



HAL
open science

Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation

Oriane Senninger

► **To cite this version:**

Oriane Senninger. Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation. Matériaux. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI069 . tel-01202524

HAL Id: tel-01202524

<https://theses.hal.science/tel-01202524>

Submitted on 21 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Oriane SENNINGER

Thèse dirigée par **Yves BRECHET**

et codirigée par **Frédéric SOISSON**

préparée au sein **Service de Recherches en Métallurgie Physique, CEA Saclay**

et de **Ingénierie - Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production (IMEP-2)**

Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation

Thèse soutenue publiquement le **Le 16 octobre 2013**,
devant le jury composé de :

Monsieur, Pascal BELLON

Professeur à l'Université de l'Illinois à Urbana Champaign, Président

Monsieur, Guy TREGLIA

Directeur de Recherche au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille,
Rapporteur

Monsieur, Michel PEREZ

Professeur à l'INSA de Lyon, Rapporteur

Monsieur, Yves BRECHET

Professeur à Grenoble-INP, Directeur de thèse

Monsieur, Frédéric SOISSON

Ingénieur de Recherche au CEA Saclay, Co-Directeur de thèse



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir bien voulu juger mes travaux. En particulier, je remercie très sincèrement Guy Treglia, Directeur de recherche CNRS et Michel Perez, Professeur à l'INSA de Lyon, d'avoir accepté la charge de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également Pascal Bellon, Professeur à l'université de l'Illinois à Urbana Champaign d'avoir présidé ce jury.

J'ai eu le plaisir d'être encadrée au cours de cette thèse par Frédéric Soisson. Je lui adresse mes remerciements les plus chaleureux pour sa grande disponibilité, son écoute et sa confiance qui ont été très précieuses pour moi tout au long de ces trois années. Je le remercie également pour sa pédagogie, son exigence et ses conseils qui m'ont permis de me former à la recherche et de donner le meilleur de moi-même dans ce travail. Je remercie infiniment mon directeur de thèse Yves Bréchet pour son incroyable disponibilité, pour ses remarques et ses conseils durant ces trois années. Son enthousiasme et son énergie m'ont amené à me dépasser et je lui en suis très reconnaissante.

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration avec Enrique Martinez, chercheur à Los Alamos National Laboratory, Maylise Nastar et Chu-Chun Fu du SRMP. Je tiens à les remercier tous les trois pour les passionnants échanges que nous avons eu au cours de cette thèse (scientifiques et non-scientifiques), pour leur sympathie quotidienne et leur amitié.

Je remercie du fond du coeur Bernard Legrand pour son soutien tout au long de ma fin de thèse, pour son éclairage sur mon travail et pour ses excellents conseils. Je le remercie également de m'avoir mise en relation avec Fabienne Berthier de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay qui m'a accueilli dans son laboratoire durant la période de transition entre mon contrat de thèse et mon postdoctorat.

Je tiens à remercier François Willaime, chef du Service de Recherches de Métallurgie Physique du CEA de Saclay, de m'avoir autorisée à présenter mes travaux dans de nombreuses conférences. Je suis consciente de l'importance de cet exercice pour se former au travail de chercheur et de la chance que j'ai eu de pouvoir m'y confronter fréquemment.

Je remercie affectueusement Emmanuel Clouet de m'avoir supportée au quotidien durant ces trois ans, pour ses conseils et sa grande aide dans mes petits tracés de tous les jours.

Merci à Patricia Matysiak pour sa patience, sa bienveillance et son soutien dans toutes mes démarches administratives et de réalisation de mission.

Merci énormément à Céline Varvenne pour son soutien constant et pour son amitié sincère. Nos partenariats lors des missions resteront de très bons souvenirs de thèse et j'espère que nous nous retrouverons en conférence encore longtemps.

Je remercie également tous les membres du SRMP, permanents et "précaires" pour leur sympathie, leur enthousiasme et les passionnantes discussions que j'ai pu avoir avec chacun au cours de ces trois ans. Merci en particulier à Béatrice dont les conseils et les encouragements lors de la période de rédaction ont été un réel réconfort.

Je remercie enfin profondément mes parents, ma sœur et mon frère pour leurs encouragements et pour leur confiance tout au long du parcours qui m'a mené jusque là. Je ne les remercierai jamais assez pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de mes études. Un très grand merci à Marion, Anne, Amandine et Katia pour leur amitié infaillible et leur grande compréhension. Leur présence a été très importante pour moi et je tiens à leur dire que ce sont des amies formidables.

Enfin je remercie du fond du cœur Guillaume, mon compagnon, pour son soutien constant. Sa compréhension et sa tendresse ont été fondamentales pour mener à bien cette thèse et je lui suis infiniment reconnaissante.

Table des Matières

Introduction générale	3
1 Décomposition de l'alliage Fer-Chrome par vieillissement thermique	7
1.1 Introduction	7
1.2 Propriétés d'équilibre de l'alliage fer-chrome	8
1.2.1 Premiers diagrammes de phases - le problème des basses températures	8
1.2.2 Propriétés magnétiques de l'alliage	11
1.2.3 Détermination du diagramme de phase à basse température	14
1.3 Chemins cinétiques de décomposition de l'alliage	17
1.3.1 Expériences de décomposition	18
1.3.2 Théories classiques de décomposition	23
1.3.3 Simulations à l'échelle atomique	32
1.4 Conclusion	46
2 Méthodes Monte Carlo cinétiques : du saut des atomes à l'évolution des microstructures	49
2.1 Introduction	49
2.2 Equation pilote-simulations Monte Carlo	50
2.2.1 Equation pilote	51
2.2.2 Algorithme AKMC	52
2.3 Modèle de diffusion	54
2.3.1 Modèle d'interactions de paire sur réseau rigide	55
2.3.2 Les fréquences de sauts	55
2.3.3 Les concentrations en lacunes et le problème de l'échelle de temps physique	57
2.4 Application au fer-chrome	59

2.4.1	Modèle d'interactions pour le fer-chrome	59
2.4.2	Modèle I	62
2.4.3	Modèle II : effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage	75
2.4.4	Résultats et commentaires	84
2.5	Conclusion	86
3	Cinétiques de décomposition au cours d'un vieillissement ther- mique	89
3.1	Introduction	89
3.2	Alliages faiblement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison avec la sonde atomique	90
3.2.1	Présentation de l'expérience et de notre simulation	91
3.2.2	Evolution temporelle de la morphologie des phases	92
3.2.3	Composition des phases	96
3.3	Alliages fortement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison à la diffusion de neutrons	99
3.3.1	Analyse de la décomposition dans l'espace réciproque	100
3.3.2	Evolution des paramètres q_m	103
3.3.3	Evolution des facteurs de structure $S(q)$	115
3.3.4	Analyse de la percolation	120
3.3.5	Discussion sur la limite spinodale	122
3.4	Conclusion	123
4	Ségrégation induite par irradiation : étude bibliographique	125
4.1	Introduction	125
4.2	Le phénomène de la ségrégation induite par irradiation	126
4.2.1	Mécanismes à l'origine de la RIS	126
4.2.2	Grandes tendances expérimentales	129
4.3	Résultats expérimentaux dans le fer-chrome	132
4.4	Modélisation de la Ségrégation induite par irradiation	135
4.4.1	Equations de diffusion : modèles phénoménologiques	135
4.4.2	Simulations à l'échelle atomique des profils de concentration	140
4.4.3	Analyses dans le fer-chrome	141
4.5	Conclusion	150

5	Modélisation de la ségrégation induite par irradiation dans les alliages Fe-Cr dilués	153
5.1	Introduction	153
5.2	Modèle de diffusion des interstitiels	154
5.2.1	Données <i>ab initio</i> sur les interstitiels dans l'alliage	155
5.2.2	Modélisation des interstitiels dans le modèle d'interactions de paire	160
5.3	Coefficients de transport	165
5.3.1	Sens des couplages	165
5.3.2	Coefficient de diffusion des interstitiels	168
5.4	Profils de concentration au voisinage des puits de défauts	169
5.4.1	Sens des profils a l'état stationnaire	169
5.4.2	Simulations de la ségrégation induite par irradiation	172
5.5	Conclusion	176
	Conclusion générale	179
	Annexe A : Définitions des concentrations locales	183
	Annexe B : Paramétrage du modèle d'interactions de paire	185
	Annexe C : Paramètre d'ordre à courte distance	187
	Annexe D : Calculs <i>ab initio</i> sur les interstitiels	189
	Annexe E : Modèle énergétique des interstitiels	199
	Annexe F : Modèle de LeClaire	207

Introduction générale

Les réacteurs nucléaires de génération IV et de fusion généreront des flux d'irradiation plus importants que dans les réacteurs actuels. Ces réacteurs nécessitent ainsi des matériaux de structure pouvant supporter ces irradiations. De plus les fluides caloporteurs des réacteurs nucléaires sont des milieux corrosifs. Ainsi les matériaux de structure de ces futurs réacteurs doivent résister à la fois aux irradiations et à la corrosion ainsi qu'aux phénomènes couplés (corrosion sous contrainte induite par l'irradiation).

Les aciers ferritiques riches en chrome sont de bons candidats comme matériaux de structure de ces futurs réacteurs. En effet, ces matériaux ont une bonne résistance au fluage et les fortes teneurs en chrome confèrent au matériau une bonne résistance à la corrosion. Cependant, dans certaines conditions de concentration et de température, l'alliage binaire fer-chrome peut décomposer en volume (appelée décomposition α - α') ce qui peut induire une fragilisation du matériau. De plus, l'irradiation de l'alliage peut induire des variations de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts (joints de grains, dislocations, surfaces...) ce qui peut, si l'alliage s'appauvrit en chrome, sensibiliser le matériau vis-à-vis de la corrosion.

Ces évolutions possibles des matériaux doivent être caractérisées avant d'envisager de les utiliser industriellement et l'étude de l'alliage binaire fer-chrome est essentielle comme première étape de cette compréhension. Ainsi un grand nombre d'études expérimentales et de modélisation ont analysé la décomposition α - α' de l'alliage fer-chrome vieillissant thermiquement. Ces études ont amené à une bonne connaissance des propriétés d'équilibre de l'alliage et ont montré la forte influence des propriétés magnétiques de l'alliage sur ses propriétés thermodynamiques. Cependant les chemins de décomposition de l'alliage depuis un état homogène vers un état d'équilibre ne sont pas bien compris au début de la thèse.

De plus, les études expérimentales et théoriques de la ségrégation induite par irradiation ont montré que ce phénomène est particulièrement complexe dans

les alliages fer-chrome ferritiques et qu'il est difficile de déterminer l'évolution de la concentration en chrome au voisinage des puits de défauts en fonction des conditions d'irradiation (concentration, température, flux d'irradiation...). Ces difficultés expérimentales sont en particulier dues à l'influence du carbone et de l'orientation des puits de défauts sur les profils de concentration au voisinage des puits de défauts. La modélisation par méthode Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique est une méthode de simulation ayant déjà fait ses preuves pour étudier les évolutions de nombreux systèmes hors et sous irradiation. En introduisant de façon précise les propriétés thermodynamiques et les processus de migration des espèces chimiques dans l'alliage on peut reproduire avec ce modèle les chemins cinétiques de décomposition des alliages. Dans les alliages fer-chrome hors irradiation, les espèces chimiques migrent dans l'alliage par un mécanisme lacunaire. Les propriétés de diffusion des espèces chimiques par ce mécanisme sont suffisamment bien déterminées, expérimentalement et par calculs *ab initio* pour tenter une analyse de la décomposition de l'alliage hors irradiation. Sous irradiation, l'alliage évolue par la diffusion lacunaire et interstitielle et les propriétés de diffusion des interstitiels dans l'alliage peuvent être déterminées, du moins à 0 Kelvin, par calculs *ab initio*.

Cette étude a pour objectif à déterminer les chemins de décomposition de l'alliage binaire fer-chrome ferritique hors et sous irradiation et les paramètres physiques qui influencent ces chemins. Nous présentons cette étude en 2 parties. Dans une première partie nous analysons la décomposition volumique de l'alliage fer-chrome hors irradiation. Dans le premier chapitre nous présentons l'ensemble des connaissances sur les propriétés d'équilibre et sur les chemins cinétiques de décomposition de l'alliage fer-chrome hors irradiation. Nous montrons en particulier les limites des théories classiques de décomposition pour comprendre les chemins de décomposition des alliages et justifions le choix de réaliser un modèle Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique pour déterminer les chemins de décomposition de l'alliage.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le modèle Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique que nous avons développé pour analyser les chemins de décomposition de l'alliage fer-chrome hors irradiation. Dans ce modèle nous tentons de reproduire le plus précisément possible les propriétés thermodynamiques de l'alliage et de diffusion des espèces par un mécanisme de diffusion lacunaire. Un modèle thermodynamique satisfaisant de l'alliage ayant été réalisé dans une étude

précédente nous nous attachons surtout à reproduire les propriétés de diffusion des espèces chimiques selon le mécanisme lacunaire. Nous ajustons ces propriétés sur des calculs *ab initio* et tenons compte des effets de température finie sur ces propriétés. Nous nous intéressons en particulier à reproduire l'influence des propriétés magnétiques de l'alliage sur ses propriétés de diffusion. Nous modélisons ainsi l'accélération de la diffusion des espèces chimiques avec la transition ferro-paramagnétique qui peut avoir une influence sur les cinétiques de décomposition de l'alliage dans les cas concentrés. Nous procédons pour cela à une étude détaillée des coefficients de diffusion de l'alliage y compris dans les cas concentrés.

Nous utilisons ensuite ce modèle pour étudier la décomposition de l'alliage par vieillissement thermique dans une large gamme de concentrations et de températures. Cette étude est présentée dans le chapitre 3. Pour cela, nous comparons les décompositions générées par notre modèle à des décompositions expérimentales et analysons l'accord des cinétiques simulées avec les grandes tendances d'évolutions prévues par les théories classiques de décomposition. Cette étude a mis en évidence que la transition ferro-paramagnétique accélère fortement les décompositions dans les alliages concentrés. Cette étude a de plus montrée que notre modèle est en accord suffisant avec les expériences pour les décompositions des alliages faiblement concentrés en chrome vieillissant thermiquement pour développer une analyse de l'alliage sous irradiation.

Nous présentons ainsi dans la seconde partie du manuscrit une analyse de la ségrégation induite par irradiation dans l'alliage. Nous présentons dans le chapitre 4 l'ensemble des connaissances sur le phénomène de la ségrégation induite par irradiation dans les alliages et les analyses réalisées sur l'alliage fer-chrome. Nous montrons dans ce chapitre que l'influence des propriétés de stabilité et de migration des défauts (lacunes et interstitiels) sur les profils de concentration au voisinage des puits de défauts n'est pas encore bien déterminée.

Nous présentons dans le chapitre 5 le modèle que nous avons développé pour analyser la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome. Avec ce modèle, nous cherchons à déterminer les couplages entre les défauts et les éléments de l'alliage et à mettre en évidence le lien entre ces couplages et les profils de concentration au voisinage des puits de défauts. Nous présentons ainsi un modèle du processus de migration des interstitiels et un modèle énergétique développé pour introduire les propriétés de stabilité et de migration des interstitiels dans l'alliage. Nous montrons que notre modèle permet de mettre en évidence l'influence des propriétés de diffusion des lacunes et des interstitiels sur les profils de concentration de chrome

au voisinage des puits de défauts et qu'il existe deux régimes en température tels qu'à concentration fixée, l'alliage tend à s'enrichir en chrome au voisinage des puits de défauts à basse température et à s'appauvrir en chrome à haute température.

Chapitre 1

Décomposition de l'alliage Fer-Chrome par vieillissement thermique

1.1 Introduction

Dans cette thèse nous étudions l'évolution temporelle de l'alliage fer-chrome hors et sous irradiation induite par la diffusion des défauts (lacunes et interstitiels) dans le cristal. Pour comprendre les effets de ces défauts sur l'alliage sous irradiation et les modéliser, il est nécessaire d'avoir au préalable une bonne description de l'évolution de l'alliage hors irradiation. Dans ce cas limite, seules les lacunes sont présentes dans l'alliage et font évoluer le matériau vers son équilibre thermodynamique. De plus, l'analyse des chemins de décomposition de l'alliage fer-chrome hors irradiation présente un intérêt en soi. En effet, comme nous le verrons pas la suite, cet alliage est un système modèle pour l'étude de la décomposition de type spinodale et pour l'étude des effets du magnétisme sur les cinétiques de décomposition.

Dans ce premier chapitre on décrit les connaissances sur la décomposition de l'alliage fer-chrome disponibles dans le domaine public au moment de la thèse. On commence par décrire les propriétés d'équilibre de l'alliage en détaillant les connaissances sur son diagramme de phase et sur ses propriétés magnétiques, car comme nous le verrons au cours de ce mémoire, les propriétés magnétiques de l'alliage ont une forte influence sur sa décomposition. Ensuite, nous présentons l'ensemble des

connaissances permettant de caractériser l'évolution temporelle de l'alliage. Nous présentons d'abord des études expérimentales des cinétiques de décomposition de l'alliage fer-chrome. Nous reportons ensuite les modèles phénoménologiques disponibles pour étudier la décomposition des alliages et analysons leurs limites. Nous voyons en particulier que ces modèles sont fondés sur de nombreuses approximations qui ne sont pas toujours vérifiées par les expériences. Les modèles de décomposition à l'échelle atomique se fondent sur des approximations *a priori* plus proches de la réalité. Nous présentons les modèles numériques qui ont été proposés pour analyser les chemins de décomposition du fer-chrome et détaillons en particulier les modèles énergétiques développés pour reproduire les propriétés d'équilibre de l'alliage. Cette étude bibliographique amène à la conclusion que la décomposition de l'alliage fer-chrome est encore mal comprise et qu'un modèle à l'échelle atomique de cette décomposition est nécessaire pour améliorer les connaissances sur ce sujet.

1.2 Propriétés d'équilibre de l'alliage fer-chrome

L'objectif premier de notre étude est de déterminer les chemins cinétiques de décomposition de l'alliage fer-chrome au cours d'un vieillissement thermique. Un facteur déterminant de l'évolution de l'alliage est son équilibre thermique, et en particulier les concentrations d'équilibre des phases à l'issue de la décomposition. Dans cette section nous présentons l'état des connaissances sur les propriétés d'équilibre de l'alliage en insistant sur l'effet des propriétés magnétiques du système sur ses limites de solubilité.

1.2.1 Premiers diagrammes de phases - le problème des basses températures

En 1938 Becket observe une augmentation de la dureté des aciers ferritiques à 15%Cr entre 640 et 813°C déjà connue sous le nom de "fragilisation à 475°C" [?]. Il montre que ce phénomène est déjà présent dans l'alliage binaire fer-chrome et propose plusieurs explications à cette fragilisation dont une précipitation de phase durcissante. En 1953, Fisher *et al.* [?] valident cette explication en observant à ces températures deux phases cubiques centrées, l'une riche en fer et l'autre riche en chrome.

Depuis, de nombreux diagrammes de phase de l'alliage fer-chrome ont été pro-

1.2 Propriétés d'équilibre de l'alliage fer-chrome

posés, notamment des diagrammes calculés en utilisant la méthode Calphad. La méthode Calphad (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) est une méthode numérique générale pour calculer le diagramme de phase d'un alliage à partir des propriétés thermodynamiques connues [?]. Elle consiste à exprimer l'énergie libre de Gibbs de l'alliage en fonction de paramètres qui sont ajustés sur des données thermodynamiques et calorimétriques disponibles. Cette méthode est très fréquemment employée et actualisée et permet donc de décrire l'avancement des connaissances sur les limites de solubilité d'un alliage, comme ici le fer-chrome.

Le diagramme de phase calculé par méthode Calphad standard est donné sur la figure 1.1 [?]. Ce diagramme de phase a été calculé, comme la plupart des diagrammes de phase, à partir de données d'équilibre expérimentales qui ne sont accessibles qu'à haute température [?]. En effet, en dessous d'une certaine température (environ 700K pour l'alliage fer-chrome), les décompositions nécessitent plusieurs années pour se terminer. Ces durées sont difficilement accessibles à l'expérimentateur.

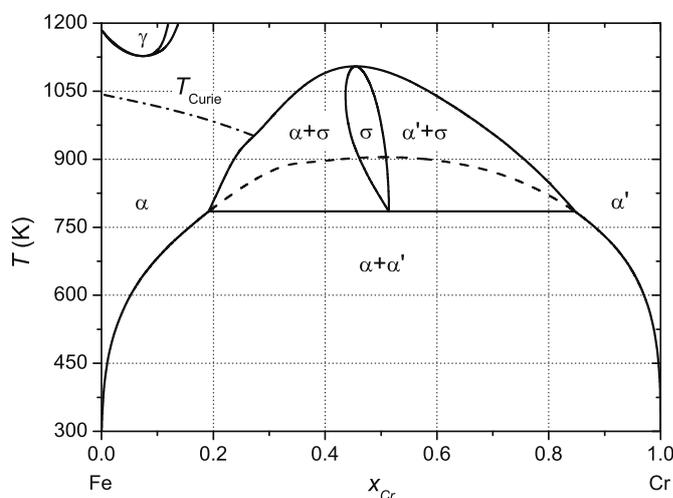


FIGURE 1.1 – Partie de diagramme de phase de l'alliage fer-chrome selon la méthode Calphad [?]. La ligne pointillée indique la limite de solubilité métastable de la décomposition $\alpha - \alpha'$ et la ligne point-tiret représente la température de Curie de l'alliage.

Le diagramme de phase de la figure 1.1 montre des limites de solubilité très précises dans les différentes phases présentées. Cependant il faut noter que ces limites fluctuent suivant les modèles et les conditions expérimentales dans lesquels elles sont mesurées. Pour exemple, on peut voir sur la figure 1.6 la dispersion des

mesures expérimentales des limites de solubilités de la décomposition $\alpha - \alpha'$. Ces limites ne sont donc pas connues aussi précisément que celles présentées sur cette figure.

Au dessus de 1050 K, on observe une "boucle" dans le diagramme de phase correspondant au domaine d'existence de la phase γ . Cette phase γ a une structure cubique à face centrée. Comme notre étude se focalise sur les alliages ferritiques on ne s'intéressera pas par la suite à cette phase.

Selon ce diagramme de phase, aux températures inférieures à 900 K l'alliage se décompose en deux phases α (riche en fer) et α' (riche en chrome). Ces deux phases ont des paramètres de maille très proches [23]. Entre $\sim 800\text{K}$ et $\sim 1100\text{K}$ une phase intermétallique appelée σ se forme. Cette phase a une structure complexe contenant 30 atomes par maille élémentaire et une composition autour de 50%Cr [?]. Comme cette phase est particulièrement fragilisante pour les aciers, il est indispensable de l'éviter et cela a motivé des études spécifiques [70]. Néanmoins la formation de cette phase dans l'alliage binaire se produit beaucoup plus lentement que la décomposition $\alpha - \alpha'$. En effet, comme nous le verrons par la suite, la décomposition $\alpha - \alpha'$ de l'alliage depuis une configuration homogène vers son état d'équilibre aux températures de l'ordre de 500°C , se fait dans des temps de l'ordre de la centaine d'heures. En revanche, le temps de formation de la phase σ est de l'ordre de l'année [70]. Il est donc possible d'isoler l'étude de la décomposition $\alpha - \alpha'$ de la formation de la phase σ .

La lacune de miscibilité $\alpha - \alpha'$ de l'alliage admise en 1987, avait une forme symétrique en concentration et par extrapolation une solubilité du chrome dans le fer tendant rapidement vers zéro à basse température. Cependant, une expérience de diffusion de neutrons réalisée par Mirebeau en 1984 [?] a montré qu'à 427°C l'alliage possède une tendance à l'ordre à courte distance pour les concentrations de chrome inférieures à 10%. A partir de ses mesures de diffusion de neutron, Mirebeau a calculé des paramètres d'ordre à courte distance α_i définis par Cowley et Warren [?]. Ces paramètres, définis sur les sphères de coordination i des atomes à l'ordre i 1 et 2, permettent de caractériser si l'alliage a tendance à s'homogénéiser (les coefficients sont alors négatifs) ou s'il a tendance à la séparation de phase (les coefficients sont alors positifs). Mirebeau a mesuré que pour les concentrations inférieures à 10%Cr les paramètres α_1 et α_2 sont négatifs et deviennent positifs pour les concentrations supérieures (voir figure 1.2). Cette observation a été confirmée par la suite par de nombreux calculs *ab initio* [?] [55] que nous présentons ci-après, qui ont montré que cette tendance résulte des propriétés magnétiques de

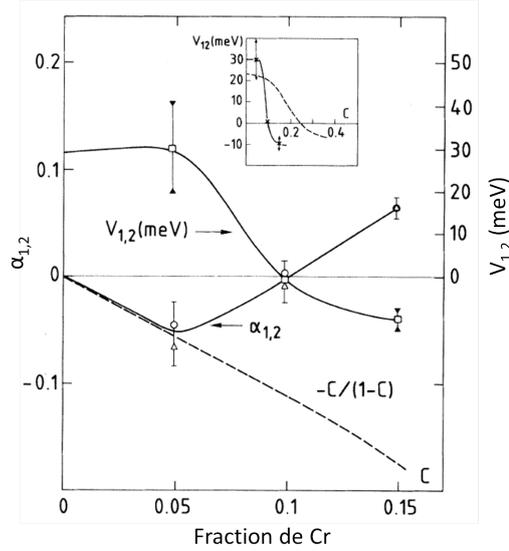


FIGURE 1.2 – Variation du paramètre d'ordre à courte distance moyen $\alpha_{1,2}$ en fonction de la concentration de chrome mesurés à 427°C [?]. Cercles : ajustement des mesures avec 3 paramètres d'ajustement ; triangles : ajustement avec 4 paramètres. Carrés : variation du potentiel de paire moyen $V_{1,2}$ avec la concentration. Insert : variation de $V_{1,2}$ avec la concentration : ligne pleine : résultats expérimentaux, ligne en tirets : calculs théoriques.

l'alliage. Ces résultats suggèrent donc qu'à basse température la limite de solubilité du chrome dans le fer ne peut pas être aussi faible que celle prévue par le calcul Calphad de Andersson et Sundman présenté précédemment.

Pour bien comprendre l'origine de cette inversion de signe des paramètres d'ordre α aux faibles concentrations de chrome, nous détaillons les propriétés magnétiques de l'alliage.

1.2.2 Propriétés magnétiques de l'alliage

De nombreuses études [?, 55, ?, ?] ont montré à partir de calculs *ab initio* que la tendance à l'ordre de l'alliage aux concentrations de chrome inférieures à 10% est liée aux propriétés magnétiques du fer et du chrome et plus spécifiquement à leur état ferromagnétique et antiferromagnétique. Rappelons ici les propriétés du fer et du chrome pur.

L'élément fer pur passe progressivement de l'état ferromagnétique à 0 Kelvin à l'état paramagnétique à 1043 K, sa température de Curie (T_C). Au-dessus de cette température, il est paramagnétique.

L'élément chrome pur a une configuration magnétique en onde de spin (SDW) de 0 jusqu'à 310 Kelvin [?]. C'est à dire qu'il présente un ordre antiferromagnétique

local mais que l'amplitude de son moment magnétique évolue suivant une sinusoïde. La période de cette onde n'est pas dans un rapport rationnel avec la période du cristal (on dit qu'elle est incommensurable). Au dessus de 310 K, sa température de Néel (T_N), le chrome pur est paramagnétique.

Dans sa revue critique, Xiong [63] a compilé un grand nombre de données expérimentales sur la configuration magnétique de la solution solide de l'alliage fer-chrome en fonction de la concentration et de la température reportées sur la figure 1.3. Comme on peut le voir sur cette figure, pour les concentrations

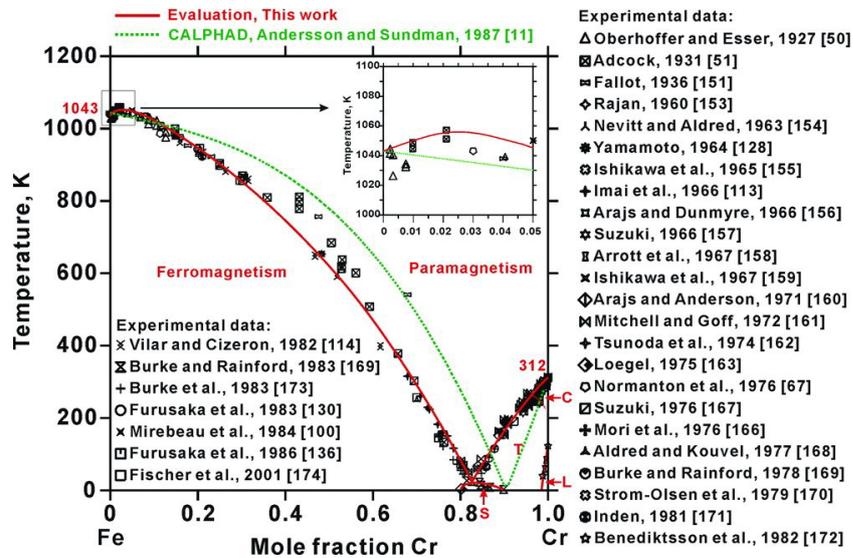


FIGURE 1.3 – configuration magnétique de l'alliage en fonction de la température et de la concentration [63]

inférieures à 80%Cr l'alliage est ferromagnétique à basses températures et la température de Curie de l'alliage varie avec la concentration en commençant par augmenter légèrement pour les faibles concentrations de chrome pour atteindre un maximum aux environs de 2.1%Cr. Puis la température de Curie décroît pour devenir presque nulle aux alentours de 80%Cr.

Pour les concentrations supérieures, on observe dans un domaine très réduit une configuration dite "verre de spin" notée "s" sur la figure 1.3. Au-delà de ce domaine, on peut distinguer globalement un état antiferromagnétique pour les basses températures et un état paramagnétique pour les températures supérieures à la température de Néel. Cette température croît avec la concentration en chrome jusqu'à la température de Néel du chrome valant 310 K.¹

Nous verrons plus tard que les expériences de cinétiques de décomposition sont

1. La zone antiferromagnétique est en fait composée de différents comportements magnétiques en ondes de spin dont le détail n'est pas intéressant dans notre étude.

généralement réalisées à des températures autour de 800 K. On remarque sur la figure 1.3 qu'à ces températures, la solution solide homogène de l'alliage binaire fer-chrome pourra être soit ferromagnétique, soit paramagnétique, mais jamais antiferromagnétique.

Comme nous l'avons vu, des études expérimentales ont montré que l'alliage fer-chrome a une tendance à l'ordre pour les faibles concentrations de chrome. Ces mesures, réalisées à 427°C, ont été interprétées par des calculs *ab initio* (à 0 Kelvin). De nombreuses études DFT [?, 55, ?, ?] ont montré qu'en général, les énergies de formation à 0 K de structures ordonnées sont négatives sous un seuil de 10%Cr (variable selon les approximations) et positif au delà. Nous donnons un exemple de ces calculs sur la figure 1.4.

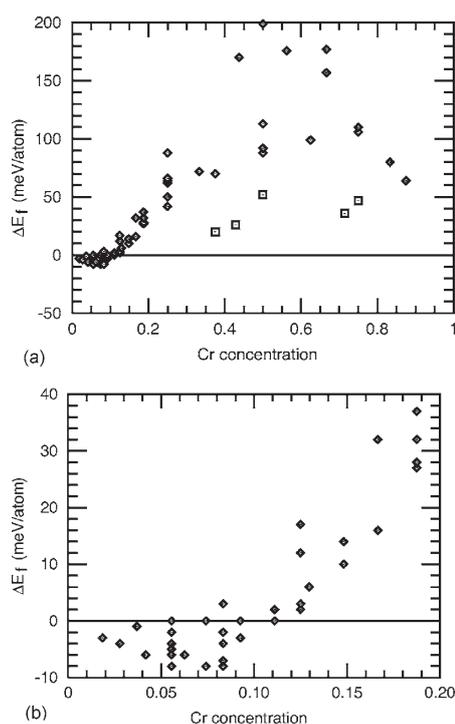


FIGURE 1.4 – (a) Énergie de mélange calculée en DFT dans différentes structures ordonnées en fonction de la concentration de chrome [55]. Les carrés sont des calculs réalisés dans des structures où les atomes de Fe interagissent principalement avec les atomes de Fe et les atomes de Cr principalement avec les atomes de Cr ce qui explique les faibles valeurs de ces énergies de mélange (b) Zoom sur la partie riche en fer de la courbe

Ce phénomène peut s'expliquer de façon schématique par l'analyse des pro-

propriétés magnétiques de l'alliage. En effet, le fait de mélanger un élément ferromagnétique avec un élément antiferromagnétique entraîne des frustrations qui sont exacerbées à forte concentration. Par exemple, si deux atomes de chrome sont premiers voisins, leurs spins ne peuvent pas s'orienter dans la direction opposée aux spins des atomes de fer sans s'aligner entre eux. Il en résulte une frustration se traduisant par une augmentation de l'énergie du système. Cette frustration est supprimée quand les atomes de chrome sont suffisamment loin pour ne pas interagir, ce qui explique la tendance à l'ordre du système aux basses concentrations de chrome. Cependant, au dessus d'une certaine concentration (autour de 10%Cr), les atomes de chrome sont contraints d'interagir et le système a tendance à la séparation de phase pour minimiser son énergie.

Nous avons vu ici que les propriétés magnétiques de l'alliage sont bien connues et qu'elles agissent sur les propriétés thermodynamiques de l'alliage. Ces données ont été intégrées aux calculs Calphad pour mieux déterminer les limites de solubilité de la décomposition $\alpha - \alpha'$ de l'alliage aux basses températures. Nous présentons ces travaux ci-après.

1.2.3 Détermination du diagramme de phase à basse température

Nous avons montré précédemment que le diagramme de phase de l'alliage fer-chrome était bien connu aux hautes températures et que les propriétés magnétiques de l'alliage induisent une tendance à l'ordre pour les faibles concentrations de chrome. Ainsi, à basse température, une solution α en équilibre avec une phase α' riche en chrome ne peut pas être pratiquement pur en fer. Du côté riche en chrome, les calculs *ab initio* [?, 55, ?, ?] montrent une énergie de mélange positive et donc une tendance à la démixtion. Ainsi, la lacune de miscibilité du fer-chrome n'est probablement pas symétrique. Le diagramme de phase Calphad a donc dû être actualisé pour prendre en compte ce phénomène. Ainsi, dans un temps rapproché, Bonny *et al.* [19] et Xiong *et al.* [20] ont proposé de nouveaux diagrammes de phase tenant compte de la tendance à l'ordre aux faibles concentrations de chrome.

Bonny *et al.* a pour cela optimisé le paramétrage Calphad de l'enthalpie libre de l'alliage en l'ajustant sur des limites de solubilité déterminées expérimentalement du côté riche en fer et sur des calculs DFT de l'enthalpie de mélange de l'alliage [?]. Aux températures inférieures à 400°C, les vitesses de décomposition deviennent

très lentes ce qui rend difficile la détermination des limites de solubilité de l'alliage. Ainsi, pour pallier les difficultés expérimentales aux faibles températures, Bonny *et al.* a utilisé des expériences sous irradiation déterminant les limites de solubilité de l'alliage à basse température. En effet, sous irradiation, la concentration de lacunes est plus grande qu'à l'équilibre ce qui accélère la décomposition. Cette accélération peut donc permettre de déterminer les concentrations d'équilibre de l'alliage. Cependant, comme l'explique Xiong dans sa revue critique [63], l'alliage n'est pas à l'équilibre sous irradiation et peut atteindre un état stationnaire qui peut être différent de l'état d'équilibre. Il faut donc, pour utiliser ces expériences, prouver que l'état stationnaire obtenu est l'état d'équilibre. Sous irradiation, les sauts balistiques ont tendance à homogénéiser l'alliage et donc à décaler ses limites de solubilité. Il faut donc montrer que les sauts balistiques sont négligeables par rapport aux sauts thermiques des atomes. De plus, comme nous le verrons au chapitre 4, les flux d'interstitiels et de lacunes vers les puits de défauts peuvent entraîner des gradients de concentration au voisinage des puits et modifier ainsi les limites de solubilité observées. Toutefois Bonny *et al.* observe que les limites de solubilité mesurées dans ces expériences sont indépendantes des doses d'irradiation et du type de particule utilisé pour l'irradiation (électron, proton, neutron). Ainsi ces résultats semblent indépendants des sauts balistiques produits par les irradiations. Certaines expériences utilisées ont été réalisées sur des alliages industriels. Ces alliages contiennent d'autres éléments que le fer et le chrome qui peuvent modifier la décomposition de l'alliage binaire. Bonny montre toutefois que ces expériences ne font que confirmer les limites de solubilité observées dans les alliages binaires. Ainsi les expériences utilisées par Bonny pour déterminer les limites de solubilité de l'alliage fer-chrome du côté riche en fer à basse température semblent valables comme paramétrage du modèle Calphad. Le diagramme de phase proposé à l'issue de ces optimisations [?] est reporté sur la figure 1.5.

Comme le montre Xiong *et al.* [20], il est intéressant de noter que si le modèle Calphad est seulement ajusté sur l'enthalpie de mélange calculée *ab initio* (et reproduit les valeurs négatives de ΔH_{mix} aux faibles concentrations) alors la lacune de solubilité obtenue a une température critique beaucoup plus élevée que les valeurs expérimentales. Cette remarque montre que les propriétés de l'alliage à zéro Kelvin ne contrôlent pas complètement les limites de solubilité de l'alliage. L'évolution en température de l'enthalpie libre de mélange est donc très forte

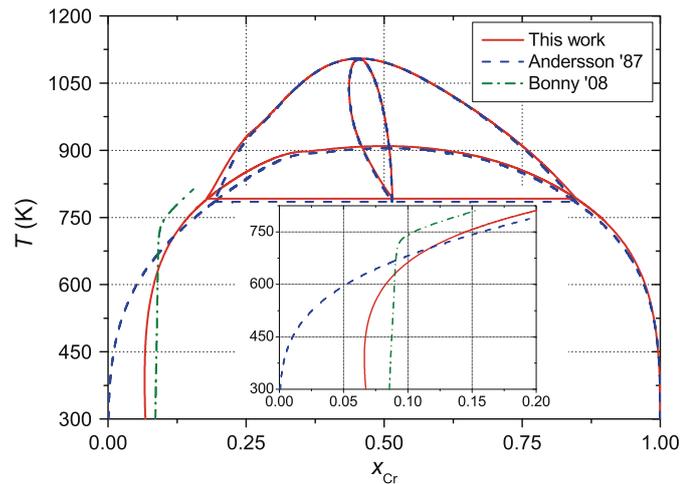


FIGURE 1.5 – diagramme de phase Calphad de l'alliage fer-chrome calculé par Bonny *et al.* [19] comparé à celui d'Andersson et Sundman. La ligne en points-tirets indique une limite de solubilité déterminée par Bonny *et al.* à partir de résultats expérimentaux [?]

dans ce système et nécessite d'être prise en compte.

Xiong, quant à lui, propose une lacune de miscibilité Calphad ajustée sur l'énergie de mélange d'ordre magnétique (MOEM) qui change de signe aux faibles concentrations de chrome [20]. Cette énergie est la différence entre les énergies de mélange du système calculées dans les états ferromagnétique et paramagnétique. Les calculs *ab initio* de cette grandeur donnent des valeurs positives pour les concentrations inférieures à 20%Cr et des valeurs négatives pour les concentrations supérieures. Xiong introduit ce changement de signe dans le modèle énergétique Calphad de l'alliage ce qui conduit à une lacune de miscibilité asymétrique (voir figure 1.6).

Finalement on remarque que les données utilisées pour paramétrer le modèle Calphad ne sont pas les mêmes dans les deux approches, mais qu'elles intègrent toutes les deux les informations expérimentales et théoriques les plus récentes sur l'alliage. On remarque également que ces deux approches génèrent des limites de solubilité en bon accord pour les températures supérieures à 400 K (voir figure 1.6). Ces lacunes de miscibilité sont donc considérées comme plus fiables que les limites de solubilité plus anciennes mais elles n'impliquent pas que les limites de solubilité de l'alliage fer-chrome soient définitivement établies. Pour la suite la lacune de miscibilité déterminée par Bonny *et al.* sera toutefois prise comme référence pour définir les limites de solubilité de l'alliage fer-chrome.

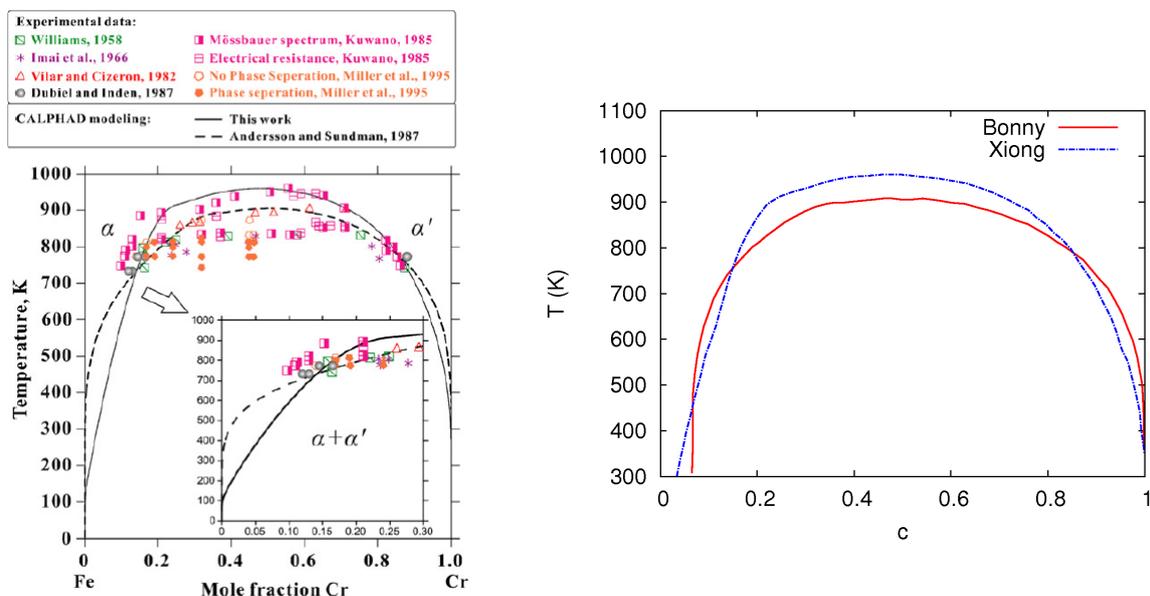


FIGURE 1.6 – lacune de miscibilité Calphad de l’alliage fer-chrome calculée par Xiong *et al.* [20] comparée aux données expérimentales (à gauche) et à la lacune de miscibilité Calphad calculée par Bonny *et al.* [19] (à droite)

1.3 Chemins cinétiques de décomposition de l’alliage

Nous avons montré précédemment que les limites de solubilité de la décomposition $\alpha - \alpha'$ de l’alliage fer-chrome sont assez bien déterminées expérimentalement au dessus de 400°C et qu’elles peuvent être extrapolées aux températures inférieures (jusqu’à $\sim 100^\circ\text{C}$) par des modèles tenant compte des propriétés magnétiques de l’alliage à 0 Kelvin. La question est maintenant de savoir comment l’alliage atteint ses concentrations d’équilibre. C’est à dire : quels sont ses chemins de décomposition ? A quelle vitesse évolue la microstructure ?

De nombreuses expériences ont été réalisées pour caractériser la décomposition du fer-chrome. Nous reportons ici en particulier les expériences qui nous serviront à évaluer le modèle cinétique que nous avons développé et que nous présenterons dans le chapitre suivant. Pour modéliser les cinétiques de décomposition dans un alliage binaire on distingue en général deux approches classiques : les théories de ”germination-croissance” [69, 67] et celles de ”décomposition spinodale” [69, ?]. Ces deux approches phénoménologiques diffèrent essentiellement par le type de fluctuation qui déstabilise la solution solide. Nous en présentons ici les grandes

lignes pour mettre en évidence les hypothèses sur lesquelles elle repose qui sont parfois discutables. Des modèles phénoménologiques plus sophistiqués ont été proposés (la dynamique d'amas par exemple) mais on peut aussi analyser la décomposition de l'alliage par la description à l'échelle atomique des mécanismes de diffusion : c'est la méthode choisie dans notre étude. Dans une dernière partie nous présenterons les études précédentes utilisant cette approche.

1.3.1 Expériences de décomposition

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier les décompositions dans les alliages fer-chrome. Par exemple, la spectroscopie Mössbauer permet de mesurer les fluctuations de composition dans un échantillon à un temps donné [71]. Cette technique consiste à faire diffracter un faisceau de photons γ sur un échantillon qui absorbe les rayonnements dont les fréquences correspondent aux fréquences propres de sa composition. Cette technique expérimentale a été utilisée pour mesurer les limites de solubilité de l'alliage [71] et pour déterminer la limite de la décomposition spinodale (que nous présenterons dans la section (1.3.2)) [?]. Cependant cette technique ne permet pas d'analyser l'évolution des longueurs caractéristiques de la microstructure. La microscopie électronique à transmission (MET) est généralement utilisée pour déterminer l'évolution de la microstructure dans les alliages mais cette technique donne un contraste très faible dans le fer-chrome dû aux numéros atomiques très proches des deux éléments [?, ?]. Finalement les techniques expérimentales les plus pratiques pour analyser les cinétiques de décomposition dans le fer-chrome sont les mesures à la sonde atomique 3D et la diffusion de neutrons aux petits angles. La sonde atomique 3D permet de connaître la configuration atomique d'un échantillon à un temps donné et permet donc de déterminer les longueurs caractéristiques et les concentrations des phases de l'alliage. Nous détaillons cette méthode dans la section ci-après. Une autre méthode qui a particulièrement été utilisée pour caractériser la décomposition de l'alliage fer-chrome est la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Cette technique est directement comparable aux théories de décomposition spinodale (que nous présenterons plus loin dans ce chapitre) et permet donc d'évaluer la validité de ces théories. L'alliage fer-chrome étant un alliage modèle pour étudier la décomposition spinodale (forces élastiques négligeables, vitesse de décomposition pratique pour étudier la décomposition autour de 500°C) beaucoup de mesures en DNPA ont été réalisées dans cet alliage pour analyser

la décomposition spinodale [66, 65, ?]. Nous détaillons donc ici des expériences de sonde atomique 3D et de diffusion de neutron aux petits angles. Pour ces expériences, on insiste sur les travaux réalisés par Novy *et al.* [64], Bley [65] et Furusaka *et al.* [66] car nous comparerons les résultats de nos simulations à leurs résultats expérimentaux (dans le chapitre 3).

1.3.1.1 Expériences de sonde atomique 3D

La sonde atomique 3D est une méthode d'analyse permettant de reconstruire la microstructure d'un échantillon à l'échelle atomique [?]. Elle fonctionne par l'évaporation des atomes en surface d'un échantillon ayant une forme de pointe très fine par un champ électrique. Les atomes arrachés à l'échantillon sont projetés sur un détecteur. La mesure de la position de l'impact permet de déduire la position de l'atome dans l'échantillon et un spectromètre de masse à temps de vol détermine le type de l'atome détecté. Ainsi cette technique permet de visualiser les phases d'un alliage à un temps donné et de déterminer leur espacement, leur taille et leur concentration.

Parmi les expériences utilisant cette technique sur le fer-chrome, Novy *et al.* [64] a analysé la décomposition depuis un état homogène d'un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C. Nous donnons ici les conclusions de cette étude que nous détaillerons dans le troisième chapitre en les confrontant aux résultats de notre modèle. Novy *et al.* observe dans ses expériences que l'alliage décompose par la formation de précipités qui croissent tout au long de la décomposition (voir un exemple sur la figure 1.7). Durant la décomposition, la densité de précipité diminue ce qui est

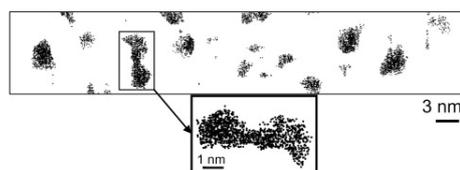


FIGURE 1.7 – mesure de sonde atomique 3D dans un alliage à 20%Cr vieilli 100 heures à 500°C [64]

en accord avec la théorie de la coalescence (que l'on présente plus loin). Novy *et al.* observe également que la concentration dans les précipités augmente au cours de la décomposition et se stabilise à la concentration d'équilibre en environ 400 heures. Cependant, il faut être vigilant sur les valeurs des concentrations mesurées dans les précipités de petite taille (inférieure à 2nm, ce qui est la taille des précipités observés aux temps faibles dans cette expérience), car ces valeurs

sont particulièrement sensibles aux erreurs sur la position détectée des atomes dues au processus d'évaporation de la sonde [72].

Une autre expérience a été réalisée par Novy *et al.* pour un alliage à 25%Cr vieilli à 500°C [40]. Dans cette expérience on observe que l'alliage a une structure percolée dont la longueur caractéristique entre les phases croît avec le temps.

Cette méthode expérimentale est donc très pratique pour analyser la microstructure de l'alliage et déterminer son évolution au cours du temps, en particulier en analysant les longueurs caractéristiques de la décomposition (distance entre les phases, taille des précipités...). La concentration des phases peut aussi être déterminée par cette méthode mais il faut être vigilant sur la concentration déterminée dans les précipités de petite taille dont l'incertitude peut être très forte.

1.3.1.2 Expériences diffusion de neutrons

Une autre méthode expérimentale utilisable pour caractériser la décomposition du fer-chrome est la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) (SANS : Small Angle Neutron Scattering en anglais). Elle est fondée sur l'observation que la diffraction d'un faisceau de neutrons par un échantillon donne une image de sa décomposition. Le signal généré lors d'une mesure est la transformée de Fourier des fluctuations de concentration dans l'échantillon multipliée par son complexe conjugué [76]. Ce signal est appelé le facteur de structure de la microstructure (noté S). On présente sur la figure 1.8 un exemple de facteurs de structure mesurés à différents temps lors d'une décomposition d'un échantillon de fer-chrome à température fixée. On observe sur cette figure que les facteurs de structure possèdent un maximum qui croît et qui se déplace vers les petits vecteurs d'onde au cours du temps. La position de ce maximum est notée q_m et correspond à la longueur caractéristique de la décomposition. Nous verrons plus tard que la microstructure de l'alliage fer-chrome peut évoluer de deux façons : soit par la croissance de précipités (comme dans l'expérience de Novy *et al.* [64] présentée précédemment) soit par la croissance de deux phases percolées (c'est à dire des phases "continues" et intriquées). (On note que ces deux types de décomposition peuvent être observées successivement lors de décompositions pour certaines compositions de la solution solide de l'alliage comme nous le verrons plus tard.) Les q_m correspondent dans le premier cas à la distance entre les précipités et dans le second cas à la distance entre deux phases α' [65].

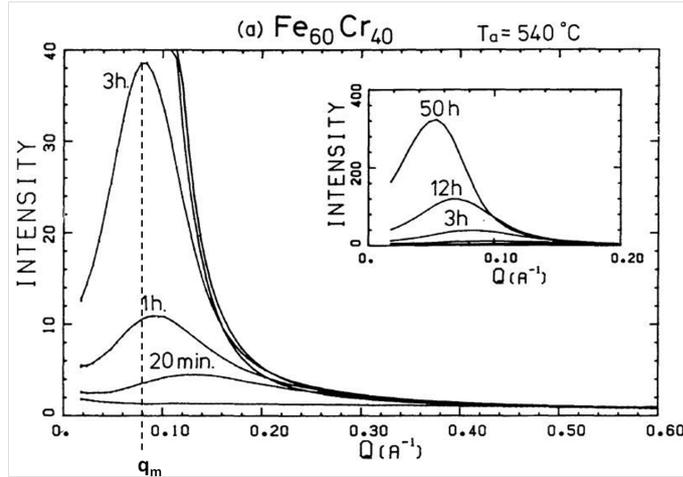


FIGURE 1.8 – exemple de facteurs de structure en fonction des vecteurs d'onde pour différents temps [66]

Plusieurs études ont été réalisées avec cette méthode expérimentales dans le fer chrome pour une large gamme de concentrations (allant de 20% à 60%Cr) et pour des températures allant de 500°C à 540°C [66, ?, 65]. Ces expériences caractérisent la décomposition de l'alliage depuis un état homogène vers son état d'équilibre à température fixée. Nous présentons sur la figure 1.9 l'évolution au cours du temps des q_m mesurés par Bley [65] à 500°C et Furusaka *et al.* [66] à 500 et 540°C pour différentes compositions de l'alliage.

On observe sur cette figure que les q_m mesurés varient peu en fonction de la concentration à température donnée mais qu'ils varient beaucoup avec la température. En effet, à 540°C, la décomposition des alliages à 30% et 40%Cr est 100 fois plus rapide qu'à 500°C (cette accélération est particulièrement forte). Cette variation avec la température a été soulignée par Bley [65] en 1992 qui analyse ce comportement comme une évolution très forte des coefficients de diffusion du fer et du chrome et fonction de la température. Si on suppose que les coefficients de diffusion D dans le fer-chrome suivent une loi d'Arrhenius (de la forme $D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$ où Q est l'énergie d'activation du système), alors pour que la décomposition soit autant accélérée, il faut que les énergies d'activation du fer et du chrome aient des valeurs autour de 6.2 eV. Or, en 1992, les coefficients de diffusion dans le fer-chrome n'avaient été mesuré qu'à haute température et les énergies d'activation mesurées étaient autour de 2 – 3 eV [?, ?]. Nous discuterons ce point en détail dans le chapitre suivant. Une autre explication proposée [65] est que l'ordre à courte distance généré par le recuit à 900°C influence la cinétique de décomposition de l'alliage. LaSalle *et al.* [76]

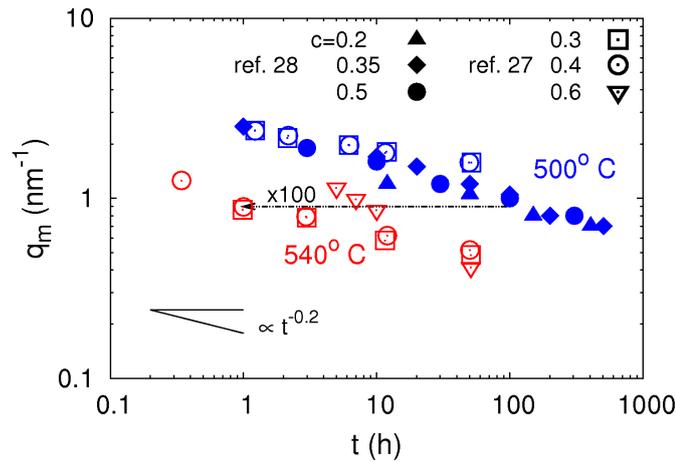


FIGURE 1.9 – évolution de la position du pic du facteur de structure en fonction du temps pour différentes concentrations et températures. Les symboles pleins sont des mesures réalisées par F. Bley [65] et les symboles creux par M. Furusaka *et al.* [66]. Les symboles rouges sont les expériences à 540°C et les symboles bleus à 500°C.

ont en effet montré que le traitement de mise en solution des échantillons peut influencer leur décomposition. Cette hypothèse n'a cependant jamais été évaluée expérimentalement pour le cas de la décomposition observée par Furusaka *et al.* [66]. Ce comportement en fonction de la température est donc jusqu'à maintenant resté inexplicé. Nous analyserons ce phénomène dans le chapitre suivant.

Les auteurs de ces expériences ont comparé leurs résultats expérimentaux aux théories classiques de la décomposition des alliages. Ces théories distinguent deux types de décomposition suivant le type de fluctuation (en fonction de la longueur d'onde et de l'amplitude des fluctuations) faisant évoluer le système : les décompositions de type germination-croissance et celles de type décomposition spinodale [?].

Selon Furusaka *et al.* [66], les décompositions présentées sur la figure 1.9 à 20%Cr et 500°C et à 30%Cr et 540°C sont des décompositions de type germination-croissance et les autres sont des décompositions de type spinodale. Bley [65] a remarqué qu'il n'y a pas de différence notable sur l'évolution des facteurs de structure entre ces deux type de décomposition. Bley a comparé les cinétiques de décompositions mesurées dans les alliages à 35%Cr et 50%Cr avec la théorie de la décomposition spinodale linéaire de Cahn [?] (présentée dans la section 1.3.2.2). Cette théorie, la plus simple des théories de la décomposition spinodale, établie que le maximum du facteur de structure $S(q_m)$ croit exponentiellement avec le temps, que q_m est

indépendant du temps et que les $S(q)$ à temps fixé se croisent en un vecteur d'onde fixe $q_C = \sqrt{2}q_m$. Les expériences de Bley montrent que $S(q_m)$ croît au cours du temps mais pas de manière exponentielle, que q_m évolue au cours du temps vers les petits vecteurs d'onde et que les courbes des $S(q)$ à temps fixé ne se croisent pas en un vecteur d'onde fixe. Ainsi, la décomposition du fer-chrome ne semble pas être en accord avec la théorie linéaire de Cahn. La théorie Langer Bar-on Miller (LBM) [?] est une théorie de la décomposition spinodale plus complète que la théorie de Cahn. Furusaka *et al.* [66] et Bley [65] ont comparé les facteurs de structure mesurés dans leurs expériences à cette théorie et ont observé un bon accord entre cette théorie et leurs expériences aux temps courts. Cependant il faut noter que le bon accord des facteurs de structure calculés avec la théorie LBM avec ceux mesurés expérimentalement est permis par l'ajustement des paramètres utilisés par cette théorie sur les points expérimentaux. Furusaka *et al.* ont aussi observé que, pour les temps courts, $S(q) \sim q^{-2}$, ce qui est en accord avec la théorie LBM présentée plus haut. Pour les temps longs $S(q) \sim q^{-4}$ ce qui est représentatif de phases bien établies avec un interface abrupte [66]. Bley a également montré que la cinétique de décomposition de l'alliage à 20%Cr-500°C était en bon avec la théorie de Langer et Schwartz de la germination [?]. Bley observe en effet que la densité de précipité diminue dès les premiers temps mesurés de la décomposition (à environ 10 heures) et en déduit que les précipités coalescent alors que la sursaturation de la solution solide ($\eta = (c - c_\alpha)/c_\alpha$ où c est la concentration dans la matrice et c_α la concentration l'équilibre de la phase α) n'est pas nulle, ce qui est en accord avec la théorie de Langer et Schwartz. Nous notons que cette observation est en bon accord avec les mesures de Novy *et al.* [64].

1.3.2 Théories classiques de décomposition

Les théories présentées ici permettent de caractériser l'évolution temporelle de la microstructure des alliages. On présente ces théories dans le cas général d'un alliage A-B modèle se décomposant à température fixée en deux phases de concentration c_α et c_β (un exemple de lacune de miscibilité d'un tel alliage est donné sur la figure 1.10 (a)). L'enthalpie libre de l'alliage à l'équilibre à température fixée en fonction de la concentration de la solution solide est donnée par la règle de la tangente commune (en bleu sur la figure 1.10 (b)) qui varie linéairement entre c_α et c_β .

Dans ces théories on distingue deux types de décomposition : la décomposition

par germination-croissance et la décomposition spinodale. La distinction entre ces deux types de décomposition repose sur l'idée que l'on peut définir, à température fixée, une énergie libre de la solution solide homogène de l'alliage G dont l'allure est donnée en rouge sur la figure 1.10 (b). Cette enthalpie libre est une grandeur contrainte puisque l'équilibre thermodynamique d'un alliage dans la lacune de miscibilité correspond à un état décomposé.

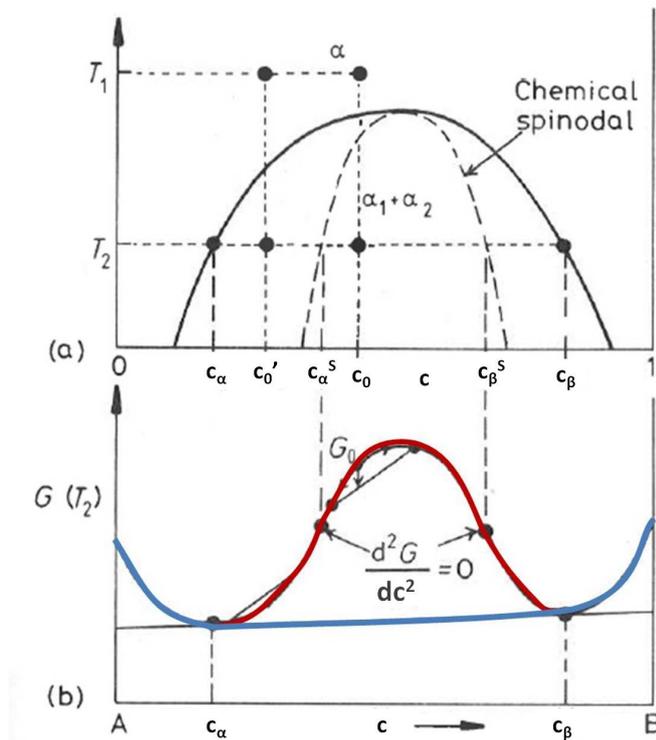


FIGURE 1.10 – (a) lacune de miscibilité d'un alliage A-B avec la courbe de la décomposition spinodale en pointillé. (b) enthalpie libre de la solution solide homogène (en rouge) et de l'alliage à l'équilibre (en bleu) en fonction de la concentration

Les points d'inflexion de G (aux concentrations telles que $\frac{d^2G(c_{\alpha/\beta}^S)}{dc^2} = 0$), notées c_α^S et c_β^S , définissent deux zones :

- pour $c \in [c_\alpha, c_\alpha^S]$ et $c \in [c_\beta^S, c_\beta]$: $\frac{d^2G(c)}{dc^2} \geq 0$. Dans ce cas une variation de concentration de faible amplitude fait augmenter l'énergie du système (voir figure 1.10 b). Ainsi la solution solide homogène est stable vis à vis des perturbations de faible amplitude. En revanche une perturbation avec une forte augmentation locale de la concentration (comme un précipité) fait diminuer l'énergie du système. Le système est donc métastable dans cette zone de concentration et décompose sous forme de précipités. On appelle

cette partie restreinte de la lacune de miscibilité la zone de "germination-croissance" (que l'on détaille en 1.3.2.1).

- pour $c \in [c_\alpha^S, c_\beta^S] : \frac{d^2G(c)}{dc^2} \leq 0$. Dans ce cas une variation de concentration de faible amplitude suffit à diminuer l'énergie du système et donc la solution solide homogène est instable. On appelle cette zone de la lacune de miscibilité, la zone de "décomposition spinodale" (que l'on détaille en 1.3.2.2).

Il est important de remarquer que ces théories sont fondées sur une définition théorique de l'enthalpie libre de la solution solide homogène dans la lacune de miscibilité qui ne peut pas être évaluée expérimentalement. En effet, cette enthalpie libre contient un terme d'entropie configurationnelle qui correspond à l'ensemble des configurations accessibles au système. Or, dans la lacune de miscibilité, la détermination de ce terme entropique nécessite d'explorer l'ensemble des configurations accessibles au système ce qui n'est pas réalisable sans faire évoluer le système vers son état d'équilibre et donc sans éloigner le système d'une solution solide homogène.

1.3.2.1 Germination-croissance

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe une zone de la lacune de miscibilité où le système est stable vis à vis des perturbations de concentration de faible amplitude et ne décompose que par formation de zones à forte concentration, donc par précipitation. La décomposition commence par la formation de germes de précipités, c'est ce qu'on appelle la phase de **germination**.

