

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **05 novembre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Gael HUYNH**

Titre de la thèse : Modélisation de la plasticité induite par transformation dans la zirconie par calculs de structure électronique et potentiels machine learning

Résumé



Les céramiques offrent un grand potentiel pour des applications dans des environnements sévères et corrosifs. Cependant, leur utilisation en tant que matériaux structuraux reste limitée en raison de leur faible ductilité et de leur forte sensibilité aux défauts, entraînant une variabilité significative de la résistance à la fracture. Une avancée majeure a eu lieu en 1975 avec la découverte de la plasticité induite par transformation (TRIP) dans les céramiques à base de dioxyde de zirconium (zirconie). À l'image des aciers, cette plasticité est gouvernée par une transformation martensitique plutôt que par la propagation de dislocations, améliorant ainsi considérablement la résistance du matériau. Pour permettre cette transformation de la phase tétragonale vers la phase monoclinique à température ambiante, des oxydes de terres rares sont utilisés pour stabiliser la phase tétragonale à haute température. L'alliage le plus étudié, la zirconie stabilisée à l'yttrine, ne subit cette transformation plastique qu'après l'apparition de fissures. Bien que cela ralentisse la propagation des fissures, cela ne les empêche pas, limitant ainsi son utilisation à grande échelle. Récemment, un alliage de zirconie stabilisée au cérium a montré des propriétés particulièrement prometteuses, notamment une transformation à des contraintes plus faibles, ce qui empêche la nucléation des fissures et permet d'atteindre de grandes déformations plastiques avant la rupture. Toutefois, l'effet TRIP dans la zirconie reste encore mal compris, ce qui complique la conception de céramiques capables de se déformer au-delà de 1% à l'échelle macroscopique. Ce travail vise à combler cette lacune en proposant une étude approfondie des mécanismes de transformation dans la zirconie, des calculs ab initio aux simulations à grande échelle. Une étude fondamentale de la zirconie est nécessaire pour mieux comprendre cette transformation avant d'examiner les mécanismes à l'échelle nanométrique qui sous-tendent l'effet TRIP dans la zirconie cériée. La première partie de cette thèse est consacrée à une étude ab initio de la zirconie pure et dopée au cérium. Après une discussion sur le choix du fonctionnel, nous présentons les propriétés fondamentales de la zirconie pure. Nous mettons en

évidence les différents chemins d'enthalpie menant à la transformation martensitique et montrons que des phases métastables peuvent intervenir dans le processus. Ensuite, nous analysons les propriétés structurales et énergétiques de la zirconite pour de faibles concentrations de cérium, pertinentes pour les applications mécaniques. Nos résultats indiquent que la stabilisation de la phase tétragonale n'est pas gouvernée par l'expansion volumique attendue due aux liaisons Ce–O plus longues, mais plutôt par l'énergie de substitution, un effet purement chimique. Enfin, un modèle ionocovalent est utilisé pour expliquer les positions privilégiées des atomes de cérium dans le réseau tétragonale. L'étude du comportement en déformation à plus grande échelle nécessite un potentiel interatomique capable de décrire précisément le polymorphisme complexe de la zirconite. Les potentiels classiques existants ayant des limites à cet égard, un potentiel réseau de neurones a été entraîné à partir d'un ensemble de structures issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), spécifiquement conçu pour les transformations induites par la contrainte. En utilisant ce potentiel, nous étudions plusieurs aspects clés de la transformation, notamment l'influence des dopants, de l'orientation cristalline et des conditions aux limites. Nos résultats confirment que les phases métastables prédites par les calculs *ab initio* jouent un rôle crucial dans le comportement de transformation de la zirconite. Nous comparons également ces résultats aux prédictions de la théorie phénoménologique des transformations martensitiques et mettons en évidence ses limites, en particulier dans les cas impliquant des transformations indirectes.

Mots-clés : Zirconite, Simulations atomistiques, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Potentiels réseau de neurones, Plasticité, Transformation martensitique