



Atelier du GdR ModMat

Modélisation de diagrammes de phases dans des systèmes réalistes: défauts, surfaces, nanoalliages.



26-27 juin 2017 - Institut Henri Poincaré, Paris



Organisatrices: C. Goyhenex (IPCMS, Strasbourg), F. Berthier (ICMMO, Orsay), C. Mottet (CINaM, Marseille)

Programme de l'Atelier :

Modélisation de diagrammes de phases dans des systèmes réalistes : défauts, surfaces, nanoalliages

Lundi 26 juin 2017:

Modératrice : Christine Mottet, CINaM, AMU-CNRS, Marseille.

14h00 Yann Le Bouar, LEM, ONERA-CNRS, Châtillon.

« Quelques éléments sur les diagrammes de phases. »

15h00 Olivier Hardouin Duparc, LSI, CEA-CNRS-X, École polytechnique, Palaiseau.

« Le B-C, un système complexe sans modèle simple. »

15h30 Paul Eymeoud, CINaM, AMU-CNRS, Marseille.

« Modèle d'Ising effectif en liaisons fortes pour l'exploration thermostatique du diagramme de phase de Zr-H. »

16h00 Pause café

16h45 Jacek Goniakowski, INSP, UPMC-CNRS, Paris.

« Mixed nano-oxides: microscopic mechanisms behind their thermodynamic characteristics. »

17h30 Christine Goyhenex, IPCMS, Université de Strasbourg-CNRS, Strasbourg.

« Tight-binding strategy to model the energetics of magnetic alloys and nanoalloys. »

18h00 fin de la première journée

19h30 Dîner au restaurant: “Le Buisson Ardent”

25, rue de Jussieu, Paris 5ième.

Mardi 27 juin 2017:

Modératrice : Claudine Noguera, INSP, UPMC-CNRS, Paris.

09h15 Mathieu Fèvre, LEM, ONERA-CNRS, Châtillon.

« Vers un diagramme de phase réaliste pour le système Co-Pt. »

10h00 Alexis Front, CINaM, AMU-CNRS, Marseille.

« Phase diagrams and surface segregation in the case of Co-Pt alloys, surfaces and nanoalloys. »

10h30 Pause café

11h15 Céline Varvenne, CINaM, AMU-CNRS, Marseille.

« Solute strengthening in FCC High Entropy Alloys. »

12h00 Pause repas

Modératrice : Anne Hemeryck, LAAS, UPS – CNRS, Toulouse.

14h15 Fabienne Berthier, ICMMO, Université Paris-Sud – CNRS, Orsay.

« Les énergies de site : une alternative au développement en amas pour l'étude des diagrammes de phase. »

15h00 Bernard Legrand, SRMP-DMN, CEA, Saclay.

« Si les dislocations ont un coeur, ont-elles un diagramme de phase ? »

16h00 fin

Quelques éléments sur les diagrammes de phase

Y. Le Bouar,

LEM, CNRS/ONERA, Châtillon

La thermodynamique d'équilibre offre un cadre général pour la description de la matière à l'échelle macroscopique. Pour des conditions extérieures données, la matière s'organise à l'équilibre en régions macroscopiques homogènes, les phases, et cette information est rassemblée dans une représentation graphique appelée diagramme de phase. Dans une première partie, je présenterai les diagrammes de phase macroscopiques et leurs caractéristiques les plus remarquables. Dans une deuxième partie, je discuterai des diagrammes de phase en présence de contraintes de cohérence. Enfin, je terminerai en abordant certaines difficultés qui apparaissent lorsque l'on souhaite étendre le concept de diagramme de phase aux nanoalliages.