La théorie de germination classique [69] permet de décrire de façon simplifiée la formation des précipités en les modélisant sous forme de sphères de concentration homogène. Dans cette théorie, l'enthalpie libre de formation d'un précipité de rayon R , $\Delta G_{for}(R)$, s'exprime en fonction d'un terme de formation volumique du précipité et d'un terme surfacique de formation d'un interface :

$$\Delta G_{for}(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g_{ch} + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\beta} \quad (1.1)$$

où Δg_{ch} est la force motrice chimique et le terme $\sigma_{\alpha\beta}$ est l'énergie d'interface du précipité. L'étude de l'évolution de l'enthalpie libre de formation des précipités en fonction de leur rayon R montre une compétition entre les contributions volumiques et d'interface de cette enthalpie libre. Cette compétition induit que seuls les précipités plus grands qu'un rayon critique R^* (d'enthalpie libre de formation ΔG_{for}^*) croissent.

Dans les alliages dilués tels que la phase β est proche d'une solution pure, la force motrice chimique peut être exprimée par [69] :

$$\Delta g_{ch} = -\frac{k_B T}{V_\beta} \ln \left(\frac{c^0}{c_\alpha} \right) \quad (1.2)$$

où c^0 est la concentration initiale de la solution solide. Le taux de germination J est la variation du nombre de germes N_p par unité de volume par unité de temps. La théorie de la germination permet de calculer [?] :

$$J = \frac{dN_p}{dt} = N_0 Z \beta^* \exp \left(-\frac{\Delta G_{for}^*}{k_B T} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (1.3)$$

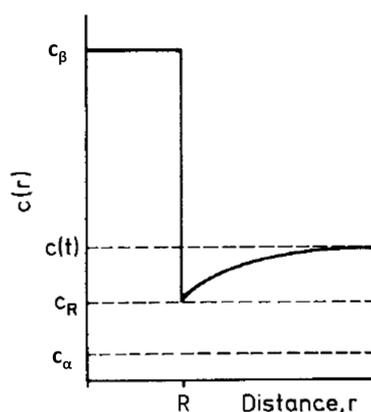
où Z est le facteur de Zeldovitch qui décrit les fluctuations du rayon des germes autour du rayon critique R^* , β^* est le taux d'absorption d'un atome de soluté dans un précipité de taille critique et τ est le temps d'incubation nécessaire à l'installation de la distribution stationnaire de germes sous-critiques ($\tau \propto 1/\beta^* Z^2$). Dans la théorie classique de germination, le taux de germination J est une constante tant que la concentration dans la solution solide est constante. Cette phase de germination fait diminuer la force motrice chimique Δg_{ch} et des germes continuent d'apparaître tant que cette grandeur est non nulle. La théorie de la germination non-classique [?] traite le cas où la concentration des précipités n'est pas homogène est n'est pas égale à la concentration d'équilibre de la phase β .

Lorsque Δg_{ch} devient nulle, la germination s'arrête mais la solution solide est toujours sursaturée. Les précipités grossissent en absorbant les solutés en excès dans la solution solide. C'est la phase de **croissance**. Au cours de cette phase, la quantité de précipité N_p est constante et un gradient de concentration s'établit dans la solution solide autour des précipités (voir figure 1.11).

Un bilan de matière à l'interface d'un précipité permet de montrer que la croissance d'un précipité d'un rayon dR dans un temps dt est de :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{c - c_R}{c_\beta - c_R} \quad (1.4)$$

où D est le coefficient de diffusion des solutés dans la matrice (supposé indépendant de la concentration), c est la concentration de la solution solide loin de l'interface, c_β est la concentration dans le précipité (supposé à l'équilibre) et c_R est la concentration de la solution solide au bord de l'interface. Il est important de

FIGURE 1.11 – profil de concentration autour d'un précipité de rayon R

noter que c_R dépend de R et que si la solution se comporte comme une solution régulière (activité indépendante de la concentration) cette concentration décroît avec le rayon du précipité. Ainsi, d'après l'équation (1.4), les gros précipités croissent moins vite que les petits. En première approximation on peut toutefois considérer que c_R est une constante. Dans cette approximation, la croissance des précipités s'effectue telle que $R \propto t^{1/2}$.

Ostwald [?] a de plus montré qu'il existe un rayon critique R_C , qui augmente lorsque la sursaturation Δ ($\Delta = c - c_\alpha$) diminue, tel que les précipités de rayon supérieur à R_C croissent et ceux de rayon inférieurs se dissolvent (une description analytique de ce phénomène a été proposée par Lifshitz [68]). On appelle ce phénomène "le murissement d'Ostwald". Cette phase de la décomposition où la densité de précipités diminue est appelée la **coalescence**.

La distribution des précipités en fonction de leur rayon peut donc varier par la croissance des précipités mais aussi par leur coalescence. Une théorie classique de la coalescence a été réalisée par Lifshitz, Slyozov et Wagner (théorie LSW) [67] dans l'approximation d'un alliage dilué. Cette théorie induit que : $\overline{R}(t) \propto t^{1/3}$ où \overline{R} est le rayon moyen des précipités et $N_p \propto t^{-1}$.

Il est important de noter que, au murissement d'Ostwald, peut s'ajouter un phénomène de fusion des précipités (appelée coagulation) quand ceux-ci sont suffisamment proches pour interagir. Ainsi, la densité de précipité décroît au cours du temps et la configuration à l'infinie de la décomposition est une solution solide de concentration c_α contenant un précipité de concentration c_β .

Les régimes que nous venons de détailler ne sont distincts dans le temps que si

la solution solide est très peu sursaturée [?], sinon ces régimes se recouvrent. Les méthodes de dynamique d'amas permettent de tenir compte de ces recouvrements.

1.3.2.2 Décomposition spinodale

Quand les alliages sont très concentrés, la solution solide est instable et se décompose pour des fluctuations de concentration de faibles amplitudes. Le régime cinétique correspondant s'appelle la zone de décomposition spinodale.

Les théories de décomposition spinodale sont basées sur le modèle de Cahn-Hilliard [?] qui fait l'hypothèse que l'énergie libre d'un alliage inhomogène f_T contenant une modulation de concentration arbitraire (mais faible) $c(\mathbf{r})$ peut s'écrire :

$$f_T[c(\mathbf{r})] = \frac{1}{V} \int_V [f(c) + K(\nabla c \cdot \nabla c)] d^3r \quad (1.5)$$

où V est le volume du système et K est une constante appelée coefficient de gradient d'énergie. La première théorie qui a été construite pour analyser la décomposition sous ce formalisme est la théorie de Cahn [?]. Dans cette théorie Cahn applique les équations de la diffusion $\vec{J} = -M\vec{\nabla}\mu$ et $\partial c/\partial t = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$ où μ est calculé à partir de l'équation (1.5) (où \vec{J} est le flux de soluté, M est la mobilité atomique et μ le potentiel chimique de la solution) et obtient une équation linéaire de la concentration $c(\mathbf{r}, t)$ en tout point \mathbf{r} et au temps t :

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{M}{n_V} \left[\nabla^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_0} \right) \times c(\mathbf{r}, t) - 2K\nabla^4 c(\mathbf{r}, t) \right] \quad (1.6)$$

où f est la densité d'énergie et n_V est le nombre d'atomes par unité de volume. On note ici que la mobilité atomique M est liée aux propriétés de diffusion de l'alliage par la relation :

$$M = \tilde{D}n_V / \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_0} \quad (1.7)$$

où \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion de l'alliage. Le terme en $2K\nabla^4 c(\mathbf{r}, t)$ correspond à l'évolution de l'énergie du système en présence de fluctuations. Pour déterminer l'évolution du système à partir de l'équation (1.6) il existe deux possibilités : soit on résout l'équation (1.6) numériquement en utilisant des méthodes de champs de phases [?] soit on utilise une approximation linéaire de l'équation (1.6) (c'est la théorie de Cahn).

La théorie linéaire de Cahn est construite sur les hypothèses que M et $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_0}$ sont indépendants de la composition et que les amplitudes des fluctuations de concen-

tration sont faibles, ce qui peut être vérifié uniquement dans les premiers temps de la séparation de phase.

Avec ces hypothèses, l'équation (1.6) peut être traitée dans l'espace de Fourier sous la forme :

$$\frac{\partial S(q)}{\partial t} = 2R(q)S(q) \quad (1.8)$$

où $S(q) = \int [c(\mathbf{r}) - c_0] \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est le facteur de structure de la fluctuation de vecteur d'onde $q = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la fluctuation. L'équation (1.8) a pour solution :

$$S(q, t) = S(q, 0) \exp[2R(q)t] \quad (1.9)$$

avec

$$R(q) = -\frac{M}{n_V} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_0} + 2K * q^2 \right] q^2 \quad (1.10)$$

appelé le facteur l'amplification. La théorie de Cahn [?] établie que $R(q)/q^2$ évolue linéairement avec q^2 .

Si la théorie est vérifiée expérimentalement, le facteur de structure mesuré en diffusion de neutron aux petits angles s'exprime : $S(q, t) = S(q, 0) \exp[2R(q)t]$.

L'analyse de l'équation (1.10) en fonction des signes des paramètres de l'équation montre qu'il existe une longueur d'onde critique λ_C telle que seules les longueurs d'onde supérieures à λ_C croissent en amplitude (R est alors positif). De plus, le facteur d'amplification R est positif et maximal en $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_C$. Les fluctuations ayant cette longueur d'onde sont donc celles qui croissent le plus vite. Les hypothèses posées par cette théorie induisent que λ_m est indépendante du temps et que toutes les courbes $S(q)$ à temps fixé doivent se croiser au vecteur d'onde $q_C = 2\pi/\lambda_C$.

Cependant, il a été observé expérimentalement [65, ?] et dans des simulations Monte Carlo [?] que la position du maximum du facteur de structure q_m évoluait au cours du temps et ce dès le début des décompositions. De plus, les facteurs de structure $S(q, t)$ mesurés dans les expériences et les simulations n'évoluent par de manière exponentielle avec le temps pour aucun vecteur de diffusion et ne se croisent pas en un q_C fixe. Enfin il a été observé que le facteur $R(q)/q^2$ n'évolue pas linéairement avec q^2 . Cette théorie semble donc incomplète.

Cook a ainsi enrichi la théorie en prenant en compte les fluctuations thermiques qui étaient jusqu'alors négligées [?] (la théorie correspondante est appelée la théorie Cahn-Hilliard-Cook). Cette théorie est en meilleur accord avec les expériences [65] mais n'est vérifiée que dans les premiers temps des séparations de

phase.

Langer, Bar-on et Miller [?] ont ainsi développé une autre théorie (dite LBM) qui tient compte des termes non linéaires négligés dans la théorie de Cahn ainsi que des fluctuations thermiques. Pour résoudre l'équation de diffusion établie par cette théorie, il faut une méthode numérique qui a été développée par Langer [?]. Cette théorie prévoit un comportement des décompositions plus conforme aux observations expérimentales [66] et aux simulations Monte Carlo. Cette théorie prévoit en effet que la position du maximum du facteur de structure q_m évolue avec le temps et reproduit l'évolution des $S(q)$ au cours du temps et la courbure observée de l'évolution de $R(q)/q^2$ en fonction de q^2 . Cependant cette théorie fait apparaître des dépendances en temps des paramètres thermodynamiques et cinétiques difficiles à déterminer. Des études ont essayé d'ajuster ces dépendances sur les résultats expérimentaux [65, 66] mais cela n'apporte pas de réponse claire sur la décomposition de l'alliage.

La distinction entre les théories de germination-croissance et de décomposition spinodale peut suggérer deux comportements bien distincts séparé par une "limite spinodale". Nous avons vu que lorsque l'alliage évolue par germination-croissance, la microstructure de l'alliage évolue au début de la décomposition par la croissance de précipités. Quand l'alliage décompose par décomposition spinodale, si la fraction volumique de B est suffisante et si les contraintes élastiques sont négligeables alors la microstructure de l'alliage évolue sous la forme d'une structure percolée dont on donne un exemple sur la figure 3.20. Dans les analyses de cinétiques

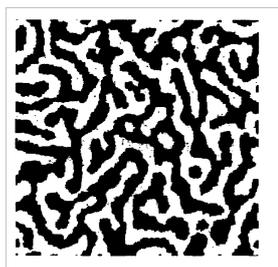


FIGURE 1.12 – exemple de structure percolée dans un alliage modèle A-B [?]

de décomposition (expérimentales ou numériques), l'observation d'une structure percolée à un temps donné amène ainsi souvent à la conclusion que l'alliage a une décomposition de type spinodale. Cette déduction de la nature de la décomposition à partir de la morphologie des phases n'est cependant pas possible. En effet, lorsque la fraction de B est importante, la décomposition de l'alliage

peut amener à observer une structure percolée à un temps donné et ne pas être issue d'une fluctuation de concentration de faible amplitude. C'est donc bien le type de fluctuation faisant décomposer le système qui caractérise la nature de la décomposition. Dans le premier cas le système réagit à une fluctuation de grande amplitude et de petite longueur d'onde et dans le second il réagit à une fluctuation de petite amplitude mais de grande longueur d'onde. Pourtant, comme nous l'avons vu précédemment, des études expérimentales dans le fer chrome ont montré qu'une différence aussi radicale de réponse du système aux fluctuations n'était pas observée et qu'il existait plutôt un continuum de réactions aux fluctuations de concentrations [63].

On remarque qu'il existe des inconvénients à l'utilisation de ces théories. Comme nous l'avons dit plus tôt, ces théories reposent sur l'hypothèse non vérifiable que l'on peut définir l'enthalpie libre de la solution solide homogène pour toutes les concentrations, même quand le système est très instable. De plus, les deux approches posent des hypothèses fortes pour leur déroulement. Par exemple, dans la théorie de germination-croissance, les précipités sont assimilés à des sphères de concentration homogène et les coefficients de diffusion sont supposés être indépendants de la concentration. De même, la théorie de la décomposition spinodale de Cahn nécessite de supposer la mobilité atomique de l'alliage constante. Les théories de décomposition spinodale reposent également sur la définition de l'énergie libre de l'alliage en présence d'une fluctuation qui est difficile à estimer. Enfin, nous avons vu que la décomposition spinodale en approximation linéaire n'est pas applicable sur des cas réels et que même dans le cas non linéaire les paramètres utilisés pour développer les théories doivent être ajustés sur les cinétiques expérimentales.

Ainsi les modèles classiques sont assez limités pour comprendre les chemins cinétiques de décomposition des alliages. Face à ces théories, les simulations à l'échelle atomique ont beaucoup d'avantage. En effet, elles modélisent directement la migration des atomes dans le réseau cristallin et ne demandent donc pas de définir des comportements de décomposition distincts basés sur des hypothèses trop simplistes.

En revanche, ces simulations nécessitent de réaliser un modèle de l'évolution de l'alliage dont le poids numérique limite les durées des décompositions simulées. Nous présentons les simulations réalisées sur la décomposition $\alpha - \alpha'$ de l'alliage dans la section qui suit.

1.3.3 Simulations à l'échelle atomique

Quelle que soit sa composition, la décomposition de l'alliage fer-chrome résulte d'un même mécanisme à l'échelle atomique : les sauts de lacunes. A cette échelle, l'évolution de l'alliage est régie par la physique statistique et les migrations des lacunes dans le cristal sont des phénomènes aléatoires contrôlés par les fréquences de saut des lacunes (notés Γ_{AV} pour les échanges de position entre les lacunes et leurs voisins de type A). Ainsi toute l'information sur la cinétique d'évolution de l'alliage et sur son équilibre est contenue dans les fréquences de saut et dans la façon dont elles dépendent de l'environnement local.

La méthode Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique (AKMC en anglais) permet de simuler la migration des lacunes dans le réseau cristallin de manière aléatoire en fonction de leurs fréquences de saut. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, la modélisation des fréquences de saut des lacunes implique de définir un modèle énergétique qui contienne les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage. Le modèle énergétique défini doit être suffisamment simple pour être utilisé dans un modèle Monte Carlo cinétique et pour simuler des cinétiques de décomposition dans des temps raisonnables. Pour modéliser la décomposition du fer-chrome par méthode AKMC, il faut donc que le modèle énergétique utilisé soit capable de reproduire la forme asymétrique de la lacune de miscibilité de la décomposition $\alpha - \alpha'$ tout en conservant la température critique de la lacune de miscibilité, ce qui n'est pas évident comme nous pourrions le voir.

Pour la majorité des alliages, le modèle énergétique utilisé dans la méthode AKMC est un modèle d'interactions de paires où les énergies dans le système sont exprimées sous la forme de sommes d'interactions de paire constantes [9, 1, 3, 2]. Cependant, ce modèle ne permet pas de reproduire les propriétés asymétriques de l'alliage fer-chrome (enthalpie de mélange, lacune de miscibilité) (comme nous le verrons dans cette section).

Nous présentons ici les modèles énergétiques qui ont été développés pour reproduire les propriétés d'équilibre de l'alliage fer-chrome. La possibilité d'utiliser ces modèles énergétiques dans des modèles de cinétique de décomposition est systématiquement analysée. Nous présentons d'abord les modèles basés sur les potentiels empiriques qui ont été particulièrement développés pour l'étude du fer-chrome. Ensuite nous présentons les modèles d'interactions effectives sur réseau rigide adaptés au système fer-chrome dont certains contiennent une description explicite du magnétisme de l'alliage. Nous concluons ce chapitre en choisissant un modèle énergétique parmi

ces modèles que nous utiliserons dans des simulations AKMC de la cinétique de décomposition de l'alliage fer-chrome.

1.3.3.1 Les potentiels empiriques

Les potentiels empiriques permettent de faire des simulations atomistiques sur réseau relaxé (par exemple des simulations de dynamique moléculaire). Pour les métaux, ces potentiels sont généralement exprimés dans le formalisme de l'atome immergé (EAM : "Embedded Atom Method" en anglais) [?, ?] sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j; r_{ij} < R_C} \Phi_{t_i t_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{t_i}(\bar{\rho}_i) \quad (1.11)$$

où le premier terme est une énergie de répulsion de paires (t_i et t_j désignent la nature des atomes sur les sites i et j distants de r_{ij} et R_C est le rayon de coupure au delà duquel les interactions sont considérées nulles) et le deuxième terme est un terme d'immersion qui dépend de la densité électronique locale $\bar{\rho}_i$. Cette densité est définie par : $\bar{\rho}_i = \sum_{i,j; i \neq j; r_{ij} < R_C} \rho_{t_i}(r_{ij})$ où ρ_{t_i} est la densité électronique atomique de t_i .

Deux types de potentiels ont été développés récemment pour l'étude du fer-chrome : le potentiel EAM à deux bandes (2BM) [41] et un potentiel dépendent de la concentration (CDM) [?].

Potentiel EAM à deux bandes électroniques (2BM)

Dans cette méthode le terme d'immersion de l'équation (1.11) est calculé en prenant en compte dans la densité électronique locale $\bar{\rho}_i$ la contribution de la bande électronique s des atomes en plus de celle de la bande d . Le terme d'immersion contient alors deux fonctions dépendant de l'environnement local des atomes : une pour la bande électronique s et une pour la bande d . Ces contributions au terme d'immersion permettent de reproduire le changement de signe de l'enthalpie de mélange aux faibles concentrations de chrome en ajustant les paramètres du modèle sur les calculs DFT de l'énergie de mélange. Olsson *et al.* [41] a développé un potentiel 2BM ajusté uniquement sur l'enthalpie de mélange de l'alliage pour les faibles concentrations (jusqu'à 10%Cr). Le modèle développé donne donc une enthalpie de mélange négative du côté riche en fer en accord avec les calculs *ab initio*. La lacune de miscibilité calculée avec ce potentiel a une grande limite de solubilité du côté riche en fer. Cependant, ce potentiel modélise aussi une enthalpie de mélange négative du côté riche en chrome alors que les calculs *ab initio* de

l'énergie de mélange montrent une tendance à la démixtion (voir figure 1.4). Ainsi ce modèle génère une limite de solubilité du côté riche en chrome plus grande que la limite de solubilité expérimentales (voir figure 1.13 les points cerclés).

Ce potentiel 2BM a été amélioré par Bonny *et al.* [?] en ajustant le modèle sur les calculs *ab initio* de l'enthalpie de mélange de l'alliage de 0 et 100%Cr. Ce potentiel amélioré donne donc une énergie de mélange asymétrique en accord avec les calculs *ab initio* et est en accord avec les limites de solubilité calculées par Calphad aux faibles températures mais a une température critique trop haute (voir figure 1.13 les carrés).

Potentiel EAM dépendent de la concentration (CDM)

Dans ce modèle, les termes de paire du potentiel ($\Phi_{t_i t_j}$) sont multipliés par des facteurs dépendant de la concentration locale [?]. Le terme de paire hétéro-atomique (Φ_{FeCr}) est exprimé en fonction d'un polynôme de concentration ajusté sur le calcul *ab initio* de l'énergie de mélange de l'alliage [?]. La lacune de miscibilité calculée avec ce potentiel a une forme asymétrique en concentration mais une température critique supérieure à 1200 K (voir figure 1.13 la ligne pointillée).

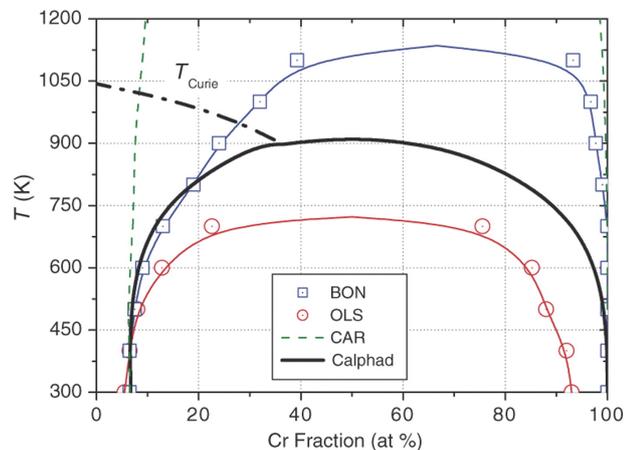


FIGURE 1.13 – limites de solubilité calculées avec les potentiels EAM [?]. CAR pour le potentiel de Caro [?], OLS pour celui de Olsson [41] et BON pour celui de Bonny [?] comparés aux limites de solubilités calculées par méthode Calphad par Bonny *et al.* [?]

Sur la figure 1.13, les lacunes de miscibilité calculées en utilisant les différents potentiels sont comparées. Ces calculs ont été réalisés par simulation Monte Carlo semi-grand canonique (volume, température et gradient de potentiel chimique

fixés) à pression nulle [?]. Ces calculs prennent ainsi en compte les entropies vibrationnelles du système.

Comme on peut le voir sur la figure 1.13, aucune des lacunes de miscibilité calculées avec les potentiels EAM n'est en bon accord avec l'expérience et avec la lacune de miscibilité calculée par méthode Calphad par Bonny [19] présentée dans la section 1.2.3 (voir figure 1.5), en particulier sur la température critique de la lacune de miscibilité. Pour le potentiel d'Olsson on observe aussi que la limite de solubilité du côté riche en chrome est trop faible. Bonny montre dans la référence [?] que les potentiels de Bonny et de Caro génèrent des températures critiques trop hauts à cause d'une sous-estimation des entropies vibrationnelles de mélange et qu'au contraire le potentiel d'Olsson surestime ces entropies.

Modèles cinétiques de décomposition :

Plusieurs modèles AKMC ont été développés utilisant le potentiel empirique 2BM développé par Olsson [41] pour calculer les barrières de migration des lacunes au cours des décompositions simulées [40, ?, ?]. Cependant les potentiels 2BM de Olsson [41] et de Bonny [?] ne donnent les limites de solubilité présentées sur la figure 1.13 que s'ils intègrent bien les entropies de vibration de l'alliage [?]. Sans ces entropies les limites de solubilités calculées peuvent être très différentes [?]. Ainsi, si on souhaite modéliser les limites de solubilité présentées sur la figure 1.13 dans un code AKMC, il faut calculer la vibration des atomes à chaque saut de lacune, ce qui est trop coûteux numériquement. De ce fait, les cinétiques de décomposition réalisées avec ce modèle ne prennent pas en compte les entropies vibrationnelles des atomes et la lacune de miscibilité calculée est beaucoup plus large et beaucoup plus haute que celle présentée sur la figure 1.13. Par exemple, C. Pareige a réalisé une étude par simulation AKMC sur réseau rigide de la décomposition du fer-chrome à 25%Cr et 500°C avec ce potentiel [40]. Elle a montré que les limites de solubilité calculées dans ces conditions sont de 7.5%Cr et 95%Cr alors que selon la figure 1.13, la solubilité du chrome dans le fer est totale à cette température par ce potentiel. Ainsi, la différence entre les limites de solubilité calculées avec et sans les entropies vibrationnelles est très importante. Cependant le plus important est de noter la différence entre les limites de solubilités calculées avec les simulations de C. Pareige et celles obtenues expérimentalement qui sont de 14% et 83%Cr. Cette différence est significative et la force motrice de l'alliage est certainement mal reproduite par ce modèle. Ainsi,

l'utilisation de ces potentiels sur réseau rigide ne permet pas de reproduire les limites de solubilité expérimentales de l'alliage ce qui peut induire des erreurs sur la force motrice de décomposition de l'alliage.

Ce modèle énergétique a toutefois été utilisé dans des simulations AKMC sur réseau rigide pour étudier les cinétiques de décomposition de l'alliage. Des simulations de décomposition de l'alliage fer-chrome ont été réalisées avec ce modèle énergétique pour des concentrations allant de 12 à 25%Cr et des températures allant de 327 à 527°C [?, 40, ?]. La décomposition de l'alliage a donc été principalement étudiée dans le domaine de la précipitation-croissance et à la frontière de la décomposition spinodale. Les modèles cinétiques ont été évalués en comparant les cinétiques simulées à des cinétiques expérimentales réalisées en sonde 3D et en DNPA [65, 64].

Il est à noter que les simulations AKMC sont réalisées sur des boîtes de simulation contenant une concentration de lacune beaucoup plus grande que celle d'un alliage réel. Ainsi, la vitesse de décomposition simulée est beaucoup plus grande que dans un alliage réel ce qui se traduit par une évolution du temps simulé beaucoup plus rapide que le temps réel (comme nous le verrons en détail dans le chapitre 2). Pour comparer les cinétiques simulées aux cinétiques expérimentales, il faut donc modéliser dans les simulations la concentration de lacune réelle de l'alliage. Dans ces études, les cinétiques simulées sont corrigées en les ajustant sur les premiers points des expériences avec lesquelles elles sont comparées. Cet ajustement correspond à faire l'hypothèse que la concentration de lacune dans un alliage en décomposition est constante. Cette grandeur dépend cependant de la microstructure de l'alliage et évolue donc au cours de la décomposition de l'alliage. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, il existe une façon de modéliser la concentration de lacune réelle de l'alliage qui permet de tenir compte de cette évolution de la concentration de lacune au cours de la décomposition mais elle n'est pas appliquée dans ces modèles. Nous notons aussi que, dans ces modèles cinétiques, la barrière de migration à passer pour réaliser un échange entre la lacune et un de ses voisins (de type A) ΔE_m est calculée suivant : $\Delta E_m = E_{mig}^A + \Delta E/2$ où E_{mig}^A est la barrière de migration de de l'élément A dans le fer pur et ΔE est la différence d'énergie du système après et avant le saut. Ainsi, dans ces modèles, les propriétés de diffusion de l'alliage sont uniquement ajustées sur les propriétés de diffusion dans le fer et sont donc considérées comme

indépendantes de la concentration de chrome.

On note quelques résultats sur les chemins de décomposition simulés. Pour un système à 20%Cr évoluant à 500°C, les cinétiques simulées par Castin *et al.* [?] montrent une décomposition de type "germination-croissance" et une évolution du rayon moyen des précipités et de la densité de précipité telle que les phases de germination-croissance-coalescence sont clairement identifiables. Les simulations de Castin *et al.* [?] et Bonny *et al.* [?] montrent aussi dans les mêmes conditions et après ajustement des cinétiques sur les premiers points expérimentaux, un bon accord avec les données expérimentales pour les courbes du rayon moyen des précipités et de la densité de précipité au cours du temps. De même, pour un système à 25%Cr évoluant aussi à 500°C, les cinétiques de décomposition simulées par C. Pareige [40] montrent une structure percolée et une évolution de la distance entre les phases au cours du temps en bon accord avec les résultats de sonde 3D de Novy *et al.* [64].

Les simulations que nous venons de présenter, utilisant des modèles énergétiques basés sur les potentiels empiriques, reproduisent bien l'évolution de la morphologie des phases au cours de la décomposition du fer-chrome mais ne permettent pas de caractériser quantitativement la décomposition (en particulier sur les concentrations d'équilibre des phases et sur les vitesses de décomposition). De plus, les limites de solubilités de l'alliage calculées avec ces simulations sont trop larges et donc ces simulations prévoient une décomposition pour des concentrations où l'alliage est sous-saturé. Ainsi, ces modèles prévoient que l'alliage se décompose pour les concentrations autour de 9%Cr donc que les alliages industriels ne sont pas stables ce qui est problématique.

En parallèle de ces études, d'autres modèles ont été proposés pour analyser les chemins de décomposition de l'alliage en se basant sur des modèles énergétiques d'interactions effectives sur réseau rigide. Nous les décrivons ci-après.

1.3.3.2 Modèles d'interactions effectives sur réseau rigide

Les modèles d'interactions effectives sur réseau rigide correspondent à l'hypothèse que l'énergie d'un alliage dans une configuration atomique donnée peut être exprimée sous la forme d'une somme d'interactions entre les atomes de l'alliage. Nous présentons ici les différents modèles développés pour modéliser les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'alliage fer-chrome en analysant leurs

hypothèses et leurs limites.

Interactions de paire constantes

Les modèles d'interactions de paire constantes sont les modèles énergétiques les plus simples pour modéliser la décomposition des alliages par simulation AKMC. Ces modèles ont été utilisés dans de nombreuses études de décomposition d'alliages binaires et ternaires (Fe-Cu [9], Ni-Cr-Al [1, 3, 2], Al-Zr-Sc [4]). Nous présentons cette méthode dans le cas général de la décomposition d'un alliage A-B.

Les modèles d'interactions de paire constantes se fondent sur l'hypothèse que l'énergie d'un alliage dans une configuration atomique donnée μ peut être exprimée comme la somme des interactions de paire entre les sites du réseau $\varepsilon_{ij}^{(n)}$ tel que :

$$E_{\mu} = \left(\sum_{SYST} \varepsilon_{ij}^{(n)} \right)_{\mu} \quad (1.12)$$

où (n) est le degré de voisinage entre les sites i et j . Pour déterminer l'énergie de l'alliage dans n'importe quelle configuration il suffit alors d'établir un paramétrage des interactions de paire $\varepsilon_{ij}^{(n)}$. Ces énergies de paire peuvent être ajustées sur des données sur l'alliage calculées en potentiel empirique, en DFT ou sur des données expérimentales. Une portée maximale des interactions entre atomes est fixée, qui est déterminée par exemple par calcul DFT des énergies de liaison de structure contenant deux atomes de solutés voisins à l'ordre (n) (lorsque les énergies de liaison calculées à l'ordre (i) deviennent négligeables elles sont mises à zéro dans le modèle).

Dans ces modèles les propriétés thermodynamiques de l'alliage dépendent uniquement des énergies d'ordre à l'ordre n $V_n = \varepsilon_{AA}^{(n)} + \varepsilon_{BB}^{(n)} - 2\varepsilon_{AB}^{(n)}$. A ordre n fixé, si V_n est positif alors l'alliage a tendance à l'ordre pour les atomes voisins à l'ordre (n) (un atome A a alors tendance à s'entourer de voisins à l'ordre (n) de type B et inversement). Si V_n est négatif alors l'alliage a tendance à la démixtion. Dans le modèle d'interactions de paire le plus simple de la décomposition d'un alliage, on ne garde que le terme V_1 (négatif) et les autres termes sont mis à zéro. Dans l'approximation de Bragg-Williams la concentration de l'alliage c est considérée comme homogène et l'énergie de mélange s'exprime par [?] :

$$\Delta E_{mix} = -c(1 - c)\Omega \quad (1.13)$$

où

$$\Omega = \frac{z}{2} V_1 \quad (1.14)$$

$$= \frac{z}{2} \left(\varepsilon_{AA}^{(1)} + \varepsilon_{BB}^{(1)} - 2\varepsilon_{AB}^{(1)} \right) \quad (1.15)$$

avec z le nombre de sites sur la première sphère de coordination des atomes.

L'entropie configurationnelle ΔS_{mix} est exprimée par [?] :

$$\Delta S_{mix} = -k_B [c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (1.16)$$

Cette entropie correspond à l'ensemble des arrangements atomiques possibles dans le cristal.

La lacune de miscibilité de l'alliage est alors donnée par la relation :

$$T_C = -\frac{\Omega}{2k_B} \quad (1.17)$$

où T_C est la température critique de la lacune de miscibilité. Les approximations d'ordre supérieures, comme les simulations Monte Carlo, donnent le même résultat mais avec une température critique plus faible (environ 20% plus faible mais cette différence entre la température critique déterminée en Monte Carlo et par l'approximation de Bragg-Williams diminue quand la portée des interactions augmente).

Dans les modèles plus complexes, où on modélise des comportements différents suivant l'ordre des interactions (certains V_n positifs et d'autres négatifs), il est possible de stabiliser des phases ordonnées différentes [?]. Cependant, dans tous les cas, les modèles d'interaction de paire constantes donnent une enthalpie libre de mélange et une lacune de miscibilité symétriques.

Pour modéliser les cinétiques de décomposition d'un alliage avec ce type de modèle, il faut définir un mécanisme de diffusion des atomes dans le cristal. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les alliages (d'éléments de tailles équivalentes) évoluent par la migration des lacunes présentes dans l'alliage. Ces lacunes migrent dans l'alliage en échangeant leur position avec leurs atomes voisins. Il faut alors développer un modèle simple des barrières énergétiques à passer pour réaliser ces échanges et modéliser correctement la concentration d'équilibre de lacunes dans l'alliage. Ce modèle de diffusion peut être ajusté sur des données expérimentales de diffusion de l'alliage ou sur des calculs *ab initio*.

Une étude de la décomposition de l'alliage fer-chrome aux températures autour de

750K par simulation AKMC a été réalisée avec un modèle d'interactions de paire constantes. Ce modèle, développé par Miller *et al.* [80] propose une évolution de l'alliage par échange direct d'atomes voisins (aucune lacune n'est introduite dans le système). Le modèle énergétique utilisé est un modèle d'Ising classique où les interactions entre atomes sont indépendantes de la composition et de la température. Ce modèle génère donc une lacune de miscibilité symétrique qui est en bon accord avec les limites de solubilité expérimentales à haute température (dont à 750K). Dans ces simulations Miller *et al.* ne s'intéressent pas à modéliser la vitesse de décomposition de l'alliage et se focalisent sur son chemin de décomposition en observant l'évolution de la morphologie des phases jusqu'à l'équilibre. Une simulation à 50%Cr et 750K a ainsi été comparée à une décomposition expérimentale à 45%-773K observée en sonde atomique 3D. Miller *et al.* montrent un bon accord entre la microstructure simulée au pas MC 5000 et celle observée à 500 heures. L'évolution de la distance entre les phases dans cette simulation en fonction des pas Monte Carlo (MCS) a également été analysée [78] et a montré que cette distance évolue suivant $(MCS)^{0.2}$ en accord avec les mesures expérimentales réalisées en sonde atomique 3D. Ce modèle semble donc capable de reproduire l'évolution de la morphologie des phases au cours de la décomposition pour les cas concentrés. Il ne reproduit cependant pas la vitesse de décomposition de l'alliage.

Modèles en développement d'amas classiques

Les développements en amas permettent de représenter l'énergie d'un alliage sur réseau rigide comme une somme d'énergies de configurations à plusieurs sites (singulets, paires, triplets..) [?, ?]. A chaque site est associé une variable d'occupation de site S_i prenant les valeurs ± 1 (A ou B). L'énergie de l'alliage dans une configuration $\vec{S}_i = \{S_i\}_{i=1,\dots,N}$ s'exprime :

$$E(\vec{S}_i) = J^{(0)} + \sum_{\gamma} D_{\gamma} J_{\gamma} \prod_{i \in \gamma} S_i \quad (1.18)$$

où $J^{(0)}$ est une constante et les J_{γ} sont les énergies effectives des types d'amas γ qui sont ajustées sur les énergies de mélange de structures ordonnées calculées *ab initio*. D_{γ} est le nombre total d'amas de type γ dans le système.

Lavrentiev *et al.* [?, ?] ont développé un modèle en développement d'amas pour modéliser les propriétés thermodynamiques du fer-chrome. Ils ont montré qu'il était possible de reproduire les résultats *ab initio* de l'enthalpie de mélange en développant un modèle contenant 12 amas de 2 à 5 atomes et avec des

interactions atomiques allant jusqu'au sixième voisins. Cependant ce modèle ne prend pas en compte les entropies vibrationnelles de l'alliage ce qui conduit à une température critique trop élevée de la lacune de miscibilité déterminée avec ce modèle [?].

Castin *et al.* [?] a utilisé ce modèle en développement d'amas comme modèle énergétique dans des simulations AKMC pour caractériser la décomposition d'un l'alliage à 20%Cr vieillissant à 500°C. Il montre que l'évolution de la taille moyenne des précipités et de leur densité est en bon accord avec les évolutions expérimentales observées par Novy *et al.* [64] et Bley [65]. Toutefois, étant donnée que le modèle en développement d'amas de Lavrentiev *et al.* [?, ?] a une température critique trop haute, la limite de solubilité du chrome dans le fer est trop faible dans ce modèle et qui modifie certainement la force motrice de la décomposition. De plus, comme pour les simulations présentées précédemment utilisant des modèles énergétiques basés sur des potentiels empiriques, la concentration de lacune dans les simulations de Castin *et al.* est plus grande que la concentration d'équilibre de l'alliage et les cinétiques simulées sont beaucoup plus rapides que les cinétiques expérimentales. Castin *et al.* réajuste donc, comme dans les simulations présentées précédemment, ses cinétiques sur les premiers points expérimentaux des expériences avec lesquelles il compare son modèle. Son modèle permet donc de décrire la décomposition de l'alliage seulement de manière qualitative.

Modèles en développement d'amas magnétiques

Des modèles prenant en compte les propriétés magnétiques de l'alliage, inspirés du modèle d'Ising classique, ont également été proposés pour modéliser les propriétés thermodynamiques de l'alliage fer-chrome. Comme nous l'avons vu plus haut, le magnétisme est responsable de la tendance à l'ordre de l'alliage aux faibles concentrations du chrome. Ainsi, ajouter une contribution magnétique à l'énergie de l'alliage permet de reproduire ses propriétés thermodynamiques.

Dans le but de comprendre de façon schématique les propriétés thermodynamiques de l'alliage fer-chrome, Ackland [58] a réalisé un modèle énergétique basé sur des constantes de couplage entre atomes (interactions chimiques) et des constantes de couplage entre moments (interactions magnétiques). Ce modèle définit deux variables pour chaque site du réseau :

- une variable d'espèce chimique $S_i = \pm 1$ (Fe ou Cr)

- un moment magnétique atomique $\sigma_i = \pm 1$ (\uparrow ou \downarrow). Ces moments sont d'amplitude constante ($|\sigma_i| = 1$)

Ce modèle magnétique permet de prendre en compte une première approximation de l'entropie magnétique de l'alliage.

Dans le cas où toutes les interactions sont limitées aux premiers et seconds voisins et sont de même force (ce qui est équivalent à avoir des interactions constantes égales à $1/T$ dans un modèle d'interaction de paire classique [58]), l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{i,j>i} \left(\frac{1}{2}(S_i + S_j)\sigma_i\sigma_j + \frac{1}{2}(1 - S_iS_j)\sigma_i\sigma_j \right) \quad (1.19)$$

où le premier terme décrit les interactions entre atomes de même espèce et le deuxième terme décrit les interactions entre atomes d'espèces différentes. Ce modèle, malgré ses très fortes hypothèses (toutes les constantes de couplage sont supposées égales), permet de reproduire l'asymétrie de la lacune de miscibilité de l'alliage, la diminution de la température de Curie avec la concentration en chrome et le fait que la température de Curie soit beaucoup plus grande que la température de Néel (voir figure 1.14). L'introduction d'un modèle magnétique

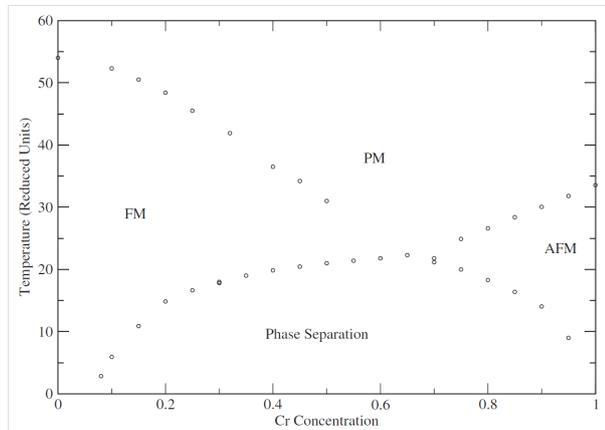


FIGURE 1.14 – diagramme de phase magnétique et chimique par le modèle d'Ackland [58]

permet donc de comprendre les grandes lignes de la physique de cet alliage. La limite principale de ce modèle est qu'il ne reproduit pas l'inversion de signe de l'énergie de mélange de l'alliage.

Lavrentiev *et al.* [59] ont réalisé un modèle en développement d'amas magnétique en ajoutant des interactions magnétiques à un modèle d'interactions

chimique de site et de paire. La caractéristique principale du modèle est que les moments magnétiques des atomes \vec{M}_i peuvent varier en direction et en amplitude. Dans ce modèle l'énergie de l'alliage dans la configuration \vec{S}_i s'exprime :

$$\begin{aligned}
 E(\vec{S}_i) = & J^{(0)} + J^{(1)}\Sigma_i S_i + \Sigma_{i,j\neq i} J_{ij}^{(2)} S_i S_j \\
 & - \Sigma_{i,j\neq i} \left(J_{ij}^{(0)} + J_{ij}^{(1)}(S_i + S_j) + J_{ij}^{(2)} S_i S_j \right) \vec{M}_i \vec{M}_j \\
 & + \Sigma_i \left(A^{(0)} + A^{(1)} + \Sigma_{j\neq i} A_{ij}^{(2)} S_i S_j \right) \vec{M}_i^2 \\
 & + \Sigma_i \left(B^{(0)} + B^{(1)} + \Sigma_{j\neq i} B_{ij}^{(2)} S_i S_j \right) \vec{M}_i^4 \quad (1.20)
 \end{aligned}$$

où les $J^{(n)}$ sont des constantes de couplage non magnétiques entre n ème voisins. $A^{(n)}$ et $B^{(n)}$ sont des termes de site qui déterminent l'amplitude et la direction des moments magnétiques. Les $J_{ij}^{(n)}$ sont les paramètres d'interactions magnétiques. Ce modèle permet de reproduire les calculs DFT de l'énergie de mélange de l'alliage en ne tenant compte que des interactions chimiques aux premiers et seconds voisins et des interactions magnétiques jusqu'aux cinquièmes voisins. Avec ce modèle, il est donc possible de reproduire quantitativement l'inversion de signe de l'énergie de mélange à 0 Kelvin avec des interactions plus simples qu'avec le modèle en développement d'amas classique [?]. Cependant, ce modèle nécessite un traitement statistique très coûteux numériquement pour calculer les orientations et les amplitudes des moments magnétiques. De ce fait la lacune de miscibilité générée par ce modèle n'a jamais été calculée. On remarque que ce modèle ne tient pas compte des entropies vibrationnelles de l'alliage et qu'il est donc probable qu'il génère une lacune de miscibilité avec une température critique trop élevée. Ce modèle est également trop coûteux numériquement pour être utilisé dans des simulations AKMC.

Le modèle d'interaction dépendant de la concentration locale

Nous avons vu plus haut que le modèle d'interactions de paire constantes amenait à une lacune de miscibilité symétrique. Une adaptation possible de ce modèle pour reproduire les propriétés thermodynamiques asymétriques de l'alliage fer-chrome est d'introduire une dépendance en concentration dans les interactions de paire.

L'idée de ce modèle, développé par Levesque *et al.* [5] est de donner une dépendance en concentration à l'énergie d'ordre Ω (voir équation (1.13)) ajustée sur les calculs DFT de l'enthalpie de mélange. Cette dépendance en concentration

est reportée uniquement sur les interactions de paire $Fe - Cr$ via l'équation (1.15).

Les calculs DFT produits par Levesque *et al.* [5] pour paramétrer le modèle ont été réalisés sur des supercellules homogénéisées par la méthode SQS (Special Quasi Random structures) qui permet de maximiser l'homogénéisation des supercellules [33]. Cette méthode permet donc de générer des structures qui correspondent à l'approximation de Bragg-Williams.

On présente sur la figure 1.15 les calculs DFT de Levesque *et al.* utilisant deux potentiels. Les calculs DFT nécessitent d'utiliser des potentiels développés avec des approximations qui peuvent influencer les résultats des calculs. Il est donc important d'évaluer ces approximations et de déterminer leur influence sur les résultats des calculs. Sur la figure 1.15, les points noirs sont des calculs réalisés avec un potentiel "Projector Augmented Wave" (PAW) (présenté dans les références [29, 30]) dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) [31]. Les points rouges sont des calculs utilisant un pseudopotentiel à norme conservée (NC) [32] également dans l'approximation des gradients généralisés. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, Levesque *et al.* ont choisi de garder pour la construction du modèle les calculs réalisés avec le potentiel PAW [5].

La dépendance en concentration de l'énergie d'ordre Ω est obtenue en ajustant une fonction de la concentration sur les calculs *ab initio* de l'enthalpie de mélange réalisés en structure SQS avec ce potentiel (voir figure 1.15). Cette fonction est trouvée en utilisant le formalisme de Redlich-Kister qui donne une forme polynomiale d'ordre trois à l'énergie d'ordre Ω [5].

Pour calculer la lacune de miscibilité de l'alliage par méthode Monte Carlo avec ce modèle, il faut déterminer un ordre maximal des interactions entre atomes. Pour l'alliage fer-chrome il a été montré par calcul DFT de l'énergie de liaison de deux atomes de chrome voisins à différents ordres que les interactions aux ordres supérieurs aux deuxièmes voisins peuvent être négligées [5].

La lacune de miscibilité de l'alliage calculée en Monte Carlo avec ce modèle est en bon accord avec la lacune de miscibilité déterminée par méthode Calphad par Bonny *et al.* [?] à basse température. Cependant cette lacune de miscibilité possède une température critique trop élevée (supérieure à 2000 K). Cela est certainement dû à la non prise en compte des entropies non configurationnelles (vibrationnelle et magnétique) qui sont élevées dans ce système.

L'objectif de ce modèle étant de calculer la lacune de miscibilité de l'alliage fer-chrome et non de modéliser les propriétés thermodynamiques en température

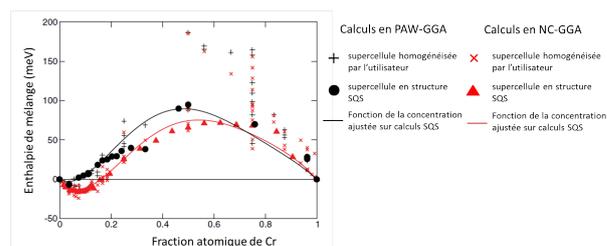


FIGURE 1.15 – enthalpie de mélange en fonction de la concentration calculée en DFT [5]. Les points noirs sont des calculs réalisés en PAW-GGA et les points rouges en NC-GGA. Les symboles pleins sont des calculs réalisés en structure SQS et les symboles de type croix sont des calculs réalisés dans des supercellules homogénéisées par l'utilisateur. Les lignes sont les fonctions de la concentration ajustées sur les calculs DFT pour introduire ces valeurs dans le modèle de Levesque *et al.*

de l'alliage, une simple dépendance linéaire en température a été introduite sur l'énergie d'ordre pour ajuster la lacune de miscibilité générée par le modèle sur la température critique expérimentale de l'alliage.

La lacune de miscibilité finalement obtenue en Monte Carlo avec ce modèle est en bon accord avec la lacune de miscibilité Calphad proposée par Bonny *et al.* [?] présentée dans la section 1.2.3 (voir figure 1.16) et donc est en bon accord avec les limites de solubilité expérimentales. Ce modèle énergétique est suffisamment

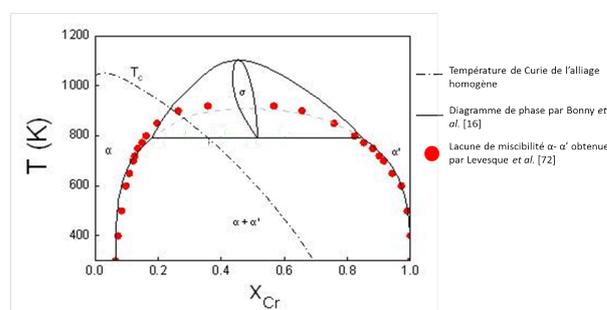


FIGURE 1.16 – Lacune de miscibilité obtenue par simulation Monte Carlo avec le modèle de Levesque *et al.* [5] (points rouges) comparé au diagramme de phase proposé par Bonny *et al.* [19] (ligne noire). La ligne en point-tiret est la température de Curie de l'alliage homogène d'après [63].

simple pour être utilisé dans des simulations Monte Carlo cinétiques et permet de reproduire les limites de solubilité de l'alliage même dans l'approximation d'un réseau rigide.

Le modèle thermodynamique de Levesque *et al.* est ainsi le seul modèle utilisable dans des simulations AKMC sur réseau rigide qui génère des limites de

solubilité en bon accord avec les modèles les plus récents. Nous allons donc partir de ce modèle thermodynamique pour développer un modèle énergétique utilisable dans des simulations de cinétique de décomposition du fer-chrome par méthode AKMC sur réseau rigide. Notre modèle énergétique sera donc un modèle d'interactions de paire ($\varepsilon_{ij}^{(n)}$) dépendant de la température et de la concentration locale c vérifiant la relation :

$$\Omega(c, T) = \sum_i \left[\frac{z^{(i)}}{2} (\varepsilon_{FeFe}^{(i)} + \varepsilon_{CrCr}^{(i)} - 2\varepsilon_{FeCr}^{(i)}(c, T)) \right] \quad (1.21)$$

où $\Omega(c, T)$ est définie par le modèle de Levesque *et al.* [5]. Cette relation permettra dans notre modèle d'obtenir des concentrations d'équilibre dans les phases en accord avec les limites de solubilité expérimentales. Nous détaillons ce modèle cinétique dans le chapitre suivant.

1.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que l'alliage fer-chrome a une structure ferritique pour les températures allant de 0 à plus de 1000 Kelvin et qu'il se décompose en deux phases cohérentes appelées α et α' . A cause de ses propriétés magnétiques, cet alliage a une tendance à l'ordre pour les faibles concentrations de chrome ce qui induit une lacune de miscibilité asymétrique. Bien que les études les plus récentes soient en accord sur ses propriétés d'équilibre (aux températures supérieures à 400K du moins), la façon dont l'alliage évolue depuis une solution homogène vers son état d'équilibre n'est pas encore bien comprise. Par exemple, il a été observé expérimentalement que la concentration de la solution solide de l'alliage influence peu la cinétique de décomposition à température fixée. En revanche, une faible variation de température accélère fortement la décomposition (du moins pour les alliages très concentrés en chrome). De plus les théories de décomposition dans le domaine de germination-croissance et dans le domaine de la décomposition spinodale ne sont pas suffisantes pour expliquer la décomposition de cet alliage.

Ainsi, de nombreux modèles numériques ont été développés pour modéliser sa décomposition. Nous comparons dans le tableau 1.1 les différents modèles présentés sur leur capacité à reproduire les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage et sur leur capacité à être utilisé dans des simulations AKMC sur réseau rigide. Nous observons que le modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5] est le seul modèle qui génère une lacune de miscibilité en bon accord avec les études

sur le fer-chrome les plus récentes et qui puisse être adapté pour réaliser des simulations de la décomposition de l'alliage par méthode AKMC. Nous nous proposons donc de réaliser un modèle cinétique de la décomposition de l'alliage fer-chrome basé sur le modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5] qui permette de comprendre de manière quantitative les chemins de décomposition de l'alliage. Nous présentons ce modèle cinétique dans le chapitre suivant.

Tableau 1.1 Tableau comparatif des avantages et inconvénients des modèles présentés sur leur capacité à reproduire les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage et à être utilisé dans des simulations AKMC

Modèles	Avantages	Inconvénients
Potentiels empiriques EAM [41]	<ul style="list-style-type: none"> • Avec les calculs de phonon, génèrent des limites de solubilité en accord avec les études les plus récents autour de 500K • Modèles suffisamment simples pour être utilisé dans des simulations AKMC 	<ul style="list-style-type: none"> • Sur réseau rigide, génèrent des limites de solubilité trop larges autour de 500K • Propriétés de diffusion modélisées comme constantes en fonction de la concentration
Développement d'amas [?, ?]	Modèle utilisable dans des simulations AKMC	<ul style="list-style-type: none"> • Génère des limites de solubilité trop larges autour de 500K • Modèle lourd numériquement donc limitant pour modéliser des cinétiques de décomposition
développement d'amas magnétique [59]	Modélise de façon physique le magnétisme dans l'alliage	<ul style="list-style-type: none"> • limites de solubilités générées inconnues pour le moment • Le modèle ne prend pas en compte les lacunes pour le moment • Modèle trop lourd numériquement pour être utilisé dans des simulations AKMC
Interactions de paire dépendant de la concentration et de la température [5]	<ul style="list-style-type: none"> • Bon accord avec les limites de solubilité déterminées dans les études les plus récentes [19, 20] • Modèle suffisamment simples pour être utilisé dans des simulations AKMC 	L'évolution en température de l'enthalpie libre de l'alliage n'est pas ajustée sur l'entropie de mélange mais sur la température critique de la lacune de miscibilité expérimentale

Chapitre 2

Méthodes Monte Carlo cinétiques : du saut des atomes à l'évolution des microstructures

2.1 Introduction

Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre les chemins cinétiques de décomposition des alliages fer-chrome, c'est à dire à répondre aux questions suivantes : vers quel état d'équilibre évolue l'alliage ? Par quelles configurations intermédiaires passe-t-il ? En particulier avec quelle densité, quelle taille et quelle composition des domaines α et α' ? A quelle vitesse ?

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les réponses à ces questions restaient partielles. Les modèles phénoménologiques (germination-croissance ou décomposition spinodale) ont apporté des éléments de compréhension essentiels mais ils sont fondés sur des hypothèses simplificatrices fortes et difficilement vérifiables. Ils sont de plus difficilement applicables de façon fiable dans de larges domaines de température et de composition. Enfin, leur application à un alliage donné suppose une connaissance détaillée des propriétés thermodynamiques et cinétiques qui font souvent défaut.

La modélisation à l'échelle atomique de la décomposition des alliages permet de s'affranchir de ces hypothèses en reproduisant directement les mécanismes de migration des atomes dans le cristal par le biais de la migration des défauts. Dans le cas des alliages d'éléments substitutionnels, comme le fer-chrome, sous vieillisse-

ment thermique les éléments migrent en échangeant leur position avec les lacunes présentes dans l'alliage. A cette échelle, la décomposition de l'alliage est describable par les outils de la physique statistique et dépend uniquement de la concentration des espèces et des fréquences de saut des lacunes présentes dans l'alliage. La démarche adoptée consiste à construire un modèle de diffusion, pour les alliages fer-chrome, qui sera ensuite intégré dans un code de simulation AKMC (Atomistic Kinetic Monte Carlo) pour étudier l'évolution de l'alliage. Cette méthode a déjà fait ses preuves pour modéliser la décomposition de nombreux systèmes [1, 2, 3, 4]. Elle suppose en contrepartie des connaissances détaillées sur les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels : les calculs *ab initio* apportent à cet égard des informations beaucoup plus fiables que par le passé.

Nous commençons par rappeler les principes physiques des simulations AKMC ainsi que les algorithmes utilisés, puis le modèle de diffusion le plus couramment utilisé pour ce genre de problème et qui utilise un modèle énergétique d'interactions de paire constantes. Nous verrons ensuite pourquoi ce modèle doit être modifié pour bien reproduire les propriétés essentielles des alliages fer-chrome. Cela nous a amené à construire un modèle d'interactions de paire dépendant de la concentration et de la température qui peut être vu comme une extension du modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5].

Un des buts de cette étude est de mettre en évidence l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les cinétiques de décomposition. Nous présentons pour cela deux modèles de diffusion successifs :

- un modèle I dont les paramètres ont été choisis pour bien reproduire les propriétés de diffusion de la phase α ferromagnétique et de la phase α' paramagnétique.
- un modèle II reprenant les mêmes éléments mais intégrant en plus l'effet d'accélération de la diffusion au voisinage du point de Curie.

Dans chaque cas nous verrons comment les paramètres ont été ajustés sur les calculs *ab initio* et sur les données expérimentales avant d'examiner en détail les propriétés de diffusion obtenues, aussi bien dans les alliages dilués que concentrés.

2.2 Equation pilote-simulations Monte Carlo

Nous commençons par présenter l'équation pilote qui régit l'évolution du système à l'échelle atomique et sur laquelle est fondée l'interprétation dynamique des simulations Monte Carlo [6]. Elle permet en particulier de mettre en évidence

les conditions à vérifier pour que le système évolue vers son état l'équilibre thermodynamique. Nous présentons ensuite la méthode AKMC générale avec les algorithmes les plus couramment utilisés.

2.2.1 Equation pilote

Dans tout ce qui suit nous nous intéressons à l'évolution d'un alliage A-B dont la configuration atomique sera définie par la distribution des atomes A et B sur les noeuds de son réseau cristallin, supposé rigide. La décomposition de cet alliage est analysée à l'échelle atomique en suivant l'évolution de la distribution des atomes sur les noeuds du réseau au cours du temps. A l'équilibre, les probabilités des configurations atomiques μ vérifient la distribution de Boltzmann : $P_\mu^{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right)$ où E_μ est l'énergie de la configuration μ et $Z = \sum_\mu \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right)$ est la fonction de partition du système. L'évolution de l'alliage suit un chemin énergétique correspondant aux configurations visitées par le système au cours de la décomposition. Dans cette approche, l'entropie du système est réduite à l'entropie configurationnelle S^{conf} qui correspond au nombre de façon d'arranger les atomes sur le réseau cristallin, l'énergie de l'ensemble étant fixée. Le chemin de décomposition d'un alliage à partir d'une configuration n'est pas unique et il existe un chemin énergétique moyen autour duquel le système peut évoluer de façon stochastique. Lorsque l'alliage est dans une configuration atomique μ il existe plusieurs configurations ν vers lesquelles le système peut évoluer et chaque transition $\mu \rightarrow \nu$ a une probabilité par unité de temps $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$ non nulle de se réaliser. L'évolution de la configuration atomique du système est donc un phénomène statistique qui dépend des taux de probabilités des transitions possibles $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$ depuis chaque configuration μ . L'évolution temporelle du système est ainsi régie par une "équation pilote" qui définit l'évolution des probabilités ($P_\mu(t)$) que le système soit dans chaque configuration atomique μ au temps t :

$$\frac{dP_\mu}{dt} = \sum_\nu [-\Gamma_{\mu \rightarrow \nu} P_\mu(t) + \Gamma_{\nu \rightarrow \mu} P_\nu(t)] \quad (2.1)$$

Ainsi, la probabilité que le système soit dans la configuration μ au temps t dépend uniquement de la configuration initiale du système et des taux de probabilité des transitions $\Gamma_{\nu \rightarrow \mu}$ du système. L'évolution de l'alliage est donc pilotée par les taux de probabilité des transitions possibles du système et l'ensemble de ces taux détermine l'équilibre du système, sa vitesse de décomposition et par quel chemin

énergétique moyen le système décompose.

La condition du bilan détaillé assure une évolution des $P_\mu(t)$ vers la distribution d'équilibre du système [6]. Cette distribution d'équilibre est nécessairement un état stationnaire donc pour laquelle l'équation (2.1) est identiquement égale à zéro. C'est à dire que quelque soient les configurations atomiques μ et ν , les taux de probabilité des transitions $\mu \rightarrow \nu$ vérifient la relation :

$$\frac{\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}}{\Gamma_{\nu \rightarrow \mu}} = \frac{P_\nu^{eq}}{P_\mu^{eq}} = \exp\left(-\frac{E_\nu - E_\mu}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Il faut toutefois pour cela que l'évolution du système soit ergodique, c'est à dire que toute configuration atomique doit être accessible par un chemin de décomposition à partir de n'importe quelle autre configuration. Ainsi, quelque soit le mécanisme de transition $\mu \rightarrow \nu$, l'alliage évolue vers le même état d'équilibre (la distribution de Boltzmann) si (2.2) est vérifiée. D'autre part, pour un même mécanisme de transition $\mu \rightarrow \nu$ il existe plusieurs façons d'écrire $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$ tout en vérifiant (2.2). Ces choix affectent le chemin cinétique mais pas l'état d'équilibre.

2.2.2 Algorithme AKMC

Les simulations AKMC (Atomistic Kinetic Monte Carlo) permettent de générer des suites de configurations atomiques avec des probabilités obéissant à l'équation pilote. Ces simulations génèrent, à partir d'une configuration initiale, une suite de configurations telle que les transitions d'une configuration à une autre ($\mu \rightarrow \nu$) sont choisies parmi les transitions possibles en utilisant le tirage d'un nombre aléatoire. Ces suites de configurations constituent des trajectoires telles que l'ensemble des trajectoires possibles reproduit l'évolution moyenne du système ainsi que les fluctuations statistiques autour de cette évolution moyenne. Deux algorithmes sont couramment utilisés pour cela :

Algorithme de Metropolis [7] :

Supposons qu'au pas Monte Carlo n le système soit dans la configuration atomique μ et qu'on connaisse les configurations ν vers lesquelles le système peut évoluer. L'algorithme réalisé pour faire évoluer le système est le suivant :

1. tirage aléatoire d'une configuration ν parmi les transitions possibles

2. calcul de $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$
3. tirage d'un nombre aléatoire $r_n \in [0, 1[$
4. si $r_n < \Gamma_{\mu \rightarrow \nu} \tau$: réalisation de la transition et calcul du temps $t_n = t_{n-1} + \tau$
5. passage au pas Monte Carlo $n + 1$ et retour à l'étape 1

Le principal avantage de cet algorithme est qu'on ne calcule que la fréquence de saut $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$ qui est essayée. Ainsi le système peut évoluer avec un temps de calcul très faible lorsque les sauts sont très probables. En revanche, le système peut être presque statique si les sauts sont peu probables, comme dans les simulations de décomposition des alliages vieillissant thermiquement à basse température (comme nous le verrons par la suite). Le temps dans cet algorithme évolue par pas de valeur τ fixe.

Algorithme à temps de résidence [8] :

Comme dans l'algorithme précédent, Supposons qu'au pas Monte Carlo n le système soit dans la configuration atomique μ et que l'on connaisse les M configurations ν vers lesquelles le système peut évoluer. L'algorithme au pas Monte Carlo n réalise les étapes suivantes :

1. calcul des M fréquences de saut $\Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$
2. calcul de $\tau_\mu = \frac{1}{\sum_{\nu=1}^M \Gamma_{\mu \rightarrow \nu}}$ et de $t_n = t_{n-1} + \tau_\mu$
3. tirage d'un nombre aléatoire $r_n \in [0, 1[$
4. réalisation de la transition vérifiant :

$$\sum_{\nu=1}^{k-1} \Gamma_{\mu \rightarrow \nu} < r_n \times \sum_{\nu=1}^M \Gamma_{\mu \rightarrow \nu} \leq \sum_{\nu=1}^k \Gamma_{\mu \rightarrow \nu}$$

5. passage au pas Monte Carlo $n + 1$ et retour à l'étape 1

Cet algorithme est intéressant quand le nombre de transitions possibles à chaque pas Monte Carlo est faible et constitue dans ce cas une bonne alternative à l'algorithme de Metropolis pour les simulations de décomposition des alliages vieillissant thermiquement à basse température. Le temps dans cet algorithme évolue donc par pas de temps τ qui dépend des configurations visitées par le système.

