.J.C. CARPENTER. *J. Nucl. Mater.* 48.3 (1973), p. 264–266.
- [77] J.J. KEARNS et C.R. WOODS. *J. Nucl. Mater.* 20.3 (1966), p. 241–261.
- [78] J.S. BRADBROOK, G.W. LORIMER et N. RIDLEY. *J. Nucl. Mater.* 42.2 (1972), p. 142–160.
- [79] B. NATH, G.W. LORIMER et N. RIDLEY. *J. Nucl. Mater.* 49.3 (1974), p. 262–280.
- [80] C.P. KEMPTER, R.O. ELLIOT et K.A. GSCHNEIDNER. *The J. Chem. Phys.* 33 (1960), p. 837–840.
- [81] R.E. RUNDLE, C.G. SHULL et E.O. WOLLEN. *Acta Crystallogr.* 5 (1952), p. 22.
- [82] D. WHITWHAM. *Rev. Mét.* 57 (1960), p. 2.
- [83] G.G. LIBOWITZ. *J. Nucl. Mater.* 5.2 (1962), p. 228–233.
- [84] M.P. CASSIDY et C.M. WAYMAN. *Metall. Mater. Trans. A* 11.1 (1980), p. 57–67.

- [85] D.O. NORTHWOOD et Daniel T.H. LIM. *Metallogr.* 14.1 (1981), p. 21–35.
- [86] J.S. CANTRELL, R.C. Jr. BOWMAN et D.B. SULLENGER. *J. Phys. Chem.* 88.5 (1984), p. 918–923.
- [87] VI. IVASHCHENKO, L.A. IVASHCHENKO, PL. SRYNSCKYY, L.A. GRISHNOVA et A.I. STEGNYIY. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. Sous la dir. de Bogdan BARANOWSKI, Svetlana Yu. ZAGINAICHENKO, Dmitry V. SCHUR, Valeriy V. SKOROKHOD et Ayfer VEZIROGLU. Dordrecht : Springer Netherlands, 2008, p. 705–712.
- [88] D.G. IVEY et D.O. NORTHWOOD. *Mater. Sci. Tech.* 1.8 (1985), p. 600–602.
- [89] A.I. KOLESNIKOV, A.M. BALAGUROV, I.O. BASHKIN, A.V. BELUSHKIN, E.G. PONYATOVSKY et M. PRAGER. *J. Phys. Condens. Matter* 6.43 (1994), p. 8977.
- [90] J.H. ROOT et R.W.L. FONG. *J. Nucl. Mater.* 232.1 (1996), p. 75–85.
- [91] W.M. SMALL, J.H. ROOT et D. KHATAMIAN. *J. Nucl. Mater.* 256.2–3 (1998), p. 102–107.
- [92] M. MA, L. LIANG, B. TANG, W. XIANG, Y. WANG, Y. CHENG et X. TAN. *J. Alloys Compd.* 645, Supplement 1 (2015). Supplement Issue: Proceedings from the 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications, 2014 (MH2014), S217–S220.
- [93] R. BESSON et R. CANDELA. *Comput. Mater. Sci.* 114 (2016), p. 254–263.
- [94] R. KHODA-BAKHSH et D.K. ROSS. *J. Phys. F: Met. Phys.* 12 (1982), p. 15–24.
- [95] P.A. STADELMANN. *Ultramicrosc.* 21.2 (1987), p. 131–145.
- [96] I.O. BASHKIN, V.Y. MALYSHEV et M.M. MYSHLYAEV. *Sov. Phys. - Solid State* 34.7 (1992), p. 1182.
- [97] I.O. BASHKIN, A.I. LATYNIN et V.Y. MALYSHEV. *Sov. Phys. - Solid State* 37.4 (1995), p. 1146.
- [98] D.O. NORTHWOOD. *J. Less Common Met.* 48.1 (1976), p. 173–175.
- [99] Y. ZHONG et D.D. MACDONALD. *J. Nucl. Mater.* 423.1–3 (2012), p. 87–92.
