

N° d'ordre : 3925

Thèse

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**
Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
UFR de PHYSIQUE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR
Discipline : Sciences des Matériaux

par

Edwige VINCENT
Ingénieur de Polytech'Lille

SIMULATIONS NUMERIQUES A L'ECHELLE ATOMIQUE DE L'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE SOUS IRRADIATION D'ALLIAGES FERRITIQUES

Soutenue le 7 décembre 2006 devant la commission d'examen :

G.J. ACKLAND	Rapporteur
P. PAREIGE	Rapporteur
A. BARBU	Examineur
Y. BRECHET	Président
R. TAILLARD	Examineur
J.-M. FRUND	Examineur
C. DOMAIN	Co-encadrant
C.S. BECQUART	Directrice de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier du fond du cœur ma directrice de thèse, Mademoiselle Charlotte BECQUART, maître de conférence du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de Lille, ainsi que mon encadrant à eDF, Monsieur Christophe DOMAIN, chef du laboratoire de simulation numérique. Il m'a été très agréable de travailler au quotidien avec eux, même si physiquement, quelques 300 kms me séparaient de ma directrice. Tous deux ont su parfaitement me guider et me former pour réaliser ma thèse. Je tiens également à les remercier pour leur extrême gentillesse, leur bonne humeur et leur générosité. Enfin, je leur adresse un grand merci pour leur soutien et leur aide quant à ma recherche d'emploi.

Que Monsieur P. MIALON, chef du département Matériaux et Mécanique des Composants à eDF, et Monsieur J.-P. MORNIROLI, directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux de l'université de Lille soient également remerciés pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans leurs laboratoires.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration étroite avec Madame Cristelle PAREIGE et Monsieur Philippe PAREIGE, faisant partie du Groupe de Physique des Matériaux de l'université de Rouen, tant d'un point de vue expérimental que numérique. Je les en remercie. Je souhaite également les remercier vivement pour leur gentillesse, leur enthousiasme et leur accueil puisqu'ils m'ont reçue quelques temps dans leur laboratoire pour m'enseigner le fonctionnement d'une sonde atomique tomographique. Je remercie également Monsieur P. PAREIGE pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Jean-Michel FRUND, chef du groupe Métallurgie à eDF, pour m'avoir accueillie dans son unité et avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse. Je souhaite également le remercier vivement pour son soutien lors de mes travaux de thèse ainsi que pour ma recherche d'emploi.

Je souhaite également adresser un grand merci à Monsieur Jean-Paul MASSOUD, chef du projet européen PERFECT et membre d'eDF, pour sa disponibilité à répondre à mes problèmes métallurgiques et pour son aide à ma recherche d'emploi.

Je veux exprimer toute ma gratitude à Monsieur Pierre PERROT, professeur émérite du LMPGM de l'université de Lille, pour tout le temps passé à chercher des données thermodynamiques et à nous expliquer les diagrammes de phase binaires et ternaires pour que nous les corrélions avec les résultats de nos calculs. Qu'il soit remercié également pour son extrême gentillesse.

Je souhaite remercier chaleureusement Messieurs Abdou ALMAZOUZI et Lorenzo MALERBA, chercheurs au SCK-CEN à Mol en Belgique pour leurs conseils et leur soutien tout au long de ma thèse ainsi que pour leur chaleureux accueil et leur bonne humeur.

J'adresse un grand merci à Monsieur Graeme ACKLAND, professeur à l'université d'Edinburgh, qui n'a pas hésité à accepter d'être rapporteur de ma thèse alors que celle-ci est écrite en français et que Monsieur G. ACKLAND est anglophone.

Je tiens à remercier Monsieur Roland TAILLARD, professeur du LMPGM, pour avoir collaboré à ma thèse notamment sur des problèmes de précipitation concernant le système FeCu et pour avoir accepté d'être membre du jury de ma thèse.

J'adresse un grand merci à Monsieur Yves BRECHET, professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse ainsi que pour m'avoir donné de précieux conseils sur les phénomènes de précipitation lors de réunions à EDF.

Que Monsieur Alain BARBU, chercheur au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), soit remercié pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour ses conseils.

C'est avec beaucoup de sympathie que je remercie les autres membres du laboratoire de simulation numérique à EDF et tout particulièrement mon collègue de bureau, Pär OLSSON, ainsi que les thésards Sanae NAAMANE, Hadrien PERRON et Sylvain QUEYREAU pour tous les bons moments passés ensemble.

Je n'oublie pas, bien sûr, les autres membres du département Matériaux et Mécanique des Composants à EDF et ceux du LMPGM à Lille pour leur gentillesse.

Je remercie également les membres du projet européen PERFECT pour leur sympathie et leurs conseils.

Je souhaite remercier Diane De CACQUERAY, membre d'EDF, pour avoir essayé de relire ce manuscrit et pour son soutien dans ma recherche d'emploi.

Enfin, je ne peux oublier d'adresser un grand merci à mes parents pour m'avoir soutenue tout au long de cette thèse et pour avoir supporté les 2h15 de questions en anglais lors de ma soutenance de thèse.

Pour terminer, je souhaite remercier de tout mon cœur mon ami, Matthieu AUBLANT, qui a toujours été présent à mes côtés pour me reconforter dans les moments d'angoisse et qui a supporté mes sautes d'humeur. Je le remercie également pour avoir réalisé l'annexe 1 et le sommaire de ce manuscrit !

Glossaire

REVE : REacteur Virtuel d'Etudes.
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique.
LMPGM : Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux.
MCC : Monte Carlo cinétique.
DNPA : diffusion des neutrons aux petits angles.
SA(T) : sonde atomique (tomographique).
(S)AP : (spectroscopie) par annihilation de positons.
MET : microscopie électronique en transmission.
PTE : pouvoir thermoélectrique.
DXPA : diffusion des rayons X aux petits angles.
EDX : en anglais : Energy Dispersive X-ray Analysis.
XANES : en anglais : X-ray absorption near-edge structure.
EXAFS : en anglais : Extended X-Ray Absorption Fine Structure.
LDA : approximation de la densité locale (en anglais : local density approximation).
GGA : approximation du gradient généralisé (en anglais : generalized gradient approximation).
DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : density functional theory).
USPP : pseudopotentiel ultra doux (en anglais : ultra soft pseudo potential).
PAW : en anglais : projector augmented wave.
cc : cubique centré.
cfc : cubique à faces centrées.
Méthode FIS : méthode des énergies Finale et Initiale du Système.
Méthode LC : méthode des liaisons coupées.
%pds : pourcentage pondéral.
%at. : pourcentage atomique.
dpa : déplacement par atome.
loi LSW : loi Lifshitz-Slyozov-Wagner.

Sommaire

INTRODUCTION	5
I. Contexte industriel : le programme de surveillance.....	5
II. Le projet européen PERFECT.....	8
III. Démarche et objectif.....	10
IV. Organisation du mémoire.....	11
<u>CHAPITRE I : LES METHODES EXPERIMENTALES ET NUMERIQUES</u>	15
I. Les méthodes expérimentales	15
<i>I.1. La diffusion des neutrons aux petits angles</i>	<i>16</i>
I.1.1 Principe	16
I.1.2 Avantages et limites	16
<i>I.2. L'annihilation de positons</i>	<i>17</i>
I.2.1 Principe.....	17
I.2.2 Avantages et limites.....	18
<i>I.3. La sonde atomique et la microscopie ionique.....</i>	<i>19</i>
I.3.1 Principe.....	19
I.3.2 Avantages et limites.....	21
II. Les méthodes numériques	22
<i>II.1. Les modèles de cohésion</i>	<i>22</i>
II.1.1 Les méthodes <i>ab initio</i>	23
II.1.2 Les méthodes empiriques : les potentiels d'interaction empiriques.....	25
II.1.3 Les méthodes empiriques : développement de l'énergie en amas.....	27
II.1.3.1 Calcul des énergies de configuration à l'équilibre.....	27
II.1.3.2 Calcul des énergies de migration.....	29
<i>II.2. La méthode de Monte Carlo</i>	<i>31</i>
II.2.1 L'équation maîtresse.....	32
II.2.2 L'algorithme de Metropolis.....	32
II.2.3 L'algorithme du temps de résidence.....	33
<i>II.3. Techniques de calcul utilisées.....</i>	<i>34</i>
II.3.1 Les calculs <i>ab initio</i>	35
II.3.1.1 Le code <i>ab initio</i> utilisé.....	35
II.3.1.2 Définition des énergies <i>ab initio</i>	35
II.3.2 Le Monte Carlo cinétique.....	37
II.3.2.1 Le réseau cristallin.....	37
II.3.2.2 Les conditions aux limites.....	37
II.3.2.3 La détermination du temps « physique ».....	38
II.3.2.4 L'effet de la taille de la boîte de simulation.....	40
II.3.2.5 Solution solide et facteur d'avancement.....	42
II.3.2.6 Traitement des données.....	42
III. Conclusion.....	43

CHAPITRE II : BIBLIOGRAPHIE.....	47
PARTIE I : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	47
I. Le vieillissement thermique.....	48
<i>I.1. L'alliage modèle Fe-Cu.....</i>	48
I.1.1 Composition chimique des précipités de Cu.....	48
I.1.2 Taille des précipités.....	49
I.1.3 Structure des précipités formés.....	51
I.1.4 Forme des précipités.....	52
I.1.5 Effet de la température.....	53
I.1.6 Evolution de la dureté.....	54
I.1.7 Effet des dislocations.....	55
<i>I.2. Les alliages modèles ternaires.....</i>	56
I.2.1 Effet du Ni.....	56
I.2.2 Effet du Mn.....	57
<i>I.3. Les alliages modèles quaternaires.....</i>	58
I.3.1 L'effet conjugué du Ni et du Mn.....	58
II. L'irradiation.....	59
<i>II.1. L'irradiation aux neutrons.....</i>	59
II.1.1 Effet de la teneur en Cu.....	59
II.1.2 Caractéristiques des particules de Cu.....	60
II.1.3 Effet des hétérogénéités.....	61
II.1.4 Effet de la température.....	62
II.1.5 Effet de la dose.....	63
II.1.6 Effet du flux.....	63
II.1.7 Effet des éléments d'alliage Mn et Ni.....	64
II.1.7.1 Effet isolé.....	64
II.1.7.2 Effet conjugué du Ni et du Mn.....	66
II.1.8. L'irradiation des aciers.....	67
II.1.8.1 Composition de la microstructure.....	68
II.1.8.2 Effet de la fluence.....	68
II.1.8.3 Effet du flux.....	69
<i>II.2 L'irradiation aux ions</i>	69
II.2.1 Effet de la nature de l'ion incident.....	70
II.2.2 Effet de la teneur en Cu.....	70
II.2.3 Effet de la fluence.....	71
II.2.4 Effet du flux.....	72
<i>II.3. L'irradiation aux électrons.....</i>	72
II.3.1 Relation avec le vieillissement thermique.....	72
II.3.2 Effet de la teneur en Cu.....	73
II.3.3 Evolution de la microstructure.....	74
II.3.4 Evolution de l'incrément de dureté.....	74
II.3.5 Type de défauts durcissants.....	75
II.3.6 Effet de la température d'irradiation.....	76
II.3.7 Effet de la dose.....	76
II.3.8 Effet des dislocations.....	77
II.3.9 Effet des éléments d'alliage.....	77

III. Tableau récapitulatif.....	78
 PARTIE II : RESULTATS DE SIMULATION.....	 81
I. Le vieillissement de l'alliage FeCu.....	81
<i>I.1. Le modèle et les paramètres utilisés</i>	81
<i>I.2. Les conclusions apportées</i>	83
II. La formation de précipités riches en Cu, Ni, Mn et Si.....	84
<i>II.1. Simulation MCC d'alliages FeCuNiMnSi</i>	84
<i>II.2. Structure d'équilibre des amas de CuNiMnSi par MC</i>	84
II.2.1 Le modèle.....	84
II.2.2 Les résultats.....	85
III. Le recuit de cascades dans un alliage FeCu.....	85
IV. L'irradiation d'alliages binaires modèles.....	86
<i>IV.1. Le modèle.....</i>	86
<i>IV.2. Les résultats.....</i>	86
V. La cinétique chimique ou dynamique d'amas.....	87
 <u>CHAPITRE III : VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU SYSTEME FeCuNiMnSi</u>	 93
I. Etude <i>ab initio</i> du système FeCuNiMnSi.....	93
<i>I.1. La précipitation des solutés dans le fer-α</i>	94
<i>I.2. Les interactions avec les lacunes.....</i>	97
I.2.1 La lacune dans le Fe- α	97
I.2.2 Les interactions lacune – soluté.....	97
II. Paramétrage du code de Monte Carlo cinétique.....	99
<i>II.1. Définition des interactions de paires.....</i>	99
<i>II.2. Paramétrage des interactions de paires</i>	101
II.2.1 Paramétrage du système FeCu.....	101
II.2.1.1 Modélisation de l'alliage FeCu.....	105
II.2.1.1.a La précipitation de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C.....	105
II.2.1.1.b La précipitation de l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu	106
II.2.1.1.c Le recuit de débris de cascades sur un alliage FeCu.....	107
II.2.1.2 Etude paramétrique effectuée sur l'alliage modèle FeCu.....	109
II.2.1.2.a Energie de solution.....	109
II.2.1.2.b Energie de formation de la lacune dans le Cu.....	111
II.2.1.2.c Energie de liaison entre deux atomes de Cu.....	112
II.2.1.2.d Energie de liaison lacune – Cu.....	114
II.2.1.2.e Energie d'interface.....	115
II.2.1.3 Comparaison entre les différents paramétrages existants pour le système FeCu.....	117
II.2.1.3.a La précipitation de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu recuit à 500 °C.....	118
II.2.1.3.b La précipitation de l'alliage Fe – 1,4 %pds Cu recuit à 500 et 600 °C.....	121

II.2.2 Paramétrage du système complexe FeCuNiMnSi.....	124
II.2.2.1 Paramétrage des binaires.....	124
II.2.2.2 Choix des paramètres pour les systèmes complexes.....	127
II.2.2.2.a La précipitation du FeCuNi.....	127
II.2.2.2.b La précipitation du FeCuMnNi.....	130
II.2.2.2.c La précipitation du FeCuMnSi.....	133
II.2.2.3 Effet des éléments d'alliage.....	134
III. Conclusion.....	136
<u>CHAPITRE IV : L'IRRADIATION DANS LES ALLIAGES COMPLEXES</u>	141
FeCuNiMnSi.....	
I. Etude <i>ab initio</i> des interactions dumbbell – soluté.....	141
I.1. Les interstitiels dans le Fe- α	141
I.2. Les interactions dumbbell – soluté.....	144
I.2.1 La liaison dumbbell – soluté.....	144
I.2.2 La migration du complexe dumbbell – soluté.....	148
I.3 Les complexes dumbbell – solutés.....	154
I.3.1 Energies de liaison de complexes.....	154
I.3.2 Détermination d'une relation d'additivité.....	156
II. L'introduction des interstitiels dans le code de MC.....	158
II.1. Définition de l'interstitiel pour le MCC.....	158
II.2. Définition des probabilités de saut.....	159
II.3. La migration des amas d'interstitiels.....	160
III. Résultats d'irradiation et comparaison avec les données expérimentales.....	161
III.1 Conditions de modélisation des irradiations.....	161
III.2. L'irradiation aux électrons.....	163
III.2.1 L'effet isolé du Mn et du Ni.....	163
III.2.2 L'irradiation de l'alliage Fe-CuNiMnSi.....	166
III.3. L'irradiation aux neutrons.....	167
III.3.1 Effet du flux.....	167
III.3.2 Effet du Mn.....	168
III.3.3 Effet du Ni.....	171
III.3.4 L'irradiation de l'alliage Fe-CuNiMnSi.....	172
IV. Conclusion.....	174
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	179
<u>ANNEXE 1 : DIAGRAMMES DE PHASE BINAIRES.....</u>	183
<u>ANNEXE 2 : COMPARAISON ENTRE DIFFERENTS PSEUDOPOTENTIELS.....</u>	185

Introduction générale

I. Contexte industriel : le programme de surveillance d'eDF

Les matériaux de structure des réacteurs à eau pressurisée (REP) se fragilisent sous l'effet de l'irradiation neutronique permanente qui existe au niveau du cœur. Les aciers de composants clés tels que la cuve et les internes de cuve voient ainsi leurs propriétés mécaniques évoluer et se dégrader tout au long de la vie du réacteur nucléaire [1]. Un important effort est donc fait, depuis une trentaine d'années, de la part d'eDF ainsi que du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et de AREVA, pour comprendre les mécanismes à l'origine des modifications des propriétés mécaniques observées afin de prévoir les évolutions de ces dernières. Le programme de surveillance, lancé par eDF suite à l'article 41 de l'arrêté du 26 Février 1974, a pour but de générer une importante base de données sur les matériaux pour valider la conception, la sûreté en fonctionnement et l'extension de la durée de vie des réacteurs nucléaires. Cette base de données a été largement construite à partir de données obtenues des capsules de surveillance irradiées dans les réacteurs en fonctionnement. Elle a été complétée par des programmes d'irradiation effectués dans les réacteurs expérimentaux couplés à des tests mécaniques post-irradiation en cellules chaudes. Ce programme a permis de capitaliser de nombreux résultats sur la microstructure des aciers irradiés ainsi que sur la modification de leurs propriétés mécaniques telles que la baisse de ténacité, l'augmentation de la limite d'élasticité et de la dureté.

Les matériaux utilisés pour la cuve des réacteurs nucléaires sont des aciers faiblement alliés en manganèse (Mn), nickel (Ni) et molybdène (Mo) du type 16MND5. Ils contiennent également des impuretés telles que le cuivre (Cu), le phosphore (P) ou le silicium (Si). La composition moyenne des aciers de cuve REP est donnée dans le Tableau 1. Il y a 40 ans environ, le rôle néfaste du Cu dans la fragilisation a été mis en avant [2]. En effet, sous irradiation cet élément s'agglomère sous forme d'amas dans la matrice ferritique. Ainsi depuis cette date, un gros effort est fait pour comprendre les mécanismes de précipitation dans les alliages FeCu. Suite à ces études, la teneur en Cu a été abaissée (~ 0,1 %pds). Par la suite, les effets du Mn, du Ni, du P et plus récemment du Si ont également été étudiés puisque ces éléments tendent à s'agglomérer de la même manière que le Cu sous irradiation¹. Une part non négligeable des atomes de P, en plus, tend à ségréger au niveau des joints de grains et des dislocations [3].

Tableau 1 : Composition caractéristique des aciers de cuve REP (% pds).

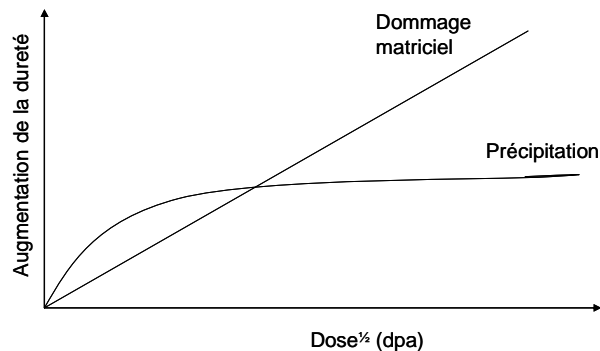
C	Mn	Ni	Mo	Cr	Cu	P	Si
0,16	1,25	0,74	0,55	0,24	0,07	0,008	0,19

¹ On observe en effet la formation d'amas diffus enrichis en Cu, Mn, Ni, P et Si.

L'évolution de la microstructure se décompose en trois contributions :

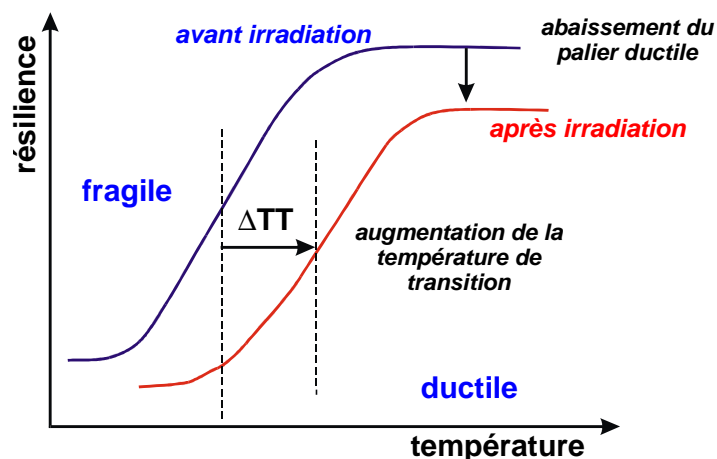
- le dommage matriciel avec la formation de boucles interstitielles et d'amas de lacunes (cf Figure 1) ;
- les précipités riches en atomes de solutés (cf Figure 1) ;
- la ségrégation d'atomes de solutés aux joints de grains.

Figure 1 : Illustration schématique de l'influence en fonction de la dose des différentes composantes du dommage intragranulaire sur les propriétés mécaniques.



Une des mesures de la fragilisation est la détermination de la température de transition ductile – fragile. En effet, sous irradiation, la courbe de transition ductile – fragile se trouve décalée vers les températures plus élevées, comme le montre la Figure 2. En conséquence, la gamme de températures pour laquelle l'acier est fragile s'accroît.

Figure 2 : Schéma montrant l'effet de l'irradiation sur la résilience et l'augmentation de la température de transition ductile – fragile (ΔTT).



A partir de ces résultats et des observations faites sur l'importance de certains éléments d'alliage, l'idée est venue de mettre au point, de façon statistique, des formules de prévision de l'évolution du décalage de la température de transition ductile – fragile. Ces formules dépendent de la composition chimique et de la fluence et ne sont valables que dans un

domaine limité de composition chimique et de fonctionnement (température et flux). Pour les cuves françaises, par exemple, la formule de Fragilisation par Irradiation Moyenne (FIM) peut être donnée par la relation suivante [4] :

$$\Delta RT_{NDT}(FIM) = (13,7 + 1537(P - 0,008) + 238(Cu - 0,08) + 192Ni^2Cu)\Phi^{0,35} \quad (1)$$

où

- les teneurs en éléments fragilisants (P, Cu, Ni) sont données en %pds ;
- $P - 0,008 = 0$ si $P \leq 0,008$ % et $Cu - 0,08 = 0$ si $Cu \leq 0,08$ % ;
- la fluence Φ ($E > 1$ MeV) est exprimée en 10^{19} n.cm⁻².

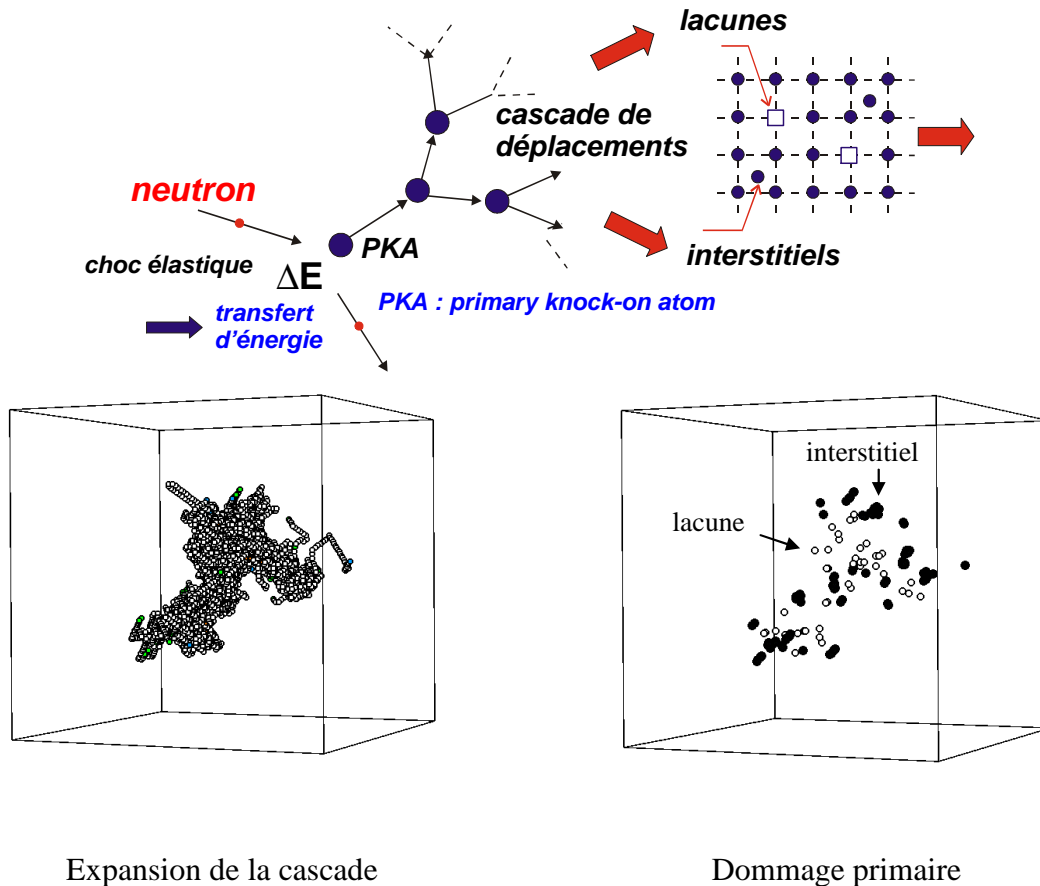
Grâce à l'accroissement du retour d'expérience du programme de surveillance de l'irradiation, eDF travaille au réajustement de cette formule de prédiction dans le cadre du projet « Durabilité Cuve – Objectif 60 ans ».

Aujourd'hui, les mécanismes élémentaires conduisant à la fragilisation ne sont toujours pas clairement établis, c'est pour cette raison qu'il est difficile d'ajuster correctement les formules de prévision.

L'irradiation neutronique des aciers de cuve a pour effet de créer un grand nombre de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels). L'impact d'un neutron conduit à la formation d'une ou plusieurs cascades de déplacements correspondant à la création de lacunes et d'interstitiels, isolés ou en amas, en une dizaine de picosecondes dans une zone de quelques nm de dimension (Figure 3).

Cette sur-concentration de défauts ponctuels conduit par diffusion à la formation d'amas de solutés plus ou moins dilués. Les amas dilués sont parfois appelés « atmosphères ». Ils contiennent à la fois du Cu, du Ni, du Mn et du Si mais également une part importante de Fe. Tous ces amas sont donc créés hors équilibre thermodynamique, dans un matériau contenant des défauts ponctuels en très grande sursaturation.

Figure 3 : Cascade de déplacements. Le premier schéma explique comment une cascade se forme après l'impact du neutron. Les deux autres figures illustrent l'aspect typique après quelques picosecondes (fin de la cascade) d'une cascade de déplacements initiée par un PKA de 20 keV à 600 K simulée par dynamique moléculaire. A gauche, les atomes déplacés, c'est-à-dire tous les atomes qui ont changé de site au cours de la cascade. A droite, les défauts résiduels, lacunes et auto-interstitiels.



II. Le projet européen PERFECT

En complément du programme de surveillance, des irradiations dans des réacteurs expérimentaux ont été réalisées sur des alliages modèles. Ces irradiations ont été suivies par analyse fine des échantillons par différentes méthodes expérimentales afin de comprendre les mécanismes d'évolution de la microstructure.

Plus récemment, EDF est également à l'origine d'un projet de simulation numérique des effets d'irradiation dans les aciers de cuve et des internes de cuve. Ce projet, qui a été mis en place en 1999 sous le nom de projet REVE, constitue aujourd'hui le projet européen PERFECT dont les principaux participants sont EDF, le CEA, l'université de Rouen et l'université de Lille pour la France ainsi que le SCK-CEN en Belgique, l'université de Liverpool et l'université de Edinburgh au Royaume-Uni. L'objectif de ce projet ambitieux est de prévoir l'évolution dans le temps des matériaux des réacteurs nucléaires en développant un ensemble

d'outils de simulation numérique multi-échelles. Ces outils doivent donc permettre de simuler les phénomènes physiques liés à l'irradiation depuis l'impact du neutron sur l'acier jusqu'aux modifications de la microstructure et des propriétés mécaniques, pour une composition, une température et une fluence données. Un des principaux objectifs est ainsi de parvenir à comprendre les phénomènes physiques successifs se produisant dans un matériau irradié. La réalisation de cet outil nécessite le développement de techniques de simulation multi-échelles permettant depuis l'échelle atomique (nm, ps) de modéliser le comportement du matériau jusqu'à l'échelle du composant (m, année). Un effort international considérable a été réalisé depuis quelques années pour développer ces techniques de simulation [5, 6]. Pour décrire l'évolution de la microstructure sous irradiation, parmi les différents codes développés, les codes de calcul suivants, dont certains apparaissent dans l'enchaînement illustré sur la Figure 4, peuvent être utilisés [7] :

- SPECTER permet de décrire le transfert d'énergie des neutrons au matériau (passage du spectre de neutrons au spectre de PKA (Primary Knock-on Atom)). Ce code a été développé aux USA [8].

- INCAS permet de déterminer le nombre et l'énergie des sous-cascades induites par les PKA dans le matériau (passage du spectre de PKA au spectre de cascades). Ce code a été développé à EDF [9].

- DYMOKA (Dynamique Moléculaire) permet de simuler à l'échelle atomique les cascades de déplacements, à l'origine du dommage primaire dans du fer pur (échelle de temps de la picoseconde). Ce code est développé à EDF [10] à partir d'un code mis au point à l'université du Connecticut.

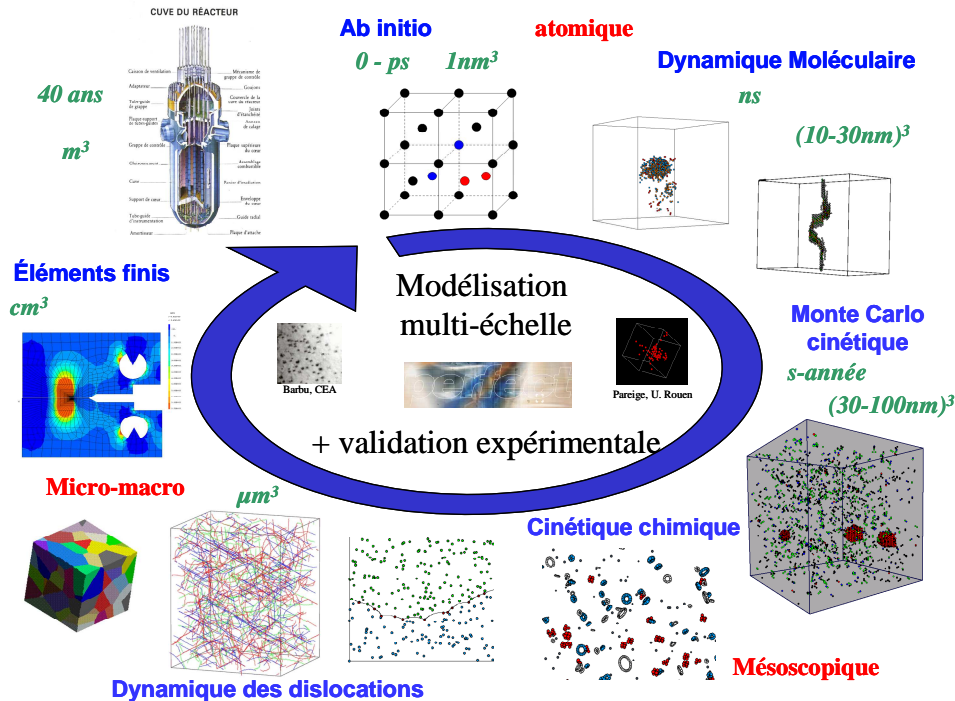
- LAKIMOCA (Monte Carlo Cinétique (MCC)) permet de simuler à partir du dommage primaire la formation et l'évolution de précipités riches en solutés dans un alliage de type Fe-CuMnNiSi à moyen terme (échelle de temps de l'année). Ce code sera présenté en détail dans ce mémoire. Il est développé à EDF et au LMPGM [11]².

- MFVIC et MFVISC (Mean Field Vacancy Interstitial (Solute) Clusters) sont des codes de cinétique chimique co-développés au CEA et à EDF. L'objectif de ces codes est de reproduire l'évolution long terme du dommage induit par l'irradiation. MFVISC permet aujourd'hui de simuler le devenir des lacunes, des interstitiels et des atomes de solutés.

D'autres codes (Figure 4) viennent compléter la chaîne pour parvenir aux propriétés mécaniques. Un code de dynamique des dislocations, Micromégas, est développé par une unité mixte CNRS-ONERA en collaboration aujourd'hui avec EDF [12]. Ce code permet à partir d'un ensemble de défauts et d'une population de dislocations de déterminer les interactions entre ces deux ensembles dans un volume cristallin afin d'aboutir à une loi de comportement. Enfin des calculs par éléments finis permettent de prédire le comportement macroscopique et l'endommagement de la cuve.

² Il existe 2 types de codes de MCC, un mettant en jeu des atomes et l'autre des objets. C'est celui mettant en jeu les atomes qui sera détaillé et développé dans ce mémoire.

Figure 4 : Schéma représentatif de l'enchaînement des codes de calcul utilisés dans le projet européen PERFECT pour simuler les évolutions microstructurale et mécanique dans un acier irradié.



III. Démarche et objectif

Notre travail a consisté à modéliser l'évolution microstructurale des aciers de cuve sous irradiation. Plus précisément, nous avons simulé l'évolution au cours du temps de la microstructure en présence d'une sursaturation de défauts ponctuels, défauts apportés par les cascades de déplacements générées par les neutrons.

La simulation numérique de l'évolution de la microstructure et plus précisément la formation des amas riches en solutés nécessite d'appréhender les mécanismes élémentaires régissant la diffusion des différents solutés présents dans l'acier de cuve. L'objectif a donc été d'étudier la diffusion des défauts ponctuels créés sous irradiation en présence des espèces de solutés observées dans les amas (Cu, Ni, Mn, Si). Nous avons pour cela utilisé une méthode de Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique.

Bien que le carbone joue un rôle fondamental dans les aciers (en particulier sur la diffusion des lacunes), celui-ci n'a pas été pris en compte afin de limiter la complexité du système, en introduisant cet hétéro-interstitiel qui n'est pas observé expérimentalement dans les amas.

Le paramétrage du modèle de cohésion utilisé dans le Monte Carlo cinétique a été basé sur la détermination par calculs *ab initio* de grandeurs atomiques élémentaires, nous affranchissant ainsi de la construction de potentiels d'interactions interatomiques d'équilibre, irréaliste dans un alliage aussi complexe.

Les conditions des simulations numériques ont été choisies à partir d'expériences de la littérature pour lesquelles la microstructure avait été analysée en détail. Ces expériences consistent en des irradiations, mais également en un grand nombre de recuits thermiques d'alliages modèles et en particulier de l'alliage binaire FeCu.

IV. Organisation du mémoire

Le premier chapitre de ce mémoire décrit les méthodes à la fois expérimentales utiles à notre travail et numériques utilisées. Les principes de fonctionnement de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), de l'annihilation de positons (AP) et de la sonde atomique (SA) sont présentés succinctement. Les avantages et les limites de chacune de ces méthodes sont également exposés brièvement. Les bases théoriques du code de MCC sont présentées dans la partie suivante, en insistant en particulier sur les différents modèles de cohésion possibles.

Le second chapitre est une synthèse bibliographique des expériences de recuits thermiques et d'irradiations (neutrons, ions, électrons) ainsi que des différentes modélisations à l'échelle atomique réalisées et publiées dans la littérature. Les alliages FeCu constituent la majeure partie de la première partie de ce chapitre puisque le Cu est l'un des premiers éléments fragilisants des aciers de cuve à avoir été détecté. C'est aussi l'élément le plus étudié. Une présentation des effets des autres éléments d'alliage tels que le Mn, le Ni et le Si est également faite. Les principaux résultats mettent en jeu les changements de microstructure observés par SA, par DNPA et par AP. De nombreuses données sont également disponibles sur l'évolution de la dureté des alliages grâce à des mesures de micro dureté Vickers. Un tableau récapitulatif dans lequel, pour chaque type d'irradiation ainsi que pour le recuit thermique, les effets de la composition de l'alliage et des conditions expérimentales sur la microstructure et la dureté ont été répertoriés, conclut la partie consacrée aux expériences de ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, la démarche adoptée pour paramétrer le code afin de simuler des alliages complexes FeCuNiMnSi est présentée. Des calculs *ab initio* dans une matrice de Fe- α nous ont permis, dans un premier temps, d'accéder à de nombreuses propriétés de ce système avec notamment une définition des interactions existant entre les différents solutés et les lacunes. Certaines de ces propriétés ont été utilisées lors du paramétrage, d'autres pour le valider. Une étude paramétrique a été faite sur l'influence de chaque propriété énergétique, utilisée dans le code, sur la précipitation du système FeCu. Les simulations ont bien entendu été validées sur des résultats expérimentaux de recuits thermiques. En nous appuyant sur la modélisation d'alliages de plus en plus complexes, nous avons mis au point un paramétrage optimisé pour la simulation d'alliages complexes FeCuNiMnSi en présence de lacunes.

Le dernier chapitre présente l'irradiation de systèmes du type Fe-CuNiMnSi par MCC. L'irradiation introduisant une grande quantité de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels, le

code a été modifié pour pouvoir prendre en compte ces derniers. La méthode utilisée pour traiter le problème de l'irradiation étant nouvelle, elle est clairement détaillée dans ce chapitre. Les premières simulations effectuées dans ce contexte sont montrées et analysées. Une discussion sur les problèmes existants et l'évocation de quelques pistes pour les améliorer termineront ce mémoire.

Bibliographie de l'Introduction

- [1] M. Akamatsu, C. Brillaud, R. Lloret, C. Rieg et J.C. Van Duysen, RGN 6 (1993) 391-397.
- [2] U. Potapovs et J.R. Hawthorne, Nuclear Applications 6 (1969) 27.
- [3] H. Erhart et H.J. Grabke, Metal Science 15 (1981) 401.
- [4] P. Petrequin, Commission européenne, Ames Report No 6 (1996).
- [5] G.R. Odette, B.D. Wirth, D.J. Bacon et N.M. Ghoniem, MRS Bulletin (2001) 176.
- [6] S. Jumel, C. Domain, J. Ruste, J.C. Van Duysen, C. Becquart, A. Legris, P. Pareige, A. Barbu, E. Van Walle, R. Chaouadi, M. Hou, R. Odette, R. Stoller et B.D. Wirth, J. Testing and Evaluation 30 (2002) 37.
- [7] C.S. Becquart, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B 228 (2005) 111.
- [8] L.R. Greenwood, J. Nucl. Mater. 216 (1994) 29.
- [9] S. Jumel et J.C. Van Duysen, J. Nucl. Mater. 328 (2004) 151.
- [10] C.S. Becquart, K.M. Decker, C. Domain, J. Ruste, Y. Souffez, J.C. Turbatte, et J.C. van Duysen, Radiat. Eff. Defects Solids 142 (1997) 9.
- [11] C. Domain, C.S. Becquart et L. Malerba, J. Nucl. Mater. 355 (2004) 121.
- [12] B. Devincere. In: H.O. Kirchner, V. Pontikis, L.P. Kubin, editors. Computer Simulation in Materials Science. Amsterdam, North-Holland: Kluwer Academic Publishers; 1996, 309 ; G. Monnet, B. Devincere, L.P. Kubin, Acta Mater. 52 (2004) 4317 ; http://zig.onera.fr/mm_home_page/index.html.

Chapitre I

Les méthodes expérimentales et numériques

De nombreuses techniques de caractérisation des matériaux sont utilisées pour étudier les alliages modèles et les aciers vieillis thermiquement ou irradiés (électrons, ions, neutrons). L'ensemble de ces techniques permet d'avoir accès à des informations microstructurales variées et complémentaires telles que la présence de cavités, de précipités, de boucles de dislocations et de connaître leur taille, leur densité et leur fraction volumique. Ces techniques de caractérisation sont donc des méthodes clés pour suivre l'évolution de matériaux soumis au recuit thermique ou à l'irradiation.

Dans le Chapitre II, seront exposés les résultats expérimentaux fournis par ces techniques sur des alliages et des aciers à base Fe vieillis thermiquement et irradiés. Avant d'exposer les résultats, il semble important de décrire les méthodes de caractérisation et de présenter leurs avantages ainsi que leurs limites. Quoique n'ayant pas utilisé ces techniques, ceci permettra, dans la suite du mémoire, de comparer les résultats expérimentaux avec les résultats numériques de manière plus critique. La description des techniques les plus utiles à notre travail (la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), la spectroscopie par annihilation de positon (SAP) et la sonde atomique tomographique (SAT)) constitue donc la première partie de ce chapitre.

Le but de notre travail étant de reproduire les changements microstructuraux observés sous recuit thermique et sous irradiation et de comprendre les mécanismes élémentaires conduisant à ces modifications à l'aide de techniques de simulation à l'échelle atomique, ces méthodes numériques seront présentées dans la deuxième partie du chapitre.

I. Les méthodes expérimentales

Les principales caractéristiques microstructurales, détaillées dans le Chapitre II, ont été obtenues grâce à la méthode de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), à la spectroscopie par annihilation de positon (SAP) et à la sonde atomique tomographique (SAT). Ce sont donc ces techniques qui vont être présentées. Citons également la microscopie électronique en transmission (MET) qui permet notamment de détecter les boucles de dislocations ayant une taille minimale de 2 nm, le pouvoir thermoélectrique (PTE) et la résistivité électrique qui permettent de suivre l'évolution globale de la précipitation dans un échantillon massif. Quelques résultats ont également été obtenus à l'aide de méthodes de diffraction et de spectroscopie telles que la diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA), la diffraction des rayons X (EDX), la spectrométrie d'absorption des rayons X (XANES : X-ray absorption near edge structure et EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

I.1. La diffusion des neutrons aux petits angles

I.1.1 Principe [1, 2]

La diffusion des neutrons aux petits angles est une technique qui consiste à envoyer un faisceau de neutrons parallèles sur l'échantillon à analyser et à mesurer l'intensité et l'angle de diffusion après leurs interactions avec la matière (Figure I-1).

Pour des matériaux ferromagnétiques, comme les aciers de cuve, l'intensité diffusée est composée d'une contribution nucléaire ($d\sigma_N/d\Omega$) et d'une contribution magnétique ($d\sigma_M/d\Omega$). La diffusion nucléaire est caractérisée par une interaction à très courte portée avec les noyaux, par l'intermédiaire des forces atomiques. La diffusion magnétique a pour origine une interaction entre les spins des neutrons et le moment magnétique des atomes.

La section cohérente de diffusion ($d\sigma/d\Omega$) entre particules et matrice, en fonction des deux contributions, s'écrit :

$$d\sigma(q, \alpha)/d\Omega = d\sigma_N(q)/d\Omega + \sin^2(\alpha)d\sigma_M(q)/d\Omega \quad (\text{I-1})$$

où α est l'angle entre le moment magnétique des atomes et le vecteur de diffusion q .

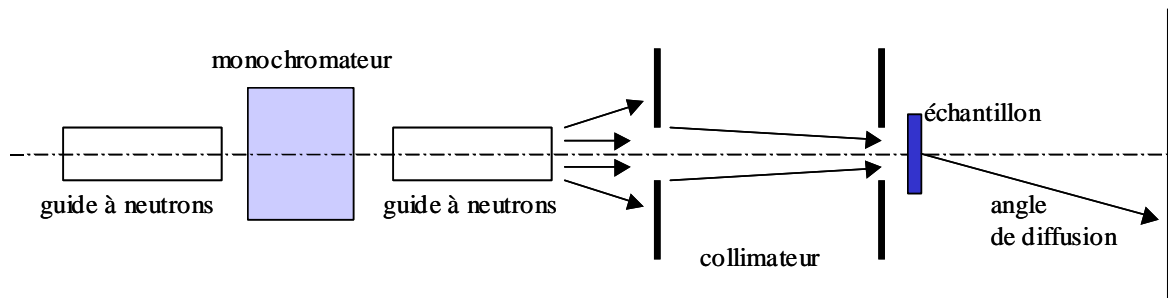
Ces deux contributions peuvent être séparées sous l'action d'un champ magnétique saturant \vec{H} , qui aligne tous les moments magnétiques élémentaires selon sa direction. Dans ce cas, l'intensité diffusée mesurée parallèlement au champ magnétique est proportionnelle à $d\sigma_N(q)/d\Omega$ et celle mesurée perpendiculairement à l'intensité diffusée est proportionnelle à $d\sigma_N(q)/d\Omega + d\sigma_M(q)/d\Omega$. Le rapport des intensités diffusées dans la direction perpendiculaire par celles diffusées dans la direction parallèle (appelé rapport A) renseigne sur la composition chimique des particules, si le contraste magnétique est connu. Cependant, à un rapport A donné peut correspondre plusieurs compositions.

I.1.2 Avantages et limites [2]

Grâce à la faible absorption des neutrons dans les métaux, la méthode est non destructive et applicable à des échantillons massifs (le volume analysé est de l'ordre du cm^3). Cette technique permet de détecter et de caractériser des inhomogénéités, telles que des précipités ou des cavités, dont la taille peut varier entre 1 et 100 nm. Elle permet donc d'analyser de petits défauts, non accessibles par la microscopie électronique en transmission, par exemple. La longueur de diffusion n'étant pas corrélée au numéro atomique des atomes, il est possible d'obtenir de bons contrastes entre éléments voisins sur la classification périodique et pour les atomes légers. La diffusion des neutrons donne des informations quantitatives, car moyennées sur de larges volumes, qui sont généralement la distribution de taille et la fraction volumique des précipités. Cependant, pour interpréter les mesures des intensités diffusées, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la forme, la nature chimique et la structure cristallographique des objets diffusants. Cette technique doit donc être couplée à des techniques permettant d'effectuer des mesures locales comme la sonde atomique. Ce couplage

est également nécessaire pour l'étude de matériaux présentant une microstructure très complexe, tels que les aciers industriels. D'autre part, la diffusion des neutrons ne fournit aucune information fiable sur la nature du dommage matriciel. Ainsi, les boucles de dislocations, par exemple, sont mal détectées par cette méthode.

Figure I-1 : Schéma de principe de la diffusion des neutrons aux petits angles. Le monochromateur permet de sélectionner dans le faisceau incident les neutrons ayant une vitesse donnée v et d'absorber les autres. Le collimateur permet d'obtenir un faisceau de neutrons parallèles.



I.2. L'annihilation de positons

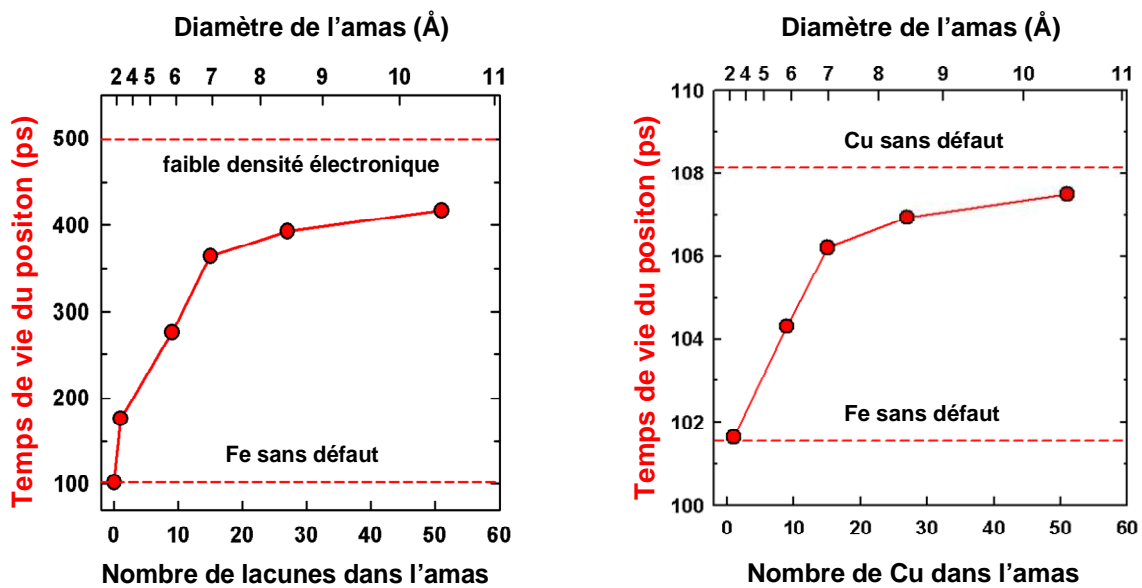
I.2.1 Principe

Le positon est l'antiparticule de l'électron. Dans un matériau, le positon est attiré par les électrons et repoussé par les noyaux des atomes. Par conséquent, cette antiparticule vit et diffuse dans les régions interstitielles et est attirée par les cavités dans lesquelles les répulsions sont plus faibles. Pour émettre des positons, une source radioactive de Na^{22} est généralement utilisée (Figure I-3). Les positons pénètrent dans l'échantillon jusqu'à des profondeurs variant de 10 à 500 μm avant de s'annihiler par collisions ionisantes avec des électrons liés ou par collisions élastiques avec des électrons de conduction. Lorsqu'un positon et un électron s'annihilent, deux rayons γ de 511 keV sont émis dans des directions pratiquement opposées. Les intensités diffusées et l'orientation des rayons γ sont fonction de la nature de l'électron avec lequel le positon s'annihile (nature de l'atome auquel appartient l'électron) et le temps de vie du positon est fonction des densités électroniques qu'il rencontre. L'étude de ces trois phénomènes a donné naissance à trois techniques de caractérisation : l'effet doppler, la corrélation angulaire et la mesure du temps de vie du positon (temps entre son émission et son annihilation). Ces trois techniques sont complémentaires mais la technique la plus utilisée pour les matériaux irradiés est celle du temps de vie, à laquelle on associe souvent l'effet doppler car le couplage de ces deux techniques permet d'avoir accès à la taille, la concentration et la nature des défauts.

L'annihilation de positons est une technique très sensible aux défauts de type lacunaire (lacunes, cavités, dislocations, joints de grains). En effet, comme la densité électronique locale est plus faible dans ce type de défauts que dans le reste du réseau, la probabilité de rencontre entre un positon et un électron est diminuée. On a alors une variation de l'énergie

des deux photons émis, une variation de leur angle d'émission ainsi qu'une augmentation du temps de vie des positons. Dans du fer bien recuit, le temps de vie des positons est de l'ordre de 110 ps et il augmente à environ 190 ps dans une monolacune [3]. La mesure du temps de vie, relié à la densité électronique locale, permet donc de connaître la taille des amas lacunaires. L'évolution de la durée du temps de vie en fonction du nombre de lacunes composant un amas lacunaire est représentée dans la Figure I-2. L'annihilation de positons permet également de détecter les précipités, comme les précipités de Cu dans une matrice FeCu (Figure I-2).

Figure I-2 : Evolution caractéristique du temps de vie d'un positon en fonction de la taille d'un amas de lacunes et de la taille d'un amas de Cu [4].



I.2.2 Avantages et limites

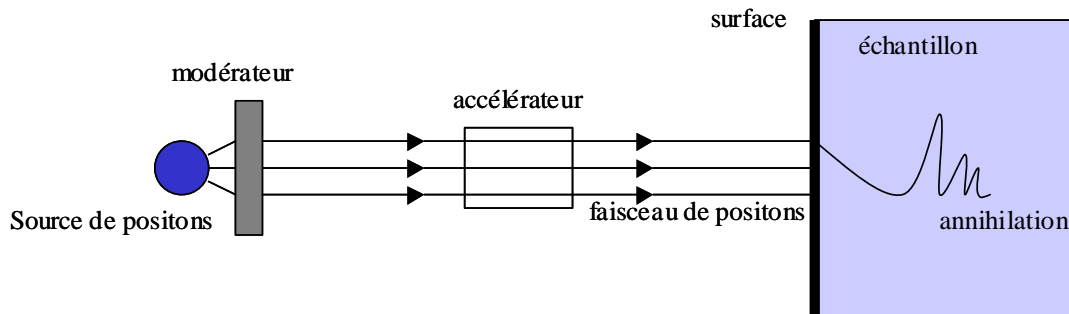
La technique de l'annihilation des positons est également une technique non destructive (au moins dans les métaux) qui s'applique sur des échantillons mis sous forme de plaques (typiquement $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$). Elle permet d'avoir des informations de composition, de taille et de densité sur des défauts de dimension atomique, notamment les défauts matriciels lacunaires mais aussi les précipités de solutés.

La mesure du temps de vie des positons est extrêmement sensible à la taille des défauts lacunaires lorsque ceux-ci sont petits car à partir d'environ 50 lacunes le temps de vie sature (Figure I-2) rendant impossible l'évaluation de la taille du défaut. D'autre part, pour les complexes de type lacunes – Cu, par exemple, le temps de vie du positon n'est pas influencé par le nombre d'atomes de Cu. Il n'est fonction que du nombre de lacunes. Pour déterminer le nombre d'atomes de Cu, il est nécessaire d'utiliser l'effet doppler, technique sensible aux électrons de valence. De plus, lorsque le temps de vie mesuré peut être associé à plusieurs types de défauts, il est difficile de caractériser le défaut sans faire appel, là encore, à la

technique de l'effet doppler car la forme des courbes obtenues est fonction de la nature des atomes sur lesquels les positons s'annihilent.

Quant à la qualité de détection des défauts, celle-ci est fonction de leur concentration. En effet, si, par exemple, la concentration en monolacunes est trop faible ($< 10^{-6} \text{ cm}^{-2}$), aucun défaut n'est détecté, si elle est trop élevée ($> 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$), seule la taille du défaut est accessible. Entre les deux concentrations, on a accès à la fois à la taille et à la concentration du défaut majoritaire. La distribution en taille des défauts n'est également pas précise puisque seules les tailles des plus petits et des plus gros défauts peuvent être mesurées. Enfin, l'annihilation de positons est bien adaptée pour les alliages modèles, mais les interprétations sont difficiles dans le cas des aciers industriels.

Figure I-3 : Schéma du principe d'un implanteur de positons.



I.3. La sonde atomique et la microscopie ionique [5, 6]

I.3.1 Principe

Deux techniques de caractérisation des matériaux (réunies dans le même appareil) sont accessibles à partir d'un échantillon mis sous forme de pointe : la microscopie ionique à champ et la sonde atomique (Figure I-4). La microscopie ionique permet d'avoir une image de la surface de l'échantillon et donc d'avoir accès à sa cristallographie. La sonde atomique permet de reconstruire l'échantillon en volume afin de détecter et de caractériser principalement les précipités. Ces techniques reposent sur les principes d'ionisation et d'évaporation des atomes du matériau par effet de champ.

Pour ces deux techniques, une pointe ayant un très faible rayon de courbure ($R = 20$ à 100 nm), obtenue par polissage électrolytique, est placée dans une enceinte à ultra vide refroidie à une température de quelques dizaines de Kelvin.

Pour réaliser une imagerie ionique, un champ électrique continu est appliqué à la surface de l'échantillon mis en contact avec un gaz rare de type Hélium ou Néon. Sous l'effet d'un champ électrique intense, les atomes du gaz proches de la surface du métal sont ionisés. Les électrons libérés passent alors dans le métal par effet tunnel. Les ions produits et accélérés par le champ électrique sont alors détectés sur un écran de visualisation. On a donc accès à une

image agrandie (avec un grandissement égal au rapport entre la distance pointe – écran et le rayon de courbure de l'extrémité de l'échantillon) des modulations du champ électrique au voisinage de la surface de l'échantillon qui correspond à une image projetée des atomes de la surface.

Le champ électrique à appliquer pour avoir ionisation est d'autant plus faible que le rayon de courbure de la pointe est petit car ces deux grandeurs sont reliées par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{kR^2} \quad (\text{I-2})$$

où Q est la charge électrique appliquée, k un facteur de forme dû à la forme ellipsoïdale et non sphérique de la pointe et R le rayon de courbure de la pointe. Pour donner un ordre de grandeur, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique entre 10 et 50 V/nm pour ioniser des atomes de Néon sur du Fe.

Pour améliorer la détection des ions, ceux-ci passent par un amplificateur, constitué de tubes d'oxyde, sur les parois desquels les ions génèrent un nuage électronique, plus facile à détecter sur l'écran de visualisation.

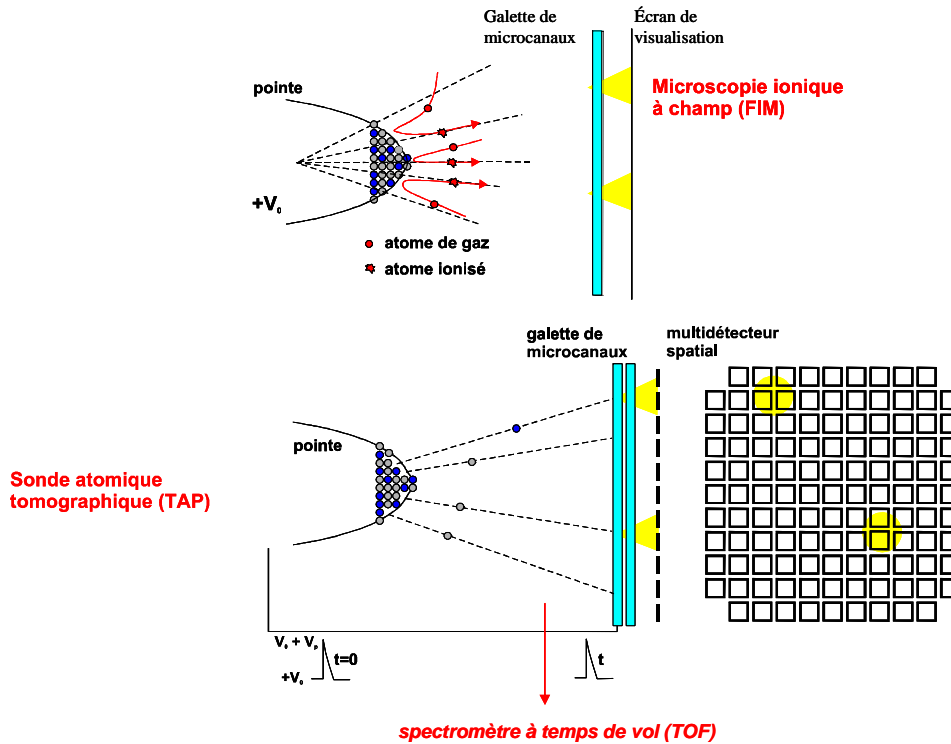
Des images dynamiques peuvent également être obtenues en combinant ionisation et évaporation. L'évaporation des atomes s'obtient en augmentant l'intensité du potentiel électrique appliqué.

La sonde atomique est basée sur le principe d'évaporation. La pointe est évaporée par effet de champ, couche atomique par couche atomique, sous la forme d'ions chargés n fois, n étant la charge de l'ion. Ce phénomène se produit grâce à la superposition d'impulsions haute tension sur un potentiel électrique continu appliqué. Les ions arrachés, passent par l'amplificateur où ils se transforment en un nuage électronique qui bombarde un détecteur mesurant leurs positions et leurs temps de vol. En effet, chaque début d'impulsion marque le début de la mesure du temps. Il est donc impératif que le champ électrique continu soit inférieur au champ d'évaporation de chaque type d'atome pour que chacun soit identifié. Chaque ion est alors reconnu par son rapport masse sur état de charge (M/n), grâce à la relation suivante :

$$\frac{M}{n} = \frac{2eVt_v^2}{L_v^2} \quad (\text{I-3})$$

avec M la masse de l'ion, e la charge de l'électron, L_v la longueur de vol et V le potentiel appliqué à l'échantillon (potentiel constant et impulsion). La mesure du temps de vol t_v donne donc accès à la nature de l'atome évaporé. La direction des ions évaporés passe par un point de projection unique qui est le centre de la courbure de la pointe. Grâce à cette propriété, par projection stéréographique inverse, la position des impacts sur le détecteur permet de reconstruire l'échantillon dans son volume.

Figure I-4 : Schéma de principe de la microscopie ionique à champ et de la sonde atomique tomographique (GPM, Université de Rouen).



I.3.2 Avantages et limites

En évaporant les atomes de la surface de l'échantillon couche atomique par couche atomique, la sonde atomique permet d'étudier très localement la composition du matériau. C'est la seule technique qui permet donc de caractériser très précisément la composition et la taille de défauts comme les précipités. Les volumes analysés, par contre, sont très petits. Ainsi, pour que les valeurs obtenues soient représentatives du matériau, il faut que les défauts soient répartis de façon homogène. Le rendement de détection des ions n'est que de 60%, valeur qui représente le rapport entre la surface ouverte et la surface fermée de l'amplificateur. Néanmoins, la perte des ions étant aléatoire, elle n'affecte pas l'analyse de la composition de l'échantillon. La résolution latérale de détection est de l'ordre du paramètre cristallin car les atomes au voisinage de l'ion évaporé influent sur sa trajectoire modifiant son site d'origine apparent de quelques angströms. La résolution en profondeur est, en revanche, atomique.

Il existe également un certain nombre d'artefacts techniques. On peut signaler le recouvrement spatial de charges lorsque deux faisceaux d'électrons arrivent en même temps et au même endroit sur le détecteur. Il existe également un phénomène d'évaporation préférentielle quand un élément a un champ d'évaporation plus faible que celui des autres espèces : il est alors possible que son champ d'évaporation soit atteint simplement avec le champ continu empêchant sa détection. Au contraire, il existe un phénomène de rétention préférentielle lorsque le champ d'évaporation d'un atome n'est pas atteint, même avec

l'impulsion. Les atomes restent alors à la surface jusqu'à ce que le champ d'évaporation soit atteint grâce à un rayon de courbure local qui devient très petit (cf équation (I-2)).

De nombreuses améliorations sont constamment apportées sur cette technique. Afin d'affiner les pics des spectres et d'éviter les recouvrements, l'impulsion électrique est remplacée par une impulsion laser. De plus, afin d'accroître les volumes détectés, en ayant accès à une plus grande largeur de l'échantillon, les détecteurs sont placés plus près de l'échantillon.

La sonde atomique permet donc de connaître la composition précise des précipités formés. L'annihilation de positons permet d'identifier les défauts lacunaires. La diffusion des neutrons aux petits angles permet d'avoir des informations sur les précipités moyennées sur de larges volumes. Ces trois méthodes, les plus utilisées pour caractériser les matériaux irradiés, sont donc complémentaires avec chacune leurs domaines d'application, leurs avantages et leurs limites.

II. Les méthodes numériques

Le modèle de cohésion utilisé pour déterminer les énergies des systèmes atomiques simulés dans ce travail a une importance fondamentale. Nous exposerons brièvement, dans un premier temps, les différentes approches possibles. Puis nous présenterons les bases théoriques de la méthode Monte Carlo. Celle-ci permettra de décrire l'évolution microstructurale du matériau à partir du modèle de cohésion choisi. Les techniques de calcul et les méthodes d'analyse mises en œuvre sont ensuite présentées.

II.1. Les modèles de cohésion

Pour déterminer l'énergie totale d'un système de particules et ainsi avoir accès à des propriétés telles que sa configuration d'équilibre, la configuration des différents défauts pouvant exister ou leur énergie de formation, il est nécessaire de connaître les interactions (ou modèle de cohésion) entre les particules.

En fonction du degré de précision dans la description des atomes et des configurations simulées, différents modèles de cohésion peuvent être considérés :

- Les calculs *ab initio* prennent en compte la structure électronique des atomes et la position des noyaux. Ces calculs, basés sur la mécanique quantique, sont les plus précis mais relativement gourmands en moyens de calculs.
- Les modèles de cohésion empiriques prennent en compte les positions des atomes considérés comme des entités ponctuelles en fonction desquelles l'énergie du système et les propriétés sont données. Ces modèles peuvent être décomposés en deux classes. D'une part, les potentiels d'équilibre déterminent l'énergie du système quelque soit la position des atomes. Ils sont principalement utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles ils permettent la relaxation des positions atomiques et la vibration des atomes. D'autre part, les modèles développant l'énergie en amas donnent l'énergie des atomes placés sur un réseau

rigide. Ce dernier modèle, plus simple, est utilisé dans le code de Monte Carlo cinétique afin de simuler la diffusion des défauts ponctuels.

Ces modèles de cohésion, utilisés ou non dans ce travail, sont décrits plus en détail dans les paragraphes suivants.

II.1.1 Les méthodes *ab initio*

La détermination de l'énergie d'un ensemble d'atomes nécessite en théorie de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$E_T \Psi_T = H_T \Psi_T \quad (\text{I-4})$$

où E_T est l'énergie totale du système, Ψ_T la fonction d'onde totale et H_T l'hamiltonien qui décrit les interactions entre tous les noyaux et tous les électrons :

$$H_T = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} - \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_\alpha - r_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i}{|R_i - r_\alpha|}. \quad (\text{I-5})$$

H_T est la somme de l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_i en position R_i , de l'énergie cinétique des n électrons de masse m_α en position r_α et des interactions coulombiennes noyau – noyau de charge Z_i , électron – électron et noyau – électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger est un problème à "N corps" (N noyaux et n électrons) qui n'a pas de solution analytique au delà de 2 corps. Sa résolution nécessite donc un certain nombre d'approximations.

L'approximation de base est l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique qui consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette approximation est justifiée par le fait que la masse des noyaux est de plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Ainsi les électrons se trouvent à tout instant dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux. Cela permet de séparer les contributions des deux entités pour résoudre deux équations de Schrödinger. L'équation de Schrödinger pour les électrons a la forme suivante :

$$H_{\text{électron}} \Phi(R_n, r_i) = V(r_i) \Phi(R_n, r_i) \quad (\text{I-6})$$

avec

$$H_{\text{électrons}} = -\sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_\alpha - r_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i}{|R_i - r_\alpha|}, \quad (\text{I-7})$$

et celle pour les noyaux peut s'écrire sous la forme :

$$H_{\text{noyaux}} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}. \quad (\text{I-8})$$

L'équation (I-8) pour les noyaux se résout généralement par la mécanique classique à l'aide des équations de Newton.

En résolvant l'équation de Schrödinger pour les électrons (I-7), la valeur propre $V(\mathbf{r}_i)$, qui dépend de manière paramétrique des positions des noyaux, est déterminée. Cette valeur propre est appelée le potentiel interatomique.