Les deux algorithmes présentés sont utilisables dans les simulations de décomposition des alliages. Toutefois, lorsque les transitions se font par sauts de

défauts ponctuels, le nombre de transitions possibles à chaque pas Monte Carlo est faible. De plus, l'alliage fer-chrome décomposition à des températures où les probabilités de transition sont faibles et donc l'algorithme de Metropolis risque de ne pas être efficace pour modéliser la décomposition de cet alliage. Nous choisissons donc l'algorithme à temps de résidence pour les simulations Monte Carlo cinétique de décomposition à l'échelle atomique de l'alliage fer-chrome.

Nous venons de voir que dans les simulations AKMC, il est suffisant que les probabilités de transition modélisées vérifient le bilan détaillé pour que les trajectoires générées convergent vers l'état d'équilibre du système, et cela quelque soit le mécanisme de transition d'une configuration à une autre. Pour modéliser l'évolution du système vers son état d'équilibre, il est donc suffisant de modéliser de manière réaliste l'énergie de l'alliage dans chaque configuration atomique et que les taux de probabilité de transition introduits dans le modèle vérifient la relation du bilan détaillé. Pour que le chemin de décomposition de l'alliage modélisé corresponde à l'évolution réelle du système, il faut de plus que le processus d'évolution du système d'une configuration à une autre soit réaliste et que les taux de probabilité de transition introduits dans le modèle reproduisent les propriétés de diffusion de l'alliage. Nous présentons le modèle de diffusion généralement introduit dans les simulations AKMC pour modéliser les cinétiques de décomposition des alliages dans la section suivante.

2.3 Modèle de diffusion

Dans le cas d'un alliage substitutionnel A-B, le mécanisme de transition d'une configuration atomique à une autre est généralement le saut des lacunes V sur les sites premiers voisins : les taux de probabilité des sauts des défauts, appelés aussi fréquences de saut, sont calculés en utilisant un modèle énergétique de liaisons coupées sur réseau rigide qui offre un bon compromis entre temps de calcul et réalisme. Ce modèle de diffusion général a permis d'étudier la décomposition par vieillissement thermique de nombreux systèmes évoluant par diffusion lacunaire : Fe-Cu [9], Ni-Cr-Al [1, 3, 2], Al-Zr-Sc [4]. Il peut être étendu à la diffusion d'interstitiels dans le réseau cristallin et donc peut permettre d'étudier l'évolution des alliages irradiés [10]. Nous présentons ici ce modèle de diffusion dans le cas le plus simple où les interactions de paire sont constantes.

Dans un deuxième temps nous verrons comment ce modèle "standard" doit être

modifié pour traiter le cas des alliages fer-chrome.

2.3.1 Modèle d'interactions de paire sur réseau rigide

Dans le cas général, les alliages substitutionnels évoluent (lors d'un vieillissement thermique) par l'échange de position entre les lacunes présentes dans le cristal et leurs premiers voisins. Ainsi on note Γ_{AV} (respectivement Γ_{BV}) le taux de probabilité, appelé aussi fréquence de saut, d'un échange entre une lacune et un de ses premiers voisins de type A (respectivement B). Dans la plupart des modèles cinétiques de décomposition des alliages, on exprime l'énergie du système dans une configuration donnée μ avec un modèle d'interactions de paire [11, 12]. C'est à dire que l'énergie du système dans une configuration μ est exprimée comme la somme des interactions de paire ($\varepsilon_{ij}^{(n)}$) entre les sites du réseau tel que :

$$E_{\mu} = \left(\sum_{i,j} \varepsilon_{ij}^{(n)} \right)_{\mu} \quad (2.3)$$

où les sites i et j du réseau peuvent être occupé par les éléments A, B ou V et (n) est le degré de voisinage entre les sites i et j . Cependant la prise en compte de toutes les interactions dans le système n'est généralement pas nécessaire pour reproduire l'énergie de l'alliage et on se limite aux interactions entre sites proches (voisins de degré 1 ou 2). Ces interactions sont des constantes ajustées sur des données thermodynamiques (calculs *ab initio*, en potentiels empiriques, données expérimentales) sur l'alliage modélisé.

2.3.2 Les fréquences de sauts

Selon la théorie d'état de transition [13], la fréquence de saut d'un échange entre une lacune et un atome A s'exprime par :

$$\Gamma_{AV} = \nu_A \exp \left(-\frac{\Delta E_{AV}}{k_B T} \right) \quad (2.4)$$

où ν_A est appelée la fréquence d'attaque du saut et ΔE_{AV} est la barrière énergétique à passer pour réaliser le saut. Cette barrière est définie comme la différence entre l'énergie du système quand l'atome qui saute est en position de col (E_{syst}^{col}) et l'énergie initiale du système avant le saut (E_{syst}^{ini}) :

$$\Delta E_{AV} = E_{syst}^{col} - E_{syst}^{ini} \quad (2.5)$$

La position de col (ou point selle) correspond à l'énergie maximale du système pendant le saut (voir figure 2.1).

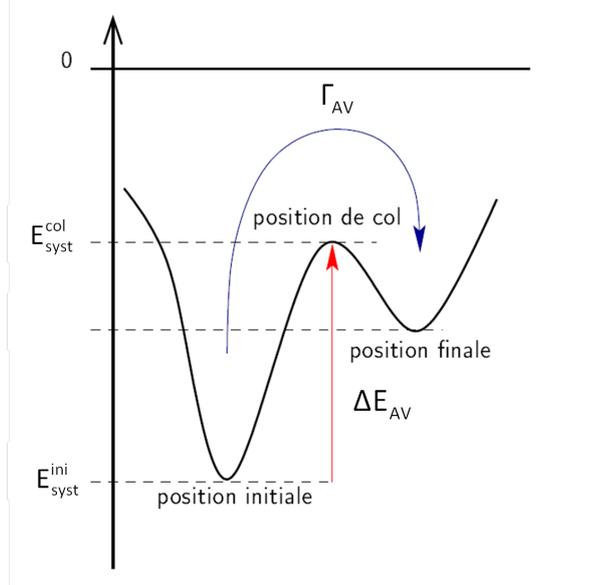


FIGURE 2.1 – Schéma de l'évolution de l'énergie du système lors d'un échange de position entre un atome A et une lacune V

Dans les modèles d'interactions de paire sur réseau rigide précédents, les fréquences d'attaque ν_A et ν_B sont simplement prises comme des constantes ajustées sur les coefficients de diffusion expérimentaux disponibles. Dans certains cas on trouve $\nu \gg \nu_{Debye}$ [9] (où ν_{Debye} est la fréquence de vibration des atomes dans le cristal) étant donné que le modèle énergétique ne prend pas en compte les entropies non configurationnelles, en particulier les entropies vibrationnelles de formation et de migration des lacunes dans le cristal.

La barrière de migration ΔE_{AV} peut être calculée avec le modèle énergétique d'interactions de paire présenté précédemment en exprimant les deux énergies E_{syst}^{col} et E_{syst}^{ini} en fonction des interactions de paire du système dans ces configurations. Pour calculer l'énergie du système quand l'atome qui saute est en position de col, on introduit des énergies de paire entre l'atome en position de col et ses voisins notées $\tilde{\varepsilon}_{ij}$ donnant :

$$\Delta E_{AV} = \sum_{i,m} \tilde{\varepsilon}_{Ai}^{(m)} - \sum_{j,n} \varepsilon_{Aj}^{(n)} - \sum_{k,n} \varepsilon_{Vk}^{(n)} \quad (2.6)$$

où le premier terme de l'équation correspond aux liaisons créées par l'atome qui saute en position de col ($\sum_{i,m} \tilde{\varepsilon}_{Ai}^{(m)}$) et les deux autres correspondent aux

interactions coupées autour des positions initiales de l'atome qui saute ($\sum_{j,n} \varepsilon_{A_j}^{(n)}$) et de la lacune ($\sum_{k,n} \varepsilon_{V_k}^{(n)}$).

Cette expression des fréquences de saut vérifie bien le bilan détaillé car le terme de col est le même pour les deux sens possibles d'un échange entre une lacune et un de ses premiers voisins. Dans ce modèle, l'état d'équilibre de l'alliage est déterminé par les énergies des configurations stables du système et donc par les interactions de paires entre atomes (la concentration de lacune étant très faible, les interactions atome-lacune n'influencent pas l'équilibre). Les interactions de paire entre l'atome qui saute et ses voisins en position de col permettent quant à elles de modéliser les barrières de migration de l'alliage et les interactions entre atomes et lacunes contrôlent les énergies de formation des lacunes.

Ainsi, pour calculer les fréquences de saut dans les simulations AKMC, il faut déterminer les fréquences d'attaques des éléments de l'alliage et déterminer un paramétrage des interactions de paire qui permette de modéliser les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage étudié. Ces interactions peuvent être ajustées sur des données expérimentales, sur des calculs en potentiel empirique ou sur des calculs *ab initio*.

2.3.3 Les concentrations en lacunes et le problème de l'échelle de temps physique

Dans les simulations AKMC le système étudié est modélisé par une boîte de simulation finie contenant N sites atomiques (de l'ordre du million) dans laquelle on introduit une lacune. La concentration de lacune simulée vaut $C_V^{MC} = \frac{1}{N}$ et est beaucoup plus grande que la concentration de lacune réelle dans l'alliage (de l'ordre de $10^{-13}/\text{atome}$ à 500°C dans le cas du fer-chrome). L'évolution de "l'alliage simulé" est donc beaucoup plus rapide que dans l'alliage réel. La question est donc : comment simuler un temps physique alors que l'on ne modélise pas la concentration de lacune réelle de l'alliage ?

La modélisation d'une échelle de temps ayant un sens physique peut être obtenue en corrigeant le temps Monte Carlo calculé par l'algorithme à temps de résidence t_n^{MC} (au pas Monte Carlo n) par rapport à la concentration de lacune dans le système [14] suivant :

$$t_n = t_n^{MC} \frac{\bar{C}_V^{MC}}{\bar{C}_V} \quad (2.7)$$

où \bar{C}_V^{MC} et \bar{C}_V sont respectivement la concentration moyenne de lacune dans la boîte de simulation et sa valeur réelle. Les cinétiques de précipitation étant assez lentes (la mise à l'équilibre se fait en des dizaines heures), le temps de mise à l'équilibre des concentrations de lacune est beaucoup plus faible que le temps sur lequel évolue la microstructure de l'alliage. La concentration de lacune dans l'alliage réel est donc la concentration à l'équilibre thermique : $\bar{C}_V = \bar{C}_V^{eq}$.

Cependant la concentration de lacune moyenne dans l'alliage réel évolue au cours de la décomposition. En effet, l'énergie de formation et donc la concentration d'équilibre des lacunes dépend de la concentration locale. La concentration de lacune moyenne évolue donc avec la distribution des environnements locaux au cours de la décomposition, c'est à dire avec la proportion et la composition des phases.

Toutefois on constate que dans les simulations, l'équilibre local est rapidement atteint : c'est à dire que l'excès de lacune $C_V^{MC}(\alpha)/C_V^{eq}(\alpha)$, où

$$C_V^{eq}(\alpha) = \exp\left(-\frac{E_{for}^V(\alpha)}{k_B T}\right)$$

(avec $E_{for}^V(\alpha)$ est l'énergie de formation de la lacune dans l'environnement local α [14]), est le même pour tous les environnements α . On peut donc remplacer (2.7) par :

$$t_n = t_n^{MC} \frac{C_V^{MC}(\alpha, t^{MC})}{C_V^{eq}(\alpha)} \quad (2.8)$$

en utilisant, en principe, n'importe quel environnement local α . En pratique, la mesure de $C_V^{MC}(\alpha, t^{MC})$ nécessite de calculer cette concentration sur un intervalle de temps Δt^{MC} qui soit court devant le temps d'évolution de la microstructure mais assez long pour obtenir une statistique suffisante. Il faut donc choisir un environnement α bien représenté dans la boîte de simulation. Pour ces raisons, dans nos simulations, on prendra comme configurations de référence l'environnement pur en fer quand la solution solide de l'alliage sera plus riche en fer qu'en chrome et l'environnement pur en chrome quand la solution solide de l'alliage sera plus riche en chrome qu'en fer.

Nous appliquons ce modèle de diffusion général à la décomposition de l'alliage fer-chrome. Cependant le modèle énergétique d'interactions de paire doit être adapté pour permettre de reproduire les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage fer-chrome.

2.4 Application au fer-chrome

Le modèle de diffusion général que nous venons de présenter, qui est fondé sur un modèle énergétique d'interactions de paire constantes, n'est pas satisfaisant pour l'étude de la décomposition de l'alliage fer-chrome. En effet, ce modèle ne permet pas de reproduire l'inversion de signe de l'énergie de mélange de l'alliage et donc de reproduire la lacune de miscibilité asymétrique de la décomposition $\alpha - \alpha'$. De plus, ce modèle ne prend pas en compte la forte entropie de mélange vibrationnelle de l'alliage alors que nous avons vu dans le premier chapitre que cette entropie influence fortement les limites de solubilité de l'alliage. Enfin ce modèle ne prend pas en compte l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur la diffusion des éléments de l'alliage qui peut avoir une influence sur sa cinétique de décomposition.

Pour modéliser les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage fer-chrome, nous construisons donc un modèle énergétique à partir du modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5] qui donne une dépendance en concentration et en température aux interactions de paire. Nous généralisons ce modèle thermodynamique pour construire un modèle de diffusion qui permette de mieux définir les évolutions en température et en concentration des différentes énergies d'interaction.

2.4.1 Modèle d'interactions pour le fer-chrome

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les propriétés thermodynamiques de l'alliage dépendent beaucoup de leurs contributions vibrationnelles et magnétiques. Les entropies non configurationnelles en particulier (autres que celle due à l'arrangement des atomes sur le réseau cristallin) doivent être prises en compte dans notre modèle énergétique pour que nos simulations reproduisent les propriétés thermodynamiques de l'alliage. Ainsi, on exprime l'enthalpie libre de l'alliage fer-chrome G par :

$$G = H - TS^{nc} - TS^{conf} \quad (2.9)$$

où H est l'enthalpie de l'alliage, S^{nc} est l'ensemble des entropies non configurationnelles et S^{conf} est l'entropie configurationnelle de l'alliage.

Nous proposons d'exprimer l'enthalpie libre de l'alliage dans une configuration

donnée μ , G_μ , avec un modèle d'enthalpie libre de paire suivant la relation :

$$G_\mu = H_\mu - TS_\mu^{mc} = \left(\sum_{SYST} g_{ij}^{(n)} \right)_\mu \quad (2.10)$$

où les sites i et j peuvent être occupés par les éléments (Fe, Cr ou V) et (n) est le degré de voisinage entre les sites i et j . L'entropie configurationnelle S^{conf} est, comme dans le modèle général présenté précédemment, prise en compte de façon implicite dans les simulations AKMC par la répartition des éléments de l'alliage sur les noeuds du réseau.

Pour reproduire les propriétés thermodynamiques de l'alliage, notre modèle énergétique se fonde sur le modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5] qui donne une dépendance en concentration et en température aux interactions de paire $(g_{ij}^{(n)})$.

Ainsi, dans notre modèle de diffusion, la fréquence de saut d'un atome A est exprimée par :

$$\Gamma_{AV} = \nu_A \exp \left(- \frac{\Delta G_{AV}^{mig}}{k_B T} \right) \quad (2.11)$$

où ν_A est la fréquence d'attaque de l'atome A assimilée à une constante et ΔG_{AV}^{mig} est exprimée avec un modèle d'interactions de paire dépendant de la concentration locale et de la température.

On note ici qu'une autre manière d'introduire les entropies non configurationnelles dans le calcul des fréquences de saut est d'utiliser l'approximation quasi-harmonique [15]. Dans cette approche la fréquence d'attaque est exprimée en fonction des fréquences de phonons du système suivant :

$$\nu_A = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-4} \nu'_i} \quad (2.12)$$

où les ν_i sont les $3N-3$ fréquences de phonon lorsque l'atome qui saute est en position initiale stable et les ν'_i sont les $3N-4$ fréquences des modes propres stables lorsque l'atome qui saute est en position de col. Cette approche nécessite de réaliser le calcul des fréquences de phonon à chaque saut de lacune ce qui peut être fait en principe pour un métal pur mais cela est trop lourd numériquement pour les alliages concentrés. Nous avons choisi d'ajuster plutôt notre modèle sur des données expérimentales et sur des potentiels empiriques.

Pour paramétrer notre modèle énergétique, c'est à dire pour choisir les interactions $g_{ij}^{(n)}$, nos objectifs généraux sont les suivant :

1. Introduire les dépendances en concentration et en température de façon aussi cohérente que possible en donnant une évolution réaliste de l'ensemble des propriétés thermodynamiques et cinétiques des métaux purs et de l'alliage.
2. Ajuster les paramètres du modèle autant que possible sur les calculs *ab initio*. En principe, les paramètres du modèle peuvent tous être déterminés par calcul *ab initio*. En pratique, il est de nos jours assez facile de réaliser des calculs *ab initio* des contributions énergétiques à 0 Kelvin. Nous avons donc utilisé ces calculs pour ajuster notre modèle sur les propriétés énergétiques des métaux purs et de l'alliage à 0 K. Cependant, la détermination des propriétés de l'alliage par calcul *ab initio* à température finie est encore difficile en partie parce que ces calculs sont très coûteux numériquement et les valeurs obtenues peuvent être très sensibles aux conditions de calcul. Ces calculs sont donc pratiquement limités aux métaux purs [16] et aux alliages très dilués [17, 18]. Ainsi nous avons choisi d'ajuster seulement l'entropie de formation des lacunes dans le fer pur sur des calculs DFT et d'ajuster les autres dépendances en température des interactions de paire sur des données expérimentales disponibles (capacité calorifique, coefficient de diffusion...).
3. Garder les propriétés d'équilibre de l'alliage binaire fer-chrome déterminées par le modèle de Levesque *et al.* [5]. En effet ce modèle génère des limites de solubilité en bon accord avec les études les plus récentes [19, 20] et permettra donc de modéliser des concentrations d'équilibre des phases en bon accord avec les expériences dans nos simulations.

Ces choix, notamment le troisième, nous ont imposé des contraintes, en particulier pour la modélisation de l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage (comme nous le verrons par la suite). La validité de ces choix sera examinée en fonction de la capacité du modèle à reproduire l'ensemble des propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage.

Enfin, un objectif essentiel de notre étude est de mettre en évidence l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur la cinétique de décomposition de l'alliage. Comme nous le verrons dans ce chapitre, cette transition magnétique accélère la diffusion des éléments de l'alliage aux températures proches de la température de Curie ce qui peut influencer la cinétique de décomposition de l'alliage. Pour

quantifier cet effet nous proposons de construire deux modèles :

- Le modèle I : ajusté sur les propriétés du fer en configuration ferromagnétique et sur les propriétés du chrome en configuration paramagnétique
- Le modèle II : ce modèle est le même que le modèle I lorsque l'alliage est en configuration ferromagnétique mais permet de reproduire l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage

Nous présentons la construction de ces deux modèles dans ce chapitre.

Dans le modèle I, les barrières de migration sont exprimées de la même façon que dans le modèle d'interactions de paire général mais avec des enthalpies libres de paire dépendant de la concentration et de la température.

Les barrières de migration des atomes A sont alors exprimées par :

$$\Delta G_{AV}^{mig} = \sum_{i,m} \tilde{g}_{Ai}^{(m)} - \sum_{j,n} g_{Aj}^{(n)} - \sum_{k,n} g_{Vk}^{(n)} - \sum_{pq,n} \Delta g_{pq}^{(n)} \quad (2.13)$$

où le premier terme de l'équation correspond aux liaisons créées par l'atome qui saute en position de col ($\sum_{i,m} \tilde{g}_{Ai}^{(m)}$) moins les interactions coupées autour des positions initiales de l'atome qui saute ($\sum_{j,n} g_{Aj}^{(n)}$) et de la lacune ($\sum_{k,n} g_{Vk}^{(n)}$). Le dernier terme correspond aux liaisons pq entre les atomes qui ne sont pas coupées lors du saut mais qui subissent un changement de leur composition locale et donc un changement de leurs interactions.

Nous présentons d'abord dans ce chapitre la construction du modèle I puis la modélisation de l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage. Nous concluons sur la capacité du modèle à reproduire les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage avant d'analyser les cinétiques de décomposition générées par ce modèle dans le chapitre suivant.

2.4.2 Modèle I

Nous présentons dans cette section l'ajustement du modèle d'interactions de paire sur les propriétés thermodynamiques de l'alliage d'une part et sur les propriétés de formation et de migration des lacunes dans l'alliage du côté riche en fer ferromagnétique et du côté riche en chrome paramagnétique d'autre part. Dans cette section nous donnons les principes de l'ajustement des paramètres du modèle et l'ensemble des interactions de paire est reporté en annexe B. Nous rappelons

les caractéristiques du modèle de Levesque *et al.* [5] et détaillons les grandeurs sur lesquelles il a été ajusté. Dans le but de simplifier au maximum le modèle énergétique, on ne prend en compte que les interactions de paire $g_{ij}^{(n)}$ entre premiers et second voisins (les interactions aux seconds voisins sont nécessaires pour reproduire l'énergie de mélange de la solution solide du fer-chrome). Ces interactions aux premiers et seconds voisins suffisent à bien reproduire les énergies calculées *ab initio* dans les alliages dilués comme nous le verrons par la suite. Nous supposons que les interactions aux premiers et seconds voisins sont proportionnelles avec un ratio $g_{ij}^{(2)}/g_{ij}^{(1)} = \frac{1}{2}$ car ce rapport est de l'ordre de celui obtenu en potentiel empirique.

Le modèle I est ajusté en partie sur les propriétés de l'alliage riche en fer calculées *ab initio* en configuration ferromagnétique (FM). Du côté riche en chrome, aux températures voisines de 500°C, l'alliage est en configuration paramagnétique. Ainsi, les propriétés de diffusion et énergétiques de l'alliage riche en chrome ne peuvent pas être simplement déduites de celles des états magnétiques plus stables à 0 Kelvin, qui sont l'état onde de spin pour le chrome pur et l'état antiferromagnétique pour les alliages avec quelques pour-cents de fer [21]. Malheureusement, il est assez difficile de déterminer par calcul *ab initio* les propriétés d'un système paramagnétique qui correspond à une distribution hétérogène des moments magnétiques. En première approximation nous avons choisi d'ajuster les paramètres AKMC correspondant aux alliages riches en chrome sur des calculs *ab initio* réalisés en configuration non-magnétique (NM). Cette approximation peut être justifiée par le fait que la phase de chrome non-magnétique a une énergie juste un peu plus grande que celle du chrome en configuration antiferromagnétique (0.01 eV/atome) (pour comparaison la différence d'énergie entre non-magnétique et ferromagnétique est dans le fer de 0.48 eV/atome) [22]. Nous comparerons dans la présentation du paramétrage les grandeurs calculées en NM aux mêmes calculs réalisés en configuration antiferromagnétique (AFM) pour illustrer la sensibilité des résultats aux propriétés magnétiques. Nous notons ici que les calculs *ab initio* présentés dans cette thèse et non-issus d'études précédentes ont été réalisés au SRMP par C.-C. Fu, E. Martinez et F. Soisson.

2.4.2.1 Energies de cohésion

Les interactions homo-atomiques $g_{AA}^{(n)}$ sont obtenues par le biais des enthalpies libres des éléments purs $G(A)$ suivant la relation :

$$G(A) = \frac{z_1}{2}g_{AA}^{(1)} + \frac{z_2}{2}g_{AA}^{(2)} \quad (2.14)$$

où z_n est le nombre de sites atomiques sur la sphère de coordination n d'un noeud du réseau.

Ces enthalpies libres évoluent en température par l'évolution de la capacité calorifique $C_P(A)$ des éléments suivant :

$$G(A) = H(A) - TS(A) \quad (2.15)$$

$$H(A) = H_0(A) + \int C_P(A)dT \quad (2.16)$$

$$S(A) = \int (C_P(A)/T)dT \quad (2.17)$$

Les valeurs des enthalpies de cohésion du fer et du chrome à 0 Kelvin $H_0(A)$ ont été ajustées sur les données expérimentales des enthalpies de cohésion de ces éléments à basse température [23] ($H_0(A)$) qui valent : $H_0(Fe) = -4.28 \text{ eV}$ et $H_0(Cr) = -4.10 \text{ eV}$. Il existe des calculs DFT des énergies de cohésion de ces éléments mais ces calculs sont généralement considérés comme moins précis que les mesures expérimentales.

Les courbes expérimentales des capacités calorifiques du fer [24, 25] et du chrome [26] sont reportées sur la figure 2.2. Il est à noter que Körmann a calculé la capacité calorifique du fer en DFT [27] et a montré un bon accord avec les données expérimentales. Pour ce faire, Körman a utilisé une approximation adiabatique et a distingué les contributions vibrationnelle, électronique et magnétique de cette capacité. Pour modéliser les capacités calorifiques du fer et du chrome, on peut utiliser la même approche pour les deux éléments en posant :

$$C_P(A) = C_P^{vib}(A) + C_P^{elec}(A) + C_P^{magn}(A) \quad (2.18)$$

et en modélisant chaque terme. En effet la contribution vibrationnelle est modélisable par un modèle d'Einstein [28] et on peut approcher la contribution électronique par une fonction linéaire en température. Comme nous avons choisi de

ne pas modéliser l'effet de la transition ferro-paramagnétique dans le modèle I nous ne prenons pas en compte les contributions magnétiques aux capacités calorifiques du fer et du chrome. Ainsi, pour le fer et le chrome, les capacités calorifiques des éléments sont modélisées sous la forme :

$$C_P^{modèle}(A, T) = 3k_B \left(\frac{T_E(A)}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E(A)}{T}}}{(e^{\frac{T_E(A)}{T}} - 1)^2} + Q(A)T \quad (2.19)$$

où $T_E(A)$ est la température d'Einstein de l'élément A et $Q(A)$ est le coefficient du facteur électronique.

Un ajustement sur les courbes expérimentales de ces paramètres donne :

$$\begin{cases} T_E(Fe) = 310 \text{ K et } Q(Fe) = 6.6 \cdot 10^{-4} k_B \\ T_E(Cr) = 360 \text{ K et } Q(Cr) = 5 \cdot 10^{-4} k_B \end{cases}$$

Les C_P modélisées sont comparées aux capacités calorifiques expérimentales sur la figure 2.2. On observe sur cette figure que pour le fer, la capacité calorifique modélisée est en bon accord avec celle déterminée expérimentalement pour les températures inférieures à 400 K. Aux températures supérieures, on constate que la transition ferro-paramagnétique augmente significativement la capacité calorifique expérimentale.

Pour le chrome, on observe que la capacité calorifique n'a été mesurée que pour les températures comprises entre 200 et 400 K. L'ajustement du modèle sur ces données est donc moins précise que dans le fer. On observe également que d'après les points expérimentaux, l'effet du magnétisme n'est pas significatif dans cet élément.

Ainsi, en intégrant les capacités calorifiques modélisées selon les équations (2.16) et (2.17), on déduit les interactions de paire $g_{FeFe}^{(1)}$ et $g_{CrCr}^{(1)}$ du modèle dont on donne les expressions dans le tableau en annexe B.

2.4.2.2 Thermodynamique de l'alliage fer-chrome : le modèle de Levesque

Nous avons vu dans le premier chapitre que Levesque *et al.* [5] ont développé un modèle d'interactions de paire permettant de générer des limites de solubilité en bon accord avec les études les plus récentes [19, 20]. Ce modèle permet en particulier de reproduire le comportement thermodynamique asymétrique de l'alliage et le changement de signe de l'enthalpie de mélange aux faibles concentrations de

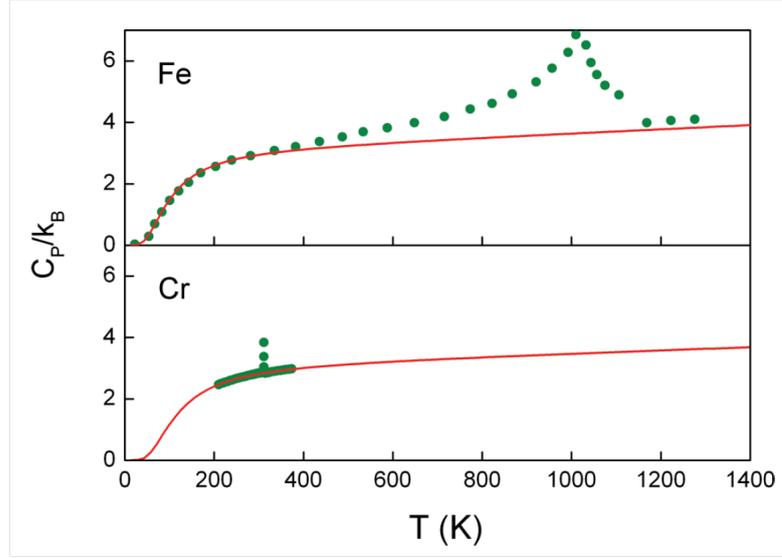


FIGURE 2.2 – capacités calorifiques du fer et du chrome introduites dans le modèle (lignes rouges) comparées aux mesures expérimentales (points verts)[24, 25, 26]

chrome en introduisant une dépendance en concentration locale et en température dans les interactions de paire $g_{FeCr}^{(n)}$. Nous avons vu que ce modèle est construit dans l'approximation de Bragg-Williams qui exprime l'enthalpie libre de mélange de l'alliage ΔG_{mix} en fonction des enthalpies libres d'ordre V_n sur les différentes sphères de coordination des sites atomiques (n) définies par :

$$V_n(c, T) = g_{FeFe}^{(n)} + g_{CrCr}^{(n)} - 2g_{FeCr}^{(n)}(c, T) \quad (2.20)$$

tel que :

$$\Delta G_{mix} = c(1-c)\Omega(c, T) \quad (2.21)$$

$$= c(1-c) \sum_n z_n V_n(c, T) \quad (2.22)$$

où Ω est l'enthalpie libre d'ordre de l'alliage et z_n est le nombre de sites sur la sphère de coordination n d'un site atomique.

Les valeurs à 0 Kelvin des enthalpies libres d'ordre à l'ordre (n) V_n ont été ajustées sur les calculs DFT de l'enthalpie de mélange de l'alliage en utilisant l'équation (2.21). On présente sur la figure 2.3 des calculs DFT de l'enthalpie de mélange de l'alliage réalisés avec deux potentiels et deux méthodes d'homogénéisation des supercellules de calcul. En effet, comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, les calculs DFT nécessitent d'utiliser des potentiels développés avec des approximations qui peuvent influencer les résultats des calculs. Il est donc

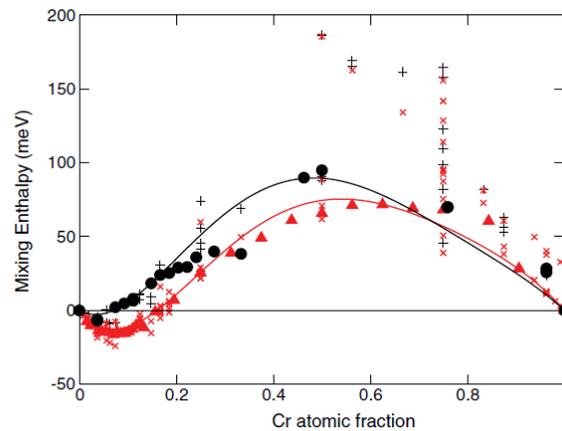


FIGURE 2.3 – enthalpie de mélange en fonction de la concentration calculé en DFT [5]. Les points noirs sont des calculs réalisés en PAW-GGA et les points rouges en NC-GGA. Les symboles pleins sont des calculs réalisés en structure SQS et les symboles de type croix sont des calculs réalisés dans des supercellules homogénéisées par l'utilisateur

important d'évaluer ces approximations et de déterminer leur influence sur les résultats des calculs. Sur la figure 2.3, les points noirs sont des calculs réalisés avec un potentiel "Projector Augmented Wave" (PAW) [29, 30] dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) [31]. Les points rouges sont des calculs utilisant un pseudopotentiel à norme conservée (NC) [32] également dans l'approximation des gradients généralisés. Les symboles pleins correspondent aux calculs réalisés dans des supercellules générées par méthode SQS (Special Quasi Random structures) qui permet de maximiser l'homogénéisation des supercellules [33]. Les symboles de type croix correspondent à des calculs réalisés dans des supercellules homogénéisées par l'utilisateur. Comme la méthode PAW est plus fiable que la méthode du pseudopotentiel à norme conservée [22], le modèle de Levesque *et al.* a été ajusté sur les calculs DFT réalisés par méthode PAW. De plus, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la structure SQS est la structure la plus proche d'un état homogène. Elle est donc la structure qui modélise le mieux l'approximation de Bragg Williams.

La dépendance en concentration de l'énergie d'ordre Ω est ainsi obtenue en ajustant une fonction de la concentration sur les calculs *ab initio* de l'enthalpie de mélange réalisés en structure SQS et en potentiel PAW. Cette fonction est trouvée en utilisant le formalisme de Redlich-Kister [34] qui donne une forme polynomiale d'ordre trois à l'énergie d'ordre Ω [5] tel que :

$$\Omega(c) = (c - 0.070)(-2.288c^2 + 4.439c - 2.480) \quad (2.23)$$

Comme nous l'avons vu plus tôt, les interactions de paire ont été limitées aux interactions entre premiers et seconds voisins et un rapport de proportionnalité a été introduit entre les interactions entre premiers et seconds voisins ce qui permet de déduire de l'équation (2.23) la variation en concentration des V_n à 0 Kelvin. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, cette dépendance en concentration génère des limites de solubilité de la décomposition $\alpha - \alpha'$ avec une température critique plus grande que la température critique expérimentale. Pour simplifier au maximum le modèle, une simple dépendance linéaire en température a été introduite sur l'enthalpie libre d'ordre Ω pour obtenir une température critique en accord avec les données expérimentales telle que :

$$\Omega(c, T) = \Omega(c) \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) \quad (2.24)$$

où Θ est une constante. Avec une valeur de $\Theta = 1480$ K on obtient par simulation Monte Carlo une température critique de $\simeq 1000$ K en accord avec les données expérimentales. Ainsi ce modèle thermodynamique n'a pas été ajusté sur des données calorimétriques qui auraient permis de distinguer plus précisément les contributions enthalpique et entropique sur l'énergie d'ordre et de mettre en évidence l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur cette énergie. Cette modélisation simple des propriétés de l'alliage à température finie peut avoir des conséquences sur les chemins de décomposition de l'alliage que nous tenterons d'évaluer lors de la comparaison des cinétiques générées par le modèle aux cinétiques expérimentales. La lacune de miscibilité obtenue en simulation Monte Carlo avec ce modèle est présentée sur la figure 2.4 et est comparé à celle obtenue par méthode Calphad et proposée par Bonny *et al.* [19]. On observe un bon accord entre ces deux lacunes de miscibilité pour toutes les températures.

Nous utilisons ce modèle thermodynamique dans notre modèle de diffusion et utilisant les même $V_1(c, T)$ et $V_2(c, T)$ que ceux déterminés dans le modèle de Levesque *et al.* [5]. La dépendance en concentration locale des interactions de paire est détaillé en annexe A.

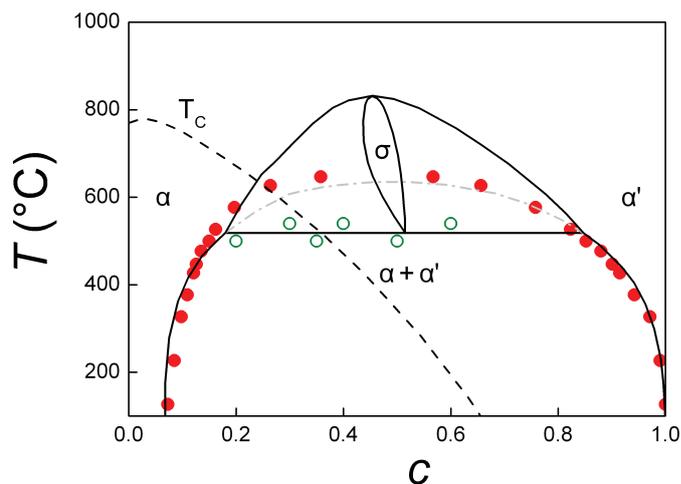


FIGURE 2.4 – diagramme de phase obtenue par simulation Monte Carlo avec le modèle de Levesque (points rouges) comparé au diagramme de phase Calphad proposé par Bonny et al. [19] (ligne noire). La ligne en tirets donne la lacune de miscibilité de la décomposition α'_α obtenue avec le modèle de Bonny.

2.4.2.3 Formation des lacunes

Les interactions de paire $g_{AV}^{(1)}$ sont déterminées à partir des enthalpies libres de formation des lacunes dans les éléments purs $\Delta G_{for}^V(A)$ suivant la relation :

$$\Delta G_{for}^V(A) = - \left(\frac{z_1}{2} g_{AA}^{(1)} + \frac{z_2}{2} g_{AA}^{(2)} \right) + z_1 g_{AV}^{(1)} + z_2 g_{AV}^{(2)} \quad (2.25)$$

La valeur à 0 Kelvin de l'interaction $g_{FeV}^{(1)}$ a été ajustée sur l'énergie de formation de la lacune dans le fer pur calculée en DFT dans l'état ferromagnétique [9, 35] valant : $\Delta H_{for}^V(Fe) = 2.18 \text{ eV}$, en bon accord avec les données expérimentales [36]. L'évolution en température de l'interaction $g_{FeV}^{(1)}$ a été ajustée sur l'entropie vibrationnelle de formation de la lacune dans le fer pur calculée en DFT par Lucas et Schäublin [37] : $\Delta S_V^{for}(Fe) = 4.1 k_B$.

La valeur à 0 Kelvin de l'interaction $g_{CrV}^{(1)}$ a été ajustée sur le calcul DFT de l'énergie de formation de la lacune dans le chrome pur dans un état non magnétique valant : $\Delta H_{for}^V(Cr) = 2.33 \text{ eV}$ (la méthode de calcul utilisée est détaillée dans la référence [38]). Cette valeur est proche des mesures expérimentales au dessus de la température de Néel compilées par Schulz *et al.* [39] (entre 1.9 et 2.1 eV). On remarque que cette valeur est légèrement plus grande que la valeur la plus basse calculées en DFT dans un état en onde de spin ($\Delta H_{for}^V(Cr) = 2.09 \text{ eV}$) et est plus faible que la valeur obtenue par calcul DFT et configuration antiferromagnétique ($\Delta H_{for}^V(Cr) = 2.48 \text{ eV}$).

Il est important de noter qu'avec des paramètres ajustés sur les propriétés du chrome dans l'état non magnétique ou antiferromagnétique, l'énergie de formation de la lacune est légèrement plus grande dans le chrome pur que dans le fer pur, ce qui conduit à une répulsion modérée de la lacune des domaines riches en chrome durant les décompositions. La même tendance est observée dans les simulations de C. Pareige *et al.* [40] basées sur un potentiel 2BM [41].

Les données sur les entropies de formation de lacune dans le chrome sont rares et dispersées. Tandis que les premières études prédisaient une entropie autour de $2 k_B$ dans les métaux cubiques centrés [42], des travaux plus récents suggèrent des valeurs beaucoup plus grandes (jusqu'à $6.3 k_B$) [43]. A défaut de meilleures données nous avons choisi de garder la même valeur que pour le fer : $\Delta S_V^{for}(Cr) = 4.1 k_B$. Les interactions de paire $g_{FeV}^{(n)}$ et $g_{CrV}^{(n)}$ issus de ces paramétrages sont présentées dans le tableau en annexe B.

2.4.2.4 Migrations des lacunes

Nous ajustons notre modèle sur les propriétés d'autodiffusion et de diffusion des impuretés dans le fer et le chrome. Dans ces conditions les coefficients de diffusion peuvent être facilement calculés à partir de fréquences de sauts individuelles. En utilisant la notation standard de la théorie de la diffusion atomique, l'auto-diffusion de A^* dans A est :

$$D_{A^*}^A = a^2 f_0 C_V(A) \Gamma_0(A) \quad (2.26)$$

où a est le paramètre de maille de l'élément A , f_0 est le facteur de corrélation de l'auto-diffusion ($f_0 \approx 0.727$ dans un cristal cubique centrée) et $C_V(A)$ et $\Gamma_0(A)$ sont la concentration de lacune et la fréquence d'échange A-V dans du A pur.

Le coefficient de diffusion d'une impureté B dans du A pur dépend de plusieurs fréquences de saut correspondant aux échanges d'une lacune avec le soluté et avec les solvants A voisins de B tel que :

$$D_{B^*}^A = a^2 C_V(A) \frac{\Gamma_4'(A)}{\Gamma_3'(A)} f_2 \Gamma_2(A) \quad (2.27)$$

où $\Gamma_2(A)$ est la fréquence de saut correspondant à l'échange B -lacune dans du A pur et f_2 est le facteur de corrélation de la diffusion de l'impureté [44]. Lorsque l'on prend en compte les interactions de paire aux premiers et seconds voisins, ce facteur dépend de 10 fréquences de saut (voir figure 5.11) (détaillé en annexe F). $C_V \Gamma_4'(A) / \Gamma_3'(A)$ est la concentration de lacune au voisinage du soluté et dépend

des fréquences de sauts qui conduisent à l'association $\Gamma'_4(A)$ et à la dissociation $\Gamma'_3(A)$ de la paire soluté-lacune.

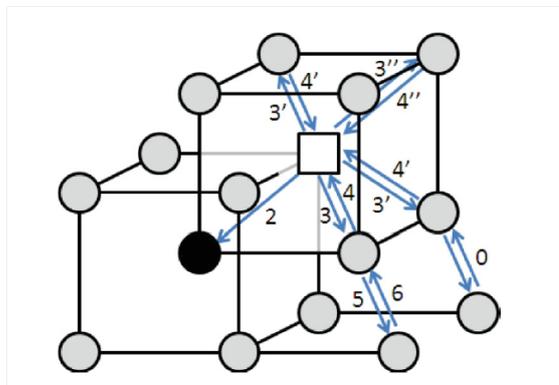


FIGURE 2.5 – Sauts de la lacune contrôlant le coefficient de diffusion d'un atome de soluté dans un réseau cc dans le modèle des 10 fréquences de saut [44]. Le soluté est représenté par le cercle noir et la lacune par le carré.

Barrières de migration à 0 Kelvin

Les enthalpies de migration à 0 Kelvin des 10 fréquences de saut du modèle de LeClaire ont été calculées en DFT avec le code SIESTA dans le fer et dans le chrome [38]. Les valeurs obtenues sont dans le tableau 2.1. On remarque que les valeurs dans le fer FM et dans le chrome NM sont du même niveau tandis que celles dans le chrome AFM sont plus grandes. Les barrières sont toujours plus faibles pour les sauts de soluté que pour celles du solvant ($\Delta H_2 < \Delta H_0$) aussi bien dans le fer que dans le chrome.

Les valeurs à 0 Kelvin des interactions de paire au col sont ajustées sur les enthalpies de migration des solvants (ΔH_0) et des solutés (ΔH_2) dans le fer pur et le chrome pur (en configuration NM). Nous limitons les interactions au col aux premiers voisins.

Toutes les autres barrières sont alors imposées à 0 K dans le modèle. La comparaison des barrières calculées *ab initio* et par le modèle de liaisons coupées à 0K est présentée dans le tableau 2.1.

On observe que les barrières calculées avec le modèle d'interactions de paire sont en bon accord avec les calculs *ab initio*. Dans le modèle comme dans les calculs *ab initio*, il y a une faible attraction Cr-V dans le fer (l'énergie de liaison $E_b = \Delta H'_3 - \Delta H'_4 = 0.04 \text{ eV}$) en accord avec les études précédentes [45]. D'après les calculs *ab initio*, une attraction plus importante existe entre les atomes de fer et les lacunes dans le chrome ($E_b = \Delta H'_3 - \Delta H'_4 = 0.19 \text{ eV}$) tandis que cette

attraction est sous-estimée dans le modèle d'interaction de paire. L'accord avec les calculs DFT peut être amélioré en introduisant dans le modèle les interactions de paire entre l'atome en position de col et ses seconds voisins mais cela rendrait le modèle plus lourd sans changer significativement les coefficients de diffusion générés par le modèle. Nous pensons que ce paramétrage représente le meilleur compromis entre précision et efficacité.

Tableau 2.1 barrières de migration à 0 K du modèle de diffusion à 10 fréquences de saut [44] dans le fer et dans le chrome calculées en DFT (code SIESTA) et avec notre modèle d'interactions de paires (MIP)

énergie de migration at 0 K (eV)	dans Fe		dans Cr (NM)		dans Cr (AFM)	
	SIESTA	MIP	SIESTA	MIP	SIESTA	MIP
ΔH_0	0.69	0.69	0.78	0.78	1.25	1.25
ΔH_2	0.57	0.57	0.70	0.70	1.16	1.16
ΔH_3	0.64	0.77	0.71	0.69	1.14	1.07
$\Delta H'_3$	0.69	0.66	0.80	0.81	1.31	1.29
$\Delta H''_3$	0.67	0.66	0.77	0.81	1.27	1.29
ΔH_4	0.66	0.78	0.59	0.67	1.04	1.04
$\Delta H'_4$	0.65	0.67	0.61	0.77	1.10	1.24
$\Delta H''_4$	0.66	0.67	0.58	0.77	1.07	1.24
ΔH_5	0.74	0.67	0.80	0.79	1.32	1.27
ΔH_6	0.74	0.68	0.73	0.77	1.20	1.25

Entropies de migration

Les contributions entropiques des interactions de paire en position de col contrôlent les entropies de migration des sauts de lacune. Ces entropies de migration peuvent être calculées *ab initio*, au moins dans les métaux purs dans l'approximation harmonique ou quasi-harmonique mais la précision de ces calculs est encore discutable [46]. Pour obtenir des valeurs plus fiables, nous avons choisi d'ajuster les contributions entropiques des interactions de paire en position de col sur le facteur pré-exponentiel du fer et du chrome dans l'alliage dilué riche en fer. Avec les barrières de migration déterminées à 0 K et des fréquences d'attaque de l'ordre de la fréquence de Debye $\nu_{Fe} = \nu_{Cr} = 10^{13} s^{-1}$, on trouve, du côté riche en fer, un bon accord entre les coefficients de diffusion du fer et du chrome générés avec le modèle et les coefficients de diffusion expérimentaux aux températures autour de 500°C pour des entropies de migration de $\Delta S_{mig}^V(Fe) = 2.1 k_B$ pour les sauts de fer et de chrome (voir figure 2.6). Une estimation récente de $\Delta S_{mig}^V(Fe)$ par potentiel empirique donne une valeur similaire [47]. Nous comparerons plus en détail les coefficients de diffusion générés par ce modèle aux coefficients de

diffusion expérimentaux dans la section (2.4.4).

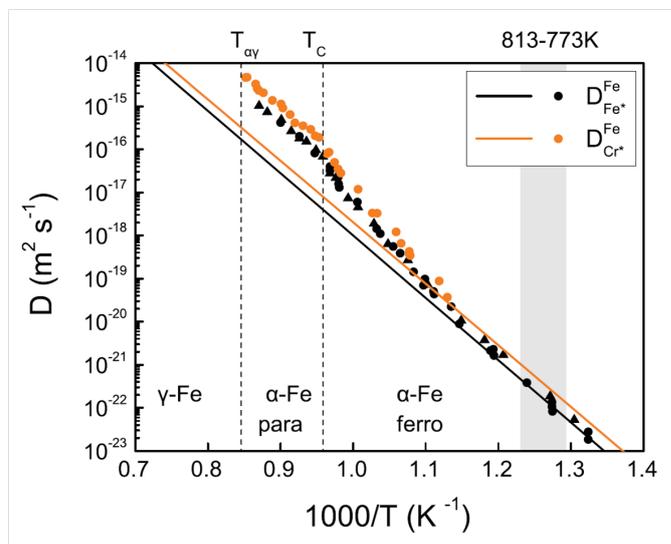


FIGURE 2.6 – coefficients de diffusion de traceur du fer [48] et du chrome [49] expérimentaux (points) et générés par le modèle (lignes) dans l’alliage dilué riche en fer

Dans le chrome pur, les données expérimentales de diffusion ne sont malheureusement pas aussi précises que dans le fer. Dans cet environnement, les coefficients de diffusion de traceur du fer et du chrome ont été seulement mesurés dans la phase paramagnétique pour des températures supérieures à 2000 K donc bien au dessus des températures où l’alliage décompose (voir figure 2.7). De plus, les données expérimentales sont beaucoup plus dispersées que celles des coefficients de diffusion dans le fer et nous n’avons pas trouvé d’estimation des entropies de migration des lacunes dans la littérature. En utilisant les même valeurs que pour le fer ($\Delta S_{mig}^V(Cr) = 2.1 k_B$) et les barrières de migration du tableau 2.1, on obtient les coefficients de diffusion du fer et du chrome dans le chrome présentés sur la figure 2.7. On observe sur cette figure que les coefficients de diffusion simulés sont compatibles avec les données expérimentales mais comme ces données sont à très hautes températures, il est difficile d’estimer d’après cette comparaison si les coefficients de diffusion générés par notre modèle sont en accord avec les propriétés de diffusion dans l’alliage riche en chrome aux températures où l’alliage décompose. De plus les coefficients de diffusion générés par notre modèle ne sont pas basés sur des calculs en configuration paramagnétique mais en configuration non-magnétique. La fiabilité des propriétés de diffusion est donc probablement plus faible dans la phase riche en chrome que dans la phase riche

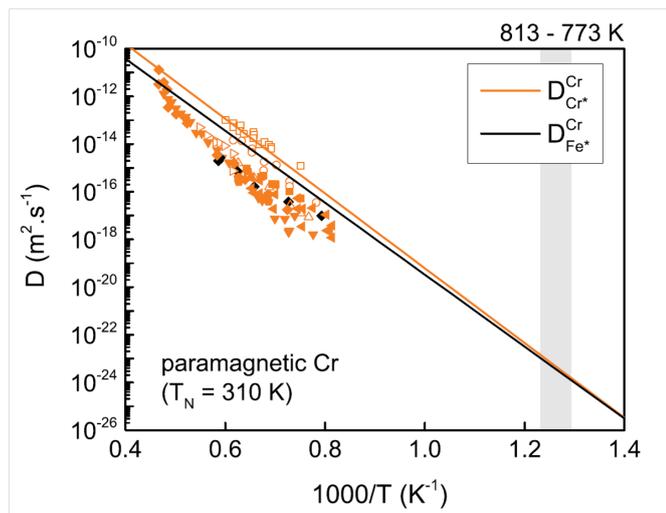


FIGURE 2.7 – coefficients de diffusion de tracer du fer et du chrome expérimentaux [50] (points) et générés par le modèle (lignes) dans le chrome dilué

en fer.

En résumé ce modèle I est basé sur le modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5]. Ses propriétés de diffusion ont été ajustées sur les propriétés de l'alliage dans les limites diluées (du côté riche en fer en configuration ferromagnétique et du côté riche en chrome en configuration non magnétique). L'évolution en température des interactions de paire a été principalement ajustée sur les contributions vibrationnelles des grandeurs modélisées (enthalpies libres de cohésion, formation et migration) et ne prend pas en compte l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur ces grandeurs. Ce modèle génère des coefficients de diffusion en bon accord avec les données expérimentales aux températures proches de 800 K dans le fer pur et des coefficients de diffusion en accord avec les données expérimentales dans le chrome mesurées à haute température.

Nous allons maintenant présenter la modélisation de l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage. Aux températures où l'alliage décompose, cette transition accélère la diffusion du fer et du chrome dans les environnements concentrés en chrome ce qui peut avoir un effet sur les cinétiques de décomposition de l'alliage.

2.4.3 Modèle II : effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage

Dans le modèle I, les propriétés de diffusion simulées ont été ajustées sur les propriétés de diffusion de l'alliage dans les limites diluées riche en chrome en configuration paramagnétique et riche en fer en configuration ferromagnétique. Nous venons de voir que ce modèle ne reproduit pas l'accélération de la diffusion des éléments de l'alliage dans la transition ferro-paramagnétique et que les coefficients de diffusion simulés sont en désaccord avec les données expérimentales en configuration paramagnétique. Etant donné que la température de Curie de l'alliage décroît avec la concentration de chrome, cette accélération de la diffusion se produit aux températures où l'alliage décompose dans les alliages concentrés. Cet effet de la transition magnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage pouvant influencer la vitesse de décomposition, nous l'introduisons dans notre modèle en développant le modèle II. Dans cette section nous présentons comment nous introduisons cet effet dans notre modèle.

Comme nous l'avons déjà annoncé, un des objectifs de cette étude est de quantifier l'effet de cette transition sur les cinétiques de décomposition de l'alliage. Ainsi nous voulons réaliser un modèle de la diffusion des éléments (modèle II) qui soit le même que le modèle I quand celui-ci est en accord avec les coefficients de diffusion expérimentaux et qui permette de reproduire l'accélération de la diffusion avec la transition ferro-paramagnétique.

Nous montrons d'abord que l'accélération de la diffusion avec la transition ferro-paramagnétique est un phénomène général dans les alliages riches en fer. Nous présentons ensuite un modèle couramment utilisé qui analyse cette accélération comme une évolution des énergies d'activation des éléments avec l'aimantation spontanée du fer et expliquons pourquoi nous ne l'utilisons pas dans notre modèle de diffusion. Nous présentons enfin le modèle que nous avons développé pour reproduire l'accélération de la diffusion avec la transition magnétique.

2.4.3.1 Un phénomène général dans les alliages dilués riches en fer

On a observé dans de nombreux alliages riches en fer que les coefficients de diffusion augmentent lors de la transition ferro-paramagnétique. Nous présentons sur la figure 2.8, un ensemble de coefficients de diffusion de traceur d'éléments en

concentration diluée dans le fer où on observe clairement ce phénomène [51]. Sur cette figure on observe que les coefficients de diffusion des éléments suivent une loi d'Arrhenius dans la configuration paramagnétique et qu'ils s'écartent de cette loi aux températures inférieures à la température de Curie.

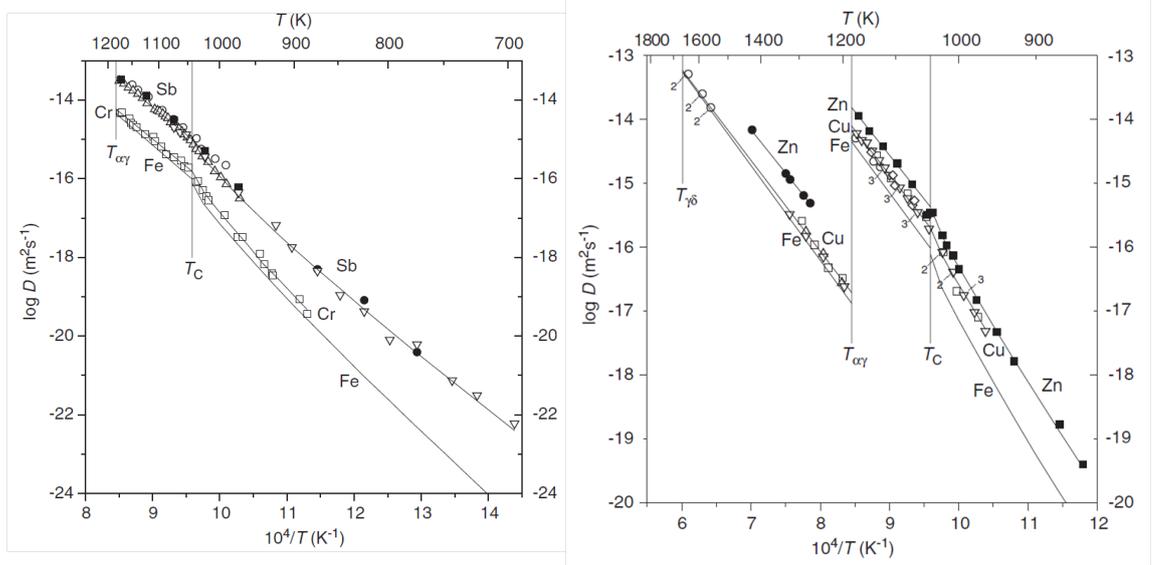


FIGURE 2.8 – coefficients de diffusion de traceur de divers éléments en concentration diluée dans le fer (image issue de [51])

Une possibilité pour modéliser ce phénomène est d'exprimer l'évolution de l'énergie d'activation des éléments en fonction de l'aimantation spontanée de l'alliage. Un modèle a été proposé par Ruch *et al.* [52], basé sur un modèle d'Ising classique, pour les alliages dilués riches en fer qui exprime l'énergie d'activation des éléments en fonction de l'aimantation spontanée s du fer selon une loi en s^2 . Nous décrivons brièvement ce modèle ci-après et présentons pourquoi finalement nous ne l'utiliserons pas pour modéliser l'évolution des propriétés de diffusion de l'alliage fer-chrome dans notre modèle.

2.4.3.2 Modèle de Ruch

En 1976, Ruch *et al.* [52] ont proposé un modèle de l'évolution des coefficients de diffusion d'alliages riches en fer avec la transition ferro-paramagnétique. Ils ont pour cela adapté un modèle précédent proposé par Girifalco [53] de l'évolution des coefficients de diffusion dans les alliages ordonnés à longue distance lors de la transition ordre/désordre. Girifalco montre en effet que les énergies de formation

et de migration moyenne des lacunes dans les alliages modèles A-B avec le même nombre d'atomes A et B (répartis dans deux sous-réseaux α et β) dans une configuration proche d'une configuration ordonnée dépendent de l'ordre à longue distance dans l'alliage suivant une dépendance en S^2 (où S est le paramètre d'ordre à longue distance défini par : $S = \frac{(N_{A\alpha}/L_\alpha) - (L_\alpha/L)}{1 - (L_\alpha/L)}$ avec $N_{A\alpha}$ le nombre d'atomes A sur le réseau α , L_α le nombre de sites du réseau α et L le nombre total de sites). Girifalco en déduit que les énergies d'activation des coefficients de diffusion des éléments de l'alliage évoluent également avec une dépendance en S^2 . Pour obtenir ce résultat, Girifalco se place dans l'approximation de Bragg-Williams et exprime l'énergie moyenne de l'alliage par un modèle d'interactions de paire constantes. L'expression du nombre moyen d'interactions AA, BB et AB en fonction du paramètre d'ordre lui permet d'obtenir les dépendances en S^2 .

Ruch fait ainsi une analogie entre le paramètre d'ordre à longue distance S d'un alliage ordonné et l'aimantation spontanée du fer s qui est un paramètre d'ordre magnétique défini comme le nombre de spins \uparrow moins le nombre de spins \downarrow divisé par le nombre de sites.

Ruch exprime la contribution magnétique de l'énergie interne (U_{magn}) du système par un modèle d'Ising tel que :

$$U_{magn} = -2J \sum_{(i,j)} S_i S_j$$

où S_i est le spin résultant de l'ion i (qui vaut ± 1) ne pouvant être orienté que selon deux directions opposées (\uparrow et \downarrow) et J est l'intégrale d'échange entre les spins supposée constante.

Comme Girifalco, Ruch se place dans l'approximation de Bragg-Williams en approchant cette énergie par une énergie magnétique moyenne (correspondant à une configuration avec un ordre magnétique moyen). Pour cela il exprime le nombre d'interactions " \uparrow - \uparrow " " \downarrow - \downarrow " et " \uparrow - \downarrow " de façon moyenne en fonction de l'ordre magnétique dans le système, Ruch trouve une dépendance en s^2 de l'énergie magnétique de formation de la lacune ($E_{for}(Fe)$) et de l'énergie magnétique moyenne de migration de la lacune ($E_{mig}(Fe)$) :

$$\begin{cases} E_{for}(Fe) = E_{for}^p(Fe) + \alpha_f s^2 \\ E_{mig}(Fe) = E_{mig}^p(Fe) + \alpha_m s^2 \end{cases} \quad (2.28)$$

où $E_{for}^p(Fe)$ et $E_{mig}^p(Fe)$ sont les énergies de formation et de migration de la lacune dans le fer paramagnétique et α_f et α_m sont des constantes.

Ruch établit donc que les coefficients de diffusion de traceur des éléments dans les alliages riches en fer évoluent avec la température suivant :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_R}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

avec

$$Q_R = Q_p(1 + \alpha s^2), \quad (2.30)$$

où Q_R est l'énergie d'activation de l'élément, Q_p est l'énergie d'activation mesurée dans la configuration paramagnétique et α est une constante.

Les hypothèses de ce modèle sont applicables au fer pur dont les moments magnétiques varient peu en amplitude. Cependant ce modèle magnétique, est trop simple pour modéliser la transition ferro-paramagnétique dans l'alliage fer-chrome concentré. En effet, il est bien connu que les amplitudes des moments magnétiques du fer (μ_{Fe}) et du chrome (μ_{Cr}) ne sont pas constantes. Dans les alliages concentrés μ_{Fe} et plus particulièrement μ_{Cr} dépendent de la composition locale comme cela a été montré expérimentalement [54] et par calcul *ab initio* [55]. De plus, des configurations magnétiques non colinéaires apparaissent près des interfaces Fe-Cr [56, 57]. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, des modèles magnétiques ont déjà été proposés pour l'alliage fer-chrome qui montrent qu'un modèle d'Ising aussi simple ne permet pas de reproduire les propriétés de l'alliage [58, 59]. Nous avons vu que Lavrentiev *et al.* [59] ont proposé un modèle thermodynamique pour l'alliage binaire où les moments magnétiques des éléments peuvent varier en direction et en amplitude et permet de reproduire la tendance à l'ordre de l'alliage aux faibles concentrations.

Ainsi, pour prendre en compte l'évolution des énergies dans l'alliage fer-chrome avec la transition ferro-paramagnétique, il faudrait introduire un modèle magnétique dans notre modèle cinétique aussi complet que celui proposé par Lavrentiev *et al.* ce qui serait trop lourd numériquement. Nous choisissons donc de modéliser l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage dans notre modèle cinétique non pas par un modèle magnétique mais par une évolution de l'enthalpie libre de l'alliage avec la concentration lo-

cale et la température. Cette démarche est similaire à celle de Levesque *et al.* qui modélisent l'effet des propriétés magnétiques de l'alliage sur ses propriétés thermodynamiques par une évolution en concentration et en température des interactions de paire.

Ijima [48] a estimé que dans le fer pur, d'après le modèle de Ruch, l'évolution de l'énergie d'activation $Q_R(Fe)$ avec la transition ferro-paramagnétique est à 90% sur l'énergie de migration de la lacune. Pour introduire cette répartition de la dépendance en s^2 entre l'énergie de formation et de migration dans notre modèle, il faudrait modéliser la transition ferro-paramagnétique sur les interactions de paire. Cette modélisation demanderait de modifier le modèle thermodynamique ce qui pourrait modifier les limites de solubilités générées par le modèle. Pour modéliser l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage fer-chrome tout en évitant ces modifications, nous avons choisi de négliger l'effet de la transition magnétique sur l'énergie de formation de la lacune et de reporter toute l'évolution de l'énergie d'activation avec la transition magnétique sur l'énergie de migration de la lacune (nous présentons ce modèle dans la section suivante).