Le B-C, un système complexe sans modèle simple

Antoine Jay, Olivier Hardouin Duparc, Jelena Sjakste et Nathalie Vast

LSI, CEA-CNRS-X, École polytechnique, Palaiseau

Des carbures de bore aux borures de carbone, le système B-C, bore-carbone, est un système industriellement important parce que le bore ^{10}B est absorbeur de neutrons ou parce que le carbure de bore ' B_4C ' est un matériau très dur, très léger et moins cher et moins oxydable que le diamant en régime abrasif. Le diagramme de phase du système B-C est complexe, depuis les structures icosaédriques riches en bore jusqu'aux structures graphitiques ou adamantines riches en carbone. La complexité de ce système nécessiterait sans doute de recourir à des modèles simplifiés mais cela reste un challenge qui n'a encore jamais été tenté. Et il n'est pas sûr que ce système puisse être abordé par une approche simplifiée. Il n'est pas sûr qu'on puisse identifier un effet de taille séparable d'un effet chimique. Le bore et le carbone sont voisins dans le tableau périodique (selon les calculs de Clementi et al. en 1967, le carbone, à un électron de plus que le bore, est significativement plus petit, de 64% en volume !). Le bore et le carbone peuvent chacun exister dans de multiples structures stables ou très métastables. Pour les systèmes B_{1-x}C_x , de nombreuses structures sont également trouvées, stables ou métastables comme par exemple la phase $(\text{B}_{11}\text{C})\text{CC}$ qui devrait être plus résistante sous choc que la phase $(\text{B}_{11}\text{C})\text{CBC}$ (i.e. la B_4C), cf. [1,2].

Le diagramme de phases en pression et température du système B_{1-x}C_x a été récemment calculé de manière extensive en ab initio pour des pressions et des températures allant jusqu'à 80 GPa et 2000 K respectivement, et pour x variant de zéro à un [3].

[1] A. Jay, N. Vast, J. Sjakste and O. Hardouin Duparc, *Carbon-rich icosahedral boron carbide from first principles*, Applied Physics Letters **105** (2014) 031914

[2] A. Jay, thèse soutenue le 17 avril 2015 à l'École polytechnique, Palaiseau, France

[3] A. Jay, O. Hardouin Duparc, J. Sjakste and N. Vast, *Theoretical phase diagram of boron carbide at high pressure and temperature*, à soumettre

MODELE D'ISING EFFECTIF EN LIAISONS FORTES POUR L'EXPLORATION THERMOSTATISTIQUE DU DIAGRAMME DE PHASE Zr-H

Paul EYMÉOUD

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire / Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille

Directeurs de thèse : Guy TRÉGLIA (CINaM), Fabienne RIBEIRO (IRSN)

Au cours de son utilisation en réacteur, la gaine en zircaloy des crayons combustibles s'oxyde en surface, ce qui conduit à une libération d'hydrogène qui peut diffuser et précipiter au sein de la matrice en zirconium. Ces précipités d'hydrure fragilisent le matériau notamment par abaissement de la ductilité et de la limite de rupture, et peuvent, s'ils subissent une sollicitation importante, être le lieu d'amorçage de fissures. Ceci constitue un enjeu de sûreté nucléaire, car l'intégrité de la gaine, première barrière de sûreté, doit être maintenue durant l'ensemble du cycle de vie du crayon combustible : fonctionnement en réacteur, transport et entreposage. Pour répondre à cet enjeu, il s'impose d'analyser les mécanismes régissant la précipitation et la dissolution des hydrures de zirconium sur une gamme étendue de temps, de température et de contraintes mécaniques.

Face aux nombreuses incertitudes relatives à la nature, la stabilité et les cinétiques de transformation de ces hydrures, les objectifs de mon travail de thèse se déclinent en deux axes principaux: la clarification du diagramme de phases Zr-H, et la quantification du lien entre hydrures et contraintes locales dans le métal, par des approches de type simulations Monte-Carlo d'équilibre. De telles simulations nécessitent un modèle énergétique atomistique présentant un bon compromis en termes de précision et de coût numérique.

Partant du potentiel à N-corps en liaisons fortes développé par A. Dufresne (précédente doctorante à l'IRSN), précis mais trop coûteux numériquement pour les approches thermostatistiques, un modèle d'Ising effectif a été dérivé, modélisant l'énergie d'ordre du système par une somme d'interactions de paires hydrogène-hydrogène. Cette démarche a mis en évidence une prédominance des interactions entre atomes d'hydrogène premiers et troisièmes voisins (cf. figure). Parallèlement, une comparaison avec des calculs DFT est en cours, dans le cadre d'échanges avec l'UMET Lille (ANR SIZHYP). Ces interactions effectives vont à présent pouvoir être introduites dans un programme de simulation Monte-Carlo grand canonique, pour réaliser l'exploration thermostatistique du diagramme de phase du système Zr-H. Nous investiguerons ensuite l'effet des contraintes sur l'ordre chimique.