Plusieurs approches existent pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons. Au moyen de quelques approximations, il est possible de résoudre cette équation, par ce qui est appelé les méthodes *ab initio*. Une autre possibilité est de remplacer les degrés de liberté des électrons par une fonction potentielle $V(\mathbf{r}_i)$ et de bouger les noyaux (atomes) selon cette fonction potentielle dont la forme a été spécifiée à l'avance : c'est la famille des méthodes empiriques. Les calculs dits *ab initio*, qui sont plus précis car plus complexes, sont aussi très coûteux en temps de calcul, et leur introduction dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible que pour des systèmes de petites tailles (quelques dizaines voire quelques centaines d'atomes). Les méthodes empiriques, moins précises, permettent néanmoins de simuler des systèmes contenant plusieurs millions d'atomes. Il existe également une méthode intermédiaire, qui ne sera pas détaillée ici, appelée méthode des liaisons fortes [7, 8].

Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes ainsi que son énergie totale. Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques, elles ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés et ne tiennent compte que de la nature de ces atomes. Ces méthodes ne sont pas pour autant rigoureusement exactes, puisqu'elles reposent sur un certain nombre d'approximations.

Deux grandes familles de méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger : la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT).

Historiquement, les premières méthodes utilisées, surtout en chimie, reposent sur l'approximation de Hartree-Fock. Dans ce modèle, la fonction d'onde multiélectronique Ψ s'exprime comme un déterminant de Slater construit à partir des n fonctions d'ondes monoélectroniques Ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Suivant la complexité et le raffinement des algorithmes, le temps de calcul varie comme la puissance quatrième à septième de la taille du système.

Des méthodes fondées sur la DFT ont été développées par la suite et leur validité n'a été acquise qu'à posteriori, par l'expérience cumulée des trente dernières années. Les modèles de type Thomas-Fermi constituent l'une des premières tentatives pour exprimer l'énergie de l'état fondamental E , uniquement en fonction de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Ce n'est qu'à l'issue des travaux de Hohenberg et Kohn [9] et de Kohn et Sham [10] au milieu des années 60 que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps. La méthode de Kohn et Sham (KS) permet d'écrire la densité électronique comme la somme de carrés de pseudo

fonctions d'ondes monoélectroniques qui doivent vérifier les équations de KS que l'on résout de façon autocohérente. Il s'agit là encore d'un système d'Hamiltoniens monoélectroniques dans lesquels apparaît un potentiel effectif contenant entre autres un terme de Hartree V_H qui s'exprime facilement en fonction de la densité et un terme d'échange-corrélation V_{XC} que l'on ne sait pas évaluer dans le cas général. Néanmoins, on sait déterminer cette quantité lorsque l'on travaille avec un gaz homogène d'électrons de densité n_0 . Ainsi, on est amené à remplacer $V_{XC}(n(r))$ par $V_{XC}(n_0)$ où $n(r) = n_0$. Ceci constitue l'approximation LDA pour "Local Density Approximation". Cette approximation est raisonnable à condition que les variations spatiales de la densité ne soient pas trop brusques. Ainsi, des fonctionnelles faisant intervenir le gradient de la densité (GGA pour "Generalized Gradient Approximation") ont été développées.

Ces calculs permettent d'obtenir l'énergie du système, les forces sur chaque atome (et les autres propriétés). Les défauts tels que lacune ou interstitiel peuvent alors être relaxés et les énergies de migration de ceux-ci sont accessibles quelque soit l'environnement chimique.

Pour cette thèse, comme c'est le plus souvent le cas dans les travaux portant sur le solide, nous avons utilisé la méthode de la DFT. De plus, comme les stabilités relatives des différentes phases du Fe sont, pour des raisons non encore élucidées, mais cependant bien connues de la communauté des utilisateurs de la DFT, mal prédites par la LDA, les calculs ont été faits dans le cadre du GGA.

II.1.2 Les méthodes empiriques : les potentiels d'interaction empiriques

Le potentiel d'interaction interatomique est une fonction $V(r_1, r_2, \dots)$ des positions des noyaux qui représente l'énergie potentielle du système lorsque les atomes sont arrangés suivant une configuration spécifique. Cette fonction est invariante vis-à-vis des translations et des rotations d'ensemble et elle est généralement construite à partir des positions relatives des atomes entre eux plutôt qu'à partir de leurs positions absolues. Les forces sur les atomes sont ensuite obtenues en calculant le gradient du potentiel par rapport aux déplacements atomiques.

Pour mettre au point de tels potentiels, la forme analytique de la fonction (qui dépend souvent du type de liaisons mises en jeu) doit être choisie et ensuite ajustée sur un certain nombre de propriétés physiques, judicieusement choisies. Ces propriétés peuvent être des énergies de cohésion, des constantes élastiques, des énergies de formation des lacunes, des énergies de surface, des énergies d'interface, des spectres de phonons..., en fonction du domaine d'application.

Pour les premiers modèles utilisés dans les métaux, basés sur des interactions de paires, l'énergie d'un système de particules est obtenue comme la somme d'interactions entre paires de particules. Parmi les plus connus, citons les potentiels de Born-Mayer, qui modélisent correctement les liaisons des cristaux ioniques et ceux de Lennard-Jones, plus adaptés pour les matériaux de type Van der Waals. Ces modèles sont faciles à mettre en œuvre et peu

coûteux en temps de calcul mais ils ne donnent pas de bons résultats lorsque la densité atomique n'est pas uniforme. Ils ne sont donc pas adaptés, par exemple, pour simuler des surfaces ou des interfaces. D'autre part, il est bien connu que dans les métaux, l'intensité de la liaison entre deux atomes dépend de leur coordinence (du nombre et de la position de leurs voisins). Cet aspect de la liaison n'est généralement pas pris en compte dans la formulation des potentiels de paires qui ne peuvent également pas être utilisés pour simuler des liaisons à caractère angulaire comme celles mises en jeu dans les matériaux covalents.

Dans le but de mieux décrire les liaisons interatomiques dans les systèmes métalliques, des potentiels prenant en compte la nature à N corps des interactions entre atomes ont été mis au point. L'effet à N corps consiste à évaluer l'intensité d'une liaison non seulement en fonction de la distance séparant les deux atomes en question mais aussi en fonction de leur environnement. Vers le début des années 80, un certain nombre de modèles de potentiels à N-corps (ou potentiels de fonctionnelles de paires) ont vu le jour. Citons la méthode de l'atome entouré (Embedded Atom Method : EAM) mise au point par Baskes et Daw [11] qui trouve une justification dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, en anglais), les approximations au second moment de la méthode des liaisons fortes avec les potentiels de Finnis et Sinclair [12], la théorie du milieu effectif (Effective Medium Theory) de Norskov et coauteurs [13] et le "glue model" de Ercolessi et coauteurs [14]. La différence entre ces méthodes vient de l'interprétation physique et de la manière de choisir les fonctions paramétriques. Les fonctions peuvent être soit déterminées par des calculs *ab initio*, soit traitées de manière purement empirique. Le potentiel le plus utilisé est celui de type EAM dont le principe est de considérer chaque atome du réseau cristallin comme étant une impureté encadrée dans une matrice comportant tous les autres atomes. C'est la théorie du quasi-atome. L'énergie du système, selon cette théorie, est donnée par la relation :

$$U_p = \sum_{i < j} \sum_j \Phi_{i,j}(r_{ij}) + \sum_{i=1} F_i(\rho_i) \quad (\text{I-9})$$

avec

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \sum_i f_j(r_{ij}). \quad (\text{I-10})$$

Les indices i et j désignent les types des atomes ; Φ , F et ρ sont des fonctions paramétriques dépendant des espèces chimiques. Pour l'EAM et la théorie du milieu effectif, la fonction $f_j(r_{ij})$ est interprétée comme la densité électronique sur le site i due à l'atome j , $F(\rho_i)$ représente l'énergie nécessaire pour introduire un atome dans le gaz d'électrons de densité ρ_i .

Un des problèmes récurrents de ces potentiels est leur transférabilité, c'est-à-dire leur aptitude à modéliser correctement le matériau souhaité dans des conditions éloignées des conditions utilisées lors de l'ajustement des paramètres. Concrètement, il n'est pas du tout certain (et c'est même rarement le cas) qu'un potentiel ajusté sur des propriétés d'équilibre du Fe cubique centré (cc) puisse être utilisé pour modéliser le Fe de structure cubique à faces centrées (cfc). Becquart *et al.* [15] ont mis en évidence ce problème de transférabilité en

étudiant l'influence de différents potentiels interatomiques de fer sur des simulations de cascades de déplacements par dynamique moléculaire. D'autre part, la mise au point d'un potentiel empirique est longue et fastidieuse. Il faut en effet dans le cas d'un EAM simple ajuster 7 fonctions pour modéliser un binaire. Pour un alliage à 5 éléments, il faudrait ajuster 25 fonctions !

A cause des problèmes de transférabilité et de construction des potentiels d'interaction empiriques, ce type de modèle de cohésion n'a pas été utilisé dans ce travail.

II.1.3 Les méthodes empiriques : développement de l'énergie en amas

Le modèle énergétique le plus simple pour décrire un cristal est de considérer l'énergie du système comme une somme d'interactions de n-uplets, le plus souvent des paires, entre éléments sur sites proches voisins. C'est l'approche que nous avons adoptée dans ce travail et appliquée à un réseau rigide cc. Afin de limiter le nombre de paramètres du modèle énergétique, nous nous sommes restreints à des interactions de paires entre les éléments premiers et seconds voisins. Cette méthode permet de calculer facilement et rapidement l'énergie d'une configuration d'atomes à l'équilibre. Par contre, pour déterminer les énergies d'activation nécessaires à la modélisation de la cinétique d'évolution d'une microstructure, le modèle doit être complété.

II.1.3.1 Calcul des énergies de configuration à l'équilibre

Dans le cas d'un modèle d'interactions de paires, l'énergie E est donnée selon la formule suivante :

$$E = \sum_k \sum_{i,j} \mathcal{E}_{(X_i-X_j)}^{(k)} \quad (\text{I-11})$$

où X_i, X_j sont le type des éléments voisins en position k . X_i peut également être une lacune. Dans un alliage binaire de type FeX, cette relation s'écrit :

$$E = N_{Fe-Fe} \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(i)} + N_{lac-lac} \mathcal{E}_{(lac-lac)}^{(i)} + N_{Fe-lac} \mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(i)} + N_{Fe-X} \mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(i)} + N_{lac-X} \mathcal{E}_{(lac-X)}^{(i)} + N_{X-X} \mathcal{E}_{(X-X)}^{(i)} \quad (\text{I-12})$$

où i vaut 1 ou 2 et correspond respectivement aux interactions entre éléments premiers ou seconds voisins, N_{Fe-Fe} est le nombre de liaisons Fe – Fe, $N_{lac-lac}$ le nombre de liaisons lacune – lacune, N_{Fe-lac} le nombre de liaisons Fe – lacune, N_{Fe-X} le nombre de liaisons Fe – X, N_{lac-X} le nombre de liaisons lacune – X et N_{X-X} le nombre de liaisons X – X.

Il est à noter que dans ce modèle, l'énergie est donnée à partir des interactions entre sites et l'énergie associée à une lacune est la plupart du temps non nulle, alors qu'avec les potentiels d'équilibre, seules les positions des atomes et leurs espèces interviennent.

A partir de ce modèle de cohésion, les énergies de cohésion, de formation et de liaison des différents défauts se déterminent facilement analytiquement. Pour des interactions allant jusqu'aux deuxièmes voisins, les relations sont les suivantes :

- énergie de cohésion de l'atome X :

$$E_{cohésion}(X) = 4\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} + 3\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)} \quad (\text{I-13})$$

- énergie de solution de X dans la matrice de Fe :

$$E_{solution}(X) = -4\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)} - 3\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)} + 8\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(1)} + 6\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(2)} - 4\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} - 3\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)} \quad (\text{I-14})$$

- énergie de formation de la lacune dans une matrice X de structure cc :

$$E_{formation}(lac^X) = 8\mathcal{E}_{(X-lac)}^{(1)} + 6\mathcal{E}_{(X-lac)}^{(2)} - 4\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} - 3\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)} \quad (\text{I-15})$$

- énergie de liaison lacune – soluté X :

$$E_{liaison}^{(i)}(lac - X) = \mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(i)} + \mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(lac-X)}^{(i)} \quad (\text{I-16})$$

- énergie de liaison soluté X – soluté X :

$$E_{liaison}^{(i)}(X - X) = 2\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(X-X)}^{(i)} \quad (\text{I-17})$$

- énergie de liaison soluté X – soluté Y :

$$E_{liaison}^{(i)}(X - Y) = \mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(i)} + \mathcal{E}_{(Fe-Y)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(X-Y)}^{(i)} \quad (\text{I-18})$$

où i représente le type de la liaison : si i vaut 1, la liaison est de type premier voisin, si i vaut 2 la liaison est de type second voisin. On voit ainsi que le paramétrage du MCC peut se faire en résolvant un certain nombre des équations (I-13) à (I-18). Les propriétés nécessaires : énergies de cohésion, énergies de liaison, énergies de formation... peuvent être elles, par exemple, obtenues expérimentalement. Dans le cas où ces données ne sont pas disponibles expérimentalement, des calculs *ab initio* peuvent compléter la base de données dite d'entrée. C'est l'approche que nous avons adoptée dans ce travail [16]. Cependant, la démarche n'est jamais aussi linéaire et de petits ajustements sont nécessaires. Nous avons pour cela simulé quelques expériences modèles afin d'optimiser les propriétés. Les expériences sur lesquelles nous nous sommes appuyées sont essentiellement des recuits d'alliages binaires, ternaires voire quaternaires.

Cette approche ne permet de déterminer l'énergie d'un système que lorsqu'il est à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les atomes sont situés sur des sites cristallographiques. En effet, les

interactions n'ont été définies que pour des paires en position de type premier ou second voisin. L'hamiltonien (I-12) ne permet donc pas d'obtenir les énergies de migration.

Pour déterminer les barrières d'activation ou énergies de migration ou énergies au point col, plusieurs stratégies sont envisageables (la seule contrainte étant de respecter le bilan détaillé rappelé ci-après).

II.1.3.2 Calcul des énergies de migration

Dans ce travail, trois modèles ont été considérés pour déterminer l'énergie de migration.

- Modèle FIS

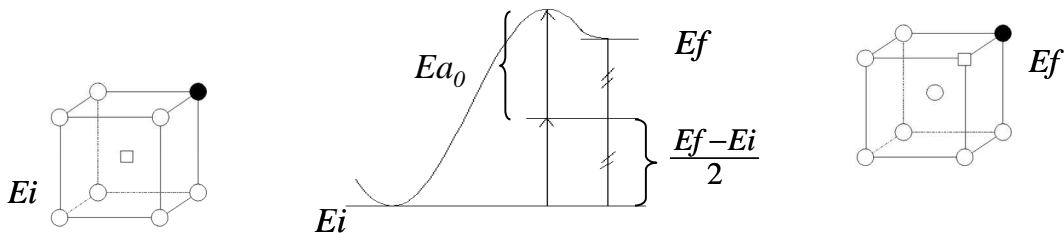
Le premier modèle que nous avons principalement utilisé est donné par la différence des énergies Final et Initial du Système (FIS) simulé (Figure I-5). La formule donnant l'énergie d'activation a la forme suivante :

$$Ea = Ea_0 + \frac{Ef - Ei}{2} \quad (\text{I-19})$$

où Ea_0 dépend simplement du type de l'atome migrant : c'est l'énergie de migration de la lacune dans le fer pur quand la lacune migre vers un atome de Fe et c'est l'énergie de migration du soluté X dans une matrice de fer quand la lacune migre vers un soluté X. Ei et Ef sont les énergies du système avant et après le saut de la lacune.

Ce modèle de barrière introduit implicitement une corrélation entre énergie de col et énergie des configurations d'équilibre du système. Par ailleurs, il peut être utilisé avec un hamiltonien (I-12) plus complexe comprenant des n-uplets.

Figure I-5 : Schéma de principe pour déterminer l'énergie d'activation avec la méthode FIS. Ei et Ef sont respectivement les énergies du système avant et après le saut de la lacune et Ea_0 est l'énergie d'activation de référence. Les disques sont des atomes et le carré représente une lacune.



- Modèle LC1

Le passage d'un atome, proche voisin d'une lacune, de sa position d'équilibre à la position de col peut être considéré comme la « destruction » des liaisons à la fois entre l'atome migrant et ses proches voisins et entre la lacune et ses proches voisins. Un schéma montrant les liaisons

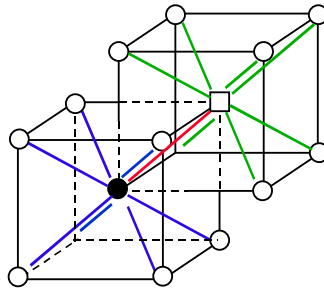
brisées prises en compte est donné dans la Figure I-6. L'énergie de migration est alors donnée par la différence entre la somme des énergies de ces liaisons coupées par rapport à une énergie de référence au point col e_i^{sp} .

Dans ce modèle dit de liaisons coupées et noté LC1 par la suite, l'énergie d'activation correspond donc à l'augmentation d'énergie due au déplacement de l'atome k , premier voisin de la lacune, depuis sa position stable sur site jusqu'à une position de point col. Ainsi,

$$Ea = e_k^{sp} - \sum_k \mathcal{E}_{k-j} - \sum_{j \neq k} \mathcal{E}_{lac-j} \quad (I-20)$$

où e_k^{sp} est l'énergie de liaison de l'atome k en position de point col et où les sommes sur j prennent en compte les énergies des liaisons coupées de l'atome migrant et de la lacune suite au saut. Les interactions de paires utilisées pour le calcul de l'énergie d'activation peuvent être obtenues à partir d'un certain nombre de propriétés énergétiques.

Figure I-6 : Schéma montrant les liaisons cassées prises en compte dans le modèle LC1. Les traits verts représentent les liaisons cassées avec la lacune (carré), les traits bleus les liaisons cassées avec l'atome migrant et le trait rouge représente la liaison cassée entre la lacune et l'atome migrant.



- Modèle LC2

Nous avons également développé un autre modèle de liaisons coupées où la position au point col est décrite différemment. Lors du passage de l'atome migrant de sa position d'équilibre au point col, les liaisons de la lacune avec ses proches voisins restent inchangées, mais les liaisons entre l'atome migrant et ses voisins sont remplacées par des liaisons entre une lacune et ses mêmes voisins. Ainsi dans ce modèle, l'énergie nécessaire à l'atome migrant k pour parvenir au point col (sp) est donnée par la somme des six interactions de paires de l'atome k

au point col $\left(\sum_j \mathcal{E}_{k-j}^{sp} \right)$ et des interactions de paires entre la lacune sur le site initial de l'atome

migrant et les atomes environnants $j \left(\sum_j \mathcal{E}_{lac-j} \right)$ correspondants aux liaisons créées suite au

saut. A cette somme, on retranche la somme des interactions de paires entre l'atome migrant k dans sa position initiale et les atomes environnants $j \left(\sum_j \mathcal{E}_{k-j} \right)$ associés aux liaisons cassées

suite au saut.

$$Ea = \sum_j \varepsilon_{k-j}^{sp} + \sum_j \varepsilon_{lac-j} - \sum_j \varepsilon_{k-j} \quad (\text{I-21})$$

Un schéma montrant les liaisons cassées prises en compte est donné dans la Figure I-7.

Figure I-7 : Schéma montrant les liaisons cassées et formées prises en compte dans le modèle LC2. Les traits bleus représentent les liaisons cassées avec l'atome migrant, les traits verts les liaisons formées avec la lacune (carré) qui s'est formée suite au saut de l'atome migrant et le trait rouge représente la liaison cassée entre la lacune et l'atome migrant.



Plus facile à mettre en œuvre que les potentiels d'interaction empiriques, mais par ailleurs un peu moins précise, la méthode des interactions de paires a été associée la plupart du temps au modèle de configuration au point col FIS pour décrire les systèmes simulés avec le code de MCC.

II.2. La méthode de Monte Carlo

Les techniques dites de Monte Carlo (MC) font partie des techniques les plus utilisées pour modéliser les matériaux à l'échelle atomique, avec celles de dynamique moléculaire. Le nom MC vient du fait que cette méthode, issue de la physique statistique, utilise des nombres aléatoires similaires à ceux qui interviennent dans le jeu de la roulette. Les techniques de MC ont vu le jour avec le développement de la bombe à hydrogène, après la seconde guerre mondiale, avec Von Neumann et Ulam [17]. A cette époque, il n'était possible de simuler que quelques centaines d'atomes [18]. Aujourd'hui des simulations de plusieurs millions d'atomes et plusieurs milliards de pas sont assez communes. Deux principaux types d'algorithmes ont été générés. D'une part, l'algorithme classique de MC mis au point par Metropolis [19] permet d'échantillonner l'espace des configurations et d'obtenir un certain nombre de propriétés d'équilibre du système mais ne permet pas d'avoir accès à la cinétique d'évolution de ces propriétés car le temps n'est pas pris en compte dans le modèle. D'autre part, les algorithmes de Monte Carlo Cinétique, permettent, lorsque le ou les mécanismes microscopiques conduisant à changer de configuration sont connus, d'introduire le temps. Ces derniers sont ainsi largement utilisés pour traiter des problèmes de diffusion et de transport dans les solides.

II.2.1 L'équation maîtresse

Considérons un système macroscopique isolé. A un instant t , son état macroscopique est caractérisé par l'ensemble des probabilités $P(S, t)$ pour qu'il se trouve dans chacun des états S possibles. L'équation maîtresse, ci-dessous, permet de décrire l'évolution dans le temps des probabilités d'occupation $P(S, t)$ des états microscopiques :

$$\frac{dP(S, t)}{dt} = -\sum_{S'} \Gamma(S \rightarrow S') P(S, t) + \sum_{S'} \Gamma(S' \rightarrow S) P(S', t) \quad (\text{I-22})$$

$\Gamma(S \rightarrow S')$ (respectivement $\Gamma(S' \rightarrow S)$) représentent les probabilités de transition par unité de temps de l'état S à l'état S' (respectivement de l'état S' à S).

L'équation maîtresse qui régit l'évolution du système permet de déterminer ses états d'équilibre. A l'équilibre thermodynamique, autant de transitions de S à S' que de S' à S sont favorables. $\frac{dP(S, t)}{dt}$ vaut alors zéro. La distribution des probabilités de l'état d'équilibre est donc une solution stationnaire de l'équation maîtresse :

$$\Gamma(S \rightarrow S') P(S) = \Gamma(S' \rightarrow S) P(S') \quad (\text{I-23})$$

La distribution microcanonique est une solution d'équilibre de l'équation maîtresse pour un système isolé. Grâce à l'équation dite « du bilan détaillé » (équation I-23), et au "théorème H" de Boltzmann, qui montre que l'évolution spontanée d'un système macroscopique placé dans un état hors d'équilibre se produit dans un sens unique vers l'équilibre, on est assuré que l'équation maîtresse converge vers un unique état d'équilibre quelque soit la distribution initiale [20].

Les modèles de calcul de l'énergie de migration (FIS, LC1 et LC2) respectent bien le bilan détaillé.

II.2.2 L'algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis, bien que très simple, n'en est pas moins très puissant. Il permet de générer une succession de configurations microscopiques à partir d'une configuration initiale aléatoire. Il peut être résumé par le schéma suivant :

- une configuration aléatoire S_0 est générée et son énergie totale E_0 est calculée ;
- une configuration S_i ($i \geq 1$), accessible depuis la configuration S_{i-1} , est choisie au hasard parmi toutes les configurations possibles¹ et son énergie totale E_i est calculée ;
- si $E_i - E_{i-1} \leq 0$, la nouvelle configuration est acceptée ;

¹ Le passage d'une configuration S_{i-1} à une configuration S_i est défini par l'utilisateur : il peut se faire par le déplacement d'un atome d'une certaine distance, par l'échange entre deux atomes, par le déplacement d'un groupe d'atomes...

- si $E_i - E_{i-1} > 0$, la nouvelle configuration est acceptée avec la probabilité $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ où T est la température. Un nombre aléatoire ζ compris entre 0 et 1 est alors généré et comparé à $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$. Si $\zeta \leq \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$, la nouvelle configuration est retenue. Si, en revanche, $\zeta > \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$, la nouvelle configuration est rejetée.
- l'algorithme reprend à la seconde étape jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Ainsi, à chaque pas MC, il est nécessaire de calculer une seule différence d'énergie, qui, si les deux configurations sont "topologiquement" proches, peut être évaluée rapidement d'un point de vue numérique. Mais cet algorithme est peu efficace lorsque la température diminue ou lorsque l'on approche de points critiques car le taux d'acceptation des nouvelles configurations devient alors trop faible [21].

II.2.3 L'algorithme du temps de résidence

Contrairement à l'algorithme de Metropolis, l'algorithme du temps de résidence permet d'introduire la notion de temps. En effet, la transition entre deux états suit un chemin physique dans l'espace des phases caractérisé par une probabilité de transition définie, la plupart du temps, par une énergie d'activation. Dans notre cas, deux états successifs diffèrent uniquement par la position du ou des défauts qui diffusent (lacune ou interstitiel par exemple) et qui ont migré d'une longueur de saut entre les deux configurations.

D'après la théorie de la marche aléatoire, la probabilité pour que le temps de résidence t_{res} d'un défaut sur un site i vaille t (sachant que le défaut est arrivé à $t = 0$ sur le site considéré) suit une loi de Poisson :

$$P(t = t_{res}) = \bar{\nu} \exp(-t\bar{\nu}) \quad (I-24)$$

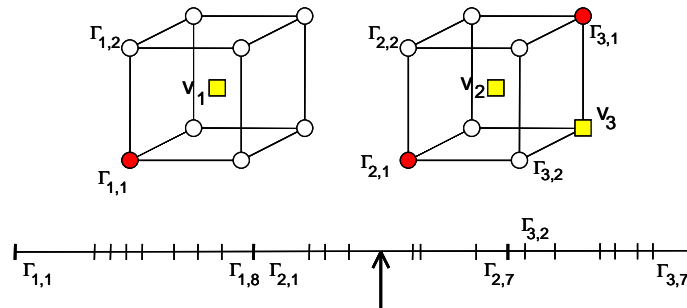
où $\bar{\nu}$ est la fréquence de saut. Cette relation est obtenue en supposant qu'à tout instant t , la probabilité pour que le défaut quitte son site entre t et $t + dt$ est $\bar{\nu}dt$. La théorie de l'état de transition de Vineyard [22] permet de donner une expression pour $\bar{\nu}$ en fonction des paramètres microscopiques (barrières de migration et fréquences de vibration).

L'algorithme du temps de résidence peut être décrit de la façon suivante :

- une configuration aléatoire S_0 est générée et son énergie totale E_0 est calculée ;
- à partir d'une configuration donnée S_i ($i \geq 1$), les probabilités Γ_{jk} de tous les sauts possibles, effectués par les défauts diffusants j sur une longueur de saut et dans toutes les directions de saut possibles, sont calculées ;
- pour choisir le saut à effectuer, un nombre aléatoire ζ est tiré entre 0 et $\sum_{j,k} \Gamma_{jk}$ qui correspond à la fréquence de saut indépendamment du type de saut.

- le saut sélectionné, m , du défaut l est celui pour lequel $\sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^{m-1} \Gamma_{jk} \leq \zeta < \sum_{j=1}^l \sum_{k=1}^m \Gamma_{jk}$ et le pas de temps moyen, Δt , est $\Delta t = \frac{1}{\sum_{j,k} \Gamma_{jk}}$. Plus les fréquences de saut sont faibles, plus le temps simulé par le MCC est grand.

Figure I-8 : Schéma explicatif montrant comment un saut est choisi dans l'algorithme du temps de résidence. Les deux cubes représentent deux endroits distincts du cristal. Chacun des atomes voisins des 3 lacunes présentes peut sauter sur un site vacant. Pour déterminer quel événement aura effectivement lieu, on calcule les probabilités de saut de chacun des atomes voisins, et on sélectionne un saut parmi tous les sauts possibles. Le choix de ce saut se fait avec une probabilité fonction de la probabilité qu'il a de se produire, donc fonction de l'énergie de migration de cet atome vers la lacune.



Pour la diffusion de la lacune, on suppose, dans le modèle de Young et Elcock [23], que la diffusion s'effectue par des sauts de lacunes sur des sites premiers voisins selon un procédé thermiquement activé dont la fréquence est donnée par :

$$\Gamma_i = \nu \exp\left\{-\frac{E_{a_i}}{kT}\right\} \quad (\text{I-25})$$

où ν est la fréquence d'attaque qui est supposée être indépendante de la configuration de l'alliage. Dans notre modèle, elle sera fixée à 6.10^{12} s^{-1} . E_{a_i} est l'énergie d'activation de l'atome i , nécessaire pour arriver en position de col. L'énergie d'activation dépend de l'environnement et différents modèles associés à différents paramètres sont possibles (cf chapitre III, paragraphe III.2.1.3).

II.3. Techniques de calcul utilisées

Le code *ab initio* VASP utilisé au cours de ce travail et les techniques de simulation mises en œuvre sont décrits ci-après ainsi que les conditions de simulation et les définitions utilisées dans l'analyse des résultats :

- détermination des énergies à partir des calculs *ab initio*,

- détermination du temps de simulation en MCC,
- effet de la taille de boîte en MCC,
- définition de la solution solide et du facteur d'avancement.

II.3.1 Les calculs *ab initio*

II.3.1.1 Le code *ab initio* utilisé

Les calculs *ab initio* ont tous été réalisés avec la version 4.6 du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [24, 25]. Dans ce code, les concepts de DFT exposés précédemment ont été mis en œuvre pour résoudre l'hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham à l'aide d'algorithmes performants. Pour décrire l'interaction électron – ion, les calculs ont été effectués sur une base d'ondes planes, en utilisant des pseudopotentiels non-locaux ultra doux (USPP) de type Vanderbilt [26]. Ils sont issus de la librairie fournie avec VASP. Des comparaisons entre l'approche USPP et des pseudopotentiels de type PAW (en anglais : Projector Augmented Wave) [27, 28] sont exposés dans l'Annexe 2. Les termes d'échange et corrélation ont été décrits par une fonctionnelle de Perdew-Zunger [29] avec une correction non-locale de la forme de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew et Wang [30]. Les calculs ont tous été réalisés dans cette approximation avec des spins polarisés en utilisant l'approche de la supercellule avec des conditions aux limites périodiques. La zone de Brillouin a été échantillonnée selon la méthode de Monkhorst-Pack [31]. Les calculs des énergies de défauts ont été réalisés à volume constant donc en ne relaxant que les positions des atomes² dans une supercellule dimensionnée avec le paramètre de maille d'équilibre du Fer- α , égal à 0,28544 nm. Les relaxations ont toutes été effectuées avec l'algorithme du gradient conjugué. Une comparaison entre ces différentes méthodes pour calculer l'énergie des défauts dans le fer a été menée par Domain et Becquart [32]. L'énergie de coupure des ondes planes a été choisie égale à 240 eV. Un "smearing" de 0,2 eV a été utilisé. La convergence des calculs en fonction de la taille de la supercellule a été analysée précédemment par Domain et Becquart [32] pour le Fe- α . Elle est atteinte la plupart du temps pour des supercellules de 54 atomes échantillonnées avec $5 \times 5 \times 5$ points k, notamment lorsque aucun interstitiel n'est mis en jeu. Ainsi, dans cette étude, les calculs ont été réalisés soit avec une supercellule de 54 atomes avec une zone de Brillouin échantillonnée avec 125 points k soit avec une supercellule de 128 atomes avec 27 points k.

II.3.1.2 Définition des énergies *ab initio*

Afin d'éviter toute ambiguïté, nous donnons ci-dessous les définitions et méthodes de calcul des propriétés qui ont été déterminées par calcul *ab initio*.

L'énergie de liaison entre deux entités A et B dans une matrice de fer cc contenant N sites atomiques est donnée par la différence d'énergie entre la matrice contenant les défauts A et B

² VASP permet également de relaxer le volume et la forme de la supercellule.

n'interagissant pas et la même matrice constituée des défauts A et B interagissant. Cependant, comme la taille des supercellules utilisées dans les calculs *ab initio* est limitée, il est difficile d'avoir une supercellule dans laquelle des défauts A et B n'interagissent pas. Une autre méthode a donc été utilisée pour calculer l'énergie de liaison. Dans cette méthode, l'énergie $E(N - 1 + A)$ de la supercellule contenant seulement le défaut A est ajoutée à l'énergie $E(N - 1 + B)$ de la supercellule contenant uniquement le défaut B. A cette somme, on soustrait la somme de l'énergie $E(N - 2 + A + B)$ de la supercellule contenant les deux défauts A et B en interaction et de l'énergie (E_{ref}) de la supercellule sans défaut. Les différents calculs sont tous réalisés dans les mêmes conditions (taille de la supercellule, nombre de points k, énergie de coupure). La relation donnant l'énergie de liaison est la suivante :

$$E_{liaison}(A, B) = [E(N - 1 + A) + E(N - 1 + B)] - [E(N - 2 + A + B) + E_{ref}]. \quad (I-26)$$

A partir de cette définition, l'énergie de liaison est une énergie de dissociation qui lorsqu'elle est positive indique une interaction attractive.

Cette définition peut être étendue à trois, quatre et plus entités, suivant le schéma :

$$E_{liaison}(A_1, A_2, \dots, A_n) = \sum_{i=1, \dots, n} E(A_i) - [E(A_1 + A_2 + \dots + A_n) + (n - 1)E_{ref}]. \quad (I-27)$$

Pour caractériser les solutions solides, l'énergie de solution est donnée par la formule :

$$E_{solution}(A \rightarrow Fe) = E((N - 1)Fe + A)_{bcc} - \frac{N - 1}{N} E_{ref} - E(A_{ref}). \quad (I-28)$$

C'est une enthalpie à dilution infinie dans laquelle $E((N - 1)Fe + A)_{bcc}$ est l'énergie de la supercellule contenant $(N - 1)$ atomes de Fe et un atome de soluté A, E_{ref} est l'énergie de la supercellule contenant N atomes de Fe et $E(A_{ref})$ est l'énergie de cohésion du soluté A dans l'état de référence choisi. L'état de référence est pris comme celui de la structure la plus stable du métal A à T ambiante, excepté pour le Mn. En effet, cet élément relaxant dans une structure cubique complexe dont la maille primitive contient 58 atomes, non équivalents d'un point de vue magnétique [33], la structure cc a été choisie comme structure de référence. D'après cette définition, une énergie de solution positive pour le système FeA indique une tendance à la précipitation pour le soluté A.

L'énergie de formation de la lacune correspond à l'énergie nécessaire pour introduire une lacune dans une matrice d'un composant X. Elle est donnée par la relation :

$$E_{formation}(V^X) = E((N - 1)X) - \frac{N - 1}{N} E(NX). \quad (I-29)$$

$E((N - 1)X)$ est l'énergie de la supercellule contenant $(N - 1)$ atomes de type X et $E(NX)$ l'énergie de la supercellule sans défaut, c'est-à-dire contenant N atomes de type X.

L'énergie de migration correspond à l'énergie nécessaire pour franchir le point col. Elle est donc donnée par la différence entre l'énergie du système avec l'atome migrant au point col et celle avec l'atome migrant dans sa position initiale. Dans cette étude, nous avons

généralement calculé l'énergie de migration à l'aide de la méthode de la bande élastique [34, 35]. Cette méthode permet de trouver l'emplacement du point col en déterminant les énergies de système de positions successives de l'atome migrant sur le chemin de migration. L'atome migrant est contraint de rester dans l'hyperplan défini par les configurations initiale et finale. Dans le cas de la migration d'un soluté dans une matrice de fer pure, pour des raisons de symétrie, le point col est donné simplement par le milieu du chemin de migration. Après avoir vérifié que ce point correspond bien à un point selle, il suffit donc de déterminer l'énergie dans cette position et d'y soustraire l'énergie du système avec l'atome migrant dans sa position initiale.

Dans ce qui suit, nous présentons certains détails techniques relatifs à l'application du MCC à notre étude.

II.3.2 Le Monte Carlo cinétique

II.3.2.1 Le réseau cristallin

Le réseau cristallin sur lequel les simulations de MCC sont réalisées peut être soit relaxé, soit rigide. Dans un réseau relaxé, les forces élastiques, dues notamment aux différentes tailles de chaque élément et exercées sur chaque atome sont prises en compte explicitement. Dans un réseau rigide, en revanche, les atomes sont tous représentés par des sphères dures migrant d'un site cristallographique vers un autre site cristallographique. Pour des raisons de rapidité et puisque les atomes des alliages que nous étudions sont tous quasiment de même taille, excepté pour le Si qui est plus petit, nous avons utilisé un réseau rigide pour nos simulations de MCC. Néanmoins, nous prenons en compte de manière indirecte les réponses élastiques du réseau par l'intermédiaire des calculs *ab initio* puisque les propriétés utilisées lors de l'ajustement des paramètres de notre modèle sont celles obtenues lorsque le cristal a été relaxé.

II.3.2.2 Les conditions aux limites

Le choix des conditions aux limites dépend du type d'expérience que l'on veut reproduire : matériau en volume parfait, matériau en volume avec des joints de grains, lames minces de microscopie électronique ou encore étude d'événements isolés dans un matériau de taille infinie. Ainsi les conditions aux limites peuvent être périodiques : dans ce cas, tout défaut ponctuel sortant de la boîte de simulation y est réintroduit par la face opposée de la boîte. On peut également utiliser des conditions de bords dites absorbantes pour simuler la présence de joints de grains. Grâce à ces surfaces, les défauts sortant de la boîte de simulation disparaissent. Si le défaut est un interstitiel, celui-ci est stocké dans un réservoir ; si c'est une lacune, soit un atome du réservoir (si celui-ci n'est pas vide) soit un atome de Fe (si le réservoir est vide) est introduit à sa place dans la boîte de simulation. L'utilisation d'un

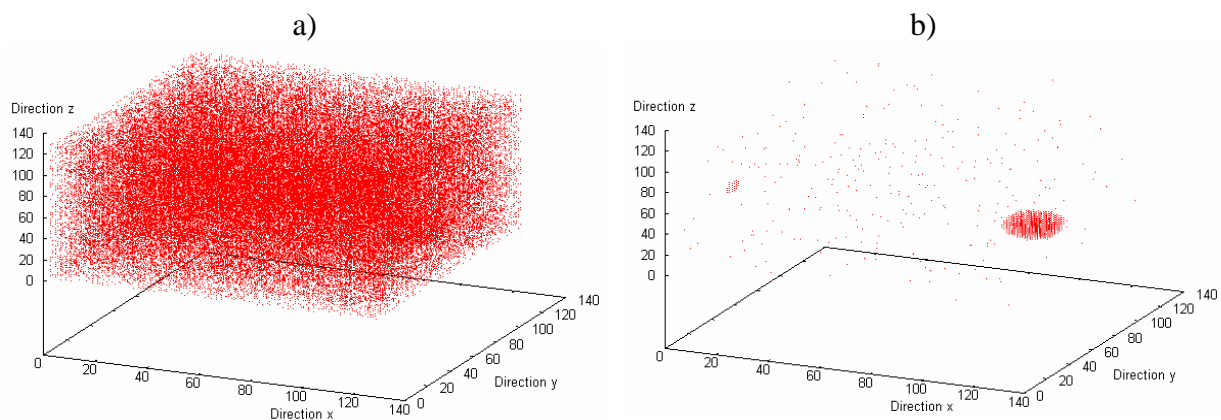
réservoir permet de conserver une composition constante du système. Les surfaces absorbantes peuvent être utilisées sur toutes les faces de la boîte de simulation simultanément ou seulement suivant une seule direction.

II.3.2.3 La détermination du temps « physique »

Le recuit thermique est simulé en introduisant une lacune dans la boîte de simulation. Deux problèmes se posent pour définir un temps physique. D'une part, la concentration en lacunes dans la boîte de simulation est très élevée (dans une boîte de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$, la concentration est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ fraction atomique), comparée à la concentration de lacunes à l'équilibre expérimentale (de l'ordre de $10^{-13} - 10^{-11}$ fraction atomique). D'autre part, la lacune peut être piégée, l'empêchant de diffuser et d'être efficace pour la précipitation.

Il s'avère que dans un alliage binaire FeCu, par exemple, cette lacune se retrouve très souvent piégée au contact des atomes de Cu, isolés ou en amas. Ce phénomène modifie la concentration en lacunes de la solution solide, celle-ci devenant nulle.

Figure I-9 : Positions successives de la lacune tous les 1000 pas MC dans les cas où celle-ci n'est quasiment pas piégée par le Cu (a) et dans celui où la lacune est facilement piégée (b). La boîte de simulation est composée au départ d'un alliage FeCu contenant un gros amas de Cu dans lequel la lacune a été piégée comme on peut le voir sur la figure b.



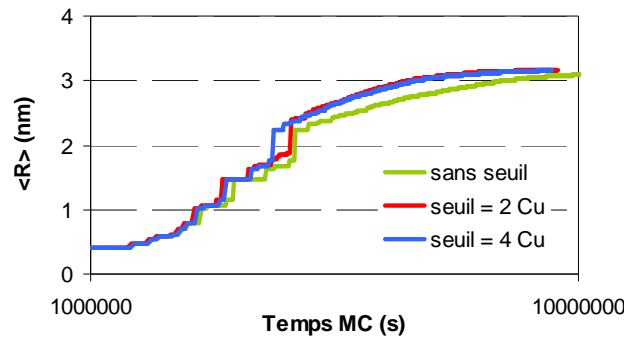
Afin de mettre en évidence le piégeage de la lacune dans les amas de Cu, nous avons suivi le chemin parcouru par la lacune dans une boîte de simulation. Ces simulations ont débuté à partir de la microstructure d'un alliage FeCu contenant déjà un amas de Cu, les autres atomes de Cu étant dans la solution solide et dans des petits amas. Nous avons réalisé deux simulations : une pour laquelle la lacune est facilement piégée (avec une faible énergie de formation de la lacune dans le Cu cc) et une autre pour laquelle la lacune n'est quasiment pas piégée (avec une énergie de formation de la lacune dans le Cu cc plus élevée). Les graphiques montrant les positions successives de la lacune tous les 1000 pas MC pendant 100 millions de pas, obtenues dans les deux cas, sont donnés dans la Figure I-9. Ainsi, dans le cas où la lacune

est facilement piégée, celle-ci n'a migré quasiment que dans le précipité de Cu, ne faisant pas évoluer la microstructure du système.

Afin de prendre en compte cet effet de piégeage de la lacune, nous avons choisi de n'incrémenter le temps que lorsque la lacune se trouve dans la matrice, comme l'ont proposé Le Bouar et Soisson [36]. Il a donc fallu déterminer un critère permettant de déterminer quand la lacune se trouve dans la matrice et quand elle se trouve dans les précipités.

Une étude comparative a été réalisée pour déterminer le nombre maximum d'atomes de Cu entourant la lacune devant être choisi pour définir si la lacune se trouve dans la matrice. La comparaison a été faite sur l'évolution cinétique du rayon moyen des amas de Cu entre le cas où le temps est incrémenté à chaque pas MC, quelque soit l'environnement de la lacune, et les cas où le temps n'est plus incrémenté dès lors que la lacune est entourée par au moins deux ou quatre atomes de Cu. Les courbes comparatives, obtenues pour le recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu avec les interactions de paires du Tableau III-11, apparaissent dans le Graphique I-1. Les trois courbes sont semblables pendant la phase de nucléation, ce qui indique, comme nous nous y attendions, que la lacune n'est quasiment jamais entourée par plus d'un atome de Cu pendant cette phase. Cependant, pendant la phase de croissance, la courbe obtenue en incrémentant le temps à chaque pas MC diffère des deux autres, qui elles sont très similaires. Il a ainsi été décidé de ne pas incrémenter le temps dès qu'au moins deux atomes de Cu entourent la lacune, c'est-à-dire sont en position premiers voisins de la lacune.

Graphique I-1 : Comparaison entre les cinétiques d'évolution du rayon moyen des amas de Cu pour le recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu en fonction du nombre minimal d'atomes de Cu entourant la lacune à partir duquel le temps MC n'est plus incrémenté.



Enfin, l'incrémentation du temps MC doit également tenir compte de la sursaturation en lacunes, ce qui se fait généralement en utilisant l'équation suivante [37] :

$$t = \left(\frac{C_{lac, sim}}{C_{lac, réel}} \right) t_{MC} \quad (I-30)$$

Pour estimer la valeur de $C_{lac, réel}$, il est possible de prendre en compte une matrice pure en Fe, si on considère que l'alliage est tellement dilué en Cu que cet élément n'a aucun effet sur cette valeur. $C_{lac, réel}$ est alors donnée par la relation :

$$C_{lac,réel} = \exp\left(-\frac{E_{for}(lac^{Fe})}{kT}\right) \quad (I-31)$$

La valeur de $C_{lac,réel}$ peut également être estimée en prenant en compte la composition de l'alliage, donc, dans le cas présent, la teneur en Cu. La relation communément utilisée a alors la forme suivante [38] :

$$C_{lac,réel} = \exp\left(-\frac{E_{for}(lac^{Fe})}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \left[1 - 8x_{Cu} - 6x_{Cu} + 8x_{Cu} \exp\left(\frac{E_{liaison}^{(1)}(lac-Cu)}{kT}\right) + 6x_{Cu} \exp\left(\frac{E_{liaison}^{(2)}(lac-Cu)}{kT}\right)\right] \quad (I-32)$$

où x_{Cu} est la concentration en Cu dans l'alliage, $E_{liaison}^{(1)}(lac-Cu)$ et $E_{liaison}^{(2)}(lac-Cu)$ sont les énergies de liaison lacune – Cu respectivement premiers et seconds voisins. D'après la thèse de M.H. Mathon [39] sur le système FeCu, le rapport $\frac{\Delta S}{k}$ vaut 2. Néanmoins, cette façon de

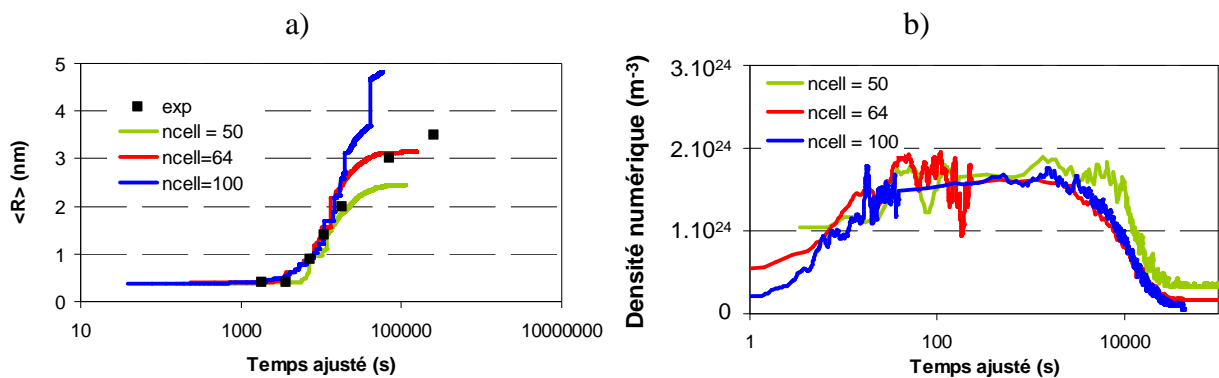
réajuster le temps ne nous a pas paru satisfaisante car les courbes obtenues se trouvent généralement décalées par rapport aux courbes expérimentales. De plus, l'ampleur du décalage n'est pas constante et ne semble pas facilement prévisible. Il a ainsi été décidé de réajuster le temps MC directement sur le temps expérimental et de n'utiliser les équations I-30 et I-32 seulement quand l'information sur le temps n'est pas précisée. Pour cela, à partir du rapport entre le temps réel de recuit et le temps simulé, choisis pour des microstructures équivalentes, nous avons estimé un facteur multiplicateur. Ce facteur est ensuite utilisé pour réajuster le temps MC tout au long du recuit. Il y a deux avantages à cette méthode. Elle permet premièrement de pouvoir comparer directement les différentes cinétiques de précipitation obtenues avec différentes séries de propriétés (les échelles de temps étant les mêmes). Deuxièmement, elle permet de vérifier très facilement si l'évolution de la cinétique de précipitation simulée est proche de celle obtenue expérimentalement. Quoique pas entièrement satisfaisante non plus, puisqu'il est nécessaire d'avoir un résultat expérimental, c'est la méthode que nous avons utilisé dans ce travail.

II.3.2.4 L'effet de la taille de la boîte de simulation

Les simulations de recuit thermique ont toutes été réalisées dans des boîtes de simulation contenant 64 cellules unité dans chacune des trois directions de l'espace. Ce paramètre est important pour les simulations car la boîte doit être assez grande pour que les résultats ne soient pas entachés par les erreurs statistiques dues à un nombre d'atomes de solutés trop petit. Cependant, la boîte ne doit pas être trop grande non plus pour que les temps de simulation ne soient pas pénalisants et que les simulations en elles-mêmes soient réalisables sur nos ordinateurs. La taille de la boîte a donc été choisie après une étude de l'influence de ce paramètre sur la cinétique de précipitation du Cu lors du recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu. Une comparaison entre la cinétique expérimentale, obtenue par SAT par Pareige [40], et les cinétiques obtenues dans des boîtes contenant 50, 64 et 100 cellules unité

dans chacune des trois directions de l'espace apparaît dans le Graphique I-2. Le paramétrage obtenu à partir des propriétés du Tableau III-9 a été utilisé pour ces simulations. On n'observe pas d'effet notable sur la densité numérique maximale des amas (Graphique I-2.b). Les densités numériques minimales, en revanche, évoluent, celles-ci augmentant quand la taille de la boîte diminue. De plus, la taille de la boîte a une influence sur l'évolution du système puisque la taille maximale des amas de Cu formés augmente avec celle-ci (Graphique I-2.a). Avec la plus grosse taille de boîte, les amas deviennent beaucoup plus gros que ceux observés expérimentalement. En effet, dans cette boîte de simulation, deux précipités ont grossi puis ont coagulé³ (phénomène marqué par l'ascension verticale de la courbe d'évolution du rayon moyen des amas) et le précipité alors formé a continué de grossir grâce aux atomes de Cu toujours en sursaturation dans la solution solide. La coagulation, phénomène rare, s'est produite à cause d'une taille de boîte petite par rapport à la taille des deux amas formés (ils avaient une forte probabilité de se trouver proches l'un de l'autre). Ce processus entraîne une cinétique de précipitation beaucoup trop rapide par rapport à la cinétique expérimentale puisque la coalescence⁴ est un processus beaucoup plus lent que la coagulation. Cependant, comme les deux précipités formés avant la coagulation avaient la même taille et comme les fluctuations statistiques n'existent pas, la coalescence n'a pas pu avoir lieu.

Graphique I-2 : Influence de la taille de la boîte sur la cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu et de leur densité numérique pour l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu vieilli à 500 °C.



Comme nous nous intéressons à la simulation des premiers stades (nucléation et croissance) de la précipitation, la taille de boîte intermédiaire avec 64 cellules unité dans les trois directions de l'espace a été choisie. C'est d'ailleurs cette taille de boîte qui est généralement utilisée [37, 36, 41], simplement car les temps de simulation deviennent prohibitivement longs avec une boîte constituée de 100 cellules unité dans les 3 directions de l'espace. Quelque soit le modèle de MCC, il serait de toute façon impossible de simuler totalement la phase de

³ La coagulation entre deux précipités se produit quand ceux-ci, devenus proches, s'attirent l'un vers l'autre, et finissent par ne former plus qu'un précipité. Ce phénomène est différent de la coalescence car il se produit sans la dissolution d'un précipité.

⁴ La coalescence correspond à la croissance des gros amas au détriment des plus petits d'entre eux. Les petits amas doivent donc se dissoudre pour avoir un phénomène de coalescence.

coalescence au cours de laquelle la structure des précipités change (transformation cc → cfc) puisque les simulations sont faites sur un réseau rigide cc.

II.3.2.5 Solution solide et facteur d'avancement

Pour simuler une solution solide, les atomes de soluté sont introduits aléatoirement dans la boîte de simulation. Ainsi, en fonction de la teneur en Cu introduite, il se forme des petits amas de Cu contenant quelques atomes. Dans un alliage Fe – 0,6 %at. Cu, les amas formés contiennent au maximum 3 atomes, dans un alliage Fe – 1,4 %pds Cu, ils contiennent jusqu'à 4 atomes et dans un alliage Fe – 1,5 %pds Cu, les amas sont composés de 6 atomes au maximum. Par conséquent, dans les expériences de recuit de ces alliages binaires, les amas dont la taille n'excède pas la taille maximale des amas formés aléatoirement, sont considérés comme faisant partie de la solution solide.

Pour caractériser une solution solide, le facteur d'avancement est généralement utilisé. Dans le cas d'un alliage FeCu par exemple, ce facteur est donné par le rapport entre la teneur en Cu dans les amas à un temps donné par la teneur en Cu dans les amas pour un temps infini. La relation utilisée est donc :

$$\zeta(t) = \frac{C_{Cu}(0) - C_{Cu}(t)}{C_{Cu}(0) - C_{Cu}(\infty)} \quad (\text{I-33})$$

où $C_{Cu}(t)$ est la teneur en Cu dans la solution solide à un temps donné, qui tend vers la solubilité limite $C_{Cu}(\infty)$. En général, le facteur d'avancement atteint d'autant plus vite la saturation (~ 1) que la température est élevée.

II.3.2.6 Traitement des données

Les amas de solutés qui se forment dans la boîte de simulation sont détectés en cours de simulation tous les N pas Monte Carlo, N étant fixé par l'utilisateur. Un programme permet alors de parcourir la boîte afin de repérer tous les atomes de solutés, qui sont caractérisés par leur nature (tous les atomes sont considérés de même taille). Dès qu'un soluté est détecté, tous les atomes qui lui sont premiers et seconds voisins sont parcourus et ainsi de suite tant que des atomes de solutés sont détectés. Les amas ainsi repérés sont définis par une position spatiale dans la boîte de simulation, une composition (nombre d'atomes de solutés de chaque espèce) et par un nombre d'atomes. Le rayon de chaque précipité formé peut alors être déterminé ; il suffit de le considérer sphérique. De plus, à l'aide du logiciel de visualisation xmakemol, il est possible de connaître l'emplacement de chaque atome de soluté dans un amas, ce qui nous permet de différencier notamment les atomes appartenant au cœur du précipité de ceux appartenant à son interface.

III. Conclusion

Nous avons présenté trois techniques expérimentales de caractérisation des matériaux très puissantes et complémentaires. La SAT permet de caractériser très précisément les précipités, la DNPA permet d'avoir des informations quantitatives moyennées sur de larges volumes principalement concernant les précipités et la SAP permet notamment d'avoir une vision d'ensemble concernant les défauts lacunaires.

Nous avons également présenté les bases théoriques des techniques de simulation à l'échelle atomique que nous avons utilisées pour modéliser l'évolution moyen terme du dommage sous irradiation. Ces techniques sont les calculs *ab initio* et la méthode de Monte Carlo cinétique. Plus précisément, les calculs *ab initio* ont été effectués pour déterminer les propriétés du système Fe-CuNiMnSi utilisées, ensuite, dans le code de MCC pour obtenir les interactions de paires définissant le modèle de cohésion du système.

Tout au long du mémoire, les résultats obtenus grâce aux techniques de simulation seront comparés aux résultats expérimentaux pertinents de la littérature, puisque les techniques de caractérisation et de simulation utilisées donnent des résultats à des échelles identiques donc directement comparables.

Bibliographie du Chapitre I

- [1] M. Akamatsu-Jousset, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay (1994).
- [2] C.A. English, G. Gage, R.M. Boothby, S.R. Ortner, P. Hähner et H. Stamm, rapport AEA-T-1077 (1996).
- [3] M. Valo, K. Saavinen, P. Hautajarvi et J.R. Hawthorne, Effects of Radiation on Materials: 15th International Symposium, ASTM STP 1125, Philadelphia, 1991, 172.
- [4] J. Kuriplach, communication privée.
- [5] P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1994).
- [6] C. Schmuck-Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1997).
- [7] F. Ducastelle, Order and Phase stability in alloys, North-Holland (1991).
- [8] A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor et Y. Ohta, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 35.
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [11] M.S. Daw et M.I. Baskes, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1285.
- [12] M.W. Finnis et J.E. Sinclair, Phil. Mag. A 50 (1984) 45.
- [13] J.K. Norskov, Reports on Progress in Physics 53 (1990) 1253.
- [14] F. Ercolessi, E. Tosatti et M. Parinello, Surface Science 177 (1986) 314 ; *ibid.* Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 719.
- [15] C.S. Becquart, C. Domain, A. Legris et J.C. van Duysen, J. Nucl. Mater 280 (2000) 73.
- [16] E. Vincent, C.S. Becquart et C. Domain, J. Nucl. Mater. 351 (2006) 88.
- [17] J. Von Neumann et S. Ulam, Bull. Am. Math. Soc 51 (1945) 660.
- [18] W.W. Wood et F.R. Parker, J. Chem. Phys. 27 (1957) 720.
- [19] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- [20] B. Diu, C. Guthman, D. Lederer et B. Roulet, "Physique Statistique", Hermann (1989) chapitre 4.
- [21] Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, edited by K. Binder, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo (1987).
- [22] G.H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 121.
- [23] W.M. Young et E.W. Elcock, Proc. phys. Soc. 89 (1966) 735.
- [24] G. Kresse et J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558 ; *ibid.* Phys. Rev. B 49 (1994) 14251.
- [25] G. Kresse et J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [26] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 32 (1985) 8412.
- [27] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [28] G. Kresse et D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [29] J.P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [30] J.P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1991) 13244.

- [31] H.J. Monkhorst et D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [32] C. Domain et C.S. Becquart, Phys. Rev. B 65 (2002) 024103.
- [33] D. Hobbs, J. Hafner et D. Spišák, Phys. Rev. B 68 (2003) 014407.
- [34] G. Mills, H. Jonsson et G. K. Schenter, Surface Science 324 (1995) 305.
- [35] H. Jonsson, G. Mills et K. W. Jacobsen, Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions, in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, ed. B. J. Berne, G. Ciccotti et D. F. Coker (World Scientific, 1998).
- [36] Y. Le Bouar et F. Soisson, Phys. Rev. B 65 (2002) 094103.
- [37] F. Soisson, A. Barbu et G. Martin, Acta Mater. 44 (1996) 3789.
- [38] J.-I. Takamura, in : R.W. Cahn (Ed.), Physical Metallurgy, second revised ed., North-Holland Publishing Company (1970) Chapter 14, 867.
- [39] M.H. Mathon, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1995).
- [40] P. Pareige, communication privée.
- [41] S. Schmauder et P. Binkele, Comp. Mat. Sci. 24 (2002) 42.

Chapitre II

Bibliographie

Ce chapitre, dans une première partie, expose et dresse un bilan des résultats de la littérature, concernant l'évolution des solutés dans les alliages ferritiques, que ce soit sous recuit thermique ou sous irradiation. Les expériences utilisées pour valider les simulations réalisées au cours de notre travail seront décrites plus en détail.

Dans une seconde partie, les travaux de la littérature traitant de la simulation numérique à l'échelle atomique ou utilisant des données atomiques seront exposés.

Partie I : Résultats expérimentaux

Les défauts formés sous irradiation ont pu être observés expérimentalement grâce à des techniques comme la sonde atomique tomographique (SAT), la diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA), la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) et l'annihilation de positons (AP). Des essais de traction ou de micro-dureté Vickers permettent, quant à eux, de définir l'évolution de propriétés mécaniques telles que l'augmentation de la limite d'élasticité ainsi que l'augmentation de la dureté du matériau irradié.

La dureté totale d'un échantillon irradié peut se décomposer en deux principales contributions : une liée à la composition chimique du matériau et une autre liée aux défauts créés pendant l'irradiation, tels que les amas riches en Cu [1]. Une partie du durcissement est donc due aux précipités ou aux amas de solutés, ΔHV_{ppt} , et une autre aux amas de défauts ponctuels, $\Delta HV_{\text{d.p.}}$. L'incrément de dureté peut donc se mettre sous la forme :

$$\Delta HV_{\text{IRR}} = \Delta HV_{\text{ppt}} + \Delta HV_{\text{d.p.}} \quad (\text{II-1})$$

Les études faites sur les aciers industriels (tel que le 16MND5) sont indispensables mais difficiles à interpréter à cause de la multitude d'éléments présents. Elles ne permettent pas d'identifier le rôle de chaque élément ou de l'association de certains éléments. C'est pourquoi, de nombreuses études ont été effectuées sur la caractérisation d'alliages modèles à la fois sous irradiation et sous recuit thermique. L'objectif de ce chapitre est donc de faire une synthèse des résultats expérimentaux existants, obtenus sur des alliages modèles, principalement le FeCu, recuits thermiquement et irradiés aux neutrons, aux ions et aux électrons. Les mécanismes de précipitation dans des alliages ternaires FeCuNi, FeCuMn ainsi que dans des alliages quaternaires FeCuNiMn ont été étudiés dans le but de comprendre le rôle de chaque soluté sur le durcissement de l'acier que celui-ci agisse de façon isolée ou en synergie avec d'autres espèces.

Dans un premier temps, nous étudierons le vieillissement thermique d'alliages modèles. Puis, nous présenterons les effets de l'irradiation dans l'ordre suivant : l'irradiation neutronique, l'irradiation ionique et l'irradiation électronique. La différence majeure entre ces 3 types d'irradiation est que les neutrons et les ions entraînent principalement la formation de cascades de déplacements¹ dans le matériau alors que l'irradiation électronique ne conduit en général qu'à la formation de paires de Frenkel (lacune et interstitiel) isolées.

I. Le vieillissement thermique

Le Cu a été l'un des premiers éléments fragilisants découvert sous irradiation dans les aciers de cuve et de nombreuses études ont été réalisées sur l'alliage FeCu afin de comprendre et de caractériser la précipitation du Cu. Plus récemment, d'autres éléments d'alliage étant apparus comme pouvant avoir un rôle non négligeable, quelques études ont porté sur des alliages plus complexes comme le FeCuNi, le FeCuMn et le FeCuNiMn.

I.1. L'alliage modèle Fe-Cu

Hornbogen *et al.* [2, 3] firent partie des précurseurs concernant l'étude expérimentale de la précipitation du Cu dans le fer- α sous vieillissement thermique isochrone. Leur étude a été réalisée par MET sur des alliages contenant de 0,5 à 1,23 %pds de Cu à des températures allant de 500 à 800 °C environ. Ils ont établi que la précipitation était homogène pour des températures basses et pour des teneurs en Cu supérieures à 1%. Pour des teneurs en Cu plus faibles et des températures plus élevées, la précipitation a tendance à se faire d'abord sur les dislocations donc à être hétérogène. Les études de recuit thermique dans le FeCu ont donc, en général, été réalisées pour des teneurs en Cu comprises entre 0,7 % et 1,5 % à des températures de 500 ou 550 °C.

I.1.1 Composition chimique des précipités de Cu

Les études théoriques de précipitation classique (nucléation et croissance) montrent que les premiers précipités formés ont la composition d'équilibre de la phase nucléée prévue par le diagramme de phase [4]. Mais certains auteurs [4, 1] ont observé expérimentalement un décalage entre la teneur en Cu des amas et la composition d'équilibre prédite, suggérant un mécanisme de précipitation plus complexe.

Goodman *et al.* [4] ont étudié par sonde atomique la composition des précipités formés tout au long du vieillissement à 500 °C de l'alliage Fe – 1,4 %at. Cu. Les observations faites leurs ont permis de conclure que, jusqu'à une taille d'environ 5 nm, les précipités ne sont pas formés de plus de 50 % de Cu et que les amas de taille supérieure à 10 nm, obtenus après 120

¹ La définition d'une cascade de déplacements est donnée dans l'introduction de ce mémoire.

heures de recuit thermique, sont presque purs en Cu. Seuls les gros précipités ont une teneur en Cu égale à la teneur d'équilibre, prédite par le diagramme de phase FeCu. Akamatsu [1] obtient un résultat similaire sur l'alliage Fe – 0,7 %pds Cu vieilli à 500°C : le facteur A^2 obtenu par DNPA suggère qu'au bout de 8 heures, les précipités contiennent 80 % Fe, 14 % Cu et 6 % de lacunes et qu'après 64 heures de recuit thermique les plus gros précipités sont purs en Cu. Quelque soit la teneur initiale en Cu, la teneur en Cu des précipités augmenterait donc avec leur taille. Néanmoins les résultats de Goodman ont été remis en cause par de nombreux auteurs. En effet, Lucas et Odette [5], Buswell [6] ainsi que Kampmann et Wagner [7] suggérèrent tous que la composition obtenue par Goodman (~ 50 % Fe) n'est pas cohérente avec une interprétation raisonnable du signal généré dans les expériences de DNPA. La teneur en Fe dans les précipités serait donc beaucoup trop élevée. En effet, les mesures de DNPA obtenues par Kampmann et Wagner [7] indiquent que les précipités dont le diamètre est supérieur à 1 nm sont purs en Cu ; quant à Worrall *et al.* [8], ceux-ci observent par SAT et DNPA des amas de Cu avec environ 10 % de Fe au début du vieillissement à 550 °C de l'alliage Fe – 1,3 %pds Cu.

Buswell *et al.* [9] mettent en évidence une évolution de leurs résultats en fonction de la technique de caractérisation. En effet, après 2 heures de vieillissement thermique à 550 °C d'un alliage Fe – 1,3 %pds Cu, une première étude réalisée par microscopie à champs d'ions donnait une teneur moyenne en Cu des précipités égale à 67 %at. alors qu'une nouvelle étude au moyen d'une chambre cryogénique a montré que cette teneur atteignait 95 voire 100 %at. Cu.

En revanche, les résultats expérimentaux montrent tous qu'au moment du sur-vieillissement, les gros précipités formés sont quasiment purs en Cu [4, 10].