- [100] S.C. LUMLEY, R.W. GRIMES, S.T. MURPHY, P.A. BURR, A. CHRONEOS, P.R. CHARDTUCKEY et M.R. WENMAN. *Acta Mater.* 79 (2014), p. 351–362.
- [101] A.T.W. BARROW, C. TOFFOLON-MASCLET, J. ALMER et M.R. DAYMOND. *J. Nucl. Mater.* 441.1–3 (2013), p. 395–401.
- [102] Z. WANG, A. STEUWER, N. LIU, T. MAIMAITIYILI, M. AVDEEV, J. BLOMQVIST, Ch. BJERKÉN, C. CURFS, J.A. KIMPTON et J.E. DANIELS. *J. Alloys Compd.* 661 (2016), p. 55–61.
- [103] B. NATH, G.W. LORIMER et N. RIDLEY. *J. Nucl. Mater.* 58.2 (1975), p. 153–162.
- [104] Y. CHOI, J.W. LEE, Y.W. LEE et S.I. HONG. *J. Nucl. Mater.* 256.2–3 (1998), p. 124–130.

- [105] M. VELEVA, S. ARSENE, M.C. RECORD, J.L. BECHADE et J. BAI. *Metall. Mater. Trans. A* 34.3 (2003), p. 567–578.
- [106] R.S. DAUM, Y.S. CHU et A.T. MOTTA. *J. Nucl. Mater.* 392.3 (2009), p. 453–463.
- [107] C.D. CANN, M.P. PULS, E.E. SEXTON et W.G. HUTCHINGS. *J. Nucl. Mater.* 126.3 (1984), p. 197–205.
- [108] D. WHITWHAM, Melle A. HUBER et J. HÉRENGUEL. *Acta Metall.* 7.2 (1959), p. 65–68.
- [109] R. CHANG. *J. Nucl. Mater.* 2.4 (1960), p. 335–340.
- [110] J. LABBÉ et J. FRIEDEL. *Journal de Physique* 27.5-6 (1966), p. 303–308.
- [111] S.S. SIDHU, L. HEATON et D.D. ZAUBERIS. *Acta Crystallogr.* 9 (1956), p. 607.
- [112] C. KORN. *Phys. Rev. B* 28.1 (1983), p. 95–111.
- [113] R.C. BOWMAN, E.L. VENTURINI, B.D. CRAFT, A. ATTALLA et D.B. SULLENGER. *Phys. Rev. B* 27.3 (1983), p. 1474–1488.
- [114] R.K. EDWARDS et P. LEVESQUE. *J. Am. Chem. Soc.* 77.5 (1955), p. 1312–1316.
- [115] K.P. SINGH et J.G. PARR. *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963), p. 2248–2255.
- [116] J. MOTZ. *Z. Metallk* 53 (1962), p. 770.
- [117] G.K. DEY, S. BANERJEE et P. MUKHOPADHYAY. *J. Phys. Colloques* 43 (1982), p. 327–332.
- [118] G.K. DEY et S. BANERJEE. *J. Nucl. Mater.* 125.2 (1984), p. 219–227.
- [119] M.P. CASSIDY et C.M. WAYMAN. *Metall. Mater. Trans. A* 11.1 (1980), p. 47.
- [120] M. KOIWA. *Philos. Mag.* 24.189 (1971), p. 539–554.
- [121] J.E. BAILEY. *Acta Metall.* 11.4 (1963), p. 267–280.
- [122] G.J.C. CARPENTER, J.F. WATTERS et R.W. GILBERT. *J. Nucl. Mater.* 48.3 (1973), p. 267–276.
- [123] M.F. ASHBY et L. JOHNSON. *Philos. Mag.* 20.167 (1969), p. 1009–1022.
- [124] G.J.C. CARPENTER. *Acta Metall.* 26.8 (1978), p. 1225–1235.
- [125] G.C. WEATHERLY. *Acta Metall.* 29.3 (1981), p. 501–512.