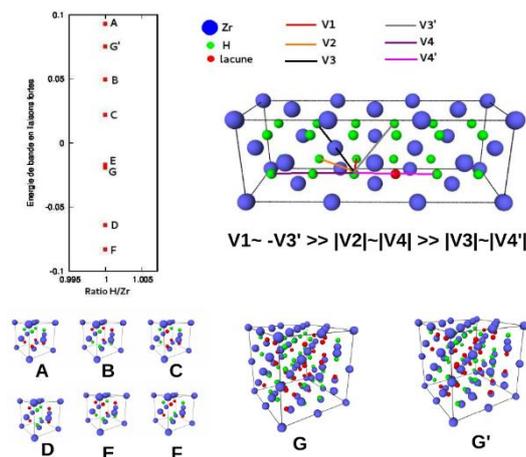


Figure 1 : partie supérieure : à gauche énergies de formation des différentes phases d'hydrures décrites dans la partie inférieure de la figure, et à droite définition et quantification des interactions de paires effectives entre atomes d'hydrogène

Mixed nano-oxides: microscopic mechanisms behind their thermodynamic characteristics

Jacek Goniakowski and Claudine Noguera

*Institut des Nanosciences de Paris
CNRS and Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
E-mail: jacek.goniakowski@insp.jussieu.fr*

Oxides, as the most abundant natural materials in our environment, have been utilized since long, but it is only recently that it becomes clear that many technologies of the XXIst century may be based on oxides and more specifically on artificial nano-oxides. In particular doped and especially mixed (ternary) oxides represent an emerging research field with potential applications in spintronics, materials for energy and environment, etc. Indeed, combining two cations of different size and/or electronegativity is expected to allow modulating the structural and electronic properties of the resulting alloy. However, there are presently large gaps in our understanding of the formation, structures and properties of such mixed-oxide nano-objects, mainly due to a lack of basic concepts.

Relying on selected examples of mixed oxide films ($\text{Ba}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_3$) which are the subject of recent experimental and/or theoretical works, we will exemplify the principal mechanisms responsible for the energetics of mixing in free and metal-supported nano-scale oxide films and discuss the consequences for their thermodynamic properties.

C. Wu, M.R. Castell, J. Goniakowski, C. Noguera, *Phys. Rev. B* **91**, 155424 (2015).

Tight-binding strategy to model the energetics of magnetic alloys and nanoalloys

C. Goyhenex¹, M. Sansa^{2,3}, J. R. Eone¹, G. Tréglia³, B. Legrand⁴,

A. Dhouib⁵ and F. Ribeiro⁶

1. IPCMS, Université de Strasbourg, CNRS Strasbourg, Cedex 2, France
2. Laboratoire de Spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications, Université de Tunis, Tunis, Tunisie.
3. CINaM, AMU-CNRS, Marseille, France
4. SRMP-DEN, CEA, Saclay, France
5. College of Science, Dammam, Department of Chemistry, University of Dammam, Saudi Arabia
6. IRSN, Bat. 702, C.E. Cadarache, BP3-13115 Saint Paul-Lez-Durance Cedex, France

Atomistic simulations are widely used to characterize alloys and nanoalloys of transition metals and a good description of nanoparticle size effects on phenomena like ordering or shape changes has been achieved within energy models like the tight-binding second moment approximation (TB-SMA)[1]. Nevertheless, these types of simulations are still requiring improvements in particular by taking into account the magnetism in energy models, for a better description of segregation and ordering phenomena when interested in magnetic materials [2, 3, 4]. Tight-binding studies of transition metal based systems deviating from perfect bulk (surfaces, nanoparticles, alloys) are usually based on local charge neutrality rules per site, per valence orbital and per element. Unfortunately, such rules do not hold per spin. Based on a recent work on the environment dependence of magnetic moment and atomic level shifts within the tight-binding approximation [5], we present here a methodology to generalize the tight-binding expression of the energy to account for magnetism. This is illustrated in the particular case of CoPt and FeNi alloys, going from perfect pure bulk to alloys and then to alloy surfaces and nanoalloys.