Enfin, le modèle de Ruch établit une évolution des énergies d'activation dans le fer en fonction de l'aimantation spontanée s du fer [60]. Cette aimantation évolue avec la température entre 0 K et la température de Curie et passe de 1 à 0K à ~ 0.8 à 500°C. Le modèle de Ruch prend ainsi en compte l'effet de la transition ferro-paramagnétique pour l'ensemble des températures depuis 0 K. Nous souhaitons analyser l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les cinétiques de décomposition en regard du modèle I, ajusté sur les propriétés de diffusion dans le fer ferromagnétique. Nous préférons donc utiliser un modèle de la transition ferro-paramagnétique qui ne modifie pas les coefficients de diffusion générés par le modèle I quand ce modèle est en accord avec les coefficients de diffusion expérimentaux (donc aux températures inférieures à 500°C dans le fer). Nous choisissons donc de modéliser l'augmentation des coefficients de diffusion lors de la transition ferro-paramagnétique par une correction empirique du modèle I évoluant avec la concentration de chrome et la température et non avec l'évolution en température et en concentration de l'aimantation spontanée de l'alliage. Cette correction sera ajustée sur les coefficients de diffusion expérimentaux.

En résumé, avoir un modèle magnétique de l'évolution des énergies d'activation en fonction de l'aimantation spontanée de l'alliage apparaît trop difficile dans l'alliage concentré et on se "contente" d'un modèle de l'évolution des énergies d'activation

en fonction de la température et de la concentration ajusté sur les coefficients de diffusion expérimentaux.

2.4.3.3 Solution retenue : le choix de la simplicité

Nous présentons ici comment nous modélisons dans nos simulations l'accélération de la diffusion due à la transition ferro-paramagnétique. Le modèle d'interactions de paire, appelé modèle I, permet de reproduire les propriétés thermodynamiques de l'alliage et les propriétés de diffusion de l'alliage riche en fer dans la configuration ferromagnétique. Ce modèle a été ajusté sur les coefficients de diffusion expérimentaux dans le fer mesurés autour de 500°C.

Pour modéliser l'accélération de la diffusion lors de la transition ferro-paramagnétique, nous corrigeons les barrières de migration calculées avec le modèle I en leur ajoutant des facteurs correctifs ajustés sur les coefficients de diffusion expérimentaux. Ainsi, dans le modèle II, la barrière de migration d'un atome A ΔG_{AV}^{mig} (modèle II) est celle calculée avec le modèle I ΔG_{AV}^{mig} (modèle I) plus une correction magnétique $m_A(c, T)$ dépendant de l'atome qui saute A, de la concentration locale c et de la température suivant :

$$\Delta G_{AV}^{mig}(\text{modèle II}) = \Delta G_{AV}^{mig}(\text{modèle I}) + m_A(c, T) \quad (2.31)$$

Pour plus de clarté, ce facteur correctif est décomposé en deux fonctions suivant la relation :

$$m_A(c, T) = K_A(c) f_A(c, T) \quad (2.32)$$

où $K_A(c)$ donne l'amplitude du changement entre les barrières dans la configuration ferromagnétique et paramagnétique et $f_A(c, T)$ l'évolution de la barrière avec la température avec $f_A(c, 0) = 0$ et $f_A(c, T) = 1$ pour $T > T_C$. La dépendance en concentration des facteurs correctifs m_A est détaillée dans l'annexe A. la figure 2.9 illustre l'évolution de $m_A(c, T)$ à concentration fixée en fonction de la température. Les paramètres de cette correction sont ajustés sur les données expérimentales disponibles de coefficients de traceur et d'interdiffusion [61, 48, 49, 62].

Les coefficients de diffusion de traceur dans les alliages concentrés générés par notre modèle D_{A^*} sont calculés par méthode Monte Carlo en faisant la moyenne des déplacements quadratiques moyens des atomes i (Δr_i) de type A dans le temps Δt (en tenant compte de la renormalisation du temps vue dans la section 2.3.3) tel que :

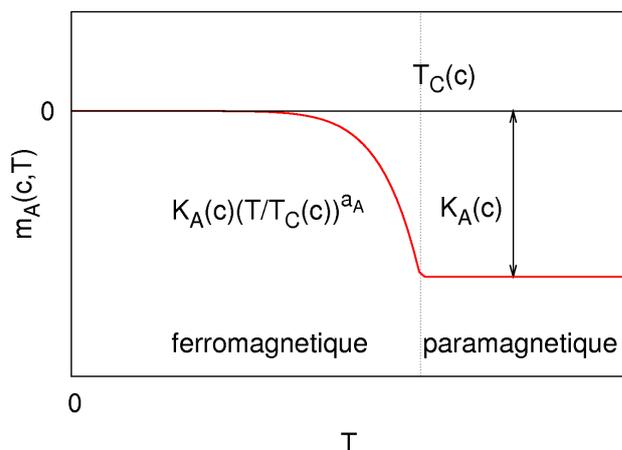


FIGURE 2.9 – Evolution de la correction avec la température à une concentration donnée c

$$D_{A^*} = \frac{\langle \Delta r_i^2 \rangle_A}{6\Delta t}$$

Les coefficients d'interdiffusion sont calculés en Monte Carlo à concentration c_0 et à température fixées en mesurant l'atténuation de fluctuations de concentration de petite amplitude et de grande longueur d'onde autour de c_0 au cours du temps. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la théorie linéaire de la décomposition spinodale, qui est valable pour l'étude des fluctuations de faible amplitude, donne qu'une fluctuation de vecteur d'onde q évolue en amplitude A au cours du temps tel que $A(q, t) = A(q, 0) \exp(R(q)t)$ où

$$R(q) = -\frac{\tilde{D}}{\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} |_{c_0}} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} |_{c_0} + 2K * q^2 \right] q^2$$

Ainsi, si on trace $R(q)/q^2$ en fonction de q^2 on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées donne le coefficient d'interdiffusion à la concentration c_0 .

Nous avons ajusté les paramètres K_A sur les données expérimentales [48, 49, 61, 62] et avons extrapolé ces paramètres linéairement entre ces points d'ajustement. Les évolutions en concentration des paramètres K_{Fe} et K_{Cr} sont résumées sur la figure 2.10. Nous notons qu'entre 52%Cr et 100%Cr, nous n'avons pas trouvé de donnée expérimentale dans la littérature mais que nous avons pris en compte que la température de Curie de l'alliage est nulle à partir d'environ 80%Cr. Nous avons établi une évolution de $f_A(c, T)$ avec la température et la concentration locale en

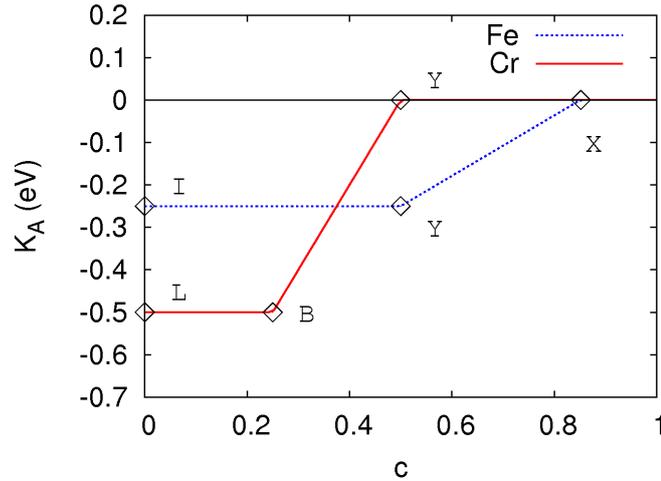


FIGURE 2.10 – Evolution de K_{Fe} et K_{Cr} en fonction de la concentration. Les losanges identifient les concentrations où nous avons ajusté ces paramètres et les lettres correspondent aux données expérimentales sur lesquelles nous avons ajusté ces paramètres : I pour [48], L pour [49], B pour [62], Y pour [61] et X pour [63]

chrome suivant :

$$f_A(c, T) = \left(\frac{T}{T_C(c)} \right)^{a_A} \quad (2.33)$$

avec $a_{Fe} = 9.5$ et $a_{Cr} = 20$ indépendant de la concentration et de la température. Ces coefficients ont été ajustés sur les coefficients de diffusion de traceur dans l'alliage dilué riche en fer et ont été approché par des constantes car nous n'avons pas trouvé de coefficients de diffusion dans les alliages concentrés mesurés dans la transition ferro-paramagnétique. Cependant ces coefficients dépendent des valeurs des K_A dans le fer pur car ils permettent d'amener la correction m_A de 0 à K_A entre 600 et 1043K (voir figure 2.9). Le coefficient a_A augmente donc avec le coefficient K_A . Toutefois, dans les alliages concentrés, nous ne connaissons pas la variation des coefficients de diffusion dans la transition magnétique. Nous avons donc choisi de garder ces coefficients constants. De plus, ces exposants dépendent de la température à partir de laquelle nous modélisons l'évolution des coefficients de diffusion avec la transition magnétique. Dans l'alliage dilué riche en fer, nous modélisons cet effet à partir de 600K, le modèle I étant en accord avec les données expérimentales à cette température. Nous notons ici que le modèle I a été ajusté sur les données expérimentales à 600K en donnant aux entropies de migration du fer et du chrome les valeurs $\Delta S_{mig}^V = 2.1 k_B$. Si nous diminuions ces entropies, le modèle I donnerait des coefficients de diffusion plus faibles à ces températures et l'ajustement des corrections m_A sur les données expérimentales donnerait des

exposants a_A plus faibles et une évolution des énergies de migration en meilleur accord avec le modèle de Ruch aux températures inférieurs à la température de Curie.

Dans ce modèle, la diminution de la température de Curie avec la concentration de chrome est ajustée sur les données expérimentales regroupées dans la référence [63].

Pour l'autodiffusion du fer, ce modèle donne une évolution de l'énergie d'activation du fer $Q(T)$ avec la température légèrement différente de celle obtenue par ajustement sur les résultats expérimentaux avec la méthode de Ruch par Iijima [48]. Selon Iijima, Q tend vers 3 eV à 0 Kelvin tandis que nous estimons que cette grandeur tend vers une valeur de 2.85 eV donnée par les calculs DFT utilisés pour ajuster les paramètres du modèle I. Ainsi, dans notre modèle, Q est initialement constant et décroît seulement au dessus de 600 K tandis que dans l'ajustement d'Iijima, Q décroît depuis 0 Kelvin (voir figure 2.11). Les deux modèles donnent des énergies d'activation similaires aux températures proches de la température de Curie et les coefficients de diffusion modélisés sont en très bon accord aux températures supérieures à 700K .

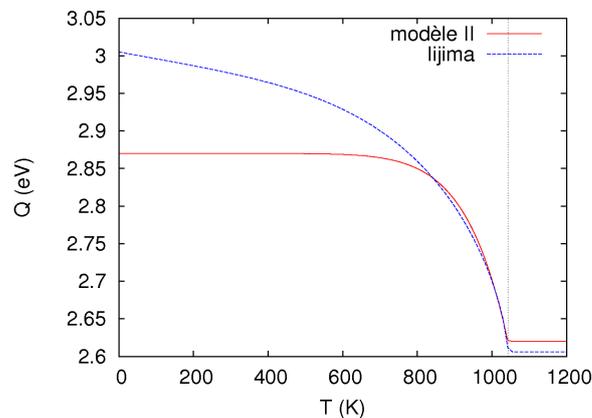


FIGURE 2.11 – comparaison des énergies d'activation de l'autodiffusion du fer dans notre modèle et dans l'ajustement d'Iijima [48] sur les données expérimentales en utilisant le modèle de Ruch [52]

Nous allons maintenant évaluer les modèles I et II en comparant les coefficients de diffusion qu'ils génèrent aux données expérimentales disponibles.

2.4.4 Résultats et commentaires

2.4.4.1 Dans les alliages dilués

On présente sur la figure 2.12 les coefficients de diffusion de traceur dans le fer pur générés par les modèles I et II comparés aux coefficients de diffusion expérimentaux. On observe sur cette figure que les coefficients de diffusion expérimentaux sont bien reproduits par le modèle I pour les températures autour de 800K, donc dans la configuration ferromagnétique.

On observe sur cette figure que l'ajustement du modèle sur ces coefficients

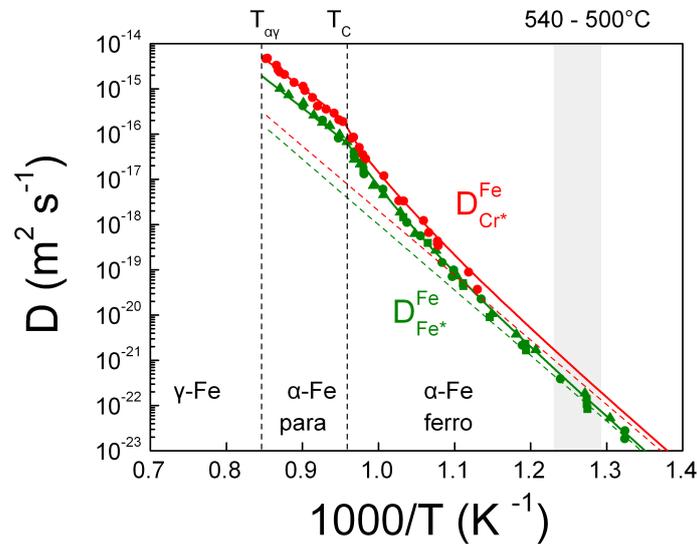


FIGURE 2.12 – comparaison des coefficients de diffusion de traceur expérimentaux (points) dans l'alliage dilué riche en fer [48, 49] avec les coefficients de diffusion générés par le modèle II (lignes) et le modèle I (tirets)

expérimentaux donne un très bon accord entre les coefficients modélisés et les données expérimentales à toute température. Dans les modèles comme dans les expériences (pour les températures supérieures à 600K), la diffusion du chrome dans le fer pur est deux à trois fois plus rapide que celle du fer, ce qui est principalement dû au fait que la barrière de migration du soluté ($\Delta H_2 = 0.57 \text{ eV}$) est plus faible que celle du solvant ($\Delta H_0 = 0.69 \text{ eV}$). Le modèle prédit le même rapport à plus basse température.

Les coefficients de diffusion de traceur du fer et du chrome dans le chrome pur sont les même dans les deux modèles. A température fixée, ces coefficients sont environ deux ordres de grandeur plus faibles que ceux dans le fer.

2.4.4.2 Dans les alliages concentrés

Sur la figure 2.13 on compare les coefficients de traceur expérimentaux à 52%Cr [61] et ceux générés par le modèle II et par le modèle I. On observe qu'à cette concentration les coefficients du fer et du chrome expérimentaux sont très proches. Nous observons que le modèle I génère des coefficients de diffusion 10 à 5 fois plus faibles que les coefficients de diffusion expérimentaux et tels que le chrome diffusion environ deux fois plus vite que le fer. L'ajustement des coefficients K_A sur les données expérimentales (en configuration paramagnétique) fournit un bon accord entre le modèle II et les expériences pour une large gamme de températures à cette concentration.

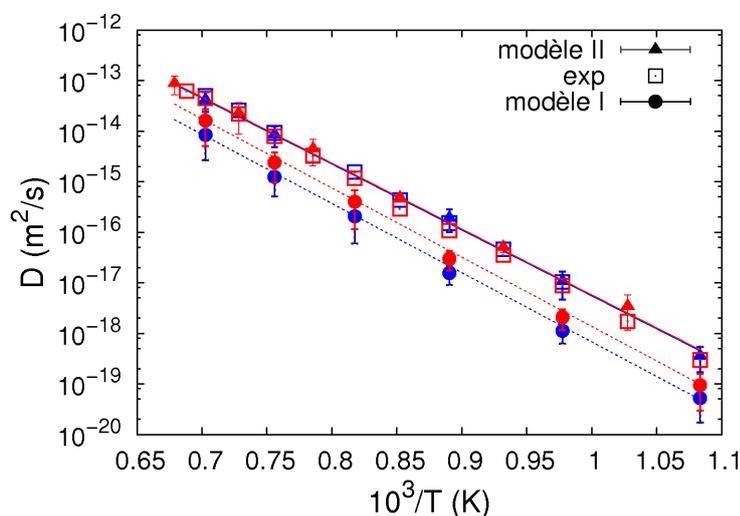


FIGURE 2.13 – coefficients de diffusion de traceur expérimentaux à 52%Cr [61] comparés aux mêmes coefficients générés avec le modèle II et avec le modèle I. Les symboles rouges correspondent aux coefficients de diffusion du chrome et les symboles bleus correspondent aux coefficients de diffusion du fer.

On compare également le modèle II à des coefficients d'interdiffusion expérimentaux mesurés par Braun et Feller-Kneipmeyer [62] entre 640 et 850°C dans des alliages ferro et paramagnétique ayant des concentrations de chrome allant jusqu'à 30% et à des coefficients compilés par Jönsson [50] à plus hautes températures dans des alliages en configuration paramagnétique de concentrations de chrome allant jusqu'à 50% (voir figure 2.14).

On observe sur cette figure un bon accord général entre les coefficients d'interdiffusion générés avec le modèle II et les valeurs expérimentales. Dans le modèle et dans les expériences, à température fixée, on observe que les coefficients d'inter-

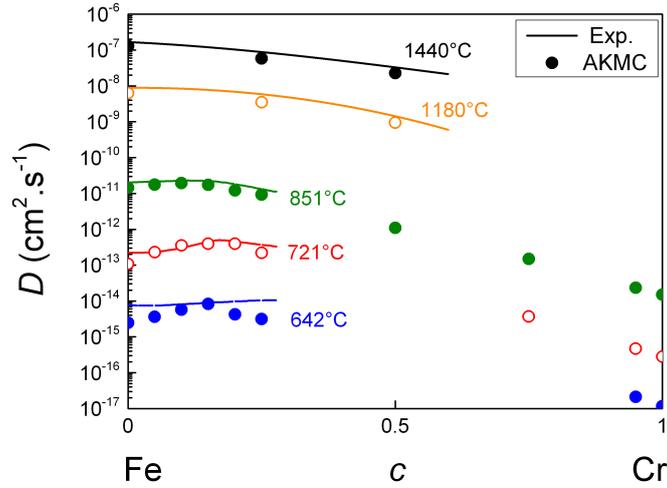


FIGURE 2.14 – coefficient d'interdiffusion expérimentaux comparés à ceux générés avec le modèle II (les mesures aux températures inférieures à 1000°C sont issus de la référence [62] et ceux aux températures supérieures de la référence [50])

diffusion décroissent globalement avec la concentration de chrome - excepté pour les concentrations inférieures à 17% et aux températures inférieures à 700°C - ce qui est en accord avec le fait que les coefficients de diffusion de traceur sont beaucoup plus grands dans le fer pur que dans le chrome pur. Dans les alliages dilués, les coefficients d'interdiffusion devraient tendre vers les coefficients de diffusion de traceur des solutés. Ainsi du côté riche en fer :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \tilde{D}(c) = D_{Fe}^{Cr*} \quad (2.34)$$

Comme cela est discuté par Jönsson, les résultats expérimentaux présentés ne respectent pas cette relation : les valeurs mesurées par Braun et Feller-Kneipmeier dans les alliages dilués sont clairement supérieures à celles mesurées par Lee *et al.* [49], en particulier aux plus basses températures. Dans notre modèle la relation (2.34) est vérifiée. Cela explique pourquoi les valeurs AKMC des coefficients d'interdiffusion sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales pour les concentrations inférieures à 10%Cr à 642 et 721°C.

2.5 Conclusion

Nous avons développé un modèle AKMC de la décomposition de l'alliage fer-chrome dans l'approximation d'un réseau rigide. Notre modèle de diffusion, re-

produisant un mécanisme de diffusion lacunaire, est fondé sur un modèle d'interactions de paire adapté du modèle thermodynamique de Levesque *et al.* [5] introduisant une dépendance en concentration et en température sur ces interactions. Nous avons ajusté notre modèle à 0K sur des calculs DFT et ses évolutions en température sur des données expérimentales.

Nous avons de plus développé un modèle empirique de l'évolution des propriétés de diffusion de l'alliage avec la transition ferro-paramagnétique qui ne prend pas en compte de façon explicite les propriétés magnétiques de l'alliage. Toutefois notre modèle de diffusion génère des limites de solubilité en bon accord avec les études les plus récentes [19, 20] et des coefficients de diffusion en bon accord avec les données expérimentales disponibles. De plus, la distinction des modèles I et II nous permet de quantifier l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les cinétiques de décomposition de l'alliage. Dans notre modèle, le temps Monte Carlo calculé avec l'algorithme à temps de résidence est corrigé sur la concentration de lacune dans la boîte de simulation permettant de modéliser une cinétique de décomposition ayant un sens physique. En revanche, nous n'ajusterons aucun paramètre du modèle sur des cinétiques expérimentales.

CHAPITRE 2 : Méthodes Monte Carlo cinétiques : du saut des atomes à
l'évolution des microstructures

Murs, ville,
Et port,
Asile
De mort,
Mer grise
Où brise
La brise,
Tout dort.

Dans la plaine
Naît un bruit.
C'est l'haleine
De la nuit.
Elle brame
Comme une âme
Qu'une flamme
Toujours suit!

La voix plus haute
Semble un grelot.
D'un nain qui saute
C'est le galop.
Il fuit, s'élançe,
Puis en cadence
Sur un pied danse
Au bout d'un flot.

La rumeur approche.
L'écho la redit.
C'est comme la cloche
D'un couvent maudit;
Comme un bruit de foule,
Qui tonne et qui roule,
Et tantôt s'écroule,
Et tantôt grandit,

Dieu! la voix sépulcrale
Des Djinns!... Quel bruit ils font!
Fuyons sous la spirale
De l'escalier profond.
Déjà s'éteint ma lampe,
Et l'ombre de la rampe,
Qui le long du mur rampe,
Monte jusqu'au plafond.

C'est l'essaim des Djinns qui passe,
Et tourbillonne en sifflant!
Les ifs, que leur vol fracasse,
Craquent comme un pin brûlant.
Leur troupeau, lourd et rapide,
Volant dans l'espace vide,
Semble un nuage livide
Qui porte un éclair au flanc.

Ils sont tout près! - Tenons fermée
Cette salle, où nous les narguons.
Quel bruit dehors! Hideuse armée
De vampires et de dragons!
La poutre du toit descellée
Ploie ainsi qu'une herbe mouillée,
Et la vieille porte rouillée
Tremble, à déraciner ses gonds!

Cris de l'enfer! voix qui hurle et qui pleure!
L'horrible essaim, poussé par l'aquilon,
Sans doute, ô ciel! s'abat sur ma demeure.
Le mur fléchit sous le noir bataillon.

La maison crie et chancelle penchée,
Et l'on dirait que, du sol arrachée,
Ainsi qu'il chasse une feuille séchée,
Le vent la roule avec leur tourbillon!

Prophète! si ta main me sauve
De ces impurs démons des soirs,
J'irai prosterner mon front chauve
Devant tes sacrés encensoirs!
Fais que sur ces portes fidèles
Meure leur souffle d'étincelles,
Et qu'en vain l'ongle de leurs ailes
Grince et crie à ces vitraux noirs!

Ils sont passés! - Leur cohorte
S'envole, et fuit, et leurs pieds
Cessent de battre ma porte
De leurs coups multipliés.
L'air est plein d'un bruit de chaînes,
Et dans les forêts prochaines
Frissonnent tous les grands chênes,
Sous leur vol de feu pliés!

De leurs ailes lointaines
Le battement décroît,
Si confus dans les plaines,
Si faible, que l'on croit
Oùir la sauterelle
Crier d'une voix grêle,
Ou pétiller la grêle
Sur le plomb d'un vieux toit.

D'étranges syllabes
Nous viennent encor;
Ainsi, des arabes
Quand sonne le cor,
Un chant sur la grève
Par instants s'élève,
Et l'enfant qui rêve
Fait des rêves d'or.

Les Djinns funèbres,
Fils du trépas,
Dans les ténèbres
Pressent leurs pas;
Leur essaim gronde :
Ainsi, profonde,
Murmure une onde
Qu'on ne voit pas.

Ce bruit vague
Qui s'endort,
C'est la vague
Sur le bord;
C'est la plainte,
Presque éteinte,
D'une sainte
Pour un mort.

On doute
La nuit...
J'écoute : -
Tout fuit,
Tout passe
L'espace
Efface
Le bruit.

Victor Hugo, *Les Djinns*

Chapitre 3

Cinétiques de décomposition au cours d'un vieillissement thermique

3.1 Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre précédent un modèle AKMC de la décomposition de l'alliage fer-chrome qui reproduit bien les propriétés thermodynamiques et de diffusion de l'alliage. Dans ce chapitre nous comparons les cinétiques de décompositions générées par notre modèle à celles observées expérimentalement que nous avons présentées dans le premier chapitre. Nous comparons tout d'abord nos simulations à l'expérience de Novy *et al.* [64] réalisée sur un alliage modérément sursaturé évoluant sous forme de précipités isolés. Nous comparons ensuite nos simulations aux expériences de DNPA de Bley [65] et Furusaka *et al.* [66] détaillées dans le premier chapitre. Ces expériences analysent les décompositions d'alliages de concentrations comprises entre 20 et 60%Cr couvrant *a priori* les régimes de germination-croissance-coalescence et de décomposition spinodale.

Dans ces comparaisons nous cherchons à répondre aux questions suivantes : Est-on capable de reproduire avec notre modèle l'ensemble des cinétiques expérimentales pour toute concentration et température ?

En particulier, est-on capable de reproduire la forte accélération des décompositions entre 500 et 540°C et la faible évolution des cinétiques de décomposition avec la composition de l'alliage ?

Peut-on expliquer les origines physiques de ces évolutions ?

Pour mettre en évidence le rôle central de la transition ferro-paramagnétique sur la cinétique de décomposition des alliages, nous avons développé deux modèles de diffusion présentés dans le chapitre 2 : le modèle I qui ne reproduit pas l'augmentation des coefficients de diffusion des éléments de l'alliage avec la transition ferro-paramagnétique et le modèle II qui reproduit cette augmentation. Nous comparerons donc des simulations générées par ces deux modèles aux expériences pour mettre en évidence l'influence de la transition magnétique sur les cinétiques de décomposition.

Nous examinerons systématiquement dans ces analyses si les comportements simulés sont en accord avec les grandes tendances d'évolutions prévues par les théories de germination-croissance-coalescence et de décomposition spinodale.

Nous discuterons de plus dans ce chapitre les limites de notre modèle et de l'approche retenue et nous dégagerons les améliorations possibles.

3.2 Alliages faiblement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison avec la sonde atomique

Dans cette section nous comparons nos simulations avec les mesures expérimentales de Novy *et al.* [64] réalisées en sonde atomique 3D sur un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C. Dans ces conditions de sursaturation modérée, on s'attend à ce que les théories de germination-croissance-coalescence [67] soient pertinentes. Nous examinerons donc l'accord de notre simulation avec ces théories.

Nous nous intéressons tout d'abord à l'évolution de la morphologie des précipités au cours du temps. Nous évaluons en particulier l'accord entre la simulation et l'expérience sur l'évolution temporelle de la taille et la densité des précipités. Nous analysons ensuite l'évolution temporelle de la concentration dans les phases. Dans nos simulations et dans les expériences, la distinction entre les phases α et α' nécessite de définir des critères pouvant influencer les grandeurs mesurées (concentration, rayon des précipités...). Nous analysons la sensibilité des grandeurs mesurées à ces critères qui sont nécessairement en partie arbitraires même s'ils sont assez intuitifs.

3.2.1 Présentation de l'expérience et de notre simulation

Nous avons réalisé une simulation d'une expérience de décomposition d'un alliage à 20%Cr et 500°C analysée en sonde atomique 3D par Novy *et al.* [64]. Pour que nos simulations soient comparables aux expériences, nous avons tenté de reproduire les conditions expérimentales des décompositions analysées par Novy *et al.*. Nous présentons ici les conditions expérimentales de Novy *et al.* et celles de nos simulations.

Expérience

Novy *et al.* [64] a analysé par sonde atomique 3D l'évolution temporelle de la microstructure d'un alliage à 20%Cr vieilli thermiquement à 500°C homogénéisé à 800°C pendant 24 heures. Dans cette étude Novy *et al.* analyse les microstructures d'échantillons vieillis pendant différents temps (de 50 à 1067 h) et distingue les phases α et α' en définissant le critère suivant : les atomes de l'échantillon dont la concentration locale est supérieure à 40%Cr sont dans la phase α' et ceux de concentration inférieure sont dans la phase α . La concentration locale autour d'un site atomique est définie dans cette expérience comme la composition de la sphère de diamètre 1 nm autour de chaque site (cela équivaut à définir la concentration locale comme la composition de la région délimitée par les quatrièmes voisins de chaque site atomique). Les échantillons analysés ont une forme de pointe de taille $9 \times 9 \times 50 \text{ nm}^3$.

Simulation

Les propriétés de diffusion dans un alliage à 20%Cr et 500°C étant *a priori* bien reproduites par le modèle I (ne prenant pas en compte l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage), nous réalisons une simulation de cette décomposition avec notre modèle I. Nous avons toutefois vérifié que nous obtenions les mêmes résultats avec le modèle II. Dans notre simulation la configuration initiale homogène de l'alliage est générée aléatoirement et nous distinguons les phases α et α' avec le critère suivant : un atome est considéré comme faisant partie de la phase α' si la concentration de chrome dans la région délimitée par ses cinquième voisins est supérieure à 55%Cr. Nous précisons comment ce critère a été déterminé et analyserons son influence sur les concentrations mesurées dans les phases dans la section 3.2.3. Nous réalisons nos simulations dans des boîtes de simulation de $2 \times 32 \times 32 \times 176$ sites atomiques en accord avec les tailles de pointes analysées par Novy *et al.*.

3.2.2 Evolution temporelle de la morphologie des phases

3.2.2.1 Morphologie des précipités

Nous comparons sur la figure 3.1 les configurations atomiques observées expérimentalement par Novy *et al.* [64] à différents temps avec celles observées dans notre simulation aux mêmes temps. Dans notre simulation et dans l'expérience,

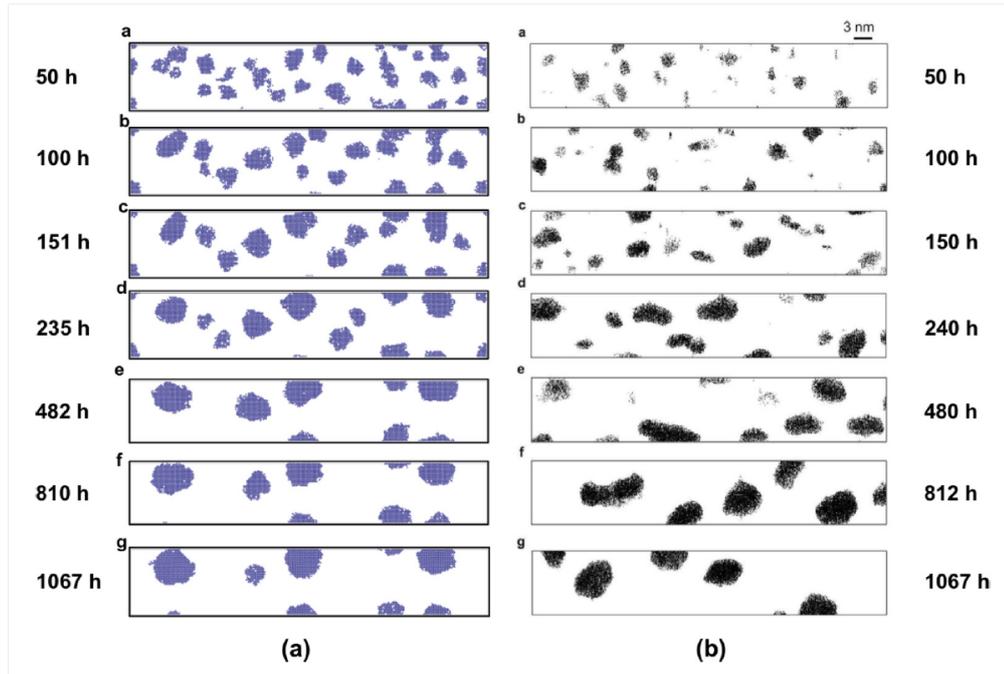


FIGURE 3.1 – configurations atomiques d'un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C à différents temps (a) Simulations AKMC (réalisée dans une boîte de simulation de $2 \times 32 \times 32 \times 176$ sites) (b) expériences en sonde atomique 3D réalisée par Novy

on observe que des petits précipités sont déjà présents dans l'alliage à 50h et que ces précipités grossissent au cours du temps tandis que leur densité diminue. Cette figure montre un accord qualitatif de notre simulation avec l'expérience sur la taille et la densité de précipité pour tous les temps présentés. Novy *et al.* observe que les précipités ont une forme interconnectée pour les temps inférieurs à 150 h (voir figure 3.2 à droite), puis allongée pour les temps inférieures à 812 h et enfin sphérique pour les temps supérieurs. Dans notre simulation nous observons également que les précipités ont une forme interconnectée pour les temps inférieurs à 150 h (voir figure 3.2 à gauche) mais leur forme est majoritairement sphérique pour les temps supérieurs. Nous observons cependant quelques précipités de forme allongée mais beaucoup moins fréquemment que dans l'expérience de Novy *et al.*.

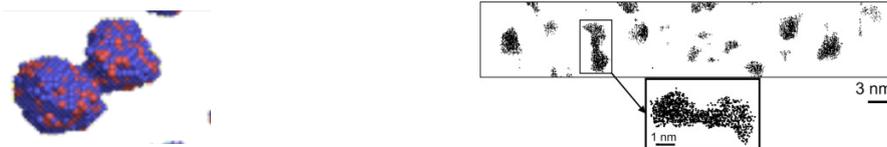


FIGURE 3.2 – A gauche : zoom sur deux précipités interconnectés dans notre simulation à 150 h. A droite : précipités interconnectés dans l'échantillon vieilli 100 h dans l'expérience de Novy *et al.*

Novy *et al.* interprète ce phénomène comme une observation de la coagulation des précipités qui se produirait donc en même temps que leur coalescence. Comme cela a été présenté dans le premier chapitre, la coagulation des précipités est le phénomène de rapprochement et de fusion de précipités voisins pour en former de plus gros. Le terme "coalescence" est restreint au phénomène d'absorption par les précipités de grande taille (déterminés par un seuil défini par la théorie LSW [68]) des solutés des précipités plus petits qui disparaissent ainsi en diminuant progressivement de taille.

Notre simulation est donc en accord qualitatif avec l'expérience sur la taille et la densité de précipités et montre un phénomène de coagulation des précipités, au moins aux temps inférieurs à 150 h.

3.2.2.2 Taille et densité de précipités

Sur la figure 3.3 nous comparons quantitativement l'évolution du rayon moyen (au cube) des précipités et celle de leur densité mesurées dans les simulations et dans les expériences au cours du temps. Dans les expériences et les simulations, le rayon d'un précipité R est déterminé à partir de son nombre d'atomes (n) en assimilant le précipité à une sphère suivant la formule : $R = \left(\frac{3nV_{at}}{4\pi Q} \right)^{(1/3)}$ où $V_{at} = a^3/2$ est le volume atomique de l'alliage avec a son paramètre de maille et Q l'efficacité du détecteur. Pour reproduire l'efficacité de la sonde atomique qui est de $Q = 0.5$ dans notre simulation, nous avons dégradé notre mesure des configurations atomiques simulées en ne mesurant la position que d'un atome sur deux de façon aléatoire. Dans l'expérience et dans notre simulation, la densité de précipités est déterminée simplement par le nombre de précipités observés par rapport au volume de l'échantillon.

On observe sur la figure 3.3 (a) que la simulation est en accord avec l'expérience

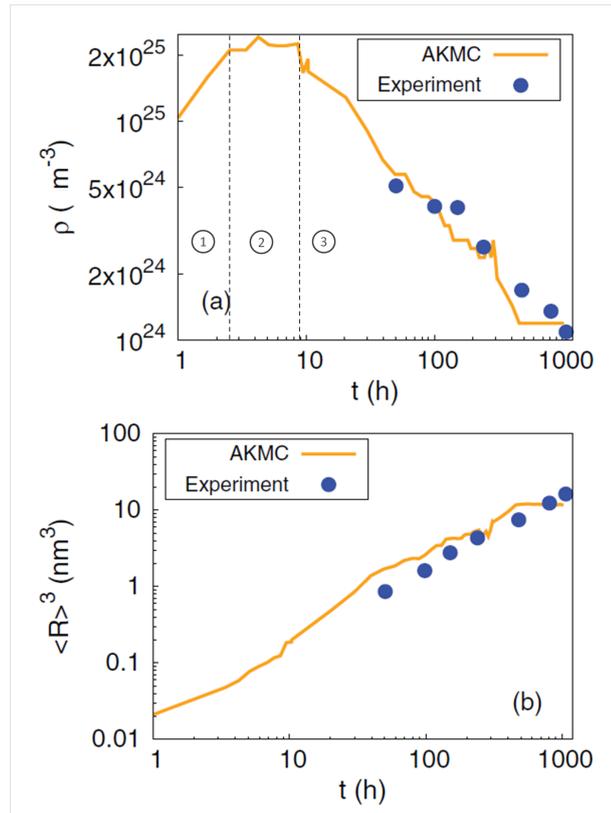


FIGURE 3.3 – (a) Evolution de la densité (b) et du rayon moyen des précipités durant la décomposition d'un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C . Comparaison entre nos simulations AKMC et les expériences de sonde atomique 3D réalisées par Novy *et al.* [64]. Sur la figure (a) la zone (1) est assimilable à l'étape de germination, la zone (2) est assimilable à la étape de croissance des précipités et la zone (3) à l'étape de coalescence

sur la densité de précipités dans l'alliage pour tous les points expérimentaux. De même nous observons sur la figure 3.3 (b) un bon accord entre la simulation et l'expérience sur le rayon moyen des précipités. Ce rayon semble toutefois légèrement plus grand dans la simulation pour les temps inférieurs à ~ 100 heures. Nous remarquons également que dans notre simulation la densité et le rayon moyen des précipités deviennent constants à partir de 500h. Nous en déduisons que dans notre simulation, la fraction d'atome dans chaque phase est constante à partir de 500h et que le nombre de précipité n'évolue pas entre 500 et 1000h. Cependant ces mesures sont réalisées dans une boîte de simulation de petite taille et peuvent être biaisées par le fait qu'il n'y a que très peu de précipités dans la boîte de simulation aux temps longs. On observe toutefois que les précipités continuent d'évoluer en taille individuellement dans notre simulation et donc que l'alliage continue d'évoluer entre 500 et 1000h dans notre simulation. Notre modèle est ainsi

en accord quantitatif avec la décomposition observée expérimentalement sur la densité et le rayon moyen des précipités.

Régimes cinétiques :

Sur la figure 3.3 (a) nous identifions clairement trois étapes de la décomposition en bon accord avec la théorie de germination-croissance-coalescence [69] : la zone (1) où la densité de précipités croît qui est assimilable à l'étape de germination, la zone (2) assimilable à l'étape de croissance et la zone (3) où la densité décroît en accord avec l'étape de coalescence. Selon la théorie de la coalescence [67], la densité de précipité évolue avec une loi de puissance en t^{-1} . Dans son expérience, Novy *et al.* [64] n'observe un tel comportement qu'aux temps longs. Il analyse ce désaccord avec la théorie par le fait que contrairement aux hypothèses de la théorie, la fraction volumique de précipités n'est pas négligeable dans les échantillons, la fraction de précipités qui coagulent est grande et la concentration dans la matrice n'est pas à l'équilibre (du moins aux temps inférieurs à 100h comme nous le verrons ci-après). Dans notre simulation une telle loi de puissance ne permet de décrire que de façon approximative l'évolution de la densité de précipités aux temps longs (voir figure 3.4 (a)).

Pour les temps supérieurs à 50h, Novy *et al.* observe que le rayon moyen des

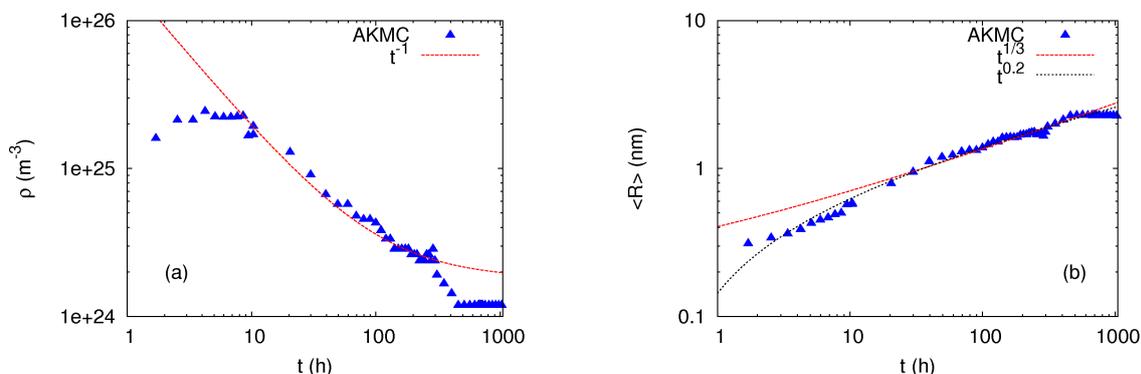


FIGURE 3.4 – (a) Evolution de la densité de précipité mesurée dans notre simulation. Comparaison avec une loi de puissance ajustée sur ces points en t^{-1} (b) Evolution du rayon moyen des précipités mesuré dans notre simulation. Comparaison avec des lois de puissances ajustées sur ces points en t^a où $a = 1/3$ et $a = 0.2$

précipités évolue au cours du temps avec une loi de puissance en $\bar{R} \propto t^{1/3}$ en accord avec la théorie de la coalescence LSW [67] (voir figure 3.4 (b)). Dans nos simulations nous observons également qu'une telle loi de puissance permet de

décrire l'évolution du rayon moyen des précipités pour les temps supérieurs à 50 heures. Cependant d'autres lois de puissances sont applicables sur l'évolution du rayon moyen au cours du temps, par exemple $R \propto t^{0.2}$ comme on peut le voir sur la figure 3.4 (b). Ainsi on ne peut pas affirmer que le rayon moyen des précipités dans notre simulation évolue selon la théorie de la coalescence. Au moins est-il comparable avec elle.

Notre simulation de la décomposition de l'alliage est donc en accord qualitatif avec la théorie de la germination-croissance coalescence. Cependant la densité de précipités et le rayon moyen ne suivent pas de manière évidente les lois de puissance établies par la théorie LSW [67]. Toutefois, comme cela a été observé par Novy *et al.*, ces lois de puissance ont été établies dans l'approximation où la fraction volumique de précipité est négligeable ce qui n'est pas le cas dans cette expérience.

3.2.3 Composition des phases

Nous comparons sur la figure 3.5 les concentrations des phase α et α' mesurées dans les expériences et dans nos simulations au cours du temps. Nous observons

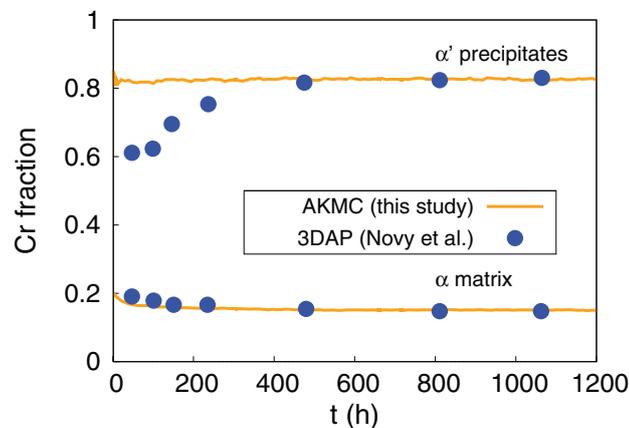


FIGURE 3.5 – Evolution de la composition des phases α et α' durant la décomposition d'un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C. Comparaison entre les simulations AKMC et les expériences de sonde atomique 3D réalisées par Novy *et al.* [64]

sur cette figure que les concentrations dans les phases α et α' mesurées dans nos simulations et dans les expériences sont en bon accord aux temps longs (supérieurs à 500h). Ces concentrations aux temps longs valent 14%Cr pour la phase α et 83%Cr pour la phase α' et sont en accord avec les données expérimentales plus

3.2 Alliages faiblement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison avec la sonde atomique

anciennes mesurées par spectroscopie Mössbauer par Dubiel *et al.* (14% pour la phase α - 88% pour la phase α') [70] et Kuwano [71] (11%Cr pour la phase α - 85% pour la phase α').

On remarque que la concentration de chrome mesurée dans la phase α dans notre simulation est en bon accord avec celle mesurée dans l'expérience de Novy *et al.* pour tous les temps. Dans notre simulation, la concentration de la phase α est toutefois légèrement plus faible que dans l'expérience pour les temps inférieurs à 100h. Notre simulation est en revanche en moins bon accord avec l'expérience de Novy *et al.* pour la concentration dans la phase α' aux temps inférieurs à 500 h. Dans notre simulation, la concentration de la phase α' est constante, alors que la concentration mesurée dans l'expérience de Novy *et al.* est de 60%Cr au début de la décomposition et atteint la valeur d'équilibre en environ 500 heures.

On remarque sur la figure 3.3 (b) que pour les temps inférieurs à 500 heures, le rayon moyen des précipités mesuré par Novy *et al.* est inférieur à 2 nm. Il a été montré [72] que lors d'une mesure à la sonde atomique, les atomes évaporés peuvent dévier de leur trajectoire ce qui peut induire des erreurs de mesure sur la position des atomes dans l'échantillon allant jusqu'à 1 nm. Ainsi, les atomes en périphérie des précipités peuvent être détectés dans la matrice (et inversement des atomes de la matrice en périphérie des précipités peuvent être détectés dans les précipités) ce qui induit un grossissement des précipités observés à la sonde atomique et une sous-estimation de la concentration des précipités. Les précipités de petite taille (inférieurs à 2 nm) sont particulièrement sensibles à ces erreurs de trajectoire [72, 9]. Le choix des paramètres utilisés pour identifier les précipités peut aussi induire une incertitude supplémentaire [73] (par exemple la concentration seuil de distinction des phases comme nous le verrons ci après). Il faut donc être prudent sur les valeurs des concentrations de chrome mesurées à la sonde atomique sur les précipités de petite taille. On remarque que la taille et la densité de précipités ainsi que la concentration de soluté dans la matrice sont beaucoup moins sensibles à ces incertitudes [73].

Nous avons remarqué que dans nos simulations, l'évolution de la concentration dans la phase α' dépend du critère choisi pour définir les précipités. Sur la figure 3.6 on compare les concentrations mesurées dans les phases pour un seuil de distinction des phases à 55%Cr et pour un seuil à 40%Cr. On observe que la concentration mesurée dans la phase α' est très sensible au seuil de distinction des phases mais pas celle mesurée dans la phases α . On remarque que pour le

seuil à 40%Cr, la concentration dans la phases α' n'atteint pas la concentration d'équilibre aux temps longs et passe de 66%Cr à 77%Cr en ~ 500 h. Ces faibles

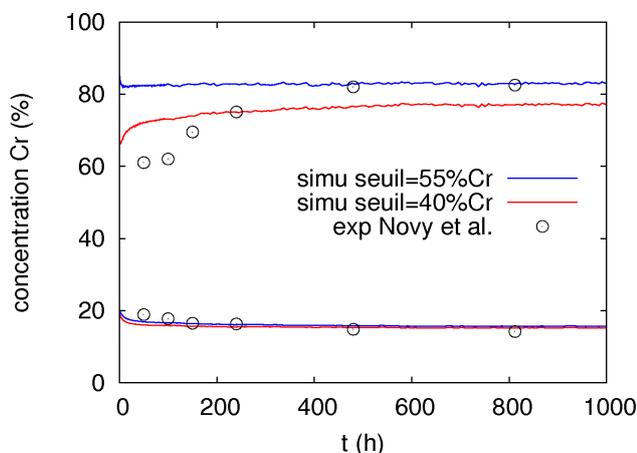


FIGURE 3.6 – Evolution de la composition des phases α et α' durant la décomposition d'un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C. Comparaison entre les simulations AKMC avec des seuils de distinction des phases à 55%Cr et 40%Cr et les expériences de sonde atomique 3D réalisées par Novy *et al.* [64]

valeurs et l'évolution de la concentration dans la phase α' pour le seuil à 40%Cr s'expliquent pas la répartition des compositions locales dans notre simulation au cours du temps. Sur la figure 3.7, on montre un histogramme des concentrations des configurations locales présentes dans la boîte de simulation pour différents temps (c'est à dire le nombre de fois où on a chaque concentration dans les configurations locales de la boîte de simulation à un temps donné). On observe sur cette figure la croissance de deux maxima placés aux concentrations d'équilibre de l'alliage. On observe pour tous les temps que le nombre de configurations dont la concentration est comprise entre les concentrations d'équilibre est significatif. La densité de précipités étant faible, si le seuil en concentration pour distinguer les deux phases est trop bas, la concentration mesurée pour la phase α' est influencée par ces concentrations intermédiaires et diminue. Les configurations dont les concentrations sont comprises entre 40 et 55%Cr semblent, selon cet histogramme, faire partie du pic de gauche et donc de la phase α . Nous plaçons donc la concentration seuil entre les deux phases à 55%Cr. Cette influence des concentrations comprises entre 40 et 55%Cr peut expliquer en partie la différence entre nos mesures et celles de Novy *et al.* mais quelque soit le critère nos mesures donnent toujours des concentrations plus élevées que celles de Novy pour les temps inférieurs à 240h.

Novy *et al.* analyse ces faibles valeurs de la concentration dans la phase α' aux

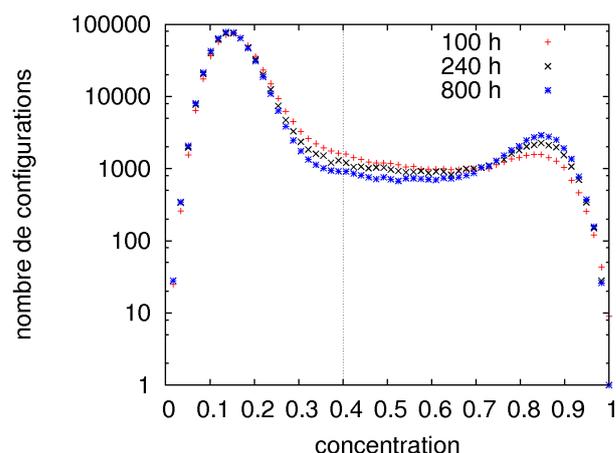


FIGURE 3.7 – Histogramme des concentrations dans les configurations locales de la boîte de simulation pour différents temps.

temps courts comme une observation que l’alliage fer-chrome décompose selon une germination non classique [69] (théorie de la germination où la concentration des précipités évolue au cours du temps) alors que selon nos mesures (avec le seuil à 55%Cr) la concentration dans la phase α' est constante. Des études expérimentales seraient nécessaire pour déterminer l’évolution des concentrations des phases aux temps courts et mieux déterminer la validité de notre modèle dans ces conditions.

En conclusion notre modèle AKMC génère une cinétique de décomposition en bon accord avec l’expérience réalisée par Novy *et al.* [64] en sonde atomique 3D sur un alliage à 20%Cr vieilli à 500°C. L’évolution temporelle de la taille et de la densité de précipités est bien reproduite par notre modèle ainsi que la composition de l’alliage dans la phase α . La concentration de la phase α' mesurée dans notre simulation est toutefois en désaccord avec celle mesurée expérimentalement sur les précipités de petite taille ce qui peut être dû à une incertitude sur les mesures réalisées à la sonde atomique liée au biais inhérent à la méthode.

3.3 Alliages fortement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison à la diffusion de neutrons

Dans cette section nous comparons nos simulations à des expériences réalisées en DNPA pour des alliages de compositions comprises entre 20 et 60%Cr vieillis

à 500 et 540°C. Cette comparaison nous permet d'évaluer notre modèle sur sa capacité à reproduire les cinétiques de décomposition expérimentales sur une large gamme de composition et de température.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la microstructure du système est mesurée en DNPA sous la forme d'un facteur de structure S dépendant des vecteurs d'onde q et du temps. La position des maxima des facteurs de structure (notée q_m) correspond à la longueur d'onde caractéristique de la microstructure du système. L'analyse de l'évolution temporelle des q_m permet de caractériser la vitesse de décomposition du système.

Nous évaluons tout d'abord la capacité de nos modèles I (sans l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage) et II (avec l'effet de la transition ferro-paramagnétique) à reproduire les cinétiques de décomposition expérimentales par l'analyse de l'évolution des paramètres q_m . Nous verrons que le modèle II est le modèle reproduisant le mieux les cinétiques de décomposition expérimentales. Ainsi la suite des analyses sera présentée sur des simulations réalisées avec ce modèle.

Nous avons vu dans le premier chapitre que Bley [65] compare l'évolution de ses mesures de $S(q)$ aux théories de décomposition spinodales. Nous comparons dans cette section les $S(q)$ mesurées dans nos simulations aux mesures de Bley et examinons si les comportements simulés sont en accord avec les théories de décomposition spinodale. Nous comparons enfin les microstructures obtenues dans nos simulations à des expériences de sonde atomique 3D pour évaluer la capacité de notre modèle à reproduire des décompositions sous forme de phases percolées. Nous concluons cette analyse par une discussion sur l'existence d'une limite spinodale dans la décomposition de l'alliage fer-chrome.

3.3.1 Analyse de la décomposition dans l'espace réciproque

Nous comparons nos simulations à des décompositions analysées en DNPA par Bley [65] et par Furusaka *et al.* [66]. Dans cette partie nous présentons de façon détaillée ces études expérimentales ainsi que leurs observations et présentons la façon dont nous calculons un facteur de structure dans nos simulations.

3.3.1.1 Cas expérimentaux simulés

Bley analyse la décomposition de différents alliages de composition 20%Cr, 35%Cr et 50%Cr à 500°C depuis un état homogène. L'homogénéisation de ces alliages est réalisée dans un four à induction à semi lévitation. Furusaka analyse la décomposition de différents alliages à 30%Cr, 40%Cr et 60%Cr à 500°C et 540°C. L'homogénéisation de ces alliages est réalisée dans un four à 1000°C pendant deux jours. Nous reportons ici la figure présentée dans le premier chapitre présentant l'évolution de la position des maxima des facteurs de structure mesurés dans ces expériences à 500°C et 540°C (voir figure 3.8).

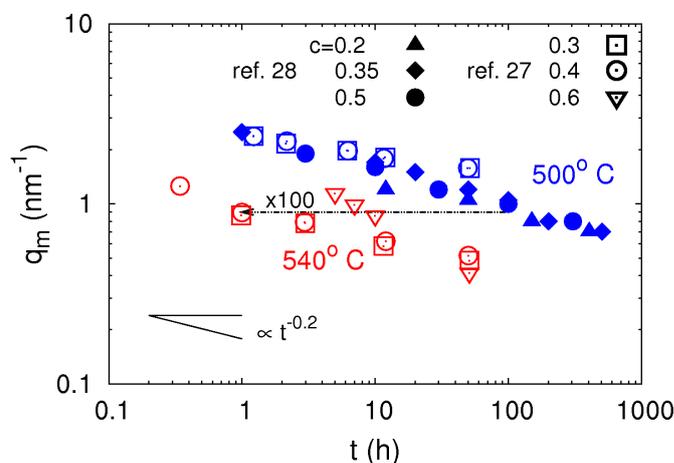


FIGURE 3.8 – Evolution au cours du temps de la position des maxima des facteurs de structure au cours de vieillissements thermiques à 500 et 540°C pour différentes compositions (c)

On constate sur cette figure que les expériences de Furusaka *et al.* [66] sont en bon accord avec les expériences de Bley [65] à 500°C et que Bley mesure la décomposition des alliages sur des temps plus longs que Furusaka. Nous choisissons ainsi de ne comparer nos cinétiques qu'avec les expériences de Bley à 500°C et avec les expériences de Furusaka à 540°C.

Comme cela a été présenté brièvement dans le premier chapitre, les observations des auteurs de ces expériences sur ces cinétiques sont les suivantes :

1. A température fixée, la composition de l'alliage influence peu la cinétique de décomposition. En effet à 500°C on observe que les cinétiques de décomposition des alliages de composition entre 20%Cr et 50%Cr sont très similaires. A 540°C les cinétiques de décomposition des alliages à 30%Cr et 40%Cr sont quasiment identiques. La seule exception est l'évolution de

l'alliage à 60%Cr et 540°C dont les q_m sont plus grands que ceux mesurés sur les alliages de concentration plus basse à la même température pour les temps inférieurs à 10 h et atteignent des valeurs de q_m similaires aux autres cinétiques après 50h.

2. L'effet de la température sur les cinétiques de décomposition est très important. On observe en effet une accélération d'un facteur ~ 100 entre l'évolution des q_m à 540°C est celle à 500°C.
3. Les positions des maxima des facteurs de structure décroissent au cours du temps selon une loi de puissance $q_m \sim t^{-a}$ avec $a \sim 0.2$ pour toutes les compositions et températures excepté pour la décomposition de l'alliage à 60%Cr et 540°C dont l'évolution semble plus rapide avec $a \sim 0.4$. Cependant ces exposants sont mesurés sur 2 à 3 décades seulement (et même moins pour le dernier cas) et doivent être considérés avec précaution.

Nous présentons sur la figure 3.9 les cas expérimentaux analysés en fonction de la lacune de miscibilité de l'alliage et de la température de Curie de la solution solide homogène de l'alliage proposée par Xiong *et al.* [63]. On observe sur cette figure que les cas expérimentaux analysés sont tels que les solutions solides homogènes des alliages sont dans des états magnétiques très différents. La solution solide de l'alliage à 20%Cr-500°C est dans une configuration magnétique proche d'un état ferromagnétique, les solutions solides à 35%Cr-500°C et 30%Cr et 40%Cr-540°C sont proches de la transition ferro-paramagnétique et les solutions solides de concentrations supérieures sont dans un état paramagnétique. L'effet de la transition ferro-paramagnétique sur la décomposition de l'alliage suivant sa composition et la température était une question ouverte au moment où cette thèse a été entreprise. Nous analysons l'influence de ces états magnétiques sur les cinétiques de décomposition des alliages dans cette section.

3.3.1.2 Modélisation d'un facteur de structure

Nous simulons les cinétiques de décomposition présentées précédemment avec nos modèles AKMC (modèle I et modèle II). Ces cinétiques sont réalisées à partir d'un état homogène généré aléatoirement, excepté pour les cinétiques présentées dans la section 3.3.2.2 où nous analysons l'effet d'un recuit à haute température sur les cinétiques de décomposition. Pour modéliser un facteur de structure dans nos simulations, nous effectuons une transformée de Fourier des fluctuations de concentration (par rapport à l'état homogène) présentes dans les boîtes de simula-

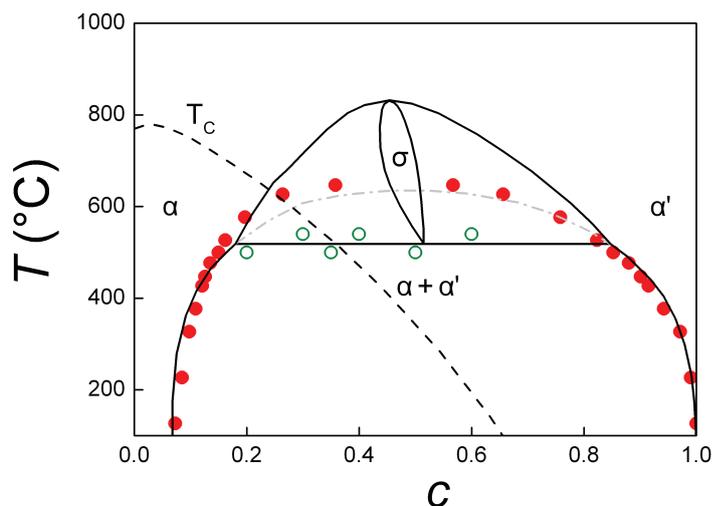


FIGURE 3.9 – cas expérimentaux analysés (cercles creux) placés sur le diagramme de phase de l’alliage. la température de Curie de l’alliage proposée par Xiong *et al.* [63] est reportée par la ligne en tirets. Les points rouges sont les limites de solubilité calculées avec notre modèle AKMC.

tion. Cette transformée de Fourier est générée avec la méthode de la transformée de Fourier rapide décrite dans [74]. Les facteurs de structure générés sont discrétisés sur les vecteurs d’onde $q_n = \frac{2\pi}{L}n$ de la boîte de simulation (où L est la dimension d’un côté de la boîte de simulation cubique et n est la moyenne sphérique des coordonnées (i, j, k) des atomes de la boîte). Ces facteurs de structure sont générés avec un bruit relatif à la taille de la boîte de simulation (comme on peut le voir sur la figure 3.10). Pour comparer les maxima des facteurs de structure q_m générés par nos simulations aux expériences, nous ajustons une fonction de q ($S(q)$) sur les signaux générés par la transformée de Fourier telle que :

$$S(q) \sim q^4 / (1 + \beta q^8) \quad (3.1)$$

Cette fonction vérifie la loi de Porod [75] car donne une évolution en q^{-4} au facteur de structure pour les grands vecteurs d’onde. Sur la figure 3.10 on observe que cette fonction permet de bien reproduire les facteurs de structure générés à partir des configurations atomiques sur l’ensemble des vecteurs d’onde.