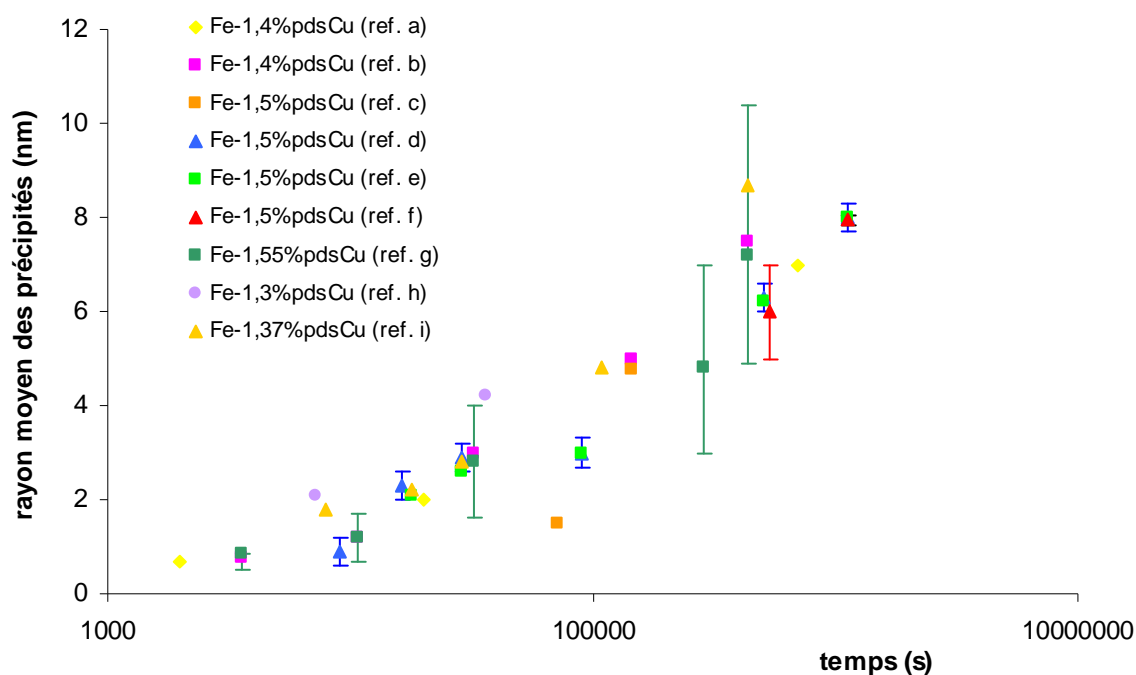
Les amas formés sous recuit thermique seraient d'abord des amas dilués en Cu, et évolueraient ensuite vers des précipités quasiment purs en Cu.

I.1.2 Taille des précipités

De nombreuses études portent sur l'évolution du rayon moyen des amas formés sous vieillissement thermique à 500 °C et 550 °C d'alliages ayant une teneur en Cu comprise entre 1,3 et 1,55 %pds. Ces études, effectuées avec des techniques très différentes (SAT, DNPA, MET, SAXS) à des périodes également très différentes, donnent des résultats homogènes. Les données collectées apparaissent dans le Graphique II-1.

² Une explication brève de ce facteur est donnée dans le Chapitre I, paragraphe I.1.

Graphique II-1 : Evolutions du rayon moyen des amas riches en Cu formés sous vieillissement à 500 °C en fonction du temps, obtenues expérimentalement pour des alliages contenant entre 1,3 et 1,55 %pds Cu.



ref. a : [11] ; ref. b : [12] ; ref. c : [13] ; ref. d : [14, 15] ; ref. e : [1] ; ref. f : [16] ;
ref. g : [17] ; ref. h : [9] ; ref. i : [18].

Le rayon moyen des précipités croît progressivement au cours du vieillissement thermique grâce à deux mécanismes à la fois successifs et concomitants : un mécanisme de croissance et un mécanisme de coalescence. La croissance s'effectue grâce à la diffusion du Cu depuis la solution solide pour alimenter les germes déjà formés. D'après la théorie de Zener [19], la croissance suit une loi en $t^{1/2}$, t étant le temps. La phase de coalescence, quant à elle, prend place une fois que la fraction volumique d'atomes précipités est stable. Pendant ce stade, la densité des amas de Cu diminue, alors que le rayon moyen des amas continue de croître. D'après Akamatsu [1], ce phénomène apparaît dès 32 heures de vieillissement à 500 °C de l'alliage Fe – 0,7 %pds Cu. La théorie de Lifshitz, Slyozov [20] et Wagner (LSW) [21], basée sur le principe d'évaporation-condensation des atomes de soluté, prévoit une évolution de la taille des amas en $t^{1/3}$, t représentant le temps. L'ensemble des mesures collectées dans le Graphique II-1, permet de retrouver ces deux exposants de croissance.

De nombreux auteurs observent l'apparition d'une distribution de taille bimodale pendant le sur-vieillissement. Ainsi, deux pics apparaissent dans les distributions de taille des précipités. Worrall *et al.* [8] utilisent deux pics pour décrire la distribution des amas, le premier étant centré sur une taille de 4 nm et le second sur une taille de 10 nm pendant le sur-vieillissement à 500 °C de l'alliage Fe – 1,3 %pds Cu. Goodman *et al.* [17], auparavant avaient obtenu ce même résultat. Plus récemment, Akamatsu [1] a mis en avant la présence d'une distribution bimodale des précipités dans l'alliage Fe – 0,7 %pds Cu après 128 heures de vieillissement à

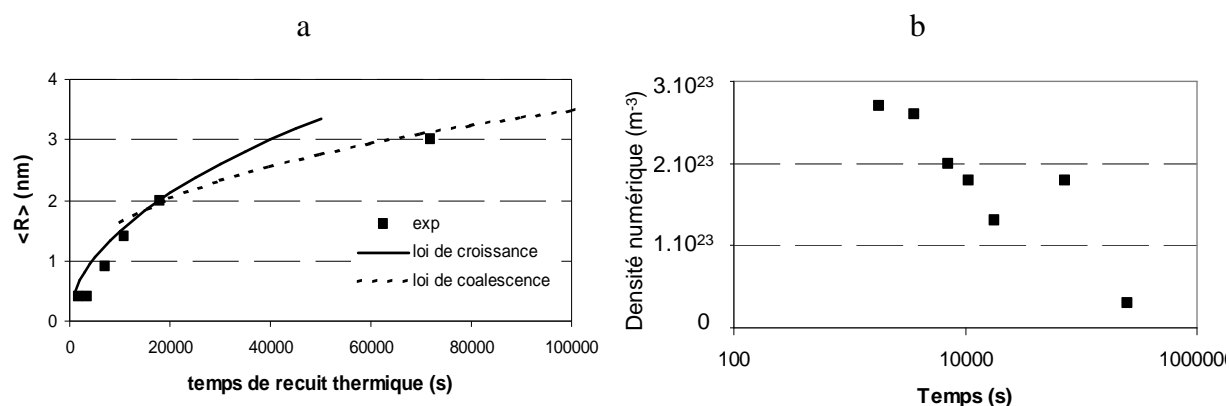
500 °C, les rayons moyens étant de 5,4 et 3,6 nm. Après 256 heures de vieillissement, il semblerait même qu'une distribution trimodale apparaisse dans l'alliage. Les rayons moyens des précipités valent alors 6,8, 5,3 et 3,7 nm.

Nous nous sommes appuyés sur une expérience particulière pour améliorer le paramétrage du modèle de MCC et valider nos résultats de simulation. Une étude réalisée par SAT sur l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu recuit à 500 °C par Pareige [22] a permis d'avoir accès à une cinétique de croissance des amas jusqu'à 20 heures de recuit thermique. L'évolution de la taille moyenne des rayons est représentée sur le Graphique II-2.a. Elle permet, elle aussi, de retrouver les lois classiques de croissance et de coalescence. La densité numérique a été estimée entre 3.10^{23} m^{-3} et 1.10^{23} m^{-3} (Graphique II-2.b). La densité numérique des précipités est supposée diminuer pendant la phase de coalescence. Dans cette expérience, la diminution est observée après une heure de recuit, ce qui indique que les phases de nucléation, croissance et coalescence se produisent simultanément, comme il est observé dans de nombreux alliages. Ces trois processus sont donc constamment en compétition. Des modèles permettant de décrire ces trois phases de façon simultanée ont été développés par Langer et Schwartz [23].

Graphique II-2 : Evolution de la microstructure mesurée par SAT 3D en fonction du temps de recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu.

a) Evolution du rayon moyen des amas de Cu. La courbe pleine représente la loi classique de croissance en $t^{1/2}$. La courbe en pointillés représente la loi de coalescence de LSW [20, 21] en $t^{1/3}$.

b) Evolution de la densité numérique des amas.



Sous recuit thermique, l'évolution du rayon moyen des amas de Cu suit une loi en $t^{1/2}$ pendant la phase de croissance et une loi en $t^{1/3}$ pendant la phase de coalescence. Pendant le survieillissement, une distribution de taille bimodale des amas semble apparaître.

I.1.3 Structure des précipités formés

Différents auteurs [16, 24, 25, 26] sont d'accord pour affirmer que les petits amas de Cu formés au début de la précipitation sont cohérents avec la matrice de Fe- α , donc de structure

cc, et qu'ils perdent leur cohérence à partir d'une taille critique. A la structure cc, succède une structure 9R, puis 3R et enfin cfc.

La structure 9R est semblable à une structure cfc avec une faute d'empilement tous les trois plans (séquences de plans du type ABC BCA CAB... au lieu de ABC ABC ABC...). La transformation $cc \rightarrow 9R$, martensitique, s'effectue quand l'énergie libre associée à l'énergie d'interface de la structure cc devient trop importante et supérieure à celle de la structure 9R [24]. La taille critique de cette première transformation de phase des amas a été évaluée à 6 nm par Othen *et al.* [24], à 4,2 nm par Osamura *et al.* [25] et à 5 nm par Goodman *et al.* [17]. La théorie classique de la nucléation, quant à elle, prévoit une perte de cohérence des précipités pour un diamètre de 4 nm [4], en accord avec les différents résultats expérimentaux. La croissance des précipités de structure 9R s'effectue par maclage en conservant une forme sphérique [26].

La structure 3R est une structure non cubique obtenue quand la faute d'empilement régulière des plans de base de la structure 9R a disparu. Mais les plans de base résultants de cette structure conservent l'espacement caractéristique des plans de base de la structure 9R. La structure 3R s'obtient par cisaillement de la structure 9R. Cette transformation se produit sur des précipités ayant atteint une taille d'environ 17 nm [27]. Les précipités de structure 3R ne sont pas maclés et prennent une forme ellipsoïdale [26].

Enfin, la structure 3R relaxe en structure cfc par rotation [27] quand les précipités ont atteint une taille d'environ 30 nm [26]. Les précipités de structure cfc adoptent ensuite l'orientation de Kurdjumov-Sachs selon laquelle $\{011\}_{\text{matrice}} // \{111\}_{\text{précipité}}$ et $\langle 111 \rangle_{\text{matrice}} // \langle 110 \rangle_{\text{précipité}}$.

Au cours du vieillissement thermique, les précipités de Cu subissent les transformations structurales suivantes : $cc \rightarrow 9R \rightarrow 3R \rightarrow cfc$.

I.1.4 Forme des précipités

D'après la théorie classique de la nucléation, les précipités sont de forme sphérique au début de la précipitation. En effet, le volume d'un atome de Cu n'étant que légèrement supérieur à celui d'un atome de Fe (+17,53 % [28]), la contribution de l'énergie d'interface à la force motrice est relativement importante comparée à l'énergie due aux déformations élastiques. Quand l'énergie élastique devient trop importante, les précipités prennent une forme cylindrique. La taille critique de cette modification de forme est estimée à environ 30 nm de diamètre [10]. Cette forme cylindrique semble donc apparaître quand les précipités prennent une structure cfc. Par diffraction électronique, Hornbogen et Glenn [2] ont analysé des particules cylindriques et observé que leur direction préférentielle de croissance est la direction $[110]_{\text{précipité}}$, qui est parallèle à la direction $[111]_{\text{matrice}}$ de la matrice de fer. Expérimentalement, différents auteurs [17, 29, 30] observent que les petits précipités ont une forme sphérique lorsque ceux-ci sont localisés dans la matrice. Ils prennent une forme plus allongée quand ils se forment sur une dislocation [29]. Les gros précipités de Cu, quant à eux, sont détectés soit sous forme cylindrique [30] soit sous forme ellipsoïdale [25].

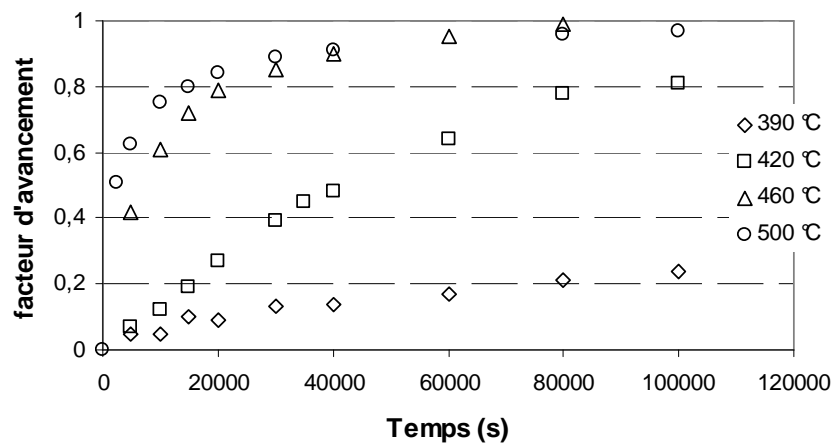
Sous recuit thermique, les précipités de Cu sont d'abord de forme sphérique puis prennent une forme cylindrique ou ellipsoïdale. Proche d'une dislocation, ils prennent directement une forme allongée.

I.1.5 Effet de la température

La majeure partie des études sur la précipitation du système FeCu a été réalisée à 500 ou 550 °C. Néanmoins, deux séries d'expériences ont été effectuées sur une gamme plus large de température. Nous avons utilisé ces deux séries de résultats pour valider l'effet de la température avec le modèle de MCC.

Lê *et al.* [13] ont étudié la précipitation de l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu pour différentes températures de recuit comprises entre 390 et 500 °C. L'avancement de la précipitation a été mesuré par des mesures de résistivité électrique. Sur le Graphique II-3 sont reproduites les courbes donnant le facteur d'avancement ($\zeta(t)$ défini dans le Chapitre I, paragraphe II.3.2.5) en fonction du temps pour les températures sur lesquelles nous avons basé nos tests : 390, 420, 460 et 500 °C. Très clairement, l'évolution du facteur d'avancement s'accélère lorsque la température de recuit augmente mais avec semble-t-il un ralentissement de la cinétique quand la température avoisine les 500 °C.

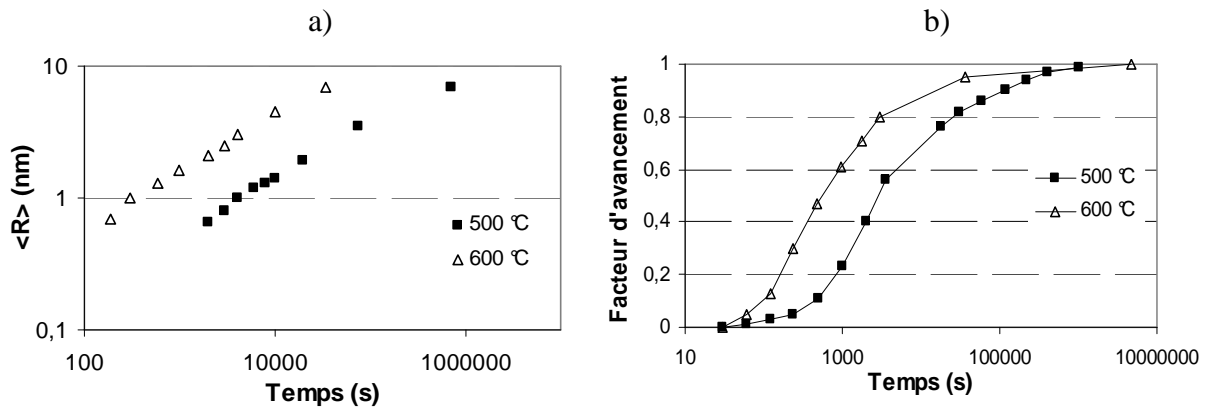
Graphique II-3 : Evolution du facteur d'avancement déterminé par résistivité électrique pour l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu recuit à 390, 420, 460 et 500 °C [13].



Récemment, Perez *et al.* [11] ont étudié la précipitation du Cu dans un alliage Fe – 1,4 %pds Cu à 500 et 600 °C en déterminant l'évolution cinétique du rayon moyen des amas par DXPA ainsi que l'évolution cinétique du facteur d'avancement par PTE. Ces mesures ont été faites pendant la phase de coalescence. Les deux séries de courbes apparaissent dans le Graphique II-4. En accord avec la théorie LSW, les exposants de croissance décrivant les évolutions des rayons moyens sont proches de 1/3. D'après le Graphique II-4, les cinétiques de croissance des amas ainsi que les cinétiques de précipitation sont retardées quand la température diminue.

Graphique II-4 : Reproduction des résultats de Perez et al. [11] obtenus sur un alliage Fe – 1,5 %pds Cu vieilli à 500 et 600 °C.

- a) Rayon moyen des précipités de Cu mesuré par DXPA en fonction du temps ;
 b) Facteur d'avancement mesuré par PTE en fonction du temps.



Remarque : les deux derniers points obtenus, donnant la taille des amas à 500 °C, n'ont pas été utilisés pour valider nos simulations. Pour ces durées de recuit, les précipités étant de grandes tailles, ceux-ci ont certainement changé de structure pour être de structure 9R ou cfc. Or ce comportement ne peut pas être reproduit par notre modèle de MCC puisque nous travaillons sur un réseau rigide cc. A 600 °C, pour des raisons similaires, les deux points reproduits donnant les valeurs du rayon moyen des amas les plus hautes n'ont pas non plus été utilisés.

La cinétique de précipitation ralentit lorsque la température de recuit diminue : la cinétique de croissance des amas ainsi que l'évolution du facteur d'avancement sont ralenties.

I.1.6 Evolution de la dureté

Il a été mis en avant par Russel et Brown [31] que, dans le système FeCu, la dureté n'augmente pas continûment avec la précipitation. En effet, il ressort, des différentes études de micro-dureté, que la dureté d'un alliage FeCu vieilli thermiquement augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue [8, 9, 32]. Sous un recuit à 550 °C, le pic de dureté est atteint au bout d'environ 2 heures [8, 9]. Ce temps augmente avec la diminution de la température. Ainsi, à 500 °C, il n'est atteint qu'après 3 heures [32, 17] de recuit. Au moment du pic, les précipités sont toujours de structure cc et 50 % du Cu est toujours dans la solution solide [17, 9]. Le rayon moyen des précipités au pic de dureté a été estimé à 3 nm par Deschamps *et al.* [29] pour un alliage contenant 0,8 %pds Cu, à 2 nm par Buswell *et al.* [9] pour un alliage contenant 1,14 %at. Cu et à 1,2 nm par Goodman *et al.* [17] pour un alliage contenant 1,4 %at. Cu. Ainsi, le rayon moyen des précipités au pic de dureté semble diminuer quand la teneur initiale en Cu augmente mais la fraction de Cu précipitée reste constante. Il semble donc que le pic de dureté soit relié à la fraction de Cu ayant précipité plutôt qu'à la

concentration totale en Cu de l'alliage. Russel et Brown [31] ont proposé un modèle permettant de définir le durcissement dans le FeCu en fonction de la précipitation. Leur modèle prévoit un maximum de dureté atteint pour des précipités de rayon égal à 1,2 nm sans tenir compte de la teneur initiale en Cu.

Pour expliquer ce phénomène, Russel et Brown [31] ainsi que Osamura *et al.* [33] ont chacun mis au point un modèle. Celui de Russell et Brown prévoit que la force d'interaction entre une dislocation et un précipité augmente avec la taille du précipité. Après le pic de dureté, la taille des précipités augmente mais leur nombre diminue suffisamment pour observer une diminution de la dureté. D'autre part, d'après les calculs d'Osamura *et al.*, l'interaction entre une dislocation et un précipité diminue fortement quand le précipité perd sa cohérence, ce qui serait à l'origine de la diminution de la dureté après le pic.

Sous recuit thermique, l'incrément de dureté augmente, passe par un pic puis diminue.

I.1.7 Effet des dislocations

Deschamps *et al.* [29] ont comparé les cinétiques de précipitation pour un alliage contenant 0,8 %pds. Cu vieilli thermiquement à 500 °C, un des échantillons ayant subi une pré-déformation. Les évolutions de la microstructure et de la dureté ont ainsi été évaluées en fonction de la densité de dislocations présentes au départ. Comme on pouvait s'y attendre, le processus de précipitation est modifié par la présence des dislocations. En effet, au lieu de former des précipités sphériques répartis de façon homogène dans la matrice, le Cu forme des précipités préférentiellement localisés sur les dislocations et ayant une morphologie plus allongée, dont la direction est celle de l'axe de la dislocation vers laquelle ils se trouvent. Néanmoins, même si elle est supérieure dans les premiers stades du vieillissement thermique pour l'alliage pré-déformé, la taille moyenne des précipités ainsi formés est quasiment identique après 1000 heures de recuit. Les distributions en taille des amas sont également semblables à ce stade du vieillissement thermique. Ce résultat montre que le mécanisme de croissance des amas est similaire, que le précipité se trouve dans la matrice ou au voisinage d'une dislocation. D'autre part, la pré-déformation entraîne une augmentation de la dureté, due à l'apparition de dislocations. Pendant les premiers stades du vieillissement, cette dureté diminue car il y a restauration de la structure. Néanmoins, l'incrément maximal de dureté est plus important dans l'alliage pré-déformé, de 15 Hv pour l'échantillon étudié. Le rayon des précipités au pic de dureté a été estimé à 3 nm pour les deux matériaux.

Lors de recuit thermique, la germination homogène s'accompagne d'une germination hétérogène sur les dislocations, ce qui induit une légère augmentation de la dureté. En revanche, les distributions de taille des amas restent identiques.

I.2. Les alliages modèles ternaires

I.2.1 Effet du Ni

Worrall *et al.* [8], Buswell *et al.* [9], Othen *et al.* [24], Pareige *et al.* [34] et Edwards *et al.* [35] ont comparé la précipitation sous vieillissement thermique à 500 et 550 °C entre l'alliage Fe – 1,3 %pds Cu et l'alliage Fe – 1,28 %pds Cu – 1,43 %pds Ni.

Les clichés de microscopie électronique en transmission laissent apparaître des précipités de structure 9R quasiment purs en Cu dans les deux alliages [24]. L'étude par SAT et DNPA de Worrall *et al.* [8] montre que les précipités sont principalement riches en Cu avec environ 3 – 4 % Ni jusqu'au pic de dureté. Pendant le sur-vieillissement, quand les précipités sont gros (~ 10 nm de diamètre) la teneur en Ni devient faible au cœur du précipité (~ 0,5 %at.) et plus forte à l'interface (3 %at.). Il se formerait donc une enveloppe de Ni autour des particules incohérentes de Cu³. La formation d'une enveloppe de Ni est confirmée par des profils de concentration réalisés avec une sonde atomique sur un précipité formé au pic de dureté [9]. Plus récemment, Pareige *et al.* [34] ont également réalisé des profils de concentration par SAT sur l'alliage ternaire vieilli à 500 °C pendant 1, 10 et 100 heures, confirmant les résultats de Worrall *et al.* [8]. Le faible facteur d'enrichissement en Ni dans les particules de Cu (~ 1,5) indique que le Cu précipite indépendamment du Ni dans la matrice cc. Le fait que le Ni (et le Fe) soient rejetés du cœur des particules pendant les phases de croissance et de coalescence suggère que le Cu précipite par des processus classiques de nucléation, croissance et coalescence. Une étude réalisée par EXAFS [35] indique cependant des résultats en contradiction avec ceux présentés ci-dessus. Elle indique que le Ni reste majoritairement dans la solution solide et qu'il inhibe la précipitation du Cu. D'après ces auteurs, il est peu probable que le Ni entoure les particules de Cu.

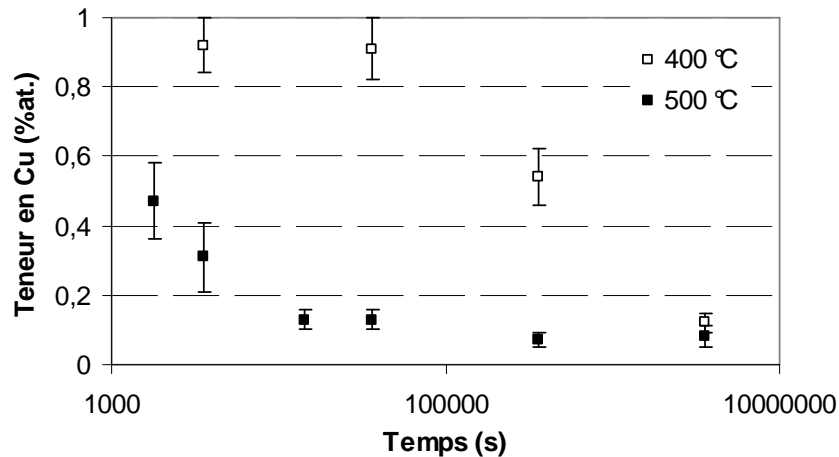
D'autre part, d'après les mesures de DNPA, au pic de dureté, les distributions en taille des amas formés dans les alliages binaire et ternaire apparaissent similaires avec seulement l'existence de quelques particules plus grosses dans l'alliage ternaire. Après 10 heures de vieillissement, une distribution en taille bimodale se développe dans chaque alliage. Celle-ci semble se créer plus tôt dans l'alliage ternaire [9].

Le pic de dureté est atteint au bout de 2 heures pour les deux alliages vieillis à 550 °C [8]. En revanche, l'incrément de dureté est plus important dans l'alliage binaire, 99 (Hv20) au lieu de 76 (Hv20) même si la valeur absolue de la dureté est toujours supérieure dans l'alliage ternaire [9]. D'après Miller *et al.* [36], qui ont étudié le vieillissement de ce même alliage ternaire mais sur une plus large gamme de températures, le temps nécessaire pour parvenir au pic de dureté augmente rapidement quand la température diminue : il est atteint après 10 heures à 500 °C et après 1000 heures de recuit à 400 °C. Parallèlement, la teneur en Cu dans la matrice diminue plus rapidement quand la température augmente. Les évolutions à 400 et 500 °C de la concentration en Cu de la matrice sont rapportées dans le Graphique II-5. Nous

³ L'étude réalisée par Worrall *et al.* [8] sera utilisée pour ajuster les propriétés d'un alliage FeCuNi pour le code de MCC.

les utiliserons dans le Chapitre III pour ajuster les propriétés d'entrée du code de MCC dans le cas d'un alliage FeCuNi.

Graphique II-5 : Evolution de la teneur en Cu de la matrice obtenue expérimentalement par Miller et al. [36] à 400 et 500 °C pour l'alliage Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni.



Les résultats expérimentaux sur le rôle du Ni lors de recuits thermiques d'alliages FeCuNi ne sont pas clairs et même contradictoires. Néanmoins, il semble que, lors d'un recuit thermique, le Ni ne joue pas un rôle important sur la précipitation du Cu : les cinétiques sont semblables, quelques particules plus grosses seulement sont observées dans l'alliage ternaire. La dureté due au recuit est, cependant, supérieure dans l'alliage binaire FeCu et une partie des atomes de Ni semble migrer à l'interface précipité de Cu / matrice de fer.

I.2.2 Effet du Mn

Les expériences de DNPA faites par Mathon [12] ainsi que par Maury *et al.* [37] sur des échantillons Fe – 1,26 % Cu – 1,37 % Mn vieillies thermiquement à 500 °C montrent que les précipités formés tout au long du vieillissement thermique sont largement plus gros que pour les alliages binaires FeCu contenant 1,34 % Cu. En effet, après 2,5 heures de vieillissement thermique, Mathon [12] mesure un rayon moyen de 2,25 nm pour l'alliage ternaire et de seulement 0,9 nm pour l'alliage binaire. Quant à Maury *et al.* [37], ils observent des précipités dont le rayon moyen mesure 8,4 nm après 115 heures de recuit dans l'alliage ternaire alors qu'il ne vaut que 6,8 nm dans l'alliage binaire après 142 heures de recuit. Ce résultat a également été observé par MET par Lê *et al.* [13] pour les alliages Fe – 1,43 Cu – 1,35 Mn et Fe – 1,5 Cu (%pds) vieillies à 460, 480 et 500 °C. A chaque température étudiée et pour un temps fixé, le rayon moyen mesuré pour l'alliage ternaire est au moins deux fois plus important que pour l'alliage binaire. Néanmoins, des expériences de EXAFS réalisées par Maury *et al.* [38] sur l'alliage Fe – 1,3 %at. Cu – 0,5 %at. Mn vieilli à 500 °C montrent que le Mn ne pénètre pas dans les précipités de Cu et donc que les deux éléments ne précipitent pas

ensemble. Une étude par SAT d'un acier martensitique contenant notamment 1,52 %pds Cu et 1,9 %pds Mn recuit à 550 °C pendant 30 minutes montre que les atomes de Mn ségrègent à l'interface Cu-cfc / Fe-cc et dans ce cas avec une concentration moyenne de 8,1 %at.⁴ [39].

L'ajout de Mn se traduit également par un décalage du pic de dureté vers les temps plus courts. Mathon [12] observe le pic de dureté après 2h30 de recuit à 500 °C dans l'alliage ternaire alors qu'il n'apparaît qu'après 4h30 dans l'alliage binaire. De plus, cet auteur mesure un incrément maximal de dureté plus faible dans l'alliage ternaire (85 Hv) que dans le binaire (118 Hv). Ce comportement a également été observé par Phythian *et al.* [40] dans les alliages Fe – 0,9 % Cu et Fe – 0,9 % Cu – 1,0 % Mn (%pds) vieillis à 550 °C : au pic de dureté, la dureté des précipités de l'alliage ternaire est 10 % plus faible que celle des précipités de Cu de l'alliage binaire. Cette diminution de dureté pourrait provenir de la modification du module élastique du précipité due à la présence de Mn.

Le Mn semble accélérer la précipitation du Cu, sous vieillissement thermique. Il se place à l'interface précipité de Cu / matrice de fer, conduisant à la formation de précipités plus gros ; il entraîne le décalage du pic de dureté vers des temps plus courts, avec un incrément de dureté maximal plus faible.

I.3. Les alliages modèles quaternaires

I.3.1 L'effet conjugué du Ni et du Mn

Les premiers stades de la précipitation d'un alliage quaternaire ont été étudiés grâce à des mesures de DNPA et de SAT par Osamura *et al.* [25]. Les évolutions microstructurales ont été observées dans les alliages Fe – 1,17 Cu vieilli à 500 °C et Fe – 1,41 Cu – 0,27 Ni – 0,25 Mn (%at.) vieilli à 500 et 600 °C. Dans les premiers stades du vieillissement à 500 et 600 °C (au moins jusqu'à 10⁵ secondes) le taux de croissance des particules est plus important dans l'alliage binaire que dans l'alliage quaternaire, mais les particules formées sont plus grosses dans l'alliage quaternaire. D'autre part, les observations faites par les deux techniques leur permettent de conclure que le Cu précipite tout d'abord en éjectant le Ni et le Mn pour former des particules de structure cc quasiment pures en Cu. Une fois la taille critique d'environ 4 nm atteinte, la structure du précipité devient cfc et les atomes de Ni et de Mn viennent s'agglomérer à sa surface en formant une enveloppe. Le nombre de chaque type de solutés constituant une particule formée après 200000 secondes de recuit a été déterminé par SAT et apparaît dans le Tableau II-1. Ce résultat sera utilisé pour optimiser les propriétés de l'alliage FeCuMnNi pour le MCC.

La fraction volumique d'atomes de solutés autour du Cu est croissante pendant la phase de coalescence, indiquant que l'enrichissement s'effectue à partir de la matrice.

⁴ L'expérience de Maruyama *et al.* a été utilisée pour optimiser les propriétés d'entrée du code de MCC pour les alliages complexes.

Osamura *et al.* [33] ont également étudié le durcissement dû à la précipitation dans ces mêmes alliages vieillis aux mêmes températures. A 500 °C, le pic de dureté est atteint entre 3 et 5 heures pour le binaire alors qu'il apparaît dès 2 heures de recuit dans le quaternaire. L'incrément de dureté est également plus important dans l'alliage quaternaire d'environ 25 Hv au pic de dureté. Le rayon moyen des amas formés au pic de dureté est aussi légèrement plus grand dans l'alliage quaternaire puisqu'il est estimé à 1,7 nm contre 1,2 nm dans l'alliage binaire.

Tableau II-1 : Composition chimique de la phase Cu- ϵ de l'alliage vieilli à 823 K pendant 200000 secondes obtenue par Osamura *et al.*⁵ [10].

	Cu	Al	Mn	Ni	Fe
Nombre d'atomes	1693	14	43	10	13
%at.	95,50	0,79	2,42	0,56	0,73

Lors d'un recuit thermique, l'addition conjuguée de Ni et de Mn semble accélérer la cinétique de précipitation. La taille des amas est plus élevée, l'incrément de dureté est plus important (alors qu'il était plus petit que celui du binaire FeCu dans les deux ternaires FeCuMn et FeCuNi) et le pic de dureté est atteint plus rapidement.

II. L'irradiation

II.1. L'irradiation aux neutrons

Un neutron d'énergie E_p transmet au maximum une énergie égale à $0,07 E_p$ à l'atome de fer avec lequel il entre en collision. Ainsi, les neutrons thermiques, dont l'énergie moyenne est d'environ 0,1 eV, ne peuvent induire de déplacements atomiques. Les neutrons rapides, au contraire, dont l'énergie est voisine de 1 MeV, transmettent au premier atome frappé (PKA) une énergie suffisante pour qu'il crée une cascade de déplacements.

II.1.1 Effet de la teneur en Cu

Yanagita *et al.* [41] ainsi que Kasada *et al.* [42] ont étudié l'effet de la teneur en Cu dans des alliages FeCu irradiés aux neutrons, sur plusieurs propriétés physiques. Yanagita *et al.* ont comparé l'effet de l'irradiation sur des alliages contenant 0, 0,15, 0,3 et 0,6 %pds Cu et Kasada *et al.* sur des alliages constitués de 0, 0,15, 0,28 et 0,46 %pds Cu. Les deux groupes d'auteurs sont d'accord pour affirmer que le Cu, en interagissant avec les lacunes et les

⁵ L'expérience de Osamura *et al.* a été utilisée pour optimiser les propriétés d'entrée du code de MCC pour les alliages complexes.

microvides, empêche la croissance des cavités. Celles-ci sont donc moins grosses dans les alliages contenant plus de Cu, mais leur densité numérique est plus importante. Ces mêmes auteurs ont également observé que les incréments de contrainte d'écoulement et de dureté augmentent avec la teneur en Cu. Plus précisément, Kasada *et al.* [42] sont parvenus à la conclusion que lorsque la teneur en Cu augmente, l'incrément de dureté engendré par les précipités riches en Cu augmente et que celui issu des amas de défauts ponctuels diminue.

Pareige [65], d'autre part, a caractérisé par SAT la microstructure obtenue dans des alliages faiblement (Fe – 0,1 %pds Cu) et fortement (Fe – 1,4 %pds Cu) sursaturés en Cu irradiés aux neutrons à 290 °C jusqu'à une dose de $7,5 \cdot 10^{-2}$ dpa et sous un flux de $4,2 \cdot 10^{-8}$ dpa.s⁻¹. Dans les deux alliages, une démixtion de la solution solide est observée. Dans les deux cas, les particules riches en Cu sont de petite taille (jusqu'à 3 ou 4 nm). En contre partie, la densité numérique de ces amas est plus élevée dans l'alliage à forte teneur en Cu (10^{24} m⁻³ contre 10^{23} m⁻³). De plus, la concentration en Cu dans les amas apparaît plus élevée dans l'alliage fortement sursaturé en Cu puisqu'elle n'est que de 35 ± 5 %at. dans l'alliage à faible teneur en Cu alors qu'elle atteint 65 %at. et même 80 %at. pour plus de la moitié des précipités dans l'alliage à forte teneur en Cu.

Akamatsu [1] a également comparé des résultats de DNPA obtenus sur trois alliages FeCu contenant 0,4, 0,7 et 1,4 %pds Cu irradiés aux neutrons à 290 °C jusqu'à une fluence de $5,5 \cdot 10^{19}$ n.cm⁻². Il s'avère que les amas formés sont d'autant plus gros que la teneur en Cu initiale de l'alliage est élevée. Ces amas ne seraient également pas purs en Cu mais leur concentration en Cu augmenterait avec la teneur en Cu de l'alliage.

Une forte teneur en Cu de l'alliage irradié aux neutrons engendre la formation d'un plus grand nombre d'amas, certainement plus gros, avec une concentration en Cu plus élevée. De plus, les microvides formés sont plus petits mais plus nombreux. Parallèlement, l'incrément de dureté augmente avec la teneur en Cu.

II.1.2 Caractéristiques des particules de Cu

La composition des particules de Cu formées sous irradiation neutronique a été et est toujours largement étudiée à la fois par SAT et par DNPA. Néanmoins, un débat demeure sur la teneur en Cu de ces amas. En effet, les résultats de DNPA montrent que ces amas sont purs en Cu [43, 44] alors que les observations faites par SAT indiquent que ces amas sont plus ou moins dilués en atomes de Cu [45, 63, 46, 47] d'où le nom d'« atmosphères » dont on les qualifie parfois. Une comparaison entre les deux techniques a été réalisée au cours d'une étude sur les mêmes alliages, de façon à mettre de côté les effets éventuels d'impuretés ou de traitements thermiques [48]. Là encore, même si d'autres caractéristiques, telles que la taille moyenne des précipités ou leur densité numérique sont en bon accord, les précipités apparaissent beaucoup plus enrichis en Cu lorsqu'ils sont analysés par DNPA que lorsqu'ils sont analysés par SAT. Par SAT, la teneur en Cu des particules formées dans l'alliage Fe – 0,8 %at. Cu est environ estimée à 50 % alors que par DNPA, elle est évaluée à 72 % voire 98 %.

Après irradiation neutronique d'alliages FeCu, les analyses par DNPA indiquent que les précipités sont quasiment purs en Cu alors qu'ils apparaissent beaucoup plus dilués avec les analyses par SAT.

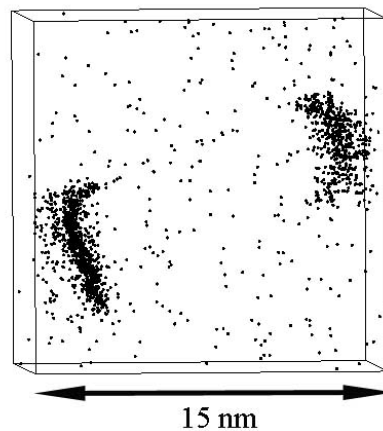
Que les particules soient observées par DNPA ou par SAT, leur structure semble toujours cc. Si les particules apparaissent comme des atmosphères, la quantité importante d'atomes de Fe permet au réseau de relaxer dans sa structure initiale. Quand elles sont analysées comme des précipités, leur diamètre, pour les irradiations effectuées, n'a pas atteint une valeur assez grande pour que ces particules aient changé de structure. Par exemple, dans l'alliage Fe – 1,14 %at. Cu irradié jusqu'à une fluence de $6,95 \cdot 10^{23}$ n.m⁻² à 290 °C, la distribution en taille des amas apparaît étroite, abrupte et centrée sur un diamètre de 3,4 à 4 nm [9]. D'autre part, la morphologie des particules observées après une irradiation neutronique, comme ce qui est observé après un recuit thermique, est de forme sphérique. Les formes ellipsoïdales observées par SAT correspondent à des effets de loupe [65].

Les particules formées sous irradiation neutronique sont de structure cc avec une forme sphérique.

II.1.3 Effet des hétérogénéités

Meslin *et al.* [49] ont étudié par SAT l'effet de l'irradiation aux neutrons sur l'alliage binaire Fe – 0,1 %pds Cu. Pour une dose de 0,2 dpa, atteinte avec un flux de $1,3 \cdot 10^{-7}$ dpa.s⁻¹, des amas de Cu, entourés par du P plus diffus sous forme d'atmosphères, sont détectés. La majorité de ces amas sont sphériques, mais deux des amas détectés, enrichis en Cu et en P, présentent une forme de tore, comme on peut le voir sur la Figure II-1. Il pourrait s'agir de deux zones ségréguées sur une hétérogénéité de la microstructure. Des analyses par MET sur ce même alliage ont révélé la présence d'un grand nombre de boucles de dislocations [50]. Les deux amas en question ont donc vraisemblablement ségrégué sur une boucle de dislocations de 10 nm de diamètre.

Figure II-1 : Reconstitution tridimensionnelle [49] du petit élément de volume contenant les deux amas présentant une forme de tore. Seuls les atomes de Cu, symbolisés par des points noirs, sont représentés.



Sous irradiation neutronique, des amas de Cu peuvent se former sur des boucles de dislocations.

II.1.4 Effet de la température

La majeure partie des études réalisées sous irradiation neutronique a été effectuée à la température de fonctionnement des réacteurs nucléaires soit aux alentours de 290 °C. Néanmoins, l'alliage modèle Fe – 0,3 %pds Cu a été irradié dans le réacteur "Irradiation Facility of Hydraulic Rabbit II of the Japan Material Testing Reactor" (JMTR) jusqu'à une fluence de $8,3 \cdot 10^{18}$ n.cm⁻² à 100, 150 et 300 °C et étudié par AP. Les études effectuées à 100 et 300 °C ont été réalisées par Nagai *et al.* [51] et celle à 150 °C par Hempel *et al.* [52]. Aux trois températures, des complexes monolacune – Cu et des microvides se forment. La taille des microvides varie avec la température puisque ceux-ci sont constitués d'environ 30 lacunes à 100 °C, de 66 lacunes à 150 °C et de seulement une dizaine de lacunes à 300 °C. Parallèlement à cela, la densité de ces microvides diminue au fur et à mesure que la température augmente. Il est donc très probable qu'à 300 °C, comme les lacunes diffusent plus rapidement, un plus grand nombre d'entre elles se recombine et s'annihile sur les puits, conduisant à une densité plus petite de plus petits microvides.

Sous irradiation aux neutrons, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la densité numérique des microvides dont la taille augmente tant que la température n'est pas trop élevée (100 → 150 °C), puis diminue (300 °C).

II.1.5 Effet de la dose

L'effet de la fluence a été étudié sur la microstructure [1, 54, 49] ainsi que sur les propriétés mécaniques [53, 9] d'alliages FeCu. Pour l'alliage Fe – 0,6 %pds Cu irradié de 4.10^{-5} à 2.10^{-2} dpa [53], l'incrément de dureté augmente avec la dose, celui-ci variant de 20 à 80 Hv environ. Néanmoins, il augmente de moins en moins rapidement au fur et à mesure que la fluence augmente. De plus, il semble que l'effet de la dose sur la dureté de l'échantillon diffère en fonction de la teneur initiale en Cu de l'alliage. Pour l'alliage Fe – 1,3 %pds Cu, constitué donc d'une plus grande part de Cu, irradié de $1,51.10^{23}$ n.m⁻² à $6,95.10^{23}$ n.m⁻² [9], les résultats de microdureté indiquent que l'incrément de dureté a tendance à légèrement diminuer puisqu'il varie de 150 à 146 Hv. Il est donc possible que l'incrément de dureté sature plus rapidement quand la teneur en Cu de l'échantillon est plus importante.

L'évolution des amas de Cu a été étudiée par Glade *et al.* [54] à l'aide de mesures de DNPA sur l'alliage Fe – 0,9 %pds Cu irradié de 6.10^{20} n.m⁻² à $3,2.10^{21}$ n.m⁻² à 290 °C. Avec l'augmentation de la fluence, le rayon moyen des amas croît de 1,7 à 2,6 nm, leur densité numérique reste à peu près constante à 10^{23} m⁻³ avec une légère tendance à la diminution. La fraction volumique précipitée, quant à elle, augmente jusqu'à la fluence de $2,3.10^{21}$ n.m⁻² pour atteindre environ 0,85 % et diminue légèrement ensuite. Pour un alliage faiblement sursaturé en Cu (Fe – 0,1 %pds Cu), la taille des amas de Cu augmente également avec la dose. Les résultats de DNPA obtenus sur cet alliage irradié entre $1,7.10^{23}$ n.m⁻² et $4,5.10^{23}$ n.m⁻², indiquent que le rayon moyen des amas varie de 1,15 à 1,4 nm [1]. Des résultats ont également été récemment obtenus par SAT, sur ce même alliage, irradié jusqu'à 0,2 dpa à un flux de $1,3.10^{-7}$ dpa.s⁻¹ à 300 °C [49]. Là encore, le rayon moyen des amas augmente, de 1 nm pour une dose de 0,051 dpa à $2,2 \pm 0,3$ nm pour une dose de 0,2 dpa. De plus, la densité volumique des amas de Cu reste quasiment constante.

Sous irradiation neutronique, l'incrément de dureté augmente avec la dose puis semble saturer. Du point de vue de la microstructure, les amas de Cu grossissent lentement pendant que leur densité stagne avec une légère tendance à la diminution.

II.1.6 Effet du flux

L'effet du flux sur le dommage d'irradiation a notamment été étudié par Yanagita *et al.* [41] ainsi que par Kasada *et al.* [42]. Dans chaque cas, plusieurs alliages FeCu ont été irradiés dans les mêmes conditions mais avec deux flux différents : le rapport des flux était de 20 pour les irradiations de Kasada *et al.* [42] et quasiment de 100 pour celles de Yanagita *et al.* [41]. Ces derniers ont observé par annihilation de positons qu'il se forme des cavités de plus grande taille mais en plus faible quantité dans les échantillons irradiés avec le flux le plus faible. En effet, avec un bas flux, la densité de défauts ponctuels est faible. De plus, le taux de recombinaison entre défauts est faible également. Les lacunes ont donc la possibilité de diffuser et de s'agglomérer. De plus, des tests de microdureté ont révélé que l'augmentation de l'incrément de dureté est accélérée sous un faible flux d'irradiation [41, 42]. Pour Kasada

et al., cette différence de dureté est liée à la présence d'amas de défauts ponctuels, aucun effet de flux n'ayant été observé sur la précipitation du Cu. Pour Yanagita *et al.*, cet effet provient de la capacité des défauts ponctuels à diffuser sur de longues distances, favorisant la précipitation du Cu. Néanmoins, comme ces auteurs ont également montré que le cuivre stabilisait les microvides, il est tout à fait possible que les amas de défauts ponctuels responsables de l'augmentation du durcissement d'après Kasada *et al.* soient en fait des amas de défauts ponctuels décorés par des atomes de Cu.

Le flux semble avoir également une influence sur la taille des précipités de Cu formés. Akamatsu [1] a observé des résultats différents sur des alliages contenant environ 0,7 %pds Cu irradiés jusqu'à une fluence d'environ 5.10^{19} n.cm⁻² sous des flux différents : sous un flux de 5.10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, le rayon moyen des amas est de 2,4 nm alors qu'il n'est que de 1,5 nm sous un flux plus élevé de 3.10^{13} n.cm⁻².s⁻¹. Sous un flux élevé, de nombreux sites de germination (amas de défauts ponctuels) sont créés, aboutissant à la formation de nombreux petits amas de Cu.

Plus récemment, l'effet du flux a été étudié par SAT sur l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu irradié sous des flux de $1,3.10^{-7}$ dpa.s⁻¹ et de $2,4.10^{-9}$ dpa.s⁻¹ [49]. Les tendances observées sont les suivantes : la densité d'amas de Cu varie très peu (avec une légère tendance à la baisse quand le flux diminue) mais le facteur d'avancement, le rayon moyen des amas et leur teneur en Cu augmentent quand le flux diminue.

Un faible flux de neutrons entraîne la formation de plus gros microvides et de plus gros amas de Cu mais avec une densité plus faible qu'un haut flux. De plus, le facteur d'avancement de la précipitation est plus élevé avec un bas flux. Enfin, l'incrément de dureté s'accroît également quand le flux diminue.

II.1.7 Effet des éléments d'alliage Mn et Ni

II.1.7.1 Effet isolé

L'effet du Mn sur la précipitation du Cu a été étudié par DNPA ainsi que par AP par Glade *et al.* [54]. L'alliage choisi, le Fe – 0,9 %pds Cu – 1,0 %pds Mn irradié à 290 °C pour des fluences comprises entre $6,0.10^{20}$ n.m⁻² et $4,0.10^{21}$ n.m⁻² a été comparé, sur le plan de la microstructure, à l'alliage binaire contenant une teneur en Cu similaire. La taille des amas formés est très inférieure dans l'alliage ternaire et contrairement à l'alliage binaire dans lequel les amas augmentent significativement de taille, leur rayon passant de 1,7 à 2,6 nm, la taille des amas dans le FeCuMn n'évolue quasiment pas avec une valeur moyenne de 0,8 nm. En revanche, la densité numérique des amas augmente de 10^{23} m⁻³ à 10^{24} m⁻³ dans l'alliage ternaire alors qu'elle reste quasiment constante à 10^{23} m⁻³ dans le binaire. La formation d'amas plus gros et moins nombreux dans l'alliage binaire FeCu semble indiquer qu'un plus grand taux de coalescence ainsi qu'une nucléation plus précoce s'effectuent en l'absence de Mn. De plus, la fraction volumique précipitée est largement supérieure dans l'alliage binaire avec des valeurs comprises entre 0,38 et 0,72 % contre 0,24 % au maximum dans l'alliage

ternaire. Dans les deux cas, cette fraction passe par un maximum pour une fluence égale à $2,3 \cdot 10^{21}$ n.m⁻². D'autre part, les teneurs en Cu des amas formés dans chaque alliage sont très semblables, ceux-ci se différenciant seulement par la présence ou non de Mn. Par annihilation de positons, aucun complexe lacune – Cu n'est observé dans le ternaire. Le fait que les complexes lacune – Cu ne se forment que dans l'alliage binaire indique que le Mn retarde la formation des microvides. L'étude faite par SAT sur ce même alliage [48] montre que le Mn ségrège majoritairement à la surface des précipités de Cu.

Le Mn retarde la précipitation du Cu sous irradiation neutronique. Les amas formés en présence de Mn sont plus petits et ne semblent pas évoluer beaucoup au cours du temps. En revanche, ils sont plus nombreux et leur densité numérique augmente avec la fluence. La fraction volumique précipitée est également beaucoup plus importante dans le binaire FeCu. Les complexes lacunes – Cu semblent ne pas se former en présence de Mn.

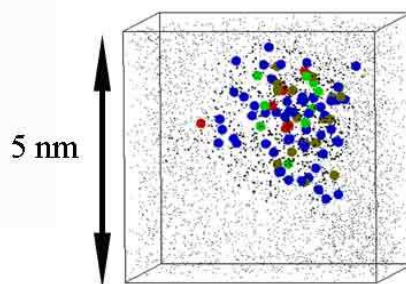
L'effet du Ni sur la précipitation du Cu a été étudié par Buswell *et al.* [9] au moyen de diverses techniques de caractérisation des matériaux telles que la microdureté, la DNPA, la MET et la SA. L'alliage ternaire Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni a été comparé à l'alliage binaire Fe – 1,14 %at. Cu lors d'irradiations jusqu'à des fluences comprises entre $5 \cdot 10^{22}$ et $6,95 \cdot 10^{23}$ n.m⁻² à 290 °C. Les tests de microdureté montrent que, contrairement au système FeCu pour lequel la dureté sature, la dureté croît de façon continue dans l'alliage ternaire. Cependant, l'incrément de dureté dû à l'irradiation est le plus important dans l'alliage binaire. Les mesures de DNPA indiquent que les précipités sont très légèrement plus gros dans l'alliage ternaire, avec un diamètre moyen de 4,4 nm dans le FeCuNi et de 4,0 nm dans le FeCu en fin d'irradiation. De plus, la fraction volumique précipitée augmente avec la dose dans le ternaire alors qu'elle sature très vite dans le binaire. D'autre part, il semble que les précipités soient composés d'une grande part de Ni, pouvant aller jusqu'à 22% pour la plus forte dose. Cette teneur est beaucoup plus élevée que celle obtenue par vieillissement thermique. Cette tendance est confirmée par des analyses EDX qui donnent un rapport nickel/cuivre de 1:3 pour le matériau irradié et un rapport de 1:50 pour le matériau vieilli thermiquement. Par sonde atomique, Pareige *et al.* [34] ont également mesuré un facteur d'enrichissement des précipités en Ni pouvant atteindre 10 pour l'alliage Fe – 0,28 %pds Cu – 0,7 %pds Ni entre le matériau irradié aux neutrons et vieilli à 500 °C. Quant à la teneur en Cu de la matrice, alors qu'elle devient quasiment nulle lors de l'irradiation de l'alliage binaire, elle reste importante ($0,5 \pm 0,3$ % Cu) dans l'alliage ternaire. Les mêmes irradiations ont été effectuées par Edwards *et al.* [35] sur les mêmes matériaux. Leurs conclusions semblent un peu différentes puisque les profils obtenus par XANES suggèrent que le Ni exerce une influence négligeable sur la formation des précipités de Cu et que l'inhibition de la précipitation du Cu par le Ni n'est pas à exclure. Par ailleurs, Cumblidge *et al.* [55] ont étudié l'effet du Cu et du Ni dans des aciers modèles par AP et ils concluent sur le fait que le Cu et le Ni, ensemble, favorisent la précipitation de petits précipités.

L'effet du Ni sur la précipitation du Cu, lors d'une irradiation aux neutrons, semble donc difficile à analyser. Néanmoins, le Ni semble prendre une part importante des précipités riches en Cu mais on ne connaît pas exactement sa position. Sa présence entraîne également la formation d'amas légèrement plus gros mais moins nombreux en retenant une part plus importante de Cu dans la solution solide. L'incrément de dureté est plus faible en présence de Ni.

II.1.7.2 Effet conjugué du Ni et du Mn

L'étude de l'effet conjugué du Ni et du Mn sur la précipitation du Cu dans l'alliage modèle Fe – 0,1 Cu – 1,2 Mn – 0,7 Ni (en %pds) (cet alliage contient également des impuretés de P) sous irradiation neutronique a été réalisée dans le cadre de la thèse d'E. Meslin [49]. Cet alliage a été irradié à un flux de $1,3 \cdot 10^{-7}$ et $2,4 \cdot 10^{-9}$ dpa.s⁻¹ jusqu'à une dose de 0,1 dpa dans le réacteur expérimental BR2 du SCK-CEN de Mol (Belgique) dans le cadre du projet PERFECT. A haut flux, un grand nombre de petits (rayon moyen de 1 nm) amas très diffus riches en atomes de solutés a été mis en évidence. Ces amas contiennent environ 6 (± 4) %at. Mn, 4,5 (± 3) %at. Ni, 3,2 (± 2) %at. Cu et 1 ($\pm 0,8$) %at. P. A bas flux, les amas sont très semblables à ceux observés à haut flux. Ils sont de même taille et ont une composition très similaire. Une reconstitution tridimensionnelle d'un amas diffus enrichi en Mn, Ni, Cu et P apparaît dans la Figure II-2.

Figure II-2 : Reconstitution tridimensionnelle d'un amas diffus enrichi en Cu, Mn, Ni et P obtenue par Meslin et al. [49]. Le Fe apparaît en noir, le Cu en rouge, le Mn en bleu, le Ni en vert et le P en marron.



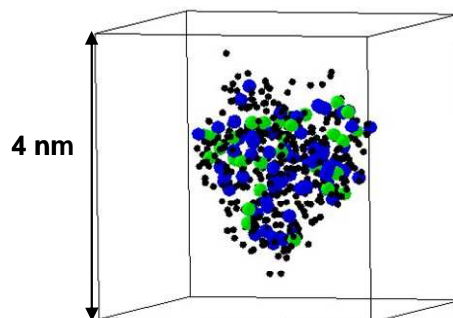
Les résultats obtenus sur l'alliage Fe-CuNiMn ont été comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions sur un alliage Fe – 0,1 %pds Cu. Les conclusions tirées par Meslin et al. [49] indiquent que la densité volumique des amas de Cu est plus importante dans l'alliage quaternaire mais avec un taux de Cu ségrégré plus élevé dans l'alliage binaire. Ainsi, les amas sont plus petits, plus nombreux et moins enrichis en atomes de solutés dans l'alliage quaternaire.

L'effet de l'ajout conjugué de Ni et de Mn dans un alliage FeCu a pour effet de ralentir la cinétique de précipitation du Cu.

Le même alliage, mais ne contenant pas de Cu, a également été étudié sous irradiation neutronique, avec le haut flux ($1,3 \cdot 10^{-7}$ dpa.s⁻¹), par Meslin *et al.* [49]. Lorsque la dose est égale à 0,026 dpa, les atomes de solutés sont toujours répartis de façon homogène dans le matériau. En revanche, quand la dose atteint 0,1 dpa, le Mn commence à s'agglomérer sous forme d'amas très diffus avec un rayon moyen d'environ 1,3 nm et une densité numérique de $2,8 \cdot 10^{23}$ m⁻³. Puis, quand la dose est égale à 0,19 dpa, on détecte des amas diffus enrichis en Mn (15 à 38 %at.) et en Ni (0 à 42 %at.). Leur rayon moyen est toujours de 1,3 nm et leur densité numérique a été multipliée par 2,5. Une reconstitution tridimensionnelle d'un de ces amas diffus est donnée dans la Figure II-3.

Ainsi, après un temps d'incubation, un appauvrissement en Ni et en Mn de la matrice est observé dans l'alliage FeMnNi irradié aux neutrons. Cet effet peut provenir d'un mécanisme de précipitation induite (sur les amas de défauts ponctuels) si ces deux éléments sont en sous-saturation dans l'alliage. En effet, pris séparément, les teneurs en Mn et en Ni sont inférieures aux limites de solubilité respectives dans une matrice de Fe- α . Néanmoins, si on considère que le Mn et le Ni exercent une très forte attraction l'un sur l'autre dans une matrice de Fe, comme l'indiquent certains résultats expérimentaux [56], les limites de solubilité peuvent être abaissées et les éléments peuvent passer en sursaturation et précipiter.

Figure II-3 : Reconstitution tridimensionnelle d'un amas diffus enrichi en Mn et Ni obtenue par Meslin *et al.* [49]. Le Fe apparaît en noir, le Mn en bleu et le Ni en vert.



Sous irradiation neutronique, dans un alliage sans Cu, le Ni et le Mn s'agglomèrent sous forme d'amas diffus après un temps d'incubation.

II.1.8 L'irradiation des aciers

Dans le cadre du programme de surveillance des réacteurs nucléaires, un grand nombre d'échantillons de type 16MND5 ont été analysés après irradiation dans des capsules placées dans les réacteurs en fonctionnement et dans des réacteurs expérimentaux. Les résultats reportés ici sont moins détaillés car les aciers ne sont pas l'objet de ce travail. Le but de ce paragraphe est de donner néanmoins une idée du dommage créé dans les aciers de cuve et quelques notions sur les effets de flux et de dose.

II.1.8.1 Composition de la microstructure

La microstructure qui se met en place dans les aciers irradiés aux neutrons est très complexe. Comme dans les alliages modèles, des zones enrichies en atomes de solutés se forment dans la matrice ferritique ; elles ont été mises en évidence par SAT [47]. Ces zones sont enrichies en Mn, Ni, Si et Cu mais ces solutés sont présents avec des concentrations très faibles. La teneur en Fe reste largement majoritaire. Par exemple, dans l'acier de cuve du réacteur Chooz A, irradié pendant 13 ans à 255 puis 265 °C jusqu'à une dose de 0,2 dpa, les amas de solutés contiennent en moyenne $3,6 \pm 0,6$ %at. Ni, $3,8 \pm 0,7$ %at. Mn, $4,8 \pm 0,7$ %at. Si, $0,9 \pm 0,3$ %at. Cu et du Fe [57]. Même si la teneur en Cu paraît faible, c'est cet élément qui a le taux d'enrichissement le plus élevé (il est égal à 45). Les amas formés sont donc très diffus et de petite taille (< 8 nm de diamètre et souvent environ 2 – 3 nm de diamètre) et leur densité numérique est élevée (10^{24} m^{-3} dans le cas de l'acier de Chooz A irradié jusqu'à 0,2 dpa). Des amas enrichis en Cu se forment également sur les dislocations et les joints de grains (~ 1/3 des amas), témoignant d'un processus hétérogène de formation. Ces amas sont localisés au cœur des dislocations, sont plus riches en solutés que ceux formés dans la matrice mais ne sont pas, pour autant, plus gros [46].

Une forte ségrégation de P est observée sur les hétérogénéités telles que les dislocations, les joints de grains et de lattes [46] et autour des amas enrichis en Mn, Ni, Si et Cu [58]. Le P se positionne le long des dislocations et des joints de grains sous forme d'atmosphères (atmosphères de Cottrell) et forme également des atmosphères diffuses autour des zones enrichies en Cu, Ni, Mn et Si. La ségrégation de Mn, Mo, Ni et C a également été observée sur des joints de lattes dans des aciers russes de VVER 440 à forte teneur en P [46].

Contrairement aux alliages modèles dans lesquels les teneurs en C et en N sont généralement très faibles, dans les aciers de cuve, des carbures (Mo_2C , M_3C) et des nitrures (MoN) se forment [47, 57, 59]. Ceux-ci, bien visibles par imagerie ionique, sont généralement associés aux joints de grains.

Le dommage matriciel, qui se forme dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons, semble constituer de petits éléments (microvides et / ou boucles de dislocations). Une analyse par MET sur l'acier de cuve de Chooz A irradié jusqu'à une dose de 0,2 dpa n'a pas permis de détecter la présence de ces éléments [57]. Une autre analyse par AP a montré que s'il y avait des microvides, ceux-ci ne contenaient pas plus de 50 lacunes [60]. De plus, dans un acier de type A533B, irradié à haut flux jusqu'à une fluence de $8,3 \cdot 10^{18} \text{ n.cm}^{-2}$ à 150 °C, l'AP a mis en évidence la formation de petits microvides ne contenant pas plus de 20 lacunes [52].

II.1.8.2 Effet de la fluence

Avant saturation, l'augmentation de la fluence entraîne une augmentation du dommage puisque, même si leur taille n'évolue pas, la densité numérique des amas enrichis en solutés augmente. Dans l'acier du réacteur Chooz A, la densité des amas riches en solutés est

multipliée par 3 lorsque la dose est multipliée par 5 et atteint 0,2 dpa [45]. De plus, la taille et la densité numérique des microvides semblent augmenter avec la fluence [52].

Du point de vue de la fragilisation en elle-même, l'augmentation de la fluence s'accompagne de l'augmentation de la température de transition ductile – fragile [58]. Dans les aciers à faible teneur en Cu (< 0,06 %pds Cu), cette augmentation est linéaire. Par ailleurs, un accroissement de la teneur en Cu entraîne une ascension plus rapide de la température de transition ductile – fragile.

II.1.8.3 Effet du flux

Odette *et al.* [61], notamment, ont étudié l'effet du flux sur le durcissement des aciers de cuve irradiés aux neutrons. L'effet du flux varie avec la teneur en Cu de l'acier. Dans les aciers à faible teneur en Cu (< 0,1 %pds Cu), irradiés à 288 °C sous des flux variant de 0,6 à $50 \cdot 10^{16}$ n.m⁻².s⁻¹, le durcissement augmente avec le flux. En revanche, pour des aciers à forte teneur en Cu (> 0,3 %pds Cu), soit le durcissement n'est pas affecté par l'augmentation du flux, soit, dans certains cas, il diminue. Ceci provient de la mise en compétition de deux mécanismes de durcissement. Dans les aciers à faible teneur en Cu, le durcissement est attribué à une population de défauts matriciels thermiquement instables. Ces défauts disparaissent pendant l'irradiation, mais leur quantité augmente avec le flux, augmentant le durcissement. Cependant, ces défauts matriciels instables jouent aussi le rôle de puits pour les défauts ponctuels, réduisant ainsi l'augmentation du taux de diffusion des solutés due à l'irradiation. Dans les aciers à forte teneur en Cu, des taux de diffusion plus faibles retardent la précipitation donc le durcissement dû à celle-ci.

Dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons, on observe la formation de zones enrichies en atomes de solutés tels que le Cu, le Ni, le Mn, le Si et le P dans la matrice ferritique et d'amas riches en Cu sur les dislocations et les joints de grains ; on observe également une ségrégation de P sur les dislocations et les joints de grains et de lattes, de Mn, Mo et Ni sur les joints de grains et la formation de carbures, de nitrures et de microvides.

La fluence semble augmenter la fragilisation en augmentant la densité des amas riches en Cu ainsi que la taille et la densité des microvides. Pour les aciers à faible teneur en Cu, l'accroissement du flux semble accroître le durcissement. Pour les aciers à forte teneur en Cu, en revanche, soit celui-ci n'a pas d'influence sur le durcissement soit il le réduit.

II.2 L'irradiation aux ions

Les irradiations aux ions, comme celles aux neutrons, engendrent la formation de cascades de déplacements car ce sont des particules très énergétiques. Plus faciles à mettre en œuvre que les irradiations aux neutrons, les irradiations aux ions sont réalisées afin d'obtenir des informations sur le rôle des cascades de déplacements.

II.2.1 Effet de la nature de l'ion incident

Une première série de comparaisons a été effectuée sur l'évolution de la microstructure obtenue dans des alliages FeCu irradiés avec des ions $^{56}\text{Fe}^+$ de 180 keV d'énergie et avec des ions plus énergétiques $^{209}\text{Bi}^{3+}$ (540 keV) [62]. Les ions Bi^{3+} , dont le rayon est largement supérieur à celui des ions Fe^{2+} , conservent une forte interaction avec le métal tout au long de leur trajet. Ainsi, ces ions créent des cascades de déplacements plus grosses que celles créées par les ions Fe^{2+} . L'étude portait sur les alliages Fe – 0,1 %pds Cu et Fe – 0,3 %pds Cu irradiés à température ambiante pendant 100 secondes jusqu'à une dose de 0,1 dpa. Les histogrammes de fréquence d'apparition des atomes de Cu obtenus avec la sonde atomique révèlent que la distribution des atomes de Cu dans le matériau est beaucoup plus hétérogène sous irradiation aux ions Bi^{3+} dans les deux alliages étudiés. Cet effet est amplifié dans l'alliage le plus fortement sursaturé en Cu.