References:

- [1] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston Chem. Rev. 108 (2008) 845
- [2] S. Karoui, H. Amara, B. Legrand and F. Ducastelle, J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 056005
- [3] C. Goyhenex, L. Zosiak, R. Kozubski, G. Tréglia, J. Phys. Cond. Matter, 27 (2015) 455503
- [4] M. Sansa, F. Ribeiro, A. Dhouib, G. Tréglia, J. Phys. Cond. Matter, 28 (2016), 064003
- [5] C. Goyhenex, G. Tréglia, B. Legrand, Surf. Sci., 646 (2016) 261.

Vers un diagramme de phase réaliste pour le système Co-Pt

M. Fèvre¹, V. Pierron-Bohnes², J.-M. Sanchez³, Y. Le Bouar¹, A. Finel¹

¹ *Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA-CNRS, F-92322 Châtillon.* ² *IPCMS, CNRS-ULP, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg.* ³ *Texas Materials Institute, Austin, 78712.*

Les propriétés magnétiques et thermodynamiques de l'alliage Co-Pt sont étudiées expérimentalement et numériquement depuis la fin des années 80 d'abord dans des systèmes massifs, puis dans des couches minces et plus récemment dans des nanomatériaux. La stabilité thermodynamique de l'alliage met jeu ordre chimique, magnétisme et élasticité. Si des mesures en microscopie électronique, diffraction des neutrons et des rayons X ont permis de caractériser le diagramme de phase d'équilibre avec une bonne précision, les modélisations thermodynamiques sur réseau ou avec déplacements des atomes n'ont pas encore reproduit de façon réaliste le diagramme composition-température de l'alliage dans son ensemble. Aujourd'hui, un des intérêts d'une telle réalisation serait de prévoir ses principales modifications (nature des phases, limites de solubilité) pour des systèmes confinés dans lesquels les effets de surface interfèrent fortement avec les effets de volume et d'orienter les choix en termes de synthèse des matériaux.

Dans cette présentation, la méthodologie que nous avons utilisée pour déterminer les paramètres d'un potentiel interatomique et pour calculer le diagramme de phase d'alliages massifs et de nano-alliages sera tout d'abord présenté. Les résultats de mesures de diffusion diffuse, de calculs de structure électronique et de modélisations thermodynamiques seront ensuite discutés. Enfin, l'ensemble des résultats obtenus sera mis en perspective par rapport à des études plus génériques et à des outils thermodynamiques que nous avons développé pour étudier les transformations de phase et les microstructures d'alliages.

Phase diagram and surface segregation in the case of $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ alloys, surfaces and nanoalloys

A. Front¹, B. Legrand², G. Tréglia¹, C. Mottet¹

¹CINaM, CNRS/AMU, Campus de Luminy, Marseille, France

²SRMP-DMN, CEA Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Co-Pt is an interesting system due to the link between atomic arrangement and magnetic behavior, for instance in the field of ultra-high density magnetic storage on nanoparticles. The question arises if bulk ordering remains in nano-sized particles and how surface segregation accommodates core ordering. We propose here a theoretical study of surface segregation and chemical ordering, following a first one performed within a rigid lattice Tight Binding Ising Model [1] (TBIM).

In order to study the Co-Pt alloys in the whole composition range, we performed systematic Monte Carlo simulations in semi-grand canonical ensemble using many-body potential within the Second Moment Approximation of the density of states which allows atomic relaxations. This potential has been fitted to *ab initio* calculations within the density functional theory. We first characterized the bulk isotherms on the whole range of compositions and for different temperatures in order to draw bulk phase diagrams.

Then (111) and (100) infinite surfaces segregation isotherms are studied and compared with bulk phases. Notably we characterized the concentration profile near the surface to highlight if surface segregation modifies the bulk ordered phases at the vicinity of the surface, which will have important consequences on the ordering of nanoparticles of alloys (nanoalloys).