3.3.2 Evolution des paramètres q_m

Dans cette partie nous analysons l’évolution temporelle des paramètres q_m mesurés dans nos simulations. Dans cette analyse nous cherchons en particu-

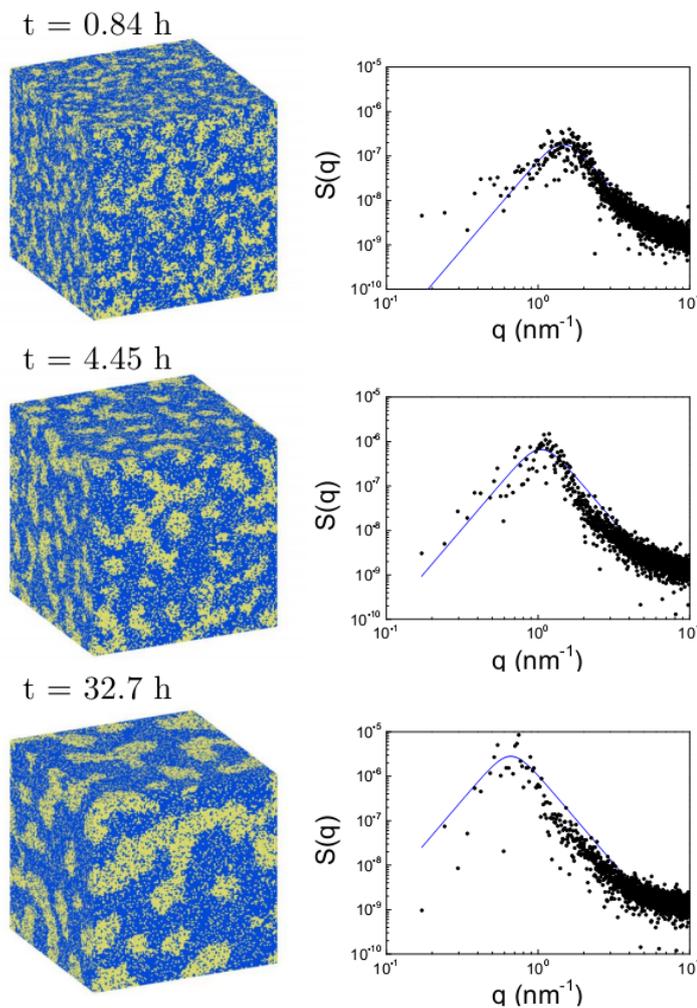


FIGURE 3.10 – Simulations AKMC (avec le modèle II) de la décomposition $\alpha - \alpha'$ d'un alliage à 40%Cr et 540°C dans une boîte de simulation de 2×128^3 sites atomiques : trois configurations atomiques successives (les atomes de fer sont en bleu et les atomes de chrome en jaune) sont présentées avec les facteurs de structures correspondant et les fonctions $S(q)$ ajustées sur ces facteurs

lier à évaluer la capacité de nos modèles de diffusion I et II à reproduire les cinétiques expérimentales, notamment la forte accélération des décompositions avec la température et la faible influence de la concentration sur les cinétiques de décomposition. Nous comparons d'abord les cinétiques générées par notre modèle I (sans la transition ferro-paramagnétique) aux cinétiques expérimentales. Nous analysons avec ce modèle l'influence de la configuration magnétique du chrome sur les cinétiques de décomposition. En effet, pour paramétrer notre modèle, nous avons fait des choix sur les propriétés de l'alliage riche en chrome sur lesquelles nous avons ajusté nos interactions de paire. En particulier nous avons choisi d'ajuster notre modèle sur des calculs *ab initio* réalisés en configuration non-magnétique. Nous

analysons ici l'influence de ce choix sur les cinétiques de décomposition simulées. Nous analysons également l'influence d'un recuit intermédiaire sur les cinétiques de décomposition simulées. Des études expérimentales [76] et numériques [77] ont en effet montré que le processus d'homogénéisation des alliages par un recuit intermédiaire à haute température induit un ordre initial dans les échantillons qui peut accélérer la décomposition des alliages. Nous analysons donc dans cette partie l'influence d'un recuit intermédiaire à haute température sur nos simulations. Nous comparons ensuite les cinétiques générées par notre modèle II aux cinétiques expérimentales. Nous analysons en particulier avec ce modèle les effets de température et de concentration sur les cinétiques de décomposition de l'alliage. Nous mettons de plus en évidence l'influence de la diffusion à l'interface des phases sur l'accélération des décompositions aux temps longs. Nous effectuons enfin une analyse critique des lois de puissances utilisées pour décrire l'évolution temporelle des paramètres q_m .

3.3.2.1 Modèle I Vs expériences : effet de la configuration magnétique de l'alliage riche en chrome

Rappelons brièvement ici les propriétés de diffusion sur lesquelles nous avons ajusté notre modèle I et pourquoi nous analysons l'influence de la configuration magnétique du chrome sur les cinétiques générées par ce modèle.

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que nous avons ajusté notre modèle de diffusion I sur les propriétés de diffusion de l'alliage dilué dans la limite riche en fer et dans la limite riche en chrome aux températures voisines de 500°C. A ces températures, l'alliage riche en chrome est paramagnétique et l'ajustement du modèle sur des calculs *ab initio* nous a amené à approcher cet état par un état non-magnétique (NM) (voir chapitre 2). Ces calculs sont réalisés à 0 K alors que l'état magnétique de l'alliage fer-chrome riche en chrome est un état antiferromagnétique (AFM) à cette température. Ces approximations sur l'état magnétique de l'alliage choisi pour les calculs *ab initio* peut influencer les cinétiques de décomposition simulées.

Dans cette partie nous analysons l'accord entre les cinétiques de décomposition générées par le modèle I ajusté sur des calculs *ab initio* dans le chrome NM et analysons la sensibilité des cinétiques simulées à la configuration magnétique du chrome utilisée dans notre paramétrage. Pour cela nous comparons des cinétiques générées par le modèle I ajusté sur des calculs *ab initio* dans le chrome NM et sur

des calculs dans le chrome AFM.

Sur la figure 3.11 nous comparons les q_m mesurés dans nos simulations générées avec le modèle I (utilisant un paramétrage NM dans le chrome) aux q_m mesurés dans les expériences de Bley [65] et Furusaka *et al.* [66]. On observe sur

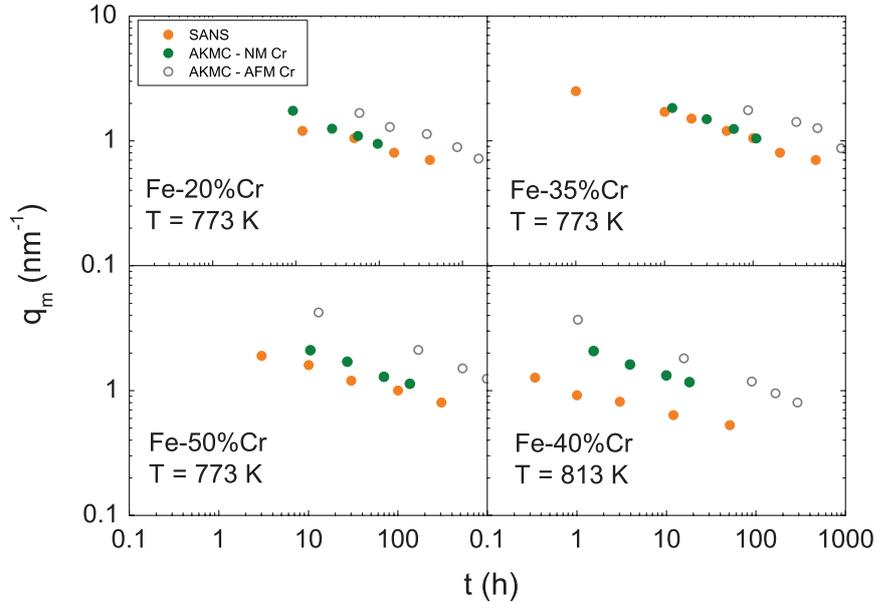


FIGURE 3.11 – cinétiques de décomposition : évolution de la position du maximum du facteur de structure mesuré par Bley [65] pour des alliages de composition 20%Cr - 35%Cr et 50%Cr à 500°C et mesuré par Furusaka *et al.* [66] à 540°C - 40%Cr. Comparaison avec des simulations AKMC réalisées avec le modèle I sur des boîtes de 2×64^3 sites atomiques pour des paramétrisations en NM et AFM

la figure 3.11 que les cinétiques générées avec le modèle I sont en bon accord avec les cinétiques expérimentales pour les alliages à 20%Cr et 35%Cr à 500°C et légèrement plus lentes que la cinétique expérimentale sur l'alliage 50%Cr vieilli à 500°C. En revanche la cinétique générée avec ce modèle est beaucoup plus lente que la cinétique expérimentale à 540°C. Pour clarifier les comportements cinétiques modélisés par le modèle I nous présentons sur la figure 3.12 les q_m mesurés dans nos simulations pour tous les cas expérimentaux. Cette figure est à comparer à la figure 3.8 des q_m mesurés dans les études expérimentales. On observe sur cette figure que les q_m mesurés à 500°C sont plus dispersés que dans les expériences. La concentration a donc un effet plus important sur les cinétiques simulées que dans les expériences à 500°C. On observe également que les décompositions à 540°C sont accélérées par un facteur ~ 10 par rapport à celles à 500°C alors que dans les expériences ce facteur est environ de 100. Ainsi

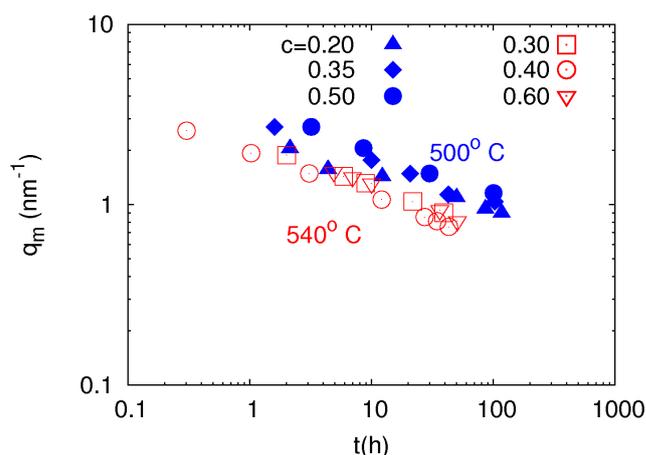


FIGURE 3.12 – évolution dans le temps des positions des maxima des facteurs de structures au cours des vieillissements thermiques à 500 et 540°C mesurés dans nos simulations réalisées avec le modèle I

notre modèle de diffusion I permet de reproduire les décompositions dans les alliages faiblement concentrés en chrome mais génère des décompositions trop faibles dans les alliages très concentrés en chrome. De plus, ce modèle ne reproduit pas l'accélération de la décomposition entre 500 et 540°C.

La configuration magnétique du chrome utilisée pour paramétrer notre modèle peut influencer ces résultats.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les énergies de formation et de migration des lacunes dans le chrome sont plus grandes dans la configuration AFM que dans la configuration NM. Par exemple, l'énergie d'activation de l'autodiffusion du chrome $Q = \Delta H_{for}^V + \Delta H_{mig}^V$ vaut 3.73 eV en phase AFM et 3.11 eV en phase NM. On observe sur la figure 3.13 que les coefficients de diffusion générés avec le paramétrage AFM sont plus faibles que ceux générés avec le paramétrage NM et que les deux jeux de coefficients sont en accord relatif avec les coefficients de diffusion expérimentaux. La capacité des paramétrages à reproduire les propriétés de diffusion de l'alliage riche en chrome ne peut donc pas être évaluée par cette comparaison aux coefficients de diffusion expérimentaux.

Pour mieux déterminer l'accord de notre modèle aux propriétés de diffusion de l'alliage dans la limite diluée riche en chrome, il serait nécessaire d'avoir des données expérimentales à plus basse température. Nous avons vu dans le chapitre 2 que des coefficients de diffusion ont été mesurés du côté riche en fer pour des valeurs allant jusqu'à $10^{-23} m^2.s^{-1}$. Des coefficients de diffusion de cet ordre de grandeur

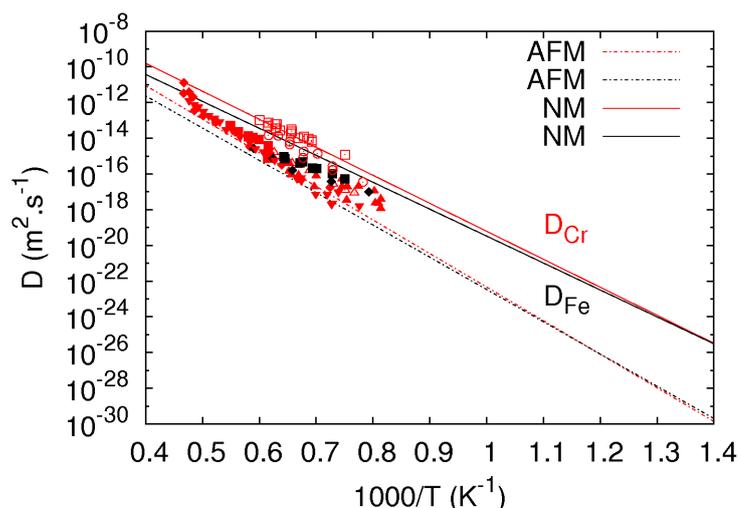


FIGURE 3.13 – coefficients de diffusion dans l’alliage fer-chrome dilué riche en chrome : les points sont des données expérimentales [50], les lignes pleines sont les coefficients générés par le paramétrage NM et les tirets sont les coefficients générés par le paramétrages AFM

dans l’alliage riche en chrome permettraient de déterminer de façon plus précise l’accord des modèles avec les propriétés de diffusion de l’alliage aux températures où l’alliage décompose. De plus, s’il était possible de calculer en *ab initio* les propriétés de diffusion de l’alliage en configuration paramagnétique nous pourrions modéliser des coefficients de diffusion avec des énergies d’activation en meilleur accord avec les propriétés de diffusion de l’alliage réel. Cependant de tels calculs ne sont pas possible à l’heure actuelle.

Sur la figure 3.11, on observe que les cinétiques de décomposition sont significativement plus lentes pour les simulations générées à partir du paramétrage AFM que celles générées à partir du paramétrage NM et cela même pour la cinétique à 20%Cr. La configuration magnétique de l’alliage dans la limite diluée riche en chrome influence donc les cinétiques de décomposition simulées même pour les alliages faiblement concentrés en chrome.

Notre modèle I, ajusté sur les propriétés du chrome dans la configuration NM, reproduit donc bien les cinétiques de décomposition dans l’alliage faiblement sursaturé mais ne reproduit pas la forte accélération des décompositions avec la température et la faible évolution des cinétiques avec la concentration.

Une origine possible de la différence entre les simulations générées avec le modèle I et les expériences peut être une erreur sur la solubilité du chrome dans le fer en particulier à 540°C où il n’existe pas de mesure en sonde atomique 3D disponible

permettant d'évaluer le modèle mais cela semble contradictoire avec le fait que les q_m dépendent peu de la sur-saturation. Cette différence peut être aussi due aux différences d'ordres à courte distance des solutions solides initiales. En effet il a été montré [76] que les traitements d'homogénéisation des échantillons peuvent affecter l'ordre à courte distance de la solution solide initiale et les cinétiques de décomposition de ces solutions. Toutefois la raison la plus probable de cette forte accélération est l'augmentation des coefficients de diffusion de l'alliage avec la transition ferro-paramagnétique. Nous analysons la première hypothèse sur l'effet possible du recuit intermédiaire ci-après puis l'effet de la transition ferro-paramagnétique dans la section suivante.

3.3.2.2 Effet d'un recuit intermédiaire

Dans les expériences de décomposition par vieillissement thermique, la configuration homogène initiale est souvent obtenue en plaçant les échantillons à haute température (supérieure à la limite de solubilité) pendant un temps suffisamment long pour obtenir un état d'équilibre. Ce recuit à haute température induit une configuration atomique initiale homogène avec un ordre à courte distance non nul qui peut avoir une influence sur les cinétiques de décomposition. En revanche si l'alliage était homogénéisé à température infinie l'ordre à courte distance initial de la solution solide serait nul.

L'influence du recuit à haute température a été étudié expérimentalement par LaSalle *et al.* [76] qui a comparé les décompositions d'un alliage à 32%Cr vieillissant thermiquement à 500°C homogénéisé à 1200°C et 850°C. Il a observé en DNPA que la position et la hauteur du maximum du facteur de structure évoluaient selon les lois de puissance $t^{-a'}$ et $t^{a''}$ avec $\{a' = 0.20; a'' = 0.6\}$ pour l'alliage homogénéisé à 1200°C et $\{a' = 0.12; a'' = 1.0\}$ pour l'alliage homogénéisé à 850°C. Aux temps courts, l'alliage homogénéisé à 850°C a ainsi une décomposition plus avancée que celui homogénéisé à 1200°C. L'influence d'une trempe continue sur les cinétiques de décomposition a également été étudiée par Carmesin *et al.* [77] qui a montré par des simulations que ce type de trempe pouvait avoir une influence sur la vitesse de décomposition de l'alliage.

Miller *et al.* [78] a analysé dans ses simulations AKMC l'effet d'un recuit intermédiaire à 827°C avec un refroidissement instantané et avec un refroidissement contrôlé sur la décomposition d'un alliage à 50%Cr et 477°C. Miller *et al.* n'a pas observé de différence significative entre une décomposition simulée à partir du re-

cuit intermédiaire avec un refroidissement instantané et une décomposition simulée depuis un état homogène généré aléatoirement. En revanche la décomposition simulée à partir du recuit intermédiaire avec un refroidissement contrôlé donne une évolution de la longueur caractéristique de la microstructure selon une loi de puissance avec un exposant critique légèrement plus faible que la décomposition simulée à partir d'un état homogène généré aléatoirement.

Furusaka *et al.* [66] a homogénéisé ses échantillons par un recuit à 1000°C pendant deux jours arrêté par une trempe rapide dans de l'eau glacée. Suivant les conclusions de LaSalle *et al.*, ce recuit intermédiaire peut avoir une influence sur la décomposition des alliages. Cependant nous observons que les cinétiques mesurées par Furusaka *et al.* sont en bon accord avec les cinétiques de Bley à 500°C (voir figure 3.8) qui n'a pas homogénéisé ses échantillons par un recuit à haute température (voir section 3.3.1.1). Le recuit intermédiaire n'est donc probablement pas la cause de la forte accélération de la décomposition entre 500 et 540°C. Nous analysons toutefois l'effet de ce recuit dans nos simulations en comparant les décompositions d'un alliage à 40%Cr et 540°C depuis un état homogène généré aléatoirement et depuis un état homogène généré par un recuit intermédiaire à 1000°C. Nous simulons ainsi une trempe instantanée en accord avec l'expérience de Furusaka *et al.* Nous effectuons cette étude avec le modèle I. Nous analysons l'ordre à courte distance générée par le recuit en suivant l'évolution d'un paramètre S_β défini dans l'annexe C. Ce paramètre caractérise l'ordre dans l'alliage sur les premiers et seconds voisins des sites occupés par des atomes de chrome et est compris entre -1 et 1. Lorsque l'alliage a une tendance à l'ordre, S_β est négatif et lorsque l'alliage a une tendance à la démixtion, il est positif. On observe dans notre simulation du recuit à 1000°C que le paramètre S_β passe de zéro à 0.02, sa valeur à l'équilibre, en un temps très court (moins de 0.1 seconde). Nous avons donc généré nos cinétiques de décomposition à 540°C depuis l'état stationnaire obtenu à 1000°C simulé en un temps inférieur à la seconde (correspondant à $1.5 \cdot 10^{10}$ pas Monte Carlo) et non deux jours comme Furusaka *et al.* [66].

On compare sur la figure 3.14 des cinétiques générées depuis une configuration aléatoire et depuis la configuration stationnaire induite par le recuit. On constate sur cette figure que le recuit intermédiaire à 1000°C n'a aucun effet sur la cinétique de décomposition de l'alliage. Nous expliquons ce phénomène par le fait que, dans nos simulations, les ordres à courte distance des deux décompositions (avec et sans le recuit) deviennent identiques en un temps très rapide (environ 20 min). Les cinétiques simulées sont donc les mêmes avec et sans le recuit à partir de ce mo-

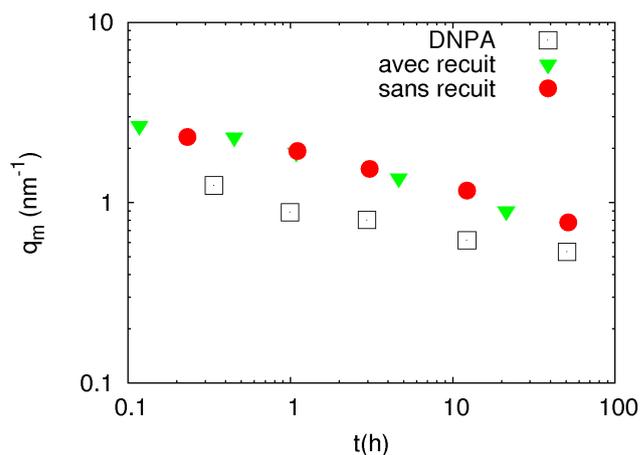


FIGURE 3.14 – évolution de la position du maximum du facteur de structure mesuré par Furusaka [66] pour un alliage de composition 40%Cr à 540°C. Comparaison avec des simulations AKMC réalisées sur des boîtes de 2×64^3 sites atomiques avec et sans recuit intermédiaire à 1000°C

ment. Etant donné que nous ne connaissons pas l'évolution réelle de l'ordre à courte distance dans l'alliage après un recuit intermédiaire à haute température, nous ne savons pas si notre modèle reproduit l'influence réelle d'un recuit intermédiaire à haute température. Toutefois, l'évolution de l'ordre à courte distance générée par le modèle thermodynamique a été étudiée (dans une étude indépendante de cette thèse [38]) en fonction du signe de l'enthalpie libre de mélange du modèle thermodynamique. Cette étude a montré que S_β était négatif quand l'enthalpie libre de mélange était négative et positif sinon. Les tendances sur l'ordre à courte distance dans l'alliage simulées sont donc en accord avec notre modèle thermodynamique. De plus, comme nous l'avons dit, les expériences de Furusaka *et al.* [66] sont en bon accord avec celles de Bley [65] à 500°C. Le recuit n'est donc certainement pas la raison principale de l'évolution rapide des alliages à 540°C.

Un autre facteur pouvant accélérer les décompositions est l'accélération de la diffusion dans l'alliage avec la transition ferro-paramagnétique. Cette accélération a été prise en compte dans notre modèle de diffusion II (voir chapitre 2). Nous analysons l'accord de ce modèle avec les expériences dans la section qui suit.

3.3.2.3 Modèle II Vs expériences : effet de la transition ferro-paramagnétique

Nous avons vu dans le chapitre 2 que nous avons modélisé l'augmentation des coefficients de diffusion de l'alliage avec la transition ferro-paramagnétique dans

notre modèle de diffusion II. Nous comparons sur la figure 3.15 les évolutions des q_m mesurées dans nos simulations - réalisées avec les modèles I et II - et dans les expériences pour chaque composition et température. On observe sur cette

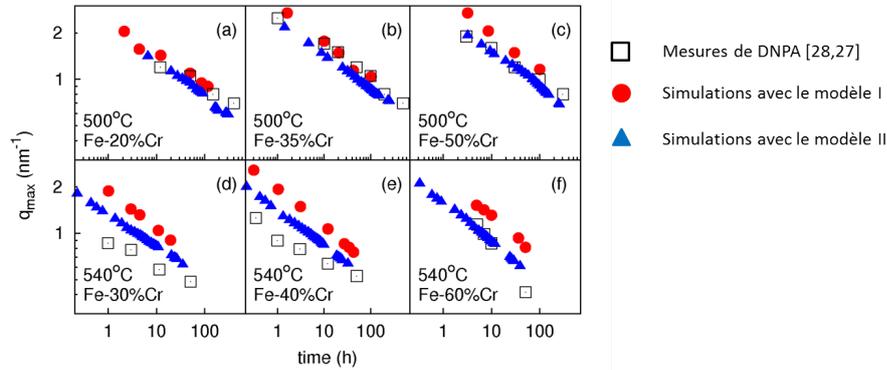


FIGURE 3.15 – Evolution au cours du temps des positions des maxima des facteurs de structure $S(q)$ durant la décomposition α - α' de l'alliage fer-chrome à différentes températures et concentrations. Les carrés creux sont des mesures expérimentales en DNPA [65, 66], les cercles sont les simulations AKMC réalisées avec le modèle I et les triangles sont les simulations réalisées avec le modèle II

figure que d'une façon générale, la prise en compte de l'accélération de la diffusion avec la transition ferro-paramagnétique améliore l'accord de nos simulations avec les cinétiques expérimentales. Nous observons en effet sur cette figure que les simulations générées avec le modèle II sont en bon accord avec les cinétiques expérimentales pour toutes les concentrations à 500°C. A 540°C on observe que la cinétique modélisée à 60%Cr est en bon accord avec la cinétique expérimentale sur les temps inférieurs à 10 heures mais que les cinétiques à 30%Cr et 40%Cr sont ~ 5 fois plus lentes que les cinétiques expérimentales.

Nous présentons sur la figure 3.16 l'évolution au cours du temps des positions des maxima des facteurs de structures mesurés dans nos simulations au cours des vieillissements thermiques à 500 et 540°C. Cette figure est à comparer à la figure 3.8 présentée dans la section 3.3.1.1. Sur cette figure on observe que les cinétiques simulées présentent les mêmes comportements que les cinétiques expérimentales : Entre 20%Cr et 60%Cr la concentration de chrome a un très faible effet sur l'évolution des q_m mais une forte accélération est observée entre 500 et 540°C. L'évolution des positions des maxima obéit également à une loi de puissance $q_m \sim t^{-a}$ avec un faible exposant $a \simeq 0.2$ (nous discuterons la détermination de

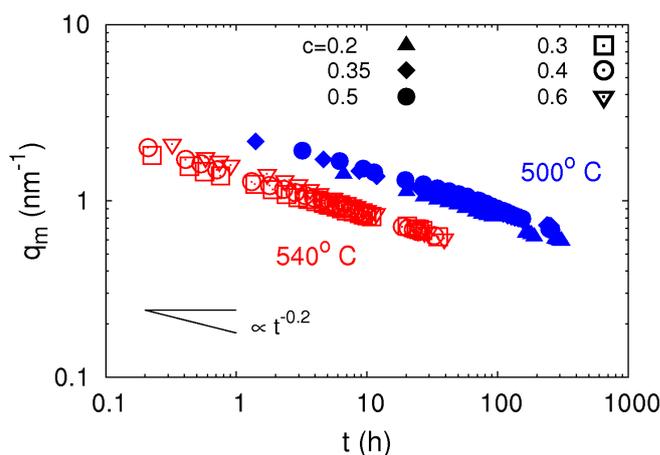


FIGURE 3.16 – évolution dans le temps des positions des maxima des facteurs de structures au cours des vieillissements thermiques à 500 et 540°C mesurés dans nos simulations réalisées avec le modèle II

cet exposant dans la section).

La principale différence avec les décompositions expérimentales est que l'accélération des décompositions entre 500 et 540°C est plus faible que pour les expériences : un facteur d'accélération de ~ 25 est observé pour les simulations au lieu de ~ 100 pour les expériences. Le facteur d'accélération simulé est donc trop faible même si l'accord avec les expériences est bien meilleur qu'avec le modèle I qui donne un facteur d'accélération de ~ 5 (voir figure 3.12). Une autre différence est que, à 540°C , nous n'observons pas de différence entre les décompositions des alliages à 30-40%Cr et celle à 60%Cr pour les temps courts. Dans nos simulations, les trois alliages évoluent de façon très similaire. L'évolution du q_m pour la cinétique simulée sur l'alliage à 60%Cr semble correspondre à une loi de puissance avec un exposant plus élevé que les autres cinétiques mais certainement pas aussi élevé que dans les expériences.

Nous avons donc montré que la transition ferro-paramagnétique est responsable (en grande partie) de la forte accélération de la décomposition entre 500 et 540°C et qu'il est nécessaire de modéliser l'effet de cette transition sur les propriétés de diffusion de l'alliage pour reproduire sa vitesse de décomposition pour toute composition et température.

3.3.2.4 Accélération aux temps longs : influence de la diffusion à l'interface

Nous venons donc de voir que l'augmentation des coefficients de diffusion avec la transition ferro-paramagnétique accélère les décompositions dans les alliages fortement sursaturés. Nous remarquons sur la figure 3.15 que puisque les décompositions amènent à l'établissement d'une phase riche en fer (ferromagnétique) et d'une phase riche en chrome (où il n'y a pas de transition ferro-paramagnétique) on s'attend à ce que les cinétiques générées par le modèle I (qui ne modélise pas cette augmentation des coefficients de diffusion avec la transition ferro-paramagnétique) et le modèle II se rejoignent aux temps longs. Toutefois on observe que les cinétiques générées par les deux modèles restent distinctes et que la différence entre ces cinétiques est presque constante. Ce fait peut être interprété qualitativement de la façon suivante : la composition locale autour d'un interface entre les phases α et α' reste proche de 50%Cr. Les coefficients de diffusion à l'interface restent donc plus grands dans le modèle II que dans le modèle I. Puisque la géométrie des phases est percolée (pour tous les cas sauf à 20%Cr comme nous le verrons dans la section 3.3.4) les interfaces procurent un chemin de diffusion rapide et les cinétiques de décomposition peuvent être contrôlées par la diffusion à l'interface. Ainsi, l'avantage de la diffusion rapide à l'interface associée à l'effet du magnétisme dans cette région de la microstructure rend l'accélération indépendante du stade atteint par la décomposition.

Ainsi, nous concluons que dans nos simulations, la forte accélération des cinétiques de décomposition entre 500 et 540°C est due à l'accélération de la diffusion avec la transition ferro-paramagnétique dans les configurations atomiques locales dont la composition est voisine de 50%Cr.

Ainsi, étant donné l'influence prépondérante de la diffusion autour de 50%Cr dans nos simulations, la modélisation des propriétés de diffusion de l'alliage aux concentrations voisines de 50%Cr et aux températures voisines de 500°C doit certainement être améliorée pour obtenir un meilleur accord entre les simulations et les cinétiques expérimentales. Pour cela il serait nécessaire d'obtenir des mesures sur les coefficients de diffusion de l'alliage à ces températures et concentrations.

3.3.2.5 Analyse en exposants critiques

Nous avons annoncé précédemment que les q_m mesurés dans les simulations étaient en bon accord avec les mesures expérimentales à 500°C et suivaient une loi

3.3 Alliages fortement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison à la diffusion de neutrons

de puissance en $q_m \propto t^{-0.2}$ (voir figure 3.16). Pour l'alliage à 20%Cr cet exposant semble en contradiction avec l'évolution du rayon moyen des précipités déterminée dans la section 3.2. En effet nous avons vu que l'évolution du rayon moyen des précipités était en accord avec une loi de puissance en $R \propto t^{1/3}$ en accord avec la théorie LSW [67]. Ainsi, les q_m à 20%Cr devraient suivre une évolution en $q_m \propto t^{-1/3}$. Toutefois nous montrons sur la figure 3.17 que l'on peut ajuster aussi bien une loi de puissance en $\propto t^{-1/3}$ qu'en $\propto t^{-0.2}$ sur les points expérimentaux. Nous remarquons que dans nos simulations les q_m ne sont mesurés que sur un peu plus d'une décade et que la réalisation de simulations sur des temps plus longs permettrait certainement de mieux évaluer quels exposants critiques décrivent l'évolution du système.

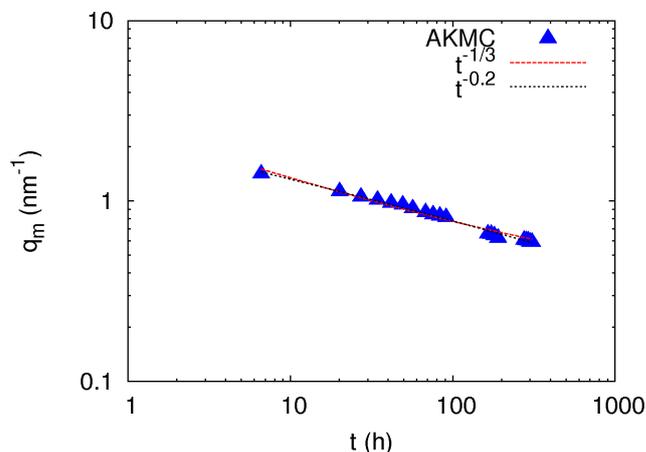


FIGURE 3.17 – Evolution des q_m mesurés dans notre simulation de la décomposition de l'alliage à 20%Cr et 500°C. Comparaison avec les lois de puissances ajustées sur ces points en t^{-a} où $a = 1/3$ et $a = 0.2$

On remarque toutefois que la loi de puissance en $\propto t^{-0.2}$ est en bon accord avec le fait que l'interface entre les phases contrôle la cinétique de décomposition [79]. Nous venons donc de montrer que des lois de puissance peuvent être déterminées pour décrire les évolutions des paramètres q_m . Cependant les exposants critiques de ces lois de puissance ne peuvent être déterminé que de façon approximative.

3.3.3 Evolution des facteurs de structure $S(q)$

Dans le premier chapitre nous avons vu que les théories de la décomposition spinodale caractérisent la décomposition des alliages par l'évolution du facteur de structure $S(q)$ en fonction des vecteurs d'onde q et du temps. Les facteurs de struc-

tures mesurées dans les expériences de DNPA sont donc directement comparables aux théories de la décomposition spinodale. Bley [65] a ainsi évalué l'accord de ses mesures à ces théories et a analysé l'évolution des décompositions avec les régimes de décomposition (germination-croissance et décomposition spinodale). Nous rappelons tout d'abord les comportements prévus par les théories de décomposition spinodale sur les $S(q)$ et les comparaisons effectuées par Bley avec ces théories. Nous comparons ensuite les facteurs de structures mesurés dans nos simulations aux mesures de Bley et analysons leur accord avec les grandes tendances de comportement prévues par les théories de décomposition spinodales.

3.3.3.1 Comparaison des expériences de DNPA aux théories de la décomposition spinodale

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le régime de décomposition spinodale est défini, à température fixée, par le domaine de concentration où la dérivée seconde par rapport à la concentration de l'énergie libre de la solution solide homogène (f) est négative.

Les théories de décomposition spinodale (théorie linéaire de Cahn, CHC et LBM) proposent, dans ce domaine, des résolutions de l'équation de l'évolution de la concentration locale dans le système au cours du temps dans l'espace réciproque avec des approximations différentes. Ces différentes théories décrivent ainsi des comportements différents sur les facteurs de structures $S(q)$ au cours du temps. Nous rappelons ici brièvement les hypothèses de ces théories et les comportements des $S(q)$ mis en évidence.

Nous avons vu dans le premier chapitre que la théorie linéaire de Cahn fait l'hypothèse que la mobilité et la dérivée seconde par rapport à la concentration de l'énergie libre de l'alliage homogène ($\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} |_{c_0}$ où c_0 est la concentration de l'alliage homogène) sont indépendants de la concentration. Cette théorie détermine que la position du maximum du facteur de structure (la grandeur q_m) est constante au cours du temps. Cette théorie détermine également une longueur d'onde critique λ_c telle que seules les perturbations de longueurs d'ondes supérieures à ce seuil croissent en amplitude. Les courbes des facteurs de structures $S(q)$ en fonction de q à temps fixé se croisent au q_c correspondant à cette longueur d'onde. Selon la théorie linéaire de Cahn, cette longueur d'onde critique diverge à la concentration correspondant à limite spinodale.

La théorie CHC garde les mêmes hypothèses que la théorie linéaire de Cahn en

prenant en compte les fluctuations thermiques du système. Dans cette théorie les q_m varient au cours du temps mais les courbes des facteurs de structures $S(q)$ en fonction de q à temps fixé se croisent toujours en q_c .

La théorie LBM tient compte des termes non linéaires négligés dans la théorie de Cahn ainsi que des fluctuations thermiques. Dans cette théorie les q_m varient également au cours du temps et les facteurs de structure ne se croisent plus en un vecteur d'onde fixe.

Nous reportons sur la figure 3.19 (à droite) des facteurs de structures mesurés par Bley [65] à différents temps pour les trois compositions étudiées. Bley a observé dans ses expériences, pour toutes les compositions étudiées, que les maxima des facteurs de structures évoluaient au cours du temps et que les courbes des $S(q)$ à différents temps ne se croisaient pas en un vecteur d'onde fixe. Bley a ainsi comparé ses expériences à la théorie LBM. Elle a pour cela ajustée les fonctions $S(q, t)$ définies par la théorie LBM sur ses points expérimentaux en faisant varier trois paramètres. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.19, Bley observe un bon accord général entre la théorie LBM et ses mesures. Les expériences de Bley sont donc en accord général avec la théorie LBM mais cet accord est rendu possible par l'ajustement des paramètres de la théorie sur les points expérimentaux.

Bley a de plus analysé si elle observait dans ses expériences une différence de comportement des décompositions en fonction de la position des cas expérimentaux par rapport à la limite spinodale de l'alliage. En effet Bley analyse des alliages de concentration couvrant *a priori* les deux régimes de décomposition (germination-croissance et décomposition spinodale). La limite spinodale de l'alliage définissant *a priori* deux régimes de décomposition distincts, Bley a examinée si cette distinction était observable dans ses expériences.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.19, dans les mesures de Bley, la seule différence observable de comportement des décompositions entre les différentes compositions est que les courbes des $S(q)$ de l'alliage à 20%Cr évoluent avec une tangente commune alors que les courbes des $S(q)$ des alliages de concentration plus élevée se croisent. Les mesures de Bley ne montrent donc pas de changement de comportement de la décomposition de l'alliage à la limite spinodale.

3.3.3.2 Comportement des décompositions simulées

Nous comparons sur la figure 3.19 l'évolution des $S(q)$ au cours du temps observée dans les expériences de Bley [65] et dans nos simulations pour les trois

compositions : 20 - 35 et 50%Cr à 500°C. Pour plus de clarté nous comparons sur cette figure les fonctions $S(q)$ ajustées sur les facteurs de structure mesurés dans nos simulations (présentées dans la section 3.3.1.2) qui sont très bruités. Nous montrons sur la figure 3.18 un exemple de $S(q)$ avec le facteur de structure sur lequel cette fonction est ajustée. On observe sur cette figure que les facteurs de structure mesurés sont trop bruités pour être comparé directement aux données expérimentales.

Nous observons sur la figure 3.19 un bon accord global entre nos simulations et

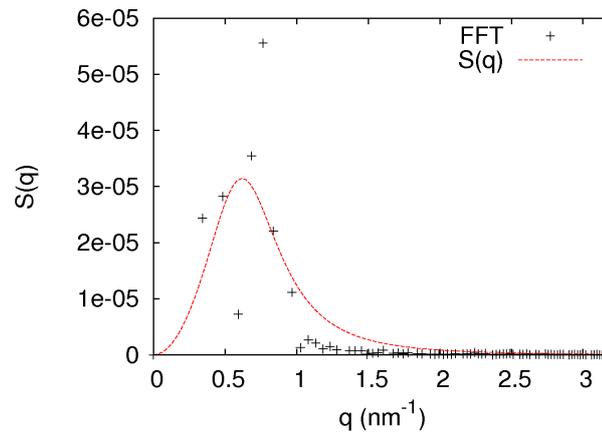


FIGURE 3.18 – Facteur de structure mesuré sur une boîte de simulation de 2×64^3 sites atomiques pour un alliage à 35%Cr vieilli 200h à 500°C et la fonction $S(q)$ ajustée sur ce signal.

les expériences pour les trois compositions. Comme Bley nous observons que les positions des maxima des facteurs de structure évoluent au cours du temps et que les courbe des $S(q)$ ne se croisent pas en un vecteur d'onde fixe. Ainsi, parmi les théories de décomposition spinodale, seule la théorie LBM permettrait de décrire les comportements des facteurs de structure générés dans nos simulations. Par manque de temps nous n'avons cependant pas comparé de façon quantitative nos simulations avec cette théorie.

Comme dans les expériences, nous observons qu'à 20%Cr les facteurs de structure évoluent avec une tangente commune aux grands vecteurs d'onde. Cependant nous observons un comportement similaire pour les temps inférieurs à 200 h pour l'alliage à 35%Cr et aux temps inférieurs à 100 h pour l'alliage à 50%Cr alors que Bley observe que les facteurs de structure aux différent temps se croisent à ces compositions. Dans nos simulations nous n'observons ce phénomène qu'aux temps longs.

3.3 Alliages fortement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison à la diffusion de neutrons

La limite spinodale de notre modèle (qui donne la limite entre les deux régimes de

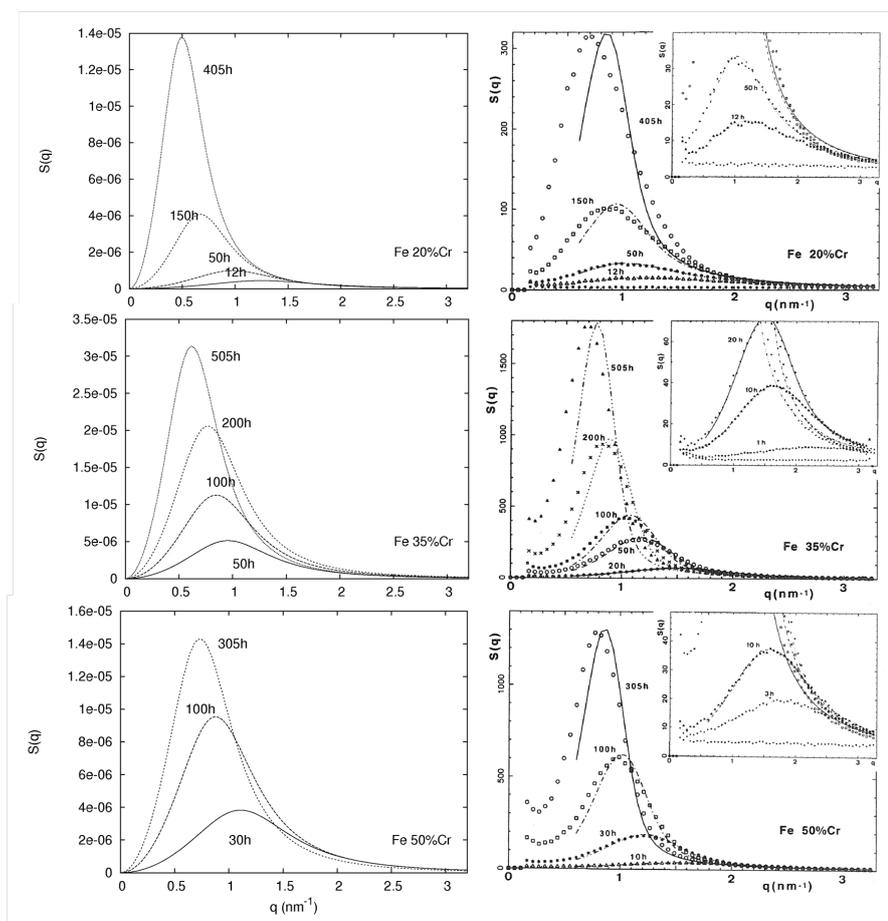


FIGURE 3.19 – facteurs de structure des décompositions des alliages à 20-35 et 50%Cr à 500°C simulés (à gauche) et expérimentaux (représentés par des points). [65] (à droite) Sur la figure de droite sont également représentés en lignes pleines les $S(q)$ de la théorie LBM ajustés par Bley sur les points expérimentaux.

décomposition) est déterminée par l'enthalpie libre de mélange de la solution solide homogène de notre modèle thermodynamique (c'est à dire par celle du modèle de Levesque *et al.* [5]). Comme cela a été dit dans le premier chapitre, cette enthalpie libre n'est pas calculable en Monte Carlo car la détermination du terme d'entropie configurationnelle de cette enthalpie libre nécessite de faire décomposer le système. Sur la figure 3.20 nous comparons les cas expérimentaux simulés à la limite spinodale du modèle de Levesque *et al.* calculée en champ moyen de point. Nous observons sur cette figure que seule la décomposition de l'alliage à 20%Cr et 500°C est dans le régime de germination-croissance-coalescence alors que les autres cas expérimentaux sont dans le régime de décomposition spinodale. Nos simulations ne montrent donc pas de différence de comportement sur la décomposition de l'alliage à la limite spinodale.

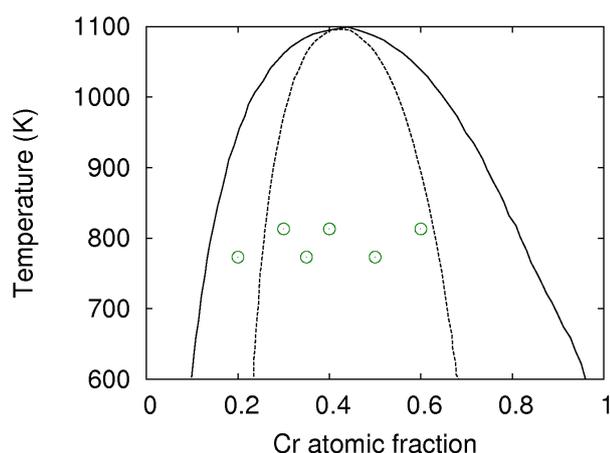


FIGURE 3.20 – Lacune de miscibilité (en trait plein) et limite spinodale (en tirets) du modèle de Levesque *et al.* calculée par champ moyen de point [5] comparées aux cas expérimentaux que nous analysons [65, 66] (cercles creux)

3.3.4 Analyse de la percolation

Les mesures de DNPA déterminent la microstructure du système dans l'espace réciproque. Elles ne donnent donc pas d'information sur la morphologie des phases à un temps donné. Nous avons vu dans le premier chapitre que lorsque l'alliage est fortement sursaturé on s'attend à ce qu'il évolue sous forme de phases percolées. Nous avons donné dans la section 3.3.2.4 une explication de l'accélération des décompositions avec la transition ferro-paramagnétique aux temps longs qui repose sur l'hypothèse que les alliages évoluent sous forme de phases percolées dans ces décompositions.

Pour caractériser les microstructures obtenues dans nos simulations et vérifier que nous simulons des microstructures sous forme de phases percolées dans les alliages fortement sursaturés, nous comparons nos cinétiques à des expériences réalisées en sonde atomique 3D. Notre modélisation de la microstructure de l'alliage à 20%Cr vieilli à 500°C a déjà été comparée à l'expérience de Novy *et al.* (voir section 3.2) et a montré un bon accord avec cette expérience sur l'évolution de la taille et de la densité des précipités au cours du temps. Nous comparons nos simulations aux expériences de Miller *et al.* [80] réalisées sur des alliages à 32%Cr et 45%Cr vieillis thermiquement à 500°C. Sur la figure 3.21 nous comparons les configurations atomiques mesurées par Miller *et al.* sur un alliage à 32%Cr vieillis thermiquement à 500°C pendant 500h et obtenue dans nos simulations dans les mêmes conditions. Sur la figure de gauche, seules les zones de l'échantillon dont la concentration locale est égale 30%Cr sont représentées. Dans nos simulations

3.3 Alliages fortement sursaturés : Simulations par Monte Carlo cinétique et comparaison à la diffusion de neutrons

nous reportons seulement les atomes de chrome dont la concentration locale est supérieure à 30%Cr. De même, sur la figure 3.22 nous comparons les configurations atomiques obtenue par Miller *et al.* (à gauche) sur un alliage à 45%Cr vieilli 500h à 500°C et celle obtenue dans notre simulation (à droite) dans les mêmes conditions. Pour plus de clarté nous ne présentons qu'une tranche de notre boîte de simulation d'épaisseur 60 plans atomiques. Nous observons sur ces figures que

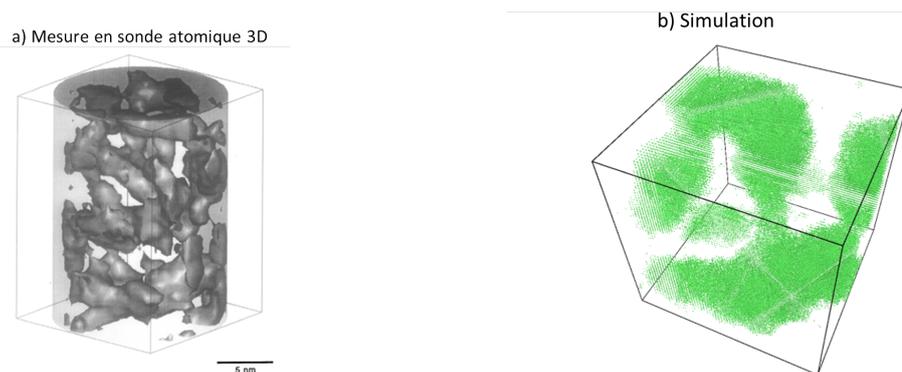


FIGURE 3.21 – configurations atomiques d’alliages à 32%Cr vieillis à 500°C pendant 500h : (a) mesuré à la sonde atomique 3D sur un alliage à 32%Cr [80]. L’isosurface à 30%Cr est présentée en gris. (b) obtenue de nos simulations. On ne présente que les atomes de Cr dont la concentration locale est supérieure à 30%Cr.

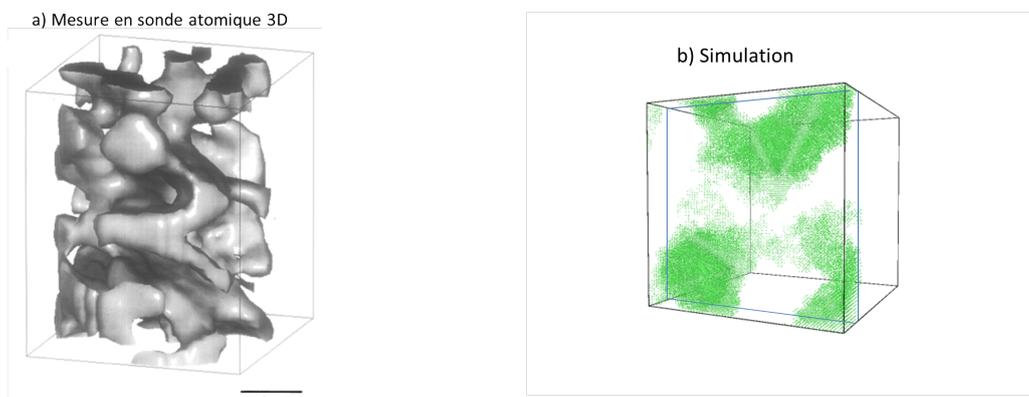


FIGURE 3.22 – configurations atomiques d’alliages à 45%Cr vieillis à 500°C pendant 500h : (a) mesuré à la sonde atomique 3D [80]. L’isosurface à 40%Cr est présentée en gris. (b) obtenue de nos simulations. On ne présente que les atomes de Cr dont la concentration locale est supérieure à 40%Cr.

la phase α' est percolée pour les deux compositions présentées aussi bien dans nos simulations que dans les expériences. Ainsi, nos simulations sont en accord qualitatif avec les expériences de Miller *et al.* sur la morphologie des phases à 500

h et nos simulations reproduisent la microstructure percolée des alliages à 32 et 45%Cr vieillis à 500°C.

Nos simulations reproduisent donc bien des décompositions sous forme de phases percolées dans les alliages fortement sursaturés.

3.3.5 Discussion sur la limite spinodale

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les théories classiques de décomposition définissent deux régimes de décomposition en fonction des longueurs d'onde des fluctuations de concentration faisant évoluer le système. Dans le régime de germination-croissance, le système décompose par les fluctuations de concentration de petite longueur d'onde et de grande amplitude. Dans le régime de décomposition spinodale, le système décompose par les fluctuations de grande longueur d'onde et de petite amplitude. La limite spinodale est la limite entre ces deux régimes et est définie de façon stricte par les concentrations telles que la dérivée seconde par rapport à la concentration de l'énergie libre de la solution solide homogène est nulle (à température fixée). Comme nous l'avons vu dans la section 3.3.3, à 500°C la limite spinodale de notre modèle thermodynamique se situe entre 20 et 35%Cr. Cependant nous avons observé qu'à cette température, les évolutions des paramètres q_m sont les mêmes pour toutes les compositions. De même nous n'avons pas observé de différence de comportement significative sur l'évolution des facteurs de structure au cours du temps entre les différentes compositions analysées.

Nous avons montré que, à 500°C, l'alliage décompose sous forme de précipités isolés à 20%Cr et sous forme de phases percolées aux concentrations supérieures mais, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, ces microstructures sont plus liées à la sursaturation de l'alliage qu'au régime de décomposition.

En conclusion les décompositions de l'alliage fer-chrome modélisées reproduisent les comportements généraux des théories de décomposition classiques dans les cas limites mais nous n'observons pas de changement qualitatif sur les cinétiques entre les deux régimes de décomposition.

3.4 Conclusion

Nous avons comparé dans ce chapitre les décompositions générées par notre modèle AKMC à des expériences de décomposition réalisées sur des alliages de compositions comprises entre 20 et 60%Cr vieillis à 500 et 540°C. Nous avons montré que les modèles I et II reproduisent bien les décompositions expérimentales dans les alliages modérément sursaturés. Cependant, le modèle I génère des cinétiques de décomposition trop lentes dans les alliages fortement sursaturés. Nous avons montré que la prise en compte de l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les propriétés de diffusion de l'alliage dans notre modèle (modèle II) améliore l'accord de nos simulations avec les expériences dans les alliages fortement sursaturés. Ainsi le modèle II reproduit en grande partie la forte accélération des décompositions entre 500 et 540°C. Nous avons de plus mis en évidence que la diffusion à l'interface des phases est responsable de l'accélération des décompositions aux temps longs dans les alliages évoluant sous forme de phases percolées.

Enfin nous avons montré que nos simulations sont en accord qualitatif avec les théories classiques de décomposition (germination-croissance et décomposition spinodale) dans les alliages faiblement sursaturés et fortement sursaturés. Cependant nous n'avons pas observé dans nos simulations de rupture de comportement des décompositions entre les 2 régimes de décomposition. Cette comparaison des simulations aux théories classiques de décomposition pourrait être poursuivie en évaluant de manière quantitative l'accord de nos simulations à la théorie LBM.

Nos simulations étant en bon accord avec les expériences sur la décomposition des alliages faiblement sursaturés, notre modèle de décomposition peut être utilisé comme base pour étudier l'évolution de l'alliage sous irradiation dans les alliages peu concentrés en chrome.

Chapitre 4

Ségrégation induite par irradiation : étude bibliographique

4.1 Introduction

Lorsque qu'un alliage est soumis à une irradiation, des lacunes et des interstitiels sont créés lors des collisions entre les particules incidentes et les atomes de la cible : des concentrations en défauts ponctuels très supérieures aux concentrations d'équilibre peuvent être atteintes. La migration de ces défauts dans le volume du cristal peut induire une accélération de la décomposition de l'alliage. Les lacunes et les interstitiels migrent également vers les puits de défauts (joints de grain, dislocations...) et les couplages entre la migration des défauts et celle des éléments de l'alliage induisent des flux d'éléments vers les puits de défauts (ou dans la direction opposée). Ces flux peuvent modifier la composition de l'alliage au voisinage des puits, c'est ce qu'on appelle la ségrégation induite par irradiation. Un alliage sous-saturé peut ainsi être localement sursaturé et décomposer au voisinage des puits de défauts (on appelle ce phénomène la précipitation induite par irradiation).

Dans les aciers ferritiques envisagés pour les réacteurs nucléaires de génération IV et de fusion, la ségrégation induite par l'irradiation peut amener à un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défauts qui peut sensibiliser le matériau vis à vis de la corrosion ou à un enrichissement en chrome qui peut faire décomposer localement le système ce qui peut le fragiliser. Ce phénomène doit donc être étudié, à commencer par l'alliage binaire fer-chrome.

Les données expérimentales sur la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome donnent des résultats complexes et des observations contradictoires qui ne sont actuellement pas bien comprises. Nous allons donc entreprendre la modélisation de ces phénomènes par la méthode AKMC utilisée pour l'étude du vieillissement thermique, en commençant par une situation relativement simple : les alliages fer-chrome dilués. Dans ce chapitre nous présentons les connaissances sur ce phénomène dans le cas général et dans l'alliage fer-chrome. Nous commençons par décrire le phénomène de ségrégation induite par irradiation et les facteurs qui l'influencent. Nous décrivons ensuite les études expérimentales réalisées pour comprendre ce phénomène dans des alliages à base de fer et de chrome. Nous présentons enfin les modèles phénoménologiques et numériques disponibles permettant d'analyser les évolutions de composition au voisinage des puits de défauts en fonction des couplages entre les défauts et les espèces chimiques et les études réalisées avec ces modèles dans le fer-chrome. Nous concluons ce chapitre sur un bilan des difficultés rencontrées dans les études expérimentales et les modèles pour déterminer la ségrégation induite par irradiation dans l'alliage fer-chrome et sur ce que nous proposons de faire pour étudier ce phénomène.

4.2 Le phénomène de la ségrégation induite par irradiation

Le phénomène de ségrégation induite par irradiation (notée RIS="Radiation Induced Segregation" dans la suite) est un phénomène général dans les alliages soumis à une irradiation. Dans cette partie nous décrivons ce phénomène dans un alliage binaire modèle A-B.

4.2.1 Mécanismes à l'origine de la RIS

Lorsqu'un alliage est soumis à une irradiation, l'énergie des particules du flux d'irradiation est transmise à l'alliage et peut être suffisamment élevée pour déloger des atomes de leur position stable dans le cristal. Ces sauts, appelés sauts balistiques forment des paires de Frenkels, c'est à dire des couples de lacunes et d'interstitiels, dans le réseau cristallin. L'irradiation induit ainsi dans l'alliage des concentrations de lacunes et d'interstitiels (C_V et C_I) beaucoup plus grandes qu'à l'équilibre thermique. Cependant, la concentration de défauts au niveau des

puits de défauts présents dans l'alliage est imposée à la concentration d'équilibre thermique [?]. Ainsi, la différence de concentration de défaut dans la matrice et au niveau des puits de défauts induit un gradient de défaut au voisinage des puits et donc à des flux de défauts (\vec{J}_V, \vec{J}_I) vers les puits. Les couplages entre les déplacements des défauts et des éléments de l'alliage entraînent des flux d'éléments vers le puits ou dans la direction opposée qui peuvent modifier la composition de l'alliage au voisinage des puits. C'est ce phénomène d'évolution de la composition chimique de l'alliage induite par l'irradiation que l'on appelle la ségrégation induite par l'irradiation.

Le sens de couplage entre un flux de défauts (lacunes ou interstitiels) et un flux d'espèces chimiques est contrôlé par les propriétés de diffusion des défauts ponctuels, c'est à dire leurs mécanismes de diffusion et leurs fréquences de saut, les effets de corrélation entre sauts successifs, la façon dont les fréquences dépendent de l'environnement local.

Une modélisation précise de la RIS nécessite donc une description détaillée à l'échelle atomique des ces propriétés. En terme de théorie de diffusion, cela veut dire, comme nous le verrons plus loin, une détermination complète des coefficients de la matrice de diffusion (les coefficients " L_{ij} " d'Onsager). Une difficulté essentielle de l'étude de la RIS est que la détermination de ces propriétés à partir de mesures expérimentales est extrêmement difficile (en particulier pour les interstitiels).

Toutefois, au moins dans quelques cas limites, des tendances peuvent être dégagées à partir des données disponibles sur les coefficients de diffusion partiels (voir figure 4.1) [?]. En effet, les lacunes migrent généralement dans le sens opposé aux éléments de l'alliage (voir figure 4.1 (a)). Dans ce cas, l'élément qui ségrège au voisinage du puits de défauts est l'élément qui diffuse le moins vite par la diffusion lacunaire (l'élément B sur le graphe). C'est ce qu'on appelle l'effet Kirkendall inverse [?]. Il est également possible que les lacunes interagissent avec les atomes de soluté de telle sorte que ces éléments migrent dans la même direction que les lacunes (voir figure 4.1 (b)). C'est ce qu'on appelle l'effet d'entraînement [?]. Les atomes de soluté ségrègent alors au voisinage des puits de défauts. Les atomes migrant dans la même direction que les interstitiels, c'est l'élément qui diffuse le plus vite qui ségrège au niveau du puits de défauts (voir figure 4.1 (c)).

Cette détermination des profils de concentration à partir des propriétés de diffusion des éléments de l'alliage par les mécanismes lacunaires et interstitiels

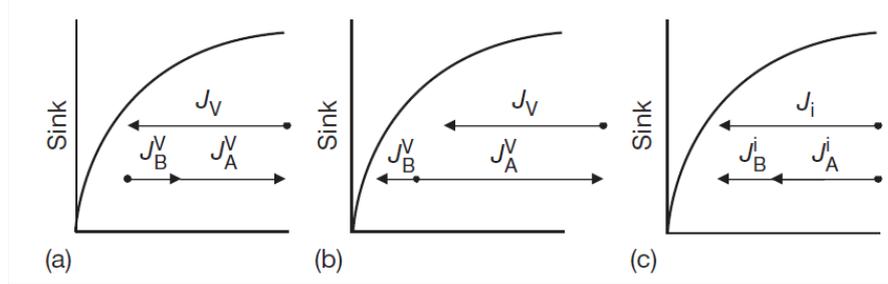


FIGURE 4.1 – Mécanisme de ségrégation induite par irradiation dû aux couplages entre les flux de défauts et des atomes de soluté dans un alliage binaire A-B. (a) Un enrichissement en B se produit si $d_{BV} < d_{AV}$ et un appauvrissement si $d_{BV} > d_{AV}$. (b) Quand la lacune entraîne le soluté, un enrichissement en B se produit. (c) Un enrichissement en B se produit quand $d_{BI} > d_{AI}$. Les coefficients d_{ij} sont les coefficients de diffusion partiels (voir section 4.4.1)[?]

nécessite de connaître les sens de couplage entre les défauts et les éléments de l'alliage ce qui n'est généralement pas accessible expérimentalement. De plus, les propriétés de diffusion des éléments par la diffusion des interstitiels est particulièrement difficile à déterminer expérimentalement. En effet il est très difficile (dans des alliages substitutionnels comme le fer-chrome) d'introduire une concentration d'intertitiels dans l'alliage sans introduire une concentration de lacunes. Les propriétés de diffusion des éléments par les interstitiels sont donc difficile à isoler de leurs propriétés de diffusion par les lacunes.

Cette analyse est toutefois très simplifiée et pour un même alliage, les profils de concentration au voisinage des puits de défauts induits par la RIS dépendent de différents facteurs [?] dont nous présentons les plus significatifs ci-après. L'évolution des profils de concentration des lacunes, des interstitiels et des espèces chimiques α dans un alliage sous irradiation sont données par les équations [?] :

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -div J_V + K_0 - RC_I C_V - \sum_s k_{V_s}^2 D_V [C_V - C_V^{eq}] \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -div J_I + K_0 - RC_I C_V - \sum_s k_{I_s}^2 D_I C_I \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = -div J_\alpha \quad (4.3)$$

où K_0 est le taux de production de défauts ponctuels proportionnel au flux d'irradiation, R est le taux de recombinaison et D_V et D_I sont les coefficients de diffusion des défauts. Le dernier terme des équations (4.1) et (4.2) correspond à l'annihilation des défauts ponctuels sur les puits de type s (surface, joint de grain,

dislocation...).

Le problème principal de la RIS est de résoudre ces équations au voisinage des puits de défauts ce qui nécessite de connaître comment les flux J_α sont liés aux concentrations des espèces.

4.2.2 Grandes tendances expérimentales

Nous présentons ici quelles propriétés et conditions extérieures peuvent influencer les profils de concentration induits par la RIS.

La structure et la nature du puits de défauts : Les puits de défauts peuvent être de différentes natures : dislocations, joints de grain, surfaces, cavités... Ces puits ont des structures atomiques qui les rendent plus ou moins efficace vis à vis de l'élimination des défauts. Cette efficacité est quantifiée par les paramètres k_{V_s} et k_{I_s} dans les équations (4.1) et (4.2). Ces paramètres ont été calculés pour les puits les plus courants [?, ?]. Les interactions atomiques des éléments avec les puits de défauts peuvent aussi induire, à l'équilibre thermique, une ségrégation d'un des éléments sur les puits de défauts. La largeur des profils de concentration d'équilibre est relative à la portée des interactions atomiques et donc est généralement limitée à quelques plans atomiques. Ainsi les profils de concentration au voisinage des puits sous irradiation peuvent être influencé par cette ségrégation d'équilibre. Par exemple, si la RIS induit un appauvrissement en B alors que la ségrégation d'équilibre induit un enrichissement, on pourra avoir un profil général avec un appauvrissement mais avec un enrichissement local près du puits) (voir figure 4.2).

Pour les puits de défauts de type joints de grain, il a de plus été montré que l'orientation du grain a un effet sur le profil de concentration induit par la RIS [?].