Une deuxième série de comparaisons a été réalisée entre les effets produits par les ions $^{56}\text{Fe}^+$ de 180 keV d'énergie et les ions He^+ de 1 MeV d'énergie sur l'évolution de la microstructure [63]. Les ions hélium ont la particularité de créer un taux de défauts ponctuels homogène et élevé en limitant la production de cascades de déplacements puisque la majorité des collisions engendre uniquement la création de paires de Frenkel. Cette étude a permis d'étudier notamment si les cascades de déplacements sont nécessaires à la formation de petits amas ou si la présence d'une quantité importante de défauts ponctuels est suffisante pour former ces amas. L'alliage binaire Fe – 0,1 %pds Cu a été irradié à 300 °C pendant 2500 secondes jusqu'à $3 \cdot 10^{-2}$ dpa avec les ions hélium ce qui correspond à une irradiation de 840 secondes par les ions fer. Sous l'irradiation aux ions hélium, la teneur en Cu de la matrice est largement inférieure à la concentration initiale puisqu'une densité numérique élevée ($8 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) de petits amas de 2,4 nm de diamètre en moyenne avec une teneur en Cu moyenne de 25 ± 5 %at. s'est formée. La microstructure obtenue est donc semblable à celle obtenue avec l'irradiation aux ions fer. Les conclusions de Radiguet sont les suivantes. La présence d'amas de défauts ponctuels est nécessaire à la formation d'amas riches en Cu dans les alliages faiblement sursaturés en Cu irradiés à 300 °C. Plus ces amas sont nombreux, plus la densité numérique d'amas enrichis en Cu sera élevée. Cependant, il n'est pas nécessaire de créer des cascades de déplacements dans le matériau pour que se forment des amas riches en Cu.

Plus l'ion incident est énergétique, plus la formation d'amas de défauts ponctuels est élevée et plus la densité numérique d'amas enrichis en Cu est grande. Cependant, la formation de cascades de déplacements n'est pas nécessaire à la formation des particules de Cu.

II.2.2 Effet de la teneur en Cu

L'évolution microstructurale sous irradiation ionique d'un alliage faiblement sursaturé en Cu a été étudiée par Pareige *et al.* [64]. Un phénomène de précipitation a été mis en avant dans un alliage Fe – 0,1 %pds Cu irradié aux ions. L'alliage a été irradié à température ambiante par des ions $^{56}\text{Fe}^+$ de 180 keV d'énergie pendant 100 secondes pour atteindre une fluence de

6.10^{13} ions.cm⁻² (0,1 dpa). La microstructure de cet échantillon a été analysée avec une sonde atomique compensée en énergie, avant et après irradiation. Alors que la distribution des atomes de Cu est aléatoire dans l'état non irradié, un agglomérat de 5 et plus atomes de cuivre a été détecté à l'issue de l'irradiation. La même irradiation a été réalisée sur un alliage Fe – 0,3 %pds Cu. Après irradiation, un écart, plus important qu'avec l'alliage contenant 0,1 %pds Cu, à la distribution binomiale initiale est observé. Les zones d'agrégats contiennent ici jusqu'à 13 atomes de Cu et sont localisées de façon plus nette autour des zones appauvries en Cu. Mais de manière globale, les agrégats formés avec cet alliage plus fortement sursaturé en Cu ne sont ni plus gros ni plus riches en Cu que dans l'alliage faiblement sursaturé.

Sous irradiation ionique, des amas riches en Cu se forment quelque soit la sursaturation en Cu de l'alliage. La composition et la taille de ces agrégats ne semblent pas évoluer de façon nette avec la teneur en Cu initiale de l'alliage. Ce résultat diffère de celui obtenu pour l'irradiation aux neutrons, mais cela peut être dû à un manque de données.

II.2.3 Effet de la fluence

Radiguet [63] a comparé les microstructures obtenues dans un alliage Fe – 0,1 %pds Cu irradié dans les mêmes conditions pendant 100, 840 et 2500 secondes. Il a constaté que la teneur en Cu de la matrice diminue tout au long de l'irradiation, mais avec une vitesse qui diminue quand la fluence augmente. Parallèlement à ce phénomène, une germination très rapide des amas de Cu est observée (100 secondes). La taille moyenne de ces amas augmente avec la fluence puisque dans ce cas de figure, le rayon moyen varie de 0,5 à 1,2 nm entre 100 et 2500 secondes d'irradiation. Il existe donc un phénomène de croissance des amas. Néanmoins, de petits amas de quelques atomes de Cu sont toujours présents après 2500 secondes d'irradiation, ce qui semble indiquer que de nouveaux germes apparaissent durant toute la durée de l'irradiation. D'autre part, la densité numérique des amas de Cu augmente avec la fluence pour ensuite diminuer, ici au moins à partir de 2500 secondes d'irradiation. La diminution de la densité numérique des amas peut être due à un phénomène de coalescence puisque des gros amas jusqu'à quatre nanomètres de diamètre sont observés après 2500 secondes d'irradiation.

Comme dans le cas d'une irradiation aux neutrons, sous irradiation aux ions, le rayon moyen des précipités augmente avec l'augmentation de la fluence mais en conservant une petite taille. Leur densité numérique augmente elle aussi et diminue ensuite. Ce dernier résultat est peut être différent de celui obtenu par irradiation aux neutrons puisque dans ce dernier cas, la densité des amas sature avec une légère tendance à la diminution. Encore une fois, cette légère baisse peut provenir d'un manque de données expérimentales pendant la période de croissance.

II.2.4 Effet du flux

Pareige *et al.* [62] ont irradié l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu à température ambiante par des ions $^{56}\text{Fe}^+$ de 180 keV d'énergie jusqu'à une fluence de 6.10^{13} ions.cm⁻² (0,1 dpa) sous bas et haut flux. A bas flux, les échantillons ont été irradiés pendant 100 secondes donc sous un flux de 6.10^{11} ions.cm⁻².s⁻¹ et à haut flux, pendant 5 secondes donc sous un flux vingt fois plus élevé de $1,2.10^{13}$ ions.cm⁻².s⁻¹. Les microstructures avant et après irradiation ont été étudiées par SA. Les distributions des solutés observées dans tous les échantillons, irradiés sous les deux flux, présentent un écart à la distribution aléatoire initiale. Cet écart est néanmoins plus important dans les échantillons irradiés sous fort flux. En effet, alors que dans l'alliage irradié sous faible flux, un seul agglomérat de 5 et plus atomes de Cu a été détecté, dans l'alliage irradié sous fort flux, un grand nombre de petits agrégats de quatre et cinq atomes de Cu ont été observés. Il semble donc qu'en augmentant le flux d'ions, le nombre de germes pour la précipitation augmente entraînant la formation d'un plus grand nombre d'amas. D'autre part, avec un fort flux, la diffusion des défauts ponctuels n'a pas réellement le temps de se mettre en place pour que les amas puissent grossir.

Un effet de flux existe sous une irradiation aux ions. A haut flux, une densité numérique plus importante d'amas plus petits est observée, comme dans le cas d'une irradiation aux neutrons.

II.3. L'irradiation aux électrons

L'irradiation aux électrons, contrairement aux irradiations aux ions et aux neutrons, entraîne la formation de paires de Frenkel, c'est-à-dire de paires lacune – interstitiel, isolées si l'énergie de l'électron n'est pas trop élevée. Ainsi, les irradiations aux électrons sont généralement réalisées avec des électrons ayant une énergie maximale de 3 MeV afin de s'affranchir des phénomènes pouvant être associés aux cascades de déplacements. En effet, de tels électrons ne peuvent transmettre au maximum qu'une énergie égale à 120 eV lors d'une collision avec un atome de Fe, dont l'énergie de seuil de déplacement vaut 40 eV dans la ferrite [63]. Ainsi, trois atomes au maximum peuvent être déplacés lors d'une collision.

II.3.1 Relation avec le vieillissement thermique

Mathon et collaborateurs [14] ont montré que les mécanismes de précipitation dans le FeCu, sous vieillissement thermique et sous irradiation électronique, au moins pour les fortes teneurs en Cu (1,5 %pds Cu), étaient similaires. Le principal effet de l'irradiation aux électrons serait d'accélérer la cinétique de précipitation.

En déterminant les facteurs d'avancement de la précipitation de l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu lors d'expériences de recuit thermique et d'irradiations aux électrons (2,5 MeV), Lê *et al.* [13] ont observé que la cinétique de précipitation sous vieillissement thermique entre 390 et

500 °C est comparable à la cinétique de précipitation sous irradiation dans la gamme de températures 170 – 370 °C. Une étude par microscopie électronique à haute résolution réalisée sur ce même alliage, irradié aux électrons (2,5 MeV) à 295 °C, montre que la structure des précipités est identique à celle des précipités formés sous recuit thermique [27]. La seule différence réside dans le fait que la transformation $9R \rightarrow 3R \rightarrow \text{cfc}$ se produit lorsque les amas ont un diamètre d'environ 8 nm sous irradiation au lieu d'environ 17 nm sous vieillissement thermique. Ce décalage semble dû à l'incorporation de lacunes dans les précipités ou à la nucléation de petites boucles de dislocations à l'interface matrice / précipité sous irradiation. Une comparaison sur la dureté d'échantillons contenant 1,34, 0,3 et 0,11 %at. Cu, recuits thermiquement et irradiés aux électrons, a également été effectuée [15]. Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être faite car une composante durcissante attribuée à la formation de petits amas de défauts ponctuels, n'apparaissant pas sous recuit thermique, est générée par l'irradiation aux électrons (2,5 MeV).

II.3.2 Effet de la teneur en Cu

La teneur en Cu initiale est un facteur déterminant lors d'irradiations aux électrons car les effets observés sont très différents pour des alliages faiblement ($\sim 0,1\%$) ou fortement ($> 0,3\%$) sursaturés en Cu. En effet, aucune précipitation n'a jamais été observée sous irradiation électronique (3 MeV) aux alentours de 300 °C dans les alliages dont la teneur en Cu n'excède pas 0,1 %pds Cu [12, 65, 66]. Dans un alliage fortement sursaturé en Cu, en revanche, une précipitation homogène se met en place [12, 65]. De plus, la vitesse de précipitation décroît avec la teneur en Cu. Ce résultat a été mis en évidence par des mesures de résistivité électrique réalisées sur des alliages contenant 0,12 (précipitation quasi inexistante), 0,3 et 1,34 %at. de Cu irradiés à 300 °C [12, 14] et plus récemment, avec la même technique, sur des alliages composés de 0,02 et 0,6 %pds de Cu irradiés à 300 K [67].

Les observations faites par SAT sur l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu irradié à 290 °C jusqu'à une dose de $5,4 \cdot 10^{-5}$ dpa et sous un flux de $2,4 \cdot 10^{-9}$ dpa.s⁻¹ révèlent qu'au cœur des précipités la teneur en Cu atteint $95 \pm 5\%$ at. [65]. Néanmoins, il semble que la composition des précipités soit fonction de la teneur initiale en Cu. En effet, les précipités observés à la fois par SAT et par DNPA dans l'alliage Fe – 0,7 %pds Cu irradié à 290 °C jusqu'à une dose de $1,8 \cdot 10^{-3}$ dpa, quant à eux, ne sont pas purs et ont une composition en Cu variable, allant de 20 à 60 %at. [57]. Ils contiennent par ailleurs du Fe ou du Fe et des lacunes. Une étude effectuée par AP sur l'alliage Fe – 0,3 %pds Cu irradié à 50 °C jusqu'à $2,0 \cdot 10^{18}$ e.cm⁻², suggère que les lacunes formées par l'irradiation se stabilisent en formant des complexes lacune – Cu avec une forte interaction [68].

Dans l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu irradié à 150 °C, Akamatsu *et al.* [69] ont également mis en avant le fait que la présence de Cu favorise la formation de petits amas lacunaires contenant entre 3 et 10 lacunes.

Sous irradiation électronique, la précipitation ne se met en place que dans les alliages fortement sursaturés en Cu (> 0,1 %). Dans les alliages faiblement sursaturés en Cu, le Cu reste en solution solide. Ce résultat diffère de ceux obtenus sous recuit thermique et sous irradiations aux neutrons et aux ions où la précipitation du Cu est observée quelque soit sa sursaturation. La teneur en Cu des précipités semble augmenter avec la teneur initiale en Cu, comme dans le cas d'une irradiation neutronique.

II.3.3 Evolution de la microstructure

Lors d'une irradiation électronique, on observe la formation de précipités riches en Cu (notamment dans les alliages sursaturés en Cu), de complexes lacunes – solutés ainsi que de boucles interstitielles.

Les amas riches en Cu sont des précipités tout d'abord sphériques [65], cohérents avec la matrice de Fe- α [27]. En perdant leur cohérence par une série de transformations $9R \rightarrow 3R \rightarrow$ cfc, ils deviennent ellipsoïdaux. Avec un diamètre compris approximativement entre 4 et 8 nm, les précipités sont de structure 9R, et au-delà, ils sont 3R ou cfc [27]. Les précipités formés présentent une interface abrupte avec la matrice [70]. Après une certaine dose, le rayon des amas de Cu croît pendant que leur densité diminue. Ainsi, après $2 \cdot 10^{23}$ e.m⁻² et jusqu'à une fluence de 10^{24} e.m⁻² dans l'alliage Fe – 0,2 % Cu, le rayon moyen passe de 1 à 2,5 nm et la densité numérique, égale à $1,1 \cdot 10^{23}$ m⁻³ devient inférieure à 10^{22} m⁻³ [70].

Les cavités formées, détectées grâce à des mesures d'AP, sont de petite taille et généralement décorées par des atomes de Cu. L'irradiation de l'alliage Fe – 0,3 %pds Cu en dessous de 50 °C engendre la formation de complexes lac – Cu_n (n ≥ 6) [68] ; celle de l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu à 150 °C ainsi qu'à 288 °C induit des amas contenant environ 10 et 3 lacunes respectivement, associées à des atomes de Cu [71].

Sous irradiation aux électrons, il se forme des amas riches en Cu, dont la structure et la forme sont semblables à celles des amas formés sous recuit thermique, des cavités décorées par des atomes de Cu et des boucles interstitielles.

II.3.4 Evolution de l'incrément de dureté

Des tests de microdureté Vickers ont été effectués pour différentes doses d'irradiation sur des alliages binaires FeCu contenant 0,1, 0,7 et 1,4 %pds Cu irradiés dans les mêmes conditions à 300 °C [1, 66]. Pour chaque teneur, l'incrément de dureté commence par augmenter rapidement puis semble se stabiliser à une valeur maximale. Cette augmentation de dureté maximale vaut environ 26 Hv pour l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu, 95 Hv pour l'alliage intermédiaire et 111 Hv pour le binaire Fe – 1,4 %pds Cu. L'effet de saturation est observé moins nettement pour l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu irradié à 290 °C où un léger pic (beaucoup moins marqué que lors d'un recuit thermique) correspondant à une augmentation de dureté de 148 Hv est observé [15]. D'autre part, la pente ascendante de l'augmentation de la dureté ainsi

que sa valeur maximale augmentent sans saturation avec la teneur initiale en Cu. Akamatsu [1] a retranscrit cet effet grâce à une loi de la forme :

$$\Delta HV_{\max} = 1 + 102 [\text{Cu}]^{1/2}. \quad (\text{II-2})$$

Sous irradiation électronique, l'incrément de dureté augmente avec la dose puis semble saturer, comme sous irradiation neutronique, mais sans diminuer comme dans le cas d'un recuit thermique.

II.3.5 Type de défauts durcissants

Comme cela a été dit dans l'introduction de ce chapitre, l'incrément de dureté ΔHV_{IRR} observé sous irradiation est principalement dû aux amas de solutés ΔHV_{ppt} ainsi qu'aux amas de défauts ponctuels ΔHV_{dp} . Dans l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu irradié aux électrons à 300 °C, aucune précipitation n'a été observée par SAT, tout le Cu restant en solution solide, alors qu'un incrément de dureté d'environ 26 Hv a été mesuré [1]. Ce résultat confirme le fait qu'il existe une contribution autre que celle des précipités de Cu à l'augmentation de dureté. Il s'agit de la contribution due aux amas de défauts ponctuels. D'après Akamatsu [1], le terme ΔHV_{ppt} serait fonction de la fraction volumique de précipités riches en Cu (f_{Cu}), suivant une loi du type :

$$\Delta HV_{\text{ppt}} = 125 (f_{\text{Cu}})^{1/2}. \quad (\text{II-3})$$

Pour une fluence de 2.10^{19} e.cm⁻², ce même auteur a estimé $\Delta HV_{\text{d.p.}}$ à 25 points Vickers. Barbu *et al.* [15] ont tenté de savoir quels sont les types de défauts ponctuels à l'origine du durcissement : des amas de lacunes tels que des microcavités ou des boucles de dislocations lacunaires ou bien des amas d'interstitiels tels que des boucles de dislocations interstitielles. Pour eux, la présence de petits amas interstitiels serait à l'origine d'une partie du durcissement puisque les nano-boucles de lacunes sont instables sous irradiation électronique et qu'elles apparaissent pour des fluences plus élevées que les boucles interstitielles. Récemment, Kudo *et al.* [71] ont étudié plus en détail les facteurs contrôlant le durcissement sous irradiation électronique. L'étude faite à la fois par des mesures d'AP, des observations par MET, des analyses par SAT 3D et par des tests de dureté sur des alliages recuits thermiquement après irradiation montre que les boucles interstitielles sont responsables du durcissement d'un échantillon de fer pur et d'une partie du durcissement de l'alliage Fe – 0,15 %pds Cu. En effet, seulement 20 % de la dureté serait due aux amas lacunaires dans le fer pur et 8 % dans le binaire. D'autre part, d'après ces résultats, les boucles interstitielles sont donc capables de se former sans la présence d'atomes de solutés dans une matrice de Fe. En revanche, en confrontant des résultats d'AP sur des échantillons de fer pur et de FeCu [68, 69], il ressort que les amas de lacunes se stabilisent grâce à l'existence d'une interaction attractive avec les atomes de Cu, ceux-ci empêchant les lacunes de s'annihiler sur les puits. Cette conclusion est

confirmée par des résultats expérimentaux donnant une énergie de liaison lacune – Cu positive égale à 0,11 eV [72] et à 0,14 eV [73].

Pour une sursaturation en Cu assez élevée (> 0,1 %), les précipités de Cu et les boucles interstitielles sont les principaux défauts durcissants créés sous irradiation électronique.

II.3.6 Effet de la température d'irradiation

L'effet de la température d'irradiation a été étudié par Mathon [12] sur l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu irradié de 175 à 360 °C. La détermination de la résistivité montre que la vitesse de précipitation augmente avec la température. Les mesures de DNPA montrent plusieurs évolutions sur les amas formés : avec l'augmentation de la température, le rayon moyen des précipités, associé à leur teneur en Cu, augmentent pendant que leur densité numérique diminue. Des conclusions différentes ont été apportées par Radiguet [63] suite à l'observation par SAT de deux échantillons de FeCuNiMnP irradiés dans les mêmes conditions de flux et de fluence mais à deux températures différentes, 250 et 300 °C. Dans ce cas, il s'avère que des précipités riches en Cu et d'autres riches en P se forment uniquement sous l'irradiation à haute température. La dureté, en revanche, apparaît similaire dans les deux cas. Ce résultat est peut être dû à un trop faible écart de température d'irradiation car Barbu *et al.* [15] observent clairement un accroissement de l'incrément de dureté avec l'augmentation de la température d'irradiation entre 175 °C et 300 °C. En revanche, entre 300 et 360 °C, l'incrément diminue pour l'alliage Fe – 1,34 %at. Cu.

Lorsque la température augmente, le rayon des précipités augmente, leur densité numérique diminue et l'incrément de dureté croît (au moins jusqu'à une température de 300 °C).

II.3.7 Effet de la dose

Mathon [12] a étudié l'évolution de la résistivité sur l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu irradié à 300 °C jusqu'à 5 C.cm⁻². Cette courbe, dont l'évolution est la même que celle de la concentration en Cu dans la matrice, diminue fortement jusqu'à 0,5 C.cm⁻², sans période d'incubation, pour tendre vers une valeur stable. Parallèlement, d'après l'analyse réalisée sur un alliage contenant 0,7 %pds Cu irradié à 290 °C [1], le rayon moyen des précipités croît avec la fluence, de même que leur teneur en Cu. Après 2.10¹⁹ e.cm⁻², les amas, constitués de Cu, de Fe et de lacunes ont atteint une taille proche de 6 nm et ont une teneur en lacunes maximale de 4 %.

Sous irradiation aux électrons, la taille et la teneur en Cu des précipités augmentent avec la fluence. Aucune information n'est disponible quant à l'existence d'un phénomène de saturation de ces propriétés avec la fluence. Les amas de Cu formés semblent plus gros que ceux obtenus lors d'une irradiation aux neutrons. Les deux tendances observées pour la taille et la composition sont similaires à celles observées lors de recuits thermiques.

II.3.8 Effet des dislocations

Des expériences de résistivité électrique et de DNPA ont été effectuées sur des alliages Fe – 1,5 %pds Cu brut de laminage et recuit-trempe [12]. La densité de dislocations de l'échantillon brut de laminage est plus grande d'environ deux ordres de grandeur par rapport à celle de l'échantillon recuit-trempe. Les deux expériences s'accordent pour montrer que la fraction volumique précipitée est la plus faible dans l'échantillon laminé. Cet effet provient certainement du fait qu'une grande partie des défauts ponctuels créés pendant l'irradiation s'annihilent sur les dislocations, ne pouvant ainsi contribuer au transport des solutés. D'autre part, d'après des études en EXAFS [16], les précipités semblent purs en Cu dans les deux échantillons mais un plus grand nombre de précipités a pris une structure cfc ou 9R dans l'échantillon laminé.

Sous irradiation aux électrons, la fraction volumique précipitée diminue quand la densité de dislocations augmente. Un résultat différent est obtenu sous recuit thermique car la concentration en dislocations, dans ce cas, ne modifie pas les distributions en taille des amas.

II.3.9 Effet des éléments d'alliage

Radiguet [63] a comparé les distributions spatiales, par SAT, avant et après irradiation aux électrons à 300 °C, dans les alliages Fe – 0,1 % Cu et Fe – 0,091 % Cu – 1,1 % Mn – 0,74 % Ni – 0,023 % P (%at.). Dans ces alliages, aucune précipitation du Cu n'apparaît, certainement à cause de la faible sursaturation du Cu. Dans l'alliage complexe, le Ni et le Mn conservent des distributions équivalentes à celles d'avant l'irradiation.

Une comparaison, par des mesures de DNPA, des microstructures des alliages Fe – 1,34 % Cu et Fe – 1,26 % Cu – 1,37 % Mn (%at.) obtenues sous irradiation électronique à environ 300 °C jusqu'à une dose voisine de $2,5 \cdot 10^{-4}$ dpa [37] a permis de montrer que le Mn accroît la taille des précipités formés puisque ceux-ci ont un rayon d'environ 2 nm dans l'alliage binaire et d'environ 3,1 nm dans le ternaire. L'étude faite par Mathon [12, 74] sur ces mêmes alliages irradiés cinq fois plus confirme ce résultat, et montre, de plus, que l'écart s'atténue quand la dose d'irradiation augmente, les rayons des amas étant respectivement de 3,2 et de 3,4 nm en fin d'irradiation. Néanmoins, d'après Mathon *et al.* [74] même si le Mn pénètre dans les précipités de Cu, celui-ci n'influence pas la cinétique de précipitation du Cu. Les amas sont donc plus gros dans l'alliage ternaire du fait de la présence de Mn. Il a été montré, de plus,

que le Mn pénètre dans les précipités de Cu jusqu'à une teneur comprise entre 6 et 10 % au fur et à mesure de l'irradiation [16]. Ces résultats semblent donc un peu différents de ceux obtenus sous recuit thermique puisque dans ce cas il a été montré que le Mn accélère la précipitation du Cu et se place à l'interface précipité / matrice. Les évolutions de dureté sont semblables dans les deux alliages et les pics de dureté sont atteints pour la même fluence. Néanmoins, la dureté semble devenir plus importante dans l'alliage ternaire pour des fortes fluences [12]. A plus basse température, 215 °C, le Mn ralentit considérablement la précipitation du Cu, la cinétique obtenue par résistivité électrique dans l'alliage ternaire étant beaucoup plus lente [74]. Il en résulte une dureté plus faible dans l'alliage ternaire. D'autre part, l'addition d'une petite quantité de Mn dans l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu irradié à 288 °C empêche la formation de petits amas lacunaires [54].

Maury *et al.* [37] ont également comparé par DNPA les microstructures des alliages Fe – 1,34 % Cu et Fe – 1,4 % Cu – 1,4 % Ni (%at.) irradiés à 300 °C jusqu'à une dose de $2,5 \cdot 10^{-4}$ dpa. Les amas ont un rayon de 2 nm dans le binaire et un rayon de 1,5 à 2 nm dans le ternaire avec une teneur en Ni d'environ 5 %. La présence de Ni n'entraîne donc pas d'augmentation en taille des amas. De plus, le Ni présent dans les précipités de Cu semble réparti de façon homogène dans ceux-ci. Mathon [12] n'observe aucun effet du Ni sur la précipitation du Cu sous irradiation électronique à 300 °C : il ne modifie ni la cinétique de précipitation, ni la taille des amas formés ni l'incrément de dureté. Ces résultats sont semblables à ceux observés sous recuit thermique.

L'effet du Si sur la précipitation du Cu a également été étudié [63, 70]. L'alliage Fe – 0,2 % Cu – 0,3 % Si irradié à 300 °C a été observé par SAT. Il s'avère que les précipités purs en Cu ne contiennent pas de Si, cet élément reste donc dans la solution solide et ne participe pas à la précipitation du Cu.

Le Mn, le Ni et le Si ne semblent pas avoir d'effets notoires sur la cinétique de précipitation du Cu sous irradiation aux électrons à 300°C. Pour des alliages fortement sursaturés en Cu, le Si reste dans la solution solide. Quant au Ni et au Mn, ils pénètrent dans les précipités de Cu. Le Ni ne semble pas entraîner d'augmentation de la taille des précipités. Le Mn, au contraire engendre la formation d'amas plus gros mais cet effet diminue avec la fluence. Au contraire, sous irradiation aux neutrons, le Mn ralentit la précipitation du Cu.

III. Tableau récapitulatif

Un tableau récapitulatif et comparatif entre les différentes expériences traitées dans ce chapitre est présenté. Il a pour objectif de permettre de retrouver clairement et rapidement les caractéristiques microstructurales obtenues pour chacune des expériences ainsi que les effets de chaque paramètre d'irradiation ou de composition chimique sur les changements de microstructure et de propriétés mécaniques.

	<i>recuit thermique</i>	<i>irradiation aux électrons</i>	<i>Irradiation aux ions</i>	<i>irradiation aux neutrons</i>
<i>%at. Cu ≤ 0,1</i>	pas de précipitation	pas de précipitation	précipitation	précipitation
<i>augmentation de la teneur en Cu</i>		enrichissement en Cu des amas	amas de Cu : rayon constant, %Cu constant, densité augmente	dureté augmente ; amas de Cu : %Cu (SAT), rayon, densité augmentent ; microvides : rayon diminue, densité augmente
<i>composition des amas de Cu</i>	dilués en Cu puis quasiment purs en Cu	%Cu augmente avec teneur en Cu initiale		quasiment purs en Cu (DNPA) atmosphères diluées (SAT)
<i>structure des précipités</i>	cc → 9R → 3R → cfc	cc → 9R → 3R → cfc	cc	cc
<i>forme des précipités</i>	sphérique puis ellipsoïdale ou cylindrique	sphérique puis ellipsoïdale		sphérique
<i>type de défauts formés</i>	amas riches en Cu	amas riches en Cu, complexes lacunes – Cu, boucles interstitielles.	amas riches en Cu	amas riches en Cu, microvides
<i>augmentation du temps de recuit ou de la dose</i>	dureté augmente puis diminue ; amas de Cu : enrichissement en Cu, rayon augmente, densité augmente puis diminue.	dureté augmente puis sature ; amas de Cu : rayon et %Cu augmentent, densité augmente puis diminue.	amas de Cu : rayon augmente, densité augmente puis diminue.	dureté augmente puis sature ; amas de Cu : rayon augmente lentement, densité sature ; microvides : rayon diminue légèrement
<i>augmentation de la température</i>	550 °C < température < 800 °C : précipitation hétérogène ; précipitation s'accélère.	dureté augmente ; amas de Cu : rayon augmente, densité diminue.		dureté augmente légèrement ; amas de Cu : rayon augmente, densité diminue ; microvides : rayon augmente puis diminue (300 °C), densité diminue.

	<i>recuit thermique</i>	<i>irradiation aux électrons</i>	<i>Irradiation aux ions</i>	<i>irradiation aux neutrons</i>
<i>augmentation du flux d'irradiation</i>			amas de Cu : rayon diminue, densité augmente.	dureté diminue ; amas de Cu : rayon diminue, densité augmente microvides : rayon diminue, densité augmente.
<i>présence de dislocations</i>	dureté augmente légèrement ; germination hétérogène.	fraction volumique précipitée diminue.		
<i>présence de Mn</i>	accélère la précipitation du Cu : amas plus gros, pic de dureté avancé avec un incrément plus faible.	pas d'influence sur la cinétique de précipitation du Cu Mn pénètre dans les précipités, amas plus gros.		retarde la précipitation du Cu : amas plus petits avec une densité plus grande, disparition des complexes lacunes – Cu.
<i>présence de Ni</i>	pas d'effet réel : dureté diminue légèrement, quelques amas un peu plus gros, un peu de Ni à l'interface précipité/matrice.	pas d'influence sur la cinétique de précipitation du Cu Ni pénètre dans les précipités, sans modifier leur taille.		dureté diminue ; Ni est très présent dans les précipités légèrement plus gros ; Ni retient le Cu dans la solution solide.
<i>présence de Si</i>		pas d'effet notable sur la précipitation du Cu Si reste dans la solution solide.		
<i>présence de Mn et de Ni</i>	accélère la réaction de précipitation : amas plus gros, dureté augmente avec avancement du pic.			ralentit la cinétique de précipitation du Cu.

Partie II : Résultats de simulation

Depuis que la formation de précipités ou atmosphères riches en solutés a été mise en évidence à la fois sous recuit thermique et sous irradiation, la communauté scientifique s'est intéressée à vouloir reproduire ce phénomène par simulation numérique. Le Cu étant un élément majeur de la précipitation dans les aciers de cuve des centrales nucléaires, c'est la précipitation de l'alliage FeCu qui a été en premier lieu étudiée à l'aide d'algorithmes de type Monte Carlo. Les modèles utilisés et les conclusions apportées sur la précipitation du FeCu sous recuit thermique [75, 76, 77] seront donc exposés dans un premier temps. Plus récemment, la présence d'atomes de Mn, Ni et Si a été mise en évidence à la périphérie de ces amas. Un modèle basé sur la thermodynamique a ainsi été mis en place pour le vieillissement thermique d'alliages Fe – CuNiMnSi [56, 78]. Le but de ce modèle est de reproduire les amas formés sous irradiation. La simulation d'alliages complexes fera l'objet de la deuxième partie. Le recuit de débris de cascades de déplacements dans le FeCu effectué à l'aide de potentiels interatomiques est présenté dans la partie suivante [78, 79]. Les premiers modèles exposés ne sont capables de reproduire que des expériences de recuit thermique puisqu'ils ne prennent pas en compte les interstitiels qui, sous irradiation, peuvent avoir un effet non négligeable. Très récemment, Soisson [80] a proposé un modèle permettant de simuler l'irradiation d'alliages binaires modèles. Nous le présenterons dans la troisième partie. Dans une dernière partie, des simulations de cinétique chimique ou dynamique d'amas de recuits thermiques et d'irradiations d'alliages FeCu seront exposées. Ces méthodes utilisent en effet en partie des grandeurs atomiques communes au MCC.

I. Le vieillissement de l'alliage FeCu

I.1. Le modèle et les paramètres utilisés

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, la méthode de Monte Carlo cinétique atomique est basée sur la détermination des probabilités de saut de la lacune, données par la relation suivante :

$$\Gamma_i = \nu \exp\left\{-\frac{E_{a_i}}{kT}\right\} \quad (\text{II-4})$$

où ν est la fréquence d'attaque, k la constante de Boltzmann, T la température en K et E_{a_i} l'énergie d'activation du saut. Dans les trois modèles présentés dans cette partie, la fréquence d'attaque est fixée à une valeur que l'atome migrant soit du Fe ou du Cu. Elle vaut $3,65 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ pour Soisson *et al.* [75] et pour Le Bouar et Soisson [76] et $8,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ pour Schmauder et Binkele [77].

Le premier modèle développé pour déterminer l'énergie d'activation de la lacune est le modèle de liaisons coupées (LC1) présenté dans le Chapitre I. Dans les modèles de Le Bouar et Soisson [76] et de Soisson *et al.* [75], seules les interactions de paires entre éléments premiers voisins sont considérées. En revanche, les interactions de type second voisin sont ajoutées dans le modèle de Schmauder et Binkele [77] excepté entre le Fe et la lacune. Les interactions de paires utilisées pour le calcul de l'énergie d'activation peuvent être obtenues à partir d'un certain nombre de propriétés énergétiques. Pour [75] et [77], les interactions de paires sont obtenues à partir des énergies de cohésion des métaux purs de structure cc (équation (I-13)), de l'énergie de solution du Cu dans le Fe (équation I-14) et des énergies de formation de la lacune dans les métaux purs de structure cc (équation (I-15)). Pour Le Bouar et Soisson [76], elles sont obtenues à partir de l'énergie de cohésion du Fe (équation (I-13)), de l'énergie de formation de la lacune dans le Fe cc (équation (I-15)), de l'énergie de solution du Cu dans le Fe (équation (I-14)) et des énergies de liaison de type premier voisin lacune – Cu (équation (I-16)) et Cu – Cu (équation (I-17)). Dans le cas de Soisson *et al.* [75], ces énergies sont des données expérimentales, pour Schmauder et Binkele [77], ce sont soit des énergies expérimentales soit des énergies ajustées et pour Le Bouar et Soisson [76], les valeurs dérivent du potentiel EAM de Ludwig *et al.* [81].

Les valeurs des énergies utilisées par chaque groupe pour paramétrer le code de MCC et simuler le vieillissement thermique de l'alliage FeCu sont données dans le Tableau II-2. Les interactions de paires obtenues à partir de ces énergies et des équations (I-13) à (I-17) sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-2 : Valeurs des énergies utilisées par Soisson *et al.* [75], par Le Bouar et Soisson [76] et par Schmauder et Binkele [77] pour déterminer les interactions de paires, collectées dans le Tableau II-3, d'un système FeCu.

Energies	[75]	[76]	[77]
$E_{\text{cohésion}}(\text{Fe})$ (eV)	-4,28	-4,28	-4,28
$E_{\text{cohésion}}(\text{Cu})$ (eV)	-4,28		-4,28
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 1nn (eV)		0,2	
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{Cu})$ 1nn (eV)		0,19	
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{Fe}})$ (eV)	1,64	1,632	1,6
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{Cu}})$ (eV)	2,04		1,6
$E_{\text{solution}}(\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,72	0,8	0,515

Tableau II-3 : Interactions de paires décrivant un système FeCu obtenues à partir des énergies du Tableau II-2 pour [75, 76, 77].

Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-Cu)}^{(1)}$
Soisson <i>et al.</i> [75]	-1,070		-0,330	-0,980
Le Bouar <i>et al.</i> [76]	-1,070		-0,331	-0,915
Schmauder <i>et al.</i> [77]	-0,778	-0,389	-0,335	-0,731
Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(Fe-Cu)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(Cu-Cu)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Cu-Cu)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(lac-Cu)}^{(1)}$
Soisson <i>et al.</i> [75]		-1,070		-0,280
Le Bouar <i>et al.</i> [76]		-0,960		-0,366
Schmauder <i>et al.</i> [77]	-0,366	-0,778	-0,389	-0,335

I.2. Les conclusions apportées

Soisson *et al.* [75] ont comparé les cinétiques de précipitation de l'alliage Fe – 1,34 %at. Cu recuit entre 663 et 773 K, en terme de facteur d'avancement, aux résultats de résistivité électrique de Lê *et al.* [13] obtenus sur le même alliage recuit aux mêmes températures ainsi que sur le même alliage irradié aux électrons (2,5 MeV) entre 443 et 643 K. En effet, le seul effet de l'irradiation aux électrons serait d'accélérer les processus de diffusion par la sursaturation en défauts ponctuels. Les simulations ont été réalisées dans des boîtes de taille $32a_0 \times 32a_0 \times 32a_0$ et $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$, avec des conditions aux limites périodiques. Soisson *et al.* [75] ont ajusté les cinétiques d'évolution simulées et expérimentales du facteur d'avancement ζ sur une loi de type Johnson – Mehl – Avrami globalement en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Concernant la morphologie des amas formés dans les boîtes de simulation, celle-ci d'abord irrégulière devient plus régulière avec des précipités facettés selon les plans (110) aux températures les plus faibles.

Dans ce travail [75], il s'avère que la taille critique de nucléation est très petite (de 2 à 5 atomes de Cu), indiquant que les phases de nucléation, croissance et coalescence se produisent simultanément dès le début de la précipitation. De plus, l'exposant de croissance est estimé à environ 1/3 à 300 °C et à 500 °C, ce qui signifie que le système suit la loi classique LSW. Néanmoins, la distribution en taille des amas est distincte de la distribution classique LSW car des gros précipités, n'existant pas dans la distribution LSW, sont présents dans la boîte de simulation. Ces gros précipités sont issus d'un phénomène de coagulation⁶.

Le Bouar et Soisson [76] ont testé l'effet de la valeur de l'énergie de l'atome migrant (à savoir le Fe) au point col lorsque celle-ci est évaluée indépendamment des atomes environnants ou en fonction de leur nature. Cette énergie, e_i^{sp} dans ce cas, évolue avec le nombre d'atomes de

⁶ La coagulation est expliquée dans le Chapitre I, paragraphe II.3.2.4.

Cu environnants. Les simulations ont été réalisées dans des boîtes de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$, avec des conditions aux limites périodiques. Les alliages simulés contenaient 1% et 3% de Cu et ont été recuits à 1000 et à 573 K respectivement. La conclusion de Le Bouar et Soisson [76] est que l'énergie au point col doit dépendre de la nature des atomes environnants, même dans le cas des alliages FeCu dilués. Ce résultat provient du fait que, pendant la précipitation, la lacune est souvent piégée à l'interface matrice / précipité. Ainsi, la probabilité d'avoir un atome de Cu parmi les six atomes premiers voisins de l'atome migrant au point col est beaucoup plus élevée que la concentration en Cu.

Schmauder et Binkele [77] ont étudié la formation de précipités sous recuit thermique dans un alliage contenant 1 % de Cu, dans un premier temps à 600 °C, puis à 700 °C avec une diminution de la température jusqu'à 400 °C. Les simulations ont été effectuées dans des boîtes de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$ et $128a_0 \times 128a_0 \times 128a_0$. A 700 °C, des précipités ayant un rayon entre 1,1 et 1,7 nm se forment en quelques secondes. A 400 °C, une partie des atomes toujours en solution dans la matrice forment des précipités plus petits pendant que les autres font croître les précipités les plus gros. Après des temps plus longs de recuit (2000 heures), les petits précipités disparaissent et la taille moyenne des précipités augmente.

II. La formation de précipités riches en Cu, Ni, Mn et Si

II.1. Simulation MCC d'alliages FeCuNiMnSi

Cerezo *et al.* [82] ont simulé par MCC le vieillissement d'alliages Fe-CuNiMnSi. Leur modèle est basé sur des interactions de paires et les énergies d'activation sont calculées par la méthode FIS. Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'obtenir des informations sur leur paramétrage. Au cours de leurs simulations, ces auteurs observent la formation d'amas riches en solutés qui semblent en assez bon accord avec leurs résultats expérimentaux de SAT.

II.2. Structure d'équilibre des amas de CuNiMnSi par MC

II.2.1 Le modèle

Odette *et al.* [56, 78] ont développé un autre modèle de MC dans le but de reproduire la structure à l'échelle atomique des particules nanométriques enrichies en Cu, Mn, Ni et Si formées sous irradiation dans des aciers de cuves des réacteurs nucléaires. Ils s'appuient pour cela sur des données thermodynamiques. Leur objectif a donc été de parvenir à former les amas observés sous irradiation en simulant une expérience de recuit thermique, en supposant que ces amas vérifient les principes de la thermodynamique. Le système simulé est défini par des interactions de paires, obtenues à partir d'énergies de liaison. Les énergies de paires entre mêmes atomes (ϵ_{ii}) dérivent des énergies de cohésion des éléments purs de structure cc

mesurées. Les énergies de paires entre deux atomes différents (ϵ_{ij}) sont issues des énergies libres d'excès (${}^eG_{ij}$), obtenues à partir de données thermodynamiques et ajustées empiriquement, qui incluent l'entropie d'excès et l'enthalpie de solution :

$$\Omega_{ij} = {}^eG_{ij} / z \quad (\text{II-5})$$

$$\Omega_{ij} = \epsilon_{ij} - (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) / 2 \quad (\text{II-6})$$

où z est la coordinence ($z = 8$).

Ce modèle basé sur l'approximation de Bragg-Williams et l'algorithme de Metropolis⁷ permet donc uniquement d'accéder à l'état final du système et non à la cinétique de formation des particules formées.

II.2.2 Les résultats

Les simulations ont été réalisées à 260 et 290 °C sur des alliages de type Fe – CuNiMn et Fe – CuNiMnSi contenant jusqu'à 0,26 %at. Cu, 1,5 %at. Mn, 1,2 %at. Ni et 1,0 %at. Si. Odette *et al.* [56, 78] montrent qu'il se forme des précipités compacts riches en Cu et riches en Mn – Ni, plutôt que des atmosphères. Les précipités riches en Cu sont entourés par du Mn et du Ni, en quantité moins importante, et les précipités riches en Mn – Ni ont également des cœurs riches en Cu mais très petits. La plupart de ces précipités ont une forme polyédrique et sont facettés selon les plans (110) de faible énergie et tronqués selon les plans (100). Les résultats sont comparés à des mesures de DNPA et de SAT réalisées sur les mêmes alliages irradiés. Le fait que les précipités obtenus par le modèle thermodynamique de Odette *et al.* soient compacts leurs permet de confirmer les résultats obtenus par DNPA et d'infirmer ceux obtenus par SAT.

III. Le recuit de cascades dans un alliage FeCu

Le recuit des lacunes d'une cascade de déplacements obtenue par dynamique moléculaire et qui constitue une partie du dommage primaire (appelée aussi débris de cascade), a été réalisé par Odette et Wirth [78] et par Domain *et al.* [79]. Dans ce cas précis, la difficulté supplémentaire par rapport à la simulation de recuits thermiques réside dans la nécessité de devoir traiter les interactions entre plusieurs lacunes. Pour cela, ces deux groupes ont utilisé un potentiel interatomique d'équilibre FeCu. Les lacunes de débris de cascades obtenus par dynamique moléculaire ont été introduites dans un réseau rigide dans le Monte Carlo cinétique. Les énergies de migration ont été obtenues par le modèle FIS (exposé au chapitre I). Dans cette première approche, les interstitiels ne sont pas traités et les lacunes sont placées au centre d'une boîte de simulation ayant des bords absorbants. Les résultats de ces simulations montrent qu'une partie des lacunes diffuse en dehors de la boîte et que suivant la température,

⁷ Se référer au Chapitre I, paragraphe II.2.2 pour une explication de l'algorithme de Métropolis.

des petits amas de lacunes, de cuivre et des complexes lacune – cuivre se forment dans la zone de la cascade. A basse température (300 K), ces complexes sont petits et nombreux, à plus haute température (400 à 500 K), ils sont plus gros et en plus faible densité.

IV. L'irradiation d'alliages binaires modèles

IV.1. Le modèle

Soisson [80] est le premier à avoir introduit des interstitiels dans un code de Monte Carlo cinétique atomique, pour la modélisation d'irradiations électroniques dans des alliages binaires modèles AB. Pour cela, cet auteur a mis en place un modèle de diffusion simple qui prend en compte la création de paires de Frenkel, la recombinaison de paires lacune – interstitiel lorsque ces défauts sont proches et l'annihilation des défauts ponctuels sur les puits.

Les dumbbells créés sont composés de deux atomes identiques ou différents partageant un même site mais n'ont pas d'orientation spécifique. Pour créer une paire de Frenkel, une lacune est créée sur le réseau. L'atome supprimé lors de la création de la lacune est réintroduit en site interstitiel à une distance constante d_{FP} , égale à 10 fois la distance de type premier voisin, aléatoirement dans la boîte de simulation. Dans le modèle, Soisson considère que les paires de Frenkel se recombinent dès qu'elles sont proches de 3 fois la distance entre premiers voisins. Les probabilités de saut pour un interstitiel sont déterminées avec le modèle des liaisons coupées de la même manière que pour une lacune. Cependant, chaque saut s'effectue par un échange entre le dumbbell qui diffuse et un atome premier voisin de celui-ci avec des probabilités de dissociation et de non dissociation du dumbbell considérées comme étant égales. Le temps reste basé sur l'algorithme du temps de résidence. Un réservoir permet de stocker les atomes interstitiels qui se sont annihilés sur les puits et de remettre des atomes à disposition quand une lacune s'annihile sur un puits. Ce réservoir permet de conserver la composition du système 'boîte + réservoir' constante.

IV.2. Les résultats

L'élaboration de ce modèle pour le code de Monte Carlo cinétique atomique a permis à Soisson [80] d'observer des tendances de diffusion des défauts ponctuels et des solutés en accord avec des modèles classiques de diffusion. Ainsi, il obtient de bons comportements concernant la ségrégation de solutés B sur les puits de défauts ponctuels dans des solutions solides idéales AB. Il parvient également à de bonnes tendances pour l'appauvrissement ou l'enrichissement en solutés B sur des puits dans des solutions solides sous-saturées et sursaturées en fonction des différents coefficients de diffusion.

V. La cinétique chimique ou dynamique d'amas

La cinétique chimique traite les défauts ponctuels et solutés en terme de concentration dans un matériau homogène. L'évolution de ces concentrations est régie par un système d'équations différentielles couplées. Bien que ne traitant pas explicitement les corrélations spatiales prises en compte dans le MCC, cette technique s'appuie sur des grandeurs atomiques également utilisées dans le MCC, telles que l'énergie de migration, les énergies de liaison entre solutés et lacune – soluté. Par ailleurs, la prise en compte à la fois des interstitiels et des lacunes est beaucoup plus aisée qu'en MCC.

Les premières simulations de dynamique d'amas [83, 12, 84] ont considéré uniquement les évolutions en taille des amas de cuivre en utilisant le coefficient de diffusion du cuivre et les énergies de liaison d'un atome de cuivre avec un précipité. Ces valeurs n'ont pas été déterminées par simulation à l'échelle atomique, mais ajustées ou obtenues à partir du modèle capillaire par exemple. Les alliages simulés étaient du Fe – 1,34 %at. Cu à 500 °C [12] et du Fe – 1,1 %at. Cu à 550 °C [84]. Les évolutions de la densité et de la distribution en taille des amas de cuivre simulées reproduisent relativement bien des expériences de recuit thermique.

Des simulations plus récentes prennent en compte à la fois les solutés et les défauts ponctuels. Christien et Barbu [85] et Pareige *et al.* [86] ont simulé par cinétique chimique l'évolution d'alliages FeCu par recuit thermique, irradiation aux électrons et aux ions. Christien et Barbu ont considéré des alliages à haut cuivre : recuit thermique à 500°C de l'alliage Fe – 1,34 %at. Cu, irradiation aux électrons à 290 °C de l'alliage Fe – 1,34 %at. Cu à 2.10^{-9} dpa.s⁻¹ et irradiation aux neutrons à 290°C de l'alliage Fe – 1,3 %at. Cu à $7,5.10^{-8}$ dpa.s⁻¹ [85]. Pareige *et al.* [86], quant à eux, se sont intéressés à un alliage à bas cuivre : Fe – 0,088 %at. Cu irradié aux électrons à 573 K et aux ions Fe à 573 K.

Dans leurs modèles, les grandeurs physiques élémentaires ont été, pour la plupart, ajustées pour reproduire des résultats expérimentaux. Ces valeurs obtenues sont dans l'ensemble différentes de celles obtenues pour le Fe pur par simulation à l'échelle atomique. En faisant varier le coefficient de diffusion du cuivre en fonction du temps d'irradiation, ces auteurs reproduisent correctement les cinétiques de précipitation du cuivre sous irradiations aux électrons et aux neutrons

Bibliographie du Chapitre II

- [1] M. Akamatsu, Thèse de doctorat, Paris XI Orsay (1994).
- [2] E. Hornbogen et R.C. Glenn, *Trans. Metall. Soc. AIME* 218 (1960) 1064.
- [3] E. Hornbogen et H.P. Jung, *Z. Metallk.* 55 (1964) 691.
- [4] S.R. Goodman, S.S. Brenner et J.R. Low, *Metall. Trans.* 4 (1973) 2371.
- [5] G.E. Lucas et G.R. Odette, *Proc. Second Int. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors* (American Nuclear Society Illinois, USA, 1986) 385.
- [6] J.T. Buswell, *Trans. Met. Soc. AIME* 218 (1960) 139.
- [7] R. Kampmann et R. Wagner, *Proc. Conf. on Small Angle Neutron Scattering in Materials Science*, Springer Verlag, Berlin (1985) 171.
- [8] G.M. Worrall, J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington et G.D.W. Smith, *J. Nucl. Mater.* 148 (1987) 107.
- [9] J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington, W.J. Phythian, G.D.W. Smith et G.M. Worrall, *14th Int. Symp. on Effects of Radiation in Materials*, Andover, Massachusetts, ASTM-STP 1046, 2 (1990) 127.
- [10] K. Osamura, H. Okuda, M. Takashima, K. Asano et M. Furusaka, *Mater. Trans., JIM*, 34 (1993) 305.
- [11] M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige et G. Covarel, *Phil. Mag.* 85 (2005) 2197.
- [12] M.H. Mathon, Thèse de doctorat (1994) Université de Paris XI.
- [13] T.N. Lê, A. Barbu, D. Liu et F. Maury, *Scripta Metal. et Mater.* 26 (1992) 771.
- [14] M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli et C.H. de Novion, *J. Nucl. Mater.* 245 (1997) 224.
- [15] A. Barbu, M.H. Mathon, F. Maury, J.F. Belliard, B. Beuneu et C.H. de Novion, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 206.
- [16] F. Maury, N. Lorenzelli, M. H. Mathon, C. H. de Novion et P. Lagarde, *J. Phys. : Condens. Mater* 6 (1994) 569.
- [17] S.R. Goodman, S.S. Brenner et J.R. Low, *Metall. Trans.* 4 (1973) 2363.
- [18] M. Charleux, F. Livet, F. Bley, F. Louchet et Y. Bréchet, *Phil. Mag. A* 73 (1996) 883.
- [19] C. Zener, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 950.
- [20] I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 25-50.
- [21] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 581.
- [22] P. Pareige, communication privée.
- [23] J.S. Langer et A.J. Schwartz, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 948.
- [24] P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith et W.J. Phythian, *Phil. Mag. Letters* 64 (1991) 383.
- [25] K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, F. Kurosawa et R. Uemori, *ISIJ Int.*, 34 (1994) 346.
- [26] P.J. Othen, M.L. Jenkins et G.D.W. Smith, *Phil. Mag. A* 70 (1994) 1.

-
- [27] H.A. Hardouin Duparc, R.C. Doole, M.L. Jenkins et A. barbu, *Phil. Mag. Letters* 71 (1995) 325.
- [28] H.W. King, *J. Mater. Sci.* 1 (1966) 79.
- [29] A. Deschamps, M. Militzer et W.J. Poole, *ISIJ International* 41 (2001) 196.
- [30] E. Hornbogen, *Acta Metallurgica* 10 (1962) 525.
- [31] K.C. Russel et L.M. Brown, *Acta Metallurgica* 20 (1972) 969.
- [32] A. Deschamps, M. Militzer et W.J. Poole, *ISIJ International* 43 (2003) 1826.
- [33] K. Osamura, H. Okuda, S. Ochiai, M. Takashima, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida et F. Kurosawa, *ISIJ International* 34 (1994) 359.
- [34] P.J. Pareige, K.F. Russell et M.K. Miller, *Applied Surface Science* 94/95 (1996) 362.
- [35] A.B. Edwards, K.J. Roberts, S. Pizzini et W.J. Phythian, *Phil. Mag. A* 79 (1999) 1295.
- [36] M.K. Miller, K.F. Russell, P. Pareige, M.J. Starink et R.C. Thomson, *Mater. Sci. and Eng. A* 250 (1998) 49.
- [37] F. Maury, N. Lorenzelli et C.H. de Novion, *J. Nucl. Mater.* 183 (1991) 217.
- [38] F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. De Novion et P. Lagarde, *Scripta Metal. et Mater.* 25 (1991) 1839.
- [39] N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara et H. Tamehiro, *Mater. Trans., JIM* 40 (1999) 268.
- [40] W.J. Phythian, N. de Diego, J. Mace et R.J. Mc Elroy, « Effects of Radiation on Materials », 16th International Symposium, ASTM STP 1175, Philadelphia (1992).
- [41] S. Yanagita, Q. Xu, T. Yoshiie, et H. Ino, *Effects of Radiation on Materials: 19th International Symposium*, ASTM STP 1366 (2000) 516.
- [42] R. Kasada, T. Kitao, K. Morishita, H. Matsui, et A. Kimura, *Effects of Radiation on Materials: 20th International Symposium*, ASTM STP 1405 (2001) 237.
- [43] J.T. Buswell, W.J. Phythian, R.J. McElroy, S. Dumbill, P.H.N. Ray, J. Mace et R.N. Sinclair, *J. Nucl. Mater.* 225 (1995) 196.
- [44] B.D. Wirth, PhD Dissertation, University of California, Santa Barbara (1995).
- [45] P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu et D. Blavette, *J. Nucl. Mater.* 225 (1995) 225.
- [46] M.K. Miller et P. Pareige, *Mat. Res. Soc. Symp.* 650 (2001) R6.1.1.
- [47] M.K. Miller et M.G. Burke, *J. Nucl. Mater.* 195 (1992) 68.
- [48] M.K. Miller, B.D. Wirth et G.R. Odette, *Mater. Sci. and Eng. A* 353 (2003) 133.
- [49] E. Meslin, A. Barbu, P. Pareige et B. Radiguet, rapport CEA (2006).
- [50] M. Hernandez, communication privée. Projet PERFECT.
- [51] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai et M. Saneyasu, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134110.
- [52] A. Hempel, M. Saneyasu, Z. Tang, M. Hasegawa, G. Brauer, F. Plazaola, S. Yamaguchi, F. Kano et A. Kawai, *Effects of Radiation on Materials: 19th International Symposium*, ASTM STP 1366 (2000) 560.
- [53] T. Tobita, M. Suzuki, A. Iwase, et K. Aizawa, *J. Nucl. Mater.* 299 (2001) 267.
- [54] S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette, P. Asoka-Kumar, P.A. Sterne et R.H. Howell, *Phil. Mag.* 85 (2005) 629.

-
- [55] S.E. Cumblidge, G.L. Catchen, A.T. Motta, G. Brauer et J. Böhmert, *Effects of Radiation on Materials: 20th International Symposium*, ASTM STP 1405 (2001) 247.
- [56] C.L. Liu, G.R. Odette, B.D. Wirth et G.E. Lucas, *Mater. Sci. and Eng. A* 238 (1997) 202.
- [57] P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu et J.C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.* 211 (1994) 194.
- [58] L. Debarberis, B. Acosta, F. Sevini, A. Chernobaeva et A.M. Kryukov, *J. Nucl. Mater.* 350 (2006) 89.
- [59] M.G. Burke et M.K. Miller, *Journal de Physique* 49 (1988) C6-283.
- [60] J.C. Van Duysen, J. Bourgoïn, P. Moser et C. Janot, *IAEA Specialist Meeting on Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels, Balatonfured, Hungary* (1990).
- [61] G.R. Odette, E.V. Mader, G.E. Lucas, W.J. Phythian et C.A. English, *Effects of radiation on Materials : 16th Int. Symp., ASTP-STP 1175, philadelphia* (1993).
- [62] P. Pareige et F. Pérocheau, *rapport CNRS*.
- [63] B. Radiguet, *Thèse de doctorat, Université de Rouen* (2004).
- [64] P. Pareige, F. Pérocheau, P. Auger, S. Jumel et H. Bernas, *Nucl. Inst. And Methods in Phys. Res. B* 178 (2001) 233.
- [65] P. Pareige, *Thèse de doctorat, Université de Rouen* (1994).
- [66] M. Akamatsu, J.C. Van Duysen, P. Pareige et P. Auger, *J. Nucl. Mater.* 225 (1995) 192.
- [67] S. Ishino, Y. Chimi, Bagiyono, T. Tobita, N. Ishikawa, M. Suzuki et A. Iwase, *J. Nucl. Mater.* 323 (2003) 354.
- [68] Y. Nagai, K. Takadate, Z. Tang, H. Ohkudo, H. Sunaga, H. Takizawa et M. Hasegawa, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 224202.
- [69] M. Akamatsu, X. Li, P. Moser et J.C. Van Duysen, *Ann. Chim. Fr.* 18 (1993) 287.
- [70] S. Miloudi, *Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay* (1997).
- [71] T. Kudo, R. Kasada, A. Kimura, K. Hono, K. Fukuya et H. Matsui, *Mater. Trans.* 45 (2004) 338.
- [72] A. Möslang, E. Albert, E. Recknagel et A. Weidinger, *Hyperfine Interact.* 15/16, (1983) 409.
- [73] G. Brauer et K. Popp, *Phys. Status Solidi B* 102 (1987) 79.
- [74] M.H. Mathon, F. Maury, A. Barbu, N. Smetniansky, N. Lorenzelli, C.H. de Novion et F. Boue, *Journal de Physique IV* 4 (1994) C3-193.
- [75] F. Soisson, A. Barbu et G. Martin, *Acta Mater.* 44 (1996) 3789.
- [76] Y. Le Bouar et F. Soisson, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094103.
- [77] S. Schmauder et P. Binkele, *Comp. Mat. Sci.* 24 (2002) 42.
- [78] G.R. Odette et B.D. Wirth, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 157.
- [79] C. Domain, C.S. Becquart et J.C. van Duysen, *Mat. Res. Soc. Symp.* 650 (2001) 53.25.1.
- [80] F. Soisson, *J. Nucl. Mater.* 349 (2006) 235.
- [81] M. Ludwig, D. Farkas, D. Pedraza et S. Schmauder, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 6 (1998) 19.

- [82] A. Cerezo, S. Hirosawa, I. Rozdilsky et G.D.W. Smith, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 361 (2003) 463.
- [83] S.I. Golubov, Y.N. Osetsky, A. Serra et A.V. Barashev, *J. Nucl. Mater.* 226 (1995) 252.
- [84] S.I. Golubov, Y.N. Osetsky, A. Serra et A.V. Barashev, *J. Nucl. Mater.* 277 (2000) 113.
- [85] F. Christien et A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* 324 (2004) 90.
- [86] P. Pareige, B. Radiguet et A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* 352 (2006) 75.

Chapitre III

Vieillessement thermique du système FeCuNiMnSi

Pour parvenir à paramétrer correctement le code de MCC, il est d'abord nécessaire de connaître la thermodynamique du système FeCuNiMnSi. Les données expérimentales sur les grandeurs élémentaires à l'échelle atomique n'étant pas nombreuses, nous avons déterminé un certain nombre de propriétés grâce aux calculs *ab initio*.

Dans la première partie, nous avons étudié en détail le caractère des liaisons présentes dans le système FeCuNiMnSi et la nature des interactions entre chacun des solutés (Cu, Ni, Mn et Si) et les lacunes.

Dans un deuxième temps, le cheminement nous permettant d'obtenir un modèle de cohésion pour la simulation du système FeCuNiMnSi par MCC, à partir des données obtenues par calcul *ab initio*, est présenté. Ce travail de mise au point ayant nécessité d'étudier de manière systématique l'influence de plusieurs propriétés sur la précipitation du système FeCu, nous présentons également dans cette partie les résultats de cette étude paramétrique.

L'optimisation des propriétés d'entrée pour le système complexe FeCuNiMnSi à partir du jeu de propriétés optimisées pour le système FeCu fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre. L'objectif de ce chapitre est donc d'aboutir à un jeu de paramètres d'interactions optimisé, approprié pour l'étude du système FeCuNiMnSi et obtenu en nous appuyant à la fois sur les données *ab initio* et sur quelques expériences de recuit thermique.

I. Etude *ab initio* du système FeCuNiMnSi

Les propriétés (structure et mobilité) des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) interviennent directement dans la cinétique d'évolution de la microstructure des métaux et des alliages intermétalliques et il est important d'en avoir une connaissance assez précise. Malheureusement, les techniques expérimentales ne donnent accès aux énergies de formation, de migration et parfois de liaison de ces défauts qu'à travers des modèles et des hypothèses dont les fondements peuvent être controversés. D'autre part, certaines de ces valeurs sont très sensibles à la composition chimique du système. Ainsi, l'énergie de migration de la lacune dans le fer a longtemps fait l'objet de débats, certains affirmant qu'elle était de l'ordre de 1,28 eV [1], d'autres de 0,55 eV [2]. Il est désormais établi que l'énergie de migration de la lacune dans le fer extrêmement pur vaut 0,55 eV et qu'une quantité infime d'impuretés telles que des atomes d'azote ou de carbone suffit à l'élever jusque 1,28 eV [3].

Nous avons donc étudié par calculs *ab initio* les interactions des solutés entre eux ainsi que celles qu'ils établissent avec la lacune, ce défaut étant responsable de la diffusion des solutés, sous vieillissement thermique. Les propriétés obtenues par calculs *ab initio* ont été ensuite utilisées pour le paramétrage du code de MCC pour les alliages complexes.

+4,89 % et +4,65 % [5]. De plus, les atomes de Fe premiers voisins s'éloignent beaucoup plus d'un atome de Cu, de Mn ou d'un atome de Ni que d'un atome de Si et les atomes de Fe seconds voisins se rapprochent beaucoup moins d'un atome de Cu, de Mn ou de Ni que d'un atome de Si.

Tableau III-2 : Facteurs de taille en volume (Ω , en %) des atomes de solutés en substitution dans le fer cc déterminés par King [5] et relaxations des atomes de fer voisins des atomes de solutés ou de la lacune (d , en % de la distance non relaxée) en substitution dans une supercellule de 128 atomes. 1nn, 2nn et 3nn signifient respectivement premier, second et troisième voisin.

Atome de soluté	Ω (%) [5]	Relaxation des atomes de Fe voisins		
		d (1nn) (%)	d (2nn) (%)	d (3nn) (%)
Cu	+17,53	0,93	-0,17	-0,04
Mn	+4,89	0,59	-0,27	-0,10
Ni	+4,65	0,28	-0,04	-0,04
Si	-7,88	0,02	-0,77	-0,08
Lacune	-	-3,9	1,3	-0,4

Les interactions entre deux atomes de solutés différents dans une matrice de fer cc ont été également calculées dans le but de connaître toutes les interactions croisées binaires qui définissent un système complexe pouvant contenir à la fois du Cu, du Ni, du Mn et du Si. En effet, la nature des interactions entre les atomes de solutés présents dans la matrice de fer affecte la limite de solubilité de chaque soluté dans le système et devrait avoir un effet significatif sur la formation des amas. Les valeurs *ab initio* obtenues dans des supercellules de 54 et 128 atomes sont rapportées dans le Tableau III-3. Là encore, la convergence de tous les calculs a été obtenue.

Tableau III-3 : Energies de liaison soluté – soluté premiers et seconds voisins (respectivement 1nn et 2nn) calculées avec des supercellules de 54 et 128 atomes. Pour le Mn, l'état est toujours antiferromagnétique (af).

Taille de la supercellule	Mn		Ni		Cu	
	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.
$E_{\text{liaison}}(\text{Si} - \text{X})$ 1nn (eV)	-0,04	-0,03	0,00	0,00	0,07	0,06
$E_{\text{liaison}}(\text{Si} - \text{X})$ 2nn (eV)	-0,41	-0,36	-0,14	-0,12	-0,07	-0,05
$E_{\text{liaison}}(\text{Mn} - \text{X})$ 1nn (eV)			-0,12	-0,12	0,04	0,02
$E_{\text{liaison}}(\text{Mn} - \text{X})$ 2nn (eV)			-0,13	-0,12	-0,07	-0,07
$E_{\text{liaison}}(\text{Ni} - \text{X})$ 1nn (eV)					0,03	0,02
$E_{\text{liaison}}(\text{Ni} - \text{X})$ 2nn (eV)					0,01	-0,01

Afin de nous assurer de la validité des calculs, les résultats ont été comparés aux diagrammes de phase ternaires correspondants, avec l'aide de Pierre Perrot de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Cependant, les comparaisons ne sont pas toujours faciles car la majorité

des énergies de liaison sont faibles ($< 0,1$). Rappelons, en effet, que l'incertitude des calculs *ab initio* est estimée à 0,1 eV. De plus, ces calculs sont effectués à 0 K, alors que les mesures expérimentales, en particulier pour l'établissement des diagrammes de phase, se font à hautes températures pour lesquelles le Fe n'est plus toujours cc et ferromagnétique. La comparaison nous permet simplement de conclure que les énergies calculées ne sont pas en désaccord avec les données thermodynamiques existantes comme nous allons le montrer dans ce qui suit.

- Li et Morris [6] ont mesuré le coefficient d'activité du Mn dans des alliages FeMnSi à 1427 °C. Celui-ci n'évolue quasiment pas avec la teneur en Si, pour de faibles concentrations de ce dernier élément. Ce résultat suggère des interactions neutres entre le Mn et le Si dans des alliages à base Fe. En revanche, le paramètre d'interaction ε_{Si}^{Mn} déterminé par Tanaka *et al.* [7] dans la ferrite est positif, traduisant des interactions répulsives. Nos résultats sont donc plutôt en accord avec les données thermodynamiques de Tanaka *et al.* [7].

- Le paramètre d'interaction expérimental ε_{Si}^{Ni} dans les alliages liquides à base Fe à 1600 °C est positif (1,2) [8, 9], traduisant des interactions répulsives entre le Ni et le Si dans un système FeNiSi. L'énergie de type second voisin déterminée va dans ce sens.

- Dans la section isotherme à 900 °C du diagramme CuFeSi [10], des lignes de conjugaison partent de composés intermétalliques FeSi et se dirigent vers la zone du Cu pur (entre 0 et 20 %pds Si). Ces lignes donnent deux indications : d'une part, l'interaction Fe – Si, attractive, est plus forte que l'interaction Cu – Si ; et d'autre part, cette différence de force d'interaction n'est pas grande (ces lignes ne se regroupant pas exactement dans la zone du Cu pur). Ainsi, la liaison Cu – Si, moins forte que la liaison Fe – Si, ne doit pas être répulsive. Nos résultats, en tenant compte des incertitudes, ne sont donc pas en contradiction avec les données thermodynamiques.