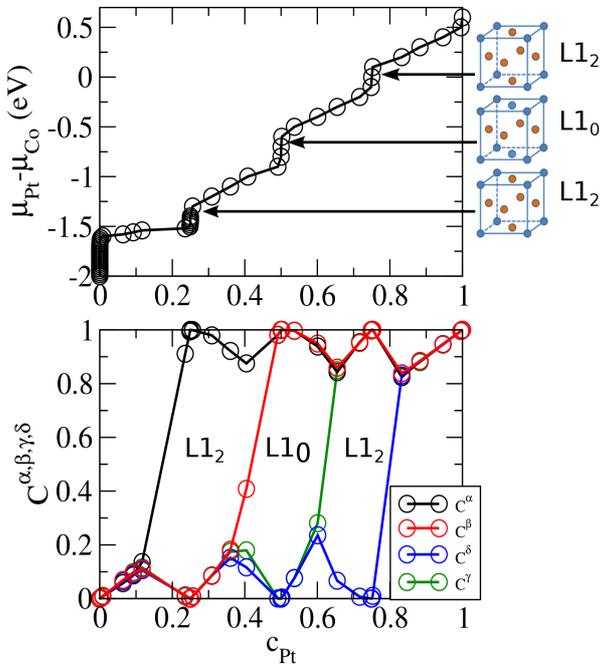


Fig. 1 : Bulk isotherm at 300 K calculated with Monte Carlo simulations in the semi-grand canonical ensemble. At the top, difference of chemical potential $\mu_{Pt} - \mu_{Co}$ as a function of Pt concentration c_{Pt} . At the bottom, sublattices occupation as a function of c_{Pt} .

[1] A. Lopes, G. Tréglia, C. Mottet, *Phys. Rev. B* **91**, 035407 (2015)

Solute strengthening in FCC High Entropy Alloys

Céline Varvenne, Aitor Luque, and W. A. Curtin

Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, Aix-Marseille Univ.-CNRS,
Marseille F-13288, France
Laboratory for Multiscale Mechanics Modeling, EPFL, Lausanne CH-1015, Switzerland

High-entropy alloys (HEA) have been shown to have unique properties that cannot be achieved by usual microalloying processes. In particular, mechanical strength and toughness are usually seen to be improved by increasing the number N of alloy components [1]. The origins of strengthening in these alloys remain uncertain, and theories that predict the observed trends are needed.

Here, we develop strengthening model for multicomponent fcc solid solutions at arbitrary compositions, that is a generalization of the predictive model of *Leyson et al.* [2] for dilute cases. A key aspect in the development is to adopt an effective medium approach, where each elemental constituent is seen as a “solute” embedded into the “effective matrix” of the surrounding material. We validate this model against extensive MD simulations performed on model $\text{Fe}_{(1-x)/2}\text{Ni}_{(1-x)/2}\text{Cr}_x$ alloys. The theory is then applied to predict yield stresses in the Ni-Co-Fe-Cr family of fcc HEAs using only available experimental data, demonstrating the origins of the high strength, high-temperature plateau strength, and detailed trends with composition and number of components in agreement with experiments [3]. A simplified version of the model enables clear identification of the important materials parameters in determining the strength, opening directions toward design of new HEAs. Two examples of such design approaches will be given: new materials investigation within the Noble metals family of HEAs, and improvement of already-fabricated HEAs through dilute additions of alloying elements.

[1] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, *Prog. Mat. Sci.* **61**, 1 (2014).

[2] G.P.M. Leyson, L.G. Hector Jr, W.A. Curtin. *Acta Materialia* **60**, 3873 (2012).

[3] C. Varvenne, A. Luque and W. A. Curtin, *Acta Materialia* **118**, 164-176 (2016).

Les énergies de site : une alternative au développement en amas pour l'étude des diagrammes de phase

F. Berthier¹, J. Creuze¹, B. Legrand²

¹ SP2M/ICMMO, Univ. Paris Sud, UMR 8182, Univ. Paris-Saclay, F91405 Orsay.

² CEA - SRMP, Univ. Paris-Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette.