La température : A taux d'irradiation fixé (K_0 dans les équations (4.1) et (4.2)), trois régimes sont identifiables suivant la température [?]. A basse température la diffusion des défauts (lacunes et interstitiels) est très lente. Ainsi les défauts disparaissent plus par les recombinaisons (terme $RC_V C_I$ des équations (4.1) et (4.2)) des paires de Frenkel (quand les défauts sont suffisamment proches pour interagir) que par la diffusion vers les puits de défauts. Le phénomène de RIS ne se produit donc pas à basse température. A plus haute température, la concentration de défauts évolue plus par la migration des défauts vers les puits que par les recombinaisons ce qui permet à la RIS de se produire. A encore

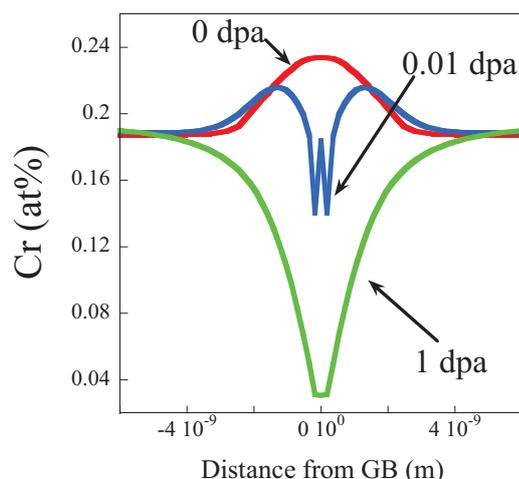


FIGURE 4.2 – Simulation de champ moyen de l'évolution du profil de la concentration de chrome au voisinage d'un puits de défauts dans un alliage Fe-12% Ni-19% Cr à 635K en fonction de la dose d'irradiation. Pour la dose à 0.01 dpa on observe que ségrégation d'équilibre induit un pic de concentration étroit sur le puits de défauts [?]

plus haute température, la concentration de défauts au niveau des puits (donc la concentration à l'équilibre thermique) peut devenir du même ordre de grandeur que la concentration induite par le flux (voire la dépasser) ce qui diminue les gradients de concentration de défauts au voisinage des puits et donc diminue les flux de défauts vers les puits. De plus les propriétés de diffusion des défauts augmentent et peuvent amener à homogénéiser la concentration dans l'alliage. C'est le régime de "diffusion-retour". Ainsi, à flux d'irradiation fixé, il existe une gamme de température où la RIS est possible. Dans cette gamme de température, les flux de défauts peuvent varier et donc les profils de concentration induits par ces flux aussi. De plus, dans la gamme de température où la RIS se produit, la température peut faire varier les poids relatifs des mécanismes en compétition (diffusion d'un élément par rapport à un autre par exemple ou d'un type de défaut) et changer le sens du profil induit par la RIS.

Le flux d'irradiation : Le flux d'irradiation peut varier suivant différents paramètres. D'abord il peut varier par le taux d'irradiation K_0 , c'est à dire le nombre de particules irradiant le système par unité de temps. Ce taux d'irradiation fait varier la concentration de défauts dans le système et donc les flux de défauts vers les puits. De plus, plus le taux d'irradiation est grand, plus les seuils des

différents régimes en température présentés plus hauts sont décalés vers les hautes températures. Ainsi la RIS ne se produit pas aux mêmes températures suivant le taux d'irradiation. Pour un même taux d'irradiation, plus les particules irradiant le matériaux sont énergétiques, plus elles entraînent des cascades de déplacement et donc plus les défauts produits par l'irradiation sont proches et se recombinent ou forment des amas de défauts. Ainsi, pour un même taux d'irradiation, deux flux avec des particules d'énergies différentes n'induiront pas la même concentration de défauts dans l'alliage et donc pas les même profils de concentration [?].

Les impuretés : L'addition d'impuretés dans les alliages est un moyen de modérer la ségrégation induite par irradiation. La méthode la plus courante est d'ajouter des impuretés dont la taille est supérieure à celle des atomes de l'alliage [?] qui piègent les lacunes (et dans certains cas les interstitiels) ce qui permet d'augmenter le taux de recombinaison des défauts et donc de diminuer les flux de défauts vers les puits. Il a également été observé expérimentalement que certains éléments ont tendance à co-ségréger au voisinage des puits de défauts. Par exemple, il a été observé dans les alliages fer-chrome ferritiques que le carbone influence les profils de concentration de chrome au voisinage des joints de grain en favorisant systématiquement un enrichissement en chrome sur les joints [?, ?] (voir section 4.3).

Nous venons donc de voir que la ségrégation induite par irradiation est un phénomène complexe dépendant de beaucoup de facteurs. L'influence de ces facteurs sur les profils de concentration des espèces chimiques au voisinage des puits de défauts peut être quantifiée à deux conditions. La première est de quantifier l'influence de ces facteurs sur les profils de concentration de défauts dans l'alliage. La seconde est de quantifier l'évolution des flux des espèces chimiques avec les flux de défauts. Ce lien entre les propriétés de migration des espèces chimiques et celles des défauts est généralement difficile à déterminer expérimentalement comme nous ne verrons par la suite ce qui rend difficile l'analyse de la RIS dans les alliages. Les aciers inoxydables ferritiques étant de bons candidats comme matériaux de structure pour les futures générations de réacteurs nucléaires, de nombreuses études expérimentales ont été réalisées pour déterminer les profils de concentration au voisinages des puits de défauts induits par la RIS dans ces matériaux. Nous présentons les résultats de ces études ci-après.

4.3 Résultats expérimentaux dans le fer-chrome

Comme nous venons de le voir, les irradiations dans les alliages peuvent induire une évolution des compositions chimiques au voisinage des puits de défauts. Dans les aciers inoxydables ferritiques, les irradiations peuvent ainsi, en principe, amener à un enrichissement ou à un appauvrissement de l'alliage en chrome au voisinage des puits de défauts. Ces deux phénomènes pouvant fragiliser les matériaux, de nombreuses études expérimentales ont analysées les profils de concentration de chrome induits par la RIS au voisinage des joints de grain dans des alliages de différentes compositions, à différentes températures et pour différents flux d'irradiation. Une compilation de 15 de ces études par Lu *et al.* [?] n'a pas permis de dégager des tendances sur les profils de concentration de chrome (enrichissement ou appauvrissement) induits par la RIS. En effet la moitié de ces études observe un enrichissement en chrome au voisinage des joints de grain et l'autre moitié observe un appauvrissement. De plus, aucune tendance particulière n'a été mise en évidence en fonction de la concentration, de la température et du flux d'irradiation. Ainsi tous les paramètres semblent avoir une influence sur les profils de concentration de chrome et il n'est pas possible de dégager des comportements particuliers sans réaliser d'étude systématique en fonction de paramètres.

Des études ont ainsi été réalisées pour déterminer les évolutions de concentration induites par les différents facteurs pouvant influencer la RIS. Il a été ainsi montré récemment par Hu *et al.* [?], à flux et température fixée, que l'orientation des joints de grain a une influence sur les profils de concentration de chrome à leur voisinage. Cette orientation peut induire aussi bien un enrichissement qu'un appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grain. L'orientation des joints de grain est rarement rapportée dans les études expérimentales [?] ce qui peut perturber les analyses sur les facteurs influençant la RIS.

Il a également été montré par Hu *et al.* [?] et Marquis *et al.* [?] qu'à l'équilibre thermique, les joints de grains peuvent être enrichis en chrome ce qui peut avoir une incidence sur les profils de concentration sous irradiation. Cet enrichissement semble dû à une co-ségrégation du carbone et du chrome aux joints de grain. En effet, il a été observé que les échantillons analysés dans les expériences contiennent toujours du carbone (provenant des échantillons de fer utilisés pour fabriquer les alliages analysés) qui ségrège aux joints de grain avec le chrome (sur une distance

de 5 à 10 nm). Il a été observé que l'irradiation peut alors induire des profils de concentration avec un appauvrissement de l'alliage sur une distance supérieure à cette distance d'enrichissement sans supprimer l'enrichissement local en chrome sur le puits (ce qui induit un profil en "W") (voir figure 4.3) [?]. Ainsi il a été

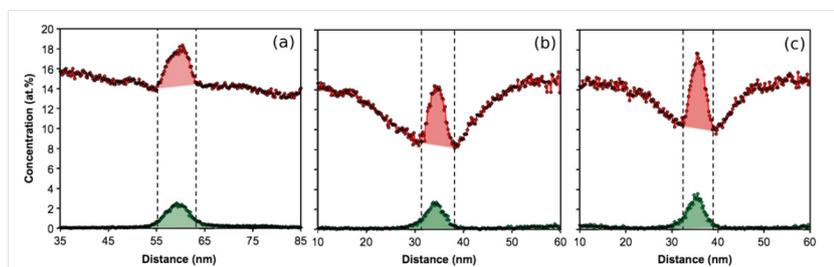


FIGURE 4.3 – Profils de concentration du chrome (en rouge) et du carbone (en vert) au travers d'un joint de grain en fonction de la profondeur depuis la surface d'implantation. (a) 2 μm de profondeur (0 dpa) (b) 800 nm de profondeur (~ 0.5 dpa) (c) 300 nm de profondeur (~ 2 dpa) [?]

suggéré que le carbone a tendance à retenir les atomes de chrome sur le joint de grain et a donc un effet sur les profils de concentration qu'il est difficile de contrôler.

Une étude systématique a été réalisée par Wharry *et al.* [?] sur des alliages industriels pour étudier la variation de concentration de chrome au niveau du joint de grain $\Delta C_J = C_J - C_{eq}$ (où C_J est la concentration au niveau d'un joint de grain et C_{eq} est la concentration de la solution solide homogène de l'alliage) en fonction de la concentration de chrome de la solution solide homogène de l'alliage, de la température et de la dose d'irradiation. Les alliages analysés sont les alliages T91, HCM12A et HT9 de concentrations de chrome respectives 8.13, 10.51 et 12.11%pds [?]. Les évolutions de concentrations aux joints de grain observées dans ces expériences sont présentées sur la figure 4.4.

Comme on peut le voir sur cette figure, les études de Wharry *et al.* ont montré, en accord avec les études compilées par Lu *et al.* [?], que les deux tendances en concentration (enrichissement et appauvrissement) sont observées dans ces expériences. Cependant des tendances peuvent être dégagées de ces analyses. On observe en effet sur cette figure, à température fixée, que plus la concentration de chrome de l'alliage est grande plus la variation ΔC_J est faible. De plus, on observe que la température (entre 400 et 500°C) a tendance à diminuer la variation de concentration de chrome au niveau du joint de grain. Il a également été constaté, en accord avec les études de Hu *et al.* [?] que, globalement, plus la dose d'irradiation est grande plus ΔC_J est faible. Cependant cette tendance n'est observée que pour les

doses supérieures à 3 dpa.

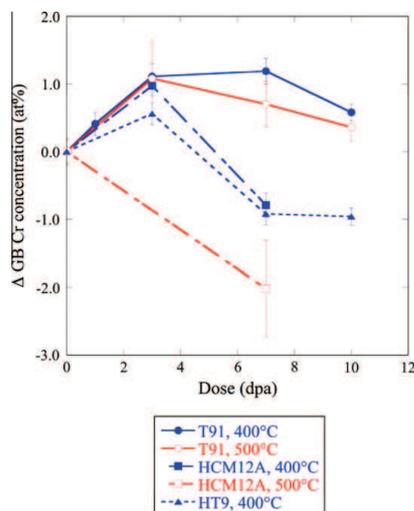


FIGURE 4.4 – Variation des concentration de chrome au niveau de joints de grain mesurés expérimentalement en fonction de la dose d’irradiation pour plusieurs alliages à différentes concentrations et à 400 et 500°C [?]

Ainsi la ségrégation induite par irradiation dans les aciers ferritiques riches en chrome dépend de beaucoup de facteurs dont les influences sur le profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défaut est difficile à déterminer. Des analyses systématiques ont été menées dans des alliages fer-chrome binaire mais ces alliages contiennent toujours un certain pourcentage de carbone qui peut influencer les profils de concentration au niveau des puits de défauts. Des tendances ont toutefois été dégagées dans une même étude sur l’influence de la température, de la dose et de la concentration de chrome de l’alliage.

Cependant ces analyses ne permettent pas de caractériser l’influence des couplages entre la diffusion des espèces chimiques et les défauts sur ces profils de concentration. Ces couplages et leur influence sur la RIS peuvent être analysé dans des modèles phénoménologiques et dans des simulations numériques. Nous présentons ces modèles ci-après.

4.4 Modélisation de la Ségrégation induite par irradiation

Nous avons vu précédemment que la résolution des équations de la diffusion permet de déterminer l'évolution des concentrations des défauts et des éléments de l'alliage au voisinage des puits de défauts. La détermination des profils de concentration des espèces chimiques n'est cependant possible que si-l'on connaît le couplage entre les flux de défauts et les flux des éléments. Ce couplage est fondé sur les interactions entre les espèces chimiques et les défauts à l'échelle atomique. La théorie des processus irréversibles permet de calculer les flux des espèces chimiques à partir de coefficients L_{ij} que nous présentons ci-après.

Des modèles phénoménologiques permettent de déterminer les profils de concentration des espèces induits par la RIS à partir de ces couplages. D'autres modèles simulent directement la RIS par la modélisation de la migration des défauts dans les alliages à l'échelle atomique. Nous présentons ces modèles phénoménologiques et numériques dans le cas général puis les études réalisées dans le fer-chrome.

4.4.1 Equations de diffusion : modèles phénoménologiques

Nous avons vu que les évolutions des profils de concentration des lacunes, des interstitiels et des espèces chimiques peuvent être déduites des équations (4.1), (4.2) et (4.3). La résolution de ces équations nécessite de connaître comment le flux J_α dépend des concentrations des différents éléments (lacunes, interstitiels et éléments de l'alliage). Ces équations à l'échelle macroscopique de processus de migration à l'échelle atomique reposent sur la Théorie des Processus Irréversibles [?]. Dans cette théorie les flux atomiques sont exprimés en fonction des coefficients phénoménologiques (noté L_{ij}), qui caractérisent les propriétés de diffusion des différents éléments dans l'alliage, et des gradients de potentiels chimiques qui caractérisent les propriétés thermodynamiques de l'alliage (comme nous le verrons par la suite).

Cependant les premiers modèles développés pour analyser la RIS, dans les années 70, ont été construits sur une expression des flux selon des lois de type "lois de Fick" [?, ?, ?]. Dans ces théories, les flux sont exprimés en fonction des gradients de concentration et de coefficients de diffusion partiels. Ces théories s'appuient sur le fait que dans un alliage binaire, les flux sont séparés en deux contributions : la

première est induite par les gradients de concentration de défauts et la seconde apparait après la formation de gradients de concentration des espèces chimiques au voisinage des puits de défauts :

$$J_V = -(C_A d_{AV} + C_B d_{BV}) \nabla C_V + C_V \Phi (d_{AV}^c \nabla C_A + d_{BV}^c \nabla C_B) \quad (4.4)$$

$$J_I = -(C_A d_{AI} + C_B d_{BI}) \nabla C_I - C_I \Phi (d_{AI}^c \nabla C_A + d_{BI}^c \nabla C_B) \quad (4.5)$$

$$J_A = -(d_{AV}^c C_V + d_{AI}^c C_I) \Phi \nabla C_A + C_A (d_{AV} \nabla C_V A - d_{AI}^c \nabla C_I) \quad (4.6)$$

où le facteur thermodynamique Φ est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la concentration d'un des éléments de l'alliage. Le flux de B est déduit de l'expression du flux de A en remplaçant la lettre A par un B.

Une solution analytique des équations couplées peut être obtenue à l'état stationnaire. Au niveau du puits, les variations de composition sont contrôlées uniquement par les flux l'élément provenant du volume. A l'état stationnaire ces flux sont nuls ce qui implique, pas à pas, que tous les flux sont nuls. Dans un alliage binaire, les équations (4.4)-(4.5) et (4.6) amènent à la relation entre les gradients de concentrations :

$$\nabla C_A = \frac{C_A C_B d_{BI} d_{BV}}{(C_B d_{BI} D_A + C_A d_{AI} D_B)} \left(\frac{d_{AV}}{d_{BV}} - \frac{d_{AI}}{d_{BI}} \right) \nabla C_V \quad (4.7)$$

où le coefficient de diffusion intrinsèques est égal à $D_\alpha = (d_{AV}^c C_V + d_{AI}^c C_I) \Phi$. Ainsi l'étendue spatiale de la ségrégation coïncide avec la région où les gradients de défauts sont présents.

Dans la théorie des processus irréversibles [?], les flux des différents éléments (lacunes, interstitiels, espèces chimiques) sont exprimés comme une combinaison linéaire des forces motrices thermodynamiques, c'est-à-dire des gradients de potentiels chimiques ($\nabla \mu_\beta$) :

$$J_\alpha = -\sum_\beta L_{\alpha\beta} X_\beta \quad (4.8)$$

où $X_\beta = \frac{\nabla \mu_\beta}{k_B T}$. Les coefficients $L_{\alpha\beta}$ sont appelés "coefficients d'Onsager" ou "coefficients phénoménologiques". Un avantage de cette expression par rapport à la loi de Fick est que, dans ce formalisme, les contributions cinétiques à l'évolution du système (les L_{ij}) sont séparées des contributions thermodynamiques (les potentiels chimiques). La matrice d'Onsager des migrations par le défaut D (lacune

ou interstitiel) est définie par :

$$L^D = \begin{pmatrix} L_{AA}^D & L_{AB}^D \\ L_{BA}^D & L_{BB}^D \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Elle est symétrique et positive et les termes non-diagonaux déterminent si les flux de défauts et les flux de solutés sont dans le même sens ou dans le sens opposé comme nous le verrons par la suite. Ainsi, si on connaît les X_β et les L_{ij} (pour toutes les concentrations) on peut intégrer numériquement les équations (4.8) et déterminer les profils de concentration au niveau des puits de défauts.

Une équivalence entre ce formalisme et les premières théories en fonction des coefficients partiels peut être établie. Les coefficients de diffusion partiels sont définis en fonction des coefficients d'Onsager et de la concentration de lacune à l'équilibre par :

$$d_{AV} = \frac{L_{AA}^V + L_{AB}^V}{C_A C_V} \quad (4.10)$$

$$d_{AV}^c = \frac{L_{AA}^V}{C_A C_V} - \frac{L_{AB}^V}{C_B C_V} + C_A d_{AV} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial \ln C_V^{eq}}{\partial \ln C_A} \quad (4.11)$$

Les coefficients de diffusion partiels des interstitiels sont déduits des expressions des coefficients des lacunes en remplaçant la lettre V par un I. Le facteur thermodynamique Φ fait le lien entre les potentiels chimiques des éléments et leur concentration suivant :

$$\frac{\nabla \mu_i}{k_B T} = \frac{\Phi}{C_i} \nabla C_i \quad (4.12)$$

Ainsi si les potentiels chimiques et les coefficients d'Onsager sont connus, l'état stationnaire de la RIS peut être prédit par l'équation (4.7). Cependant, pour prendre en compte la variation des coefficients d'Onsager avec la composition, une intégration numérique des équations est nécessaire.

D'autres comportements sur les couplages entre les défauts et les éléments des alliages peuvent être déterminés à partir des coefficients d'Onsager. Nous avons vu au début du chapitre (section 4.2) que les atomes de soluté peuvent soit migrer dans le sens opposé aux lacunes soit être entraîné par les lacunes vers les puits. Dans le premier cas la RIS peut amener soit à un enrichissement soit à un appauvrissement en soluté suivant les propriétés de diffusion des éléments. Dans le second cas, le couplage positif entre les lacunes et les atomes de soluté entraîne un enrichissement

en soluté au voisinage des puits de défauts. Le signe du coefficient L_{BV} détermine le sens du couplage entre les lacunes et les atomes de soluté et permet donc de déterminer le sens du flux de soluté par rapport à celui des lacunes. S'il est négatif, les lacunes et les atomes de soluté se déplacent dans des sens opposés, sinon ils se déplacent dans le même sens. Ce coefficient est relié aux coefficients de la matrice d'Onsager 4.15 par la relation :

$$L_{BV} + L_{BB}^V + L_{AB}^V = 0 \quad (4.13)$$

Un paramètre particulièrement intéressant pour déterminer le sens de ce couplage est le vent de lacune $G = L_{AB}/L_{BB}$ où $L_{BV} = -L_{BB}(G + 1)$. Etant donné que L_{BB} est positif, si $G < -1$ alors L_{BV} est positif et les atomes de soluté sont entraînés par les lacunes vers les puits de défauts. Si $G > -1$ le coefficient L_{BV} est négatif est les atomes de soluté se déplacent dans la direction opposée aux lacunes. Dans ce cas, si les atomes de B diffusent plus vite que les atomes de A alors la RIS induit un appauvrissement en B au voisinage des puits de défauts, sinon la RIS induit un enrichissement.

Ainsi si on veut déterminer les profils de concentration au voisinage des puits de défauts induits par la RIS il faut déterminer les gradients de potentiel chimique et les coefficients d'Onsager des éléments de l'alliage. Des données expérimentales sont disponibles pour les potentiels chimiques dans la plupart des systèmes usuels. Ces grandeurs peuvent être également déduites des modèles thermodynamiques de type Calphad (décrits dans le premier chapitre) à partir de l'expression de l'énergie libre de l'alliage. En revanche, une détermination expérimentale de l'ensemble de coefficients d'Onsager pour un alliage est beaucoup plus difficile. Même pour les coefficients relatifs aux lacunes, cela nécessite de mesurer les coefficients de diffusion intrinsèques D_A et D_B (déterminés en principe par des coefficients d'interdiffusion et par la détermination de la vitesse de Kirkendall à chaque composition) mais aussi de mesurer des coefficients de diffusion supplémentaires difficilement accessibles [?]. De plus la contribution des interstitiels est difficile à isoler de celle des lacunes et la détermination des coefficients d'Onsager correspondant est encore plus difficile.

Ainsi les coefficients d'Onsager sont très difficiles à obtenir expérimentalement. Une alternative est de déterminer ces coefficients dans des modèles à partir des

fréquences de sauts (voir chapitre 2) des défauts dans l'alliage. Si ces fréquences de saut sont connues, il est en effet possible de déterminer les coefficients d'Onsager à partir de modèles analytiques ou de les mesurer dans les simulations Monte Carlo cinétiques ou de dynamique moléculaire [?].

Ces fréquences de saut peuvent être déterminées, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, à partir de calculs *ab initio* des énergies de migration des sauts de défauts. Ces calculs sont particulièrement intéressants pour les interstitiels en raison du manque de données expérimentales.

Une fois que les fréquences de saut sont déterminées, les théories de la diffusion dans les alliages établissent le lien avec les coefficients d'Onsager au moins dans certains cas simples. La principale difficulté est de déterminer les effets de corrélation entre les sauts [?, ?]. Dans les alliages dilués, des expressions fiables sont disponibles pour le mécanisme de diffusion lacunaire dans les alliages cubiques centrés si les interactions sont limitées aux premiers voisins [?, ?]. Des modèles ont été proposés pour les interstitiels pour des mécanismes de diffusion particuliers [?].

Quand il n'y a pas de modèle pour déterminer les coefficients d'Onsager à partir des fréquences de saut on peut mesurer les coefficients d'Onsager dans des simulations en dynamique moléculaire ou en Monte Carlo cinétique. Pour les simulations en dynamique moléculaire, des potentiels empiriques ou semi-empiriques peuvent être utilisés. Le problème est de développer des potentiels qui donnent une description fiable des propriétés des défauts ponctuels dans les alliages ce qui n'est pas évident. Les coefficients d'Onsager des interstitiels peuvent ainsi être directement mesurés dans les simulations de dynamique moléculaire grâce à leurs faibles barrières de migration [?, ?] et ceux des lacunes peuvent être déterminés à haute température [?]. À plus basse température les simulations AKMC doivent être utilisées mais une détermination totale des fréquences de saut au cours des simulations reste coûteuse numériquement.

Ces coefficients sont calculés en AKMC et en dynamique moléculaire en mesurant les déplacements $\Delta \mathbf{r}$ des défauts ponctuels et des atomes durant un intervalle de temps t . Les coefficients d'Onsager sont ainsi donnés par la relation générale d'Einstein :

$$L_{ij} = \frac{1}{6Vk_B T} \frac{\langle \Delta r_j \Delta r_j \rangle}{t} \quad (4.14)$$

où V est le volume atomique.

Ainsi nous avons vu que les couplages entre la diffusion des espèces chimiques et les défauts ponctuels sont difficiles à mesurer expérimentalement et que les calculs *ab initio* permettent d’approcher ces couplages en particulier dans les alliages faiblement concentrés. Des modèles analytiques permettent d’exprimer les gradients de concentration des espèces chimiques en fonction des gradients de défauts dans l’état stationnaire. Cependant ces modèles ne permettent pas d’analyser l’évolution temporelle de la RIS et son évolution avec le flux d’irradiation. Ces modèles ne permettent pas non plus d’analyser la précipitation éventuellement induite par les évolutions de concentration au voisinage des puits de défauts. Nous présentons ci après les modèles permettant d’analyser ces phénomènes.

4.4.2 Simulations à l’échelle atomique des profils de concentration

Des simulations à l’échelle atomique peuvent être utilisées pour suivre directement le processus total de la RIS et l’évolution de la microstructure. Un avantage des ces modèles est qu’en plus de simuler la RIS ils permettent de modéliser la cinétique d’évolution des précipités.

Les simulations de champ moyen cinétique à l’échelle atomique calculent l’évolution des concentrations moyennes des défauts et des atomes de l’alliage sur les sites atomiques ou sur les plans du cristal en résolvant les équations de la diffusion [?]. Ces équations tiennent compte des fréquences de saut des défauts qui sont calculées par un modèle de liaisons coupées. L’approximation de champ moyen est utilisée pour calculer l’enthalpie d’activation des fréquences de saut. Ce modèle a été appliqué à l’alliage Ni-Cu [?] et Fe-Ni-Cr [?] (voir figure 4.2). Dans le dernier cas, un profil de concentration en "W" a été simulé en accord avec les observations expérimentales.

Comme nous l’avons vu dans les chapitres précédents, les simulations AKMC réussissent bien à modéliser les cinétiques de transformation de phase au cours de vieillissements thermiques. Ces méthodes n’ont été appliquées que récemment à l’analyse de l’évolution des alliages sous irradiation à cause de la paramétrisation complexe que ces études nécessitent, en particulier pour la modélisation des propriétés des interstitiels (comme nous le verrons dans le chapitre suivant). Comme nous l’avons vu, ces modèles calculent exactement les barrières de migration des sauts des défauts (en fonction du modèle énergétique utilisé) en fonction de l’envi-

ronnement local. Les sauts réalisés peuvent être choisis avec un algorithme à temps de résidence (voir chapitre 2) et facilement intégrer les événements de création, recombinaison et annihilation des défauts. La corrélation entre les sauts de défauts et les fluctuations thermiques sont prises en compte de façon naturelle dans les simulations AKMC. Cela permet une bonne description des propriétés de diffusion des éléments par les défauts et des phénomènes de précipitation (ce qui est particulièrement important pour modéliser la précipitation induite par irradiation). L'inconvénient est que ces modèles sont beaucoup plus lents que les méthodes de champ moyen en particulier quand les effets de corrélation et de piégeage des défauts sont significatifs.

La ségrégation et la précipitation du cuivre dans le fer ferritique a été particulièrement étudiée avec ces modèles à cause de leur rôle dans le durcissement des aciers de cuve des réacteurs nucléaires [?, ?, ?, ?, ?]. Ces études ont mis en évidence le couplage positif entre les atomes de cuivre et les lacunes à basse température [?, ?] induit pas la forte attraction entre les atomes de cuivre et les lacunes jusqu'aux interactions aux seconds voisins. Les simulations AKMC ont montré que l'irradiation à faible température favorise la ségrégation et la précipitation hétérogène du cuivre aux puits de défauts [?]. Les même simulations ont suggéré que la diffusion des interstitiels contribue peu à la RIS dans le fer-cuivre. Des simulations AKMC modélisant des cascades de déplacement ont montré la formation d'amas de lacunes entourés par des atomes de cuivre et que d'autres éléments peuvent précipiter avec le cuivre [?, ?, ?]. Ainsi les simulations AKMC sont particulièrement utiles pour faire le lien entre les profils de concentration au voisinage des puits de défauts et les interactions entre les défauts et les éléments de l'alliage à l'échelle atomique.

4.4.3 Analyses dans le fer-chrome

Nous avons vu au début de ce chapitre que la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome ferritique est encore mal comprise et qu'il est difficile de déterminer l'influence des conditions expérimentales (température, flux, concentration...) sur les profils de concentration au voisinage des puits de défauts. De plus, la RIS dépend des propriétés de migration des éléments de l'alliage par les lacunes et les interstitiels qui sont très difficile à déterminer complètement par des expériences. En effet, dans les expériences, la contribution du mécanisme interstitiel est très difficile à isoler du mécanisme lacunaire pour la diffusion des éléments.

De plus, les mesures de diffusion ne permettent généralement pas de définir le sens du couplage entre les lacunes et les atomes de chrome. Ainsi, les données expérimentales actuelles ne permettent pas d'évaluer les profils de concentrations induits par la migration des lacunes et des interstitiels vers les puits.

Des modèles numériques ont ainsi été développés pour déterminer les propriétés de diffusion des atomes de fer et de chrome par les lacunes et les interstitiels. Nous présentons ces modèles et leurs résultats dans cette section. D'autres modèles ont analysé directement l'évolution des profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts en fonction des propriétés de diffusion des éléments de l'alliage et des conditions "expérimentales". Nous présentons ces modèles avec leurs hypothèses et leurs conclusions sur la RIS dans le fer-chrome ci-après.

4.4.3.1 Détermination des coefficients d'Onsager

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les propriétés de diffusion du fer et du chrome par la diffusion lacunaire ont été mesurées dans l'alliage dilué riche en fer et dans l'alliage concentré à haute température. Cependant le sens du couplage entre la migration des lacunes et celle des atomes de chrome n'a pas été déterminée expérimentalement. Nous avons vu dans le chapitre 2 que les coefficients de diffusion de traceur du chrome sont supérieurs à ceux du fer pour les concentrations inférieures à 50%Cr [48, 49, 62, ?]. Si le couplage entre la migration des lacunes et des atomes de chrome est négatif (il y a alors un effet Kirkendall inverse) les lacunes induisent un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défauts. En revanche, si ce couplage est positif (il y a alors un phénomène d'entraînement), les lacunes induisent un enrichissement en chrome aux puits de défauts. Pour déterminer quelle évolution de concentration est induite par la diffusion des lacunes vers les puits de défauts, des études numériques ont été réalisées.

Une analyse des propriétés de diffusion du fer et du chrome par les lacunes dans l'alliage dilué riche en fer et été réalisée par Choudhury *et al.* [?]. Pour cela, Choudhury *et al.* a calculé la matrice d'Onsager de l'alliage par la diffusion lacunaire avec un modèle de diffusion général développé par Serruys *et al.* [?] :

$$L^V = \begin{pmatrix} L_{FeFe}^V & L_{FeCr}^V \\ L_{CrFe}^V & L_{CrCr}^V \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Le modèle général de Serruys *et al.* exprime les coefficients d'Onsager en fonction

de fréquences de sauts de la lacune dans l'alliage dans des configurations atomiques particulières. Choudhury *et al.* s'est limité à la prise en compte des interactions aux premiers voisins dans ces modèles. Les énergies de migrations correspondant à ces fréquences de saut ont été calculées *ab initio* [?]. Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient d'Onsager L_{CrV} est le coefficient déterminant le sens du couplage entre les lacunes et les atomes de chrome. Choudhury *et al.* ont mesuré qu'entre 400 et 1300K le vent de lacune est proche de zéro et ainsi toujours supérieur à -1 (voir figure 4.5). Ainsi, comme L_{CrCr}^V est toujours positif,

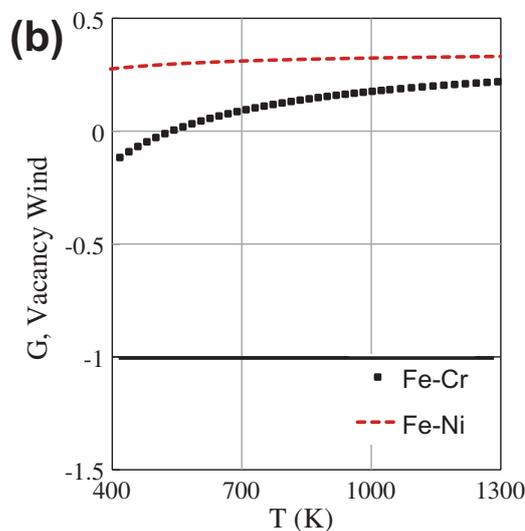


FIGURE 4.5 – Vent de lacunes de l'alliage fer-chrome (carrés) et de l'alliage fer-nickel (en tirets) en fonction de la température [?]

le coefficient L_{CrV} est négatif entre 400 et 1300K. Ce résultat est en accord avec celui de Messina *et al.* [?] qui a calculé ce terme avec la même méthode en tenant compte des interactions aux seconds voisins qui peuvent avoir une influence sur la valeur de G . Ainsi, comme le chrome diffuse plus vite que le fer, ce résultat implique que le flux de lacunes vers les puits de défauts tend à appauvrir le voisinage des puits de défauts en chrome.

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés de diffusion des éléments d'un alliage par le mécanisme interstitiel sont pratiquement inaccessibles

expérimentalement. Des modèles ont ainsi été développés pour déterminer ces propriétés à partir des fréquences de saut des interstitiels dans l'alliage. Choudhury *et al.* a ainsi calculé les coefficients de diffusion de traceur du fer et du chrome par le mécanisme de diffusion interstitiel en utilisant le modèle analytique de Barbe et Nastar [?]. Comme le modèle de Serruys *et al.*, ce modèle exprime les coefficients de diffusion en fonction des fréquences de saut des interstitiels dans des configurations atomiques particulières. Les énergies de migration correspondant à ces fréquences ont été calculées *ab initio*. Comme nous le montrerons plus en détail dans le chapitre 5, les calculs *ab initio* dans l'alliage dilué riche en fer montrent que les interstitiels sont constitués d'une paire d'atomes sur un même site atomique sous la forme d'un haltère qui s'oriente dans la direction $\langle 110 \rangle$ [?, ?]. Dans son modèle, Choudhury *et al.* autorise le déplacement des interstitiels par une simple translation sur un site premier voisin (par la migration d'un des deux atomes de l'haltère sur un site voisin sans changement de la direction de l'altère) et par une combinaison d'une translation et d'une rotation de l'haltère de 60° . Choudhury *et al.* calcule que le coefficient de diffusion de traceur du chrome est toujours supérieur à celui du fer entre 400 et 1300K. Ainsi, si ce rapport entre la diffusion du chrome et celle du fer reste supérieur à 1 dans les alliages concentrés, la migration des interstitiels vers les puits de défaut induit un enrichissement en chrome au voisinage des puits.

Les flux de lacunes et des interstitiels vers les puits de défauts semblent donc induire des profils de concentration contradictoires ce qui peut expliquer en partie le manque de tendance claire sur les profils de concentration observés expérimentalement.

Nous avons vu dans la section 4.4.1 qu'il existe un modèle permettant de déterminer les gradients de concentration des éléments de l'alliage induits par la RIS en fonction des gradients de défauts à l'état stationnaire [?]. Dans cette formule, le gradient de concentration de l'espèce α est exprimé en fonction de coefficients de diffusion partiels (voir équation (4.7)) définis en fonction des coefficients d'Onsager suivant les formules (4.10) et (4.11). Pechenkin *et al.* [?] a mesuré ces coefficients de diffusion partiels dans des simulations de dynamique moléculaire entre 600 et 1000K et pour des concentrations comprises entre 5 et 25%Cr. Le modèle énergétique utilisé dans ces simulations est un potentiel interatomique ajusté sur des calculs *ab initio* [?]. Penchenkin *et al.* mesurent que le rapport d_{Cr}^I/d_{Fe}^I décroît avec la concentration de chrome et décroît globalement avec la température (voir figure 4.6). D'après les données expérimentales [48, 49, 62, ?] sur

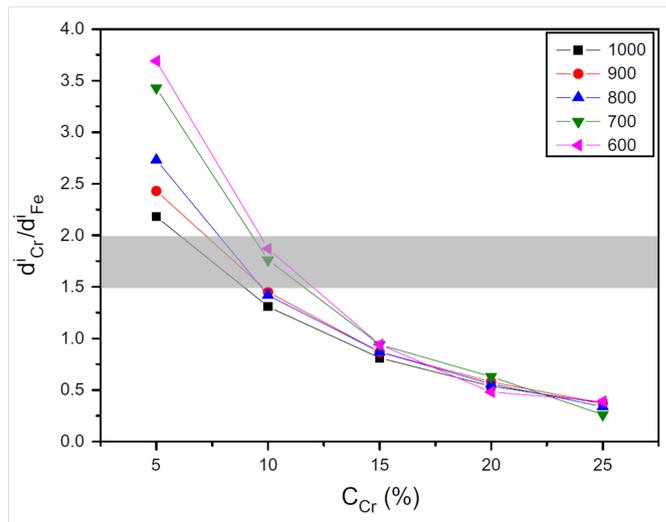


FIGURE 4.6 – Ratio d_{Cr}^I/d_{Fe}^I correspondant à la migrations des éléments par le mécanisme interstitiel en fonction de la concentration de chrome à différentes températures. La bande grise correspond à la zone de valeurs de ce ratio pour le mécanisme interstitiel d’après les données expérimentales [?]

les coefficients de diffusion par le mécanisme lacunaire, le rapport d_{Cr}^V/d_{Fe}^V varie peu avec la concentration et est compris en 1.5 et 2. Ainsi, suivant l’équation (4.7) cette étude prédit que la RIS induit deux régimes d’évolution de la concentration de chrome au voisinage des puits de défauts en fonction de la température : la RIS induit une tendance à l’enrichissement en chrome à basse température et un appauvrissement en chrome à haute température. Le seuil de transition entre ces deux régimes dépend de la concentration de la solution solide homogène de l’alliage. Ces résultats prédisent de plus que l’enrichissement sera d’autant plus grand que la température est basse. Ces conclusions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Wharry *et al.* [?] (voir figure 4.4).

Nous venons donc de voir que les études sur des coefficients d’Onsager dans l’alliage fer-chrome montrent que l’alliage évolue par un effet Kirkendall inverse par la diffusion des lacunes vers les puits de défauts. Ce résultat implique que le flux de lacunes vers les puits induit un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défauts.

De plus, les mesures et calculs de coefficients de diffusion des éléments par les interstitiels montrent que le chrome diffuse plus vite que le fer par les interstitiels et donc que la migration de ces défauts vers les puits induit un enrichissement en chrome au voisinage des puits de défauts. Ainsi les profils de concentration

induits par la migration des lacunes et des interstitiels vers les puits de défauts sont en sens contraire ce qui contribue certainement au manque de tendance claire sur les profils de concentration observés expérimentalement. Une analyse de l'état stationnaire de l'irradiation par la relation de Wiedersich (voir équation (4.7)) montre que la RIS a tendance à enrichir l'alliage en chrome au voisinage des puits de défauts à basse température et à l'appauvrir à haute température. Les mesures de coefficients de diffusion montrent de plus que le seuil de transition entre ces deux régimes évolue avec la concentration de l'alliage.

Ces résultats sont en accord qualitatif avec les observations expérimentales mais la comparaison quantitative entre les profils de concentration prédits par ce modèle phénoménologique et les profils mesurés dans les expériences n'a pas été réalisée. Cette comparaison peut être toutefois difficile étant donné l'ensemble des facteurs pouvant influencer les profils de concentration dans les expériences. Cependant, une comparaison de ces résultats avec des simulations de la ségrégation induite par irradiation permettrait de mieux évaluer ces modèles en s'affranchissant des facteurs pouvant influencer les profils de concentration (ségrégation d'équilibre, efficacité des puits, impuretés...). C'est ce que nous allons faire dans le chapitre suivant.

4.4.3.2 Simulations de la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome

Nous avons vu dans la section 4.3 que la ségrégation induite par irradiation a été observée dans de nombreuses expériences mais qu'il est difficile de dégager des tendances claires sur l'évolution des profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts avec les différents paramètres expérimentaux (température, dose, concentration...). L'influence de la concentration et de la température est particulièrement importante à déterminer pour élaborer des matériaux dont la fragilisation ou la sensibilisation sous irradiation soit minimale. Des modèles ont ainsi été développés pour analyser la ségrégation induite par irradiation dans des conditions plus simples que dans les expériences. Ces études se sont attachées à caractériser l'influence des propriétés de diffusion des défauts dans l'alliage en partie parce que cette influence est difficile à déterminer expérimentalement.

Was *et al.* [?] a ainsi analysé l'évolution de la différence de concentration au

niveau d'un joint de grain parfait et dans le volume (ΔC_J) induite par la RIS pour un alliage à 10%Cr en fonction des propriétés de migration des éléments de l'alliage par les lacunes. Un des objectifs de son étude était de déterminer si la RIS est induite par un effet Kirkendall inverse ou par un effet d'entraînement des atomes de chrome par les lacunes vers les puits de défauts. Pour étudier ce phénomène Was *et al.* a développé un modèle AKMC de la migration des lacunes vers un joint de grain parfait tel que le flux de lacune puisse être modifié pour tenir compte des recombinaisons possibles des lacunes avec les interstitiels (non modélisés dans cette étude) et leur disparition sur d'autres puits de défauts. Dans ce modèle, deux potentiels fer-chrome ont été utilisés pour faire varier les propriétés de diffusion du chrome par rapport à celles du fer (pour que le chrome diffuse plus vite ou moins vite que le fer). Cette étude a montré que quand le chrome diffuse plus vite que le fer le joint de grain s'appauvrit en chrome ($\Delta C_J < 0$) et que quand le chrome diffuse moins vite que le fer le joint de grain s'enrichit en chrome. Ce résultat est en accord avec le comportement induit par un effet Kirkendall inverse. Ce modèle montre également que quand les recombinaisons des lacunes et leur disparition sur d'autres puits n'est pas prise en compte, la différence de concentration ΔC_J décroît (en valeur absolue) avec la température. De plus, l'état stationnaire en concentration est atteint pour tous les cas analysés (sauf à basse température et quand le fer diffuse beaucoup plus vite que le chrome) à partir d'une dose de 1 dpa. Nous remarquons que Was *et al.* ne précisent pas s'ils observent de la précipitation induite irradiation quand l'alliage devient sursaturé au niveau du joint de grain. Etant donné que ce modèle ne prend pas en compte la diffusion des interstitiels vers le puits de défaut, les profils de concentration simulés ne correspondent certainement pas aux profils de concentration réels induits par l'irradiation dans l'alliage.

Wharry *et al.* [?] a analysé la différence de concentration de chrome ΔC_J induite par l'irradiation au niveau des joints de grain en tenant compte de la diffusion des interstitiels et des lacunes. Il a en particulier analysé l'influence de la concentration, de la température et de la dose d'irradiation sur la différence de concentration ΔC_J . Pour cela il a utilisé un modèle de résolution numérique des équations de la diffusion (4.1)-(4.2) et (4.3) [?] et comparé les résultats de son modèle à des profils de concentrations observés dans des expériences (présentées dans la section 4.3).

Dans ce modèle, la migration des lacunes et des interstitiels dépend uniquement

de l'espèce avec laquelle le défaut s'échange. Les barrières de migration de ces échanges sont ajustées sur des moyennes de calculs *ab initio* réalisés dans l'alliage dilué. Les barrières de migration des lacunes sont ainsi considérées comme constantes en concentration. Cependant la variation des barrières de migration des interstitiels avec la concentration de l'alliage homogène est prise en compte en utilisant les barrières de migration calculées en potentiel interatomique par Terentyev *et al.* [?]. Ainsi différentes concentrations ont été analysées (entre 9% et 15%Cr) avec des barrières de migration différentes pour les interstitiels dans chaque cas.

Wharry *et al.* a observé dans ses simulations sur un alliage à 9%Cr que l'alliage s'enrichit en chrome au voisinage des joints de grain à basse température et qu'il s'appauvrit en chrome à haute température. Le seuil de transition correspond à la température où les ratio des coefficients de diffusion du chrome et du fer par la diffusion lacunaire et interstitielle se croisent (530°C dans cette étude). Wharry *et al.* a également observé que pour que les résultats des modèles soient en accord avec les données expérimentales, il est nécessaire de tenir compte de la densité de défaut dans l'alliage. Il a également été observé dans ces simulations que l'enrichissement en chrome au voisinage des puits de défauts décroît avec la concentration de chrome (voir figure 4.7). Pour modéliser cet effet, Wharry *et al.* a montré qu'il est nécessaire de prendre en compte l'évolution des barrières de migration des interstitiels avec la concentration. Si les barrières de migration sont considérées constantes, alors le modèle calcule que l'enrichissement en chrome croît avec la concentration (voir figure 4.7).

Ce résultat montre que la ségrégation induite par irradiation dans cet alliage est très sensible aux barrières de migration des interstitiels.

Les données expérimentales montrent une forte évolution des profils de concentration au voisinage des puits de défauts avec la dose d'irradiation de l'alliage entre 3 et 10 dpa (voir figure 4.4). Le modèle de Wharry *et al.* détermine cependant que ces profils de concentration sont stationnaires en fonction de la dose à partir de 1 dpa (en accord avec le résultat de Was *et al.* [?]). Ainsi ce modèle ne reproduit par l'évolution des profils de concentration expérimentaux avec la dose d'irradiation. Nous venons donc de voir que l'analyse de Wharry *et al.* met en évidence l'influence des propriétés de diffusion des éléments de l'alliage par le mécanisme interstitiel sur les profils de concentration au voisinage des joints de grain. Cette étude montre que le voisinage des joints de grain s'enrichit en chrome à basse température et s'appauvrit en chrome à haute température en accord avec

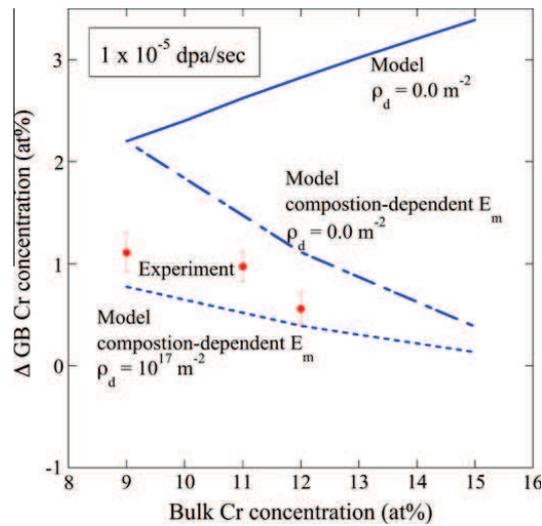


FIGURE 4.7 – Variation de la concentration au niveau des joints de grain en fonction de la concentration de la solution solide initiale calculée avec un modèle Kirkendall inverse à 10^{-5} dpa/s comparé à des analyses expérimentales sur des alliages industriels irradiés avec un flux de protons (points rouges). La courbe pleine représente les résultats obtenus en utilisant les énergies de migration des interstitiels de l’alliage à 9%Cr pour tous les alliages ; la ligne point-tiret représente les résultats obtenus en utilisant des énergies de migration des interstitiels variant avec la composition de l’alliage [?]

l’analyse de Pechenkin *et al.* [?] sur les propriétés de diffusion des éléments de l’alliage par les interstitiels. Cette étude montre également que la prise en compte de la densité de puits de défauts est nécessaire pour modéliser des comportements en accord avec les données expérimentales. Cependant ce modèle ne reproduit pas l’évolution des profils de concentration en fonction de la dose (pour les doses supérieures à 3 dpa) observée expérimentalement et simule un état stationnaire de ΔC_J à partir de 1 dpa. On note que ce modèle est en accord relatif avec les expériences mais qu’il est partiellement ajusté sur les résultats expérimentaux par la densité de puits de défauts.

Les modèles de diffusion [?, ?] et les simulations de la ségrégation induite par irradiation [?] dans le fer-chrome montrent donc que la migration des lacunes vers les puits de défaut induit un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défauts par un effet Kirkendall inverse. Les propriétés de diffusion du fer et du chrome par le mécanisme interstitiel ont été calculées dans l’alliage dilué et dans l’alliage concentré et montrent que le chrome diffuse plus vite que le fer par ce mécanisme. Ainsi la migration des interstitiels vers les puits de défauts induit un

enrichissement en chrome au voisinage des puits de défauts. Les profils de concentration induits par les deux types de défauts sont donc contradictoire. Une analyse de l'état stationnaire du système en fonction de la température et de la concentration avec la formule de Wiedersich (equation (4.7)) a été menée [?] et a montré qu'il existe une température seuil telle que la RIS induit un enrichissement en chrome au voisinage des joints de grain pour les températures inférieures à ce seuil et un appauvrissement en chrome pour les températures supérieures. Cette analyse montre également que l'enrichissement en chrome est d'autant plus grand que la température est faible. Une résolution numérique des équations de la diffusion [?] a modélisé des profils de concentration en accord avec cette analyse.

Dans ces modèles, les propriétés de diffusion des interstitiels sont toujours ajustées sur des calculs *ab initio* réalisés dans l'alliage dilué riche en fer. Ainsi ces analyses sont *a priori* limitées à la modélisation des propriétés de diffusion des interstitiels dans les alliages faiblement concentrés en chrome. L'analyse de Wharry *et al.* a de plus montré que les profils de concentration au niveau des puits de défaut étaient particulièrement sensibles aux barrières de migration des interstitiels. Ainsi il est essentiel d'avoir un bon modèle des couplages entre les espèces chimiques et les interstitiels pour modéliser correctement les profils de concentration au voisinage des puits de défauts. Le modèle de Wharry *et al.* prend en compte ces couplages de façon très simplifiée. Ainsi, une analyse plus fine de l'influence de ces couplages sur les profils de concentration peut permettre de mieux comprendre les profils de concentration induits par la RIS dans le fer-chrome.

4.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la ségrégation induite par irradiation est un phénomène complexe pouvant être influencé par différents facteurs propres à l'alliage étudié (concentration, impureté, structure du puits de défaut) et extérieurs (température, flux d'irradiation...). Les études expérimentales dans les alliages à base de fer-chrome n'ont pas dégagé de tendance claire à la ségrégation ou à la déplétion des atomes de chrome au voisinage des puits de défauts. Des analyses expérimentales ont de plus montré que la structure des puits de défaut et les impuretés comme le carbone peuvent influencer les profils de concentration générés par la RIS. Les évolution de la RIS induits par ces paramètres peuvent rendre difficile la compréhension de la RIS dans le fer-chrome par des analyses expérimentales. Le développement de modèles analytiques et numériques permet d'analyser la RIS

dans des cas simplifiés.

Des modèles phénoménologiques et des simulations de la RIS ont montré que les flux de lacunes et d'interstitiels vers les puits de défauts dans l'alliage fer-chrome induisent des profils de concentration contradictoires. Ces modèles ont également montré que les profils de concentration au voisinage des joints de grain étaient très sensibles aux propriétés de diffusion des interstitiels dans l'alliage. Une simulation à l'échelle atomique de la migration des lacunes et des interstitiels vers les puits de défauts modélisant de façon détaillée les propriétés de migration des interstitiels dans l'alliage permettrait de mieux comprendre l'influence des couplages entre les atomes de chrome et les interstitiels sur les profils de concentration induits par la RIS. Pour comprendre cette influence des couplages entre les atomes de chrome et les interstitiels sur les profils de concentration, nous avons développé un modèle AKMC de la RIS dans l'alliage fer-chrome que nous présentons dans le chapitre suivant. Nous analysons avec ce modèle l'évolution des profils de concentration de chrome au voisinage d'un joint de grain parfait dans des alliages faiblement concentrés en chrome. Nous nous attachons en particulier dans cette étude à modéliser le plus précisément possible les couplages entre les interstitiels et les atomes de l'alliage.

Chapitre 5

Modélisation de la ségrégation induite par irradiation dans les alliages Fe-Cr dilués

5.1 Introduction

Dans le chapitre bibliographique précédent, nous avons vu que les irradiations sur les alliages fer-chrome peuvent amener aussi bien à un enrichissement en chrome au voisinage des puits de défaut qu'à un appauvrissement. Nous avons également vu que dans les analyses expérimentales, il est difficile de dégager des tendances sur l'évolution du système au voisinage des puits de défauts avec la température, la concentration et la dose. En effet des facteurs supplémentaires (orientation des joints de grain, co-ségrégation du carbone et du chrome aux puits de défauts) influencent les profils de concentration aux puits de défauts et perturbent les analyses. La ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome a donc été étudiée dans des modèles pour comprendre l'influence des différents facteurs (température, concentration, dose) sur les profils de concentration au voisinage des puits de défauts.

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les modèles proposés pour analyser la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome ont révélé la forte influence des couplages entre la migration des interstitiels et des éléments de l'alliage sur les profils de concentration aux puits de défauts. Cependant il n'existe pas de modèle à l'échelle atomique de ce phénomène qui reproduise de façon détaillée les propriétés des interstitiels dans l'alliage fer-chrome.

Nous proposons donc de modéliser la migration des défauts (lacunes et interstitiels) dans l'alliage et de simuler la ségrégation induite par l'irradiation avec un modèle AKMC. Avec ce modèle, nous cherchons à déterminer les couplages entre les défauts et les éléments de l'alliage et à mettre en évidence le lien entre ces couplages et les profils de concentration au voisinage des puits de défauts. Nous devons ainsi modéliser la formation des défauts (lacunes et interstitiels) par le flux d'irradiation, la migration de ces défauts dans l'alliage et leurs recombinaisons éventuelles ainsi que leur annihilation sur un puits de défaut. Ayant déjà réalisé un modèle AKMC de la migration des lacunes dans le fer-chrome, nous présentons ici en particulier notre modélisation des propriétés des interstitiels dans l'alliage. Nous nous limitons dans cette analyse à modéliser la ségrégation induite par irradiation dans les cas faiblement concentrés. Ainsi, dans cette étude, nous utilisons pour les lacunes le modèle énergétique I (qui ne reproduit pas l'augmentation des coefficients de diffusion avec la transition ferro-paramagnétique)(voir chapitre 2). Dans cette analyse, nous ne cherchons pas à réaliser une étude aussi quantitative que pour l'étude hors irradiation car, comme nous l'avons dit plus tôt, les analyses sur des cas simples sont difficilement comparables aux ségrégations induites par irradiation observées expérimentalement. De plus il existe peu de données expérimentales sur les propriétés de diffusion des interstitiels dans l'alliage fer-chrome auxquelles comparer notre modèle.

Nous présentons tout d'abord le modèle de diffusion des interstitiels que nous avons développé. Ce modèle a été ajusté en partie sur les propriétés des interstitiels dans l'alliage mis en évidence dans une étude *ab initio* réalisée au laboratoire. Nous présentons ensuite une analyse du couplage entre la migration des défauts et des éléments de l'alliage dans nos simulations et de l'influence de ces couplages sur les profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défaut. Enfin nous présentons les profils de concentrations générés par nos simulations sur un défaut plan parfait. Avec ces profils, nous évaluons nos conclusions sur l'influence des couplages entre les défauts et les éléments de l'alliage sur les profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts.

5.2 Modèle de diffusion des interstitiels

Nous avons développé un modèle AKMC de la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome ferritique. Comme cela a été expliqué dans le chapitre 2,

la modélisation de l'évolution d'un alliage à l'échelle atomique nécessite une description réaliste de la stabilité et de migration des défauts dans l'alliage.

Nous avons présenté dans le chapitre 2 un modèle de la formation et de la diffusion des lacunes dans l'alliage. Ce modèle énergétique a été ajusté sur des calculs *ab initio* à 0 Kelvin dans des configurations diluées (riches en fer et riche en chrome) et les évolutions en température des énergies ont été ajustées en partie sur des données de diffusion expérimentales. Cependant, il existe peu de données expérimentales sur la diffusion des défauts dans le fer-chrome soumis à une irradiation et les propriétés de diffusion des interstitiels sont difficiles à isoler des propriétés de diffusion des lacunes dans ces analyses. Ainsi, les propriétés des interstitiels dans le fer-chrome ont principalement été analysées dans des études utilisant des calculs *ab initio*. Des calculs ont été réalisés au laboratoire pour déterminer les propriétés des interstitiels dans l'alliage. Nous nous appuyons sur ces calculs pour modéliser les propriétés de formation et de diffusion des interstitiels dans notre code AKMC. Nous présentons tout d'abord dans cette section les propriétés des interstitiels déterminées dans l'étude par calculs *ab initio* réalisée au laboratoire puis nous présentons notre modélisation des interstitiels dans notre code AKMC et le modèle énergétique développé pour modéliser les propriétés de formation et de diffusion des interstitiels dans l'alliage.

5.2.1 Données *ab initio* sur les interstitiels dans l'alliage

Dans cette partie nous présentons les propriétés de stabilité et de migration des interstitiels dans l'alliage fer-chrome déterminées dans l'étude par calculs *ab initio* réalisée au laboratoire (appelée étude interne dans la site du chapitre). Cette étude a été réalisée par Frédéric Soisson et Chu-Chun Fu avec le code PWSCF en utilisant un potentiel "Projector Augmented Wave" (PAW) dans l'approximation des gradients généralisés (voir chapitre 2). L'objectif de cette présentation est moins de décrire de manière exhaustive les résultats de cette étude que de mettre en évidence les comportements généraux des interstitiels dans l'alliage en fonction de leur environnement local et d'en tirer les conséquences pour nos propres travaux.

5.2.1.1 Stabilité

Dans les métaux, les défauts interstitiels les plus stables sont les "haltères", c'est à dire les interstitiels sous forme de deux atomes partageant un même site du réseau cristallin [?] (voir figure 5.1). Dans la plupart des métaux cubiques centrés,

l'orientation la plus stable de ces interstitiels dans le cristal est l'orientation $\langle 111 \rangle$. Cependant, l'étude que nous présentons ici montre que dans le fer pur, l'orientation des interstitiels la plus stable est l'orientation $\langle 110 \rangle$ avec une énergie de formation de 3.956 eV (voir tableau 5.1), en accord avec les études précédentes [?, ?].

Tableau 5.1 Energies de formation de différentes configurations calculées dans l'étude interne et dans des études précédentes

Orientation	Energie de formation (étude interne)	Etudes précédentes
$\langle Fe - Fe \rangle_{100} (Fe)$	4.64	5.13 ref. [?] 4.64 ref. [?]
$\langle Fe - Fe \rangle_{110} (Fe)$	3.956	4.02 ref. [?] 3.64 ref. [?]
$\langle Fe - Fe \rangle_{111} (Fe)$	4.739	4.72 ref. [?] 4.34 ref. [?]
$\langle Cr - Cr \rangle_{110} (Cr)$	5.577	5.62 ref. [?]
$\langle Cr - Cr \rangle_{111} (Cr)$	5.639	5.63 ref. [?]

Selon l'étude interne, cette orientation reste la plus stable dans les alliages fer-chrome faiblement concentrés en chrome, en accord avec les études précédentes [?]. Dans l'alliage fer-chrome, les interstitiels peuvent être composés de deux atomes de fer, d'un atome de fer et d'un atome de chrome (on dit que l'interstitiel est mixte) et de deux atomes de chrome.

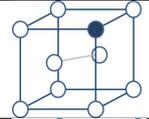
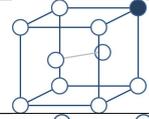
Les énergies de liaison d'un grand nombre de configurations faisant intervenir un interstitiel et des atomes de chrome en premiers et seconds voisins ont été calculées dans l'étude interne. Une sélection de ces calculs est présentée dans le tableau 5.2 et l'ensemble de ces calculs est présenté en annexe D. Ces calculs montrent des tendances sur les énergies de liaison en fonction de la nature de l'interstitiel et de la position des atomes de chrome avec lesquels il interagit. En effet, cette étude montre que les énergies de liaison des interstitiels Fe-Fe avec les atomes de chrome placés sur des sites en tension (noté T sur la figure 5.1) sont positives tandis que les énergies de liaison de ces interstitiels avec des atomes de chrome placés sur des sites en compression (noté C sur la figure 5.1) sont négatives (voir lignes 1 et 2 du tableau 5.2).

Des calculs d'énergies de liaison pour des configurations où un atome de chrome est plus loin de l'interstitiel (jusqu'aux cinquièmes voisins) ont montré que ces énergies de liaison peuvent rester du même ordre de grandeur que celles pour les configurations où l'atome de chrome est premier voisin de l'interstitiel dans certains

cas (voir annexe D).

Pour les interstitiels mixtes, l'énergie de liaison de l'interstitiel dans le fer pur

Tableau 5.2 Energies de liaison de différentes configurations calculées dans l'étude interne et dans des études précédentes. Pour les configurations : les atomes de chrome sont en couleur foncée et les atomes de fer en blanc.

	Configuration	Energie de liaison (étude interne) (eV)	Etude précédente (eV) ref. [?]
1		-0.037	-0.065
2		+0.016	+0.050
3		-0.0801	-0.023
4		+0.055	+0.154
5		-0.293	-0.209
6		-0.6117	
7		-0.630	
8		-0.8012	

est positive et vaut $+0.017 eV$. De plus, l'énergie de liaisons d'un interstitiel avec un atome de chrome sur un site en tension est négative tandis que celle avec une atome de chrome sur un site en compression dépend du sens de l'interstitiel par rapport à l'atome de chrome. En effet, comme on peut le voir dans les lignes 4 et 5 du tableau 5.2) si l'atome de chrome de l'interstitiel est l'atome le plus proche de l'atome de chrome sur le site en compression, alors l'énergie de liaison de la configuration est négative. Si l'interstitiel est dans le sens opposé (l'atome de fer de l'haltère est l'atome le plus proche de l'atome de chrome en compression) alors l'énergie de liaison est positive. Des calculs dans des configurations plus concentrées

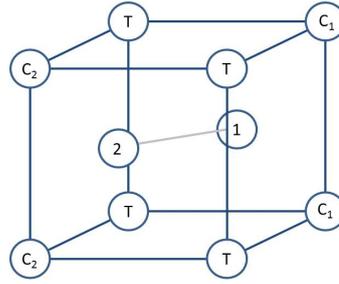


FIGURE 5.1 – Schéma d'un interstitiel et de ses premiers voisins. Les sites T sont les sites en tension et les sites C (C_1 et C_2) sont des sites en compression.

en chrome montrent que les énergies de liaisons des configurations peuvent devenir très négatives dans certains cas (voir la ligne 6 dans le tableau 5.2).

Enfin, les énergies de liaison faisant intervenir des interstitiels Cr-Cr sont toujours fortement négatives (inférieures à -0.5 eV) et diminuent lorsque l'on augmente la concentration en chrome. Des réorientations suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ ont été observées dans certains cas (voir lignes 7 et 8 du tableau 5.2).

Dans le chrome pur, l'étude interne a montré que l'orientation la plus stable des interstitiels est l'orientation $\langle 111 \rangle$ et que l'énergie de formation d'un interstitiel est de 5.6 eV en accord avec les études précédentes [?]. Cette énergie étant de l'ordre de 4 eV dans l'alliage riche en fer, ces calculs suggèrent que les interstitiels évolueront préférentiellement dans les configurations faiblement concentrées en chrome.

Ces comportements sont en bon accord avec les propriétés magnétiques de l'alliage (décrites dans le premier chapitre). En effet, le fer étant ferromagnétique et le chrome antiferromagnétique à 0 Kelvin , les configurations présentées dont les énergies de liaison sont positives sont celles où l'alliage a un ordre magnétique tel que les spins des atomes de chrome peuvent s'antialigner avec les atomes de fer sans s'aligner entre eux. En revanche, les configurations ayant des énergies de liaison négatives sont en général celles où des frustrations magnétiques apparaissent. Ces comportements sont donc en accord avec la tendance à l'ordre à faible concentration de l'alliage et la tendance à la démixtion lorsque l'alliage est concentré en chrome.

5.2.1.2 Migration

Fu *et al.* [?] ont montré que dans le fer pur, le mécanisme de migration le plus probable des interstitiels est celui correspondant à une translation de l'interstitiel sur un site premier voisin en compression suivi d'une rotation de l'haltère de 60° (voir figure 5.2)). Ce mécanisme de migration de l'interstitiel correspond en fait

au saut de l'atome de l'haltère le plus proche du site cible sur ce site et à la réorientation de la nouvelle haltère suivant un angle de 60° par rapport à l'haltère initiale. Ce mécanisme de migration a été retrouvé dans l'étude interne pour tous les cas analysés.