- [126] G. HÄGG. *Zeitschrift für Physikalische Chemie B* 6 (1930), p. 221.
- [127] P. VILLARS et L.D. CALVERT. 2nd. ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1985.
- [128] Z. WANG, U. GARBE, H. LI, A.J. STUDER, R.P. HARRISON, M.D. CALLAGHAN, Y. WANG et X. LIAO. *Scripta Mater.* 67.9 (2012), p. 752–755.
- [129] C.E. ELLS. *J. Nucl. Mater.* 35.3 (1970), p. 306–315.
- [130] V.S. ARUNACHALAM, B. LEHTINEN et G. ÖSTBERG. *J. Nucl. Mater.* 21.3 (1967), p. 241–248.
- [131] E. CONFORTO et D. CAILLARD. *Acta Mater.* 55.3 (2007), p. 785–798.

- [132] E. CONFORTO, S. COHENDOZ, P. GIRAULT, C. BERZIOU et X. FEAUGAS. *TMS 2017 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*. Sous la dir. de Metals & Materials Society THE MINERALS. Cham : Springer International Publishing, 2017, p. 771–782.
- [133] B. YIN, Z. WU et W.A. CURTIN. *Acta Mater.* 123 (2017), p. 223–234.
- [134] V. PEROVIC, G.C. WEATHERLY, S.R. MAC EWEN et M. LEGER. *Acta Metall. Mater.* 40.2 (1992), p. 363–372.
- [135] D.G. WESTLAKE. *J. Nucl. Mater.* 26.2 (1968), p. 208–216.
- [136] W.J. BABYAK. *Trans. Metall. Soc. AIME* 239 (1967), p. 252–255.
- [137] F.W. KUNZ et A.E. BIBB. *Trans. AIME* 218 (1960), p. 133.
- [138] M.R. LOUTHAN et C.L. ANGERMAN. *Trans. AIME.* 236 (1966), p. 221.
- [139] C. ROY et J.G. JACQUES. *J. Nucl. Mater.* 31.2 (1969), p. 233–237.
- [140] V. PEROVIC, G.C. WEATHERLY et C.J. SIMPSON. *Acta Metall.* 31.9 (1983), p. 1381–1391.
- [141] H.M. CHUNG, R.S. DAUM, J.M. HILLER et M.C. BILLONE. *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, ASTM STP.* T. 1423. 2002, p. 561–582.
- [142] S. NEOGY, D. SRIVASTAVA, R. TEWARI, R.N. SINGH, G.K. DEY et S. BANERJEE. *J. Nucl. Mater.* 322.2–3 (2003), p. 195–203.
- [143] D.G. WESTLAKE. *J. Nucl. Mater.* 16.2 (1965), p. 215–219.
- [144] Y. LIU, Q. PENG, W. ZHAO et H. JIANG. *Mater. Chem. Phys.* 110.1 (2008), p. 56–60.
- [145] K. UNE et S. ISHIMOTO. *J. Nucl. Mater.* 389.3 (2009), p. 436–442.
- [146] W. QIN, J.A. SZPUNAR, N.A.P. KIRAN KUMAR et J. KOZINSKI. *Acta Mater.* 81 (2014), p. 219–229.
- [147] A. PSHENICHNIKOV, J. STUCKERT et M. WALTER. *Nucl. Eng. Des.* 301 (2016), p. 366–377.
- [148] G. YUAN, G. CAO, Q. YUE, L. YANG, J. HU et G. SHAO. *J. Alloys Compd.* 658 (2016), p. 494–499.
- [149] S.D. KIM, Y. RHYIM, J.S. KIM et J. YOON. *J. Nucl. Mater.* 465 (2015), p. 731–736.
- [150] J.P. LANGERON et P. LEHR. *Compt. Rend.* 243 (1956), p. 151.
- [151] D.G. WESTLAKE et E.S. FISHER. *Trans. AIME* 224 (1962), p. 254.
- [152] G.P. WALTERS. *J. Electromech. Tech.* 4 (1966), p. 216–221.