- Tanaka *et al.* [7] ont calculé un paramètre d'interaction ε_{Ni}^{Mn} positif dans la ferrite, ce qui suggère des interactions répulsives entre le Mn et le Ni dans ce type d'alliage. En revanche, Ohta et Suito [11] ont déterminé un coefficient d'activité du Mn dans les alliages FeNi à 1600 °C inférieur à la teneur en Mn, traduisant des interactions attractives entre le Mn et le Ni dans une matrice de Fe. Les énergies de liaison *ab initio* obtenues étant négatives, celles-ci sont plutôt en accord avec le résultat expérimental de Tanaka *et al.* [7].

- Dans l'isotherme du système CuFeMn à 850 °C [12], des lignes de conjugaison quasiment parallèles au côté Fe – Cu ont été déterminées. Ces lignes indiquent que le Mn n'est pas plus attiré par le Cu que par le Fe. Comme les interactions Fe – Mn sont neutres, les interactions Cu – Mn doivent l'être aussi. Les résultats *ab initio* obtenus sont donc cohérents avec ces données.

- Les courbes d'isoactivité calculées pour le Ni dans le système CuFeNi à 1000 °C [13], montrent que l'activité du Ni est inférieure à la teneur en Ni dans le système. Ce petit écart, négatif par rapport à l'idéalité, indique une légère attraction entre le Cu et le Ni dans un alliage CuFeNi. De plus, l'ajout d'un peu de Cu dans un alliage de Fe contenant un peu de Ni a pour effet, à activité égale, de faire diminuer l'activité du Ni, ce qui confirme la conclusion précédente. Les valeurs des interactions calculées, très proches de zéro, ne sont pas en contradiction avec ces résultats.

Les résultats des calculs ab initio concernant la nature des liaisons entre solutés sont globalement en bon accord avec les données thermodynamiques dont nous disposons.

I.2 Les interactions avec les lacunes

I.2.1 La lacune dans le Fe- α

L'énergie de formation de la lacune dans le Fe- α a été évaluée à 1,91 eV avec une supercellule de 54 atomes et à 2,0 eV avec une supercellule de 128 atomes (Tableau III-4), ce qui est en accord avec les données expérimentales établies à 1,53 eV [1], 1,79 eV [15], 1,85 eV [14] et 2,0 eV [15].

L'énergie de migration de la lacune dans le Fe- α est égale à 0,62 eV dans une supercellule de 54 atomes. Ce résultat est très proche de la valeur expérimentale déterminée pour du fer extrêmement pur (0,55 eV).

Les interactions entre deux lacunes en position de premiers et seconds voisins dans une matrice de fer cc ont également été déterminées (Tableau III-4). Les valeurs obtenues indiquent une très forte attraction, notamment en position de seconds voisins. Ce résultat est cohérent avec l'agglomération de lacunes dans le Fe pur sous irradiation électronique à 20 K observée par annihilation de positons [16].

Tableau III-4 : Energies de liaison entre deux lacunes (lac) en position premiers (1nn) et seconds (2nn) voisins dans une matrice de fer- α .

Taille de la supercellule	54 at.	128 at.
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{Fe}})$ (eV)	1,91	2,00
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{lac})$ 1nn (eV)	0,07	0,16
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{lac})$ 2nn (eV)	0,17	0,30

I.2.2 Les interactions lacune – soluté

Les interactions lacune – soluté (Cu, Mn, Ni et Si) ainsi que les énergies de migration de ces solutés via la lacune ont été étudiées dans une maille de fer cc (Tableau III-5). Les interactions déterminées par calcul *ab initio* sont en bon accord avec les données expérimentales existantes, déterminées via des expériences de rotation de spins muons (Tableau III-5) [17, 18]. D'après le Tableau III-5, le Si et le Cu sont très fortement liés à la lacune, que ces éléments soient premiers ou seconds voisins de celle-ci. Pour le Ni, la liaison avec la lacune n'est forte que lorsque ces deux éléments sont seconds voisins. La liaison entre le Mn et la lacune semble être dans l'ensemble la plus faible. Etant donnée la taille de chacun des atomes de soluté (Tableau III-2), un critère de taille ne suffit pas pour expliquer les interactions lacune – soluté calculées et une composante chimique doit avoir des effets non négligeables sur ce type de liaison. En effet, la présence d'une lacune dans le réseau cristallin crée une zone en traction qui devrait

constituer un site préférentiel pour les gros atomes de solutés. Ainsi, si seul l'effet de taille avait de l'importance, le Si ne serait pas l'atome de soluté le plus fortement lié à la lacune.

Les interactions lacune – soluté sont également cohérentes avec les conclusions de Nagai *et al.* [19]. En effet, les résultats obtenus par AP sous irradiation aux électrons mettent en avant la formation de complexes lacune – Cu constitués d'une lacune entourée par au moins 6 atomes de Cu. De plus, les résultats obtenus par AP suggèrent la formation de complexes lacune – Si ainsi qu'une accélération de la formation d'amas de lacunes associés à quelques atomes de Ni lorsque du Ni est ajouté dans le fer. Le fait que l'interaction lacune – Ni, attractive, soit plus faible que l'interaction lacune – Si, permet de conclure dans ce sens. Pour le Mn, les expériences de Nagai *et al.* [19] ne sont pas simples à interpréter. Cependant, les expériences d'AP de Wirth [20] semblent indiquer une liaison faible mais attractive entre le Mn et la lacune, en accord avec nos résultats.

Tableau III-5 : Energies de migration par un mécanisme lacunaire d'atomes de solutés (Cu, Mn, Ni, Si) dans un réseau de fer cc et énergies de liaison entre une lacune et un atome de soluté premiers (1nn) et seconds (2nn) voisins. Les énergies de liaison sont comparées à des valeurs expérimentales. Le Mn adopte l'état antiferromagnétique (af).

Taille de la supercellule	Cu		Mn		Ni		Si	
	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.
$E_{\text{migration}}(\text{X})$ (eV)	0,54		1,03		0,68		0,42	
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{X})$ 1nn (eV)	0,16	0,16	0,09	0,10	0,09	0,03	0,20	0,25
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{X})$ 2nn (eV)	0,21	0,21	0,06	0,08	0,17	0,17	0,12	0,15
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{X})$ <i>exp</i> (eV)	0,11 [17] ; 0,14 [18]		0,15 [18]		0,21 [17] ; 0,22 [18]		0,21 [17] ; 0,23 [18]	

Les énergies de migration calculées en imaginant un mécanisme lacunaire sont très différentes suivant la nature du soluté. Cette énergie est élevée pour le Mn puisqu'elle est très largement supérieure à celle du fer (0,62 eV). L'énergie de migration du Ni est, quant à elle, comparable à celle du fer et celles du Si et du Cu sont plus basses que celle du fer.

Nous avons déterminé un certain nombre de propriétés par calcul *ab initio*. Ces calculs avaient fait l'objet d'une publication (cf fin de chapitre). Lorsque la comparaison avec l'expérience était possible, un bon accord a été trouvé pour la plupart des propriétés examinées. Ces données vont, dans les paragraphes qui suivent, être utilisées pour paramétrer le code de MCC dans le cas du vieillissement thermique d'alliages complexes FeCuNiMnSi.

II. Paramétrage du code de Monte Carlo cinétique

II.1. Définition des interactions de paires

Pour décrire complètement le système FeCuNiMnSi sous recuit thermique, l'équation (I-12) implique que les interactions entre toutes les entités du système c'est-à-dire entre deux atomes de Fe, deux atomes de solutés, un atome de Fe et un atome de soluté, deux lacunes¹, une lacune et un atome de Fe ainsi que entre une lacune et un atome de soluté doivent être définies. Le réseau étudié étant du Fe cc, dans lequel les distances interatomiques de type premier et second voisin sont très proches, nous avons choisi de décrire les interactions jusqu'aux seconds voisins.

Pour chaque système binaire FeX, où X est le soluté, 12 interactions, donc 12 équations doivent ainsi être déterminées. Un premier modèle a été publié, l'article apparaît en fin de chapitre.

Les interactions entre atomes de mêmes types, atomes de Fe et de soluté, sont obtenues respectivement à partir des énergies de cohésion du Fe et du soluté dans les métaux purs correspondants de structure cc suivant l'équation :

$$E_{cohésion}(X) = 4\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} + 3\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)} \quad (\text{III-1})$$

X est utilisé ici pour le soluté aussi bien que pour le Fe. Cette énergie a été déterminée par *ab initio* pour la structure cc, puisque les précipités formés au début du recuit thermique sont cohérents avec la matrice donc cc². Les interactions de paires reliant un atome de Fe à un atome de soluté sont données par l'énergie de solution ainsi que l'énergie d'interface le long du plan (100), selon les équations :

$$E_{solution}(X \rightarrow Fe) = -4\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)} - 3\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)} + 8\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(1)} + 6\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(2)} - 4\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} - 3\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)} \quad (\text{III-2})$$

$$E_{interface(100)}(Fe / X) = -2\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)} + 4\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(1)} + 2\mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(2)} - 2\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} - \mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)}. \quad (\text{III-3})$$

L'énergie de solution a été calculée dans une supercellule de 128 atomes avec 27 points k et l'énergie d'interface dans une supercellule de 10 atomes avec 10×10×1 points k.

Les interactions entre une lacune et un atome X premiers et seconds voisins sont issues de l'énergie de liaison lacune – X premiers voisins et de l'énergie de formation de la lacune dans

¹ Les interactions entre deux lacunes ne sont pas utiles pour simuler un recuit thermique puisque, dans ce cas, une seule lacune est introduite dans la boîte de simulation mais elles sont nécessaires pour simuler le phénomène d'irradiation. Nous les introduisons dès à présent afin de ne pas revenir sur la définition du modèle quand nous traiterons la simulation de l'irradiation (Chapitre IV).

² Plus précisément, c'est la différence d'énergie entre la structure cc et la structure la plus stable de chaque soluté qui a été déterminée par *ab initio* ; cette valeur a ensuite été ajoutée à la valeur expérimentale du soluté sous sa forme la plus stable pour obtenir l'énergie de cohésion du soluté avec la structure cc. En effet, les calculs *ab initio* donnent rarement des énergies absolues correctes, alors qu'ils sont tout à fait adaptés pour déterminer des énergies relatives. Les énergies de cohésion expérimentales sont directement utilisées pour le Fe et le Mn.

le métal X de structure cc. L'interaction entre une lacune et un atome de Fe premiers voisins est également donnée par l'énergie de formation de la lacune dans le fer cc. Les relations donnant ces interactions sont les suivantes :

$$E_{liaison}^{(1)}(lac - X) = \mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(1)} + \mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(1)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)} - \mathcal{E}_{(lac-X)}^{(1)} \quad (III-4)$$

$$E_{formation}(lac^X) = 8\mathcal{E}_{(X-lac)}^{(1)} + 6\mathcal{E}_{(X-lac)}^{(2)} - 4\mathcal{E}_{(X-X)}^{(1)} - 3\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)}. \quad (III-5)$$

X est utilisé ici pour le soluté ou pour le Fe. L'énergie de liaison lacune – X a été calculée à l'aide d'une supercellule de 128 atomes avec 27 points k. En revanche, puisque aucun des solutés n'est stable dans la structure cc, l'énergie (relaxée) de formation de la lacune dans cette structure n'a pu être déterminée par *ab initio*. Il a donc été décidé d'utiliser cette énergie comme un paramètre d'ajustement.

Les interactions de paires entre deux lacunes sont calculées à partir des énergies de liaison entre deux lacunes :

$$E_{liaison}^{(i)}(lac - lac) = 2\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(lac-lac)}^{(i)} \quad (III-6)$$

où i est égal à 1 ou 2 et signifie respectivement que la liaison est de type premier ou second voisin. Ces énergies de liaison ont également été déterminées par *ab initio* avec des supercellules de 128 atomes et 27 points k.

Le jeu d'équations (III-1) à (III-6) ne permet pas de déterminer les interactions $\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)}$, $\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(2)}$, et $\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)}$. Des relations linéaires simples ont donc été choisies pour corrélérer ces trois interactions de paires à des interactions déjà établies :

$$\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)} = \alpha\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)} \quad (III-7)$$

$$\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(2)} = \beta\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(1)} \quad (III-8)$$

$$\mathcal{E}_{(X-X)}^{(2)} = \lambda_X\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)} \quad (III-9)$$

où α , β et λ_X sont des constantes.

Pour que le code puisse décrire les alliages complexes, il faut modéliser les interactions entre deux atomes de solutés différents. Ces interactions sont, dans notre modèle, obtenues à l'aide de l'équation suivante, faisant intervenir les énergies de liaison entre deux atomes de solutés différents premiers et seconds voisins :

$$E_{liaison}^{(i)}(X-Y) = \mathcal{E}_{(Fe-X)}^{(i)} + \mathcal{E}_{(Fe-Y)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \mathcal{E}_{(X-Y)}^{(i)} \quad (III-10)$$

où i vaut 1 ou 2 pour décrire les liaisons de type premier et second voisin et X et Y représentent les atomes de solutés (X, Y = Cu, Ni, Mn, Si).

II.2. Paramétrage des interactions de paires

Le paramétrage des interactions de paires a été effectué en trois temps. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux binaires FeX et plus particulièrement au système FeCu puisque celui-ci a été largement étudié, notamment par SAT, DNPA, SAP, sous recuit thermique. Pour cet alliage nous avons effectué une étude paramétrique afin de mieux cerner l'importance de chacune des propriétés des alliages utilisées pour le paramétrage. Nous avons également étudié l'influence des différents modèles possibles pour calculer l'énergie d'activation, toujours sur cet alliage puisqu'il a été simulé par un certain nombre d'auteurs. Dans un deuxième temps, et en nous appuyant sur l'étude paramétrique effectuée sur le FeCu, nous avons paramétré les interactions de paires pour les autres binaires. Enfin un paramétrage fondé sur les résultats des binaires et ajusté également sur des résultats de recuits thermiques a été mis au point pour le système complexe FeCuNiMnSi.

II.2.1 Paramétrage du système FeCu

Le Cu est l'un des premiers éléments à avoir été reconnu comme étant un élément fragilisant des aciers de cuve, soumis à l'irradiation, puisqu'il a été mis en avant dès 1960 [21]. Il forme des précipités avec un cœur riche en Cu sous recuit thermique. Sous irradiation neutronique, on l'observe soit sous forme d'amas dilués de Cu (SAT) soit sous forme de précipités quasiment purs en Cu (DNPA).

Le jeu de propriétés *ab initio* utilisées pour obtenir les énergies d'interaction nécessaires à la modélisation du binaire FeCu (à partir des équations III-1 à III-9) est donné dans le Tableau III-6. Dans la suite du mémoire, nous l'appellerons abusivement « jeu *ab initio* ». Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, les valeurs obtenues par calcul *ab initio* sont en accord avec les données expérimentales. L'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc a été ajustée à 1,6 eV. L'explication de ce choix sera donnée lors de l'étude paramétrique du paragraphe suivant (paragraphe II.2.1.2.b).

Tableau III-6 : Propriétés expérimentales et / ou *ab initio* utilisées pour définir les interactions de paires caractérisant le système FeCu. L'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc est un paramètre d'ajustement.

Propriétés	Valeurs utilisées
$E_{\text{cohésion}}(\text{Fe})$ (eV) <i>exp</i>	-4,28
$E_{\text{cohésion}}(\text{Cu})$ (eV) <i>exp + ab initio</i>	-3,49
$E_{\text{solution}}(\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV) <i>ab initio</i>	0,55
$E_{\text{interface}(100)}(\text{Fe} / \text{Cu})$ (mJ.m ⁻²) <i>ab initio</i>	407
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{Cu}})$ (eV) <i>paramètre</i>	1,6
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{Cu})$ 1nn (eV) <i>ab initio</i>	0,16
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{lac})$ 1nn (eV) <i>ab initio</i>	0,16
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{lac})$ 2nn (eV) <i>ab initio</i>	0,30

Afin de nous assurer que les énergies d'interactions obtenues en résolvant les équations (III-1) à (III-9) avec les propriétés du Tableau III-6 sont bien adaptées à l'étude, nous avons déterminé à l'aide de ces interactions de paires les valeurs d'autres propriétés pertinentes à l'étude de la précipitation. Ces énergies sont l'énergie de liaison lacune – Cu seconds voisins, les énergies de liaison entre deux atomes de Cu premiers et seconds voisins et l'énergie d'interface Fe / Cu le long du plan (110). Ces nouvelles propriétés, dites de validation, car elles n'ont pas été utilisées lors du paramétrage, peuvent être obtenues à l'aide du système d'équations (III-11) à (III-14).

$$E_{\text{liaison}}^{(2)}(\text{lac} - \text{Cu}) = \mathcal{E}_{(\text{Fe-lac})}^{(2)} + \mathcal{E}_{(\text{Fe-Cu})}^{(2)} - \mathcal{E}_{(\text{Fe-Fe})}^{(2)} - \mathcal{E}_{(\text{lac-Cu})}^{(2)} \quad (\text{III-11})$$

$$E_{\text{liaison}}^{(i)}(\text{Cu} - \text{Cu}) = 2\mathcal{E}_{(\text{Fe-Cu})}^{(i)} - \mathcal{E}_{(\text{Fe-Fe})}^{(i)} - \mathcal{E}_{(\text{Cu-Cu})}^{(i)} \quad (\text{III-12})$$

$$E_{\text{interface}(110)}(\text{Fe} / \text{Cu}) = -\mathcal{E}_{(\text{Fe-Fe})}^{(1)} - \mathcal{E}_{(\text{Fe-Fe})}^{(2)} + 2\mathcal{E}_{(\text{Fe-Cu})}^{(1)} + 2\mathcal{E}_{(\text{Fe-Cu})}^{(2)} - \mathcal{E}_{(\text{Cu-Cu})}^{(1)} - \mathcal{E}_{(\text{Cu-Cu})}^{(2)} \quad (\text{III-13})$$

$$E_{\text{interface}(110)}(\text{Fe} / \text{Cu}) = 2E_{\text{liaison}}^{(1)}(\text{Cu} - \text{Cu}) + 2E_{\text{liaison}}^{(2)}(\text{Cu} - \text{Cu}) \quad (\text{III-14})$$

Les valeurs des propriétés de validation sont collectées dans le Tableau III-7. Elles sont comparées aux résultats *ab initio*. Les valeurs des énergies d'interactions de paires obtenues sont présentées dans le Tableau III-8. Ces valeurs seront abusivement appelées interactions « *ab initio* » par la suite.

Tableau III-7 : Propriétés de validation obtenues à l'aide des équations (III-11) à (III-14) à partir des interactions de paires définies par les équations (III-1) à (III-9) associées aux énergies du Tableau III-6. Les valeurs sont comparées aux données obtenues par calcul *ab initio*.

Propriétés	Prédiction du modèle	Valeurs <i>Ab initio</i>
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	-0,055	0,21
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,04	0,16
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,13	0,05
$E_{\text{interface}}(110)$ (Fe / Cu) (mJ.m ⁻²)	466	354

Tableau III-8 : Interactions de paires (ou interactions « *ab initio* ») obtenues (en eV) avec les valeurs des propriétés du Tableau III-6.

Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Fe})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Fe})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{lac})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{lac})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Cu})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Cu})}^{(2)}$
	-0,611	-0,611	-0,163	-0,163	-0,493	-0,546
Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Cu})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Cu})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Cu})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Cu})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{lac})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{lac})}^{(2)}$
	-0,414	-0,611	-0,204	-0,043	0,126	-0,014

L'accord entre les deux séries de valeurs du Tableau III-7 n'est pas très bon, principalement pour l'énergie de liaison lacune – Cu seconds voisins qui au lieu d'être largement positive devient négative. Outre le désaccord avec les résultats *ab initio*, une valeur négative pour cette énergie pourrait entraîner un ralentissement de la diffusion du Cu puisque la lacune et l'atome de Cu doivent être seconds voisins avant de devenir premiers voisins et de pouvoir échanger leurs sites. Cela risquerait également d'empêcher ou de freiner la formation de complexes lacunes – Cu stables.

Suite à cette constatation, et pour mieux comprendre l'influence de chaque propriété utilisée nous avons effectué une étude paramétrique. Cette étude nous a permis d'aboutir à un jeu de paramètres plus adéquats. Pour cela, il a fallu modifier les valeurs d'entrée de quelques unes des propriétés du Tableau III-6. Les nouvelles valeurs apparaissent dans le Tableau III-9. Les propriétés de validation correspondantes sont collectées dans le Tableau III-10. Les énergies d'interaction correspondantes, dites interactions optimisées, sont présentées dans le Tableau III-11.

Tableau III-9 : Valeurs optimisées des propriétés utilisées pour définir les interactions de paires caractérisant le système FeCu.

Propriétés	Valeurs optimisées
$E_{\text{cohésion}}(\text{Fe})$ (eV)	-4,28
$E_{\text{cohésion}}(\text{Cu})$ (eV)	-3,49
$E_{\text{solution}}(\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50
$E_{\text{interface}(100)}(\text{Fe} / \text{Cu})$ (mJ.m ⁻²)	407
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{Cu}})$ (eV)	1,6
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,07
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{lac})$ 1nn (eV)	0,16
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{lac})$ 2nn (eV)	0,30

 Tableau III-10 : Propriétés de validation obtenues à l'aide des équations (III-11) à (III-14) à partir des interactions de paires définies par les équations (III-1) à (III-9) associées aux énergies du Tableau III-9. Les valeurs sont comparées aux données obtenues par *ab initio*.

Propriétés	Prédiction du modèle	Valeurs <i>ab initio</i>
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,06	0,21
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,07	0,16
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,08	0,05
$E_{\text{interface}(110)}(\text{Fe} / \text{Cu})$ (mJ.m ⁻²)	397	354

Tableau III-11 : Interactions de paires, ou interactions optimisées, obtenues (en eV) avec les valeurs des propriétés optimisées du Tableau III-9.

Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Fe})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Fe})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{lac})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{lac})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Cu})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Cu})}^{(2)}$
	-0,611	-0,611	-0,163	-0,163	-0,480	-0,571
Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Cu})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Cu})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Cu})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Cu})}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{lac})}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{lac})}^{(2)}$
	-0,414	-0,611	-0,102	-0,180	0,126	-0,014

II.2.1.1 Modélisation de l'alliage FeCu

II.2.1.1.a La précipitation de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C

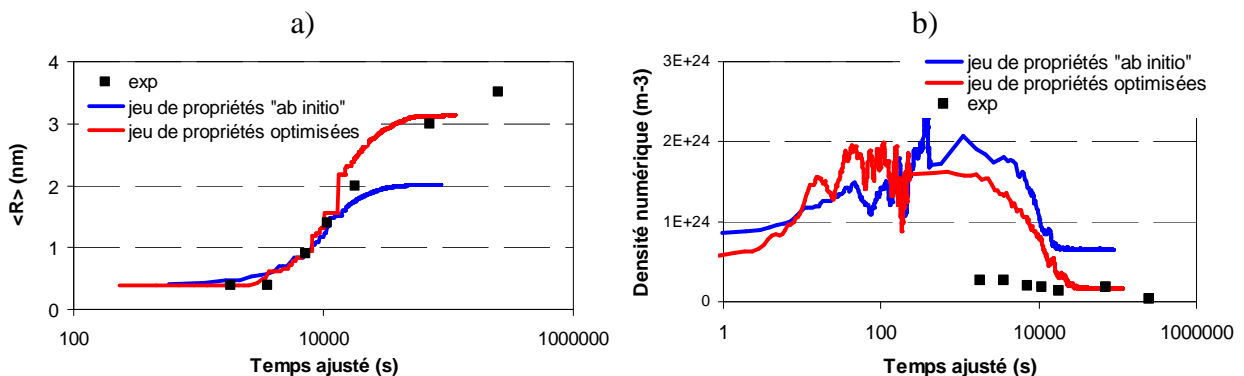
La cinétique de précipitation du Cu simulée à partir des valeurs des interactions de paires « *ab initio* » (Tableau III-8) a été comparée à celle obtenue à partir des interactions de paires optimisées du Tableau III-11. L'expérience modèle choisie est celle de Pareige [22] pour le recuit à 500 °C d'un alliage Fe – 0,6 %at. Cu.

Les évolutions expérimentales du rayon moyen des amas de Cu et de leur densité numérique sont comparées aux résultats de nos simulations sur le Graphique III-1.

La simulation de MCC a été réalisée dans une boîte de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$ avec des conditions aux limites périodiques. La cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu, obtenue avec le jeu d'interactions « *ab initio* » (courbe bleue), est en bon accord avec la cinétique expérimentale jusqu'à environ 4 heures de recuit. A partir de ce moment, la courbe sature. Cela provient du fait que 4 précipités de quelques centaines d'atomes se sont formés dans la boîte de simulation et que la limite de solubilité est atteinte. Ainsi, le rayon moyen des amas ne peut augmenter qu'une fois qu'un des amas s'est complètement dissout. Cependant, le mécanisme de coalescence, mal reproduit par le modèle de MCC, est très et même trop lent. Quant à la densité numérique des précipités de Cu, sa valeur, tout au long du recuit, est trop élevée par rapport à la valeur expérimentale estimée entre 1.10^{23} et 3.10^{23} m^{-3} . Avec le jeu de paramètres « *ab initio* », la cinétique de croissance des amas devient assez rapidement trop lente.

Graphique III-1 : Comparaison entre les cinétiques obtenues avec les deux jeux de paramètres d'interactions pour le recuit de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C.

- Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.
- Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,62.10^{23} \text{ m}^{-3}$).



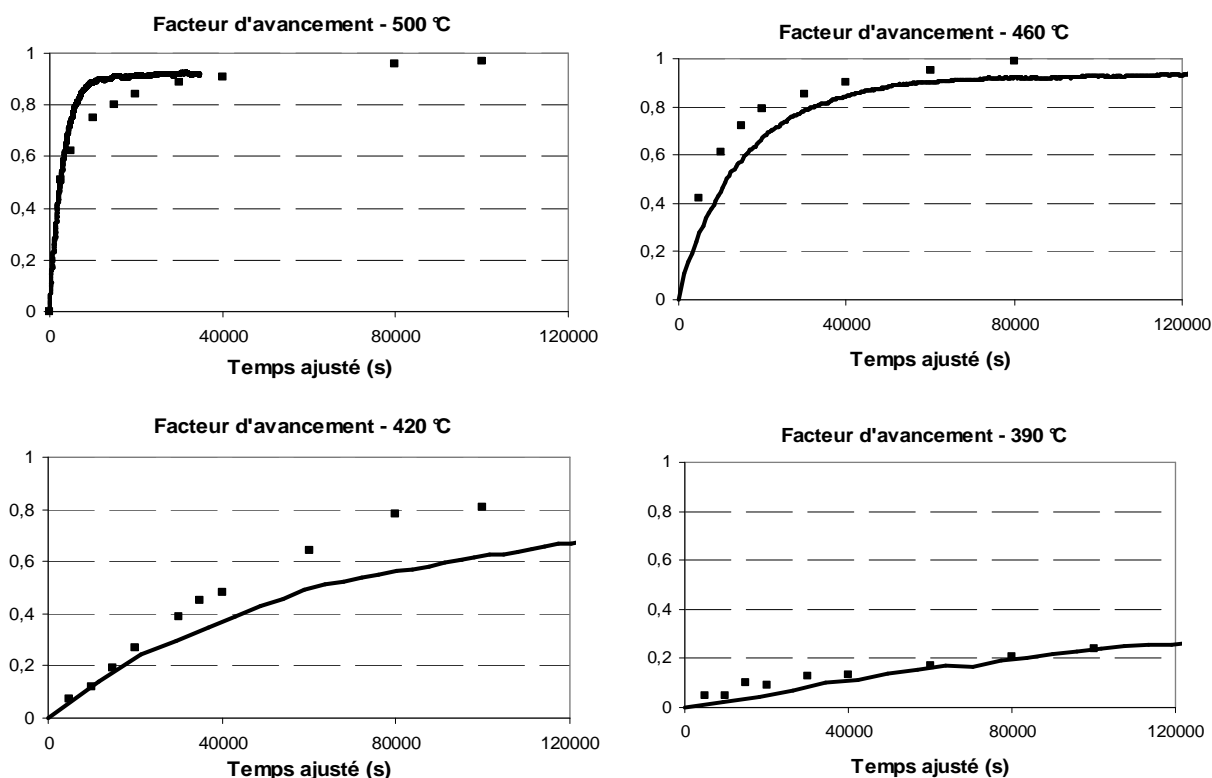
La cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu obtenue à l'aide du jeu d'interactions optimisées sature également mais seulement après environ 17 heures de recuit. Au début, elle suit très bien la cinétique expérimentale. Quant à la densité numérique des précipités, celle-ci

est toujours trop élevée en début de recuit, mais apparaît correcte après 6 heures de recuit thermique.

II.2.1.1.b La précipitation de l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu

La simulation de l'effet de la température a été réalisée sur l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu grâce à l'expérience de Lê *et al.* [23] avec le jeu d'interactions optimisées (Tableau III-11). Les comparaisons entre les évolutions du facteur d'avancement simulées et expérimentales apparaissent dans le Graphique III-2 pour les 4 températures étudiées. Le temps MC a été ajusté sur le temps physique, à partir des résultats obtenus à 500 °C, en utilisant le même facteur multiplicatif quelque soit la température du vieillissement³.

Graphique III-2 : Evolutions du facteur d'avancement de la précipitation dans l'alliage Fe – 1,5 %pds Cu recuit à 390, 420, 460 et 500 °C. Les résultats des simulations (courbes) sont comparés aux données expérimentales (carrés).



Les courbes donnant les évolutions du facteur d'avancement calculées sont en relativement bon accord avec les données expérimentales. Quelques différences apparaissent à 500 °C où le facteur d'avancement tend un peu trop rapidement vers 1 et à 420 °C où, au contraire, celui-ci

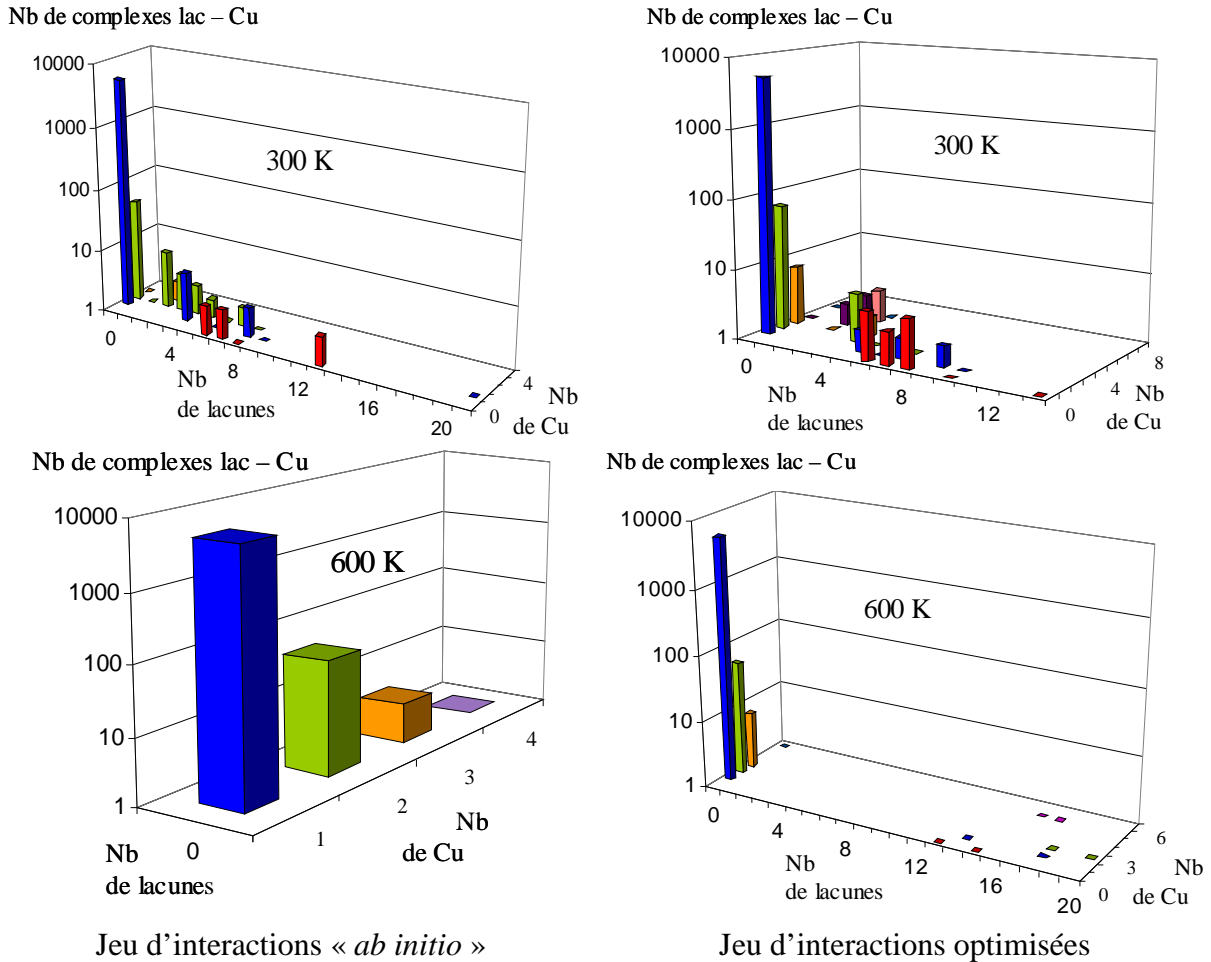
³ L'ajustement du temps MC est discuté dans le chapitre I paragraphe II.3.2.3. Le facteur multiplicatif est calculé à 500 °C et appliqué aux trois autres températures après avoir appliqué les équations I-30 et I-32 sur les temps MC. Ces équations sont utilisées au préalable de façon à prendre en compte l'effet de la température.

ne semble pas croître assez rapidement. Dans l'ensemble, l'effet de la température est bien reproduit.

II.2.1.1.c Le recuit de débris de cascades sur un alliage FeCu

Nous avons étudié et comparé la formation de complexes lacunes – Cu avec les deux jeux de valeurs d'entrée (Tableaux III-8 et III-11). Pour cela, nous avons effectué, avec chaque jeu de paramètres, le recuit à 300 K et à 600 K d'un débris de cascade sur un alliage contenant 0,3 %pds Cu. Un débris de cascade est ici composé uniquement de l'ensemble des lacunes résiduelles produites lors d'une cascade de déplacements, c'est-à-dire les lacunes qui ne se sont pas recombinaées avec les interstitiels formés au cours de la cascade. Les distributions en taille des complexes lacunes – Cu formés pour chaque simulation sont présentées dans le Graphique III-3. Les simulations ont été réalisées dans des boîtes de taille $100a_0 \times 100a_0 \times 100a_0$ avec des surfaces absorbantes selon les 3 directions, surfaces sur lesquelles les lacunes peuvent s'annihiler. 20000000 pas MC ont été réalisés (ou programmés) pour chaque simulation. Notons dès à présent qu'un même nombre de pas de MC, et donc un même nombre de sauts de la lacune correspond à des temps plus ou moins longs suivant le jeu d'interactions utilisé. Avec le jeu d'interactions du Tableau III-8 : 13488 secondes ont été simulées à 300 K contre 7,8 secondes avec le jeu d'interactions du Tableau III-11. A 600 K, il en est de même puisque 0,61 secondes ont été simulées avec le jeu d'interactions « *ab initio* » contre 0,017 secondes avec le jeu d'interactions optimisées.

Graphique III-3 : Distributions en taille des complexes lacunes – Cu formés lors de recuits à 300 K et à 600 K de l'alliage Fe – 0,3 %pds Cu avec les jeux d'interactions « *ab initio* » (Tableau III-8) et optimisées (Tableau III-11).



A 300 K, les distributions observées sont assez semblables dans les deux cas. Les différences résident dans le fait que les lacunes ont formé des amas plus gros avec le jeu d'interactions « *ab initio* » et que plus d'atomes de Cu se sont agglomérés sur les amas de lacunes avec le jeu d'interactions optimisées. A 600 K, en revanche, température pour laquelle les lacunes migrent plus rapidement, la simulation s'est arrêtée prématurément, faute de lacunes, avec le jeu d'interactions « *ab initio* ». Les atomes de Cu n'ont donc pas formé de complexes lacunes – Cu. Avec le jeu d'interactions optimisées, quelques complexes lacunes – Cu se sont formés. Ce dernier résultat semble être plus en accord avec les résultats de Nagai *et al.* [24], qui observent la formation de complexes lacunes – Cu sous irradiation aux neutrons de ce même alliage aux alentours de 300 °C.

Le jeu d'interactions optimisées semble donc reproduire correctement la précipitation de l'alliage FeCu, pour différentes températures de recuit, ainsi que le comportement entre lacunes et atomes de Cu.

II.2.1.2. Etude paramétrique effectuée sur l'alliage modèle FeCu

Le jeu d'interactions optimisées du Tableau III-11 a été obtenu suite à une étude paramétrique sur le rôle des propriétés utilisées pour obtenir ce jeu d'interactions. Nous avons ainsi étudié successivement l'influence de l'énergie de solution, E_{solution} , l'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc, $E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{Cu}})$, l'énergie de liaison entre deux atomes de Cu premiers voisins, $E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$, l'énergie de liaison entre une lacune et un atome de Cu premiers voisins, $E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{Cu})$ et de l'énergie d'interface sur la modélisation de la précipitation du Cu au cours d'un recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu. Les comparaisons ont porté sur la cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu ainsi que sur la cinétique d'évolution de leur densité numérique.

Compte tenu du système d'équations que nous avons utilisées pour le paramétrage, la modification de la valeur d'une propriété entraîne la modification de la valeur de propriétés connexes. Néanmoins, les modifications ont été faites, pour chaque étude, de sorte que les valeurs des propriétés non concernées par l'étude n'évoluent pas trop et n'affectent pas les résultats de façon conséquente.

II.2.1.2.a Energie de solution

Deux valeurs de l'énergie de solution, 0,50 eV et 0,62 eV, ont été testées sur la précipitation du Cu. La valeur de l'énergie de solution (équation (I-14)) est essentielle pour la précipitation car c'est elle qui détermine la limite de solubilité du système. Une énergie de solution égale à 0,50 eV correspond à une limite de solubilité de 0,07 %at. à 500 °C pour le Cu dans le fer⁴, ce qui est proche de la limite de solubilité expérimentale, estimée à 0,1 %at. [25]. En revanche, avec une énergie de solution de 0,62 eV, la limite de solubilité est abaissée à 0,01 %at.

L'influence de la valeur de l'énergie de solution sur la cinétique d'évolution de la microstructure apparaît dans le Graphique III-4. Les valeurs des principaux paramètres utilisés pour ces simulations sont données dans le Tableau III-12.

Il est important de noter que les faibles différences observées entre les énergies de liaison Cu – Cu seconds voisins et les énergies d'interface, entre les deux séries de paramètres, ne sont pas responsables de la différence majeure observée entre les cinétiques de précipitation représentées sur le Graphique III-4.

⁴ Les limites de solubilités ont été déterminées avec l'algorithme de Metropolis, décrit dans le Chapitre I, puisque seul l'état d'équilibre du système nous intéresse dans ce cas.

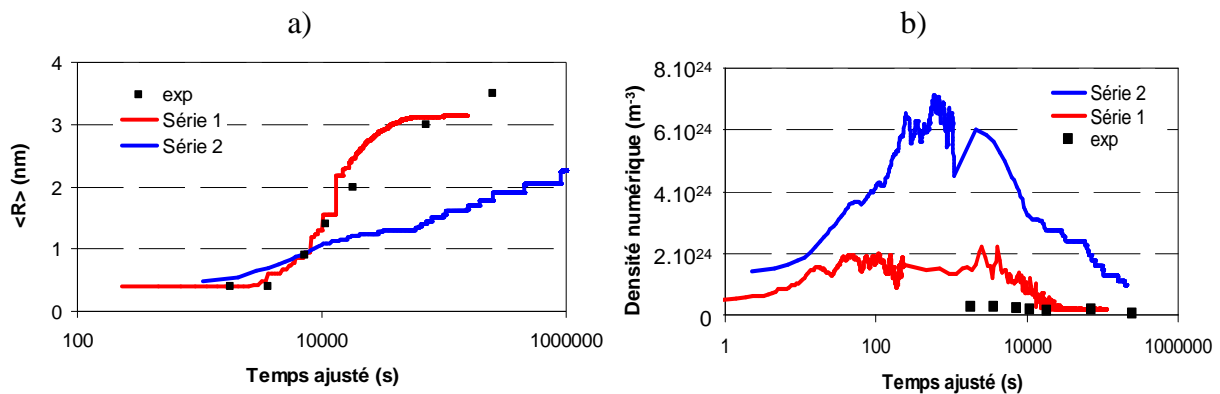
Tableau III-12 : Propriétés introduites ou obtenues lors de l'étude de l'effet de la valeur de l'énergie de solution (en gras) sur la cinétique d'évolution de la précipitation de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu.

Propriétés	Série 1	Série 2
E_{solution} (Cu → Fe) (eV)	0,50	0,62
E_{liaison} (Cu – Cu) 1nn (eV)	0,065	0,08
E_{liaison} (Cu – Cu) 2nn (eV)	0,08	0,1
$E_{\text{interface}}$ (100) (mJ/m ²)	407	504
$E_{\text{interface}}$ (110) (mJ/m ²)	397	493

Comme attendu, la croissance des amas est trop lente, comparée à la cinétique observée expérimentalement, lorsque l'énergie de solution est élevée (0,62 eV) (Graphique III-4.a). L'exposant de croissance ne vaut alors qu'environ 0,2 alors que la cinétique de croissance des amas est reproduite correctement avec l'énergie de solution la plus faible ; l'exposant de croissance est alors proche de 0,5 (soit $t^{1/2}$). Une autre différence entre les deux évolutions simulées concerne le temps d'incubation avant que la phase de croissance ne s'amorce : ce temps est plus long avec l'énergie de solution la plus faible. Cette tendance est en accord avec le travail de Soisson et Martin [26]. De plus, comme nous l'attendions, la densité numérique des amas de Cu, avant de diminuer, est trois fois plus élevée avec la forte énergie de solution (Graphique III-4.b). La densité obtenue avec l'énergie de solution la plus élevée est donc beaucoup trop grande par rapport à la densité expérimentale ($\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Par conséquent, nous pouvons conclure qu'une énergie de solution de 0,50 eV permet de reproduire de façon correcte la cinétique de croissance des précipités du Cu, avec une densité numérique correcte. Une énergie de solution de 0,62 eV conduit à la formation de précipités trop nombreux, puisque de nombreux petits précipités sont formés, avec une cinétique de croissance trop lente.

Graphique III-4 : Comparaison entre les cinétiques obtenues avec deux valeurs différentes de l'énergie de solution (Tableau III-12) pour le recuit de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C.

- Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.
- Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$).



II.2.1.2.b Energie de formation de la lacune dans le Cu

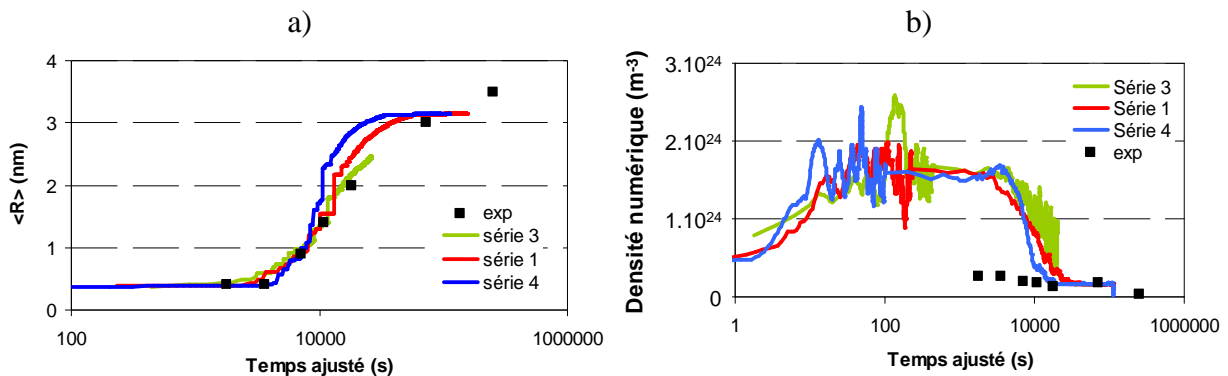
Comme nous l'avons déjà souligné l'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc relaxée ne peut pas être obtenue via les calculs *ab initio* puisque la structure cc du Cu n'est pas stable. Cette propriété est donc utilisée comme paramètre d'ajustement. Son influence a été étudiée pour une valeur égale à l'énergie de formation de la lacune dans le fer cc et pour deux valeurs inférieures à cette énergie. Pour chaque valeur de ce paramètre, nous avons conservé la même énergie de liaison lacune – Cu premiers voisins, c'est donc l'énergie de liaison lacune – Cu seconds voisins qui a été modifiée. Les valeurs des principales propriétés apparaissent dans le Tableau III-13.

Tableau III-13 : Propriétés introduites ou obtenues lors de l'étude de l'effet de l'énergie de formation de la lacune dans le Cu pur de structure cc (en gras).

Propriétés	Série 3	Série 1	Série 4
$E_{\text{solution}} (\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50	0,50	0,50
$E_{\text{for}} (\text{lac}^{\text{Cu}})$ (eV)	1,2	1,6	2,0
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,07	0,07	0,07
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,12	0,06	-0,01
$E_{\text{interface}} (100)$ (mJ/m ²)	407	407	407
$E_{\text{interface}} (110)$ (mJ/m ²)	397	397	397

Graphique III-5 : Comparaison entre les cinétiques obtenues avec trois valeurs de l'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc pour le recuit de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C.

- Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.
- Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$).



Les cinétiques d'évolution de la microstructure sont représentées sur le Graphique III-5. La cinétique de croissance (Graphique III-5.a) est légèrement accélérée quand l'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc augmente, mais les différences observées entre les trois

courbes sont très faibles. Une faible énergie de formation de la lacune dans le Cu cc signifie que la formation d'une lacune dans cet environnement est très aisée. Par conséquent, plus cette valeur diminue, plus le piégeage de la lacune dans les précipités de Cu est important. Néanmoins, comme le temps n'est pas incrémenté quand la lacune est piégée par au moins deux atomes de Cu premiers voisins, l'effet de la valeur de l'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc est considérablement réduite. Les légères différences observées dans les cinétiques proviennent des différences d'intensité de piégeage de la lacune à côté d'un atome de Cu. Quant à la densité numérique des amas de Cu (Graphique III-5.b), elle varie également peu suivant la série utilisée.

L'énergie de formation de la lacune dans le Cu cc ne doit pas pour autant être choisie aléatoirement puisque plus le piégeage de la lacune est fort, plus le nombre de pas MC nécessaires pour parvenir à un temps et / ou à une microstructure donnés sera élevé. Les temps de simulation peuvent ainsi très rapidement devenir « interminables ». C'est d'ailleurs pour cette raison que la courbe obtenue avec la plus faible valeur de l'énergie de formation de la lacune est beaucoup moins avancée que les deux autres.

Ainsi, avec une énergie de formation de la lacune dans le Cu cc égale à 1,6 eV, la cinétique d'évolution est bien reproduite avec des temps de calcul raisonnables.

II.2.1.2.c Energie de liaison entre deux atomes de Cu

L'influence de la valeur de l'énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins a été étudiée à la fois pour une valeur élevée de l'énergie de solution (0,62 eV) ainsi que pour une valeur plus basse (0,50 eV). L'énergie de liaison Cu – Cu peut s'avérer importante pour la précipitation car elle peut à la fois accélérer la formation de liaisons Cu – Cu, principalement au début du recuit thermique, et stabiliser les amas de Cu pendant le recuit. Les valeurs clés des propriétés correspondant à chaque série de paramètres sont données dans le Tableau III-14.

Tableau III-14 : Propriétés introduites ou obtenues lors de l'étude de l'effet de l'énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins (en gras).

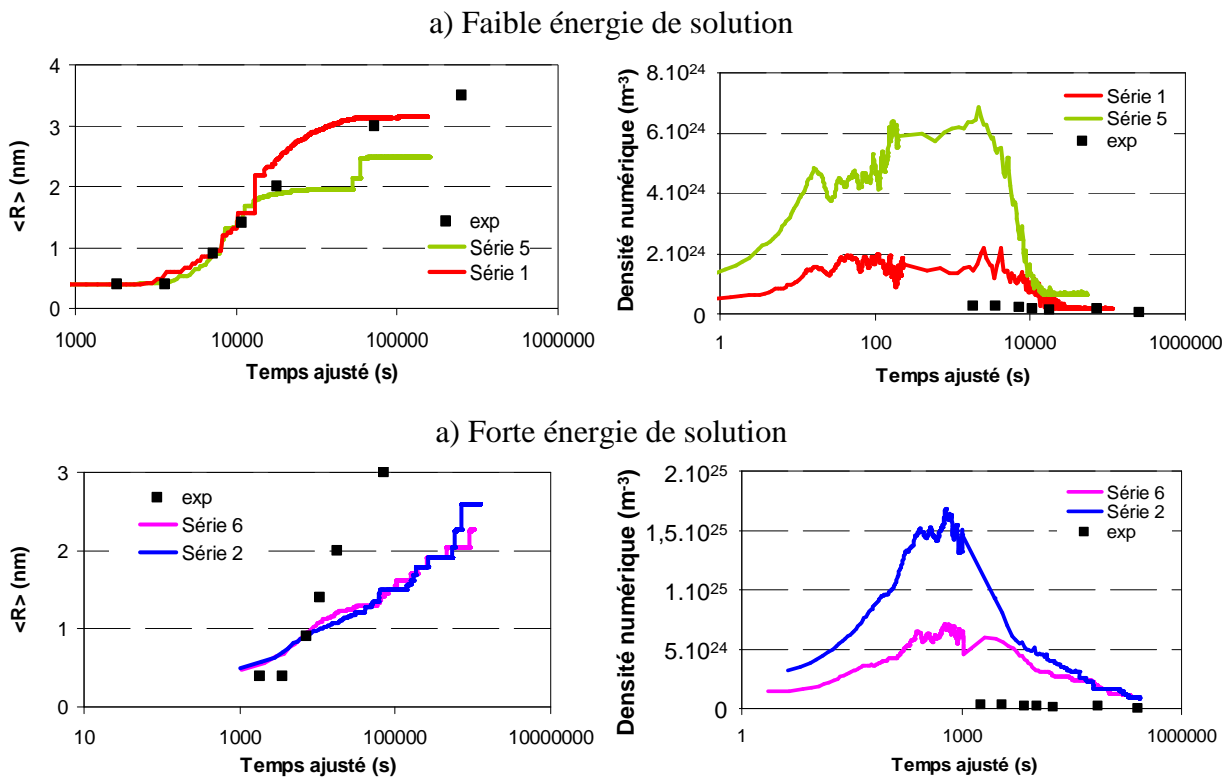
Propriétés	Faible énergie de solution		Forte énergie de solution	
	Série 1	Série 5	Série 2	Série 6
$E_{\text{solution}} (\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50	0,50	0,62	0,62
$E_{\text{liaison}} (\text{Cu} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,065	0,14	0,08	0,14
$E_{\text{liaison}} (\text{Cu} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,08	-0,02	0,1	0,02
$E_{\text{interface}} (100)$ (mJ.m ⁻²)	407	504	504	581
$E_{\text{interface}} (110)$ (mJ.m ⁻²)	397	329	493	438

Les comparaisons des évolutions cinétiques microstructurales du système FeCu sont montrées dans le Graphique III-6. Les évolutions du rayon moyen des amas de Cu sont semblables dans

les premiers stades du recuit thermique quelque soit la valeur de l'énergie de solution choisie. Dans le cas de la faible énergie de solution (Graphique III-6.a), après 4 heures de vieillissement thermique les deux courbes donnant l'évolution du rayon moyen des amas de Cu se séparent, celle obtenue avec la forte énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins commençant à saturer. Avec l'énergie de solution plus élevée (Graphique III-6.b), les comportements sont similaires à ceux obtenus avec l'énergie de solution plus basse, mais la séparation des deux courbes se produit beaucoup plus tardivement, après 160 heures de recuit. Dans les deux cas, la densité maximale d'amas de Cu est trois fois plus élevée lorsque l'énergie de liaison Cu – Cu est forte, ce qui conduit à une valeur beaucoup trop élevée par rapport à la valeur expérimentale. Ainsi, une forte énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins accroît la tendance du Cu à former des liaisons Cu – Cu mais sans modifier la taille moyenne des amas, du moins jusqu'à un certain temps de recuit. A un temps donné, une plus grande quantité de Cu a donc précipité avec une forte énergie de liaison Cu – Cu. Dans chaque cas, les saturations, observées sur l'évolution du rayon moyen des amas, apparaissent plus rapidement avec les fortes énergies de liaison Cu – Cu.

Graphique III-6 : Comparaison entre les cinétiques (rayon moyen et densité numérique des amas de Cu) obtenues avec différentes valeurs de l'énergie de liaison Cu - Cu premiers voisins pour le recuit de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6.10^{23} m^{-3}$).

- a) L'énergie de solution vaut 0,50 eV.
- b) L'énergie de solution vaut 0,62 eV.



En comparant les microstructures obtenues avec la série de paramètres numéro 5 (faible énergie de solution) et avec la série de paramètres numéro 6 (forte énergie de solution), on remarque que les cinétiques d'évolution de la taille des amas sont différentes mais que celles des densités numériques sont similaires. Ainsi, l'énergie de solution et l'énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins semblent jouer un rôle équivalent sur la densité numérique des amas de Cu.

II.2.1.2.d Energie de liaison lacune – Cu

L'influence de l'énergie de liaison lacune – Cu premiers voisins a été étudiée pour une valeur faible (0,07 eV) et une valeur plus élevée (0,14 eV). Les valeurs importantes des deux jeux de paramètres sont données dans le Tableau III-15 et les évolutions cinétiques microstructurales dans le Graphique III-7.

Tableau III-15 : Propriétés introduites ou obtenues lors de l'étude de l'effet de l'énergie de liaison lacune – Cu premiers voisins (en gras).

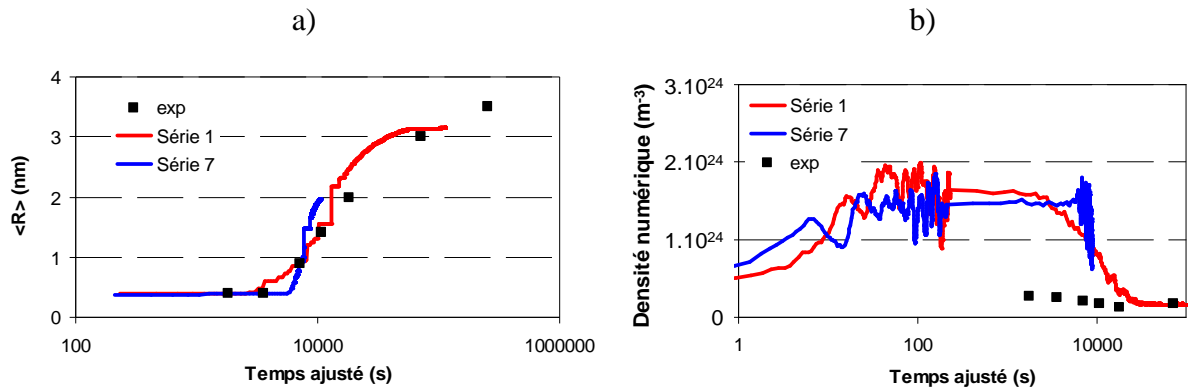
Propriétés	Série 1	Série 7
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Cu}) 1\text{nn} (\text{eV})$	0,07	0,14
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Cu}) 2\text{nn} (\text{eV})$	0,06	0,05
$E_{\text{solution}} (\text{Cu} \rightarrow \text{Fe}) (\text{eV})$	0,50	0,50
$E_{\text{liaison}} (\text{Cu} - \text{Cu}) 1\text{nn} (\text{eV})$	0,07	0,07
$E_{\text{liaison}} (\text{Cu} - \text{Cu}) 2\text{nn} (\text{eV})$	0,08	0,08
$E_{\text{interface}} (100) (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	407	407
$E_{\text{interface}} (110) (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	397	397

Les évolutions des densités numériques apparaissent assez semblables dans les deux cas (Graphique III-7.b). Pour l'énergie de liaison lacune – Cu élevée, le temps d'incubation avant que les amas ne commencent à croître est plus long et la croissance des amas est ensuite plus rapide. Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par des différences d'efficacité de la part de la lacune pour former des amas. Pour des amas de type lacune – $n\text{Cu}$, nous avons calculé l'énergie de liaison entre une paire lacune – Cu premiers voisins et un amas constitué de $(n-1)\text{Cu}$ ainsi que celle d'une lacune première voisine d'un même amas composé de $n\text{Cu}$ et avons fait la différence entre les deux valeurs obtenues. Ces calculs ont été effectués avec les deux séries de paramètres du Tableau III-15. Quelque soit la taille de l'amas, les valeurs obtenues avec la faible énergie de liaison lacune – Cu sont toujours plus élevées que celles obtenues avec la plus forte énergie de liaison. Cette différence est constante et égale à 0,07 eV, ce qui correspond à la différence entre les deux énergies de liaison lacune – Cu premiers voisins, les énergies de liaisons Cu – Cu étant identiques dans les deux séries de valeurs. Or ces données sont importantes pour la précipitation puisque plus elles sont élevées plus il est difficile pour une lacune de sortir d'un précipité donc moins la lacune est efficace pour la précipitation. Par ailleurs, il suffit que la lacune ne soit première voisine que d'un atome de Cu appartenant à un amas de Cu pour que le temps soit toujours incrémenté. Ainsi, la lacune est

légèrement moins efficace pour la précipitation lorsque le premier jeu de paramètres est utilisé, c'est pour cette raison que la croissance des amas est moins rapide dans ce cas.

Graphique III-7 : Comparaison entre les cinétiques obtenues avec les différentes valeurs de l'énergie de liaison lacune - Cu pour le recuit de l'alliage Fe - 0,6 %at. Cu à 500 °C. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$).

- Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.
- Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience.



II.2.1.2.e Energie d'interface

Notre modèle est peu adapté pour étudier l'effet des énergies d'interface. En effet, l'utilisation du jeu d'équations (III-1) à (III-9) entraîne lorsque, par exemple, on augmente l'énergie d'interface le long du plan (100) une diminution de l'énergie le long du plan (110), et inversement. Par ailleurs, modifier de façon conséquente la valeur d'une énergie d'interface (en l'augmentant ou en la diminuant) conduit à une modification importante des énergies de liaison Cu - Cu, qui peuvent alors prendre, en valeur absolue, des valeurs très élevées. Cet effet est visible dans le Tableau III-16 avec les deux séries de paramètres testées. En conséquence, isoler l'effet propre dû aux changements des énergies d'interface n'est pas une tâche facile. Néanmoins, les cinétiques obtenues avec les séries de paramètres du Tableau III-16 apparaissent dans le Graphique III-8.

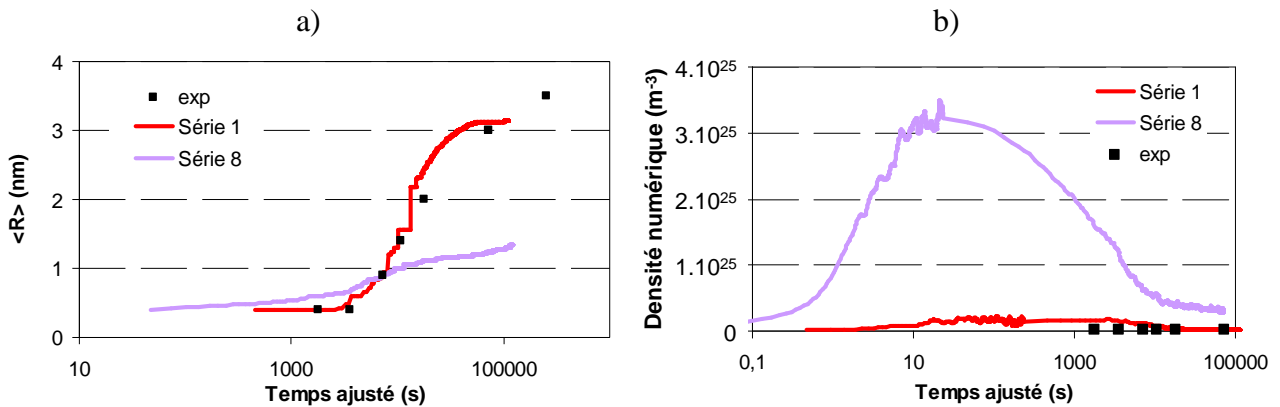
Tableau III-16 : Propriétés introduites ou obtenues lors de l'étude de l'effet des énergies d'interface (en gras).

Propriétés	Série 1	Série 8
$E_{\text{solution}} (\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50	0,50
$E_{\text{liaison}} (\text{Cu} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,07	0,28
$E_{\text{liaison}} (\text{Cu} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,08	-0,20
$E_{\text{interface}} (100)$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	407	678
$E_{\text{interface}} (110)$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	397	205

L'évolution du rayon moyen des amas de Cu est largement ralentie et leur densité numérique fortement augmentée avec la modification des énergies d'interface (augmentation de l'énergie d'interface le long du plan (100) et diminution de l'énergie d'interface le long du plan (110)). Ce résultat indique que des précipités plus nombreux mais plus petits se sont formés quand l'énergie d'interface le long du plan (100) a été augmentée et celle selon le plan (110) abaissée. Ces effets peuvent provenir de la valeur très élevée de l'énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins, qui pourrait, en plus de l'effet vu précédemment sur la densité numérique, favoriser la formation de petits amas de Cu ayant une forte énergie de liaison.

Graphique III-8 : Comparaison entre les cinétiques obtenues avec les différentes valeurs d'énergies d'interface pour le recuit de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu à 500 °C. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$).

- Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.
- Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience.



Il n'a pas été possible de tester l'effet de ces paramètres avec une importante augmentation de l'énergie d'interface le long du plan (110) et une forte diminution de l'énergie d'interface le long du plan (100) car cela conduit à une énergie de liaison Cu – Cu premiers voisins négative, empêchant toute précipitation de cet élément.

L'étude réalisée sur l'influence des différents paramètres utilisés sur la précipitation du Cu dans le code de MCC montre que l'énergie de solution est le paramètre capital puisque c'est elle qui détermine la limite de solubilité du système. Elle est également déterminante pour la cinétique d'évolution du rayon moyen des amas ainsi que pour leur densité numérique. L'énergie d'interface doit très certainement être également un paramètre critique, mais notre étude n'a pas permis de tester cette propriété suffisamment en détail.

II.2.1.3 Comparaison entre les différents paramétrages existants pour le système FeCu

Pour terminer cette étude, une comparaison a été faite entre les différents paramétrages existants pour simuler la précipitation du système FeCu en prenant en compte les résultats de l'étude paramétrique précédente. Nous avons donc comparé les simulations obtenues avec notre modèle associé à nos paramètres, celles obtenues avec la méthode des liaisons coupées (LC1) combinée avec les paramètres de Soisson *et al.* [27], de Le Bouar et Soisson [28] et de Schmauder et Binkele [29] et les simulations obtenues avec l'autre modèle des liaisons coupées (LC2) associé à nos paramètres. Les simulations ont toutes été réalisées avec le même code LAKIMOCA. Les propriétés choisies par chaque auteur pour définir les interactions de paires sont répertoriées dans le Tableau III-17 avec les propriétés de validation correspondantes. Les interactions de paires obtenues dans chaque cas sont collectées dans le Tableau III-18.

*Tableau III-17 : Propriétés d'entrée utilisées pour obtenir les interactions de paires de nos deux modèles et utilisées par Soisson *et al.* [27], par Le Bouar et Soisson [28] et par Schmauder et Binkele [29]. Les propriétés utilisées pour obtenir des interactions de paires apparaissent en caractère normal, les propriétés de validation en gras.*

Propriétés	FIS et LC2	LC1 [27]	LC1 [28]	LC1 [29]
$E_{\text{cohésion}}(\text{Fe})$ (eV)	-4,28	-4,28	-4,28	-4,28
$E_{\text{cohésion}}(\text{Cu})$ (eV)	-3,49	-4,28	-3,84	-4,28
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,07	0,18	0,2	0,094
$E_{\text{liaison}}(\text{Cu} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,08	0	0	0,046
$E_{\text{liaison}}(\text{Iac} - \text{Cu})$ 1nn (eV)	0,07	0,04	0,19	0,047
$E_{\text{liaison}}(\text{Iac} - \text{Cu})$ 2nn (eV)	0,06	0	0	0,023
$E_{\text{formation}}(\text{Iac}^{\text{Fe}})$ (eV)	2,0	1,64	1,632	1,6
$E_{\text{formation}}(\text{Iac}^{\text{Cu}})$ (eV)	1,6	2,04	0,912	1,6
$E_{\text{solution}}(\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,5	0,72	0,8	0,515
$E_{\text{interface}}(100)$ (mJ.m ⁻²)	407	697	775	453
$E_{\text{interface}}(110)$ (mJ.m ⁻²)	397	493	548	384
$E_{\text{migration}}(\text{Fe})$ (eV)	0,62	1,23	0,64	0,90
$E_{\text{migration}}(\text{Cu})$ (eV)	0,54	0,55	0,21	0,90

D'après le Tableau III-17, les énergies de solution varient pour chaque jeu de paramètres. Les limites de solubilité du système FeCu sont ainsi très différentes conduisant à des forces motrices pour la précipitation très différentes. Pour chaque jeu de paramètres, la limite de solubilité du système FeCu à 500 °C a été déterminée avec l'algorithme de Métropolis. Elle vaut 0,001 %at. avec les paramètres de Le Bouar et Soisson [28], 0,002 %at. avec ceux de Soisson *et al.* [27], 0,05 %at. avec ceux de Schmauder et Binkele [29] et elle s'élève à 0,07 %at. avec nos paramètres. Les deux premières valeurs sont faibles et très loin de la limite de solubilité expérimentale estimée à 0,1 %at. [25]. Dans ces deux cas, les forces motrices correspondantes seront élevées conduisant à la formation de nombreux petits amas de Cu, comme nous l'avons vu dans l'étude paramétrique.

Tableau III-18 : Interactions de paires obtenues (en eV) avec les valeurs des propriétés du Tableau III-17.

Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-Fe)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-lac)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-Cu)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Fe-Cu)}^{(2)}$
Ce travail	-0,611	-0,611	-0,163	-0,163	-0,480	-0,571
Soisson <i>et al.</i> [27]	-1,070		-0,330		-0,980	
Le Bouar <i>et al.</i> [28]	-1,070		-0,331		-0,915	
Schmauder <i>et al.</i> [29]	-0,778	-0,389	-0,335		-0,731	-0,366
Interactions de paires	$\mathcal{E}_{(Cu-Cu)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(Cu-Cu)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(lac-Cu)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(lac-Cu)}^{(2)}$	$\mathcal{E}_{(lac-lac)}^{(1)}$	$\mathcal{E}_{(lac-lac)}^{(2)}$
Ce travail	-0,414	-0,611	-0,102	-0,180	0,126	-0,014
Soisson <i>et al.</i> [27]	-1,070		-0,280			
Le Bouar <i>et al.</i> [28]	-0,96		-0,366			
Schmauder <i>et al.</i> [29]	-0,778	-0,389	-0,335			

II.2.1.3.a La précipitation de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu recuit à 500 °C

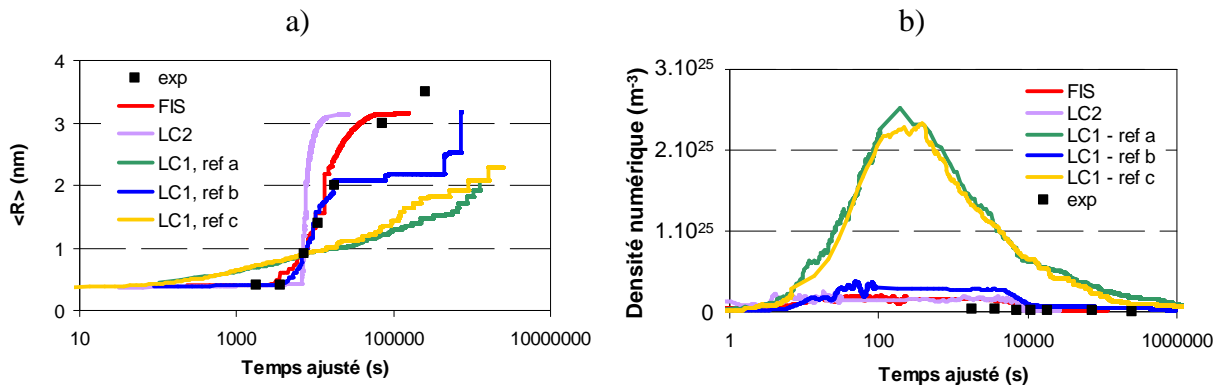
Les différents jeux d'interactions présentés dans le Tableau III-18 ont été utilisés pour modéliser la précipitation de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu recuit à 500 °C. Comme pour les études précédentes, nous avons comparé la cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu formés et de leur densité numérique. Les courbes apparaissent dans le Graphique III-9.

Notre modèle associé à nos paramètres donne une cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu en très bon accord avec la cinétique expérimentale jusqu'à environ 17 heures de recuit. Avec notre modèle de liaisons coupées (LC2), la cinétique apparaît beaucoup trop rapide, l'exposant de croissance étant égal à 1. Avec l'autre méthode des liaisons coupées (LC1), la courbe obtenue avec les paramètres de Schmauder et Binkele [29] suit très bien l'expérience avant d'atteindre un plateau après environ 10 heures de vieillissement thermique. Avec cette même méthode, les cinétiques d'évolution du rayon moyen des amas obtenues avec les paramètres de Le Bouar et Soisson [28] et de Soisson *et al.* [27] apparaissent beaucoup trop lentes par rapport à la cinétique expérimentale et leurs exposants de croissance valent respectivement 0,14 et 0,16. De plus, les densités numériques obtenues avec les paramètres de

ces deux derniers groupes d'auteurs sont les plus élevées, de quasiment un ordre de grandeur, ce qui les éloigne encore plus de la valeur expérimentale estimée à $1 - 3.10^{23} \text{ m}^{-3}$. D'après l'étude paramétrique que nous venons de présenter, ces comportements peuvent s'expliquer à la fois par les valeurs des énergies de solution et par celles des énergies de liaison Cu – Cu. En effet, pour [27] et [28] ces deux valeurs sont très élevées alors qu'elles sont faibles pour [29] ainsi que pour notre jeu de paramètres.

Graphique III-9 : Comparaison entre les cinétiques de précipitation obtenues avec les trois modèles de détermination de l'énergie d'activation et les paramètres qui leurs sont associés pour le recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6.10^{23} \text{ m}^{-3}$).

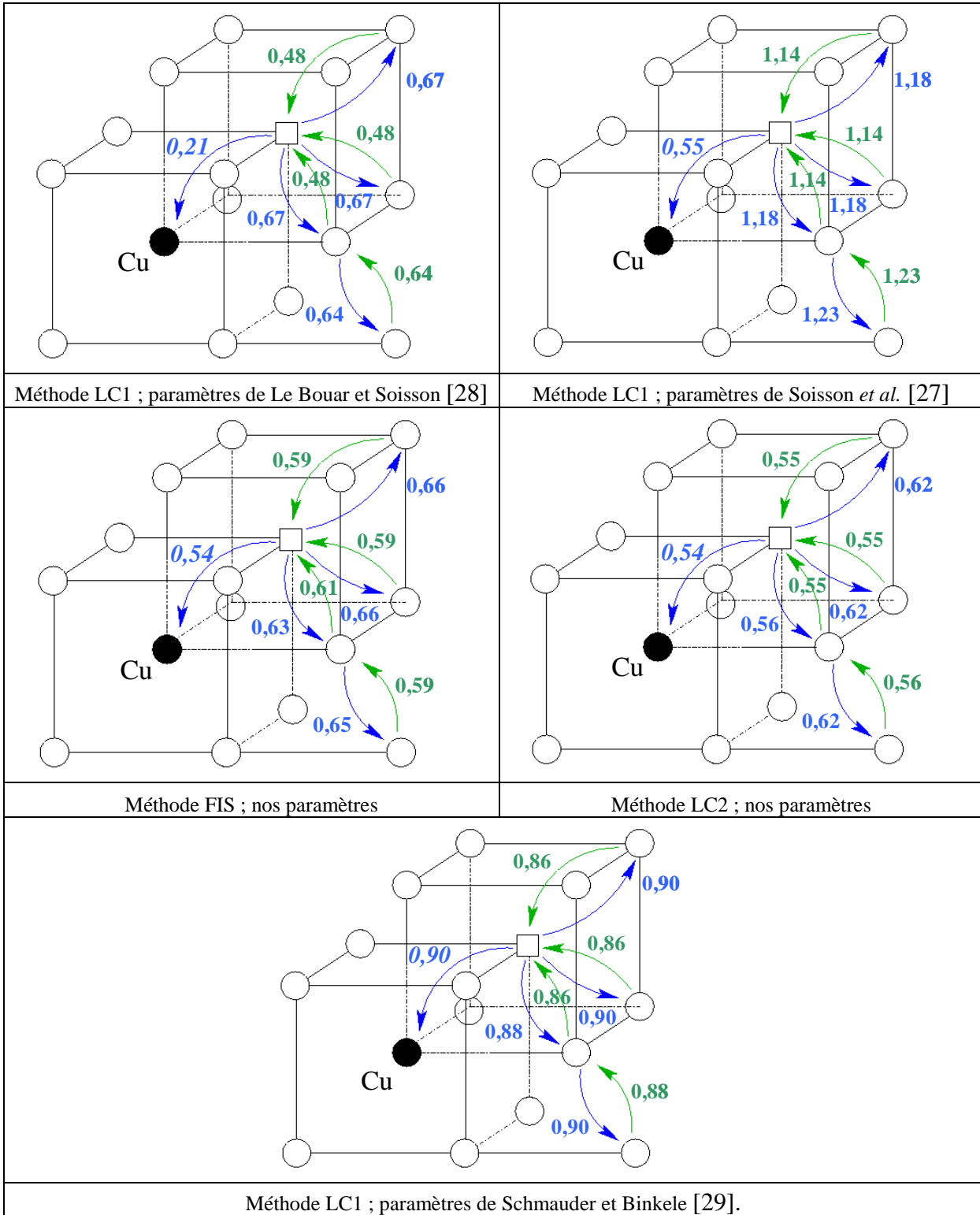
- a) Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.
 b) Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience.



ref a : [28] ; ref b : [27] ; ref c : [29].

Afin d'approfondir cette étude, nous avons étudié les répercussions des valeurs des paramètres sur l'énergie de migration de la lacune. Pour chaque jeu de paramètres, les énergies de migration d'une lacune proche d'un atome de Cu ont été déterminées et comparées. Plus précisément, dans le cas d'une lacune premier voisin d'un atome de Cu dans une matrice de fer, les barrières énergétiques (une vers l'atome de Cu et les autres vers un atome de Fe) que la lacune peut franchir ainsi que les barrières des sauts inverses ont été déterminées et sont données dans la Figure III-1. Il apparaît clairement qu'avec les paramètres de Le Bouar et Soisson [28] et de Soisson *et al.* [27], les barrières qui permettent à la lacune de s'échanger avec l'atome de Cu sont largement plus basses que les autres. Par conséquent, une lacune sera facilement piégée par un atome de Cu, empêchant la précipitation de progresser. Un piégeage important aura également lieu quand la lacune sera premier voisin d'un amas de Cu, mais dans ce cas, comme nous l'avons vu précédemment, le temps ne sera pas incrémenté. Les valeurs de ces barrières sont donc en partie responsables des grandes différences observées sur l'évolution du rayon moyen des amas de Cu.

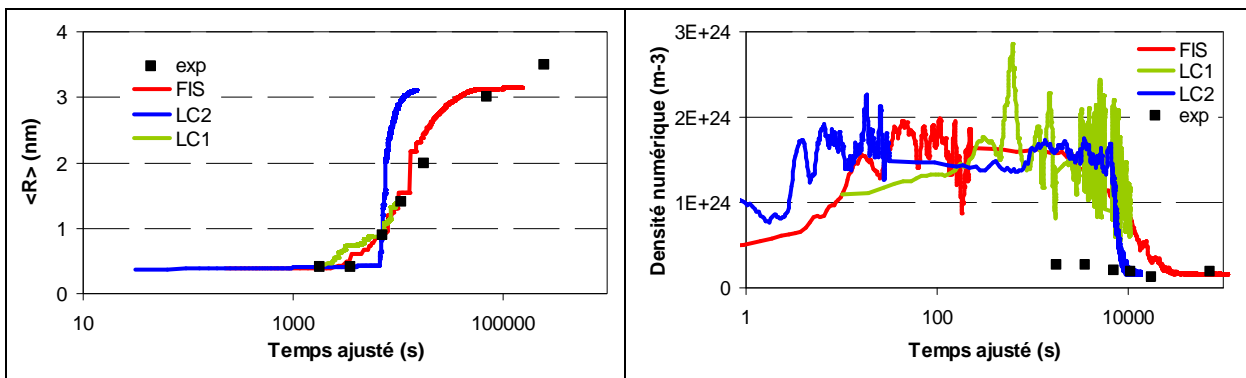
Figure III-1 : Energies de migration de la lacune (en eV) quand celle-ci se trouve en position de type premier voisin d'un atome de Cu avec les 3 modèles de détermination de l'énergie d'activation et les paramètres qui leur sont associés. La lacune est représentée par le carré blanc, l'atome de Cu par le disque noir et les atomes de Fe par les disques blancs.



Pour mettre en évidence le rôle du modèle et plus particulièrement de la méthode de détermination de l'énergie d'activation, nous avons comparé les 3 méthodes de détermination de l'énergie d'activation en prenant soin d'utiliser les mêmes paramètres d'entrée et les mêmes conditions de simulation. Pour cette étude, nous avons utilisé le jeu d'interactions optimisées (Tableau III-11). Dans ce cas précis, les mêmes énergies de migration ont été utilisées avec les trois méthodes ($E_{\text{migration}}(\text{Fe}) = 0,62 \text{ eV}$, $E_{\text{migration}}(\text{Cu}) = 0,54 \text{ eV}$). Les cinétiques d'évolution du rayon moyen des amas de Cu et de leur densité numérique sont représentées sur le Graphique III-10. Les cinétiques d'évolution du rayon moyen obtenues avec notre modèle et celui de liaisons coupées (LC1) sont très similaires. Celle obtenue avec l'autre méthode des liaisons coupées (LC2) est différente car le temps d'incubation, avant la croissance, est plus long et car la vitesse de croissance est plus rapide (Graphique III-10.a). En revanche, les densités numériques sont toutes du même ordre de grandeur, même si celle obtenue avec la méthode LC1 est un peu plus faible pendant les 200 premières secondes de recuit.

Graphique III-10 : Comparaison entre les cinétiques de précipitation obtenues avec les trois modèles de détermination de l'énergie d'activation pour le recuit à 500 °C de l'alliage Fe – 0,6 %at. Cu. Les paramètres utilisés sont ceux du Tableau III-11.

- Evolution du rayon moyen des amas de Cu, comparée à l'expérience.*
- Evolution de la densité numérique des amas de Cu, comparée à l'expérience. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $1,6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$).*



II.2.1.3.b La précipitation de l'alliage Fe – 1,4 %pds Cu recuit à 500 et 600 °C

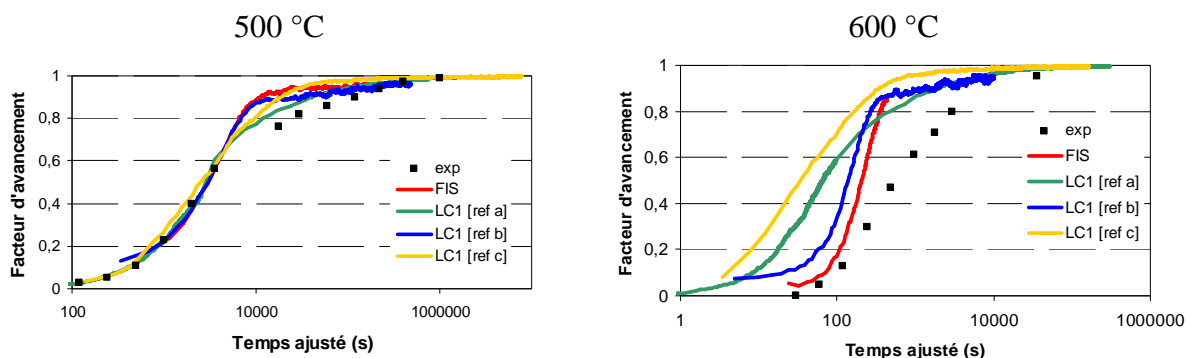
Jusqu'ici, les différents jeux d'interactions du MCC ont été testés sur la microstructure à une seule température de recuit, 500 °C. Dans cette étude sur la température, nous nous sommes appuyés sur la récente étude réalisée par Perez *et al.* [25] sur la précipitation de l'alliage Fe – 1,4 %pds Cu recuit à 500 et 600 °C, car dans le travail de Lê et al. [23], l'évolution du rayon moyen des amas, nécessaire pour caractériser correctement une microstructure, n'a pas été étudiée.

Perez *et al.* [25] ont déterminé le facteur d'avancement de la précipitation à 500 et 600 °C. Les évolutions du facteur d'avancement sont données dans le Graphique III-11. Ces recuits

thermiques ont été simulés en utilisant les modèles présentés ci-dessus (Tableaux III-17 et III-18). Pour chaque température, les équations I-30 et I-32 ont été appliquées. Ensuite, le temps obtenu a été ajusté directement sur le temps expérimental, pour chaque groupe de simulations, à partir du facteur d'avancement à 500 °C. Donc le même rapport a été utilisé à 500 et 600 °C.

A 500 °C, les évolutions des facteurs d'avancement sont correctes dans l'ensemble (c'est pour cette expérience que le temps MC a été ajusté sur le temps expérimental) ; celles obtenues avec les paramètres de Soisson *et al.* [27] et de Le Bouar et Soisson [28] étant les meilleures. Cependant, à 600 °C, les différentes cinétiques ne sont plus en bon accord avec la cinétique expérimentale. Nos paramètres et ceux de Schmauder et Binkele [29] aboutissent à des courbes dont les pentes sont beaucoup trop raides. Les paramètres de Soisson *et al.* [27] et de Le Bouar et Soisson [28], par contre, conduisent à une évolution du facteur d'avancement similaire à l'évolution expérimentale mais la précipitation commence trop tôt. On constate donc que chaque modèle reproduit un effet de température, même s'il ne correspond pas exactement à l'effet expérimental.

Graphique III-11 : Facteurs d'avancement de la précipitation du Cu pour les recuits à 500 et 600 °C de l'alliage Fe – 1,4 %pds Cu obtenus avec les modèles FIS et LC1 et les paramètres du Tableau III-17 associés.



ref a : [28] ; ref b : [27] ; ref c : [29].

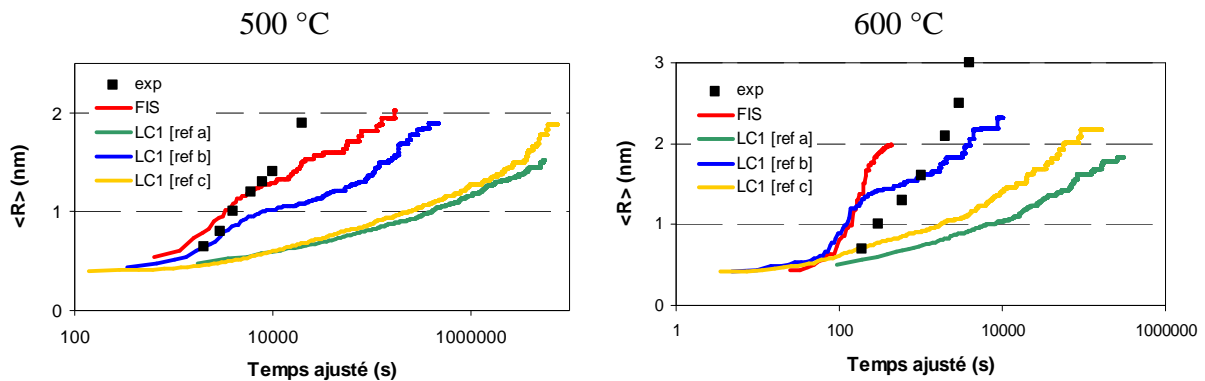
Perez *et al.* [25] ont déterminé la cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu par DXPA pour ce même alliage (Fe – 1,4 %pds Cu) vieilli à 500 et 600 °C. Ces recuits thermiques ont été simulés en utilisant les mêmes modèles et les mêmes facteurs d'ajustement du temps. Les évolutions du rayon moyen des amas de Cu sont données dans le Graphique III-12 aux deux températures et comparées aux données expérimentales.

A 500 °C, les cinétiques de précipitation sont toutes trop lentes, mais celle obtenue avec notre modèle et nos paramètres est la plus proche de la cinétique expérimentale et est en accord avec celle-ci jusqu'à environ 3,5 heures de recuit. A 600 °C, les cinétiques ne sont pas très correctes. Les cinétiques obtenues avec les paramètres de Le Bouar et Soisson [28] et de Soisson *et al.* [27] sont encore beaucoup trop lentes. Avec nos paramètres, la croissance est légèrement trop rapide mais l'évolution de la courbe est globalement assez bonne. Il en est de même pour celle calculée avec les paramètres de Schmauder et Binkele [29], mais celle-ci s'éloigne plus rapidement de la tendance observée expérimentalement de par un changement de pente. L'effet

de la température ne semble donc pas facile à bien reproduire pour la cinétique d'évolution du rayon moyen des amas de Cu.

Les raisons de cette mauvaise reproductibilité du temps n'ont pas été étudiées en détail. Néanmoins, nous pouvons faire l'hypothèse que ceci peut être dû à une mauvaise définition de $C_{v,réel}$ (formule et / ou paramètres utilisés dans la formule). Ce mauvais effet pourrait aussi provenir du fait de ne pas prendre en compte, dans le modèle, certaines impuretés telles que le carbone.

Graphique III-12 : Cinétiques d'évolution du rayon moyen des amas de Cu pour les recuits à 500 et 600 °C de l'alliage Fe – 1,4 %pds Cu obtenues avec les interactions de paires du Tableau III-18.



ref a : [28] ; ref b : [27] ; ref c : [29].

A la vue de ces derniers résultats sur la précipitation de l'alliage Fe – 1,4 %pds Cu, il semble difficile de parvenir à modéliser correctement à la fois une bonne cinétique de croissance des amas de Cu et une bonne cinétique d'évolution du facteur d'avancement de la précipitation avec un même modèle et un même jeu de paramètres. En effet, pour le facteur d'avancement, les tendances les meilleures sont celles de Le Bouar et Soisson [28] et de Soisson *et al.* [27], mais leurs jeux de paramètres donnent des croissances d'amas beaucoup trop lentes. Inversement, nos paramètres conduisent à de bonnes cinétiques de croissance des amas de Cu, mais les facteurs d'avancement correspondants saturent trop rapidement vers 1.

De toutes ces expériences, il ressort essentiellement que la description d'une seule propriété, que ce soit le facteur d'avancement, la croissance des amas ou leur densité numérique, n'est pas suffisante pour tester la validité d'un modèle numérique. Il est donc indispensable de tester les paramètres du MC soit sur la croissance des amas et leur densité numérique, soit sur la croissance des amas et le facteur d'avancement.

Nous avons donc déterminé un jeu d'équations associé à un jeu d'énergies d'interactions permettant de définir le modèle de cohésion du système FeCu pour le MCC. Une étude paramétrique a confirmé que l'énergie de solution associée aux énergies de liaison Cu – Cu et aux énergies d'interfaces sont les paramètres déterminants pour la précipitation, l'énergie de solution définissant la limite de solubilité du système. Le paramétrage auquel nous sommes arrivés pour le système FeCu donne de bonnes évolutions cinétiques du rayon moyen des amas,

pour les deux teneurs en Cu étudiées et les deux températures étudiées. Les densités numériques sont également correctes.

II.2.2 Paramétrage du système complexe FeCuNiMnSi

II.2.2.1 Paramétrage des binaires

Les énergies *ab initio* obtenues pour chaque soluté et utilisées dans les équations (III-1) à (III-6) sont données dans le Tableau III-19 ; les énergies de liaison croisées entre deux atomes de solutés différents ont été présentées dans le Tableau III-3. Pour le Cu, ce sont les valeurs décrites dans le paragraphe précédent, obtenues après ajustement, qui ont été utilisées.

Rappelons que l'énergie de formation de la lacune dans le Fe- α vaut 2,0 eV, que les énergies de liaison entre deux lacunes valent 0,16 eV en position de type premier voisin et 0,30 eV en position de type second voisin et que l'énergie de cohésion du Fe vaut -4,28 eV. L'énergie de formation de la lacune est un paramètre d'ajustement. Pour le Mn, le Ni et le Si, cette énergie a été ajustée de façon à ce que la valeur de validation de l'énergie de liaison lacune – soluté seconds voisins soit égale ou proche de la valeur *ab initio* de cette même énergie.

Tableau III-19 : Propriétés ajustées (pour le FeCu) et *ab initio* utilisées pour définir les interactions de paires caractérisant les différents binaires FeX (X = Cu, Mn, Ni et Si).

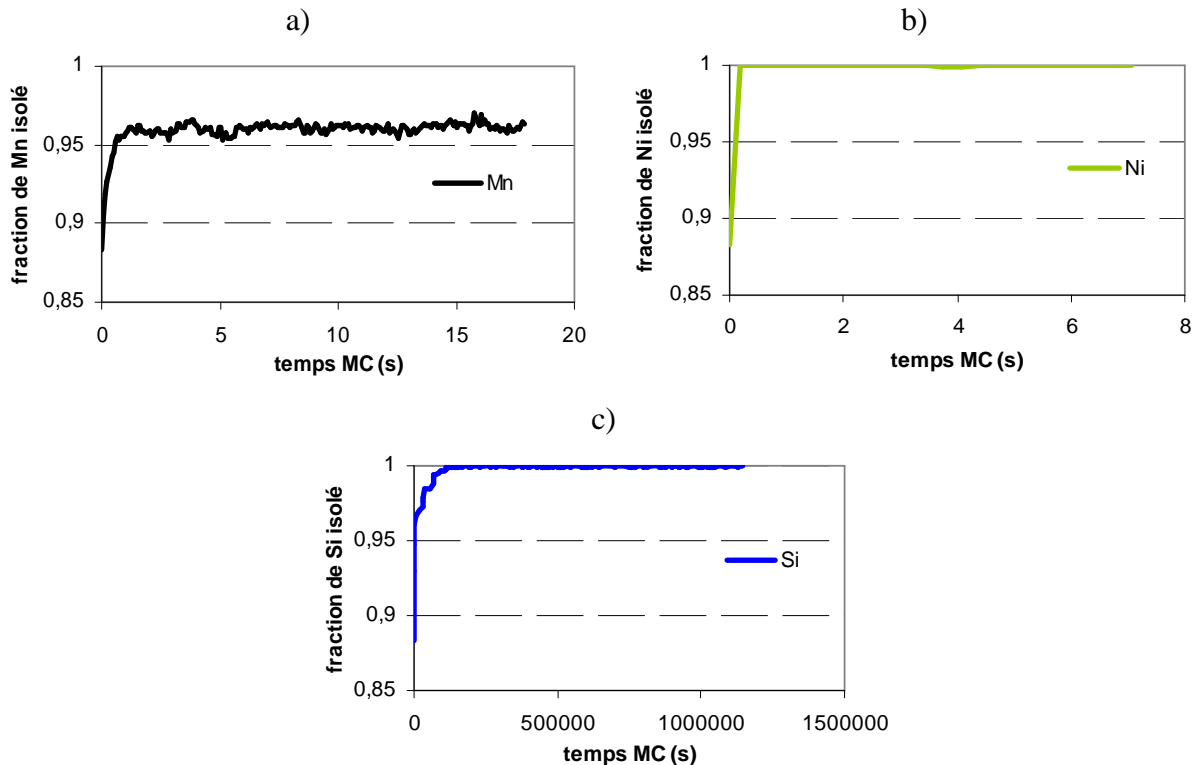
Propriétés	FeCu	FeMn	FeNi	FeSi
$E_{\text{cohésion}}(\text{X})$ (eV)	-3,49	-2,92	-4,34	-4,03
$E_{\text{solution}}(\text{X} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50	-0,16	-0,17	-1,09
$E_{\text{interface}(100)}(\text{Fe} / \text{X})$ (mJ.m ⁻²)	407	-177	-340	-2488
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{X}})$ (eV)	1,6	0,55	0,6	-2,0
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{X})$ 1nn (eV)	0,07	0,10	0,03	0,25

Afin d'étudier l'effet des énergies d'interactions obtenues à partir des valeurs des propriétés du Tableau III-19 sur la précipitation de chaque type de soluté dans une matrice de Fe cc et de vérifier notamment l'aptitude du modèle à reproduire la précipitation ou l'absence de précipitation dans chacun des binaires, nous avons étudié le recuit d'un alliage de fer contenant 1,5 %at. d'un des solutés (Mn, Ni ou Si) à 300°C. Les simulations ont été réalisées dans des boîtes de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$ avec des conditions aux limites périodiques. Au début des simulations, les atomes de solutés sont introduits aléatoirement dans la boîte de simulation et certains d'entre eux forment des petits amas⁵. L'évolution du nombre d'atomes de solutés isolés (pour chaque soluté Mn, Ni et Si) a été tracée en fonction du temps MC. Les courbes, qui

⁵ Dans la microstructure générée aléatoirement au début de la simulation, des paires, des triplets ... d'atomes de solutés sont formés. La taille maximale et le nombre de ces petits amas est fonction de la teneur en soluté. Pour un alliage contenant 1,5 %at. d'atomes de solutés, dans notre boîte de simulation, il se forme quelques centaines de doublets, quelques dizaines de triplets, quelques quadruplets et quintuplets.

apparaissent dans le Graphique III-13, présentent un certain nombre de problèmes. En effet, d'après le Graphique III-13.a, une part importante ($\sim 75\%$) des atomes de Mn qui, en début de simulation, sont liés à au moins un autre atome de Mn, très rapidement n'établissent des liaisons qu'avec des atomes de Fe, alors qu'un atome de Mn n'est pas censé être plus attiré par un atome de Fe que par un autre atome de Mn (FeMn étant une solution presque idéale). D'autre part, les atomes de Ni, qui se trouvent dans des petits amas en début de simulation, s'isolent très rapidement dans la matrice de Fe- α , et ceci beaucoup plus rapidement que les atomes de Si (Graphique III-13.c), alors que l'interaction Fe – Si est censée être beaucoup plus attractive que l'interaction Fe – Ni. Ces comportements indiquent que les valeurs des énergies de liaison entre atomes de solutés de même nature et des énergies d'interface du Tableau III-19 posent quelques problèmes, quoique les résultats des calculs *ab initio*, on l'a vu, soient globalement en accord avec les diagrammes de phase.

Graphique III-13 : Evolutions des fractions d'atomes de solutés isolés lors du recuit à 300 °C des alliages Fe – 1,5 %at. X (X = Mn, Ni et Si) en fonction du temps MC.



Afin d'obtenir des tendances de précipitation cohérentes avec les diagrammes de phase, nous avons décidé de modifier les énergies d'interface entre le Fe et les solutés X (X = Mn, Ni et Si) le long des plans (100), de sorte que les énergies de liaison entre deux mêmes solutés, qui font partie des propriétés de validation, soient plus en accord avec les valeurs *ab initio*. D'autre part, les énergies de liaison lacune – Cu ayant été largement abaissées, les autres liaisons lacune – soluté pourraient s'avérer trop fortes par rapport aux énergies de référence lacune – Cu. Suite à une démarche similaire à celle suivie pour le paramétrage du binaire FeCu, nous avons optimisé

un jeu de paramètres d'interactions pour les alliages binaires à l'aide des valeurs du Tableau III-20.

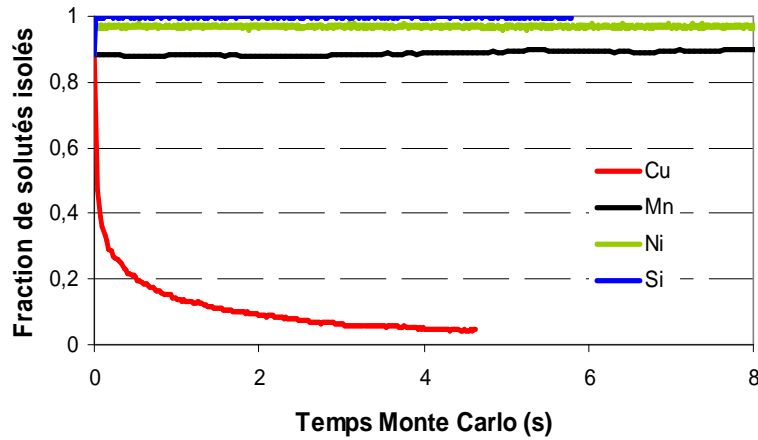
Tableau III-20 : Valeurs optimisées des propriétés utilisées pour définir les interactions de paires pour chaque système binaire FeX (X = Cu, Mn, Ni et Si) et valeurs des propriétés de validation (deuxième partie du tableau) obtenues. Les données entre parenthèses sont les valeurs *ab initio* qui n'ont été précisées que lorsque les valeurs diffèrent des données *ab initio*.

Propriétés	FeCu	FeMn	FeNi	FeSi
$E_{\text{cohésion}}(\text{X})$ (eV)	-3,49	-2,92	-4,34	-4,03
$E_{\text{solution}}(\text{X} \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50 (0,55)	-0,16	-0,17	-1,09
$E_{\text{interface}(100)}(\text{Fe} / \text{X})$ (mJ.m ⁻²)	407	-116 (-177)	-194 (-340)	-969 (-2488)
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^{\text{X}})$ (eV)	1,6	1,4	1,48	-0,21
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{X})$ 1nn (eV)	0,07 (0,16)	0,04 (0,10)	0,01 (0,03)	0,11 (0,25)
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - \text{X})$ 2nn (eV)	0,06 (0,21)	0,02 (0,08)	0,05 (0,17)	0,04 (0,15)
$E_{\text{liaison}}(\text{X} - \text{X})$ 1nn (eV)	0,07	-0,01 (-0,20)	-0,07 (-0,10)	-0,21 (-0,32)
$E_{\text{liaison}}(\text{X} - \text{X})$ 2nn (eV)	0,08	-0,04 (-0,18)	0,03 (-0,02)	-0,09 (-0,18)
$E_{\text{interface}(110)}(\text{Fe} / \text{X})$ (mJ.m ⁻²)	397	-137 (36)	-96 (-296)	-808 (-1778)

On constate que les énergies de liaison entre deux atomes de soluté de même type ainsi que les énergies d'interface sont maintenant globalement en meilleur accord avec les valeurs *ab initio*.

Les nouvelles évolutions en fonction du temps MC de la fraction d'atomes de solutés isolés dans un alliage Fe – 1,5 %at. X (X = Cu, Ni, Mn, Si) recuit à 300 °C, obtenues à partir de ce jeu d'interactions optimisées apparaissent dans le Graphique III-14. Les tendances sont désormais en meilleur accord avec les diagrammes de phase binaires correspondants (Cf annexe 1) puisque toutes les liaisons Si – Si se brisent très rapidement, plus rapidement que les liaisons Ni – Ni, qui, elles, ne sont pas toutes dissociées. Le Cu précipite et le nombre de liaisons Mn – Mn n'évolue quasiment pas.

Graphique III-14 : Evolutions des fractions d'atomes de solutés isolés lors du recuit à 300 °C des alliages Fe – 1,5 %at. X (X = Mn, Ni et Si) en fonction du temps MC, avec le jeu d'interactions optimisées.



II.2.2.2 Choix des paramètres pour les systèmes complexes

Le choix des paramètres d'entrée est désormais satisfaisant pour la modélisation des systèmes binaires de type FeX (X = Cu, Mn, Ni et Si). Il reste donc à étudier les énergies de liaison croisées dans des systèmes complexes. Pour cela, nous disposons de quelques expériences de recuit thermique sur différents alliages ternaires et quaternaires [30, 31, 32]. La démarche que nous avons suivie a été d'ajuster les paramètres petit à petit en modélisant des situations de plus en plus complexes, c'est-à-dire contenant de plus en plus de solutés de types différents.

II.2.2.2.a La précipitation du FeCuNi

Le vieillissement de l'alliage Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni a été étudié par Worrall *et al.* [30] à 550°C et par Miller *et al.* [33] notamment à 400, 500 et 550 °C (Chapitre II). L'analyse précise de la composition des précipités formés pendant le sur-vieillissement est reportée dans le Tableau III-21. Rappelons toutefois que ce résultat a été obtenu sur de gros précipités de 10 nm de diamètre devenus incohérents avec la matrice cc. Nous ne pouvons pas reproduire de tels précipités avec le code de MCC, puisque nous travaillons avec un réseau rigide cc. D'autre part, les précipités que nous formons par MCC, quelque soit l'algorithme utilisé, sont toujours purs et ne contiennent pas d'atomes de Fe. Nous ne pourrions donc pas reproduire les différentes teneurs en Fe. Néanmoins, les résultats de Worrall *et al.* nous apportent des indications très précieuses sur la répartition du Cu et du Ni dans l'échantillon pour des temps de recuit très longs.

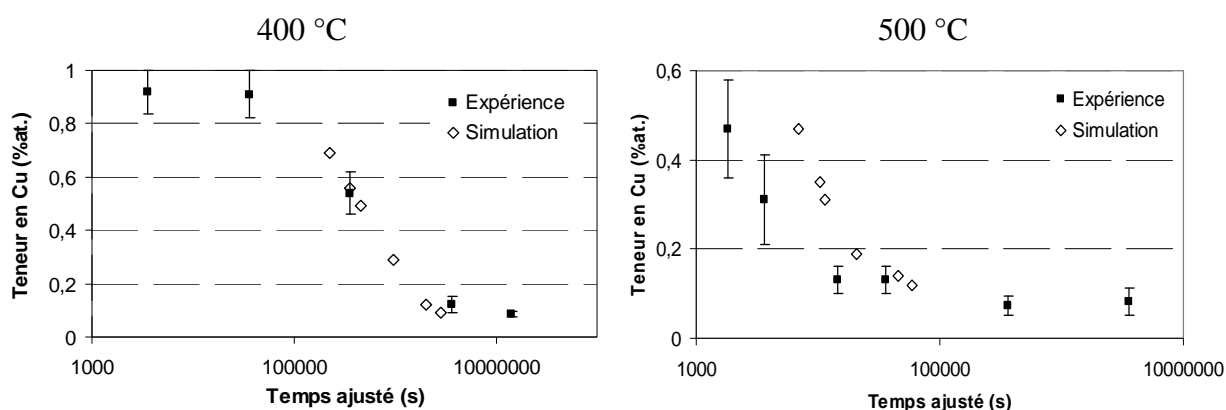
Tableau III-21 : Compositions de l'échantillon FeCuNi sur-vieilli à 550°C obtenues par Worrall *et al.* [30]. L'incertitude est indiquée entre parenthèses.

Région	Fe (%at.)	Cu (%at.)	Ni (%at.)
Précipité	3,7 (0,3)	95,7 (1,4)	0,6 (0,1)
Interface	41,3 (1,2)	56,0 (1,4)	2,7 (0,3)
Matrice	97,8 (0,9)	0,3 (0,1)	1,9 (0,1)

Le temps MC a été ajusté sur les résultats d'expérience de Miller *et al.* Une première série de simulations a été effectuée avec les propriétés du Tableau III-9 et les valeurs *ab initio* des énergies de liaison entre un atome de Cu et un atome de Ni (Tableau III-3). Une boîte de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$ avec des conditions aux limites périodiques a été utilisée. Nous avons considéré que les atomes de solutés appartenaient à des amas dès que ceux-ci contenaient 6 atomes de solutés.

Les évolutions à 400 et 500 °C des teneurs en Cu de la matrice obtenues par simulation MC sont comparées aux évolutions expérimentales de Miller *et al.* dans le Graphique III-15. Le temps MC a été ajusté sur les résultats obtenus à 400 °C lorsque la teneur en Cu est égale à 0,54 %at. L'ajustement sur l'expérience a été fait à partir du temps déjà ajusté avec les équations I-30 et I-32. Le même facteur multiplicateur d'ajustement du temps a été utilisé à 500 °C après utilisation des équations I-30 et I-32. Les tendances obtenues par simulation MC aux deux températures (400 et 500 °C) sont en bon accord avec les tendances expérimentales. A 500 °C, cependant, la diminution de la teneur en Cu de la matrice apparaît un peu tardivement. Il existe un facteur 3,2 entre le temps expérimental et le temps ajusté MC.

Graphique III-15 : Comparaisons entre les teneurs en Cu de la matrice obtenues expérimentalement [33] et par simulation MC à 400 et 500 °C pour l'alliage Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni.



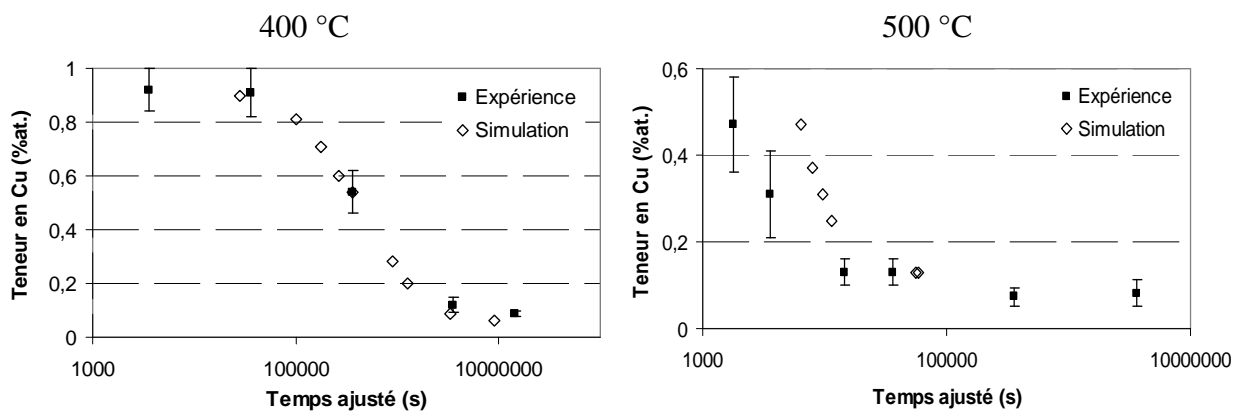
Le temps MC de la simulation effectuée à 550 °C a été ajusté avec le même facteur multiplicateur que pour les simulations aux deux autres températures. Après 30 minutes de recuit, les amas ont un diamètre de 3 nm et ne contiennent que 1,86 %at. Ni. Après deux heures de recuit, les amas riches en Cu et en Ni ne contiennent toujours que 1,86 %at. Ni en moyenne,

quasiment tous situés à l'interface précipité / matrice, et mesurent alors 3,4 nm de diamètre. Pendant le sur-vieillessement, cette teneur en Ni diminue à 1,38 %at. pour 4 heures de recuit et à 1,21 %at. pour 7 heures de recuit. Les précipités ont alors un diamètre moyen de 4 nm. Quant à la matrice, celle-ci est alors composée de 1,36%at. Ni. Toutes ces valeurs semblent un peu faibles si on les compare aux valeurs expérimentales. Le Ni ne semble donc pas s'agglomérer suffisamment sur les amas de Cu.

Nous avons donc légèrement modifié l'énergie de liaison Cu – Ni seconds voisins. En prenant une énergie de 0,02 eV au lieu de –0,01 eV, la formation de liaisons Cu – Ni devrait être un peu plus favorisée. Cette faible modification reste comprise dans l'incertitude du calcul *ab initio*.

Les mêmes simulations, réalisées dans les mêmes conditions, ont été réalisées avec cet unique changement de paramètre. Les nouvelles évolutions de la teneur en Cu de la matrice à 400 et 500 °C apparaissent dans le Graphique III-16. Les tendances obtenues par simulation MC aux deux températures sont en très bon accord avec les tendances expérimentales. Néanmoins, comme précédemment, à 500 °C, les points obtenus par simulation sont décalés vers les temps plus longs avec un facteur égal à 2,7.

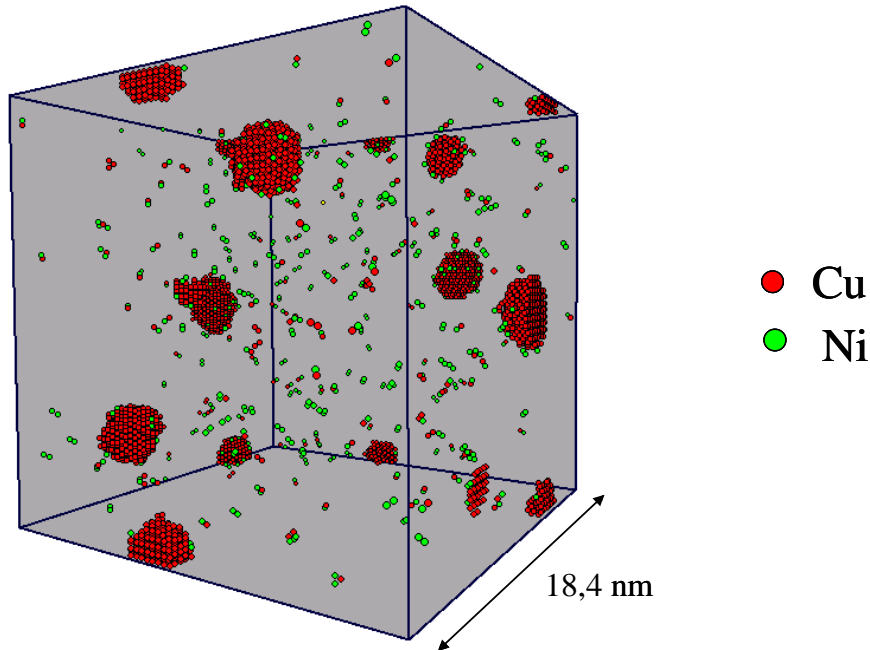
Graphique III-16 : Comparaisons entre les teneurs en Cu de la matrice obtenues expérimentalement [33] et par simulation MC à 400 et 500 °C après ajustement de l'énergie de liaison Cu – Ni seconds voisins pour l'alliage Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni.



Concernant le recuit à 550 °C, celui-ci conduit, au bout d'une heure de recuit, à une teneur plus élevée qui s'élève à 3,38 %at. Ni pour des amas dont la taille moyenne vaut 2,9 nm. Au bout de 2 heures, les amas ont un diamètre de 3 nm et sont composés en moyenne, de 2,99 %at. Ni. Pendant le sur-vieillessement, cette teneur diminue légèrement : la concentration moyenne en Ni vaut 2,46%at. après 4 heures de recuit pour des précipités de 4 nm de diamètre. La majorité des atomes de Ni se trouve à l'interface précipité / matrice. A ce moment là, la matrice contient 1,35 %at. Ni. Cette dernière valeur est toujours un peu faible comparée aux 1,9 %at. obtenus expérimentalement mais les teneurs en Ni des précipités semblent désormais plus en accord avec les valeurs de Miller *et al.* [33] et de Worrall *et al.* [30].

La microstructure obtenue après 4 heures de recuit est donnée dans la Figure III-2. Seuls les atomes de solutés formant au moins une paire avec un autre atome de soluté sont représentés sur la figure.

Figure III-2 : Microstructure obtenue au bout de quatre heures de recuit à 550 °C de l'alliage Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni avec la nouvelle série de paramètres. Le Cu apparaît en rouge et le Ni en vert. Seuls les atomes de solutés agglomérés à au moins un autre atome de soluté sont représentés.



II.2.2.2.b La précipitation du FeCuMnNi

Osamura *et al.* [32] ont étudié le vieillissement à 823 K de l'alliage Fe – 1,41Cu – 0,27Ni – 0,25Mn (%at.). Cet alliage contenait également 0,114 %at. Al et des impuretés de C, Si, P, S, Ti, N et B. Ces auteurs ont analysé la composition chimique de la phase Cu- ϵ de l'alliage vieilli pendant 200000 secondes. Les résultats, déjà rapportés dans le Chapitre II, sont rassemblés dans le Tableau III-22. Un profil de composition d'une particule de la phase Cu- ϵ montre de plus que les éléments Mn, Ni et Al se trouvent principalement à la surface du précipité de Cu. D'après Osamura, la teneur en Mn à la surface du précipité de Cu est environ 4 fois plus importante que la teneur en Ni, pour des teneurs initiales quasiment identiques. De plus, l'analyse de la particule n'indique pas la présence de Fe dans celle-ci.

Tableau III-22 : Composition chimique de la phase Cu-ε de l'alliage vieilli à 823K pendant 200000 secondes obtenue par Osamura et al. [32].

	Cu	Al	Mn	Ni	Fe
Nombre d'atomes	1693	14	43	10	13
%at.	95,50	0,79	2,42	0,56	0,73

Osamura *et al.* [32] n'indiquent que le temps de recuit auquel les mesures ont été effectuées, et aucune information sur la taille de la particule pour laquelle les mesures de composition ont été faites n'est disponible. Pour cette raison, nous avons utilisé les équations (I-30) et (I-32) pour réajuster le temps MC pour cette expérience. Spécifions tout de même que l'équation (I-32) a été modifiée de façon à la rendre utilisable pour un système complexe contenant n solutés de type X différents, de la manière suivante :

$$C_{v,real} = \exp\left(-\frac{E_{for}(lac^{Fe})}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \left[1 - \sum_n \left(8x_{Xn} + 6x_{Xn} + 8x_{Xn} \exp\left(\frac{E_{liaison}^{(1)}(lac - Xn)}{kT}\right) + 6x_{Xn} \exp\left(\frac{E_{liaison}^{(2)}(lac - Xn)}{kT}\right)\right)\right] \quad (III-15)$$

où x_{Xn} est la concentration en soluté de type Xn dans l'alliage, $E_{liaison}^{(1)}(lac - Xn)$ et $E_{liaison}^{(2)}(lac - Xn)$ sont les énergies de liaison lacune - Xn respectivement premiers et seconds voisins. Le rapport $\frac{\Delta S}{k}$ reste fixé à 2.

Une première simulation du recuit à 823 K de l'alliage Fe - 1,41Cu - 0,27Ni - 0,25Mn (%at.) à été réalisée dans une boîte de simulation de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$ dotée de conditions aux limites périodiques. Le jeu de propriétés utilisé est celui obtenu après optimisation des alliages binaires associé aux énergies de liaison *ab initio* croisées entre les atomes de Cu, de Mn et de Ni (Tableau III-3). L'énergie de liaison Cu - Ni seconds voisins *ab initio* a été utilisée dans un premier temps, afin d'étudier l'effet de l'ensemble des énergies de liaison croisées *ab initio* sur la précipitation du système FeCuMnNi. Nous avons considéré les agrégats formés comme des amas dès qu'ils contiennent 6 atomes de solutés.

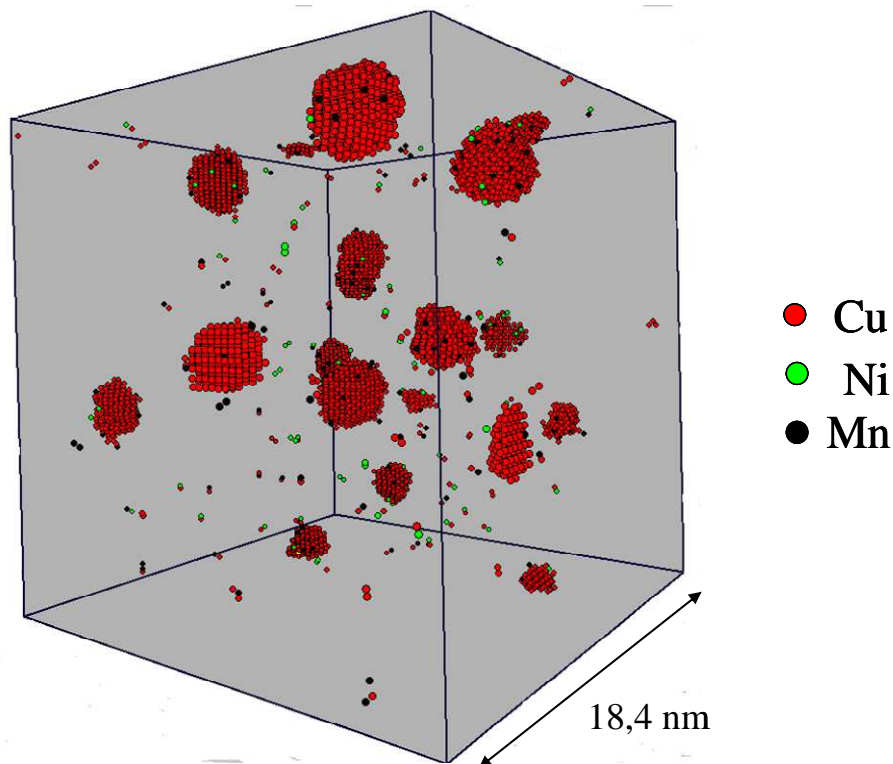
Après 200000 secondes de recuit, les précipités formés par MCC sont composés de quatre fois moins d'atomes de Mn que d'atomes de Ni. En effet, ils contiennent en moyenne 0,38 %at. Ni et seulement 0,09 %at. Mn. Au lieu d'avoir un enrichissement plus important en atomes de Mn qu'en atomes de Ni autour des précipités riches en Cu, on obtient des précipités de Cu enrichis en atomes de Ni mais appauvris en atomes de Mn, puisque la teneur en Mn est très inférieure à la composition de l'alliage. Au cours du recuit, une partie (~ 8 %) des atomes de Mn, appartenant au départ à de petits amas de solutés, a été émise de ces amas et est retournée dans la solution solide de Fe.

Ces tendances pourraient être dues à l'interaction répulsive entre un atome de Cu et un atome de Mn seconds voisins qui empêcherait les atomes de Mn de s'approcher des amas de Cu et / ou aux interactions Mn - Ni répulsives qui pourraient empêcher l'agglomération des deux types de

solutés, Mn et Ni, autour des précipités de Cu. Le but étant de trouver une paramétrisation pour toutes les expériences, nous avons choisi de réutiliser la valeur de l'interaction Cu – Ni seconds voisins modifiée précédemment pour l'alliage FeCuNi. D'autre part, nous avons rendu l'interaction Cu – Mn également attractive en élevant la liaison de type premier voisin à 0,05 eV (au lieu de 0,02 eV) et la liaison de type second voisin à 0,03 eV (au lieu de –0,07 eV). Par contre, l'interaction Mn – Ni n'a pas été modifiée. Cette nouvelle simulation a été effectuée dans les mêmes conditions que la précédente.

Avec ces nouveaux paramètres, et après 200000 secondes de recuit, les précipités formés contiennent en moyenne 2,0 %at. Mn et 0,65 %at. Ni. Ce résultat est en bien meilleur accord que précédemment, même si la teneur en Mn reste un peu faible. Les précipités simulés ont alors une taille moyenne de 4 nm, sont compacts et composés d'un cœur quasiment pur en Cu, les atomes de Ni et de Mn étant préférentiellement situés à l'interface précipité de Cu – matrice de fer. L'illustration de la microstructure formée à ce moment dans la boîte de simulation est donnée dans la Figure III-3, où seuls les atomes de solutés appartenant à des amas (au moins 2 atomes) sont représentés.

Figure III-3 : Microstructure obtenue au bout de 200000 secondes de recuit à 550 °C avec la nouvelle série de paramètres pour l'alliage Fe – 1,41Cu – 0,27Ni – 0,25Mn (%at.). Le Cu apparaît en rouge, le Mn en noir et le Ni en vert. Seuls les atomes de solutés agglomérés à au moins un autre atome de soluté sont représentés.



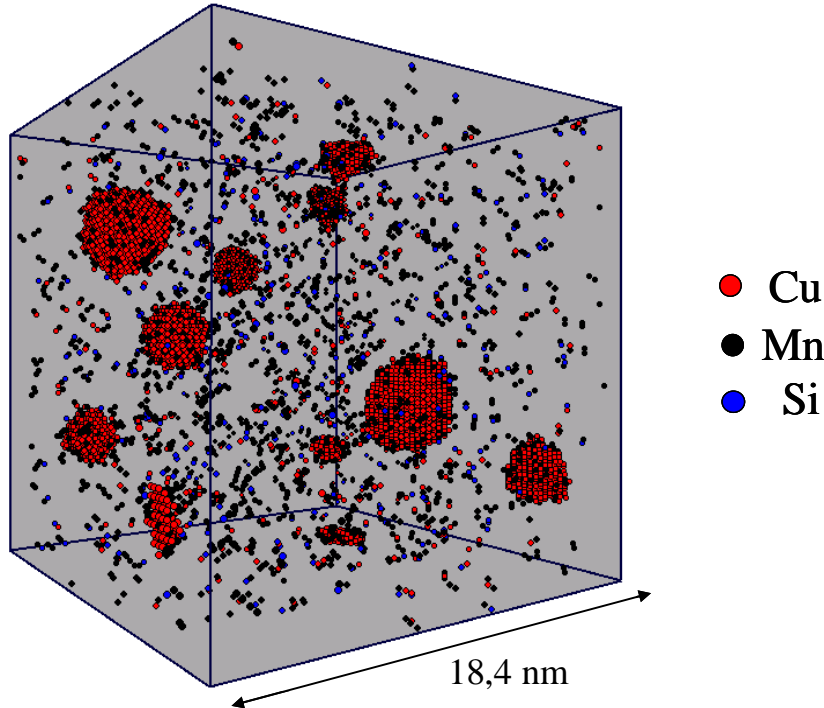
II.2.2.2.c La précipitation du FeCuMnSi

Maruyama *et al.* [31] ont étudié le vieillissement à 823 K d'un acier martensitique contenant notamment 1,34 %at. Cu, 1,93 %at. Mn et 0,51 %at. Si. Cet acier contenait également des impuretés de C, P, S et N. Le résultat important ressortant de leur travail est qu'à cette température, après 1800 secondes de recuit, 8,1 %at. Mn sont présents à l'interface des précipités riches en Cu. Quoique 1800 secondes correspondent à un temps de recuit très court, les précipités à ce stade ont un diamètre de 8 à 10 nm et sont donc soit de structure 9R soit de structure cfc. Le temps de recuit nous semblant trop court par rapport à la taille des précipités obtenus, nous avons effectué des simulations sur des temps que nous considérons longs afin d'obtenir des précipités de taille importante. Ces précipités restent bien entendu cohérents avec la matrice et plus petits que ceux observés expérimentalement, mais les résultats de Maruyama *et al.* [31] nous donnent une indication sur la composition que doivent avoir les précipités formés au cours de nos simulations.

Comme pour l'alliage FeCuMnNi, une première simulation MCC a été réalisée à l'aide du jeu de propriétés obtenues après optimisation des alliages binaires associé aux énergies de liaison *ab initio* croisées entre les atomes de Cu, de Mn et de Si (Tableau III-3). La simulation a été réalisée dans une boîte de taille $64a_0 \times 64a_0 \times 64a_0$ avec des conditions aux limites périodiques. Le temps MC a été ajusté de la même manière que pour l'alliage FeCuMnNi, traité précédemment. Les amas sont ici considérés comme tels dès qu'ils contiennent 6 atomes de solutés. Après 180 heures de recuit, les précipités ont atteint une taille assez importante et stationnaire. Leur diamètre moyen vaut 4,4 nm. Ces amas ne contiennent que 0,68 %at. Mn. En ne considérant que le plus gros précipité, dont le diamètre vaut environ 5 nm, la teneur en Mn diminue à 0,60 %at. autour du précipité de Cu. Cette faible valeur est là encore due à la répulsion qui existe, d'après les résultats *ab initio*, entre le Cu et le Mn.

Nous avons effectué une deuxième simulation en utilisant cette fois le jeu de propriétés obtenues après optimisation de l'alliage FeCuMnNi. Nous avons conservé pour les énergies de liaison Cu – Si et Mn – Si les valeurs obtenues par calcul *ab initio*. Suite à ces modifications, on observe que les précipités formés dans la boîte de simulation lorsque leur diamètre moyen est de 4 nm (après 1400 heures de recuit), sont constitués d'environ 10,1 %at. Mn, principalement agglomérés à l'interface précipité / matrice. En ne considérant que les deux plus gros précipités, qui ont un diamètre de 5,2 nm, la teneur en Mn diminue jusqu'à 7,6 %at. autour des précipités compacts de Cu. Il semble donc qu'en grossissant, les précipités de Cu perdent une partie des atomes de Mn qui s'étaient agglomérés. L'ensemble de ces valeurs est en bon accord avec la valeur expérimentale. La microstructure, obtenue, est montrée dans la Figure III-4, toujours en ne représentant que les atomes de solutés appartenant à des amas dont la taille critique est 2.

Figure III-4 : Microstructure obtenue au bout de 1400 heures de recuit à 550 °C, avec la nouvelle série de propriétés, de l'alliage Fe – 1,34 Cu – 1,93 Mn – 0,51 Si (en %at.). Le Cu apparaît en rouge, le Mn en noir et le Si en bleu. Seuls les atomes de solutés agglomérés à au moins un autre atome de soluté sont représentés.



II.2.2.3 Effet des éléments d'alliage

A partir des paramètres que nous avons optimisés pour simuler le système FeCuNiMnSi, nous avons vérifié que les tendances observées expérimentalement concernant l'effet de l'ajout de solutés sur la précipitation du Cu lors de recuits thermiques sont bien reproduites par simulation MC. Pour cela, nous avons suivi puis comparé la cinétique d'évolution de la taille du plus gros amas de solutés, en nombre d'atomes de solutés, formé dans l'alliage complexe ainsi que dans l'alliage binaire FeCu correspondant. Dans chaque cas, les temps ont été ajustés à l'aide des équations (I-30) et (I-32) pour l'alliage FeCu et à l'aide des équations (I-30) et (III-15) pour l'alliage complexe.

Les évolutions cinétiques ont été comparées entre les alliages Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni, Fe – 1,41 %at. Cu - 0,27 %at. Ni – 0,25 %at. Mn et Fe – 1,34 %at. Cu et Fe – 1,34 %at. Cu – 1,93 %at. Mn – 0,51 %at. Si et les alliages binaires FeCu contenant la même quantité de Cu que l'alliage complexe correspondant. Les recuits ont tous été effectués à 823 K. Les trois comparaisons de cinétiques d'évolutions sont données dans le Graphique III-17.

Le Ni, d'après les résultats expérimentaux du Chapitre II, ne semble pas avoir de réel effet sur la cinétique de précipitation du Cu et seuls quelques amas un peu plus gros semblent se former en sa présence. Les temps de recuits expérimentaux analysés n'excèdent pas 10 heures.

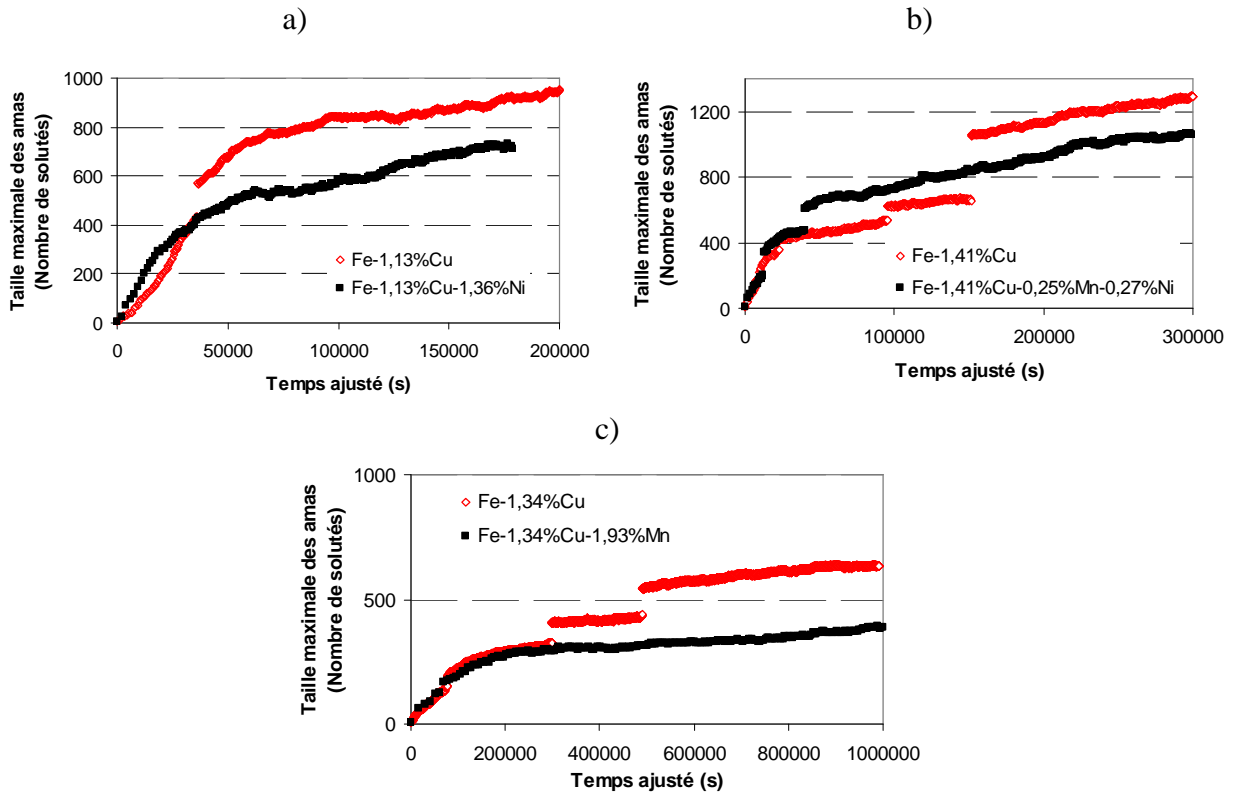
D'après le Graphique III-17.a, la taille maximale des amas formés dans l'alliage ternaire FeCuNi est supérieure à celle des amas formés dans l'alliage binaire jusqu'à environ 10 heures de recuit. Les tendances sont ensuite inversées suite à un phénomène de coagulation. De plus, la vitesse de croissance du plus gros amas est plus rapide dans l'alliage FeCu que dans l'alliage FeCuNi. Les tendances obtenues par simulation semblent donc correctes par rapport aux tendances expérimentales.

D'après les résultats de la littérature, l'ajout conjugué de Ni et de Mn dans un alliage FeCu accélère la cinétique de précipitation. Les amas formés sont également plus gros. Comme on peut le voir dans le Graphique III-17.b, les amas formés dans l'alliage quaternaire étudié contiennent un plus grand nombre d'atomes de solutés que ceux formés dans l'alliage binaire. Ce phénomène devient net après environ 3,5 heures de recuit thermique. Les tendances observées expérimentalement, suite à l'ajout conjugué de Mn et de Ni dans un alliage FeCu, sont donc bien reproduites dans ce cas.

Les résultats expérimentaux indiquent que l'ajout de Mn dans un alliage FeCu entraîne une augmentation de la vitesse de précipitation du Cu accompagnée de la formation d'amas plus gros. Cependant, comme on peut le voir dans le Graphique III-17.c, les amas formés sont de même taille au début de la simulation du recuit thermique mais deviennent plus gros dans l'alliage binaire FeCu que dans le ternaire FeCuMn après environ 80 heures de recuit. Ce résultat va donc à l'encontre de ce qui est observé expérimentalement. Cette mauvaise tendance pourrait être due à un ajustement pas assez affiné de certains paramètres d'entrée relatifs au Mn et / ou au Cu.

Graphique III-17 : Comparaison entre les évolutions cinétiques de la taille maximale des amas formés dans des alliages complexes et des alliages binaires FeCu recuits à 823 K.

- a) Fe – 1,13 %at. Cu et Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni
- b) Fe – 1,41 %at. Cu et Fe – 1,41 %at. Cu - 0,27 %at. Ni – 0,25 %at. Mn
- c) Fe – 1,34 %at. Cu et Fe – 1,34 %at. Cu – 1,93 %at. Mn



III. Conclusion

Nous avons déterminé les énergies de solution de chaque élément (Cu, Mn, Ni et Si) dans une matrice de Fe- α , des énergies d'interface Fe / soluté, des énergies de liaison lacune – soluté ainsi que les énergies de liaison entre les différents atomes de solutés (Cu, Mn, Ni et Si) premiers et seconds voisins par ab initio dans une matrice de Fe- α . Ces énergies, et l'étude de recuits d'alliages binaires, puis plus complexes, nous ont permis de mettre en place un jeu d'énergie d'interactions de paires optimisées capable de modéliser correctement l'évolution d'alliages complexes FeCuNiMnSi sous recuit thermique.

L'étude paramétrique réalisée pour mesurer l'influence des différents paramètres utilisés sur la précipitation du Cu nous a permis de mettre en évidence que l'énergie de solution est le paramètre capital puisque c'est elle qui détermine la limite de solubilité du système. Elle est également déterminante pour reproduire correctement l'évolution du rayon des amas ainsi que leur densité numérique.

