



Etude à l'échelle atomique de la ségrégation interfaciale du soufre dans le nickel

Laboratoire : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN-UMR6502), CNRS - Université de Nantes
2 chemin de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes CEDEX 3 – France

Site internet : www.cnrs-imn.fr

Co-direction : Frédéric Christien, Isabelle Braems

Candidatures : Envoyer CV et lettre de motivation à frederic.christien@univ-nantes.fr et isabelle.braems@cnrs-imn.fr

Sujet de thèse :

La présence même infime de soufre dans de nombreux métaux ou alliages métalliques perturbe notablement leurs propriétés macroscopiques : en ségrégeant aux interfaces (surfaces, joints de grains) le soufre annihile les propriétés catalytiques de certains métaux, et surtout fragilise les aciers et le nickel, avec des conséquences économiques non-négligeables pour l'industrie.

Alors que la ségrégation d'espèces métalliques dans les alliages métalliques est bien connue, la ségrégation non-métal/métal pose encore de nombreuses questions fondamentales. Des premiers calculs ont mis en évidence le rôle des effets électroniques en prédisant un renforcement (i) des liaisons en surface par rapport à des joints de grains, et (ii) de la fragilisation à plus haute concentration en raison d'interactions répulsives entre les impuretés [1].

On se propose ici d'approfondir les relations entre ségrégation, nature du joint de grain, température et cohésion intergranulaire dans le système Ni-S, vers des gammes de température et de concentration plus proches des réalités expérimentales. Pour cela, on étudiera la thermodynamique de ségrégation du soufre sur des surfaces et joints de grains du nickel particuliers, à l'aide de deux volets complémentaires :

1) le volet expérimental consistera à réaliser des recuits de ségrégation d'équilibre – en four sous vide secondaire ou en ampoules scellées – sur des monocristaux et des bi-cristaux d'orientations cristallographiques différentes. On mesurera la ségrégation du soufre en surface et aux joints de grains de bicristaux fracturés, ainsi que les enthalpies libres de ségrégation, par spectroscopies Auger et WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) [2] dont l'équipe d'accueil est spécialiste, et éventuellement NanoSIMS [3,4]. On déterminera également l'énergie de joint de grain sur les bicristaux par mesure AFM de l'angle dièdre après gravage thermique à haute température, afin d'établir des corrélations entre structure cristallographique, énergie et propriétés de ségrégation. La statistique de mesure, essentielle pour une détermination fiable des paramètres thermodynamiques de la ségrégation, fera l'objet d'une attention toute particulière.

2) le volet théorique exploitera les corrélations obtenues expérimentalement tout en fournissant la composition locale et les paramètres énergétiques du joint de grain donné pour des concentrations de soufre très faibles. A plus hautes concentrations, il s'agira de proposer une modélisation adéquate des interactions en jeu pour une simulation en température des interfaces ségrégeées, en s'appuyant entre autres sur des modèles de liaison métal-non-métal récemment développés [5], pour intégration dans des algorithmes de type Monte Carlo avec relaxation [6].

[1] Y. Mishin, M. Asta and J. Li, *Acta Materialia* 58(2010) 1117-1151.

[2] P. Nowakowski, F. Christien, M. Allart, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall, *Surface Science* 605 (2011) 848-858.

[3] F. Christien, C. Downing, K.L. Moore, C.R.M. Grovenor, *Surface and Interface Analysis* 45 (2013) 305-308.

[4] M. Allart, F. Christien, R. Le Gall, P. Nowakowski, C.R.M. Grovenor, *Scripta Materialia* 68 (2013) 793-

796.

- [5]H. Amara, J.-M. Roussel, C. Bichara, J.-P. Gaspard, and F. Ducastelle, Phys. Rev. B **79** (2009) 014109
[6]I. Braems, F. Berthier, J. Creuze, R. Tétot, B. Legrand, Phys Rev B **74** (2006) 113406.

Début de la thèse : Octobre 2015

Profil recherché : La nature du financement du contrat doctoral impose aux candidats d'être classés parmi les meilleurs étudiants de la promotion leur ouvrant droit de débiter une thèse de doctorat. Le travail de thèse comporte à parts égales modélisation et approche expérimentale, pour lesquelles le candidat retenu devra avoir un goût prononcé. Une expérience précédente en simulation numérique ou modélisation constitue un atout majeur.