- [153] R.P. MARSHALL. *J. Nucl. Mater.* 24.1 (1967), p. 49–59.
- [154] J.F.R. AMBLER. *J. Nucl. Mater.* 28.3 (1968), p. 237–245.
- [155] G. LELIEVRE, C. TESSIER, X. ILTIS, B. BERTHIER et F. LEFEBVRE. *J. Alloys Compd.* 268 (1998), p. 308–317.

- [156] X.Q. MA, S.Q. SHI, C.H. WOO et L.Q. CHEN. *Scripta Mater.* 47.4 (2002), p. 237–241.
- [157] X.Q. MA, S.Q. SHI, C.H. WOO et L.Q. CHEN. *Comput. Mater. Sci.* 23.1–4 (2002), p. 283–290.
- [158] X.Q. MA, S.Q. SHI, C.H. WOO et L.Q. CHEN. *Mater. Sci. Eng.: A* 334.1–2 (2002), p. 6–10.
- [159] X.Q. MA, S.Q. SHI, C.H. WOO et L.Q. CHEN. *Mech. Mater.* 38.1–2 (2006), p. 3–10.
- [160] X.H. GUO, S.Q. SHI, Q.M. ZHANG et X.Q. MA. *J. Nucl. Mater.* 378.1 (2008), p. 110–119.
- [161] X.H. GUO, S.Q. SHI, Q.M. ZHANG et X.Q. MA. *J. Nucl. Mater.* 378.1 (2008), p. 120–125.
- [162] Z. ZHAO, M. BLAT-YRIEIX, J.-P. MORNIROLI, A. LEGRIS, L. THUINET, Y. KIHN, A. AMBARD, L. LEGRAS, M. LIMBACK, B. KAMMENZIND et S. W. DEAN. en. *J. ASTM Int.* 5.3 (2008), p. 1–20.
- [163] L. THUINET et A. LEGRIS. *Acta Mater.* 58.6 (2010), p. 2250–2261.
- [164] L. THUINET, A. De BACKER et A. LEGRIS. *Acta Mater.* 60.13–14 (2012), p. 5311–5321.
- [165] L. THUINET, A. LEGRIS, L. ZHANG et A. AMBARD. *J. Nucl. Mater.* 438.1–3 (2013), p. 32–40.
- [166] S.Q. SHI et Z. XIAO. *J. Nucl. Mater.* 459 (2015), p. 323–329.
- [167] S.-Q. SHI et M.P. PULS. *J. Nucl. Mater.* 275.3 (1999), p. 312–317.
- [168] Y. MISHIMA, S. ISHINO et H. KAWANISHI. *Paris 2* (1972), p. 489.
- [169] L. REMY et A. PINEAU. *Mater. Sci. Eng.* 28 (1977), p. 99–107.
- [170] J.-E. BIDAUX, R. SCHALLER et W. BENOIT. *Acta Metall.* 37 (1989), p. 803–811.
- [171] J. MIETTINEN. *CALPHAD* 29 (2005), p. 212–221.
- [172] P. HOHENBERG et W. KOHN. *Phys. Rev.* 136 (1964), B864–B871.
- [173] W. KOHN et L.J. SHAM. *Phys. Rev.* 140.4A (1965), A1133–A1138.
- [174] W. KOHN. *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999), p. 1253–1266.
- [175] L. HEDIN et B.I. LUNDQVIST. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4.14 (1971), p. 2064.
- [176] D.M. CEPERLEY. *Phys. Rev. B* 18 (1978), p. 3126–3138.
- [177] D.M. CEPERLEY et B.J. ALDER. *Phys. Rev. Lett.* 45 (7 1980), p. 566–569.
- [178] J.P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), p. 3865–3868.
- [179] R. SOULAIROL, C.-C. FU et C. BARRETEAU. *J. Phys. Condens. Matter* 22.29 (2010), p. 295502.

- [180] E.H. LIEB et B. SIMON. *Comm. Math. Phys.* 53.3 (1977), p. 185–194.