Les énergies de migration d'un grand nombre de transition ont été calculées dans l'étude interne (voir annexe D).

Cette étude a montré que l'énergie de migration d'un interstitiel dans le fer pur est de 0.34 eV , en accord avec les études précédentes [?, ?]. Cette barrière de migration est environ deux fois plus faible que l'énergie de migration d'une lacune dans le fer. Ainsi, les interstitiels migrent plus facilement que les lacunes dans le fer pur.

Cette barrière de migration est pratiquement constante dans les transitions des interstitiels Fe-Fe dans l'alliage pour les configurations faisant intervenir 1 à 2 atomes de chrome.

L'interstitiel mixte dans le fer pur a une énergie de migration plus faible (0.23 eV) mais cette énergie de migration redevient proche de 0.3 eV dans l'alliage. En revanche, les barrières de migration des interstitiels Cr-Cr sont plus faibles ($\sim 0.05\text{ eV}$).

Ainsi les propriétés de migration des interstitiels varient en fonction de leur nature et de leur environnement local.

Nous venons donc de voir que l'étude *ab initio* réalisée au laboratoire montre, en accord avec les études précédentes [?, ?, ?], que les interstitiels ont une orientation $\langle 110 \rangle$ dans les alliages faiblement concentrés en chrome. Cette étude montre également que les propriétés des interstitiels varient en fonction de leur environnement local et que ces évolutions sont en accord avec les propriétés magnétiques de l'alliage. Cette étude montre également que les interstitiels migrent par translation et rotation de 60° sur un de leurs sites premiers voisins en compression. Cette étude suggère de plus que les interstitiels évolueront préférentiellement dans les configurations faiblement concentrées en chrome.

Nous présentons ci-après notre modélisation de ces propriétés dans notre code AKMC.

5.2.2 Modélisation des interstitiels dans le modèle d'interactions de paire

Nous présentons dans cette partie notre modélisation des propriétés de stabilité et de diffusion des interstitiels dans notre code AKMC. Pour réaliser ce modèle nous nous sommes fondés sur l'étude *ab initio* présentée précédemment et avons développé un modèle énergétique d'interactions de paires ajusté sur un grand nombre de calculs *ab initio*.

Nous présentons tout d'abord notre modélisation du processus de migration d'un interstitiel dans le cristal puis le modèle énergétique développé pour reproduire les propriétés de formation et de diffusion des interstitiels dans l'alliage.

5.2.2.1 Modélisation de la migration d'un interstitiel

Nous avons vu précédemment que d'après les études *ab initio*, les interstitiels ont une orientation $\langle 110 \rangle$ dans l'alliage fer-chrome faiblement concentré en chrome. Nous modélisons donc dans notre modèle AKMC les interstitiels sous forme d'haltères orientés suivant l'axe $\langle 110 \rangle$.

D'après les données *ab initio*, ces interstitiels migrent préférentiellement par translation d'un des atomes de l'haltère sur un site en compression et par rotation du nouvel interstitiel d'un angle de 60° par rapport à l'orientation initiale de l'interstitiel (voir figure 5.2). Nous reproduisons ce mécanisme dans nos simulations.

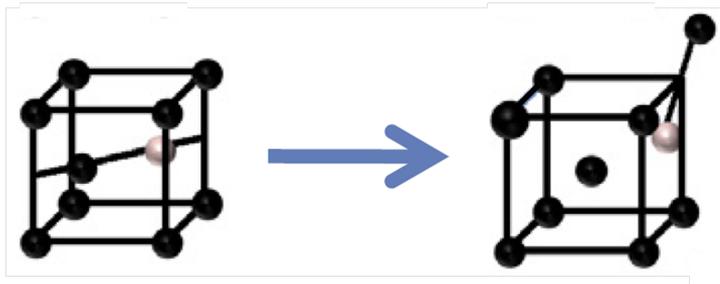


FIGURE 5.2 – Exemple de migration d'un interstitiel. Dans cet exemple la boule blanche est un atome chrome et les boules noires sont des atomes de fer

Ainsi, lors de la migration d'un interstitiel, deux sauts sont possibles pour chaque atome de l'haltère sur les sites en compression premiers voisins les plus proches (notés C_1 pour l'atome sur le site 1 de l'interstitiel et C_2 pour l'atome sur le site 2 sur la figure 5.1). Dans nos simulations, pour faire migrer un interstitiel, nous calculons donc les fréquences de saut de ces quatre sauts possibles. A l'issue du saut,

l'orientation de la nouvelle haltère est choisie aléatoirement entre deux orientations possibles définies par l'orientation de l'haltère initiale. Ces deux orientations sont sélectionnées par le fait que les configurations de col de ces deux transitions sont très proches.

Nous présentons dans la partie suivante le modèle énergétique utilisé pour calculer les fréquences de sauts de ces migrations.

5.2.2.2 Modèle énergétique

Comme nous l'avons dit plus tôt, nous avons choisi de modéliser les propriétés des interstitiels dans les alliages faiblement concentrés en chrome. Nous avons donc développé un modèle énergétique reproduisant les énergies de liaison et de migration des interstitiels dans ces alliages.

Pour cela nous avons utilisé, comme pour la modélisation des propriétés des lacunes, un modèle d'interactions de paire que nous avons ajusté sur un grand nombre d'énergies de liaisons et de migration calculées dans l'étude *ab initio* présentée précédemment. Nous présentons ce modèle énergétique de façon détaillée en annexe E. Nous présentons dans cette partie les caractéristiques générales de ce modèle énergétique et évaluons l'accord des énergies calculées avec ce modèle aux énergies calculées *ab initio*. Nous reportons en annexe D, pour chaque configuration analysée dans l'étude *ab initio* interne, les énergies correspondantes calculées avec notre modèle et identifions les énergies sur lesquelles nous avons ajusté notre modèle.

Caractéristiques générales :

Comme nous l'avons dit plus tôt, nous utilisons un modèle d'interactions de paire pour modéliser la stabilité et la migration des interstitiels dans l'alliage. Nous avons limité en première approximation les interactions entre les interstitiels et leurs atomes voisins aux interactions aux premiers voisins.

A la différence des lacunes, les défauts interstitiels peuvent être de différentes natures (fer-fer, fer-chrome et chrome-chrome). Nous prenons en compte cette nature dans notre modèle. On note g_{Ii} l'énergie interne des interstitiels correspondant à l'énergie d'interaction entre les deux atomes de l'haltère.

Ainsi la barrière de migration de l'interstitiel I sur l'atome A est exprimée par :

$$\Delta G_{AI}^{mig} = \sum_j \tilde{g}_{AIj} - \sum_{k,n} g_{Ak}^{(n)} - \sum_l g_{Il} - g_{Ii} - \sum_{pq,n} \Delta g_{pq}^{(n)} \quad (5.1)$$

où le premier terme de l'équation correspond aux liaisons créées par l'atome de l'interstitiel qui saute en position de col ($\sum_j \tilde{g}_{AIi}$) moins les interactions coupées autour des positions initiales de l'atome cible ($\sum_{k,n} g_{Ak}^{(n)}$) et de l'interstitiel ($\sum_l g_{Il}$) et dans l'interstitiel g_{Ii} . Le dernier terme correspond aux liaisons pq entre les atomes qui ne sont pas coupées lors du saut mais qui subissent un changement de leur composition locale et donc un changement de leurs interactions (voir chapitre 2).

Ainsi, pour les interstitiels, les interactions en position de col dépendent de la nature de l'interstitiel, de celle de l'atome cible, et de celle des voisins au col. Pour les interstitiels mixtes, on distingue de plus les interactions où c'est l'atome de chrome de l'interstitiel qui saute de celles où c'est l'atome de fer de l'interstitiel qui saute. Ainsi, dans notre modèle énergétique, nous distinguons 16 interactions au col différentes. Cependant, les contraintes sur le bilan détaillé (voir chapitre 2) et les relations de symétries réduisent à 8 les interactions au col à distinguer (nous détaillons ces relations dans l'annexe E).

Nous avons vu dans la section 5.2.1 que les propriétés de stabilité des interstitiels sont différentes suivant la position des atomes de chrome sur leurs sites premiers voisins. En particulier, les énergies de liaison des configurations où des atomes de chrome sont sur des sites en tension (voir tableau 5.2) sont différentes de celles où des atomes de chrome sont sur des sites en compression.

De plus, pour les interstitiels mixtes, les énergies de liaison varient en fonction du sens de l'interstitiel par rapport aux atomes de chrome sur les sites en compression (voir tableau 5.2). Ainsi, dans notre modèle, nous distinguons pour tous les interstitiels les interactions des interstitiels avec leurs atomes voisins sur les sites en tension et sur les sites en compression. Nous tenons de plus compte, pour les interstitiels mixtes, du sens de l'interstitiel par rapport à ses voisins de type chrome sur les sites en compression (par exemple, l'interaction d'un interstitiel mixte avec un atome de chrome sur un site C_1 est différente de l'interaction avec un atome de chrome sur un site C_2 sur la figure 5.1).

Ainsi, dans notre modèle, nous distinguons 20 interactions de paire différentes entre les interstitiels et leurs atomes premiers voisins. Cependant les propriétés de symétrie réduisent à 14 les interactions distinguées.

Nous avons ajusté ces interactions de paire sur les calculs *ab initio* réalisés dans l'étude interne. Cependant la réalisation d'une telle base de donnée demande un

temps très long (plusieurs semaines) et nous avons ainsi ajusté notre modèle énergétique sur les premiers résultats correspondant aux configurations les moins concentrées en chrome. Le paramétrage réalisé est présenté en annexe E.

Nous évaluons ci après l'accord des énergies calculées avec ce modèle aux énergies calculées *ab initio*.

Evaluation du modèle énergétique :

Nous avons calculé avec notre modèle énergétique les énergies de liaison et de migration des configurations analysées dans l'étude interne. Ces calculs sont présentés dans l'annexe D. Nous remarquons que les signes des énergies de liaison sont globalement bien reproduits dans notre modèle. Nous observons de plus que les énergies de liaison et de migration calculées avec notre modèle sont en bon accord avec les calculs *ab initio* pour les configurations les moins concentrées en chrome. Cependant nous observons que notre modèle est en moins bon accord avec les calculs *ab initio* lorsque les interstitiels ont des atomes de chrome en seconds voisins et dans les configurations faisant intervenir plus de 2 atomes de chrome.

Nous comparons sur la figure 5.3 les énergies de migration calculées avec notre modèle à celles calculées *ab initio*. On observe sur cette figure que les énergies de migration calculées avec notre modèle sont en bon accord avec les énergies calculées *ab initio* pour les configurations ne faisant intervenir que 1 à 2 atomes de chrome. Cependant, cet accord est moins bon pour les configurations faisant intervenir plus atomes de chrome. Notre modèle est toutefois limité aux interactions entre atomes et interstitiels aux premiers voisins et la prise en compte d'interactions plus lointaines permettrait certainement d'améliorer significativement l'accord des énergies calculées avec notre modèle à celles calculées *ab initio*. Nous avons observé les mêmes conclusions pour les énergies de liaisons calculées avec notre modèle.

Nous avons donc développé un modèle énergétique de liaisons coupées de la stabilité et de la migration des interstitiels dans l'alliage fer-chrome ajusté sur un grand nombre de calculs *ab initio*. Les variations en température des énergies reproduites par le modèle n'ont cependant pas été calculées *ab initio* et ces données ne sont pas accessibles à l'heure actuelle expérimentalement.

Ainsi, les interactions de paire de notre modèle sont constantes en température et

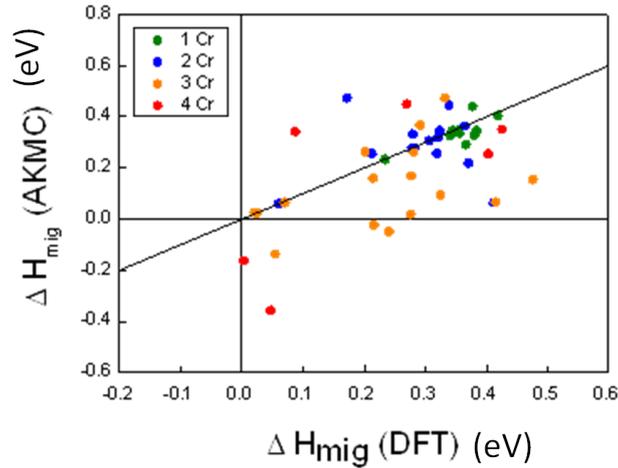


FIGURE 5.3 – comparaison entre les énergies de migration calculées avec notre modèle et celles calculées *ab initio*. Les couleurs correspondent au nombre d’atomes de chrome dans la supercellule

la fréquence de saut Γ_{AI} d’une migration d’un interstitiel I sur un site occupé par un atome A dans notre modèle s’écrit :

$$\Gamma_{AI} = \nu_I \exp\left(\frac{\Delta G_{AI}}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

où ΔG_{AI} est la barrière de migration calculée avec notre modèle de liaisons coupées. Nous faisons l’hypothèse que la fréquence d’attaque d’un interstitiel ν_I est telle que $\nu_I \simeq 10^{15} \text{ s}^{-1}$ pour obtenir des préfacteurs des coefficients de diffusion des interstitiels du même ordre de grandeur que ceux des lacunes.

Nous avons donc développé un modèle de la stabilité et de la migration des interstitiels dans l’alliage fer-chrome. Ce modèle a été ajusté sur les propriétés des interstitiels dans l’alliage fer-chrome faiblement concentré en chrome mises en évidence dans des études précédentes utilisant des calculs *ab initio*.

Les interstitiels modélisés ont donc une forme d’haltère orientée suivant l’axe $\langle 110 \rangle$ et migrent par une translation sur leurs sites premiers voisins en compression et par une rotation de 60° . Les énergies de migration et de liaison de ces interstitiels sont calculées par un modèle de liaisons coupées ajusté sur un grand nombre d’énergies calculées *ab initio* dans des configurations faisant intervenir moins de 4 atomes de chrome. Nous avons montré que ce modèle énergétique reproduit correctement les propriétés des interstitiels dans les configurations très faiblement concentrées en chrome (faisant intervenir 1 à 2 atomes de chrome) mais qu’il doit

être amélioré pour reproduire les propriétés énergétiques des interstitiels dans les configurations plus concentrées en chrome. Ce modèle étant limité aux interactions aux premiers voisins, la prise en compte d'interactions plus lointaines permettrait certainement d'améliorer significativement l'accord des énergies modélisées avec les celles calculées *ab initio*. Par manque de temps nous n'avons pas effectué ces améliorations et nous nous contenterons de ce modèle énergétique dans la suite du chapitre.

5.3 Coefficients de transport

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les couplages entre les défauts (lacunes et interstitiels) et les espèces chimiques peuvent être déterminés par le calcul ou la mesure des coefficients d'Onsager L_{ij} . Ces coefficients permettent notamment de déterminer si la migration des lacunes vers les puits induit un effet Kirkendall inverse ou un effet d'entraînement des atomes de chrome vers les puits de défauts (voir chapitre 4). Nous présentons dans cette section des mesures de ces coefficients avec notre modèle AKMC et déterminons le sens des couplages entre les défauts et les atomes de chrome.

Pour réaliser ces mesures nous avons suivi les déplacements $\Delta \mathbf{r}$ des défauts ponctuels et des atomes de fer et de chrome durant un intervalle de temps t et utilisé la relation générale d'Einstein présentée dans le chapitre 4 :

$$L_{ij} = \frac{1}{6Vk_B T} \frac{\langle \Delta r_i \Delta r_j \rangle}{t} \quad (5.3)$$

où V est le volume atomique de l'alliage.

De plus, nous avons vu dans le chapitre 4 que des études précédentes [?] ont analysé les propriétés de diffusion des éléments de l'alliage par le mécanisme interstitiel. Ces études ont notamment montré que le coefficient de diffusion des interstitiels diminue avec la concentration de chrome. Nous analysons ce phénomène dans notre modèle.

5.3.1 Sens des couplages

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les profils de concentration au voisinage des puits de défauts dépendent des couplages entre les défauts et les atomes de l'alliage. Nous avons notamment vu que si le couplage entre les lacunes et les atomes

de soluté est positif alors le flux de lacunes vers les puits de défaut entraîne un enrichissement en soluté au voisinage des puits. En revanche, si ce couplage est négatif, c'est l'espèce chimique qui diffuse le plus lentement qui ségrège aux puits de défaut (c'est l'effet Kirkendall inverse). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, le sens de ces couplages est déterminé par le signe du coefficient L_{CrD} (où D le défaut peut être une lacune V ou un interstitiel I). Des études ont calculé [?, ?] ces coefficients dans l'alliage dilué à partir de modèles analytiques ajustés sur des calculs *ab initio* et ont montré un couplage négatif entre les lacunes et les atomes de chrome.

Nous avons analysé le couplage entre les défauts (lacunes et interstitiels) et les atomes de chrome dans notre modèle en mesurant le coefficient L_{CrD} dans nos simulations pour des températures allant de 300 à 900K et des concentrations allant jusqu'à 15%Cr.

Pour les lacunes, nous avons de plus mesuré le vent de lacune $G = L_{FeCr}/L_{CrCr}$ défini dans le chapitre 4 que nous présentons sur la figure 5.4. Nous observons sur cette figure que le rapport L_{CrV}/L_{CrCr} et le vent de lacunes mesuré dans nos simulations sont quasiment constants en température et concentration. Cette figure montre que le rapport L_{CrV}/L_{CrCr} est négatif et que le vent de lacune est égal à 1. Cette valeur est supérieure au vent de lacune calculé par Choudhury *et al.* et présenté dans le chapitre 4 qui est plutôt autour de zéro. Cependant cette différence ne change pas la conclusion que ce coefficient n'est jamais inférieur à -1 et la migration des lacunes vers les puits de défaut induit ainsi un effet Kirkendall inverse pour toutes les températures et concentrations analysées.

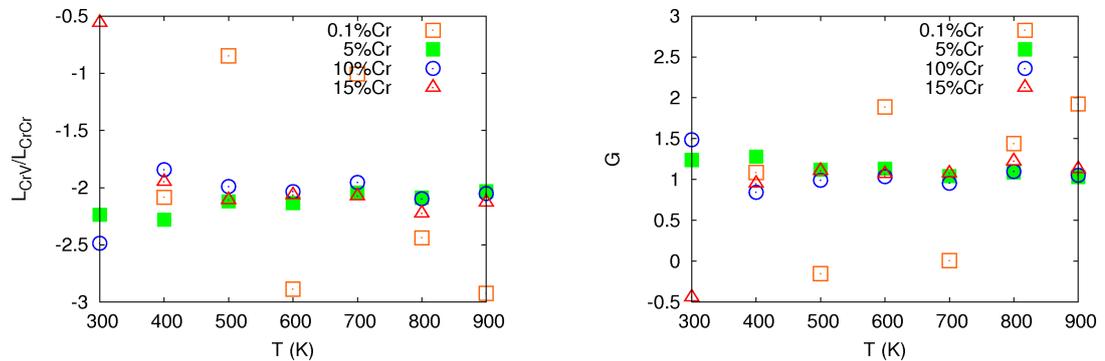


FIGURE 5.4

A gauche : L_{CrV}/L_{CrCr} en fonction de la température pour différentes concentrations A droite : Vent de lacune G mesurés dans nos simulations en fonction de la température pour différentes concentrations de chrome.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que pour les concentrations inférieures à 50%Cr, les coefficients de traceur du chrome sont toujours supérieurs à ceux du fer. Ainsi, ces mesures impliquent que la diffusion des lacunes vers les puits de défaut induit un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défaut.

On remarque sur la figure 5.4 que nos mesures sont très dispersées dans l'alliage dilué. Cela s'explique par la faible corrélation entre les déplacements des lacunes et des atomes de chrome. Ainsi, l'alliage étant dilué, les atomes de chrome se déplacent peu et la statistique sur les déplacements des atomes de chrome est faible.

Nous avons également mesuré pour les mêmes températures et concentrations les couplages entre la migration des interstitiels et celle des atomes de chrome. Nous présentons sur la figure 5.5 les coefficients L_{CrI} normalisés sur les coefficients L_{CrCr} mesurés. On remarque sur cette figure que le rapport L_{CrI}/L_{CrCr} mesuré

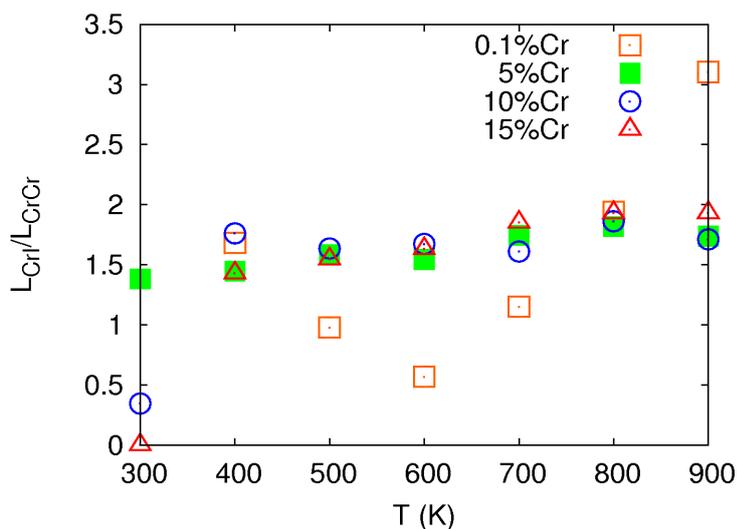


FIGURE 5.5 – rapport des coefficients L_{CrI}/L_{CrCr} mesurés dans nos simulations en fonction de la température pour différentes concentrations de chrome.

dans nos simulations est toujours positif et proche de 1.5. Etant donné que le coefficient L_{CrCr} est positif par définition, nous en déduisons que le coefficients L_{CrI} est positif pour toutes les températures et concentrations analysées. Nous remarquons que le rapport L_{CrI}/L_{CrCr} augmente légèrement avec la température mais ne varie pratiquement pas avec la concentration. Toutefois il convient de rester prudent sur les résultats de notre modèle dans les cas concentrés car, comme nous l'avons vu dans la section précédente, notre modèle énergétique ne reproduit pas bien la migration des interstitiels dans les configurations fortement concentrées en chrome.

5.3.2 Coefficient de diffusion des interstitiels

Nous avons vu dans le chapitre 4 qu'une étude des couplages entre les interstitiels et les espèces chimiques a été réalisée en dynamique moléculaire par Pechenkin *et al.* [?]. Le coefficient de diffusion des interstitiels a été mesuré dans cette étude pour différentes concentrations et température (voir figure 5.6 à droite). Comme on peut le voir sur la figure 5.6 (à droite), cette étude montre que le coefficient de diffusion des interstitiels décroît quand la concentration de chrome augmente. Nous avons analysé ce phénomène dans nos simulations en mesurant ce coefficient avec notre modèle (présenté sur la figure 5.6 à gauche). On observe sur la figure 5.6 (à gauche) que dans notre modèle ce coefficient ne varie pas de manière significative avec la concentration. Toutefois, ce résultat pourrait varier si nous améliorions notre modèle de la diffusion des interstitiels dans les cas concentrés.

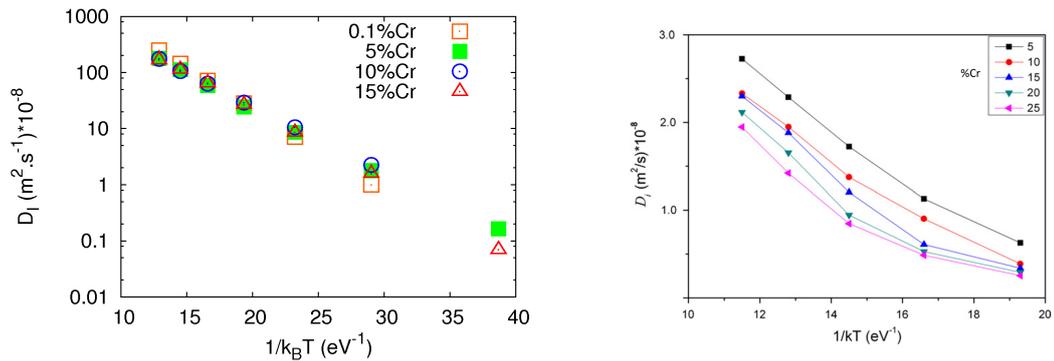


FIGURE 5.6 – Coefficients de diffusion des interstitiels pour différentes concentrations. A gauche : calculés dans notre modèle AKMC. A droite : calculés dans un modèle de dynamique moléculaire par Pechenkin *et al.* [?] (les concentrations sont données en pourcentage de chrome).

Nous venons donc de montrer que nos mesures des coefficients d'Onsager avec le modèle AKMC sont en bon accord général avec les études antérieures sur les sens de couplages entre les défauts et les atomes de chrome. Nous analysons l'influence de ces couplages sur les profils de concentration au voisinage des puits de défauts dans la section suivante.

5.4 Profils de concentration au voisinage des puits de défauts

Nous avons vu dans le chapitre 4 que la ségrégation induite par irradiation peut induire une fragilisation ou une sensibilisation des alliages en fonction des variations de concentration de chrome au voisinage des puits de défaut générées par l'irradiation. Ces variations de concentration peuvent être analysées avec notre modèle de deux façons. La première est d'utiliser un modèle phénoménologique présenté dans le chapitre 4 et de déterminer le gradient de concentration de chrome en fonction du gradient de concentration de lacunes et des coefficients de transport. La seconde est de simuler directement la ségrégation induite par irradiation avec notre modèle AKMC. Nous effectuons les deux analyses dans cette section et comparons leurs résultats.

5.4.1 Sens des profils a l'état stationnaire

Nous avons vu dans le chapitre 4 qu'il existe un modèle phénoménologique exprimant les gradients de concentration des espèces chimiques induits par la ségrégation induite par irradiation à l'état stationnaire en fonction de coefficients de diffusion partiels et du gradient de concentration de lacunes [?]. Ce modèle peut être réécrit en fonction des coefficients d'Onsager et du facteur thermodynamique Φ (voir chapitre 4).

Nous présentons ici l'application de ce modèle phénoménologique à l'alliage fer-chrome et la détermination du sens des profils de concentration de chrome (enrichissement ou appauvrissement) en fonction des coefficients d'Onsager mesurés dans nos simulations.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, Wiedersich *et al.* [?] ont établi, dans les alliages binaires A-B à l'état stationnaire, un lien de proportionnalité entre le gradient de concentration des espèces chimiques et le gradient de concentration des lacunes. Ce lien de proportionnalité est exprimé dans leur modèle en fonction de coefficients de diffusions partiels selon la formule suivante :

$$\nabla C_A = \frac{C_A C_B d_{BI} d_{BV}}{C_B d_{BI} D_A + C_A d_{AI} D_B} \left(\frac{d_{AV}}{d_{BV}} - \frac{d_{AI}}{d_{BI}} \right) \nabla C_V \quad (5.4)$$

où les coefficients de diffusion partiels sont définis dans le chapitre 4. Cette expres-

sion se fonde sur l'hypothèse que ces coefficients de diffusion partiels sont constants en concentration et égaux aux coefficients de diffusion partiels dans la solution solide homogène de l'alliage.

Cette expression peut être réécrite en fonction des coefficients d'Onsager en utilisant les équations (4.10) et (4.11) du chapitre 4. En utilisant les relations $\vec{J}_A^I + \vec{J}_B^I = \vec{J}_I$ et $\vec{J}_A^V + \vec{J}_B^V = -\vec{J}_V$ nous obtenons les relations :

$$L_{AA}^I + L_{AB}^I - L_{AI} = 0 \quad (5.5)$$

$$L_{AA}^V + L_{AB}^V + L_{AV} = 0 \quad (5.6)$$

(On obtient les mêmes expressions pour les atomes B en remplaçant les lettre A par des B et les B par des A dans les équations (5.5) et (5.6).)

Ainsi :

$$d_{AV} = \frac{-L_{AV}}{C_A C_V} \quad (5.7)$$

$$d_{AI} = \frac{L_{AI}}{C_A C_I} \quad (5.8)$$

(On obtient les coefficients d_{BV} et d_{BI} en remplaçant dans les équations (5.7) et (5.8) la lettre A par la lettre B.)

L'équation (5.4) peut donc être exprimée dans le fer-chrome en fonction des coefficients d'Onsager suivant :

$$\nabla C_{Cr} = -\frac{L_{FeI} L_{FeV}}{C_V (L_{FeI} D_{Cr} + L_{CrI} D_{Fe})} \left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} \right) \nabla C_V \quad (5.9)$$

où $D_\alpha = (d_{\alpha V}^c C_V + d_{\alpha I}^c C_I) \Phi$ avec :

$$d_{AV}^c = \frac{L_{AA}^V}{C_A C_V} - \frac{L_{AB}^V}{C_B C_V} + d_{AV} \frac{1}{\Phi} \zeta_{VA} \quad (5.10)$$

$$d_{AI}^c = \frac{L_{AA}^I}{C_A C_I} - \frac{L_{AB}^I}{C_B C_I} - d_{AI} \frac{1}{\Phi} \zeta_{IA} \quad (5.11)$$

où $\zeta_{VA} = \partial \ln(C_V^{eq}) / \partial \ln(C_A)$ (On obtient la même expression pour les interstitiels en remplaçant la lettre V par la lettre I).

Nous analysons le sens des profils de concentration de chrome en fonction des coefficients d'Onsager avec l'expression 5.9.

D'après nos calculs Monte Carlo des coefficients d'Onsager, les coefficients

L_{FeI} et L_{CrI} sont toujours positifs et les coefficients L_{FeV} et L_{CrV} sont toujours négatifs. Si les coefficients de diffusion intrinsèque D_{Fe} et D_{Cr} sont positifs, alors le terme $-\frac{L_{FeI}L_{FeV}}{C_V(L_{FeI}D_{Cr} + L_{CrI}D_{Fe})}$ est positif.

La tendance de la ségrégation (enrichissement ou appauvrissement) dépend donc du signe du terme $\left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}}\right)$. On distingue 2 cas :

- si $\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} > \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}}$ alors il y a appauvrissement en chrome
- si $\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} < \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}}$ alors il y a enrichissement en chrome

Nous avons calculé ces rapports de coefficients (L_{CrD}/L_{FeD} où D le défaut peut être une lacune ou un interstitiel) pour différentes températures pour des alliages à 5%Cr et 10%Cr. Nous présentons ces calculs sur la figure 5.7.

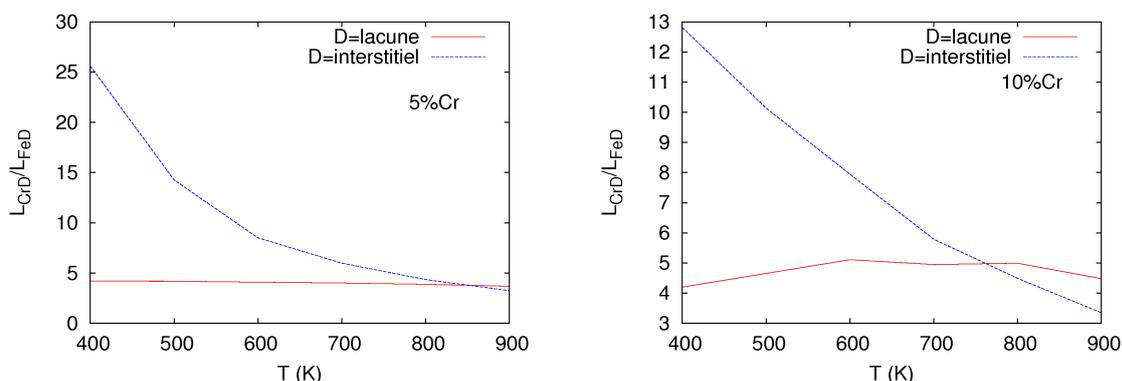


FIGURE 5.7 – Rapports L_{CrD}/L_{FeD} où D le défaut peut être une lacune ou un interstitiel en fonction de la température. A gauche : calculés dans un alliage à 5%Cr. A droite : calculés dans un alliage à 10%Cr.

On observe sur ces figures deux régimes selon la température : à basse température le rapport L_{CrD}/L_{FeD} des interstitiels est supérieur à celui des lacunes et donc l'alliage doit tendre à s'enrichir en chrome au voisinage des puits de défauts. A haute température le rapport L_{CrD}/L_{FeD} des interstitiels est inférieur à celui des lacunes et l'alliage doit donc tendre à s'appauvrir en chrome au voisinage des puits de défaut. Le seuil de transition entre ces deux régimes diminue avec la concentration de l'alliage. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Pechenkin *et al.* [?] qui montrent, dans ces gammes de température, un enrichissement très probable en chrome au voisinage des puits de défauts pour les alliages à 5%Cr et qu'à 10%Cr l'alliage peut aussi bien s'enrichir que s'appauvrir au voisinage des puits de défauts (voir chapitre 4). On remarque également sur la figure

5.7 que la différence entre les deux rapports augmente significativement quand la température diminue. Ce résultat implique certainement que l'enrichissement en chrome augmente quand la température diminue.

Cependant ces résultats se fondent sur l'hypothèse que les coefficients d'Onsager ne varient pas avec la concentration locale de l'alliage. Pour évaluer les tendances des profils de concentration déterminées par ce modèle phénoménologique, nous comparons ces résultats à des simulations de la ségrégation induite par irradiation qui modélisent la migration des défauts à l'échelle atomique. Dans ces simulations, les couplages entre la migration des défauts et celle des éléments de l'alliage sont directement modélisés par les fréquences de saut des défauts dans le cristal sans faire d'hypothèse supplémentaire sur l'évolution de ces couplages avec la concentration.

5.4.2 Simulations de la ségrégation induite par irradiation

Nous avons vu précédemment qu'il est possible, à l'état stationnaire, de déterminer le gradient de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts en fonction du gradient de concentration de lacune et en fonction des coefficients d'Onsager en utilisant le modèle phénoménologique de Wiedersich *et al.* [?]. Cependant ce modèle repose sur l'hypothèse que les coefficients d'Onsager sont constants avec la concentration et égaux aux coefficients dans la solution solide homogène. Pour évaluer la validité des tendances déterminées à partir de ce modèle, nous réalisons des simulations de la ségrégation induite par irradiation avec notre modèle AKMC. Nous analysons dans ces simulations, l'évolution des profils de concentration de chrome au voisinage d'un puits de défaut parfait (tous les défauts arrivant sur le puits sont éliminés) sous la forme d'un plan.

Nous présentons tout d'abord l'algorithme utilisé pour modéliser la ségrégation induite par irradiation dans l'alliage fer-chrome puis les études réalisées pour analyser les profils de concentrations au voisinage des puits de défauts.

5.4.2.1 Algorithme

Comme pour l'étude de la décomposition de l'alliage fer-chrome hors irradiation, nous modélisons la ségrégation induite par irradiation dans des simulations AKMC. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, dans ces simulations, l'évolution de l'alliage est régie par les fréquences de saut des transitions possibles dans le système. A chaque pas Monte Carlo n , si le système est dans la configuration atomique μ , la transition de la configuration μ à une autre ν est choisie parmi les

transitions possibles en utilisant le tirage d'un nombre aléatoire. Comme pour les simulations de l'évolution de l'alliage hors irradiation, nous utilisons un algorithme à temps de résidence pour déterminer l'évolution de l'alliage à chaque pas Monte Carlo (voir chapitre 2).

La différence par rapport à l'évolution de l'alliage hors irradiation est que, sous irradiation, le nombre d'événements pouvant faire évoluer le système à considérer à chaque pas Monte Carlo est plus grand. En effet, sous irradiation, les défauts sont de deux types (lacunes et interstitiels) et plus nombreux que hors irradiation. Ainsi, à chaque pas Monte Carlo, il faut considérer toutes les fréquences de saut des migrations possibles des défauts. De plus, le flux d'irradiation induit la formation de paires de Frenkel modifiant la configuration atomique du système qu'il faut prendre en compte. La fréquence de formation d'une paire de Frenkel est directement donnée par le flux d'irradiation K exprimé en dpa/s .

Ainsi, le temps de résidence τ au pas Monte Carlo n est l'inverse de la somme de toutes les fréquences des sauts possibles des lacunes Γ_{AV} et des interstitiels Γ_{AI} et de la fréquence de formation d'une paire de Frenkel K :

$$\tau = \frac{1}{\sum_V \sum_A \Gamma_{AV} + \sum_I \sum_A \Gamma_{AI} + K} \quad (5.12)$$

Ce temps de résidence n'est pas corrigé sur la concentration de lacunes (voir chapitre 2) car on modélise la concentration de défauts réelle de l'alliage sous irradiation.

Nous commençons par une étude où il n'y a pas d'amas de défauts car les amas jouent *a priori* un rôle faible dans les couplages entre les défauts et les éléments de l'alliage. Ainsi, dans notre modèle, les défauts évoluent de manière indépendante (sauf s'ils sont suffisamment proches pour se recombiner).

Dans notre modèle, les sauts balistiques sont modélisés en choisissant deux atomes X et Y dans la boîte de simulation séparés par une distance constante et en plaçant une lacune sur le site X et un interstitiel XY sur le site Y. La formation des lacunes et des interstitiels est ainsi homogène et reproduit un mécanisme d'irradiation où les particules irradiant l'alliage créent une unique paire de Frenkel par collision plutôt qu'une cascade de déplacement. Les distances de recombinaison et de sauts balistiques sont constantes et fixées respectivement aux 4ième et 10ième voisins, qui sont des distances caractéristiques des irradiations aux électrons [?, ?, ?].

Nous prenons en compte les recombinaisons possibles des défauts et leur annihilation sur le puits de défauts comme des événements instantanés. Ainsi, à chaque pas Monte Carlo, après que le système a évolué de configuration, nous analysons systématiquement si des lacunes et des interstitiels sont suffisamment proches pour se recombinaisonner et si un défaut s'est déplacé sur le puits. Nous réalisons donc ces recombinaisons et ces annihilations dès qu'elles sont possibles sans incrémenter le temps Monte Carlo. L'annihilation d'un interstitiel sur le puits de défaut est modélisée en prélevant un des deux atomes de l'interstitiel de manière aléatoire et en plaçant cet atome dans un réservoir. Ce réservoir contient au début de la simulation une grande quantité d'atomes de fer et de chrome dans une proportion égale à la concentration de la solution solide homogène de l'alliage. En fonction des interstitiels arrivant sur le puits la concentration de ce réservoir peut donc évoluer. L'annihilation d'une lacune sur le puits se fait en remplaçant la lacune par un atome de fer ou de chrome provenant du réservoir de manière aléatoire.

5.4.2.2 Simulations

Nous avons réalisé des simulations de la ségrégation induite par irradiation dans l'alliage fer-chrome pour évaluer la validité des tendances déterminées dans le modèle phénoménologique présenté dans la section 5.4.1. Nous avons vu dans la section 5.4.1 que nos mesures de coefficients d'Onsager montrent qu'à 10%Cr l'alliage s'enrichit en chrome au voisinage des puits de défauts pour les températures inférieures à $\sim 770\text{K}$ et s'appauvrit en chrome pour les températures supérieures à ce seuil. Pour analyser ces tendances, nous avons simulé la ségrégation induite par irradiation dans un alliage à 10%Cr à 650K et 850K. Nous présentons les profils de concentrations générés par ces simulations à l'état stationnaire sur les figures 5.8 et 5.9.

On observe sur ces figures, en accord avec les conclusions du modèle phénoménologique, que l'alliage s'enrichit en chrome au voisinage des puits de défauts à 650K et s'appauvrit en chrome à 850K. On observe de plus qu'à 650K, la variation de concentration au voisinage du puits de défauts fait diminuer la concentration dans la boîte de simulation loin du puits de défaut. De même, l'appauvrissement en chrome de l'alliage au voisinage du puits de défauts à 850K fait augmenter la concentration de l'alliage loin du puits de défaut. On observe de plus que l'amplitude de la variation de concentration au voisinage du puits de défauts est plus grande à 650K qu'à 850K. Cette observation est en accord

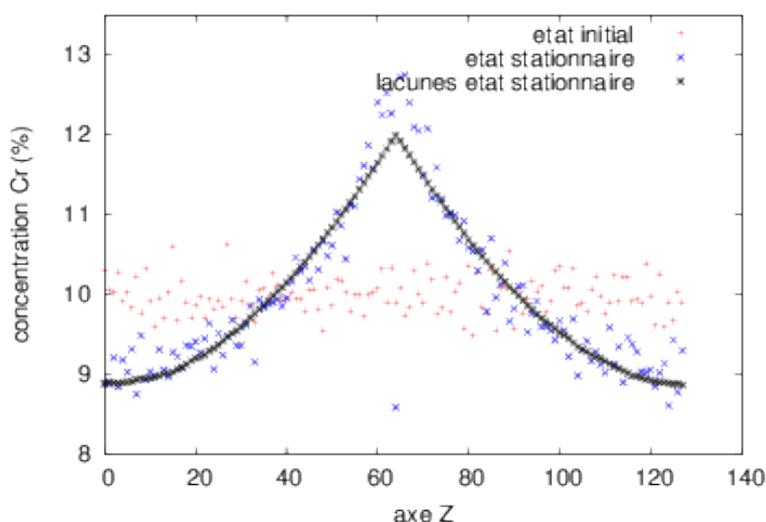


FIGURE 5.8 – cas à 10%Cr et 650K pour un flux de $10^{-3} dpa.s^{-1}$. Le profil de concentration de lacunes à l'état stationnaire est reporté sur cette figure avec un lien de proportionnalité par rapport au profil de concentration de chrome.

avec les différences $\left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} \right)$ du modèle phénoménologique entre 650K et 850K (voir figure 5.7). On observe également sur la figure 5.8 que le profil de concentration de chrome est en bon accord avec le profil de concentration de lacune. Ce résultat est en accord avec les conclusions du modèle phénoménologique.

Ainsi les profils de concentration simulés sont en accord qualitatif avec les sens de profils déterminés avec notre modèle phénoménologique. Une analyse plus complète serait cependant nécessaire pour évaluer quantitativement l'accord entre le modèle phénoménologique et nos simulations pour des alliages à différentes concentrations.

Nous avons vu dans le chapitre 4 que Wharry *et al.* [?] ont réalisé une analyse systématique des variations de concentration au voisinage de joints de grains, pour différentes concentrations, températures et doses d'irradiation. Cette étude montre qu'à 673K et 773K, (pour des doses supérieures à 6 dpa) un alliage à 8.13%pds Cr s'enrichit en chrome en voisinage du joint de grain et qu'un alliage à 10.51%pdsCr s'appauvrit en chrome. Selon ces résultats expérimentaux, nos analyses sur un alliage à 10%Cr à 650K et 850K se situent donc dans une gamme de concentrations et de températures où l'on peut observer aussi bien un enrichissement qu'un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défauts. Nos simulations sont donc en accord avec ces observations. Cette

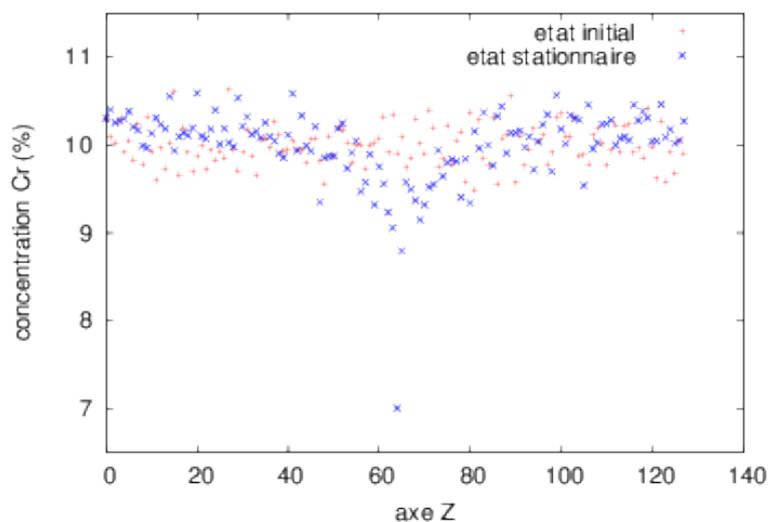


FIGURE 5.9 – cas à 10%Cr et 850K pour un flux de $10^{-3} dpa.s^{-1}$

étude expérimentale a également montrée que l'augmentation de la température fait diminuer la variation de concentration au voisinage du joint de grain. Nos simulations et notre modèle phénoménologique sont en accord avec ce résultat expérimental.

Ainsi les profils de concentration simulés et notre modèle phénoménologique sont en accord avec les modèles et les études expérimentales précédentes et montrent qu'à concentration fixée, l'alliage tend à s'enrichir en chrome au voisinage des puits de défauts à basse température et à s'appauvrir en chrome à haute température.

5.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une analyse préliminaire de la ségrégation induite par irradiation dans le fer-chrome. Pour développer cette analyse, nous avons modélisé la migration des interstitiels dans notre modèle AKMC en utilisant un modèle énergétique d'interactions de paire ajusté sur un grand nombre de calculs *ab initio* réalisés dans des configurations faiblement concentrées en chrome. Nous avons analysé les couplages entre la migration des défauts (lacunes et interstitiels) et des atomes de fer et de chrome et avons retrouvé certaines conclusions de la littérature. En effet, nous avons montré que la migration des lacunes vers les puits de défauts induit un effet Kirkendall inverse. De plus nous avons ana-

lysé avec un modèle phénoménologique le sens des profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts et nous avons retrouvé le résultat de la littérature montrant que l'alliage a tendance à s'enrichir en chrome au voisinage des puits de défauts à basse température et à tendance à s'appauvrir en chrome à haute température. Nos simulations de la ségrégation induite par l'irradiation sont en bon accord avec ces tendances mais des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour déterminer si les évolutions observées dans les simulations AKMC sont en accord quantitatif avec le modèle phénoménologique.

Ce modèle AKMC de l'évolution de l'alliage fer-chrome sous irradiation pourrait être amélioré en ajustant notre modèle de diffusion des interstitiels sur plus de données *ab initio* et en prenant en compte des interactions plus lointaines dans notre modèle.

Une fois ces améliorations effectuées, nous pourrions analyser la ségrégation induite par irradiation sur des puits de défauts non parfait et analyser l'influence de l'orientation d'un joint de grain sur les profils de concentration au voisinage du joint. Une modélisation de l'influence du carbone sur ce profils de concentrations permettrait également de mieux comprendre les profils de concentration observés expérimentalement.

Conclusion générale

L'objectif de la thèse était de déterminer les chemins de décomposition de l'alliage binaire fer-chrome ferritique hors et sous irradiation et les paramètres physiques qui influencent ces chemins. Nous avons pour cela développé un modèle Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique de la décomposition de l'alliage dans lequel nous avons introduit les propriétés thermodynamiques de l'alliage et les processus de migration des espèces chimiques par les mécanismes lacunaires et interstitiels. Pour reproduire les cinétiques réelles de décomposition de l'alliage, les propriétés de stabilité et de migration des lacunes et des interstitiels ont été introduites le plus précisément possible dans le modèle. Nous avons en particulier développé un modèle empirique de l'accélération des propriétés de diffusion des espèces chimiques par le mécanisme lacunaire avec de la transition ferro-paramagnétique de l'alliage. Dans ce modèle, nous reproduisons la concentration réelle de défauts dans l'alliage pour les études hors et sous irradiation et donc nos cinétiques de décomposition n'ont pas besoin d'être ajustées sur des cinétiques de décomposition expérimentales pour reproduire les cinétiques de décomposition réelles de l'alliage. Ce modèle a été utilisé pour analyser la décomposition de l'alliage au cours de vieillissements thermiques et pour analyser le phénomène de ségrégation induite par irradiation dans les alliages faiblement concentrés en chrome. Pour analyser la décomposition de l'alliage au cours de vieillissements thermiques nous avons comparé nos simulations à des décompositions expérimentales dans une large gamme de concentrations et de températures et aux théories classiques de la décomposition. Nous avons montré que notre modèle reproduit bien les décompositions expérimentales dans les alliages faiblement concentrés en chrome et que dans ces gammes de concentrations, les décompositions simulées sont en bon accord avec les théories classiques de germination-croissance-coalescence.

Nous avons montré que l'accélération des propriétés de diffusion de l'alliage

avec la transition ferro-paramagnétique est responsable de la forte accélération des décompositions dans les alliages fortement concentrés en chrome et que cet accélération perdure aux temps longs. Nous avons de plus montré que la diffusion des éléments aux interfaces des phases est responsable de cette accélération de la décomposition de l'alliage aux temps longs. Ainsi, pour modéliser la décomposition de l'alliage fer-chrome dans les cas concentrés, il est nécessaire de modéliser l'accélération des propriétés de diffusion des espèces chimiques avec la transition ferro-paramagnétique et de reproduire l'évolution de la température de Curie avec la concentration locale de l'alliage. Nous avons montré que nos simulations sont en bon accord avec les grandes tendances des comportements prévus par les théories classiques de la décomposition (germination-croissance et décomposition spinodale) mais que nous n'observons pas de changement qualitatif sur les comportements cinétiques des décompositions entre les régimes de décomposition par germination-croissance et décomposition spinodale, en accord avec les observations expérimentales. L'analyse de la ségrégation induite par irradiation a montré que nos simulations sont en accord avec les grandes tendances des observations expérimentales et avec les résultats des modèles de la littérature. Nous avons montré, en accord avec les études précédentes, que l'alliage a tendance à s'enrichir en chrome au voisinage des puits de défauts à basse température et à s'appauvrir en chrome à haute température.

Les études développées dans cette thèse pourraient être améliorées et poursuivies sur plusieurs points. En effet, nous avons modélisé l'augmentation des propriétés de diffusion des espèces chimiques avec la transition ferro-paramagnétique en introduisant cet effet uniquement sur les propriétés de migration des espèces chimiques. Cependant la transition ferro-paramagnétique a également un effet sur les propriétés thermodynamiques de l'alliage et sur les propriétés de formation des lacunes dans l'alliage. Un moyen d'introduire cette influence sur les propriétés thermodynamiques serait d'ajuster notre modèle énergétique sur les données expérimentales des capacités calorifiques de l'alliage. Cet ajustement permettrait également d'améliorer le modèle thermodynamique sur l'évolution de l'enthalpie libre de mélange avec la température qui est pour le moment prise en compte par une simple dépendance linéaire ajustée sur la température critique de l'alliage.

Cependant notre modélisation des propriétés de diffusion des espèces chimiques est limitée par le manque de données de diffusion expérimentales notamment sur

l'évolution des coefficients de diffusion du fer et du chrome dans la transition ferro-paramagnétique dans les alliages concentrés. De plus, nous avons vu que la cinétique de décomposition de l'alliage dépend des propriétés de diffusion des espèces chimique dans l'alliage dilué riche en chrome et une meilleure connaissance de ces propriétés aux températures où l'alliage décompose permettrait certainement d'améliorer notre modèle. De plus, la réalisation de calculs *ab initio* dans la configuration paramagnétique permettrait de mieux modéliser les propriétés de formation et de diffusion des lacunes dans les alliages fortement concentrés en chrome. Cependant ces calculs ne sont pas réalisables actuellement. Nous avons également comparé nos simulations aux grandes tendances de comportements prévus par les théories classiques de la décomposition. Cette comparaison pourrait être poursuivie en évaluant de manière quantitative l'accord de nos simulations à la théorie de la décomposition spinodale "Langer Bar-on Miller". Dans cet objectif nous pourrions comparer nos simulations à des analyses expérimentales réalisées par Yann Colignon à l' Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences De Provence sur des vieillissements thermiques d'alliages fer-chrome contenant des fluctuations de concentration d'une seule longueur d'onde. La comparaison de nos simulations à ces expériences permettrait d'approfondir notre analyse de la décomposition spinodale dans l'alliage fer-chrome.

Dans l'étude de l'évolution de l'alliage sous irradiation, nous avons vu que notre modèle énergétique de la stabilité et de la migration des interstitiels dans l'alliage a été limité en première approximation a un modèle d'interactions de paires entre premiers voisins et que ce modèle est trop simple pour reproduire les propriétés des interstitiels dans les configurations faisant intervenir plus de deux atomes de chrome. La prise en compte des interactions aux seconds voisins améliorerait certainement l'accord du modèle avec les données *ab initio*. Cette étude de la ségrégation induite par irradiation pourrait être poursuivie en comparant de manière quantitative nos simulations avec les profils de concentration au voisinage des puits de défauts prédits par un modèle phénoménologique que nous avons utilisé. Cette étude pourrait également être poursuivie en analysant la cinétique d'évolution de la concentration de chrome au voisinage des puits de défauts en fonction de la dose d'irradiation. l'étude réalisée a été menée sur un puits de défauts parfait et une analyse tenant compte des propriétés d'équilibre du puits de défauts permettrait une modélisation plus réaliste de la ségrégation induite irradiation qui amènerait certainement à une meilleure compréhension des observations expérimentales. Enfin, notre modèle pourrait être utilisé pour

analyser la décomposition volumique de l'alliage sous irradiation.

Cette thèse a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés magnétiques de l'alliage sur son évolution aussi bien lors de vieillissement thermique que sous irradiation. Ainsi, il serait intéressant de modéliser directement les propriétés magnétiques de l'alliage dans le modèle cinétique, par exemple en utilisant un modèle d'Ising en complément du modèle énergétique. De plus, nous avons vu que le carbone a une influence sur les profils de concentration de chrome au voisinage des puits de défauts. Une modélisation de l'alliage ternaire : fer-chrome-carbone permettrait d'analyser cette influence. Enfin, l'analyse de l'alliage binaire fer-chrome est une première étape dans la caractérisation du comportement des aciers ODS contenant une grande quantité d'oxydes sous irradiation. Ainsi, des études dans des alliages contenant plus espèces chimiques permettraient d'avancer dans la caractérisation de ces aciers industriels.

Annexe A : Définition des concentrations locales

dépendance en concentration de l'interaction g_{FeCr}

Dans le modèle d'interactions de paire, on définit la concentration locale c_X en un site X du réseau comme le rapport entre la quantité d'atomes de chrome contenue dans les sphères de coordination des premiers et seconds voisins de X et le nombre de sites contenus dans ces sphères. On prend également en compte la nature de l'atome X . Comme l'alliage a une structure cubique centrée il y a 15 sites à considérer. Ainsi :

$$c_X = \frac{N_{Cr}^X(1) + N_{Cr}^X(2) + \delta_{XCr}}{15} \quad (5.13)$$

où $N_{Cr}^X(i)$ est le nombre d'atomes de chrome sur la sphère de coordination i de l'atome X et δ_{XCr} est le symbole de Kronecker. Comme cette définition donne la concentration locale centrée sur un site, on définit l'interaction de paire $g_{FeCr}^{(n)}(c)$ comme la moyenne des interactions calculées avec la concentration locale centrée sur chaque atome de la paire. Ainsi l'interaction de paire $g_{FeCr}^{(n)}(c)$ est définie par :

$$g_{FeCr}^{(n)}(c) = \frac{1}{2} \left(g_{FeCr}^{(n)}(c_{Fe}) + g_{FeCr}^{(n)}(c_{Cr}) \right)$$

dépendance en concentration dans le modèle de la transition ferro-paramagnétique

Dans le modèle énergétique de la migration des lacunes, on introduit une correction m_X des barrières de migration pour prendre en compte l'effet de la transition ferro-paramagnétique sur les coefficients de diffusion des éléments. Ainsi, pour un

échange entre une lacune et un atome de type X , la barrière de migration à passer pour réaliser le saut ΔG_{XV}^{mig} est définie suivant :

$$\Delta G_{XV}^{mig}(c, T) = \Delta G_{XV}^{mig}(\text{modèle I}) + m_X(c, T)$$

où $\Delta G_{XV}^{mig}(\text{modèle I})$ est la barrière de migration calculée avec le modèle d'interactions de paire.

La correction m_X corrige la barrière au voisinage de la température de Curie de la configuration locale et donc dépend de la concentration locale du saut. Cette concentration locale dépend des environnements locaux de X et de la lacune. Ainsi on définit la concentration locale du saut par :

$$c = \frac{N_X + N_V}{2 * 14 - 2}$$

où N_X est le nombre d'atomes de chrome dans les sphères de coordination des premiers et second voisins de X et N_V est le nombre d'atomes de chrome dans les sphères de coordination des premiers et second voisins de la lacune. Il est à noter qu'on ne tient donc pas compte de la nature de l'atome qui saute dans cette définition.

Annexe B : paramétrage du modèle d'interactions de paire

Tableau 5.3

Interactions de paire	Ajusté sur	Provenant de
	Energies de cohésion H_0 et capacités calorifiques c_P	
$h_{FeFe}^{(1)} = -\frac{2H(Fe)}{11}$	$H(Fe) = H_0(Fe) + \int c_P(Fe)dT$	
$h_{FeFe}^{(2)} = h_{FeFe}^{(1)}/2$	$H_0(Fe) = -4.28 \text{ eV}$	[23]
	$c_P(Fe) = 3k_B\left(\frac{310}{T}\right)^2 \frac{\exp(310/T)}{(\exp(310/T)-1)^2} + 6.64 \times 10^{-4}k_B T$	[27]
$h_{CrCr}^{(1)} = -\frac{2H(Cr)}{11}$	$H(Cr) = H_0(Cr) + \int c_P(Cr)dT$	
$h_{CrCr}^{(2)} = h_{CrCr}^{(1)}/2$	$H_0(Cr) = -4.10 \text{ eV}$	[23]
	$c_P(Cr) = 3k_B\left(\frac{360}{T}\right)^2 \frac{\exp(360/T)}{(\exp(360/T)-1)^2} + 5.0 \times 10^{-4}k_B T$	[26]
	Chaleurs spécifiques	Exp.
$s_{FeFe}^{(1)} = -2S(Fe)/11$	$S(Fe) = \int \frac{c_P(Fe)}{T}dT$	[27]
$s_{FeFe}^{(2)} = s_{FeFe}^{(1)}/2$		
$s_{CrCr}^{(1)} = -2S(Cr)/11$	$S(Cr) = \int \frac{c_P(Cr)}{T}dT$	[26]
$s_{CrCr}^{(2)} = s_{CrCr}^{(1)}/2$		

Tableau 5.4

Interactions de paire	Ajusté sur	Provenant de
	Energies de mélange en SQS	DFT
$g_{FeCr}^{(1)}(c, T) = (g_{FeFe}^{(1)} + g_{CrCr}^{(1)})/2 - \Omega(c) \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) / 11$	$\Delta H_{mix} = -\Omega(c)c(1 - c)$	[5]
$g_{FeCr}^{(2)}(c, T) = g_{FeCr}^{(1)}(c, T)/2$	$\Omega(c) = (c - 0.070)(-2.288c^2 + 4.439c - 2.480)$	[63, 19]
	Température critique de démixtion $\simeq 970$ K $\Theta = 1480$ K	
	Energies de formation de la lacune	DFT
$g_{FeV}^{(1)} = \left(\Delta H_V^{for}(Fe) - T\Delta S_V^{for}(Fe)\right) / 11 + g_{FeFe}^{(1)}/2$	$\Delta H_V^{for}(Fe) = 2.18$ eV	[35, 9]
$g_{FeV}^{(2)} = g_{FeV}^{(1)}/2$	$\Delta S_V^{for}(Fe) = 4.1k_B$	[37]
$g_{CrV}^{(1)} = \left(\Delta H_V^{for}(Cr) - T\Delta S_V^{for}(Cr)\right) / 11 + g_{CrCr}^{(1)}/2$	$\Delta H_V^{for}(Cr) = 2.33$ eV	Cette étude
$g_{CrV}^{(2)} = g_{CrV}^{(1)}/2$	$\Delta S_V^{for}(Cr) = \Delta S_V^{for}(Fe)$	pas de donnée
	Energies d'activation	DFT
$6\tilde{h}_{FeFe}^{(1)} = \Delta H_0(Fe) + 10h_{FeFe}^{(1)} + 11h_{FeV}^{(1)}$	$\Delta H_0(Fe) = 0.69$ eV	Cette étude
$6\tilde{h}_{CrFe}^{(1)} = \Delta H_2(Fe) + 10h_{FeCr}^{(1)} + 10h_{FeV}^{(1)} + h_{CrV}^{(1)}$	$\Delta H_2(Fe) = 0.57$ eV	Cette étude
$6\tilde{h}_{CrCr}^{(1)} = \Delta H_0(Cr) + 10h_{CrCr}^{(1)} + 11h_{CrV}^{(1)}$	$\Delta H_0(Cr) = 0.78$ eV	Cette étude
$6\tilde{h}_{FeCr}^{(1)} = \Delta H_2(Cr) + 10h_{FeCr}^{(1)} + 10h_{CrV}^{(1)} + h_{FeV}^{(1)}$	$\Delta H_2(Cr) = 0.70$ eV	Cette étude
$6s_{FeFe}^{(1)} = \Delta S_0^{mig}(Fe) + 10s_{FeFe}^{(1)} + 11s_{FeV}^{(1)}$	Coefficients de diffusion	Exp.
$6s_{CrFe}^{(1)} = \Delta S_2^{mig}(Fe) + 10s_{FeCr}^{(1)} + 10s_{FeV}^{(1)} + s_{CrV}^{(1)}$	$\Delta S_0^{mig}(Fe) = 2.1k_B$	[36]
$6s_{CrCr}^{(1)} = \Delta S_0^{mig}(Cr) + 10s_{CrCr}^{(1)} + 11s_{CrV}^{(1)}$	$\Delta S_2^{mig}(Fe) = 2.1k_B$	[36]
$6s_{FeCr}^{(1)} = \Delta S_2^{mig}(Cr) + 10s_{FeCr}^{(1)} + 10s_{CrV}^{(1)} + s_{FeV}^{(1)}$	$\Delta S_0^{mig}(Cr) = 2.1k_B$	[50]
	$\Delta S_2^{mig}(Cr) = 2.1k_B$	[50]

Annexe C : Paramètre d'ordre à courte distance

Le paramètre d'ordre S_β utilisé dans nos simulations est défini par :

$$S_\beta = \frac{z_1 SRCr(1) + z_2 SRCr(2)}{z_1 + z_2} \quad (5.14)$$

$$SRCr(i) = \left\langle \frac{NVCr(p, i)/z_i - c}{1 - c} \right\rangle_{N_{Cr}} \quad (5.15)$$

Ce paramètre S_β est la moyenne sur les premiers et seconds voisins des paramètres d'ordres à courtes distances $SRCr(i)$ définis sur les sphères de coordinations i des sites occupés par des atomes de chrome. Ces paramètres sont définis par l'équation (5.15) comme la moyenne sur les atomes de chrome N_{Cr} présents dans le boîte de simulation de facteurs dépendant de $NVCr(p, i)$. Ce paramètre est le nombre de chrome en i -ème voisin du site p (occupé par un atome de chrome). Si la configuration est aléatoire ces paramètres sont nuls et si l'alliage a une tendance totale à la démixtion, à l'équilibre, ces paramètres valent 1.

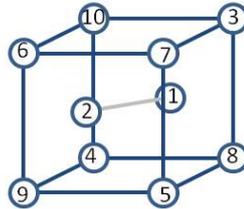
Annexe D : calculs *ab initio* sur les interstitiels

Nous présentons ici les calculs *ab initio* réalisés au laboratoire sur les énergies de liaisons de différentes configurations et de migration de différentes transitions. Ces calculs ont été réalisés avec le code WSCF en utilisant un potentiel "Projector Augmented Wave" (PAW) dans l'approximation des gradients généralisés. Ces calculs sont présentés en noir. Nous présentons les mêmes énergies calculées avec notre modèle énergétique de liaisons coupées (voir chapitre 5) en rouge et encadrés. Les énergies que nous avons ajusté sur les calculs *ab initio* sont soulignées.