Dans un souci de clarté, les propriétés finalement retenues sont données dans les Tableaux III-23 et III-24, ci-dessous.

Tableau III-23 : Propriétés énergétiques choisies pour chaque système binaire FeX (X = Cu, Mn, Ni et Si).

Propriétés	FeCu	FeMn	FeNi	FeSi
$E_{\text{cohésion}}(X)$ (eV)	-3,49	-2,92	-4,34	-4,03
$E_{\text{solution}}(X \rightarrow \text{Fe})$ (eV)	0,50	-0,16	-0,17	-1,09
$E_{\text{interface}}(100)$ (Fe / X) (mJ.m ⁻²)	407	-116	-194	-969
$E_{\text{formation}}(\text{lac}^X)$ (eV)	1,6	1,4	1,48	-0,21
$E_{\text{liaison}}(\text{lac} - X)$ 1nn (eV)	0,07	0,04	0,01	0,11

Tableau III-24 : Valeurs des énergies de liaison soluté – soluté premiers et seconds voisins (1nn et 2nn respectivement) choisies pour le code de MCC.

Propriétés	Mn	Ni	Cu
$E_{\text{liaison}}(\text{Si} - X)$ 1nn (eV)	-0,03	0,00	0,06
$E_{\text{liaison}}(\text{Si} - X)$ 2nn (eV)	-0,36	-0,12	-0,05
$E_{\text{liaison}}(\text{Mn} - X)$ 1nn (eV)		-0,12	0,05
$E_{\text{liaison}}(\text{Mn} - X)$ 2nn (eV)		-0,12	0,03
$E_{\text{liaison}}(\text{Ni} - X)$ 1nn (eV)			0,02
$E_{\text{liaison}}(\text{Ni} - X)$ 2nn (eV)			0,02

Les interactions de paires optimisées pour la simulation de l'alliage complexe FeCuNiMnSi ont été collectées dans le Tableau III-25.

Tableau III-25 : Interactions de paires optimisées (en eV) pour l'alliage FeCuNiMnSi.

$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Fe})}^{(1)}$	-0,611	$\mathcal{E}_{(\text{Si}-\text{Si})}^{(2)}$	-0,611	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Cu})}^{(1)}$	-0,102	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Mn})}^{(1)}$	-0,365
$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Fe})}^{(2)}$	-0,611	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{lac})}^{(1)}$	-0,163	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Cu})}^{(2)}$	-0,180	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Mn})}^{(2)}$	-0,621
$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{lac})}^{(1)}$	0,126	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{lac})}^{(2)}$	-0,163	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Ni})}^{(1)}$	-0,213	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Si})}^{(1)}$	-0,611
$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{lac})}^{(2)}$	-0,014	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Cu})}^{(1)}$	-0,480	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Ni})}^{(2)}$	-0,193	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Si})}^{(2)}$	-0,566
$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Cu})}^{(1)}$	-0,414	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Cu})}^{(2)}$	-0,571	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Mn})}^{(1)}$	-0,038	$\mathcal{E}_{(\text{Ni}-\text{Mn})}^{(1)}$	-0,366
$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Cu})}^{(2)}$	-0,611	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Ni})}^{(1)}$	-0,651	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Mn})}^{(2)}$	-0,203	$\mathcal{E}_{(\text{Ni}-\text{Mn})}^{(2)}$	-0,496
$\mathcal{E}_{(\text{Ni}-\text{Ni})}^{(1)}$	-0,626	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Ni})}^{(2)}$	-0,596	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Si})}^{(1)}$	-0,344	$\mathcal{E}_{(\text{Ni}-\text{Si})}^{(1)}$	-0,723
$\mathcal{E}_{(\text{Ni}-\text{Ni})}^{(2)}$	-0,611	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Mn})}^{(1)}$	-0,446	$\mathcal{E}_{(\text{lac}-\text{Si})}^{(2)}$	-0,248	$\mathcal{E}_{(\text{Ni}-\text{Si})}^{(2)}$	-0,521
$\mathcal{E}_{(\text{Mn}-\text{Mn})}^{(1)}$	-0,271	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Mn})}^{(2)}$	-0,631	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Ni})}^{(1)}$	-0,540	$\mathcal{E}_{(\text{Mn}-\text{Si})}^{(1)}$	-0,488
$\mathcal{E}_{(\text{Mn}-\text{Mn})}^{(2)}$	-0,611	$\mathcal{E}_{(\text{Fe}-\text{Si})}^{(1)}$	-0,683	$\mathcal{E}_{(\text{Cu}-\text{Ni})}^{(2)}$	-0,576	$\mathcal{E}_{(\text{Mn}-\text{Si})}^{(2)}$	-0,316

Bibliographie du Chapitre III

- [1] H.E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger et J. Diehl, *Scripta Met.* 11 (1977) 803.
- [2] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kaupilla et P. Moser, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 762.
- [3] Thi-Hoàng-Anh Duong-Hardouin du Parc, Thèse de doctorat (1997) Université de Paris-sud, U.F.R scientifique Orsay.
- [4] M.H. Mathon, Thèse de doctorat (1995) Université Paris XI Orsay.
- [5] H.W. King, *J. Mater. Sci.* 1 (1966) 79.
- [6] H. Li et A. Morris, *Metallurgical and Materials Transactions* 28B (1997) 553.
- [7] T. Tanaka, H.I. Aaronson et M. Enomoto, *Metallurgical and Materials Transactions* 26A (1995) 535.
- [8] F.M. Wang, X.P. Li, Q.Y. Han et N.X. Zhang, *Metallurgical and Materials Transactions* 28B (1997) 109.
- [9] P. Fan et K.C. Chou, *Metallurgical and Materials Transactions* 30A (1999) 3099.
- [10] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria* 23 (2002) 267.
- [11] H. Ohta et H. Suito, *ISIJ International* 43 (2003) 1301.
- [12] M. Hasebe et T. Nishizawa : « Applications of Phase diagrams in metallurgy and ceramics », vol. 2, NBS Special Publication 496 (1978) 910-954, Washington DC, National Bureau of Standards.
- [13] K.J. Rönkä, A.A. Kodentsov, P.J.J. Van Loon, J.K. Kivilahti et F.J.J. Van Loo, *Metallurgical and Materials Transactions* 27A (1996) 2229.
- [14] Y. Shirai, H.E. Schaefer et A. Seeger, in *Proceedings of the Eighth International Conference On Positron Annihilation*, edited by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers (World Scientific, Singapore, 1988).
- [15] L.D. Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt, L.M. Stals et P. Moser, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5257.
- [16] P. Hautojarvi, T. Judin, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, J. Johansson, J. Verdone et P. Moser, *Solid State Communications* 29 (1979) 855.
- [17] A. Möslang, E. Albert, E. Recknagel et A. Weidinger, *Hyper. Interactions* 15/16 (1983) 409.
- [18] G. Brauer et K. Popp, *Phys. Status Solidi* 102 (1987) 79.
- [19] Y. Nagai, K. Takadate, Z. Tang, H. Ohkubo, H. Sunaga, H. Takizawa et M. Hasegawa, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 224202.
- [20] B.D. Wirth, communication privée.
- [21] E. Hornbogen et R.C. Glenn, *Trans. Metall. Soc. AIME* 218 (1960) 1064.
- [22] P. Pareige, communication privée.
- [23] T.N. Lê, A. Barbu, D. Liu et F. Maury, *Scripta metall. mater.* 26 (1992) 771.
- [24] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai et M. Saneyasu, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134110.

- [25] M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige et G. Covarel, *Phil. Mag.* 85 (2005) 2197.
- [26] F. Soisson et G. Martin, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 203.
- [27] F. Soisson, A. Barbu, et G. Martin, *Acta Mater.* 44 (1996) 3789.
- [28] Y. Le Bouar et F. Soisson, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094103.
- [29] S. Schmauder et P. Binkele, *Comp. Mat. Sci.* 24 (2002) 42.
- [30] G.M. Worrall, J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington et G.D.W. Smith, *J. Nucl. Mater.* 148 (1987) 107.
- [31] N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara et H. Tamehiro, *Mater. Trans., JIM* 40 (1999) 268.
- [32] K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, F. Kurosawa et R. Uemori, *ISIJ Int.* 34 (1994) 346.
- [33] M.K. Miller, K.F. Russel, P. Pareige, M.J. Starink et R.C. Thomson, *Mater. Sci. and Eng.* A250 (1998) 49.



Ab initio calculations of vacancy interactions with solute atoms in bcc Fe

E. Vincent^{a,b,*}, C.S. Becquart^a, C. Domain^{a,b}

^a *Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR 8517, Université de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France*

^b *Electricité de France-R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants, Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing cédex, France*

Abstract

Solute Cu plays a major role in the embrittlement of reactor pressure vessel (RPV) steels under radiation. In RPV steels and dilute FeCu alloys, the tomographic atom probe has revealed the formation of Cu atmospheres under neutron flux. More recently the role of other solutes such as Ni, Mn and Si which are also within the atmospheres has been put forward. It is thus very important to characterise the interactions of these solutes with radiation-induced point defects in order to understand the elementary mechanisms behind the formation of these atmospheres. We have investigated by ab initio calculations based on the density functional theory the interactions of point defects in dilute FeX alloys (X = Cu, Mn, Ni or Si). The structure of X-vacancy complexes has been determined, as well as their binding energies. Their relative stability is discussed and compared to experimental results obtained with model alloys.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Jj; 61.80.-x; 71.20.Be; 71.15.Mb

Keywords: Ab initio calculations; Radiation damage; Fe alloys; Point defects

1. Introduction

The pressure vessels of light water reactors are made with low alloyed steels. Microstructural

studies using the tomographic atom probe (TAP) have revealed the presence of neutron irradiation-induced clusters, responsible for the embrittlement of RPV steels. These clusters are enriched in Cu, Ni, Si and Mn solute atoms and contain also a significant amount of iron [1]. However, the composition of these atmospheres raises some problems. Indeed if in in-service pressure vessel steels, and at the in-service temperature, the ferrite matrix is supersaturated with copper,

* Corresponding author. Address: Electricité de France-R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants, Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing cédex, France.

E-mail address: edwige.vincent@edf.fr (E. Vincent).

Solute interaction with point defects in α Fe during thermal ageing: A combined ab initio and atomic kinetic Monte Carlo approach

E. Vincent ^{a,b,*}, C.S. Becquart ^a, C. Domain ^{a,b}

^a Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR8517, Université de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq cédex, France

^b Electricité de France-R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants, Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing cédex, France

Abstract

Solute Cu plays a major role in the embrittlement of reactor pressure vessel (RPV) steels under radiation. In RPV steels and dilute FeCu alloys, characterization techniques such as the tomographic atom probe (TAP), or the small angle neutron scattering (SANS) have revealed the formation of solute rich clusters (with Cu, Ni, Mn and Si) under neutron flux. It is thus very important to characterize the interactions of these solutes with radiation-induced point defects in order to understand the elementary mechanisms behind the formation of these clusters. Ab initio calculations based on the density functional theory have been made in order to build a database used to parameterise an atomic kinetic Monte Carlo model. The interactions of point defects and solute atoms in dilute FeX alloys ($X = \text{Cu, Mn, Ni or Si}$) have been evaluated for different configurations of small solute clusters and solute–vacancy complexes. First results obtained with the kinetic Monte Carlo model will be presented and compared to some experimental observations.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Ji; 61.80.-x; 71.20.Be; 71.15.Mb

1. Introduction

In light water reactors, neutron irradiation is responsible of the embrittlement of the pressure vessel steels. The characterization techniques have revealed that the hardening of the steels is concurrent with the formation of neutron radiation-

induced clusters, enriched in Cu, Ni, Mn and Si solute atoms. But the composition of these clusters is still a debate [1]. Indeed, with small angle neutron scattering and field emission scanning transmission electron microscopy, these clusters are similar to precipitates [2,3] whereas with the tomographic atom probe, they appear to be more or less dilute clusters sometimes called atmospheres [4–7]. Whatever the Fe content of these nanometer size clusters, since in in-service pressure vessel steels, and at the in-service temperature, the ferrite matrix is undersaturated with Ni, Si and Mn, it is surprising to observe these elements within the clusters.

* Corresponding author. Address: Electricité de France-R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants, Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing cédex, France.

E-mail address: edwige.vincent@edf.fr (E. Vincent).

Chapitre IV

L'irradiation dans les alliages complexes FeCuNiMnSi

Toute irradiation (par des particules suffisamment énergétiques) conduit à la formation de paires de Frenkel : isolées (principalement dans le cas d'irradiations aux électrons) ou à la fois isolées et en amas (principalement dans le cas d'irradiations aux ions et aux neutrons) via les cascades de déplacements. Un matériau irradié contient donc une quantité importante de lacunes et d'interstitiels, en forte sursaturation. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les atomes de solutés en présence de lacunes pouvaient diffuser et former des précipités. Les interstitiels introduits par l'irradiation pourraient, de par les interactions qu'ils établissent avec les solutés, être également à l'origine de modifications microstructurales dans les matériaux irradiés.

Le code de MCC, à son origine, a été conçu pour traiter uniquement les éléments situés sur des sites cristallographiques, c'est-à-dire les atomes de solutés en substitution et les lacunes. Pour étudier l'irradiation, il nous a paru essentiel d'introduire les interstitiels dans le code, et ce pour deux raisons. D'une part, les interstitiels semblent pouvoir jouer un rôle déterminant dans la diffusion des solutés, et notamment dans celle du Mn. Ceci constitue une conclusion importante de la première partie de ce chapitre. D'autre part, les interstitiels diffusent rapidement et certains se recombinaient avec les lacunes, réduisant ainsi la quantité de défauts ponctuels disponibles pour la diffusion des solutés.

Ce chapitre est donc consacré à la simulation à moyen terme de l'irradiation d'alliages complexes de type FeCuNiMnSi. Dans un premier temps, une étude *ab initio* sur les complexes dumbbell – soluté est présentée en terme d'énergies de liaison et de migration. Cette étude a été publiée, et l'article apparaît en fin de chapitre. Le modèle développé pour le code de MCC est ensuite exposé avec notamment la façon dont les interstitiels sont simulés ainsi que la manière de déterminer les probabilités de saut. Enfin, les premières simulations d'irradiations sont présentées. Les tendances obtenues sont comparées à l'expérience ; nous en tirons des conclusions quant à la validité du modèle.

I. Etude *ab initio* des interactions dumbbell – soluté

I.1. Les interstitiels dans le Fe- α

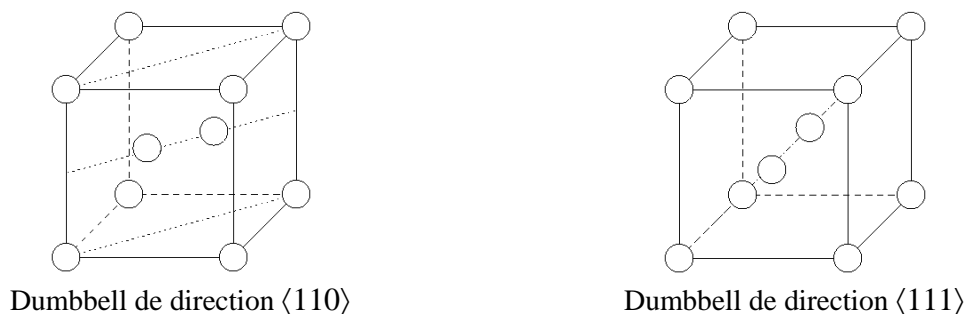
Dans une maille de fer cc, l'interstitiel le plus stable est le dumbbell orienté selon la direction $\langle 110 \rangle$ [1]. Un dumbbell se forme lorsque 2 atomes partagent un même site. Ce résultat expérimental a été retrouvé par calcul *ab initio* [2, 3]. Dans le Tableau IV-1, les énergies de formation des dumbbells de fer orientés selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont données. En effet, une des possibilités pour migrer du dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ est de passer par une

configuration de type $\langle 111 \rangle$. La configuration de chacun de ces dumbbells est illustrée dans la Figure IV-1.

Tableau IV-1 : Energies de formation des dumbbells orientés selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ obtenues avec des supercellules de 54 et 128 atomes et différences d'énergie entre ces deux configurations. Les résultats sont comparés à ceux de Fu et al. [3] obtenus avec le code SIESTA dans des supercellules de 128 atomes avec 27 points k .

Taille de la supercellule	54 at.	128 at.	Fu et al. [3]
$E_{\text{formation}} (\langle 110 \rangle)$ (eV)	3,93	3,92	3,64
$E_{\text{formation}} (\langle 111 \rangle)$ (eV)	4,73	4,63	4,34
$\Delta E_{\langle 111 \rangle - \langle 110 \rangle}$ (eV)	0,8	0,71	0,70

Figure IV-1 : Schéma des deux dumbbells de Fe dans une matrice de fer cc.



Avec une différence d'énergie de formation de 0,71 eV (dans une supercellule de 128 atomes) entre le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ et celui de direction $\langle 111 \rangle$, c'est sous la forme du dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ que l'interstitiel va se former et migrer dans une matrice de Fe- α . Pour la migration, quatre types de sauts sont alors possibles [1, 4] : une translation sans rotation vers un site premier voisin du dumbbell migrant, une translation associée à une rotation de 60° vers un site premier voisin, une translation associée à une rotation de 90° vers un site second voisin et une rotation de 60° sur un même site cristallin. Ces quatre types de saut sont illustrés dans la Figure IV-2.

Les différentes énergies de migration ont été calculées dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k . Pour la translation sans rotation, l'énergie de migration a été déterminée par la différence d'énergie entre le dumbbell de direction $\langle 111 \rangle$ et celui de direction $\langle 110 \rangle$. En effet, pour ce saut, le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ passe par une configuration de dumbbell $\langle 111 \rangle$ lorsque l'atome migrant se trouve au point col. Pour des raisons similaires, l'énergie de migration, lors d'une translation associée à une rotation de 90° , est donnée par la différence d'énergie entre l'interstitiel en site tétraédrique et le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$. Pour les deux autres sauts, la méthode de la bande élastique (décrite dans le Chapitre I, paragraphe II.3.1.2) a été utilisée. Les énergies obtenues sont collectées dans le Tableau IV-2 et

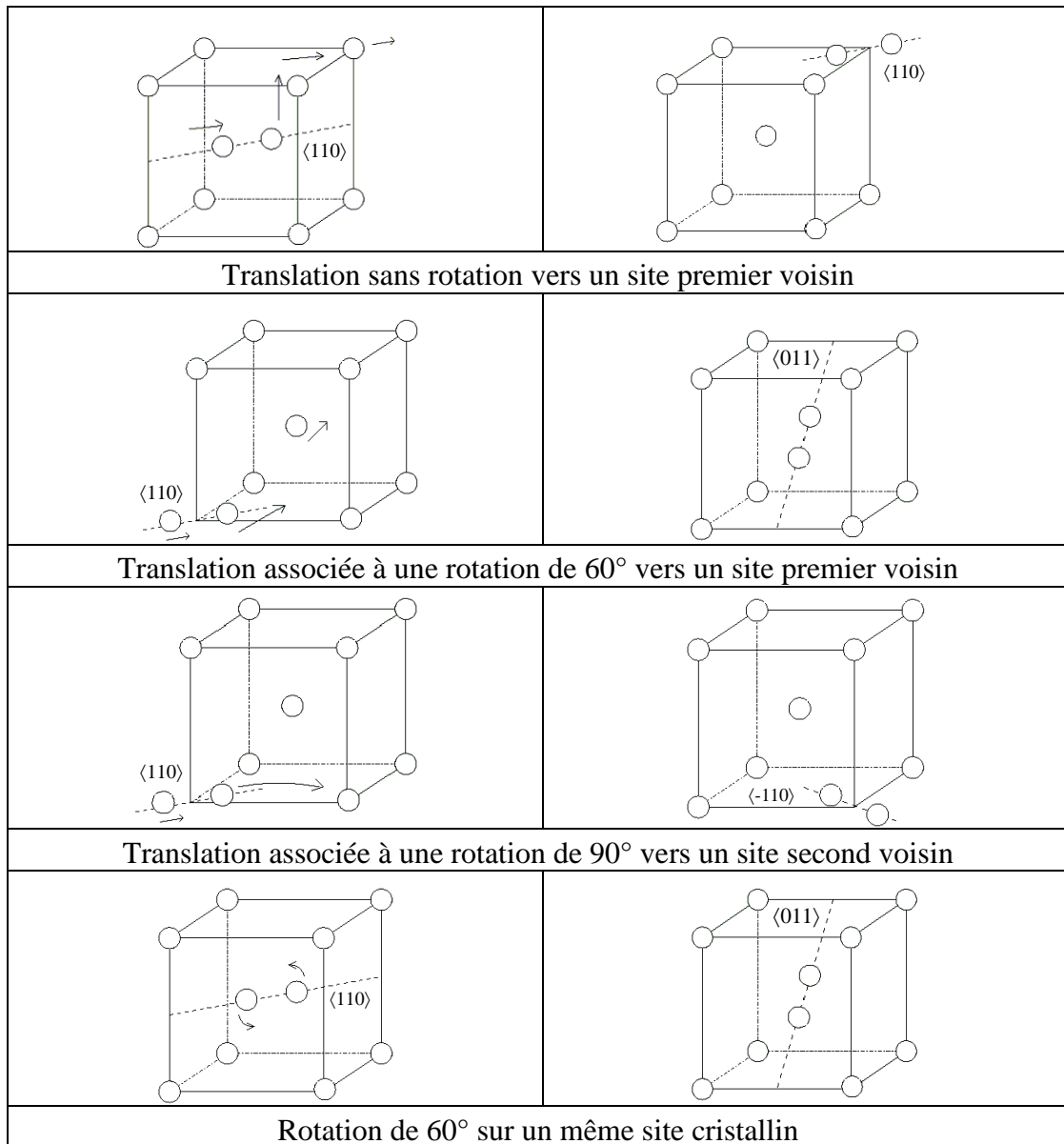
comparées aux données obtenues par Fu *et al.* [3] par DFT avec le code SIESTA¹ dans des supercellules de 128 atomes avec 27 points k. Les résultats sont en bon accord, avec une différence d'énergie inférieure à l'incertitude du calcul et les stabilités relatives sont les mêmes dans les deux séries de calculs. Cette comparaison montre que les calculs ont bien convergé, quelque soit la taille de la supercellule. De plus, chaque série de calculs indique que le saut combinant une translation et une rotation de 60° est le plus probable pour le dumbbell. Certaines valeurs sont également comparées à celles obtenues par Johnson [5]. Notons que cet auteur a décrit le cristal de fer- α à l'aide d'un potentiel empirique simple et que l'énergie obtenue est très proche des résultats de calculs *ab initio*. D'un point de vue expérimental, Takaki *et al.* [6] ont trouvé une énergie de 0,3 eV pour la migration du dumbbell dans le fer pur.

Tableau IV-2 : Energies de migration du dumbbell obtenues dans une matrice de fer- α pure et calculées dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k. Les résultats sont comparés à ceux de Fu *et al.* [3] obtenus avec le code SIESTA dans des supercellules de 128 atomes avec 27 points k ainsi qu'à ceux de Johnson [5] obtenus avec un potentiel empirique.

Energie de migration (eV)	Ce travail	[3]	[5]
$E_{\text{migration}}(\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ via } \langle 111 \rangle)$	0,80	0,78	
$E_{\text{migration}}(\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 011 \rangle)$	0,37	0,34	0,33
$E_{\text{migration}}(\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 1-10 \rangle)$	0,57	0,5	
$E_{\text{rotation}}(\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 011 \rangle)$	0,63	0,56	0,33

¹ Le code DFT SIESTA est basé sur des orbitales numériques localisées.

Figure IV-2 : Schémas des quatre chemins de migration possibles pour un dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$. Les flèches indiquent le mouvement des atomes du dumbbell migrant.



I.2. Les interactions dumbbell – soluté

I.2.1. La liaison dumbbell – soluté

Dans les métaux de structure cfc [7], il est généralement établi que les atomes de solutés, plus gros que l'atome hôte, restent immobiles et piègent les auto-interstitiels. Au contraire, les atomes de solutés plus petits ou très légèrement plus gros se combinent avec les auto-interstitiels pour former des dumbbells mixtes, mobiles. Dans les métaux de structure cc, Maury a montré, grâce à des études de résistivité, que dans des alliages binaires dilués FeCr [8] et FeMn [9] des dumbbells mixtes, plus mobiles que les dumbbells de Fe, se forment, même si ces solutés sont plus gros que le Fe : le facteur de taille en volume pour le Cr vaut

+4,36 % [10] et celui pour le Mn +4,89 % [10]. Dans les alliages de type FeSi, ces auteurs ont également interprété les courbes de résistivité par la formation de dumbbells mixtes, certainement mobiles [11]. Ainsi, dans les métaux de structure cc, contrairement à ceux de structure cfc, la stabilité d'un complexe dumbbell – soluté ne semble pas respecter uniquement un critère de taille. Ce résultat contredit le modèle simple de Dederichs *et al.* [12], qui prévoit que quelque soit la structure de l'alliage, les dumbbells mixtes ne doivent se former qu'avec des atomes de solutés plus petits que l'atome hôte.

Les facteurs de taille des atomes de solutés étudiés (Cu, Mn, Ni et Si) par rapport à l'atome de Fe ont été présentés dans le Chapitre III (Tableau III-2). De plus, nous avons calculé le volume atomique de chaque soluté dans sa structure la plus stable ainsi que dans la structure cc (Tableau IV-3). Comme attendu, plus le volume atomique de la structure stable est gros, plus il est important lorsque l'élément se présente sous la forme cc. Les volumes atomiques dans la structure stable sont en très bon accord avec les données expérimentales obtenues à température ambiante.

Tableau IV-3 : Structures stables expérimentales à température ambiante pour le Cu, le Mn, le Ni, le Si et le Fe avec les distances expérimentales de type premier voisin et les volumes atomiques expérimentaux correspondants. Volumes atomiques de la structure stable et de la structure cc déterminés par *ab initio* pour le Cu, le Mn, le Ni, le Si et le Fe. Nous n'avons pas déterminé le volume atomique du Mn dans sa structure stable cubique complexe par calcul *ab initio*.

	Cu	Mn	Ni	Si	Fe
Structure la + stable à T ambiante	cfc	Cubique complexe	cfc	Diamant	cc
Distance entre premiers voisins (nm)	0,256	0,224	0,249	0,235	0,248
Ω (10^{-2} nm ³)	1,176	1,221	1,090	2,001	1,182
Ω (10^{-2} nm ³) (<i>ab initio</i>)	1,207		1,095	2,030	1,163
Ω (10^{-2} nm ³) cc (<i>ab initio</i>)	1,210	1,197	1,104	1,485	1,163

L'interstitiel stable dans le Fe- α étant le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$, nous ne présenterons, dans cette partie, que les interactions entre les différents solutés étudiés et ce dumbbell (Tableau IV-4). Il existe trois configurations possibles pour lesquelles l'atome de soluté est, au plus, éloigné d'une distance d'atomes premiers voisins du dumbbell : deux pour lesquelles le soluté est situé sur un site en compression (le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle$ et la position $1nn^{Comp}_{\langle 110 \rangle}$) et une pour laquelle le soluté est situé sur un site en tension (position $1nn^{Tens}_{\langle 110 \rangle}$). Ces trois configurations sont représentées dans la Figure IV-3. Puisque la stabilité relative des dumbbells est importante pour expliquer leur migration, la différence d'énergie entre un dumbbell mixte de direction $\langle 111 \rangle$ et la configuration la plus stable obtenue avec un dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ a été déterminée et apparaît dans le Tableau IV-4. Les valeurs obtenues indiquent que l'introduction d'un atome de soluté dans les dumbbells ne modifie pas leurs stabilités respectives ; c'est donc toujours le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ qui

est le plus stable. Avec le Cu et le Ni, cet effet est même amplifié car les différences d'énergies sont plus importantes que dans le cas de dumbbells de fer purs (Tableau IV-1).

Figure IV-3 : Configurations dumbbell $\langle 110 \rangle$ – soluté. Les disques noirs représentent les atomes de solutés, les disques gris les atomes de Fe appartenant au dumbbell et les disques blancs représentent les atomes de Fe de la matrice, hors du dumbbell. Dans la configuration a), le soluté est sur un site soumis à des contraintes de traction alors que dans les configurations b) et c), le soluté est sur un site soumis à des contraintes de compression.

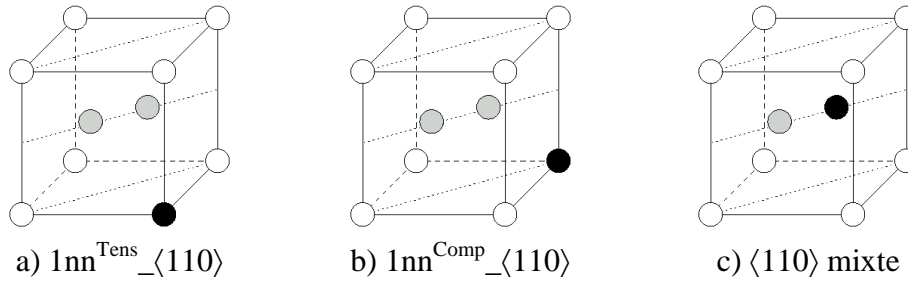


Tableau IV-4 : Energies de liaison dumbbell – soluté (Cu, Mn, Ni et Si) obtenues avec des supercellules de 54 (125 points k) et 128 atomes (27 points k), pour les configurations illustrées dans la Figure IV-3. Le Mn adopte soit un état ferro-magnétique (f) soit un état antiferro-magnétique (af). La dernière ligne du tableau correspond à la différence d'énergie entre un dumbbell mixte de direction $\langle 111 \rangle$ et la configuration la plus stable comprenant un atome de soluté (Cu, Mn, Ni ou Si) et un dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$.

Energies (eV)	Cu		Mn		Ni		Si	
Taille de la supercellule	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.	54 at.	128 at.
$E_{\text{liaison}}(1nn^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle})$	0,06	0,07	-0,36 f	-0,36 f	-0,14	-0,13	-0,26	-0,23
$E_{\text{liaison}}(1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle})$	-0,03	-0,01	0,09 af	0,10 af	-0,06	-0,06	0,24	0,27
$E_{\text{liaison}}(\langle 110 \rangle \text{ mixte})$	-0,53	-0,46	0,36 af	0,37 af	-0,36	-0,36	-0,05	0,01
$\Delta E_{\langle 111 \rangle \text{ mixte} - \langle 110 \rangle}$	0,85	0,73	0,66	0,59	0,78	0,75	0,66	0,52

D'après nos calculs (Tableau IV-4) et pour les configurations explorées (Figure IV-3), aucune interaction ne semble exister entre un atome de Ni et un dumbbell. Pour les autres solutés, une interaction attractive, croissante depuis le Cu jusqu'au Mn, apparaît. Le Mn a un comportement différent des autres solutés car c'est le seul soluté pour lequel la configuration la plus stable est le dumbbell mixte. Cette configuration est très stable puisque son énergie de liaison est très élevée (0,37 eV). Pour le Si, la configuration en dumbbell mixte est neutre et elle est très défavorable pour le Ni et pour le Cu. Ces effets peuvent s'expliquer par les relaxations induites par chaque dumbbell mixte sur les atomes de Fe environnants. Comparée à la distance entre les deux atomes de Fe d'un dumbbell de Fe pur (0,191 nm), la distance entre l'atome de Fe et l'atome de Mn dans le dumbbell mixte est légèrement réduite (-0,7 %). Les forces sur les atomes de Fe environnants, induites par la présence du dumbbell, sont donc

diminuées quand un élément du dumbbell est un atome de Mn. En revanche, pour le Cu, le Ni et le Si, les distances Fe – soluté dans le dumbbell mixte sont plus grandes que la distance Fe – Fe dans le dumbbell de Fe pur puisqu'elles sont supérieures de 6 % dans le cas du Ni et de 8 % dans les cas du Cu et du Si.

Les interactions dumbbell $\langle 110 \rangle$ – Cu, déterminées pour les configurations de la Figure IV-3, sont données dans le Tableau IV-4. Le Cu, qui est un soluté plus gros que le Fe (cf Tableau III-2), devrait avoir tendance à rejoindre un site qui n'est pas trop comprimé par le réseau environnant. Le Tableau IV-4 indique qu'il existe de faibles interactions entre un atome de Cu et un dumbbell pour les configurations $1nn^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle}$ et $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle}$ dont les valeurs absolues sont cependant inférieures à l'incertitude de la méthode. Il nous est donc difficile de conclure sur le caractère des liaisons dans ces deux configurations. La formation d'un dumbbell mixte, par contre, apparaît très improbable. Ceci est en accord avec le fait que la distance entre atomes premiers voisins dans le Cu cfc est plus grande que celle dans le Fe cc (Tableau IV-3) et que les volumes atomiques, calculés par *ab initio*, des structures cc et cfc sont plus importants que celui du Fe dans la structure cc.

Notons qu'avec le potentiel interatomique EAM de Ackland [13], Marian *et al.* [14] ont également trouvé des énergies de liaison négatives pour les dumbbells mixtes Fe – Cu.

Pour le Mn, la configuration la plus stable est le dumbbell mixte. Une énergie de liaison attractive semble exister également pour la configuration $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle}$. Ces résultats indiquent que, malgré la taille de l'atome de Mn (+4,89 % par rapport à celle du fer), celui-ci a tendance à adopter des configurations compactes. Ceci est en accord avec la petite distance premier voisin expérimentale de la structure cubique complexe du Mn (Tableau IV-3). Une interaction lacune – Mn plus faible que l'interaction dumbbell – Mn (0,37 eV) est cohérent avec les résultats de Wirth [15] qui observe à la fois une réduction du nombre d'amas de lacunes et la formation d'amas de solutés plus petits dans les alliages ternaires FeCuMn irradiés en comparaison aux alliages FeCu [16]. En effet, ces interactions indiquent une préférence pour le Mn à établir une liaison avec le dumbbell plutôt qu'avec la lacune.

Le Ni, même s'il est légèrement plus gros que le Fe, est l'un des plus petits atomes étudiés, que ce soit dans sa structure stable ou dans la structure cc (Tableau IV-3). La position la plus favorable est celle en $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle}$ mais, à cause de la faible valeur de l'énergie de liaison et de l'incertitude du calcul, il est difficile de conclure sur le caractère attractif ou répulsif de la liaison. Le dumbbell mixte, la configuration la plus compacte, est clairement la configuration la moins favorable.

Le Si établit une liaison attractive avec le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ seulement pour la configuration $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle}$. Puisque c'est un atome plus petit que le Fe, le fait qu'il se trouve dans le plan contenant le dumbbell permet de relaxer en partie les forces induites par celui-ci. Néanmoins, dans nos calculs, l'énergie de liaison du dumbbell mixte apparaît neutre, peut être parce que, introduire du Si dans un environnement trop compact avec une coordinence élevée est défavorable, comme on peut en conclure des valeurs des volumes atomiques présentées dans le Tableau IV-3.

Le Mn semble être le soluté qui interagit le plus avec le dumbbell. Par ailleurs, c'est le seul soluté qui établit une interaction favorable en configuration de dumbbell mixte.

I.2.2. La migration du complexe dumbbell – soluté

La théorie de Le Claire [17] indique que les impuretés diffusent via un mécanisme lacunaire lorsque leur coefficient de diffusion est comparable à celui de l'atome constituant la matrice. Quand le coefficient de diffusion des impuretés devient très élevé, aucun mécanisme lacunaire ne peut plus rendre compte de cette valeur élevée et la diffusion doit donc être dominée par une forme de migration interstitielle. Sous irradiation, un grand nombre d'interstitiels sont créés et les solutés, qui, comme le Mn interagissent fortement avec les dumbbells, ont donc la possibilité de migrer via un mécanisme interstitiel [18].

Les quatre types de sauts possibles du dumbbell ont été décrits précédemment (Figure IV-2). En présence d'un soluté, plusieurs types de sauts du dumbbell sont envisageables. Ceux pour lesquels nous avons déterminé l'énergie de migration sont représentés dans la Figure IV-4. Notons que pour qu'une impureté, ici un atome de soluté, soit transportée par un dumbbell, il est nécessaire qu'un dumbbell mixte se forme et migre. Plus précisément, le transport d'une espèce ne peut se faire que lorsque c'est l'espèce elle-même, appartenant au dumbbell mixte, qui initie le saut vers un des sites voisins. Les différentes barrières des sauts étudiées, déterminées par calcul *ab initio*, sont reportées dans le Tableau IV-5. Pour plus de clarté, elles sont également représentées dans le Graphique IV-1.

Nous l'avons vu dans la partie précédente concernant l'étude de la liaison soluté – dumbbell, le dumbbell mixte Fe-Cu est une configuration très instable. Néanmoins, certaines des énergies de migration décrivant le passage d'un dumbbell mixte vers un autre dumbbell mixte (Figure IV-4 : a.1 et a.2) sont basses, ce qui indique que ce type de migration pourrait être possible. Cependant, les énergies les plus faibles sont celles qui conduisent à la dissociation du dumbbell mixte (Figure IV-4 : a.3 et b.2). Ainsi, même si les énergies de migration permettant de transformer un dumbbell mixte en un autre dumbbell mixte sont basses, la dissociation du dumbbell mixte est tellement favorable et l'interaction du dumbbell mixte tellement répulsive que la diffusion du Cu via les interstitiels ne semble pas plausible. Ce résultat apparaît très clairement sur le Graphique IV-1.a.

Pour le Mn, le seul soluté pour lequel le dumbbell mixte est une configuration très favorable, l'énergie de migration depuis un dumbbell mixte vers un autre dumbbell mixte, combinant une translation et une rotation (Figure IV-4 : a.2), est faible (Tableau IV-5.b) et comparable à celle du saut correspondant dans le fer pur. Les barrières énergétiques qu'un dumbbell de fer pur doit franchir pour former un dumbbell mixte sont plus basses que celle du saut le plus favorable pour un dumbbell pur de fer (0,37 eV). De plus, les barrières, qui permettent de transformer un dumbbell mixte en un dumbbell de fer pur, sont plus hautes que celles nécessaires pour passer d'un dumbbell mixte à un autre dumbbell mixte (0,34 eV). Quant à la rotation du dumbbell mixte (Figure IV-4 : c.1), elle ne requiert pas beaucoup d'énergie. Par conséquent, en présence de Mn, des dumbbells mixtes Fe – Mn ont une probabilité élevée de se former et de migrer dans les trois directions de l'espace puisqu'ils sont capables de se réorienter. Ce résultat apparaît également très clairement sur le graphique IV-1.b. Ainsi, le transport des atomes de Mn via des dumbbells semble possible. Grâce à la faible énergie de migration d'un dumbbell mixte vers un autre dumbbell mixte (Figure IV-4 : a.2) et au fait que

la configuration du dumbbell mixte est très stable, la diffusion du Mn peut être un processus à longue distance.

Figure IV-4 : Types de sauts possibles pour un dumbbell dans le voisinage d'un atome de soluté (disques noirs). L'axe du dumbbell est donné entre crochets et les noms des configurations (initiales et finales) correspondent à ceux de la Figure IV-3. Sur la première ligne, la figure a.1 correspond à un saut ne mettant en jeu qu'une translation et les figures a.2 et a.3 à des sauts combinant une translation et une rotation de 60°. Les sauts représentés par les figures a.1 et a.2 conduisent au transport de solutés. Sur la deuxième ligne, les figures b.1 et b.2 correspondent à deux sauts sur sites seconds voisins. Ils sont composés d'une translation et d'une rotation de 90°. Seul le saut de la figure b.1 peut conduire à du transport de solutés. Sur la dernière ligne, les figures c.1, c.2 et c.3 correspondent à trois rotations pures. Ces sauts ne peuvent pas être à l'origine du transport d'atomes de solutés.

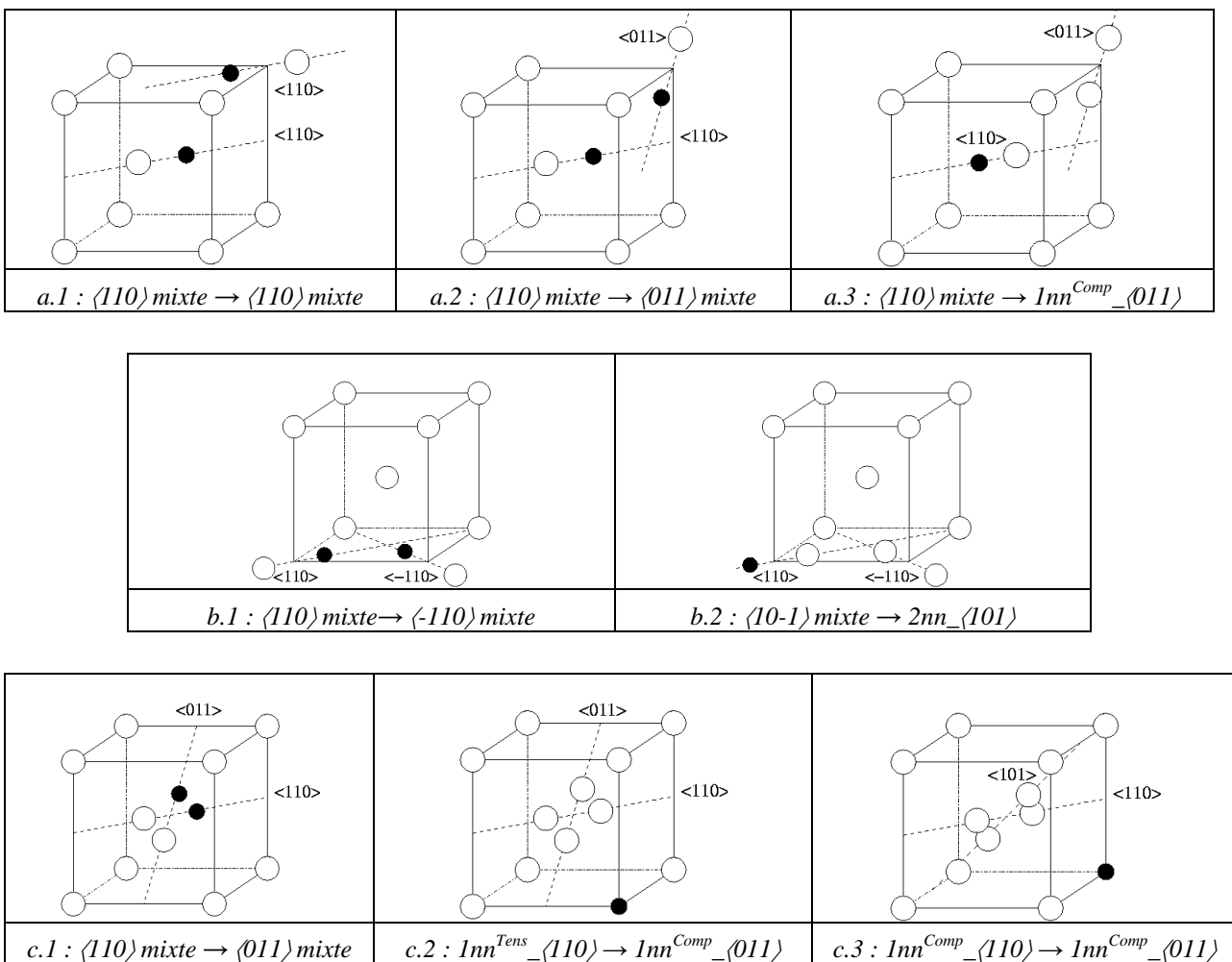


Tableau IV-5 : Energies de migration d'un dumbbell au voisinage d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni et Si). Les sauts correspondent à une translation pure, une translation combinée à une rotation et à une rotation pure. Les calculs ont été effectués dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k.

a)

Cu	Figure IV-4	Energie (eV)
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte via } \langle 111 \rangle)$	a.1	0,26
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	a.2	0,32
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	a.3	0,00
$E_{\text{migration}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	a.3	0,50
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle -110 \rangle \text{ mixte})$	b.1	0,59
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 2\text{nn}_{\langle -110 \rangle})$	b.2	0,05
$E_{\text{migration}} (2\text{nn}_{\langle -110 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	b.2	0,33
$E_{\text{rotation}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	c.1	0,32
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.2	0,58
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle})$	c.2	0,49
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.3	0,62

b)

Mn	Figure IV-4	Energie (eV)
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte via } \langle 111 \rangle)$	a.1	0,66
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	a.2	0,34
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	a.3	0,49
$E_{\text{migration}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	a.3	0,22
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle -110 \rangle \text{ mixte})$	b.1	0,53
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 2\text{nn}_{\langle -110 \rangle})$	b.2	0,80
$E_{\text{migration}} (2\text{nn}_{\langle -110 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	b.2	0,04
$E_{\text{rotation}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	c.1	0,45
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.2	0,54
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle})$	c.2	0,99
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.3	0,28

c)

Ni	Figure IV-4	Energie (eV)
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte via } \langle 111 \rangle)$	a.1	0,46
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	a.2	0,45
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	a.3	0,13
$E_{\text{migration}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	a.3	0,45
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle -110 \rangle \text{ mixte})$	b.1	0,84
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 2\text{nn}_{\langle -110 \rangle})$	b.2	0,23
$E_{\text{migration}} (2\text{nn}_{\langle -110 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	b.2	0,45
$E_{\text{rotation}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	c.1	0,36
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.2	0,52
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle})$	c.2	0,60
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.3	0,45

d)

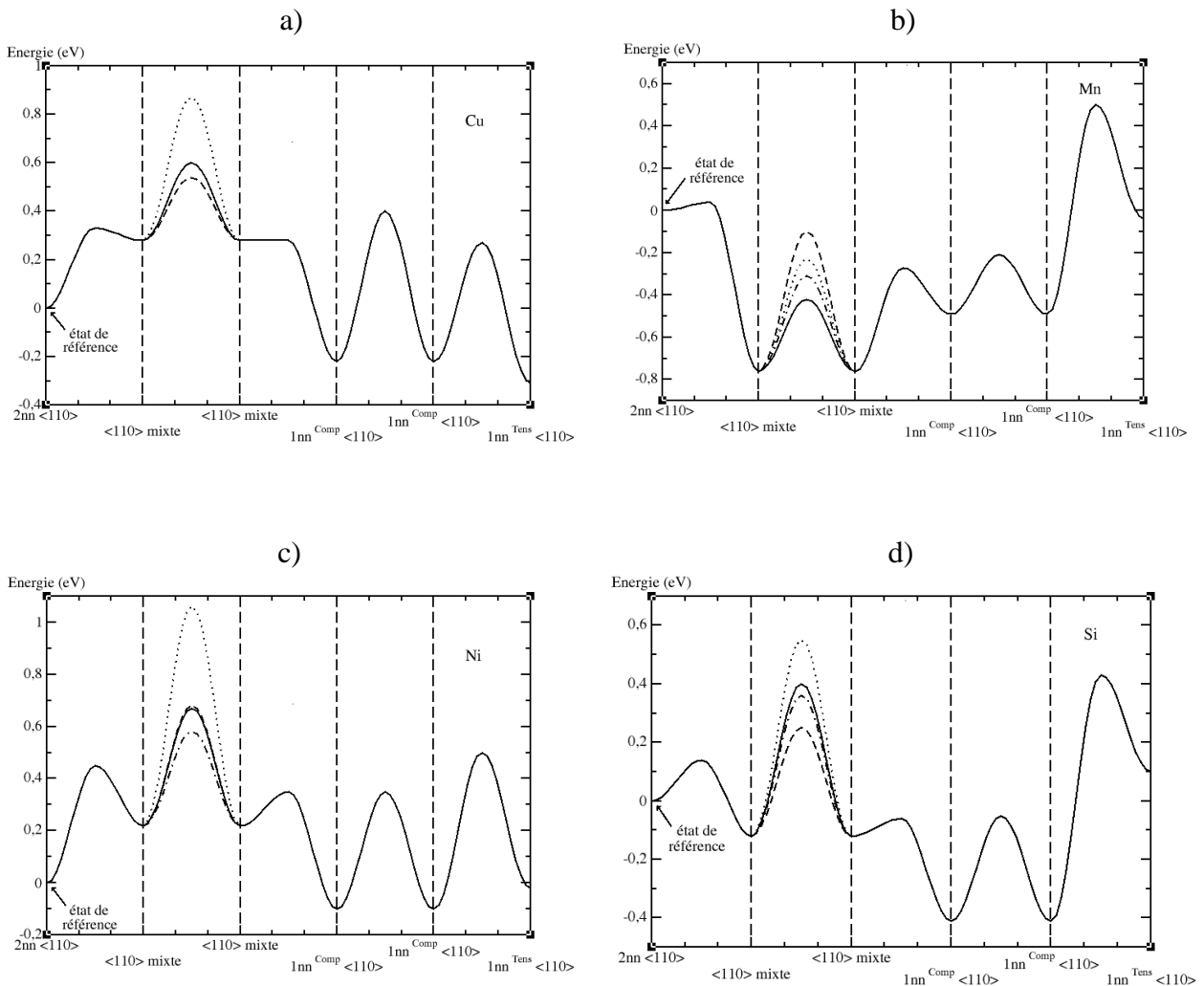
Si	Figure IV-4	Energie (eV)
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte via } \langle 111 \rangle)$	a.1	0,37
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	a.2	0,52
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	a.3	0,06
$E_{\text{migration}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	a.3	0,35
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle -110 \rangle \text{ mixte})$	b.1	0,67
$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow 2\text{nn}_{\langle -110 \rangle})$	b.2	0,26
$E_{\text{migration}} (2\text{nn}_{\langle -110 \rangle} \rightarrow \langle 110 \rangle \text{ mixte})$	b.2	0,14
$E_{\text{rotation}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte})$	c.1	0,48
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.2	0,33
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle})$	c.2	0,84
$E_{\text{rotation}} (1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle} \rightarrow 1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle})$	c.3	0,36

Le dumbbell mixte Fe – Ni est instable et les énergies de migration depuis un dumbbell mixte vers un autre dumbbell mixte (Figure IV-4 : a.1, a.2 et b.1) sont élevées (Tableau IV-5.c). De plus, les barrières énergétiques qui permettent de dissocier un dumbbell mixte (Figure IV-4 : a.3 et b.2) sont favorables. Par ailleurs, ces barrières sont plus basses que celles qu'un soluté doit franchir pour former un dumbbell mixte. Par exemple, l'énergie nécessaire pour aboutir à une configuration $1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle}$ à partir d'un dumbbell mixte vaut 0,13 eV qu'il faut comparer aux 0,45 eV nécessaires pour former un dumbbell mixte à partir d'une configuration $1\text{nn}^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle}$. Pour résumer, puisque la configuration du dumbbell mixte n'est pas stable et que les barrières énergétiques qui conduisent à la dissociation du dumbbell mixte sont plus favorables que celles qui conduisent à la formation ou à la migration de dumbbells mixtes, il semble difficile d'imaginer un processus de migration de l'atome de Ni via un mécanisme interstitiel.

Pour le Si (Tableau IV-5.d), les barrières énergétiques pour former des dumbbells mixtes (Figure IV-4 : a.3 et b.2) ne sont globalement pas trop élevées puisqu'elles sont plus faibles que la barrière la plus favorable du saut du dumbbell de fer pur (0,37 eV). Cependant, une des

barrières permettant de dissocier un dumbbell mixte est très basse (Figure IV-4 : a.3) ce qui indique que la probabilité de dissociation du dumbbell mixte est très grande. Par conséquent, même si un atome de Si parvenait à former un dumbbell mixte (qui est une configuration non stable (Tableau IV-4)), sa probabilité de migrer à l'aide de dumbbells mixtes est très faible. Par ailleurs, la configuration $1nn^{Comp}_{\langle 011 \rangle}$ est très stable favorisant le piégeage des dumbbells par le Si. Le transport des atomes de Si via les interstitiels, qui n'est possible, que si un dumbbell mixte se forme et migre, ne semble donc pas plausible.

Graphique IV-1 : Energies de migration d'un dumbbell au voisinage d'un atome de soluté. Pour la migration depuis un dumbbell mixte vers une autre dumbbell mixte, sont représentés : le saut sur un site premier voisin combinant une translation et une rotation (Figure IV-4 : a.2) (ligne continue), le saut n'incluant qu'une translation (Figure IV-4 : a.1) (ligne en tirets), le saut sur un site second voisin associant une translation et une rotation (Figure IV-4 : b.1) (ligne pointillée) et la rotation pure (Figure IV-4 : c.1) (ligne alternant tirets et pointillés).



Expérimentalement, Maury *et al.* [19] ont irradié aux électrons à basses températures des alliages binaires dilués FeCu, FeMn, FeNi et FeSi sur lesquels des recuits isochrones analysés par résistivité électrique ont été effectués. Blythe *et al.* [20], de plus, ont irradié aux électrons

ces mêmes alliages, qu'ils ont analysés ensuite par des mesures de "magnetic after effect". Ces différentes techniques apportent, en effet, des informations concernant le piégeage des interstitiels, la formation ou non de dumbbells mixtes, la migration possible des complexes dumbbell – soluté ainsi que les gammes de températures dans lesquelles ces événements se produisent. Blythe *et al.* [20] concluent sur un piégeage réduit des dumbbells par le Cu. Concernant nos calculs, les valeurs absolues des énergies de liaisons (configurations $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle}$ et $1nn^{\text{Tens}}_{\langle 110 \rangle}$) sont trop proches de zéro (Tableau IV-4) pour pouvoir conclure de façon certaine à l'existence ou non d'un léger piégeage. Quant à Maury *et al.* [19], ils interprètent les courbes de résistivité obtenues par la formation de dumbbells mixtes, alors que nos résultats prédisent qu'une telle configuration n'est pas stable.

Pour le système FeMn, Maury *et al.* [9,19] et Blythe *et al.* [20] interprètent leurs résultats par la formation de dumbbells mixtes migrant avec une mobilité au moins comparable à celle des dumbbells de fer purs. Les résultats obtenus pour le Mn sont donc en bon accord avec les conclusions faites par ces deux groupes d'auteurs. En effet, la forte interaction existant pour le dumbbell mixte FeMn associée à ses faibles barrières de migration est cohérente avec la forte probabilité de formation et de migration de ce dumbbell, avec une mobilité au moins équivalente à celle du dumbbell de fer pur.

Maury *et al.* [9, 19] concluent sur le piégeage des interstitiels par les atomes de Ni. A partir de nos calculs, il est difficile d'avoir une opinion claire sur l'existence d'un piégeage car la valeur absolue de l'énergie de liaison obtenue pour la configuration $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle}$ est faible comparée à l'incertitude du calcul. Par ailleurs, Hasiguti [21] met en avant un important piégeage des interstitiels par les atomes de Ni alors qu'il n'obtient qu'une énergie de liaison de 0,03 eV entre ces deux éléments. Une énergie de liaison si basse nous apparaît comme étant incompatible avec le fort piégeage annoncé. D'autre part, nos calculs indiquent que le dumbbell mixte FeNi est très instable, ce qui n'est pas consistant non plus avec les interprétations faites par Maury *et al.* [9, 19].

Nos résultats pour le Si indiquent que le dumbbell de Fe peut être fortement piégé par cet atome quand les deux éléments se trouvent en position $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 011 \rangle}$, ce qui est en bon accord avec la conclusion de Blythe *et al.* [20]. Quant à la formation de dumbbells mixtes, nos calculs montrent que la configuration est neutre, alors que Maury *et al.* [11] ainsi que Abe et Kuramoto [22] interprètent leurs résultats par la formation de dumbbells mixtes.

Des différences existent donc entre nos calculs et les mesures de résistivité électrique. Ces désaccords peuvent provenir des incertitudes existant dans chacune des techniques. En effet, d'une part, l'incertitude sur le calcul d'une énergie de liaison par *ab initio* est estimée à 0,1 eV. D'autre part, la résistivité électrique est une technique expérimentale dans laquelle l'interprétation des différents pics et des différents stades n'est pas univoque et différents scénarii peuvent être associés à une même variation de résistivité. Le piégeage des interstitiels a très certainement lieu car il entraîne la disparition du pic I_E , connu pour correspondre au mouvement des dumbbells de direction $\langle 110 \rangle$ dans le fer pur. Quant à la migration des dumbbells mixtes, celle-ci se base à la fois sur l'augmentation de l'amplitude et le décalage vers des températures plus basses de ce pic I_E avec l'augmentation de la teneur en soluté.

Cependant, le décalage de température peut s'avérer difficile à identifier dans la mesure où il ne représente que quelques degrés pour une teneur en soluté variant de 50 à 400 ppm at.

Contrairement au Cu, au Ni et au Si, le Mn semble pouvoir diffuser grâce à un mécanisme interstitiel sur de longues distances et selon un mouvement tridimensionnel.

I.3. Les complexes dumbbell – solutés

Dans la partie précédente, nous avons déterminé par calcul *ab initio* des énergies de liaison de complexes dumbbell – soluté (Cu, Ni, Mn et Si). Les configurations étudiées sont illustrées dans la Figure IV-3. Elles sont composées d'un dumbbell et d'un seul atome de soluté. Dans cette partie, nous présentons de nouvelles énergies de liaison déterminées pour des configurations plus complexes. Les configurations choisies contiennent au moins deux solutés, identiques ou différents.

Un des objectifs de ces calculs est d'essayer d'établir une relation simple permettant d'obtenir les énergies de liaison de gros complexes dumbbell – solutés à partir des énergies de liaisons de complexes plus petits.

I.3.1 Energies de liaison de complexes

L'ensemble des valeurs des énergies de liaison de complexes constitués d'un dumbbell et d'un atome de soluté (Tableau IV-4) a été complété par le calcul des énergies de liaison de complexes contenant un dumbbell et deux atomes de solutés identiques ou différents. Ces nouvelles configurations, associées à celles étudiées dans la partie précédente, sont illustrées dans la Figure IV-5. Les nouvelles configurations correspondent aux positions $X_{1nn}^{Comp}\langle 110 \rangle$ Fe – Y et $\langle 110 \rangle$ mixte X – Y où X et Y désignent des atomes de solutés identiques ou différents. Les calculs ont été réalisés dans des supercellules de 128 atomes avec 27 points k. Les données obtenues sont données dans les Tableaux IV-6 et IV-7. Les énergies calculées précédemment sont également rapportées dans le Tableau IV-6.

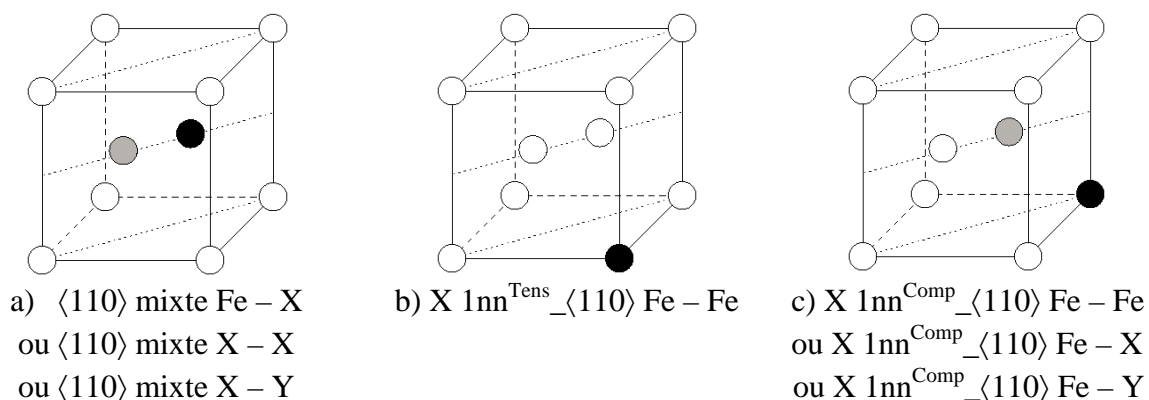
Tableau IV-6 : Energies de liaison (en eV) pour les complexes dumbbell – soluté, illustrés dans la Figure IV-5, ne contenant qu'un type d'atome de soluté. Les calculs ont été réalisés dans des supercellules de 128 atomes avec 27 points k. Pour le Mn, l'état ferro-magnétique (f) ou antiferro-magnétique (af) est indiqué.

	Figure IV-5	Cu	Mn	Ni	Si
$\langle 110 \rangle$ mixte Fe – X	a	-0,46	0,37 af	-0,36	0,01
$\langle 110 \rangle$ mixte X – X	a	-0,36	0,47 af	-0,30	-0,40
X 1nn ^{Tens} $\langle 110 \rangle$ Fe – Fe	b	0,07	-0,36 f	-0,13	-0,23
X 1nn ^{Comp} $\langle 110 \rangle$ Fe – Fe	c	-0,01	0,10 af	-0,06	0,27
X 1nn ^{Comp} $\langle 110 \rangle$ Fe – X	c	-0,18	0,29 af	-0,32	-0,50

Tableau IV-7 : Energies de liaison (en eV) pour les complexes dumbbell – solutés, illustrés dans la Figure IV-5, contenant deux types d'atomes de solutés différents. Les calculs ont été effectués dans des supercellules de 128 atomes avec 27 points k. Pour ces configurations, l'état du Mn est toujours antiferro-magnétique (af).

X ; Y	$\langle 110 \rangle$ mixte X – Y	X 1nn ^{Comp} $\langle 110 \rangle$ Fe – Y	Y 1nn ^{Comp} $\langle 110 \rangle$ Fe – X
Cu ; Mn	-0,11	0,28	-0,46
Cu ; Ni	-0,50	-0,21	-0,35
Cu ; Si	-0,12	0,04	-0,06
Mn ; Ni	0,08	-0,30	0,28
Mn ; Si	0,15	-0,22	0,43
Ni ; Si	0,05	0,05	0,11

Figure IV-5 : Illustrations des configurations choisies pour déterminer les énergies de liaison de complexes dumbbell – solutés contenant jusqu'à deux atomes de solutés identiques ou différents. Les énergies de liaison de ces configurations sont données dans les Tableaux IV-6 et IV-7. Les disques blancs représentent des atomes de Fe et les disques gris et noirs représentent soit des atomes de solutés, identiques ou différents, soit des atomes de Fe.



I.3.2 Détermination d'une relation d'additivité

Nous avons également déterminé des énergies de liaison de complexes de taille plus importante, toujours composés d'un dumbbell mais constitués d'au moins trois atomes de solutés. Dans chaque configuration étudiée, les solutés sont placés dans leur configuration la plus stable, définie lorsque chacun d'entre eux est associé seul à un dumbbell. Ces configurations de référence sont donc les configurations $\langle 110 \rangle$ mixte Fe – X, $X 1nn^{Tens} \langle 110 \rangle$ Fe – Fe et $X 1nn^{Comp} \langle 110 \rangle$ Fe – Fe où X représente l'atome de soluté. Ainsi, le Mn est placé à l'intérieur du dumbbell, le Cu sur un site en tension et le Ni et le Si sur des sites en compression. Les valeurs des énergies de liaison sont représentées dans le Graphique IV-2. Ces énergies ont été obtenues par 2 approches différentes. Dans la première approche, elles ont été obtenues directement par calcul *ab initio* à l'aide de la méthode décrite dans le Chapitre I ; on qualifiera cette méthode de « calcul *ab initio* direct ». Dans la deuxième approche, dite « calcul *ab initio* indirect » nous avons ajouté les valeurs des énergies des liaisons qui composent le complexe, énergies de liaison présentées dans les Tableaux IV-6 et IV-7. Ainsi, nous avons choisi de faire la somme entre (Figure IV-6) :

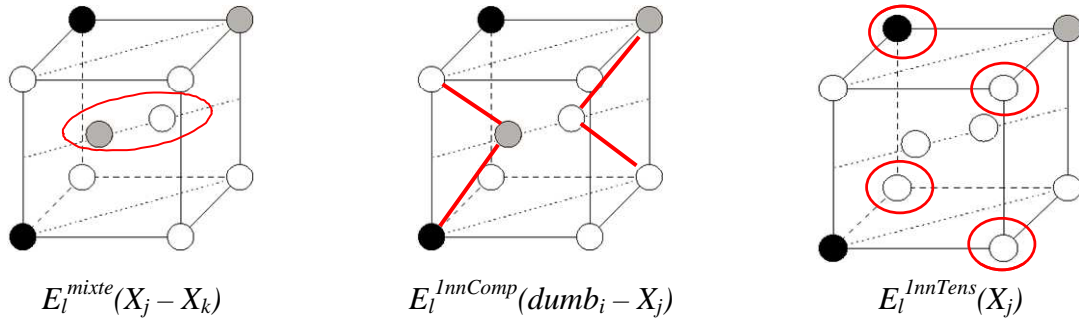
- l'énergie de liaison du dumbbell, si celui-ci est mixte ²;
- les énergies de liaison entre les solutés situés sur les sites en compression et l'atome le plus proche appartenant au dumbbell, pouvant être du Fe ou un atome de soluté ;
- les énergies de liaison entre les solutés situés sur les sites en tension et le dumbbell, en considérant que c'est un dumbbell pur en Fe.

Par conséquent, dans ce calcul on utilise les énergies des configurations $\langle 110 \rangle$ mixte Fe – X, $\langle 110 \rangle$ mixte X – X, $\langle 110 \rangle$ mixte X – Y, $X 1nn^{Tens} \langle 110 \rangle$ Fe – Fe, $X 1nn^{Comp} \langle 110 \rangle$ Fe – Fe, $X 1nn^{Comp} \langle 110 \rangle$ Fe – X et $X 1nn^{Comp} \langle 110 \rangle$ Fe – Y, où X et Y représentent des atomes de solutés différents.

Le schéma de la Figure IV-6 représente le type de liaisons considérées pour le « calcul *ab initio* indirect ».