- [181] M.C. PAYNE, M.P. TETER, D.C. ALLAN, T.A. ARIAS et J.D. JOANNOPOULOS. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), p. 1045–1097.
- [182] G. KRESSE et J. HAFNER. *Phys. Rev. B* 47 (1 1993), p. 558–561.
- [183] G. KRESSE et D. JOUBERT. *Phys. Rev. B* 59 (3 1999), p. 1758–1775.
- [184] H.J. MONKHORST et J.D. PACK. *Phys. Rev. B* 13 (1976), p. 5188–5192.
- [185] U. VON BARTH et C.D. GELATT. *Phys. Rev. B* 21 (6 1980), p. 2222–2228.
- [186] W. E. PICKETT. *Comput. Phys. Rep.rts* 9.3 (1989), p. 115–197.
- [187] P. E. BLÖCHL. *Phys. Rev. B* 50 (24 1994), p. 17953–17979.
- [188] H. HELLMANN. Leipzig : Franz Deuticke, 1937, p. 285.
- [189] R.P. FEYNMAN. *Phys. Rev.* 56 (1939), p. 340–343.
- [190] C. DOMAIN, R. BESSON et A. LEGRIS. *Acta Mater.* 52.6 (2004), p. 1495–1502.
- [191] M. METHFESSEL et A.T. PAXTON. *Phys. Rev. B* 40 (1989), p. 3616–3621.
- [192] D. VANDERBILT. *Phys. Rev. B* 32 (1985), p. 8412–8415.
- [193] G. JOMARD. Thèse de doct. INPG, 2000.
- [194] L. FAST, J.M. WILLS, B. JOHANSSON et O. ERIKSSON. *Phys. Rev. B* 51 (24 1995), p. 17431–17438.
- [195] O. MADELUNG. *Introduction to Solid-State Theory*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1978, p. 314–326.
- [196] S. BIERNACKI et M. SCHEFFLER. *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), p. 290–293.
- [197] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER et J. HAFNER. *Europhy. Lett.* 32.9 (1995), p. 729.
- [198] D. ALFÈ, G.D. PRICE et M.J. GILLAN. *Phys. Rev. B* 64 (4 2001), p. 045123.
- [199] A. ERBA, M. SHAHROKHI, R. MORADIAN et R. DOVESI. *The J. Chem. Phys.* 142.4 (2015), p. 044114.
- [200] A.G. KHACHATURYAN. New York : John Wiley & Sons Inc, New York, 1983.
- [201] Y. MISHIN. *Acta Mater.* 52.6 (2004), p. 1451–1467.
- [202] Z. MAO, W. CHEN, D.N. SEIDMAN et C. WOLVERTON. *Acta Mater.* 59.8 (2011), p. 3012–3023.
- [203] J.W. CAHN et J.E. HILLIARD. *The J. Chem. Phys.* 28.2 (1958), p. 258–267.
- [204] D. RODNEY, Y. Le BOUAR et A. FINEL. *Acta Mater.* 51.1 (2003), p. 17–30.
- [205] Y.U. WANG, Y.M. JIN, A.M. CUITIÑO et A.G. KHACHATURYAN. *Acta Mater.* 49.10 (2001), p. 1847–1857.
- [206] S.M. ALLEN et J.W. CAHN. *Acta Metall.* 20.3 (1972), p. 423–433.
- [207] S.Y. HU et L.Q. CHEN. *Acta Mater.* 49.11 (2001), p. 1879–1890.

- [208] A.G. KHACHATURYAN, S. SEMENOVSKAYA et T. TSAKALAKOS. *Phys. Rev. B* 52 (22 1995), p. 15909–15919.
- [209] G. BOUSSINOT, Y. Le BOUAR et A. FINEL. *Acta Mater.* 58.12 (2010), p. 4170–4181.
- [210] J. ZHU, L.-Q. CHEN, J. SHEN et V. TIKARE. *Mater. Sci. Eng.: A* 311.1–2 (2001), p. 135–141.