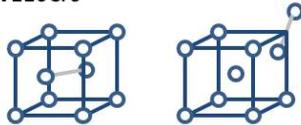
L'énergie de liaison d'une configuration est définie comme la différence entre l'énergie de l'alliage avec le même nombre de défauts que ceux présents dans la configuration mais suffisamment loin les uns des autres pour ne pas interagir, et l'énergie de l'alliage dans la configuration.

L'énergie de migration d'une transition est la différence entre l'énergie de l'alliage lorsque l'atome qui migre est en position de col et l'énergie de l'alliage dans la position stable précédent le saut.

Dumbbells Fe-Fe



W110Cr0



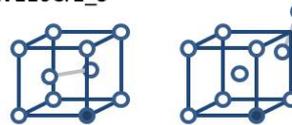
$$\Delta E_{01} = 0.343$$

$$\Delta E_{10} = 0.343$$

$$\underline{\Delta E_{01} = 0.343}$$

$$\underline{\Delta E_{10} = 0.343}$$

W110Cr1_5



$$\Delta E_{01} = 0.3664$$

$$\Delta E_{10} = 0.3802$$

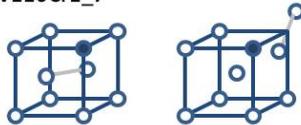
$$\Delta E_{01} = 0.2916$$

$$\Delta E_{10} = 0.3276$$

$$E_b = -0.0358 \quad E_b = -0.0219$$

$$\underline{E_b = -0.036} \quad \underline{E_b = 0,0000}$$

W110Cr1_7



$$\Delta E_{01} = 0.418$$

$$\Delta E_{10} = 0.377$$

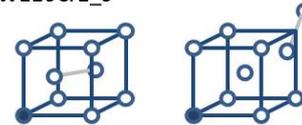
$$\Delta E_{01} = 0.4043$$

$$\Delta E_{10} = 0.448$$

$$E_b = -0.037 \quad E_b = -0.078$$

$$\underline{E_b = -0.036} \quad \underline{E_b = 0,0077}$$

W110Cr1_9



$$\Delta E_{01} = 0.3834$$

$$\Delta E_{10} = 0.3399$$

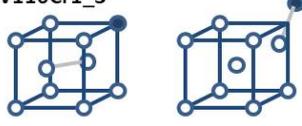
$$\Delta E_{01} = 0.3456$$

$$\Delta E_{10} = 0.3276$$

$$E_b = +0.0210 \quad E_b = -0.0225$$

$$\underline{E_b = +0,018} \quad \underline{E_b = 0,0000}$$

W110Cr1_3



$$\Delta E_{01} = 0.344$$

$$\Delta E_{10} = 0.354$$

$$\underline{\Delta E_{01} = 0.344}$$

$$\underline{\Delta E_{10} = 0.348}$$

$$E_b = +0.016 \quad E_b = +0.026$$

$$\underline{E_b = +0.018} \quad \underline{E_b = +0.022}$$

W110Cr1_14



$$E_b = -0.0692 \quad E_b = -0.0359$$

$$E_b = 0.0077 \quad E_b = 0.000$$

$$\Delta E_{01} = 0.3223$$

$$\Delta E_{10} = 0.3557$$

$$\Delta E_{01} = 0.343$$

$$\Delta E_{10} = 0.335$$

W110Cr2_57



$$E_b = -0.1570 \quad E_b = -0.2147$$

$$E_b = -0.2205 \quad E_b = -0.1644$$

$$\Delta E_{01} = 0.4406$$

$$\Delta E_{10} = 0.3829$$

$$\Delta E_{01} = 0.3529$$

$$\Delta E_{10} = 0.4090$$

W110Cr2_37



$$E_b = -0.0635 \quad E_b = -0.0226$$

$$E_b = -0.1665 \quad E_b = 0.0297$$

$$\Delta E_{01} = 0.3705$$

$$\Delta E_{10} = 0.4114$$

$$\Delta E_{01} = 0.2193$$

$$\Delta E_{10} = 0.4155$$

W110Cr2_39



$$E_b = +0.0518 \quad E_b = +0.0078$$

$$E_b = +0.0360 \quad E_b = +0.022$$

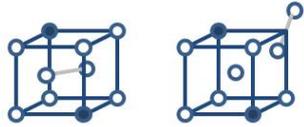
$$\Delta E_{01} = 0.3232$$

$$\Delta E_{10} = 0.2792$$

$$\Delta E_{01} = 0.3466$$

$$\Delta E_{10} = 0.3326$$

W110Cr2_510



$$\Delta E_{01} = 0.3719$$

$$\Delta E_{10} = 0.3294$$

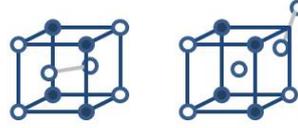
$$\Delta E_{01} = 0.35292$$

$$\Delta E_{10} = 0.43263$$

$$E_b = -0.0894 \quad E_b = -0.1318$$

$$E_b = -0.072 \quad E_b = +0.0077$$

W110Cr4_45710



$$\Delta E_{01} = 0.4255$$

$$\Delta E_{10} = 0.2694$$

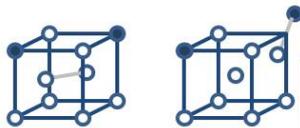
$$\Delta E_{01} = 0.3510$$

$$\Delta E_{10} = 0.44495$$

$$E_b = -0.3582 \quad E_b = -0.5142$$

$$E_b = -0.48819 \quad E_b = -0.3942$$

W110Cr2_36



$$\Delta E_{01} =$$

$$\Delta E_{10} =$$

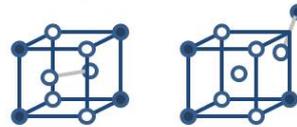
$$\Delta E_{01} = 0.3466$$

$$\Delta E_{10} = 0.3326$$

$$E_b = +0.0776 \quad E_b = +0.0128$$

$$E_b = +0.0360 \quad E_b = +0.022$$

W110Cr4_3689



$$\Delta E_{01} = 0.4026$$

$$\Delta E_{10} = 0.0870$$

$$\Delta E_{01} = 0.25486$$

$$\Delta E_{10} = 0.34192$$

$$E_b = +0.1692 \quad E_b = -0.1464$$

$$E_b = -0.27219 \quad E_b = -0.18513$$

W110Cr2_68



$$\Delta E_{01} =$$

$$\Delta E_{10} =$$

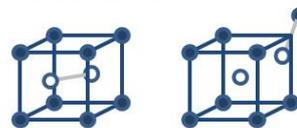
$$\Delta E_{01} = 0.4609$$

$$\Delta E_{10} = 0.4326$$

$$E_b = +0.0484 \quad E_b = -0.0932$$

$$E_b = +0.0360 \quad E_b = +0.0077$$

W110Cr8_345678910



$$\Delta E_{01} = 0.4315$$

$$\Delta E_{10} = 0.0227$$

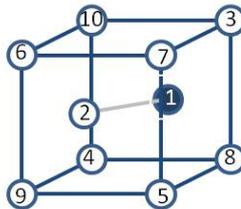
$$\Delta E_{01} = 0.0718$$

$$\Delta E_{10} = 0.2867$$

$$E_b = -0.8953 \quad E_b = -1.3028$$

$$E_b = -1.435 \quad E_b = -1.2201$$

Dumbbells Cr₁-Fe₂



W110Cr1_1



$\Delta E_{01} = 0.234$
 $\Delta E_{10} = 0.234$

$\Delta E_{01} = 0,234$
 $\Delta E_{10} = 0,234$

$E_b = +0.024$ $E_b = +0.024$

$E_b = +0,022$ $E_b = +0,022$

W110Cr2_13 = W110Cr2_12



W110Cr3_137



$\Delta E_{01} = 0.415$
 $\Delta E_{10} = 0.070$

$\Delta E_{01} = 0.0666$
 $\Delta E_{10} = 0.06484$

$E_b = -0.4247$ $E_b = -0.7767$

$E_b = -0,5405$ $E_b = -0,5423$

W110Cr2_17

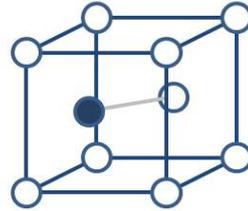


$\Delta E_{01} = 0.364$
 $\Delta E_{10} = 0.172$

$\Delta E_{01} = 0,364$
 $\Delta E_{10} = 0,4737$

$E_b = -0.078$ $E_b = -0.249$

$E_b = -0,080$ $E_b = +0,0297$

Dumbbells Fe₁-Cr₂

W110Cr1_2



$$E_b = +0.017 \quad E_b = +0.021$$

$$E_b = +0.022 \quad E_b = +0.018$$

$$\Delta E_{01} = 0.346$$

$$\Delta E_{10} = 0.350$$

$$\Delta E_{01} = 0.348$$

$$\Delta E_{10} = 0.344$$

W110Cr2_23



$$E_b = +0.055 \quad E_b = +0.060$$

$$E_b = +0.060 \quad E_b = +0.060$$

$$\Delta E_{01} = 0.278$$

$$\Delta E_{10} = 0.282$$

$$\Delta E_{01} = 0.278$$

$$\Delta E_{10} = 0.278$$

W110Cr2_27



$$E_b = -0.0801 \quad E_b = -0.068$$

$$E_b = -0.080 \quad E_b = -0.1296$$

$$\Delta E_{01} = 0.3058$$

$$\Delta E_{10} = 0.3186$$

$$\Delta E_{01} = 0.3058$$

$$\Delta E_{10} = 0.25618$$

W110Cr2_28



$$E_b = +0.0623 \quad E_b = -0.0631$$

$$E_b = +0.060 \quad E_b = -0.1286$$

$$\Delta E_{01} = 0.3383$$

$$\Delta E_{10} = 0.2129$$

$$\Delta E_{01} = 0.4458$$

$$\Delta E_{10} = 0.2562$$

W110Cr3_238



$$E_b = +0.0633 \quad E_b = -0.0268$$

$$E_b = -0.0505 \quad E_b = -0.0876$$

$$\Delta E_{01} = 0.2915$$

$$\Delta E_{10} = 0.2015$$

$$\Delta E_{01} = 0.2915$$

$$\Delta E_{10} = 0.2626$$

W110Cr3_237



$$E_b = -0.0919 \quad E_b = -0.0258$$

$$E_b = -0.1905 \quad E_b = -0.0876$$

$$\Delta E_{01} = 0.2144$$

$$\Delta E_{10} = 0.2806$$

$$\Delta E_{01} = 0.1597$$

$$\Delta E_{10} = 0.2626$$

W110Cr3_239



$$E_b = -0.3016 \quad E_b = -0.2175$$

$$E_b = -0.2520 \quad E_b = -0.1072$$

$$\Delta E_{01} = 0.2405$$

$$\Delta E_{10} = 0.3247$$

$$\Delta E_{01} = -0.0494$$

$$\Delta E_{10} = 0.0954$$

W110Cr3_257



$$E_b = -0.2585 \quad E_b = -0.3206$$

$$E_b = -0.3305 \quad E_b = -0.3600$$

$$\Delta E_{01} = 0.2759$$

$$\Delta E_{10} = 0.4758$$

$$\Delta E_{01} = 0.1854$$

$$\Delta E_{10} = 0.1559$$

W110Cr3_2510



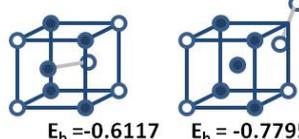
$$E_b = -0.3986 \quad E_b = -0.1987$$

$$E_b = -0.1820 \quad E_b = -0.2731$$

$$\Delta E_{01} = 0.1884$$

$$\Delta E_{10} = 0.0973$$

W110Cr5_245710



$$E_b = -0.6117 \quad E_b = -0.7795$$

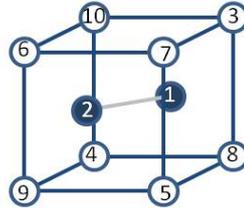
$$E_b = -0.7302 \quad E_b = -0.69045$$

$$\Delta E_{01} = 0.5356$$

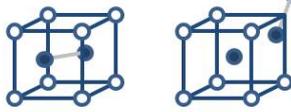
$$\Delta E_{10} = 0.3678$$

$$\Delta E_{01} = 0.0170$$

$$\Delta E_{10} = 0.05675$$

Dumbbells Cr₁-Cr₂

W110Cr2_12



$$E_b = -0.554 \quad E_b = -0.293$$

$$E_b = -0.55 \quad E_b = -0.29$$

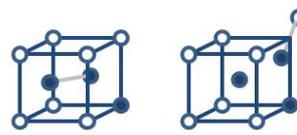
$$\Delta E_{01} = 0.060$$

$$\Delta E_{10} = 0.321$$

$$\Delta E_{01} = 0.061$$

$$\Delta E_{10} = 0.321$$

W110Cr3_128



$$E_b = -0.6324 \quad E_b = -0.5167$$

$$E_b = -0.630 \quad E_b = -0.4376$$

$$\Delta E_{01} = 0.216$$

$$\Delta E_{10} = 0.332$$

$$\Delta E_{01} = -0.028$$

$$\Delta E_{10} = 0.1695$$

W110Cr3_123



$$E_b = -0.630 \quad E_b = -0.635$$

Réorientation <111>

$$E_b = -0.630 \quad E_b = -0.630$$

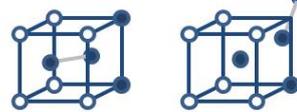
$$\Delta E_{01} = 0.025$$

$$\Delta E_{10} = 0.020$$

$$\Delta E_{01} = 0.025$$

$$\Delta E_{10} = 0.025$$

W110Cr4_1238



$$E_b = -0.9321 \quad E_b = -0.8097$$

$$E_b = -0.8585 \quad E_b = -0.7776$$

$$\Delta E_{01} = 0.1060$$

$$\Delta E_{10} = 0.1869$$

W110Cr3_127



$$E_b = -0.744 \quad E_b = -0.522$$

$$E_b = -0.744 \quad E_b = -0.4376$$

$$\Delta E_{01} = 0.0542$$

$$\Delta E_{10} = 0.2764$$

$$\Delta E_{01} = -0.137$$

$$\Delta E_{10} = 0.1695$$

W110Cr4_1237



$$E_b = -0.8012 \quad E_b = -0.8100$$

Réorientation <111>

$$E_b = -0.9725 \quad E_b = -0.7776$$

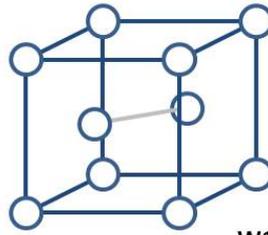
$$\Delta E_{01} = 0.047$$

$$\Delta E_{10} = 0.003$$

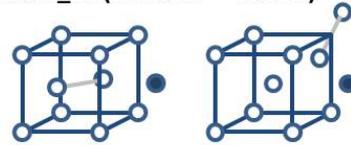
$$\Delta E_{01} = -0.008$$

$$\Delta E_{10} = 0.1869$$

Dumbbells Fe-Fe

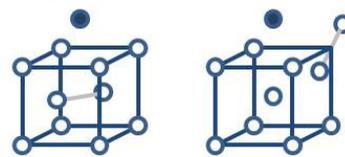


W110Cr1_11 (SIA-Cr 2^{eme} voisins)



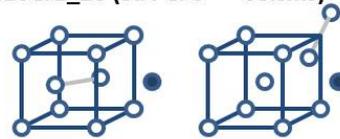
$E_b = -0.0682$ $E_b =$

W110Cr1_12 (SIA-Cr 2^{eme} voisins)



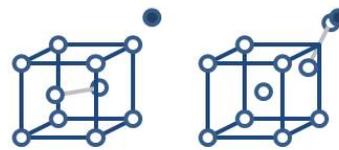
$E_b = -0.0716$ $E_b =$

W110Cr1_20 (SIA-Cr 3^{eme} voisins)



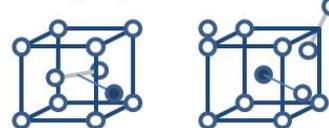
$E_b = -0.0278$ $E_b =$

W110Cr1_22 (SIA-Cr 3^{eme} voisins)

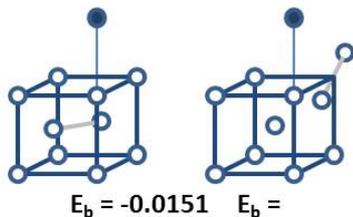
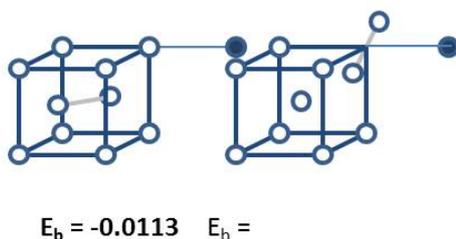
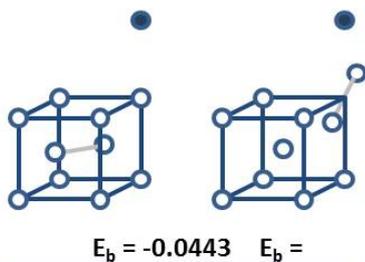
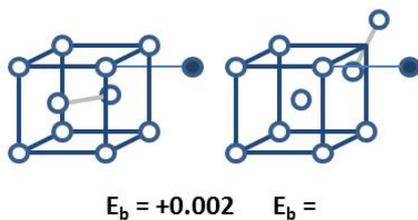
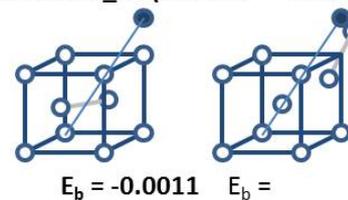
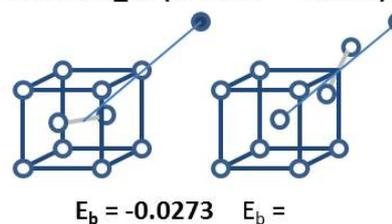


$E_b = -0.0205$ $E_b =$

W110Cr1_26 (SIA-Cr 3^{eme} voisins)



$E_b = -0.0432$ $E_b =$

W110Cr1_34 (SIA-Cr 4^{ème} voisins)W110Cr1_35 (SIA-Cr 4^{ème} voisins)W110Cr1_41 (SIA-Cr 4^{ème} voisins)W110Cr1_51 (SIA-Cr 4^{ème} voisins)W110Cr1_54 (SIA-Cr 5^{ème} voisins)W110Cr1_59 (SIA-Cr 5^{ème} voisins)

Annexe E : Modèle énergétique des interstitiels

Comme pour les lacunes, nous utilisons un modèle de liaisons coupées pour décrire les propriétés des interstitiels dans notre code AKMC.

Comme cela est présenté sur la figure X, la migration d'un interstitiel sur un

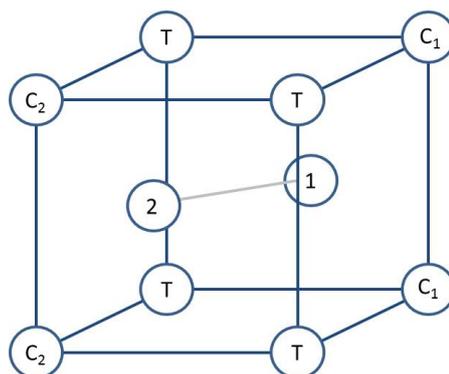


FIGURE 5.10 – Schéma de configuration d'un interstitiel. Les sites C désignent des sites cibles de l'haltère et les sites T des sites en tension.

site cible C1 (respectivement C2) s'effectue par le saut de l'atome en position 1 (respectivement 2) sur le site cible (l'atome de l'interstitiel restant prend la position stable sur le site quitté).

Ainsi, selon la nature des atomes de l'haltère 1 et 2 et la nature de l'atome en site cible, la nature de l'interstitiel peut changer.

On note 3 les haltères Fe-Fe, 4 les haltères Fe-Cr où l'atome de chrome est sur le site 1, 5 les haltères Fe-Cr où l'atome de chrome est sur le site 2 et 6 les haltères Cr-Cr.

Energie interne :

On note g_{3i} , g_{4i} , g_{5i} et g_{6i} les énergies internes à ces haltères.

Par symétrie : $g_{4i} = g_{5i}$.

Interactions aux premiers voisins :

Nous distinguons dans notre modèle les interactions entre les interstitiels et les sites en compression (les sites cibles) et les sites en tension (notés T sur la figure X). Nous distinguons également ces interactions sur la nature des atomes occupant ces sites.

Interactions avec les sites cibles :

On note g_{3FeC} (respectivement g_{3CrC}) l'interaction entre une haltère de type 3 et un voisin de type fer sur un site en compression. On utilise la même notation pour les haltères de type 6.

Pour les haltères mixtes (4 et 5) on distingue de plus les interactions avec les atomes en C1 et les atomes en C2.

Ainsi g_{4FeC1} (respectivement g_{4CrC1}) désigne l'interaction entre une haltère de type 4 et un voisin de type fer sur un site C1 en compression. La même notation est adoptée pour les haltères de type 5.

Par symétrie : $g_{4FeC1} = g_{5FeC2}$ et $g_{4FeC2} = g_{5FeC1}$ (de même pour les interactions avec des atomes de chrome).

Interactions avec les sites en tension :

On note g_{3FeT} (respectivement g_{3CrT}) l'interaction entre une haltère de type 3 et un voisin de type fer sur un site en tension. On utilise la même notation pour les autres types d'haltères.

Par symétrie : $g_{4FeT} = g_{5FeT}$ (de même pour les interactions avec des atomes de chrome).

Interactions aux premiers voisins au col :

Pour les interactions aux premiers voisins au col, on distingue la nature de l'haltère initiale, la nature de l'atome en site cible ainsi que la nature de l'atome premier voisin au col.

Ainsi on note $g_{3\tilde{F}eA}$ (respectivement $g_{3\tilde{C}rA}$) l'interaction au col entre un interstitiel de type 3 migrant sur un site cible occupé par un atome de fer avec un premier voisin au col de type A (fer ou chrome). On utilise la même notation pour les haltères de type 6.

Pour les haltères mixtes (4 et 5) on distingue en plus si l'atome cible est en site en compression 1 ou 2. Ainsi $g_{4\tilde{F}e1A}$ désigne l'interaction au col entre un interstitiel de type 4 migrant sur un site cible C1 occupé par un atome de fer avec un premier voisin au col de type A (fer ou chrome).

Par symétrie : $\tilde{g}_{4Fe1A} = g_{5\tilde{F}e2A}$ et $g_{4\tilde{F}e2A} = g_{5\tilde{F}e1A}$ (de même pour les interactions avec des atomes de chrome).

Contraintes pour le bilan détaillé :

Pour que les sauts des interstitiels vérifient le bilan détaillé, nous imposons les contraintes suivantes :

$$\tilde{g}_{4Fe2A} = \tilde{g}_{3CrA} \quad (5.16)$$

$$\tilde{g}_{6FeA} = \tilde{g}_{4Cr1A} \quad (5.17)$$

où l'atome A désigne un atome de fer ou de chrome.

Interactions de paire :

Pour désigner les énergies de liaison et de migration sur lesquelles nous avons ajusté notre modèle, nous utilisons la nomenclature de l'annexe D.

pour les haltères de type 3 :

Nous faisons l'hypothèse que $g_{3i} = g_{3FeC} = g_{3FeT}$

On ajuste ces interactions sur l'énergie de formation d'un interstitiel dans du fer pur : $E_{for}^I(Fe) = 3.956 \text{ eV}$. Ainsi :

$$g_{3i} = \frac{1}{9} \left(E_{for}^I(Fe) + 12g_{FeFe}^{(1)} + 9g_{FeFe}^{(2)} \right) \quad (5.18)$$

g_{3CrC} a été ajusté sur une moyenne des énergies de liaison calculées pour les configurations où un interstitiel 3 est premier voisin d'une atome de chrome en site

cible (de type W110Cr1.3). Ainsi :

$$g_{3CrC} = \left(g_{3FeC} + g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} - 0.018 \right) \quad (5.19)$$

g_{3CrT} a de même été ajusté sur une moyenne des énergies de liaison calculées pour les configurations où un interstitiel 3 est premier voisin d'un atome de chrome en site en tension (de type W110Cr1.7). Ainsi :

$$g_{3CrT} = \left(g_{3FeT} + g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} + 0.036 \right) \quad (5.20)$$

\tilde{g}_{3FeFe} a été ajusté sur la barrière de migration de la configuration W110Cr0 :

$$\tilde{g}_{3FeFe} = \frac{1}{6} \left(0.343 + 4g_{3FeC} + 4g_{3FeT} + g_{3i} + 7g_{FeFe}^{(1)} + 6g_{FeFe}^{(2)} \right) \quad (5.21)$$

L'interaction \tilde{g}_{3FeCr} a été fixée à $-2.6 eV$ par manque de donnée au moment du paramétrage.

\tilde{g}_{3CrFe} a été ajusté sur la barrière de migration de la configuration W110Cr1.3 :

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{3CrFe} = \frac{1}{6} & \left(0.344 + 3g_{3FeC} + g_{3CrC} + 4g_{3CrT} + g_{3i} \right. \\ & \left. + 7g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) + 6g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) \right) \quad (5.22) \end{aligned}$$

pour les haltères de type 4 :

Nous faisons l'hypothèse que $g_{4FeC1} = g_{4FeC2} = g_{4FeT} = g_{4i}$.

Nous ajustons ces interactions sur une moyenne des énergies de liaison de l'haltère mixte dans le fer pur calculées *ab initio* de type W110Cr1.1. Ainsi :

$$\begin{aligned} g_{4i} = \frac{1}{9} & \left(8 \left(g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 6 \left(g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) \right. \\ & \left. + 4g_{3FeC} + 4g_{3FeT} + g_{3i} - 0.022 \right) \quad (5.23) \end{aligned}$$

g_{4CrC1} a été ajusté sur l'énergie de liaison de la configuration W110Cr2.12 inverse. Ainsi :

$$\begin{aligned} g_{4CrC1} = g_{3i} - g_{4i} + 9 & \left(g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 6 \left(g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) \\ & - 4g_{4FeT} - 2g_{4FeC2} - g_{4FeC1} + 4g_{3FeT} + 4g_{4FeC} + 0.29 \quad (5.24) \end{aligned}$$

g_{4CrC2} a été ajusté sur une moyenne des énergie de liaison des configurations de type W110Cr2_23. Ainsi :

$$g_{4CrC2} = g_{3i} - g_{4i} + 9 \left(g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 6 \left(g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) - 4g_{4FeT} - g_{4FeC2} - 2g_{4FeC1} + 4g_{3FeT} + 4g_{4FeC} - 0.060 \quad (5.25)$$

g_{4CrT} a été ajusté sur une moyenne des énergie de liaison des configurations de type W110Cr2_27. Ainsi :

$$g_{4CrT} = 9 \left(g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 6 \left(g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) + 4g_{3FeT} + 4g_{3FeC} + g_{3i} - g_{4FeC1} - 3g_{4FeT} - g_{4i} + 0.080 \quad (5.26)$$

L'interaction \tilde{g}_{4Fe1Fe} a été ajustée sur la barrière de migration de la configuration W110Cr1_1. Ainsi :

$$\tilde{g}_{4Fe1Fe} = \frac{1}{6} \left(0.234 + 2g_{4FeC1} + 2g_{4FeC2} + 4g_{4FeT} + g_{4i} + 7g_{FeFe}^{(1)} + 6g_{FeFe}^{(2)} \right) \quad (5.27)$$

L'interaction \tilde{g}_{4Fe1Cr} a été ajustée sur la barrière de migration de la configuration W110Cr2_17. Ainsi :

$$\tilde{g}_{4Fe1Cr} = 0.364 - 5\tilde{g}_{4Fe1Fe} + 3g_{4FeT} + g_{4CrT} + 2g_{4FeC2} + 2g_{4FeC1} + g_{4i} + 7g_{FeFe}^{(1)} + 5g_{FeFe}^{(2)} + g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) \quad (5.28)$$

L'interaction \tilde{g}_{4Fe2Cr} a été ajustée sur la barrière de migration de la configuration W110Cr2_27. Ainsi :

$$\tilde{g}_{4Fe2Cr} = 0.3058 - 5\tilde{g}_{4Fe2Fe} + 3g_{4FeT} + g_{4CrT} + 2g_{4FeC2} + 2g_{4FeC1} + g_{4i} + 7g_{FeFe}^{(1)} + 5g_{FeFe}^{(2)} + g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) \quad (5.29)$$

L'interaction \tilde{g}_{4Cr1Fe} a été ajustée sur la barrière de migration de la configuration W110Cr2_12 inverse. Ainsi :

$$\tilde{g}_{4Cr1Fe} = \frac{1}{6} \left(0.321 + g_{4FeC1} + g_{4CrC1} + 2g_{4FeC2} + 4g_{4FeT} + g_{4i} + 7g_{FeCr}^{(1)}(C_{dilué}) + 6g_{FeCr}^{(2)}(C_{dilué}) \right) \quad (5.30)$$

L'interaction \tilde{g}_{4Cr1Cr} a été fixée à $-2.6 eV$ par manque de donnée au moment du paramétrage.

L'interaction \tilde{g}_{4Cr2Fe} a été ajustée sur la barrière de migration de la configuration W110Cr2_23. Ainsi :

$$\tilde{g}_{4Cr2Fe} = \frac{1}{6} (0.278 + 2g_{4FeC1} + g_{4FeC2} + g_{4CrC2} + 4g_{4FeT} + g_{4i} + 7g_{FeCr}^{(1)}(c_{dilué}) + 6g_{FeCr}^{(2)}(c_{dilué})) \quad (5.31)$$

pour les haltères de type 5 :

Les interactions de paire de ces haltères sont déduites des interactions des haltères de type 4 en utilisant les symétries présentées précédemment.

pour les haltères de type 6 :

Nous faisons l'hypothèse que $g_{6i} = g_{6FeC} = g_{6FeT}$

Nous avons ajusté ces interactions sur l'énergie de liaison de l'haltère 6 dans le fer pur calculées *ab initio* dans la configuration W110Cr2_12. Ainsi :

$$g_{6i} = \frac{1}{9} \left(g_{3i} + 4g_{3FeC} + 4g_{3FeT} + 16 \left(g_{FeCr}^{(1)}(c_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 12 \left(g_{FeCr}^{(2)}(c_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) + 0.55 \right) \quad (5.32)$$

L'interaction g_{6CrC} a été ajustée sur l'énergie de liaison de la configuration W110Cr3_123. Ainsi :

$$g_{6CrC} = 17 \left(g_{FeCr}^{(1)}(c_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 12 \left(g_{FeCr}^{(2)}(c_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) + 4g_{3FeT} + 4g_{3FeC} + g_{3i} - 4g_{6FeT} - 3g_{6FeC} - G_{6i} + 0.630 \quad (5.33)$$

L'interaction g_{6CrT} a été ajustée sur l'énergie de liaison de la configuration W110Cr3_127. Ainsi :

$$g_{6CrT} = 17 \left(g_{FeCr}^{(1)}(c_{dilué}) - g_{FeFe}^{(1)} \right) + 12 \left(g_{FeCr}^{(2)}(c_{dilué}) - g_{FeFe}^{(2)} \right) + 4g_{3FeT} + 4g_{3FeC} + g_{3i} - 3g_{6FeT} - 4g_{6FeC} - G_{6i} + 0.744 \quad (5.34)$$

L'interaction \tilde{g}_{6CrFe} a été ajustée sur la barrière de migration de la configuration W110Cr2_123. Ainsi :

$$\tilde{g}_{6CrFe} = \frac{1}{6} \left(0.025 + 3g_{6FeC} + g_{6CrC} + 4g_{6FeT} + g_{6i} + 7g_{FeCr}^{(1)}(c_{dilué}) + 6g_{FeCr}^{(2)}(c_{dilué}) \right) \quad (5.35)$$

Annexe F : Modèle de LeClaire

Dans un alliage modèle A-B, le coefficient de diffusion d'une impureté B dans du A pur dépend de plusieurs fréquences de saut correspondant aux échanges d'une lacune avec le soluté et avec les solvants A voisins de B tel que :

$$D_{B^*}^A = a^2 C_V(A) \frac{\Gamma'_4(A)}{\Gamma'_3(A)} f_2 \Gamma_2(A) \quad (5.36)$$

où $\Gamma_2(A)$ est la fréquence de saut correspondant à l'échange B -lacune dans du A pur et f_2 est le facteur de corrélation de la diffusion de l'impureté [44]. Lorsque l'on prend en compte les interactions de paire aux premiers et seconds voisins, ce facteur dépend de 10 fréquences de saut (voir figure 5.11) suivant la formule :

$$f_2 = \frac{7F\Gamma'_3}{2\Gamma_2 + 7F\Gamma'_3} \quad (5.37)$$

avec

$$7F = \frac{2u^2 + 5.175u + 2.466}{u + 0.8082} \quad (5.38)$$

où $u = \Gamma_3/\Gamma'_3$ Les échanges correspondants aux différents numéros des fréquences de sauts sont donnés sur la figure 5.11.

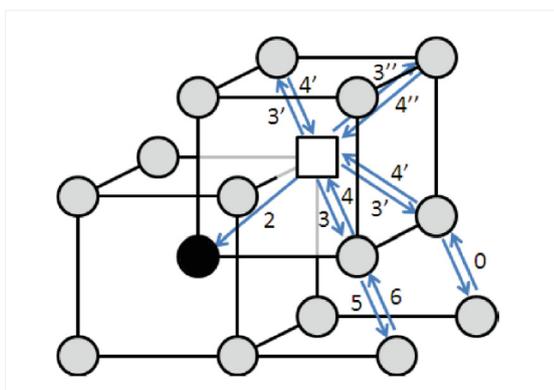


FIGURE 5.11 – Sauts de la lacune contrôlant le coefficient de diffusion d'un atome de soluté dans un réseau cc dans le modèle des 10 fréquences de saut [44]. Le soluté est représenté par le cercle noir et la lacune par le carré.

Bibliographie

- [1] F. M. Becket. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, volume 131 :15. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1938.
- [2] JC Fisher, EW Hart, and RH Pry. The hardening of metal crystals by precipitate particles. *Acta Metallurgica*, 1(3) :336–339, 1953.
- [3] N. Saunders et A.P Miodownik. *CALPHAD (calculation of phase diagrams) : A comprehensive guide*. Pergamon, 1998.
- [4] J.-O. Anderson et B. Sundman. Thermodynamic properties of the cr-fe system. *Calphad*, 11 :1 :83–92, 1987.
- [5] C. Kittel. Introduction to solid state physics. *7th edition (New York)*, 1996.
- [6] J.-M. Joubert. Crystal chemistry and calphad modeling of the sigma phase. *Progress in Materials Science*, 53 :3 :528–583, 2008.
- [7] S. M. Dubiel and G. Inden. On the miscibility gap in the fe-cr system : a mossbauer study on long term annealed alloys. *Jzeitschrift fur metallkunde*, 78 :544, 1987.
- [8] I. Mirebeau, M. Hennion, and G. Parette. First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy. *Physical Review Letters*, 53 :7 :687–690, 1984.
- [9] J.M. Cowley. An approximate theory of order in alloys. *Physical Review*, 77 :5 :669–675, 1950.
- [10] L. Vitos et J. Wallenius P. Olsson, IA Abrikosov. Ab initio formation energies of fe-cr alloys. *Journal of nuclear materials*, 321 :1 :84–90, 2003.
- [11] M. W. Finnis T. P. C. Klaver, R. Drautz. Magnetism and thermodynamics of defect-free fe-cr alloys. *Physical Review B*, 74 :094435, 2006.
- [12] M.Y. Lavrentiev et R. Drautz et D. Nguyen-Manh et T.P.C. Klaver et S.L. Dudarev. Monte carlo study of thermodynamic properties and clustering in the bcc fe-cr system. *Physical Review B*, 75-1 :014208, 2007.

-
- [13] P. Olsson, C. Domain, and J. Wallenius. Ab initio study of cr interactions with point defects in bcc fe. *Phys. Rev. B*, 75 :014110, 2007.
- [14] G. Shirane and W.J. Takei. Neutron diffraction study of chromium single crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17 :35–28, 1962.
- [15] W. Xiong et al. Phase equilibria and thermodynamic properties in the fe-cr system. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 :2 :125–152, 2010.
- [16] G. Bonny et D. Terentyev et L. Malerba. New contribution to the thermodynamics of fe-cr alloys as base for ferritic steels. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31-5 :439–444, 2010.
- [17] W. Xiong et al. An improved thermodynamic modeling of the fe-cr system down to zero kelvin coupled with key experiments. *CALPHAD*, 35 :355–366, 2011.
- [18] P. Olsson et I.A. Abrikosov et J. Wallenius. Electronic origin of the anomalous instability of the fe-rich bcc fe-cr alloys. *Physical Review B*, 73 :104416, 2006.
- [19] D. Terentyev et L. Malerba G. Bonny. On the alpha-alpha' miscibility gap of the fe-cr alloys. *Scripta Materialia*, 59 :11 :1193–1196, 2008.
- [20] R. Wagner, R. Kampmann, and P. Voorhees. *Phase Transformations in Materials*. Gernot Kostorz, 2001.
- [21] IM Lifshitz et VV Slyozov. the kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 19-1 :35–50, 1961.
- [22] K. Binder and P. Fratzl. *Phase Transformations in Materials*. Gernot Kostorz, 2001.
- [23] H Kuwano. Mossbauer-effect study on the miscibility gap of the iron-chromium binary-systems. *Transactions of the japan institute of metals*, 26(7) :473–481, 1985.
- [24] H Kuwano. Mossbauer-effect study on the mechanism of the phase-decomposition in iron-chromium alloys. *Transactions of the japan institute of metals*, 26(7) :482–491, 1985.
- [25] S. Spooner and W. E. Brundage. Isotropy of spinodal decomposition in fe-30at% cr. *Scripta Metallurgica*, 17 :573–574, 1983.

- [26] F Danoix and P Auger. Atom probe studies of the fe-cr system and stainless steels aged at intermediate temperature : A review. *Materials Characterization*, 44(12) :177 – 201, 2000.
- [27] M. Furusaka, Y. Ishikawa, S. Yamaguchi, and Y. Fujino. Phase separation in fe-cr alloys studied by neutron small angle scattering. *Journal of Physical Society of Japan*, 55-7 :2253–2269, 1986.
- [28] F. Bley. Neutron small-angle scattering study of unmixing in fe-cr alloys. *Acta metall. mater.*, 40-7 :1505–1517, 1992.
- [29] T. Ujihara et K. Osamura. Kinetic analysis of spinodal decomposition process in fe-cr alloys by small angle neutron scattering. *Acta mater.*, 48 :1629–1637, 2000.
- [30] S. Novy, P. Pareige, and C. Pareige. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged fe-20 at.% cr alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 384 :96–102, 2009.
- [31] D Blavette, A Bostel, JM Sarrau, B Deconihout, and A Menand. An Atom-probe for 3-dimensional tomography. *Nature*, 363(6428) :432–435, 1993.
- [32] F. Vurpillot et al. Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. *Applied Physics Letter*, 76 :3127, 2000.
- [33] C. Pareige et al. Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated fe-cr alloy : Monte carlo simulation versus experiments. *Acta Materialia*, 59 :2404–2411, 2011.
- [34] J.C. LaSalle and L.H. Schwartz. Further studies of spinodal decomposition in fe-cr. *Acta Metallurgica*, 34(6) :989 – 1000, 1986.
- [35] HW Paxton and T Kunitake. Diffusion in the iron-chromium system. *Transactions of the american institute of mining and metallurgical engineers*, 218(6) :1003–1009, 1960.
- [36] RA Wolfe and HW Paxton. Diffusion in bcc metals. *Transactions of the metallurgical society of Aime*, 230(6) :1426–1432, 1964.
- [37] HE Cook and JE Hilliard. A simple method of estimating chemical spinodal. *Transactions of the metallurgical society of Aime*, 233(1) :, 1965.
- [38] JW Cahn. Magnetic aging of spinodal alloys. *Journal of Applied Physics*, 34-12 :3581–3586, 1963.
- [39] J. S. Langer, M. Bar-on, and Harold D. Miller. New computational method in the theory of spinodal decomposition. *Phys. Rev. A*, 11 :1417–1429, 1975.

- [40] J. S. Langer and A. J. Schwartz. Kinetics of nucleation in near-critical fluids. *Phys. Rev. A*, 21 :948–958, 1980.
- [41] J. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [42] Ostwald W. *Z. Phys. Chem.*, 37 :385, 1901.
- [43] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19 :35–50, 1961.
- [44] F. Soisson and G. Martin. Monte carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions : Transient and steady-state nucleation kinetics. *Phys. Rev. B*, 62 :203–214, 2000.
- [45] J.W. et JE Hilliard Cahn. Free energy of a non-uniform system .1. interfacial free energy. *Journal of Chemical Physics*, 28 :258–267, 1958.
- [46] LQ Chen. Phase-field models for microstructure evolution. *Annual review of materials research*, 32 :113–140, 2002.
- [47] H. Eckerlebe, R. Kampmann, and R. Wagner. *Atomic Transport and Defects in metals by neutron scattering*. Berlin : Springer Verlag, 1986.
- [48] J. Marro, A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz. Time evolution of a quenched binary alloy. ii. computer simulation of a three-dimensional model system. *Phys. Rev. B*, 12 :2000–2011, 1975.
- [49] HE Cook. Brownian motion in spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 18-3 :297, 1970.
- [50] J.S. Langer. *Fluctuations, Instabilities, and Phase Transformations*. Riste, T., 1975.
- [51] S.C. Glotzer, D. Stauffer, and N. Jan. Monte carlo simulations of phase separation in chemically reactive binary mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :4109–4112, 1994.
- [52] F. Soisson and C-C Fu. Cu-precipitation kinetics in alpha-fe from atomistic simulations : Vacancy-trapping effects and cu-cluster mobility. *Phys. Rev. B*, 76 :214102, 2007.
- [53] C. Pareige, F. Soisson, G. Martin, and D. Blavette. Ordering and phase separation in ni-cr-al : Monte carlo simulations vs three-dimensional atom probe. *Acta Materialia*, 47(6) :1889 – 1899.

- [54] Z. Mao, C.K. Sudbrack, K.E. Yoon, G. Martin, and D.N. Seidman. The mechanism of morphogenesis in a phase-separating concentrated multicomponent alloy. *Nat Mater*, 6(3) :210–216, 2007.
- [55] C. Booth-Morrison, D.N. Seidman, and D.C. Dunand. Effect of er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened al?zr?sc?si alloys. *Acta Materialia*, 60(8) :3643 – 3654, 2012.
- [56] M.S. Daw et M.I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 50 :17 :1285, 1983.
- [57] M.S. Daw et M.I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29 :12 :6443, 1984.
- [58] C. Domain K. Nordlund et L. Malerba P. Olsson, J. Wallenius. Two-band modeling of alpha-prime phase formation in fe-cr. *Physical Review B*, 72 :214119, 2005.
- [59] D.A. Crowson et M. Caro A. Caro. Classical many-body potential for concentrated alloys and the inversion of order in iron-chromium alloys. *Physical Review Letters*, 95 :075702, 2005.
- [60] D. Terentyev et L. Malerba G. Bonny, R.C. Pasianot. Iron chromium potential to model high-chromium ferritic steels. *Philosophical Magazine*, 91 :1724, 2011.
- [61] N. Castin et al. Modelling phase separation in fe-cr system using different atomistic kinetic monte carlo techniques. *Journal of Nuclear Materials*, 417 :1086–1089, 2011.
- [62] G. Bonny et D. Terentyev et L. Malerba et D. Van Neck. Early stages of alpha-alpha prime phase separation in fe-cr alloys : An atomistic study. *Physical Review B*, 79 :104207, 2009.
- [63] G. Bonny, R. C. Pasianot, L. Malerba, A. Caro, P. Olsson, and M. Yu. Lavrentiev. Numerical prediction of thermodynamic properties of iron-chromium alloys using semi-empirical cohesive models : The state of the art. *Journal of nuclear materials*, 385(2) :268–277, 2009.
- [64] E. Clouet, L. Lae, T. Epicier, W. Lefebvre, M. Nastar, and A. Deschamps. Complex precipitation pathways in multicomponent alloys. *Nat Mater*, 5 :482–488, 2006.

-
- [65] D.A. Porter et K.E. Easterling. *Phase transformations in Metals and Alloys*, chapter 1. 1992.
- [66] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in alloys*. North-Holland, 1991.
- [67] M.K. Miller et J.M. Hyde et M.G. Hetherington et al. *acta metallurgica et materialia*, 43-9 :3385–3401, 1995.
- [68] J.M. Hyde, M.K. Miller, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, and C.M. Elliott. Spinodal decomposition in fe-cr alloys : Experimental study at the atomic level and comparison with computer models-ii. development of domain size and composition amplitude. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(9) :3403 – 3413, 1995.
- [69] D. Nguyen-Manh et M.Y. Lavrentiev et S.L. Dudarev. The fe-cr system : atomistic modelling of thermodynamics and kinetics of phase transformations. *Compte Rendus Physique*, 9-3 4 :379–388, 2008.
- [70] G.J. Ackland. Magnetically induced immiscibility in the ising model of fe-cr stainless steel. *Physical Review Letters*, 97-1 :015502, 2006.
- [71] M.Y. Lavrentiev et D. Nguyen-Manh et S.L. Dudarev. Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions on fe and fe-cr alloys. *Physical Review B*, 81-18 :184202, 2010.
- [72] C-C. Fu M. Nastar M. Levesque, E. Martinez and F. Soisson. A simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of fe-cr alloys. *Physical Review B*, 84 :18, 2011.
- [73] Alex Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and James E. Bernard. Special quasirandom structures. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :353–356, 1990.
- [74] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, 1994.
- [75] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, 1999.
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [77] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, 1979.
- [78] M.E.J. Newman et G.T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Clarendon Press Oxford, 2001.

- [79] N. Metropolis et A.W Rosenbluth et M.N. Rosenbluth et A.H. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21 :1087, 1953.
- [80] AB Bortz, MH Kalos, and JL Lebowitz. New algorithm for Monte-Carlo simulation of ising spin systems. *Journal of computational physics*, 17(1) :10–18, 1975.
- [81] F. Soisson, C. S. Becquart, N. Castin, C. Domain, L. Malerba, and E. Vincent. Atomistic kinetic monte carlo studies of microchemical evolutions driven by diffusion processes under irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 406(1) :55 – 67, 2010.
- [82] G. Martin and F. Soisson. *Kinetic Monte Carlo Method to Model Diffusion Controlled Phase Transformations in the Solid State*. Springer Netherlands, 2005.
- [83] C. S. Becquart and C. Domain. Introducing chemistry in atomistic kinetic monte carlo simulations of fe alloys under irradiation. *Phys. Status Solidi B*, 247 :1 :9–22, 2010.
- [84] GH Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of physics and chemistry of solids*, 3(1-2) :121–127, 1957.
- [85] M. Nastar and F. Soisson. Atomistic modeling of phase transformations : Point-defect concentrations and the time-scale problem. *Physical Review B*, 86(22), 2012.
- [86] C. P. Flynn. *Point Defects and Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1972.
- [87] M. Mantina, Y. Wang, R. Arroyave, L. Q. Chen, Z. K. Liu, and C. Wolverton. First-principles calculation of self-diffusion coefficients. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :215901, 2008.
- [88] M. Mantina, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu, and C. Wolverton. First principles impurity diffusion coefficients. *Acta Materialia*, 57(14) :4102 – 4108, 2009.
- [89] J.D. Tucker, R. Najafabadi, T.R. Allen, and D. Morgan.
- [90] R. Soulaïrol, Chu-Chun Fu, and C. Barreateau. Magnetic and energetic properties of low-index cr surfaces and fe/cr interfaces : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 84 :155402, 2011.

- [91] R. Soulaïrol, Chu-Chun Fu, and C. Barreateau. Structure and magnetism of bulk Fe and Cr : from plane waves to LCAO methods. *Journal of physics-condensed matter*, 22(29), 2010.
- [92] DC Wallace, PH Sidles, and GC Danielson. Specific heat of high purity iron by a pulse heating method. *Journal of applied physics*, 31(1) :168–176, 1960.
- [93] Y. S. Touloukian and E. H. Buyco. *Thermophysical Properties of Matter*, volume 4. IFI/Plenum, 1970.
- [94] I. S. Williams, E.S.R. Gopal, and R. Street. *J. Phys. F : Metal Phys.*, 9 :431–445, 1979.
- [95] F. Körmann, A. Dick, B. Grabowski, B. Hallstedt, T. Hickel, and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, 78 :033102, 2008.
- [96] A. Einstein. The planck theory of radiation and the theory of specific heat. *Annalen der physik*, 22 :135–140, 1906.
- [97] O. Redlich and A. T. Kister. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40(2) :345–348, 1948.
- [98] C.-C. Fu, F. Willaime, and P. Ordejón. *Scripta Mater.*, 92 :175503, 2008.
- [99] H. Mehrer, N. Stolica, and N. A. Stolwijk. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Springer-Verlag, 1990.
- [100] G. Lucas and R. Schaublin. *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Research B*, 267 :3009–3012, 2009.
- [101] E. Martinez, O. Senninger, C-C Fu, and F. Soisson. Decomposition kinetics of fe-cr solid solutions during thermal aging. *Phys. Rev. B*, 86 :224109, 2012.
- [102] H. Schultz. *Atomic Defects in Metals*. Springer-Verlag, 1991.
- [103] J. J. Burton. Vacancy-formation entropy in cubic metals. *Phys. Rev. B*, 5 :2948–2957, 1972.
- [104] G. Guisbiers. Schottky defects in nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 115 :2616–2621, 2011.
- [105] A. D. LeClaire. *Correlation effects in diffusion in solids*, chapter 10, page 261. Academic, New York, 1970.
- [106] E. Martinez and C-C Fu. Cr interactions with he and vacancies in dilute fe-cr alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 84 :014203, 2011.

- [107] W. Frank, U. Breier, C. Elsässer, and M. Fähnle. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :518–521, 1996.
- [108] M. Athenes and M-C Marinica. Free energy reconstruction from steered dynamics without post-processing. *J. Computational Phys.*, 229 :7129–7146, 2010.
- [109] Y. Iijima. Diffusion in high-purity iron : Influence of magnetic transformation on diffusion. *J. Phase Equilib. Diff.*, 26 :466–471, 1988.
- [110] C-G Lee et Y. Iijima et T. Hiratani et K. Hirano. *Materials Transactions, JIM*, 31-4 :255–261, 1990.
- [111] B. Jonsson. Assessment of the mobilities of cr, fe and ni in bcc cr-fe-ni alloys. *ISIJ International*, 35 :1415–1421, 1995.
- [112] G. Neumann and C. Tuijn. *Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals : Handbook of experimental data*, volume 12. 2008.
- [113] L. Ruch, D. R. Sain, H. L. Yeh, and L.A. Girifalco. *J. Phys. Chem. Solids*, 37 :649–653, 1976.
- [114] L. A. Girifalco. Vacancy concentration and diffusion in order-disorder alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, 24 :323–333, 1964.
- [115] A. T. Aldred. Ferromagnetism in iron-chromium alloys. i. bulk magnetization measurements. *Phys. Rev. B*, 14 :219–227, 1976.
- [116] H. Fritzsche, S. Bonn, J. Hauschild, J. Klenke, K. Prokes, and G. J. McIntyre. Antiferromagnetic order of thin epitaxial cr layers in an fe/cr(110) multilayer. *Phys. Rev. B*, 65 :144408, 2002.
- [117] M. Yu. Lavrentiev, R. Soulairol, Chu-Chun Fu, D. Nguyen-Manh, and S. L. Dudarev. Noncollinear magnetism at interfaces in iron-chromium alloys : The ground states and finite-temperature configurations. *Phys. Rev. B*, 84 :144203, 2011.
- [118] H.H. Potter. The magneto-caloric effect and other magnetic phenomena in iron. *Proc. R. Soc. London*, 146 :362, 1934.
- [119] Y. Yamazaki et M. Sugihara et S. Takaki et K. Abiko et Y. Iijima. Volume and grain-boundary self-diffusion in a high-purity fe-50 mass % cr alloy. *Phys. Stat. Sol.*, 189-1 :97–105, 2002.
- [120] R. Braun and M. Feller-Kniepmeier. Diffusion of chromium in alpha-iron. *Phys. Stat. Sol.*, 90 :553, 1985.

-
- [121] J.M. Hyde, G. Sha, E.A. Marquis, A. Morley, K.B. Wilford, and T.J. Williams. A comparison of the structure of solute clusters formed during thermal ageing and irradiation. *Ultramicroscopy*, 111(6) :664 – 671, 2011.
- [122] William Vetterling et Brian Flannery William H. Press, Saul Teukolsky. *Numerical Recipes in Fortran 90 The Art of Parallel Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1996.
- [123] G. Porod. *Small Angle X ray Scattering*. Academic Press, Londres, 1982.
- [124] H.-O. Carmesin, D. W. Heermann, and K. Binder. *Z. Phys B*, 65 :89–102, 1986.
- [125] K. Binder. *Phase Transformations in Materials*, chapter 6. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [126] M. Nastar and F. Soisson. Radiation-induced segregation. In Rudy J.M. Konings, editor, *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 471–496. Elsevier, Oxford, 2012.
- [127] KT Aust, RE Hanneman, P Niessen, and Westbroo.JH. Solute induced hardening near grain boundaries in zone refined metals. *Acta Metallurgica*, 16(3) :291–302, 1968.
- [128] AD Brailsford and R Bullough. The theory of sink strengths. *Philosophical transactions of the royal society a-mathematical physical and engineering sciences*, 302(1465) :87–137, 1981.
- [129] FA Nichols. Estimation of sink-absorption terms in reaction-rate-theory analysis of radiation-damage. *Journal of nuclear materials*, 75(1) :32–41, 1978.
- [130] M Nastar. A mean field theory for diffusion in a dilute multi-component alloy : a new model for the effect of solutes on self-diffusion. *Philosophical magazine*, 85(32) :3767–3794, 2005.
- [131] R. Hu, G. D.W. Smith, and E.A. Marquis. Effect of grain boundary orientation on radiation-induced segregation in a fe-15.2 at.% cr alloy. *Acta Materialia*, 61(9) :3490 – 3498, 2013.
- [132] LE Rehn, PR Okamoto, and RS Averback. Relative efficiencies of different ions for producing freely migrating defects. *Physical review B*, 30(6) :3073–3080, 1984.
- [133] T. Kato, H. Takahashi, and M. Izumiya. Grain boundary segregation under electron irradiation in austenitic stainless steels modified with oversized elements. *Journal of Nuclear Materials*, 189(2) :167 – 174, 1992.

- [134] E.A. Marquis, R. Hu, and T. Rousseau. A systematic approach for the study of radiation-induced segregation/depletion at grain boundaries in steels. *Journal of Nuclear Materials*, 413(1) :1 – 4, 2011.
- [135] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, and B.D. Wirth. Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels. *Scripta Materialia*, 58(10) :878 – 881, 2008.
- [136] J.P. Wharry, Z. Jiao, and G. S. Was. Application of the inverse kirkendall model of radiation-induced segregation to ferritic-martensitic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 425(1-3) :117 – 124, 2012.
- [137] Glansdorff. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. John Wiley and Sons Ltd, 1971.
- [138] H. Wiedersich, P.R. Okamoto, and N.Q. Lam. A theory of radiation-induced segregation in concentrated alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 83(1) :98 – 108, 1979.
- [139] W.G. Wolfer. Drift forces on vacancies and interstitials in alloys with radiation-induced segregation. *Journal of Nuclear Materials*, 114(2-3) :292 – 304, 1983.
- [140] AD Marwick. Segregation in irradiated alloys - inverse kirkendall effect and effect of constitution on void swelling. *Journal of physics f-metal physics*, 8(9) :1849–1861, 1978.
- [141] A.R. Allnatt and A.B Lidiard. *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [142] Y. Serruys and G. Brebec. Determination of the vacancy jump frequency ratios by electromigration in bcc binary dilute alloys. *Philosophical Magazine A*, 46(0) :661, 1982.
- [143] V. Barbe and M. Nastar. Phenomenological coefficients in a dilute BCC alloy for the dumbbell mechanism. *Philosophical Magazine*, 87(11) :1649–1669, 2007.
- [144] J Marian, BD Wirth, JM Perlado, GR Odette, and TD de la Rubia. Dynamics of self-interstitial migration in Fe-Cu alloys. *Physical review B*, 64(9), 2001.
- [145] Mikhail I. Mendeleev and Yuri Mishin. Molecular dynamics study of self-diffusion in bcc Fe. *Physical review B*, 80(14), 2009.

- [146] AC Arokiam, AV Barashev, DJ Bacon, and YN Osetsky. Simulation of copper atom diffusion via the vacancy mechanism in a dilute Fe-Cu alloy. *Physical review B*, 71(17), 2005.
- [147] Y Grandjean, P Bellon, and G Martin. Kinetic-model for equilibrium and nonequilibrium segregation in concentrated alloys under irradiation. *Physical review B*, 50(6) :4228–4231, 1994.
- [148] F. Soisson and C-C Fu. Atomistic simulations of copper precipitation and radiation induced segregation in alpha-iron. In Tikare, V and Murch, GE and Soisson, F and Kang, JK, editor, *Theory, modeling and numerical simulation of multi-physics materials behavior*, volume 139 of *Solid State phenomena*, pages 107–112, 2008.
- [149] A. V. Barashev and A. C. Arokiam. Monte Carlo modelling of Cu atom diffusion in alpha-Fe via the vacancy mechanism. *Philosophical magazine letters*, 86(5) :321–332, 2006.
- [150] E. Vincent, C.S. Becquart, and C. Domain. Atomic kinetic monte carlo model based on ab initio data : Simulation of microstructural evolution under irradiation of dilute fe-cunimnsi alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255(1) :78 – 84, 2007.
- [151] E. Vincent, C.S. Becquart, and C. Domain. Microstructural evolution under high flux irradiation of dilute feâcunimnsi alloys studied by an atomic kinetic monte carlo model accounting for both vacancies and self interstitials. *Journal of Nuclear Materials*, 382(2-3) :154–159, 2008.
- [152] BD Wirth and GR Odette. Kinetic lattice Monte Carlo simulations of cascade aging in iron and dilute iron-copper alloys. In Zinkle, SJ and Lucas, GE and Ewing, RC and Williams, JS, editor, *Microstructural processes in irradiated materials*, volume 540 of *Materials research society symposium proceedings*, pages 637–642, 1999.
- [153] J. Kucera et al. *Acta Metallurgica*, 22 :1 :180–190, 1974.
- [154] S. Choudhury, L. Barnard, J.D. Tucker, T.R. Allen, B.D. Wirth, M. Asta, and D. Morgan. Ab-initio based modeling of diffusion in dilute bcc fe-ni and fe-cr alloys and implications for radiation induced segregation. *Journal of Nuclear Materials*, 411(1-3) :1 – 14, 2011.
- [155] L. Messina, Z. Chang, and P. Olsson. Ab initio modelling of vacancyâsolute dragging in dilute irradiated iron-based alloys. *Nuclear Instruments and*

- Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 303(0) :28 – 32, 2013.
- [156] C.-C. Fu, F. Willaime, and P. Ordejon. Stability and mobility of mono- and di-interstitials in alpha-fe. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :175503, 2004.
- [157] V.A. Pechenkin, V.L. Molodtsov, V.A. Ryabov, and D. Terentyev. On the radiation-induced segregation : Contribution of interstitial mechanism in fe-cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1-3) :372 – 377, 2013.
- [158] D. Terentyev, P. Olsson, T.P.C. Klaver, and L. Malerba. On the migration and trapping of single self-interstitial atoms in dilute and concentrated fe-cr alloys : Atomistic study and comparison with resistivity recovery experiments. *Computational Materials Science*, 43(4) :1183 – 1192, 2008.
- [159] G. S. Was, J.P. Wharry, B. Frisbie, B. D. Wirth, D. Morgan, J.D. Tucker, and T. R. Allen. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 411(1-3) :41 – 50, 2011.
- [160] J.M. Perks, A.D. Marwick, and C.A. English. AERE R, 1986.
- [161] C. Domain and C. S. Becquart. Ab initio calculations of defects in fe and dilute fe-cu alloys. *Phys. Rev. B*, 65 :024103, 2001.
- [162] P. Olsson. Ab initio study of interstitial migration in fe-cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :86 – 89, 2009.
- [163] S Takaki, J Fuss, H Kugler, U Dedek, and H Schultz. The resistivity recovery of high-purity and carbon doped iron following low-temperature electron-irradiation. *Radiation effects and defects in solids*, 79(1-4) :87–122, 1983.
- [164] DJ Bacon, AF Calder, F Gao, VG Kapinos, and SJ Wooding. Computer-simulation of defect production by displacement cascades in metals. *Nuclear instruments and methods in physics research section b-beam interactions with materials and atoms*, 102(1-4) :37–46, 1995.
- [165] LA Zepeda-Ruiz, S Han, DJ Srolovitz, R Car, and BD Wirth. Molecular dynamics study of the threshold displacement energy in vanadium. *Physical Review B*, 67(13), 2003.

Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation

Résumé

Les alliages fer-chrome présentent des comportements thermodynamiques et cinétiques particuliers liés à leurs propriétés magnétiques. La décomposition de l'alliage par vieillissement thermique a été étudiée dans cette thèse. Pour cela, un modèle cinétique de la décomposition de l'alliage à l'échelle atomique a été développé en modélisant de façon détaillée les propriétés thermodynamiques et de diffusion des espèces chimiques dans l'alliage. L'évolution des propriétés de diffusion des éléments avec la transition ferro-paramagnétique de l'alliage a en particulier été modélisée. Les décompositions simulées par ce modèle ont été comparées à des décompositions expérimentales pour une large gamme de concentrations et de températures. Cette comparaison a montré un bon accord entre les cinétiques simulées et les expériences et a permis de mettre en évidence le rôle central de la transition ferro-paramagnétique dans la cinétique de décomposition des alliages fortement concentrés en chrome. Cette étude a également montré que la diffusion des éléments à l'interface des phases est responsable de la cinétique de décomposition de l'alliage aux temps longs. Une étude de la ségrégation induite par l'irradiation au voisinage des puits de défauts a également été commencée. Pour cela, un modèle de l'évolution de l'alliage sous irradiation contenant un puits de défauts a été développé. Il a été montré, en accord avec la littérature, que pour les cas faiblement concentrés en chrome, l'alliage a tendance à s'enrichir en chrome au voisinage des puits de défauts à basse température et à s'appauvrir en chrome en haute température.

Segregation and precipitation in Iron-Chromium alloys during thermal ageing and irradiation

Abstract

Iron-Chromium alloys have a peculiar thermodynamic and diffusion behavior which is due to their magnetic properties. The alloy decomposition under thermal ageing has been studied in this thesis. An atomistic kinetic model has been performed in this aim in which we have modeled in details the chemical species thermodynamic and diffusion properties. In particular, the evolution of elements diffusion properties which the ferro-paramagnetic transition has been introduced in the model. Simulated decompositions have been compared with experiments for a large range of concentrations and temperatures. A good agreement between simulations and experiments was observed and these comparisons have highlighted the ferro to paramagnetic transition key role in the concentrated alloys kinetic decomposition. This study has also evidenced that the elements diffusion at phases interfaces is responsible for the alloy decomposition kinetic in long lasting. We have also started a study of the alloy radiation induced segregation. For that purpose, atomistic kinetic model has been performed modeling defects migration through a perfect planar sink. It have been shown, I agreement with former studies, that chromium tends to segregate in the vicinity of sinks a low temperatures and deplete at high temperature.