La compréhension des forces motrices pilotant les diagrammes de phases des alliages binaires est encore très limitée, particulièrement en présence d'un fort désaccord paramétrique entre les constituants. Nous proposons une nouvelle approche s'appuyant sur la détermination des énergies de site dans des solutions solides aléatoires. Ainsi, l'énergie de chaque atome peut être obtenue après relaxation des positions atomiques et triée selon l'environnement local (par exemple en fonction du nombre de premiers voisins d'un type donné) et de la concentration nominale. Cette dernière dépendance, qui intègre la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration, pilote l'effet élastique, autrement appelé effet de taille, en présence d'un désaccord paramétrique). Quand ces énergies de site sont accessibles, typiquement à partir des modèles de liaisons fortes, elles donnent accès à une analyse des forces motrices régissant la thermodynamique des alliages tout en autorisant des simulations Monte Carlo sur réseau intégrant l'effet des relaxations atomiques. Nous illustrerons les potentialités de cette approche en considérant deux alliages présentant des diagrammes de phases assez similaires, Au-Ni et Ag-Cu, alors que l'analyse des forces motrices montre une origine très différente des lacunes de miscibilité observées [1].

[1] F. Berthier, J. Creuze et B. Legrand, Phys. Rev. B **95**, 224102 (2017), Effective site-energy model: A thermodynamic approach applied to size-mismatched alloys

Si les dislocations ont un cœur, ont-elles un diagramme de phase ?

B. Lüthi¹, F. Berthier², L. Ventelon¹, F. Willaime³, D. Rodney⁴ et B. Legrand¹

¹ CEA - SRMP, Univ. Paris-Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette.

² SP2M/ICMMO, Univ. Paris Sud, UMR 8182, Univ. Paris-Saclay, F91405 Orsay.

³ CEA – DMN, Univ. Paris-Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette.

⁴ Institut Lumière Matière, CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1

La ségrégation du carbone au cœur des dislocations vis $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ dans le fer cubique centré est susceptible de modifier fortement la mobilité de ces dislocations et, partant, la plasticité des aciers. Il est donc d'une grande importance technologique d'avoir accès à la distribution des atomes de carbone dans les différents sites (interstitiels) du cœur de ces dislocations, et ce en fonction de la concentration volumique et de la température. Pour ce faire, nous avons entrepris des calculs ab initio permettant de déterminer l'énergie de liaison du carbone avec la dislocation sur les différents sites de cœur [1]. De plus, nous avons déterminé les énergies d'interaction entre atomes de carbone sur ces différents sites. Ces valeurs, obtenues après relaxation des positions atomiques, permettent de définir un Hamiltonien sur réseau effectif. A l'aide de celui-ci, approximation de champ moyen d'une part et simulations Monte Carlo d'autre part donnent accès à la ségrégation d'équilibre sur les différents sites de cœur. Du fait de la présence de nombreux sites inéquivalents en interaction mutuelle, nous observons des transitions ordre-désordre de différents types, fortement couplées entre elles et conduisant à des diagrammes de phases complexes. Notons que ce sont les mêmes ingrédients physiques (nombreux sites cristallographiquement inéquivalents en interaction mutuelle) qui conduisent à des diagrammes également complexes dans le cas des joints de grains [2] ou des agrégats bimétalliques (nanoalliages) [3]. Ajoutons qu'en raison des différentes transitions ordre-désordre prédites, l'évolution de la ségrégation en fonction de la température dans le domaine d'existence des solutions solides de volume (i.e. jusqu'à quelques milliers d'appm) s'écarte très fortement des simples lois attendues en l'absence d'interaction entre atomes de carbone ségrégés.

[1] L. Ventelon, B. Lüthi, E. Clouet, L. Proville, B. Legrand, D. Rodney and F. Willaime, Phys. Rev. B **91**, 220102 (2015); Dislocation core reconstruction induced by carbon segregation in bcc iron.

[2] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot and B. Legrand, Phys. Rev. B **62**, 2813 (2000); Intergranular segregation and ordering effect : a mixed Monte-Carlo - Mean-Field approach.

[3] J. Creuze, F. Berthier and B. Legrand, dans *Nanoalloys: synthesis, structure and properties*, edited by D. Alloyeau, C. Mottet and C. Ricolleau, Springer Verlag (2012); p. 227; Segregation and Phase Transition in Reduced Dimension: From Bulk to Clusters via Surfaces.