- [211] A.R. MASSIH et L.O. JERNKVIST. *Comput. Mater. Sci.* 46.4 (2009), p. 1091–1097.
- [212] Z. XIAO, M. HAO, X. GUO, G. TANG et S.Q. SHI. *J. Nucl. Mater.* 459 (2015), p. 330–338.
- [213] J. BAIR, M.A. ZAEEM et M. TONKS. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49.40 (2016), p. 405302.
- [214] C. WAGNER. *Z. Elektrochem.* 65.7-8 (1961), p. 581–591.
- [215] I.M. LIFSHITZ et V.V. SLYOZOV. *J. Phys. Chem. Solids* 19.1 (1961), p. 35–50.
- [216] A.J. ARDEL et O. VIDVUDS. *Nat. Mater.* 4.4 (2005), p. 309–316.
- [217] S.Q. XIAO et P. HAASEN. *Acta Metall. Mater.* 39.4 (1991), p. 651–659.
- [218] H.A. CALDERON, P.W. VOORHEES, J.L. MURRAY et G. KOSTORZ. *Acta Metall. Mater.* 42.3 (1994), p. 991–1000.
- [219] A.P. SUTTON et R.W. BALLUFFI. *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials*. Clarendon Press, 1996.
- [220] O.N. MRYASOV, Yu.N. GORNOSTYREV, M. van SCHILFGAARDE et A.J. FREEMAN. *Acta Mater.* 50.18 (2002), p. 4545–4554.
- [221] Y. UDAGAWA, M. YAMAGUCHI, M. ABE, N. SEKIMURA et T. FUKETA. *Acta Mater.* 58.11 (2010), p. 3927–3938.
- [222] X. WU, R. WANG et S. WANG. *Appl. Surf. Sci.* 256.11 (2010), p. 3409–3412.
- [223] S. SAMPATH et R. JANISCH. *J. Phys. Condens. Matter* 25.35 (2013), p. 355005.
- [224] A.E.H. LOVE. New York : Dover Publications, New York, 1944, p. 159–160.
- [225] P.A.T. OLSSON, A.R. MASSIH, J. BLOMQUIST, A.-M. A. HOLSTON et C. BJERKÉN. *Comput. Mater. Sci.* 86 (2014), p. 211–222.
- [226] W. ZHU, R. WANG, G. SHU, P. WU et H. XIAO. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), p. 22361–22368.
- [227] B.D. LICHTER. *Trans. Metall. Soc. AIME* 218 (1960), p. 1015–1018.
- [228] E.S. FISHER et C.J. RENKEN. *Phys. Rev. B* 135 (2A 1964), A482–A494.
- [229] J. ZHENG, X. ZHOU, L. MAO, H. ZHANG, J. LIANG, L. SHENG et S. PENG. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40.13 (2015), p. 4597–4604.
- [230] H. NUMAKURA, T. ITO et M. KOIWA. *J. Less Common Met.* 141.2 (1988), p. 285–294.

- [231] M. CHRISTENSEN, W. WOLF, C. FREEMAN, E. WIMMER, R.B. ADAMSON, L. HALLSTADIUS, P.E. CANTONWINE et E.V. MADER. *J. Phys. Condens. Matter* 27.2 (2015), p. 025402.
- [232] C. WOLVERTON, V. OZOLINŠ et A. ZUNGER. *Phys. Rev. B* 57 (8 1998), p. 4332–4348.
- [233] S. MÜLLER, L.-W. WANG, A. ZUNGER et C. WOLVERTON. *Phys. Rev. B* 60 (24 1999), p. 16448–16462.
- [234] V.G. KAPINOS, Y.N. OSETSKY et P.A. PLATONOV. *J. Nucl. Mater.* 195.1 (1992), p. 83–101.
- [235] Y. ZHANG, X.-M. BAI, J. YU, M.R. TONKS, M.J. NOORDHOEK et S.R. PHILLPOT. *Acta Mater.* 111 (2016), p. 357–365.
- [236] D. FINKENSTADT et D.D. JOHNSON. *Phys. Rev. B* 81 (1 2010), p. 014113.
- [237] W. SZEWC, L. PIZZAGALLI, S. BROCHARD et E. CLOUET. *Acta Mater.* 114 (2016), p. 126–135.
- [238] D.A. PORTER et K.E. EASTERLING. 2nd. Chapman & Hall, London, 1992.
- [239] R. PEIERLS. *Proc. Phys. Soc.* 52.1 (1940), p. 34.
- [240] F.R.N. NABARRO. *Proc. Phys. Soc.* 59.2 (1947), p. 256.
- [241] V. VÍTEK. *Philos. Mag.* 18.154 (1968), p. 773–786.
- [242] G. XU et A.S. ARGON. *Philos. Mag. Lett.* 80.9 (2000), p. 605–611.
- [243] A.B. MOVCHAN, R. BULLOUGH et J.R. WILLIS. *Philos. Mag.* 83.5 (2003), p. 569–587.
- [244] Y. XIANG, H. WEI, P. MING et E. WEINAN. *Acta Mater.* 56.7 (2008), p. 1447–1460.
- [245] S. DAI, Y. XIANG et D.J. SROLOVITZ. *Acta Mater.* 61.4 (2013), p. 1327–1337.
- [246] S. DAI, Y. XIANG et D.J. SROLOVITZ. *Acta Mater.* 69 (2014), p. 162–174.
- [247] E. KAXIRAS et M.S. DUESBERY. *Phys. Rev. Lett.* 70 (24 1993), p. 3752–3755.
- [248] J. HARTFORD, B. von SYDOW, G. WAHNSTRÖM et B.I. LUNDQVIST. *Phys. Rev. B* 58 (5 1998), p. 2487–2496.
- [249] G. LU, N. KIOUSSIS, V.V. BULATOV et E. KAXIRAS. *Phys. Rev. B* 62 (5 2000), p. 3099–3108.
- [250] C. SHEN, J. LI et Y. WANG. *Acta Mater.* 74 (2014), p. 125–131.
- [251] C. DENOVAL. *Phys. Rev. B* 70 (2 2004), p. 024106.
- [252] V.V. BULATOV et W. CAI. Oxford University Press, Oxford, UK : Oxford series on materials modeling, 2006.
- [253] A. HUNTER, I.J. BEYERLEIN, T.C. GERMANN et M. KOSLOWSKI. *Phys. Rev. B* 84 (14 2011), p. 144108.
- [254] A. HUNTER, R.F. ZHANG, I.J. BEYERLEIN, T.C. GERMANN et M. KOSLOWSKI. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 21.2 (2012), p. 025015.

- [255] F.R.N. NABARRO. England : Clarendon Press, 1967, p. 1–821.
- [256] A. POTY, J.-M. RAULOT, H. XU, J. BAI, C. SCHUMAN, J.-S. LECOMTE, M.-J. PHILIPPE et C. ESLING. *J. Appl. Phys.* 110.1, 014905 (2011).
- [257] C. VARVENNE, O. MACKAIN et E. CLOUET. *Acta Mater.* 78 (2014), p. 65–77.
- [258] P.A.T. OLSSON, K. KESE et A.-M. A. HOLSTON. *J. Nucl. Mater.* 467, Part 1 (2015), p. 311–319.
- [259] J.P. HIRTH et J. LOTHE. McGraw-Hill, New York : Mater. Sci. Eng. Series, 1968.
- [260] Y. WANG et J. LI. *Acta Mater.* 58.4 (2010), p. 1212–1235.
- [261] L. VITOS, J.-O. NILSSON et B. JOHANSSON. *Acta Mater.* 54.14 (2006), p. 3821–3826.
- [262] S.-J. LEE, J. HAN, C.-Y. LEE, I.-J. PARK et Y.-K. LEE. *J. Alloys Compd.* 617 (2014), p. 588–596.
- [263] P.-A. GESLIN, B. APPOLAIRE et A. FINEL. *Acta Mater.* 71 (2014), p. 80–88.
- [264] P. A. GESLIN. Thèse de doct. ONERA, 2013.
- [265] A. ZUNGER, L.G. WANG, G.L.W. HART et M. SANATI. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 10.6 (2002), p. 685.
- [266] L. THUINET et R. BESSON. *Appl. Phys. Lett.* 100.25 (2012), p. 251902.
- [267] F. ONIMUS et J.L. BÉCHADE. *Comprehensive Nuclear Materials*. Sous la dir. de Rudy J.M. KONINGS. Oxford : Elsevier, 2012, p. 1–31.
- [268] C. DOMAIN, R. BESSON et A. LEGRIS. *Acta Mater.* 50.13 (2002), p. 3513–3526.
- [269] R.N. SINGH, P. STÅHLE, A.R. MASSIH et A.A. SHMAKOV. *J. Alloys Compd.* 436.1–2 (2007), p. 150–154.
- [270] G.B. SKINNER et H.L. JOHNSTON. *The J. Chem. Phys.* 21.8 (1953), p. 1383–1384.
- [271] J. GOLDAK, L.T. LLOYD et C.S. BARRETT. *Phys. Rev.* 144 (2 1966), p. 478–484.
- [272] P.A.T. OLSSON. *Comput. Mater. Sci.* 99 (2015), p. 361–372.
- [273] R.B. RUSSELL. *Trans. AIME* 200 (1954), p. 1045.
- [274] Y.-J. HAO, L. ZHANG, X.-R. CHEN, L.-C. CAI, Q. WU et D. ALFÈ. *Phys. Rev. B* 78 (13 2008), p. 134101.
- [275] H.K. ADENSTEDT. *Trans. AIME* 44 (1952), p. 972.
- [276] D.E. GRAY. 3rd. MacGraw-Hill, 1972.
- [277] N. TROULLIER et J.L. MARTINS. *Phys. Rev. B* 43 (3 1991), p. 1993–2006.
- [278] I. SCHNELL et R.C. ALBERS. *J. Phys. Condens. Matter* 18.5 (2006), p. 1483.
- [279] C. STASSIS, J. ZARESTKY, D. ARCH, O.D. MCMASTERS et B.N. HARMON. *Phys. Rev. B* 18 (6 1978), p. 2632–2642.

-
- [280] J.M. SANCHEZ, F. DUCASTELLE et D. GRATIAS. *Physica A: Stat. Mech. Appl.* 128.1 (1984), p. 334–350.
- [281] A. van de WALLE et G. CEDER. *Rev. Mod. Phys.* 74 (1 2002), p. 11–45.
- [282] A. van de WALLE. *Nat. Mater.* 7.6 (2008). 10.1038/nmat2200, p. 455–458.
- [283] D. LERCH, O. WIECKHORST, G.L.W. HART, R.W. FORCADE et S. MÜLLER. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 17.5 (2009), p. 055003.
- [284] L. HOLLIGER, A. LEGRIS et R. BESSON. *Phys. Rev. B* 80 (9 2009), p. 094111.
- [285] S. YAMANAKA, K. YAMADA, K. KUROSAKI, M. UNO, K. TAKEDA, H. ANADA, T. MATSUDA et S. KOBAYASHI. *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002). Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2000), p. 99–104.
- [286] F. DUCASTELLE, R. CAUDRON et P. COSTA. *J. Phys. France* 31.1 (1970), p. 57–64.
- [287] P. ZHANG, B.-T. WANG, C.-H. HE et P. ZHANG. *Comput. Mater. Sci.* 50.12 (2011), p. 3297–3302.
- [288] R. QUIJANO, R. de COSS et D.J. SINGH. *Phys. Rev. B* 80 (18 2009), p. 184103.
- [289] M. CHRISTENSEN, W. WOLF, C.M. FREEMAN, E. WIMMER, R.B. ADAMSON, L. HALLSTADIUS, P.E. CANTONWINE et E.V. MADER. *J. Nucl. Mater.* 445.1–3 (2014), p. 241–250.