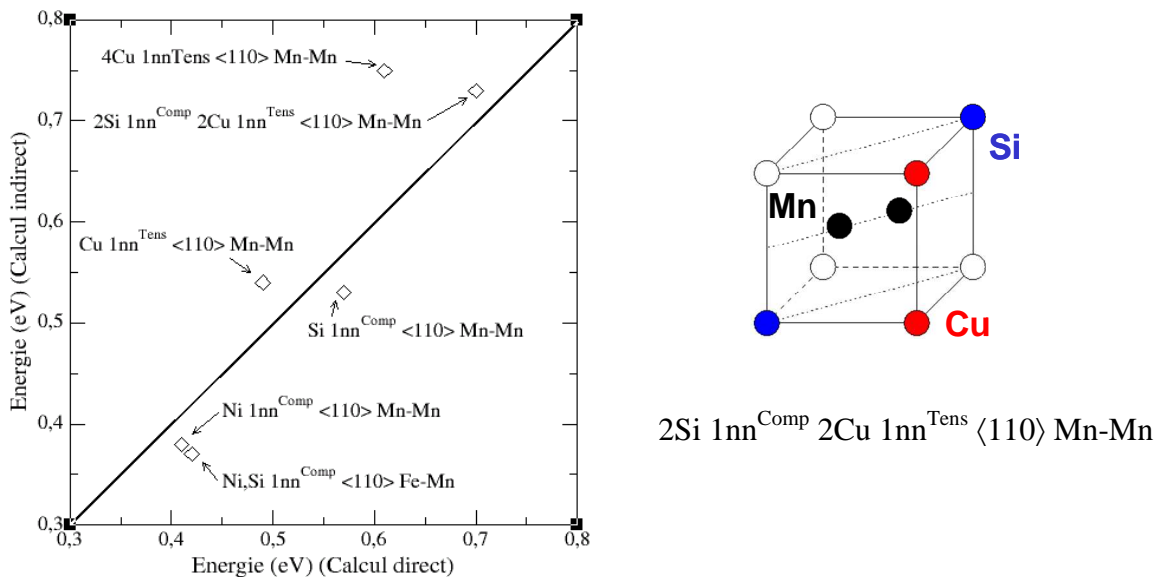
² Une énergie de liaison différente est prise en compte selon que le dumbbell mixte est composé d'un ou deux atomes de solutés, identiques ou différents.

Figure IV-6 : Schémas représentant le type de liaisons considérées pour le calcul indirect de l'énergie de liaison d'un complexe dumbbell – solutés. Les disques blancs représentent les atomes de Fe et les disques noirs et gris les atomes de solutés.



La comparaison faite entre les énergies obtenues par « calcul *ab initio* direct » et les énergies obtenues par « calcul *ab initio* indirect », qui apparaît dans le Graphique IV-2, est satisfaisante. Le cas le moins adéquat semble correspondre à la présence unique de solutés sur les sites en tension : quand 4 atomes de Cu sont présents sur les 4 sites en tension d'un dumbbell, l'énergie de liaison calculée par « *ab initio* indirect » est alors surestimée. Dans l'ensemble, on observe bien additivité de l'énergie de liaison.

Graphique IV-2 : Comparaison entre les énergies de liaison de complexes composés d'un dumbbell et de plusieurs atomes de solutés différents déterminées par "calcul *ab initio* direct" et recalculées en faisant la somme des énergies de liaison qui composent les complexes calculées elles aussi par *ab initio* dans les mêmes conditions : "calcul *ab initio* indirect". Un schéma illustrant une des configurations du graphique est également donné.



Cette règle d'additivité des énergies de liaison sera donc mise à profit pour évaluer l'énergie des complexes dumbbell – solutés dans le MCC.

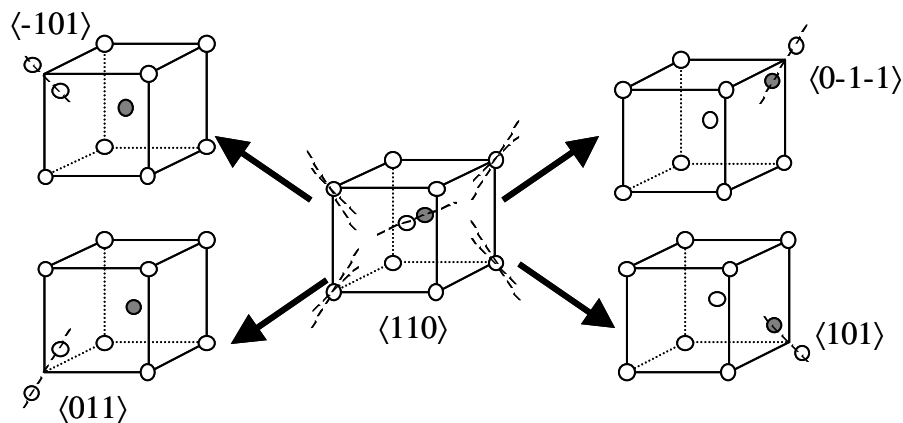
II. L'introduction des interstitiels dans le code de MC

II.1. Définition de l'interstitiel pour le MCC

Puisque le dumbbell de direction $\langle 110 \rangle$ est l'interstitiel stable du Fe- α , nous n'avons introduit que ce type d'interstitiel dans le code de MCC. Dans notre modèle, les dumbbells sont donc tous de type $\langle 110 \rangle$, caractérisés par leur composition car chacun des atomes peut être du Fe, du Cu, du Mn, du Ni ou du Si et par leur direction car il existe trois directions $\langle 110 \rangle$ équivalentes.

Le saut le plus favorable pour ce dumbbell étant un saut de type premier voisin combinant à la fois une translation et une rotation de 60° (paragraphe I.1), seul ce saut a été pris en compte dans notre modèle. Ainsi, chaque dumbbell a huit sauts possibles (Figure IV-7).³

Figure IV-7 : Description de quatre des huit différents sauts possibles du dumbbell par mécanisme de migration-rotation sur un site premier voisin.



L'énergie totale du système en présence de dumbbells s'obtient en ajoutant à l'énergie obtenue par développement en amas du chapitre III, énergie que nous appellerons ici E_{amas} , un terme dû à la présence des dumbbells :

$$E_T = E_{amas} + E_{dumb}. \quad (IV-1)$$

Le terme E_{dumb} se décompose en différents termes d'interaction avec les solutés et les dumbbells voisins qui s'additionnent à l'énergie de formation d'un dumbbell de fer :

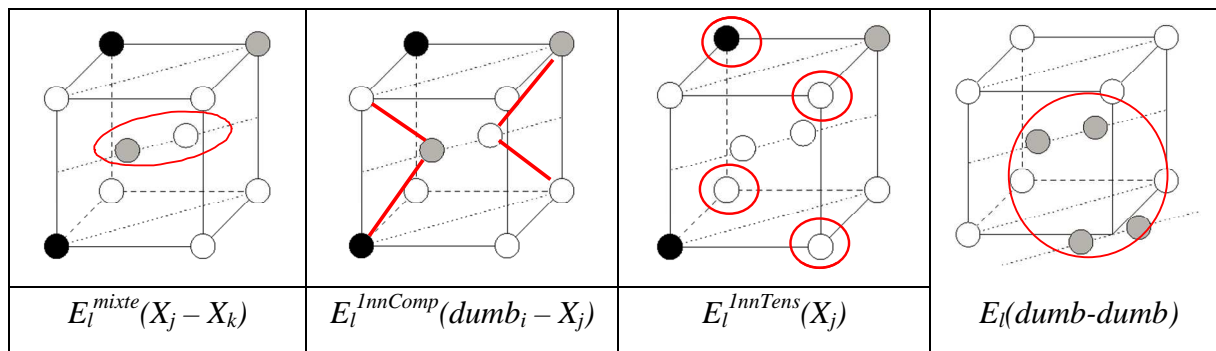
$$E_{dumb} = \sum_i \left(E_f + \sum_j E_l^{1nnComp}(dumb_i - X_j) + \sum_j E_l^{1nnTens}(X_j) + \sum_{i,j} E_l^{mixte}(X_j - X_k) + \sum E_l(dumb-dumb) \right) \quad (IV-2)$$

où X_i , X_j et X_k peuvent être indifféremment du Fe, du Cu, du Mn, du Ni ou du Si.

Les différents termes de l'équation (IV-2) sont décrits sur la Figure IV-8.

³ Notons que d'autres types de sauts pourraient être introduits dans une des perspectives de ce travail.

Figure IV-8 : Description schématique des termes d'interaction pris en compte dans le calcul de l'énergie du système en présence d'interstitiels.



Les interactions entre deux dumbbells $E_l(dumb-dumb)$ sont prises en compte jusqu'aux seconds voisins et sont considérées comme étant identiques quelque soit la composition, l'orientation et la distance séparant les dumbbells. Ces interactions sont fixées à 0,72 eV d'après les résultats *ab initio* de Fu *et al.* concernant les dumbbells de Fe [3].

La recombinaison entre un dumbbell et une lacune est possible et ces deux éléments s'annihilent dès qu'ils se rapprochent d'une distance de deux sites seconds voisins du réseau cc. Lors de la recombinaison, un des atomes du dumbbell se positionne sur le site vacant.

II.2. Définition des probabilités de saut

Avec l'introduction des interstitiels, le modèle reste basé sur l'algorithme du temps de résidence [23], défini par Young et Elcock pour les sauts lacunaires. Comme pour les lacunes, les probabilités de saut pour les interstitiels sont déterminées pour des sauts premiers voisins, qui incluent une translation et une rotation de 60° , selon la relation I-25. La fréquence d'attaque ν est toujours fixée à 6.10^{12} s^{-1} . De même, l'énergie d'activation E_a est déterminée avec la même formule que dans le cas d'un saut lacunaire. Cette formule prend en compte la différence entre l'énergie finale et initiale du système (modèle FIS) :

$$E_a = E_{a_0} + \frac{E_f - E_i}{2} \quad (\text{IV-3})$$

L'énergie d'activation de référence E_{a_0} dépend également simplement du type de dumbbell migrant. Cette énergie est donnée par l'énergie de migration *ab initio* du saut combinant une translation et une rotation de 60° du dumbbell et elle dépend uniquement du type Y de l'atome du dumbbell X-Y migrant. Lorsque Y est un atome de Fe, E_{a_0} est l'énergie de migration d'un dumbbell dans une matrice de fer pure. Lorsque Y est un atome de soluté, l'énergie d'activation de référence est donnée par l'énergie de migration *ab initio* du dumbbell mixte Fe - Y vers un autre dumbbell mixte Y - Fe lors d'un saut premier voisin de Y combinant une translation et une rotation de 60° dans une matrice de Fe. Dans un souci de clarté, ces énergies sont collectées à nouveau dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Energies de migration d'un dumbbell Fe – X (X = Fe, Cu, Mn, Ni et Si) mixte vers un autre dumbbell mixte par un saut premier voisin combinant une translation et une rotation de 60°. Les calculs ont été effectués dans une supercellule de 54 atomes avec 125 points k, en utilisant la méthode de la bande élastique.

	$E_{\text{migration}} (\langle 110 \rangle \text{ mixte} \rightarrow \langle 011 \rangle \text{ mixte}) \text{ (eV)}$
Fe – Fe	0,37
Fe – Cu	0,32
Fe – Mn	0,34
Fe – Ni	0,45
Fe – Si	0,52

Les possibilités ou non de migration de chacun des solutés, évoquées précédemment, ont été vérifiées avec le code de MCC. Pour cela, nous avons introduit un interstitiel dans une boîte de simulation en présence d'un seul type de soluté en faible concentration (0,19 %at.). Les conditions aux limites étaient périodiques, et le modèle précédemment décrit a été paramétré avec les énergies de liaisons *ab initio* des différentes configurations dumbbell – soluté des Tableaux IV-6 et IV-7. Dans le cas du Cu et du Ni pour lesquels la probabilité de former un dumbbell mixte est faible, les solutés n'ont pas diffusé. Pour le Si, dont l'interaction en position de dumbbell mixte est neutre, quelques sauts ont été effectués avec l'interstitiel. En revanche, avec le Mn, le transport des solutés par mécanisme interstitiel a bien été observé.

II.3. La migration des amas d'interstitiels

La configuration la plus favorable pour un di – dumbbell de fer pur est lorsque les deux dumbbells sont parallèles, de direction $\langle 110 \rangle$ et premiers voisins. Fu *et al.* [3] ont obtenu par *ab initio* avec le code SIESTA, dans une supercellule de 128 atomes avec 27 points k, une énergie de liaison égale à 0,72 eV. Fu *et al.* [3] ont également étudié la migration de ce complexe. Pour la migration entre deux configurations équivalentes stables formées par deux dumbbells, deux mécanismes sont possibles : soit les deux dumbbells sautent simultanément soit ils sautent successivement [5] en passant par une configuration où ils sont troisièmes voisins. D'après Fu *et al.* [3], les deux mécanismes sont favorables avec des énergies de migration respectives de 0,43 et 0,42 eV.

Etant donnés les résultats obtenus par calcul *ab initio*, nous avons jugé nécessaire de rendre la migration du di – dumbbell possible dans notre modèle. Puisque chaque dumbbell appartenant à un di – dumbbell est considéré comme une entité propre, la migration par deux sauts simultanés n'a pas été introduite. De plus, puisque nous ne considérons les interactions dumbbell – dumbbell que jusqu'aux seconds voisins, le di – dumbbell ne peut pas passer par une configuration où les dumbbells sont troisièmes voisins avant de revenir à une

configuration où ils sont premiers voisins⁴. Par conséquent, la migration du di – dumbbell, dans notre modèle, s'effectue par des sauts successifs au cours desquels les dumbbells passent par une configuration où ils sont seconds voisins.

Concernant les amas de dumbbells, les calculs de MCC réalisés en introduisant uniquement des interstitiels dans une matrice de fer pur montrent que les amas formés sont quasiment aussi mobiles que le mono-dumbbell jusqu'à une taille de l'ordre de 6.

III. Résultats d'irradiation et comparaison avec les données expérimentales

Avec la possibilité d'introduire des interstitiels dans la boîte de simulation, nous sommes désormais en mesure de simuler avec beaucoup plus de justesse l'irradiation.

III.1. Conditions de modélisation des irradiations

Pour simuler une irradiation aux électrons, on introduit un flux de paires de Frenkel dans la boîte de simulation. Les paires de Frenkel sont non corrélées, ce qui signifie que la lacune et l'interstitiel sont placés sur des sites choisis aléatoirement. Une lacune est donc introduite aléatoirement à la place d'un atome en substitution, qui peut être de n'importe quelle nature (Fe, Cu, Ni, Mn ou Si). L'atome enlevé est alors placé dans un réservoir d'atomes. Pour introduire un interstitiel, il faut ajouter un atome qui soit provient du réservoir, si celui-ci n'est pas vide, soit est un atome de Fe, si le réservoir est vide. L'utilisation d'un réservoir permet notamment de conserver la composition initiale de l'alliage tout au long de l'irradiation (car généralement, celui-ci n'est pas vide).

Pour simuler une irradiation aux neutrons, on introduit un flux de débris de cascades de déplacements ainsi que de paires de Frenkel. Expérimentalement, les neutrons étant plus ou moins énergétiques, les cascades de déplacements qu'ils génèrent sont plus ou moins importantes. Un spectre de neutrons engendre donc un spectre de cascades de déplacements. Dans une première approche, nous simulons donc une irradiation aux neutrons en introduisant un flux de paires de Frenkel ainsi qu'un flux de débris de cascades générées par des PKA de 20 et 100 keV seulement. Ces débris de cascades ont été obtenus par dynamique moléculaire par Stoller [24] dans du Fe- α . Chaque débris de cascade que nous introduisons correspond cette fois (contrairement au cas des simulations du chapitre III) à l'ensemble des lacunes et des interstitiels qui ne se sont pas recombines au sein de la cascade pendant les quelques picosecondes après l'impact du neutron. Ces lacunes et interstitiels forment, pour certains, des petits amas de quelques entités, les autres étant isolés. Chaque lacune de la cascade de déplacements remplace un atome du réseau, qui est alors placé dans un réservoir. Les

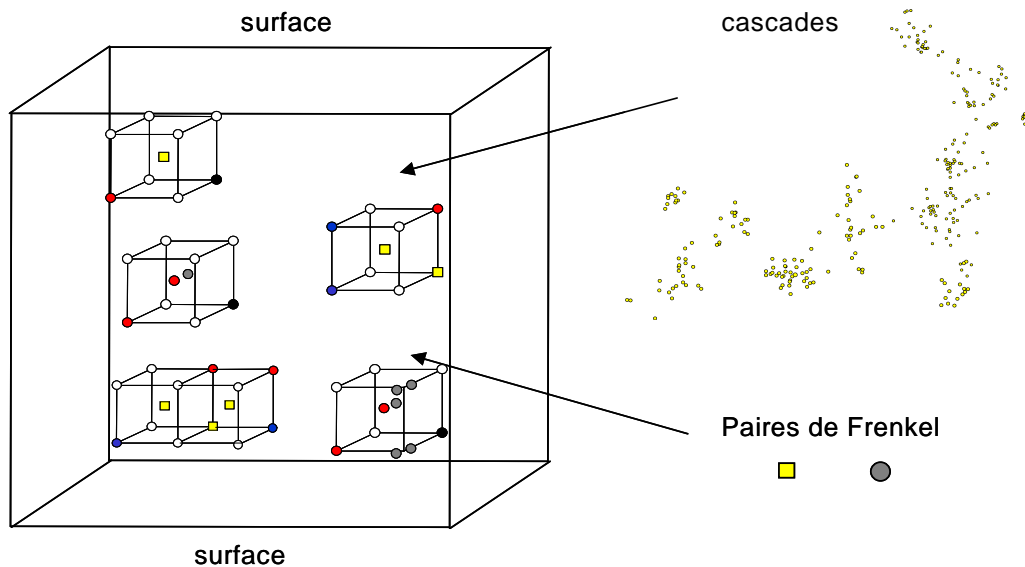
⁴ En effet, à cause de notre définition de la barrière énergétique, il est très peu probable qu'un dumbbell troisième voisin d'un autre dumbbell migre pour passer en position premier voisin de celui-ci car la différence d'énergie $E_f - E_i$ n'est alors pas favorable (cela est dû à la forte interaction dumbbell – dumbbell qui entre dans le calcul de l'énergie initiale).

interstitiels de la cascade sont ajoutés en prenant un atome du réservoir ou en ajoutant un atome de Fe si le réservoir est vide. Le barycentre de chaque cascade de déplacements est placé aléatoirement dans la boîte de simulation de façon à ce que les cascades successives couvrent tout le volume. Les défauts ponctuels qui se trouvent en dehors de la boîte de simulation sont soit réintroduits si des conditions aux limites périodiques sont appliquées soit éliminés s'ils arrivent sur des surfaces. Les défauts ponctuels, appartenant à une cascade ou à une paire de Frenkel, qui arrivent sur un site déjà occupé par un autre défaut ponctuel, ne sont pas introduits dans la boîte de simulation.

A l'introduction d'une paire de Frenkel correspond une fréquence d'occurrence Γ_{irrad} , dépendant du flux et de la taille de la boîte. Celle-ci est traitée comme les sauts de défauts ponctuels dans l'algorithme du temps de résidence.

La contribution au dpa d'une paire de Frenkel est de 1, celle d'un débris de cascade initiée par un PKA d'énergie E_{PKA} est de $0,8E_{\text{PKA}}/2E_{\text{D}}$ [25]. E_{D} est l'énergie de seuil de déplacement, égale à 40 eV pour le Fe [26].

Figure IV-9 : Schéma de principe de la simulation par MCC sous flux de paires de Frenkel et de cascades pour modéliser les irradiations aux électrons et aux neutrons.



Dans toutes les simulations d'irradiation effectuées, nous avons utilisé les énergies ajustées des Tableaux III-23 et III-24 ainsi que les énergies de migration des dumbbells du Tableau IV-8 et les énergies de liaison de complexes dumbbell – soluté rapportées dans les Tableaux IV-6 et IV-7. Les simulations ont toutes été réalisées dans des boîtes de taille $100a_0 \times 100a_0 \times 100a_0$ avec des conditions aux limites périodiques sur les faces de directions x et y et des surfaces absorbantes sur les faces de direction z. Les surfaces permettent de simuler la présence de puits (dislocations, joints de grains) pour les défauts ponctuels.

Il faut bien noter que les flux que nous avons utilisés (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} dpa.s⁻¹) pour les simulations d'irradiation aux neutrons correspondent à de très forts flux expérimentaux puisque les flux classiques sont de l'ordre de 10^{-9} dpa.s⁻¹. Cependant, il ne nous a pas été possible d'utiliser des flux plus proches des flux expérimentaux, car abaisser le flux engendre

des temps de simulation prohibitifs. Ainsi, il est important de souligner que les résultats qui suivent sont des résultats préliminaires afin de tester le modèle. Ils nous permettront d'analyser des tendances et de les comparer à celles observées expérimentalement.

III.2. L'irradiation aux électrons

III.2.1 L'effet isolé du Mn et du Ni

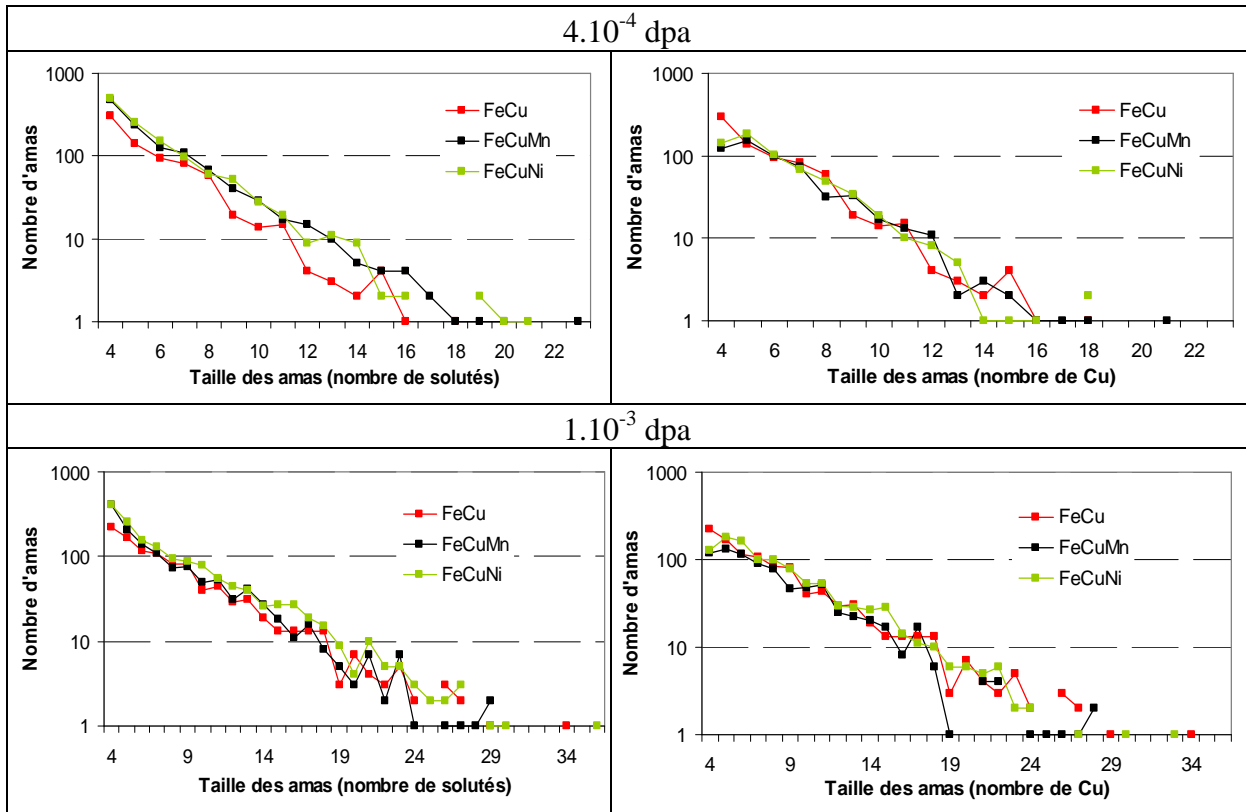
Des résultats expérimentaux concernant l'irradiation électronique d'alliages de type FeCuNi et FeCuMn ont été donnés dans le Chapitre II. Le Mn accroît la taille des précipités de Cu formés mais sans accroître la cinétique de précipitation du Cu. Quant au Ni, il n'influence pas la cinétique de précipitation du Cu et ne modifie pas la taille des précipités formés.

Nous avons ainsi simulé des irradiations aux électrons à 300 °C dans les alliages Fe – 1,34 %at. Cu, Fe – 1,26 %at. Cu – 1,37 %at. Mn et Fe – 1,4 %at. Cu – 1,4 %at. Ni avec des flux valant tous 5.10^{-8} dpa.s⁻¹. Dans le Graphique IV-3, nous avons comparé les évolutions des distributions en taille des amas formés jusqu'à une dose égale à 1.10^{-3} dpa.

Pour les deux doses d'irradiation étudiées, les amas qui se forment dans l'alliage FeCu et dans l'alliage FeCuNi contiennent un nombre d'atomes de Cu très proche (graphiques de droite). La cinétique de précipitation du Cu ne semble donc pas évoluer suite à l'ajout de Ni, ce qui est en accord avec l'expérience. En considérant tous les solutés présents dans les amas (graphiques de gauche), en début de précipitation (4.10^{-4} dpa) les amas formés en présence de Ni sont plus gros que ceux formés dans le FeCu, mais cet écart diminue quand la dose augmente (1.10^{-3} dpa). Ainsi, nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux pour la dose la plus élevée, car les différences en nombre de solutés sont très minimes.

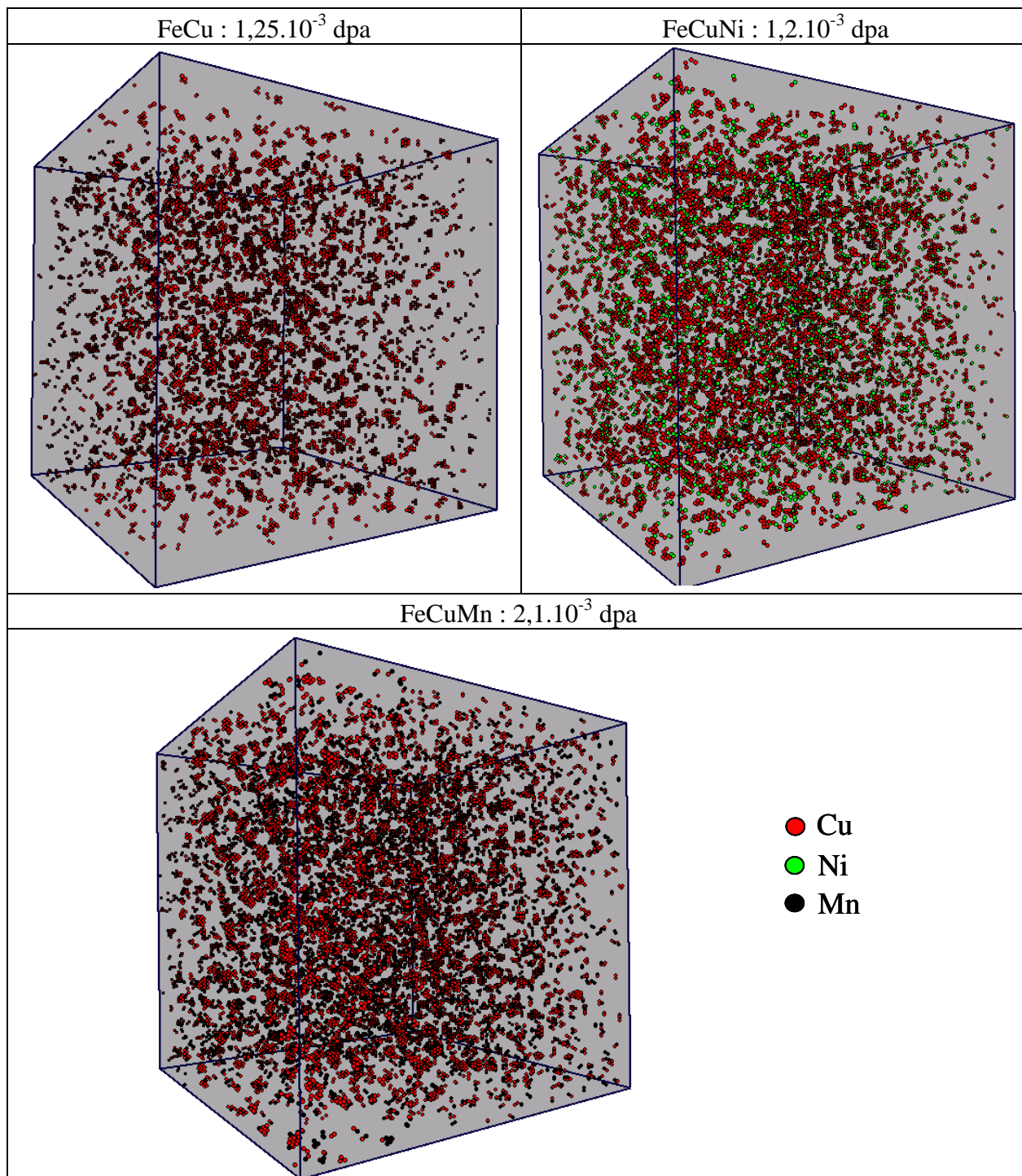
Avec l'ajout de Mn, les précipités formés sont plus gros pour la dose la plus faible (4.10^{-4} dpa) et plus petits pour la dose la plus élevée (1.10^{-3} dpa), que tous les solutés des amas ou seulement les atomes de Cu soient considérés. Dans nos simulations, la précipitation du Cu semble donc être accélérée puis ralentie, au lieu d'être inchangée suite à l'addition de Mn. De plus, les précipités formés dans le FeCuMn deviennent trop petits puisque, expérimentalement, même si l'écart diminue avec l'augmentation de la fluence, les amas formés dans l'alliage ternaire doivent rester plus gros que ceux formés dans le binaire FeCu.

Graphique IV-3 : Comparaison entre les évolutions de distributions en taille des amas obtenues pour les alliages Fe – 1,34 %at. Cu, Fe – 1,26 %at. Cu – 1,37 %at. Mn et Fe – 1,4 %at. Cu – 1,4 %at. Ni irradiés aux électrons à 300 °C pour des doses de 4.10^{-4} dpa et 1.10^{-3} dpa (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $4,2.10^{22} m^{-3}$). Dans les graphiques de gauche, tous les atomes de solutés sont comptabilisés. Dans les graphiques de droite, seuls les atomes de Cu des amas sont pris en compte.



Ainsi, l'effet du Ni semble assez bien reproduit sous irradiation aux électrons. En revanche, le Mn ne s'agglomère pas suffisamment dans les amas de Cu et freine la précipitation du Cu. Cet effet pourrait provenir de la très forte attirance du Mn pour les interstitiels, qui pourrait empêcher cet élément de s'agglomérer avec le Cu puisque la liaison Cu – Mn est assez faible comparée à la liaison Cu – dumbbell.

Figure IV-10 : Microstructures obtenues dans les alliages FeCu, FeCuNi et FeCuMn irradiés aux électrons à 300 °C jusqu'à différentes doses. Seuls les atomes de solutés appartenant à des amas de taille 2 minimum sont représentés. Aucune lacune et aucun interstitiel ne sont présents dans les boîtes de simulation. Le Cu est représenté en rouge, le Ni en vert et le Mn apparaît en noir.

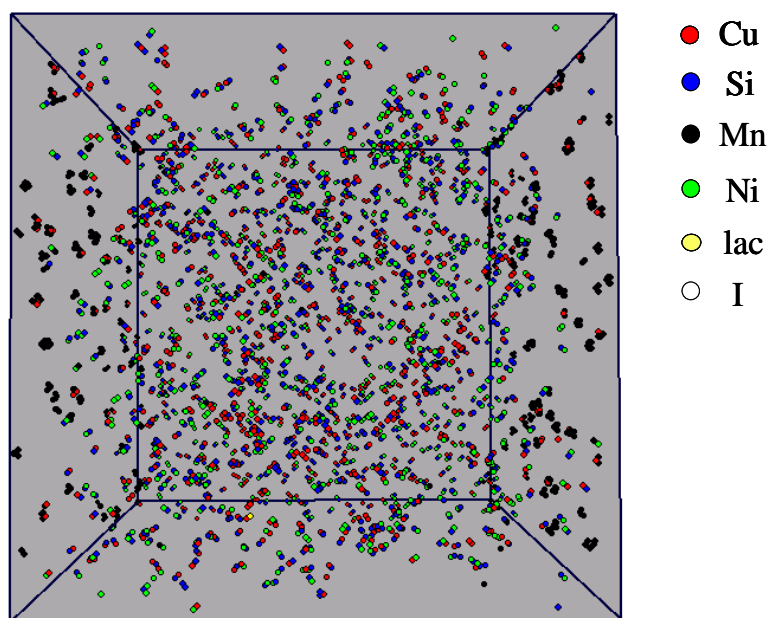


III.2.2. L'irradiation de l'alliage Fe-CuNiMnSi

Les alliages modèles de type Fe-CuNiMnSi n'ont pas été étudiés sous irradiation électronique. Nous avons néanmoins simulé une irradiation aux électrons dans ce type d'alliage dont les teneurs en Ni, Mn et Si sont celles des aciers de cuve classiques. Les alliages simulés contiennent ainsi 0,53 %at. Ni, 1,26 %at. Mn et 0,63 %at. Si. Pour le Cu, nous avons choisi de prendre une valeur supérieure, égale à 0,2 %at.

L'irradiation électronique a été effectuée à 300 °C avec un flux de 5.10^{-7} dpa.s⁻¹ et jusqu'à une dose de $5,6.10^{-2}$ dpa. La microstructure obtenue apparaît dans la Figure IV-11. A cette dose, il ne reste pratiquement aucun interstitiel et aucune lacune dans la boîte de simulation. Les solutés n'ont donc pas piégés les défauts ponctuels. Le Mn, comme on peut le voir sur la figure, ségrège sur les surfaces, traduisant un important transport de ce type de soluté par les interstitiels. Ce soluté n'établit des liaisons pratiquement qu'avec des atomes de son espèce. Ce résultat va dans le sens des hypothèses formulées dans le paragraphe précédent sur les interactions dumbbell – Mn. A l'intérieur de la boîte, des petits amas contenant quelques (< 10) atomes de solutés (Cu, Ni et Si) se sont formés. Ces atomes ont vraisemblablement diffusé grâce aux lacunes.

Figure IV-11 : Microstructure obtenue dans l'alliage Fe – 0,2 Cu – 0,53 Ni – 1,26 Mn – 0,63 Si (%at.) irradié aux électrons à 300 °C. Seuls les solutés agglomérés à au moins un autre soluté sont représentés. Le Cu apparaît en rouge, le Mn en noir, le Ni en vert, le Si en bleu, la lacune en jaune et l'interstitiel en blanc.



Cette irradiation aux électrons met en évidence un fort transport du Mn par les interstitiels et une diffusion des autres solutés par l'intermédiaire des lacunes.

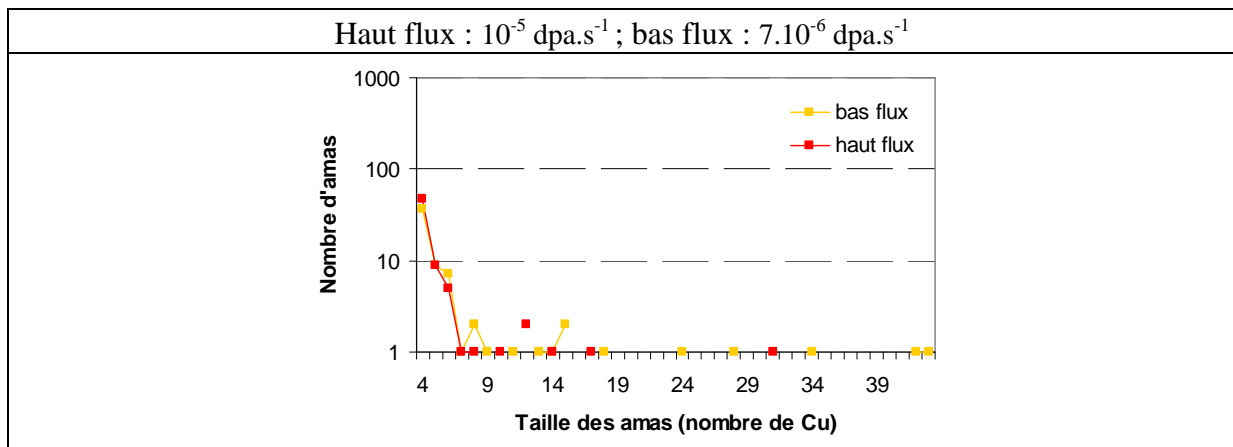
III.3. L'irradiation aux neutrons

III.3.1. Effet du flux

Dans le Chapitre II, l'étude de l'effet du flux neutronique a montré qu'un faible flux entraîne la formation de plus gros microvides et de plus gros amas de Cu mais avec une densité plus faible qu'un haut flux.

Nous avons comparé les microstructures obtenues sous haut (1.10^{-5} dpa.s⁻¹) et plus bas flux (7.10^{-6} dpa.s⁻¹) obtenues dans l'alliage Fe – 0,79 %at. Cu irradié à 300 °C. Les distributions en taille des amas de Cu obtenues sont comparées dans le Graphique IV-4 pour des doses de 4.10^{-4} dpa et 5.10^{-4} dpa. Comme il est observé expérimentalement, les amas de Cu les plus gros se forment dans l'alliage binaire irradié sous le flux le plus faible. Les densités numériques des amas semblent, en revanche, similaires dans les deux cas.

Graphique IV-4 : Comparaison entre les distributions en taille des amas de Cu formés dans l'alliage Fe – 0,79 %at. Cu irradié aux neutrons sous deux flux différents : 10^{-5} dpa.s⁻¹ et 7.10^{-6} dpa.s⁻¹. Les doses valent alors 4.10^{-4} dpa pour le flux le plus élevé et 5.10^{-4} dpa pour le flux le plus bas. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $4,2.10^{22}$ m⁻³).



Les microstructures observées dans la boîte de simulation pour une dose de 4.10^{-4} dpa sous un flux de 1.10^{-5} dpa.s⁻¹ et pour une dose de 5.10^{-4} dpa sous un flux de 7.10^{-6} dpa.s⁻¹ à 300 °C apparaissent dans la Figure IV-12. Sous haut flux, il ne s'est formé que des amas de Cu purs. Les lacunes et les interstitiels se sont tous recombines ou annihilés sur les surfaces. Sous le flux le plus faible, deux gros complexes lacunes – Cu sont présents dans la boîte de simulation. Ils contiennent chacun 11 lacunes et 42 ou 43 atomes de Cu. Comme on peut le voir sur l'agrandissement fait sur ces complexes (Figure IV-13), les atomes de Cu se sont agglomérés autour d'un cœur de lacunes. Cette composition est cohérente avec les résultats expérimentaux d'annihilation de positons de Nagai *et al.* [27].

Figure IV-12 : Microstructures de l'alliage Fe – 0,79 %at. Cu irradié à 300 °C sous deux flux différents jusqu'à des doses de $4-5 \cdot 10^{-4}$ dpa. Seuls les solutés appartenant à des amas de taille minimale 2 et les défauts ponctuels sont représentés. Le Cu apparaît en rouge et les lacunes en jaune.

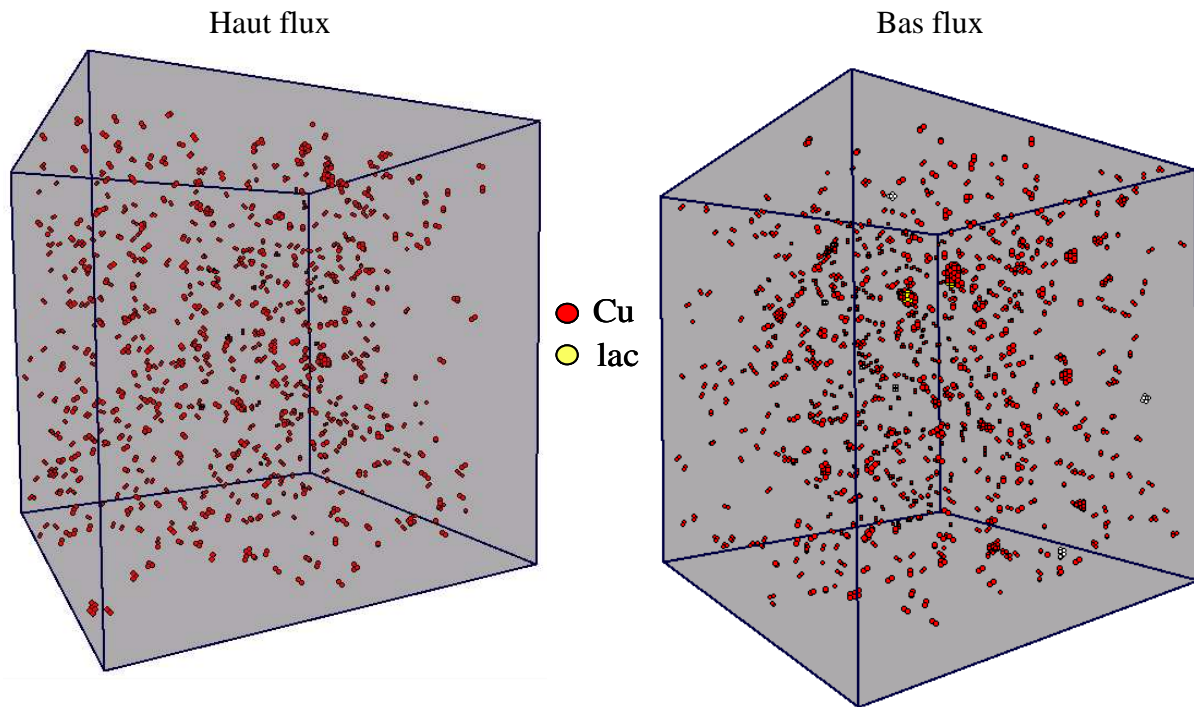


Figure IV-13 : Agrandissement effectué sur les deux complexes lacunes – Cu formés dans l'alliage irradié sous le flux le plus faible.



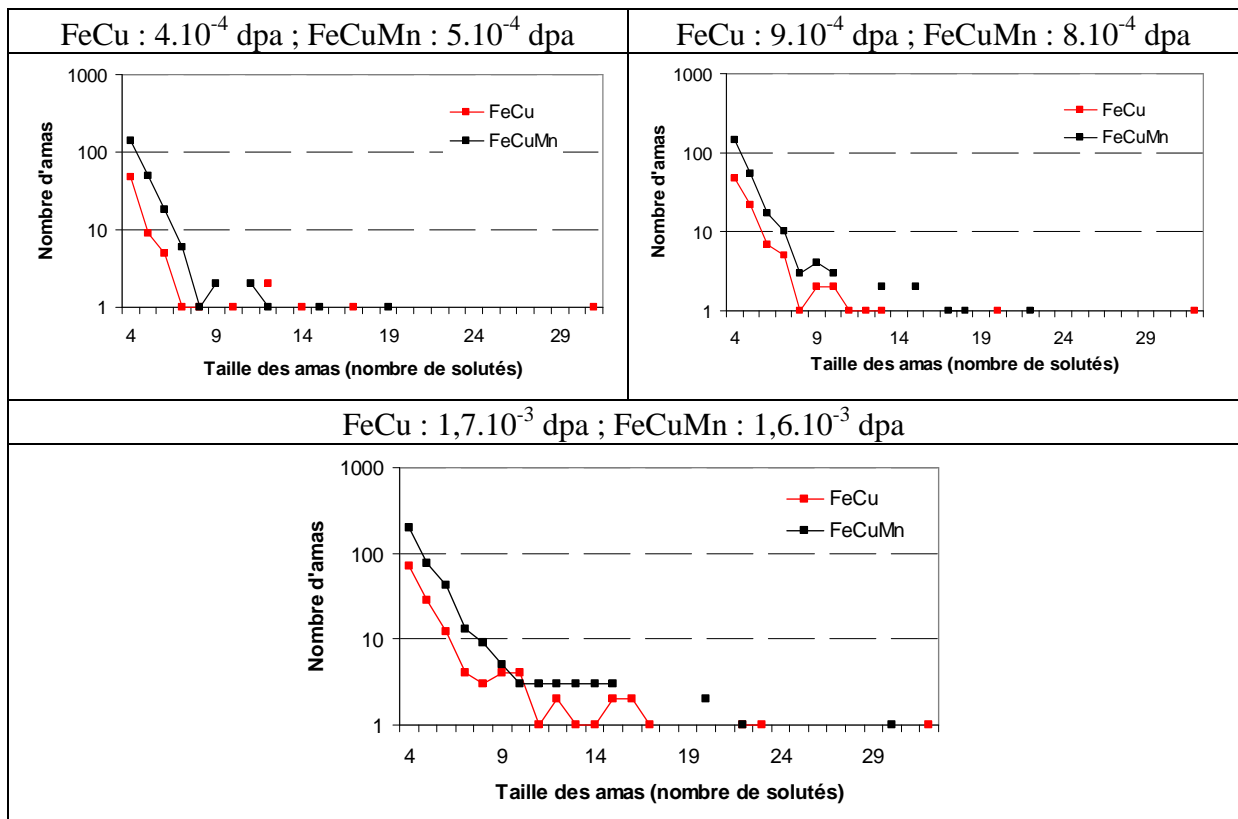
III.3.2. Effet du Mn

Dans le Chapitre II, nous avons présenté des résultats expérimentaux concernant l'irradiation neutronique à 290 °C des alliages Fe – 0,9 %pds Cu et Fe – 0,9 %pds Cu – 1,0 %pds Mn. D'après ces études, le Mn semble retarder la précipitation du Cu car les amas formés en présence de Mn sont plus petits et ne semblent pas évoluer beaucoup au cours du temps. En présence de Mn, les précipités sont plus nombreux et leur densité numérique augmente avec la fluence. De plus, les complexes lacunes – Cu semblent ne pas se former en présence de Mn.

Nous avons simulé des irradiations similaires par MCC. L'alliage FeCuMn a été irradié sous un flux égal à environ 5.10^{-6} dpa.s⁻¹ et l'alliage FeCu sous un flux de neutrons un peu plus élevé équivalent à 1.10^{-5} dpa.s⁻¹.

Nous avons comparé les évolutions des distributions en taille des amas formés pour des doses équivalentes à $4-5.10^{-4}$ dpa, $8-9.10^{-4}$ dpa et $1,6-1,7.10^{-3}$ dpa. Pour toutes ces doses, les amas de solutés formés dans l'alliage FeCu sont plus gros et moins nombreux que ceux formés dans l'alliage FeCuMn. D'autre part, il apparaît clairement dans ce même graphique que la densité numérique des amas augmente avec la fluence puisque le nombre de petits précipités contenant moins de 10 atomes devient nettement supérieur quand la dose atteint $1,6.10^{-3}$ dpa. L'ensemble de ces résultats est donc tout à fait en accord avec les tendances expérimentales.

Graphique IV-5 : Comparaison entre les évolutions de distributions en taille des amas obtenues pour les alliages Fe – 0,9 %pds Cu et Fe – 0,9 %pds Cu – 1,0 %pds Mn irradiés aux neutrons à 290 °C. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $4,2.10^{22}$ m⁻³).



Les microstructures représentées dans la Figure IV-14 montrent très clairement l'accroissement de la densité numérique des amas en présence de Mn. Les amas de solutés sont constitués d'un cœur de Cu sur lequel quelques atomes de Mn se sont amassés, comme on peut le voir sur la Figure IV-15.

D'autre part, les complexes lacunes – Cu, qui se sont formés dans l'alliage FeCu n'apparaissent pas dans l'alliage FeCuMn. En effet, dans l'alliage FeCu, 7 amas lacunaires et 10 amas d'interstitiels se sont formés, ce qui équivaut à des densités numériques respectives de $2,9.10^{23}$ m⁻³ et de $4,2.10^{23}$ m⁻³. Les plus gros d'entre eux contiennent jusqu'à 14 lacunes et

14 interstitiels. Dans l'alliage FeCuMn, en revanche, aucun amas lacunaire ne s'est formé et seulement 2 amas d'interstitiels (contenant 5 et 9 interstitiels) apparaissent dans la boîte de simulation. Ce dernier résultat va donc dans le sens des résultats obtenus expérimentalement.

Figure IV-14 : Microstructures obtenues pour les alliages FeCu et FeCuMn irradiés jusqu'à des doses de $1,7 \cdot 10^{-3}$ dpa et $1,6 \cdot 10^{-3}$ dpa, respectivement à 290 °C avec des neutrons. Seuls les atomes de solutés appartenant à des amas (taille critique égale à 2) sont représentés. Les lacunes apparaissent en jaune, les interstitiels en blanc, le Cu en rouge et le Mn en noir.

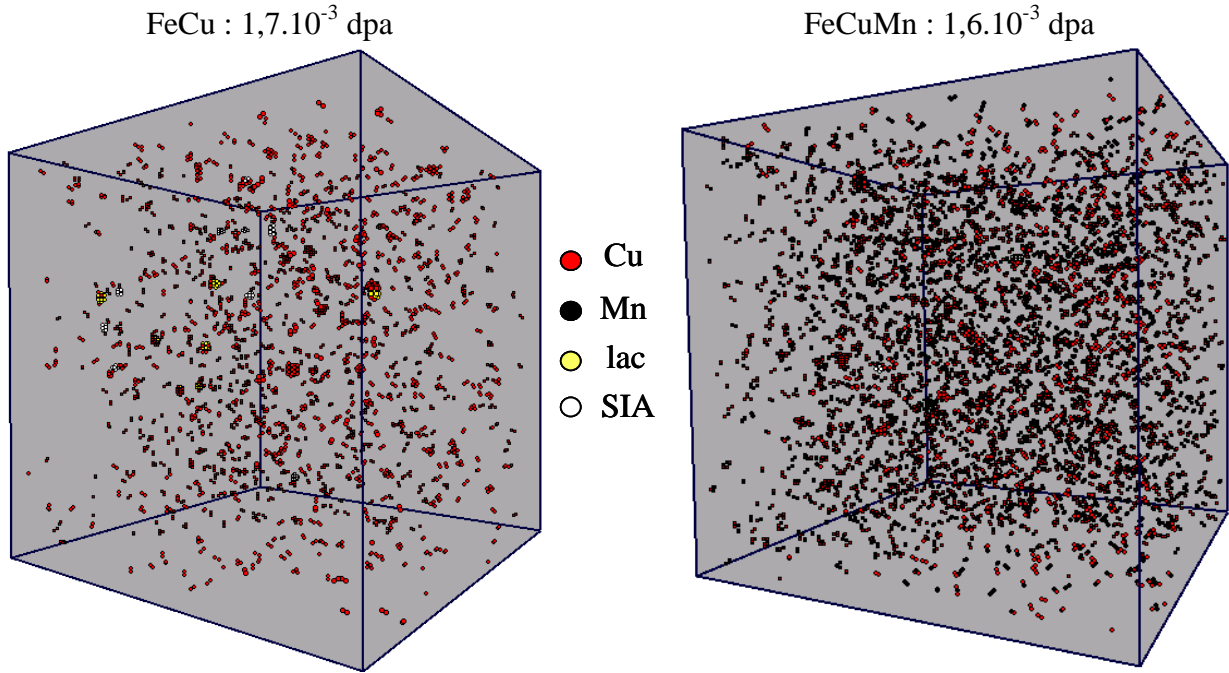
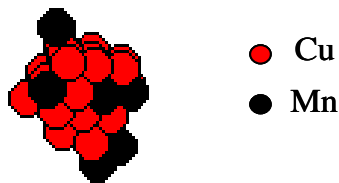


Figure IV-15 : Amas de Cu et de Mn formé dans l'alliage FeCuMn sous irradiation neutronique pour une dose de $1,6 \cdot 10^{-3}$ dpa. Le Cu est en rouge et le Mn en noir.



III.3.3. Effet du Ni

Dans le Chapitre II, nous avons présenté des résultats expérimentaux concernant l'irradiation neutronique à 290 °C des alliages Fe – 1,14 %at. Cu et Fe – 1,13 %at. Cu – 1,36 %at. Ni. D'après ces études, l'effet du Ni sur la précipitation du Cu semble difficile à analyser. Néanmoins, il semble prendre une part importante des précipités riches en Cu mais on ne connaît pas exactement sa position et il semble entraîner la formation d'amas légèrement plus gros mais moins nombreux en retenant une part plus importante de Cu dans la solution solide.

Nous avons ainsi simulé l'irradiation neutronique de ces alliages avec des flux égaux à 2.10^{-5} dpa.s⁻¹ pour l'alliage FeCu et à $1,5.10^{-5}$ dpa.s⁻¹ pour l'alliage ternaire FeCuNi jusqu'à des doses de 5.10^{-4} dpa et 6.10^{-4} dpa. Les distributions en taille des amas représentées dans le Graphique IV-6 indiquent que des amas plus gros et moins nombreux se sont formés dans l'alliage binaire par rapport à l'alliage ternaire. Ce résultat n'est pas cohérent avec les observations expérimentales. Néanmoins, ce désaccord pourrait être dû à des artefacts de simulation. En effet, d'une part, très peu de cascades (3 ou 4) ont été introduites dans la boîte de simulation. D'autre part, plus du double de paires de Frenkel ont été introduites dans l'alliage FeCu. D'après le paragraphe sur l'irradiation électronique, ces paires de Frenkel sont à l'origine de la formation d'amas plus gros en présence de Ni. Les simulations devraient donc être poursuivies jusqu'à des doses plus élevées.

Les microstructures formées dans les deux alliages apparaissent dans la Figure IV-16. Dans les deux cas, aucun complexe lacunes – solutés ne s'est formé. Aucun interstitiel n'est présent non plus dans l'alliage FeCuNi. Par contre, dans l'alliage FeCu, des complexes interstitiels – Cu se sont formés, comme on peut le voir sur l'agrandissement réalisé sur un d'entre eux dans la Figure IV-17. Malgré des interactions peu favorables, certains atomes de Cu sont parvenus à piéger des interstitiels.

Graphique IV-6 : Comparaison entre les évolutions de distributions en taille des amas obtenues pour les alliages Fe – 1,14 %at. Cu et Fe – 1,13 %at. Cu – 1,26 %at. Ni irradiés aux neutrons à 290 °C. (1 amas dans la boîte de simulation correspond à une densité de $4,2.10^{22}$ m⁻³).

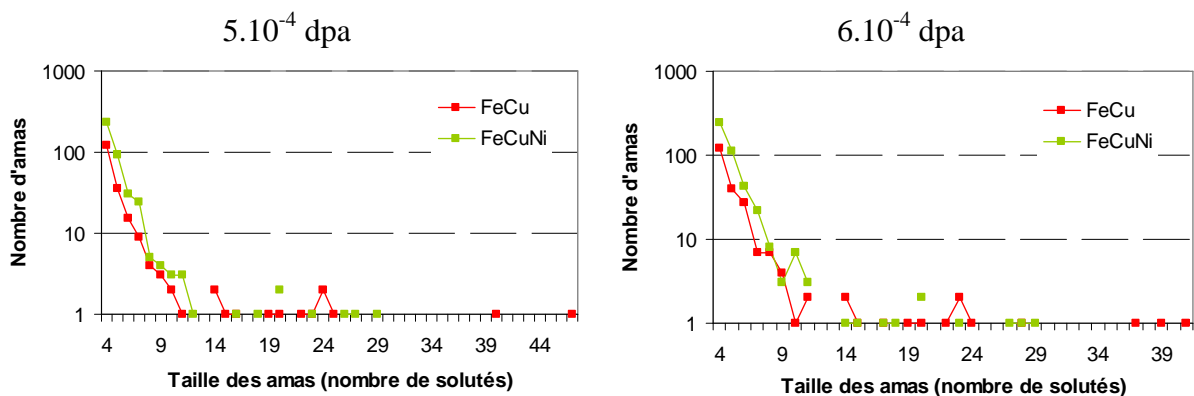
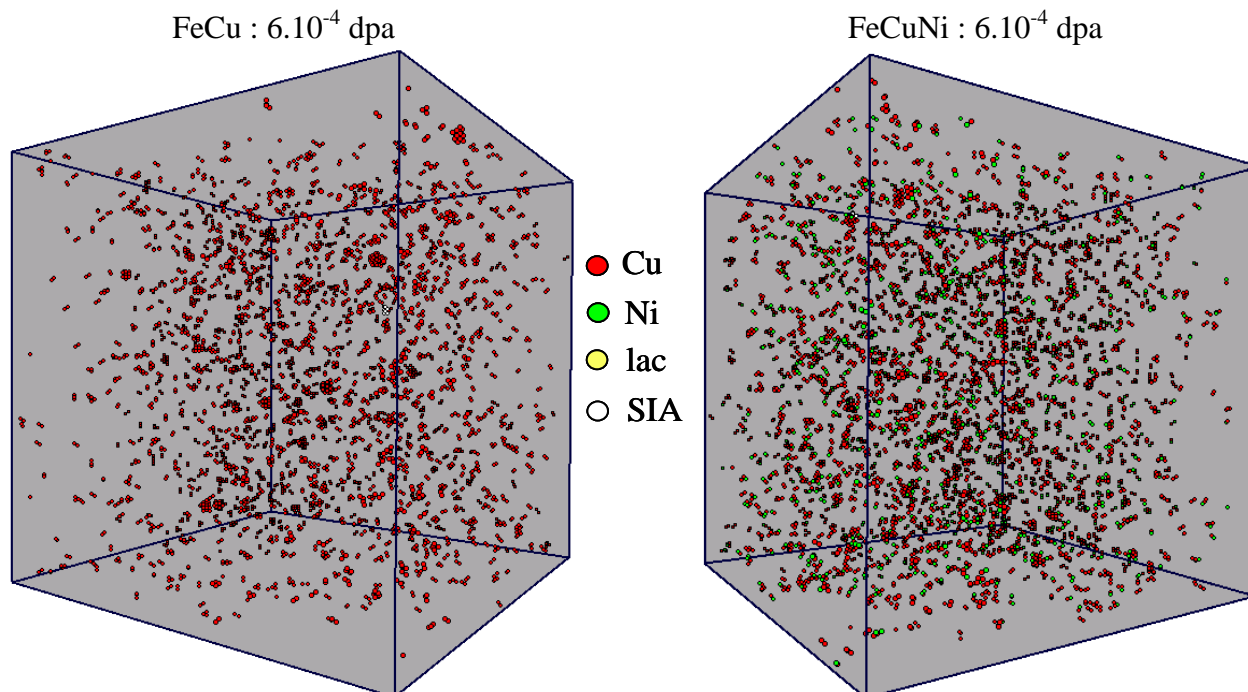
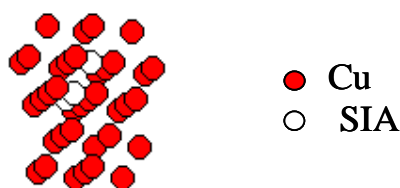


Figure IV-16 : Microstructures obtenues pour les alliages FeCu et FeCuNi irradiés jusqu'à une dose de 6.10^{-4} dpa à 290 °C avec des neutrons. Seuls les atomes de solutés appartenant à des amas (taille critique égale à 2) sont représentés ainsi que les défauts ponctuels. Les lacunes apparaissent en jaune, les interstitiels en blanc, le Cu en rouge et le Ni en vert.



Dans l'alliage FeCuNi, les amas de solutés contiennent du Cu au cœur et quelques atomes de Ni à la périphérie. Ils sont similaires à ceux formés dans l'alliage FeCuMn. Les plus gros amas de solutés contiennent entre 10 et 20 %at. Ni.

Figure IV-17 : Amas constitué d'atomes de Cu (en rouge) et d'interstitiels (en blanc) formé dans l'alliage FeCu irradié jusqu'à une dose de 5.10^{-4} dpa.



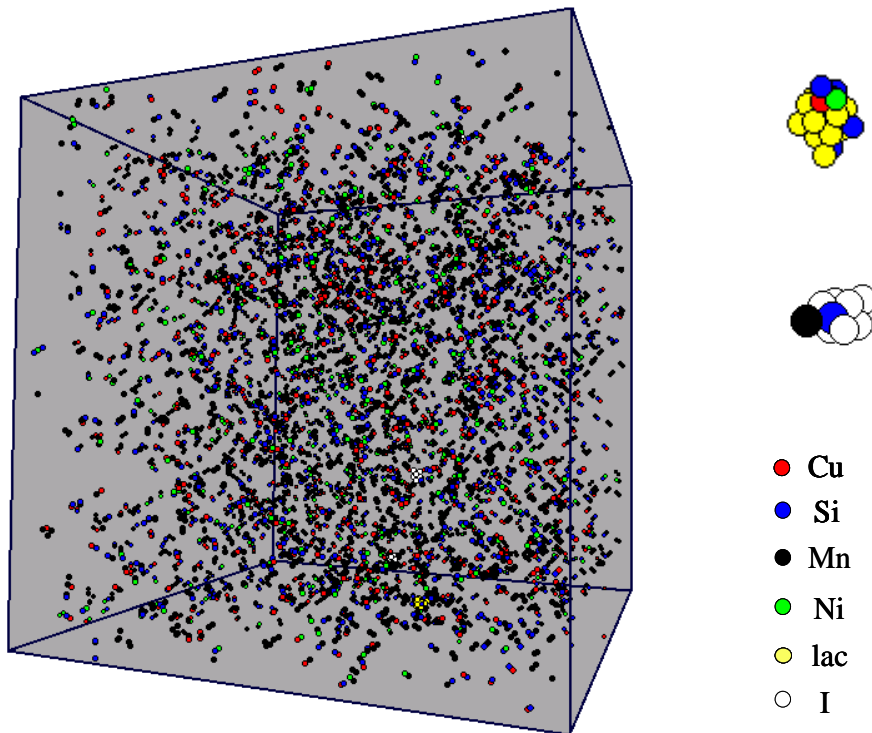
III.3.4. L'irradiation de l'alliage Fe-CuNiMnSi

Les alliages modèles de type Fe-CuNiMnSi n'ont pas été étudiés expérimentalement sous irradiation neutronique. Nous avons cependant simulé une irradiation aux neutrons dans un alliage contenant 0,2 %at. Cu, 0,53 %at. Ni, 1,26 %at. Mn et 0,63 %at. Si.

L'alliage a été irradié sous un flux de $6,5.10^{-5}$ dpa. s^{-1} jusqu'à une dose de $1,3.10^{-3}$ dpa à 300 °C. La microstructure obtenue apparaît dans la Figure IV-18. A cette dose, presque toutes

les lacunes et tous les interstitiels se sont recombines ou annihilés sur les surfaces. Un complexe lacunes – solutés s'est cependant formé. Il est constitué de 16 lacunes entourées par un atome de Cu, 5 atomes de Si et un atome de Ni. Trois amas d'interstitiels restent également dans la boîte de simulation : les deux premiers ne sont composés que d'interstitiels (7) et pour le troisième, deux atomes de Si et un atome de Mn en substitution se sont agglomérés avec 8 interstitiels. La densité numérique des amas contenant des lacunes s'élève donc à $4,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Pour les amas d'interstitiels, elle est trois fois plus élevée. D'autre part, des petits amas de quelques atomes ont commencé à se former. Le plus gros d'entre eux est constitué de 3 atomes de Cu, 3 atomes de Si et 4 atomes de Mn.

Figure IV-18 : Microstructure obtenue dans l'alliage Fe – 0,2 Cu – 0,53 Ni – 1,26 Mn – 0,63 Si (%at.) irradié aux neutrons à 300 °C. Seuls les défauts ponctuels et les solutés appartenant à des amas (dont la taille critique vaut 2) sont représentés. Des agrandissements ont été faits sur des complexes défauts ponctuels – solutés formés représentatifs.

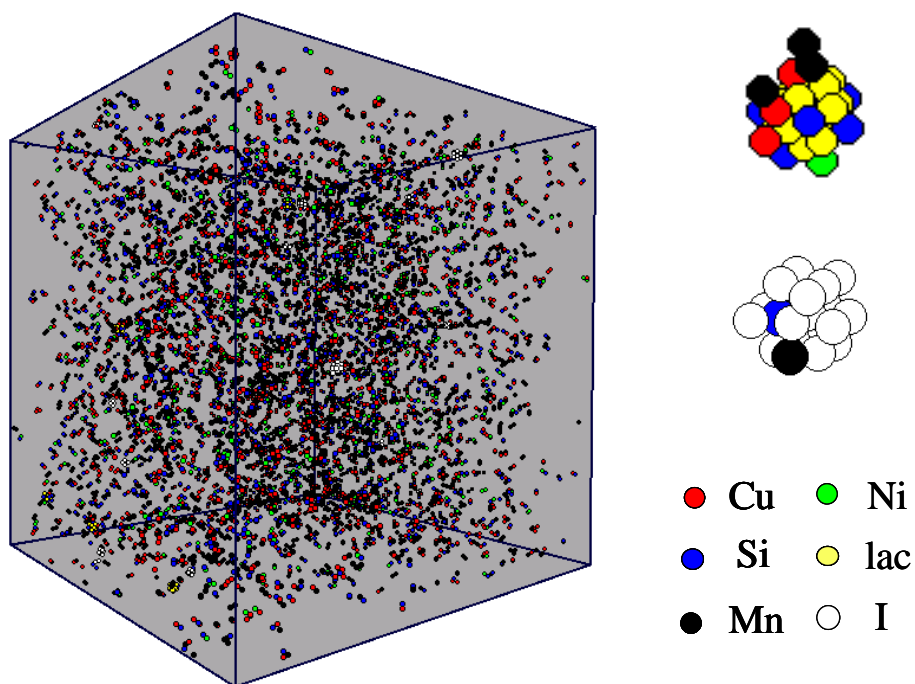


Le même alliage, mais contenant cette fois 0,4 %at. Cu, a été irradié aux neutrons à 300 °C. La dose est la même que pour l'irradiation précédente ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ dpa}$) mais le flux, plus élevé, s'élève à $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$. La microstructure obtenue est présentée dans la Figure IV-19.

Avec un flux d'irradiation environ 10 fois plus élevé, la densité numérique des amas de défauts ponctuels est plus importante que lors de la précédente irradiation. En effet, pour les amas lacunaires, elle s'élève à $2,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et pour les amas interstitiels, elle atteint $6,7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Cette tendance est en accord avec les observations expérimentales faites sur les aciers de cuve [28]. Un flux plus élevé entraîne la formation d'une plus grande quantité de défauts ponctuels sur des espaces et des temps plus réduits. Les défauts ponctuels peuvent donc se

recombinaison et s'agglomèrent plus facilement. En plus, dans les simulations, dès que ces amas de défauts ponctuels sont assez gros (environ 7 éléments) ceux-ci deviennent quasiment immobiles et ne peuvent donc pas s'annihiler sur les surfaces. Le plus gros amas lacunaire est constitué de 18 lacunes sur lesquelles se sont agglomérés 3 atomes de Cu, 6 atomes de Si, 4 atomes de Mn et un atome de Ni. Le plus gros amas d'interstitiels est composé de 20 interstitiels. Les amas d'interstitiels agissent beaucoup moins comme des germes pour la précipitation car, à ce stade, ils contiennent au maximum 2 atomes de Si et un atome de Mn. Avec une teneur en Cu initiale deux fois plus élevée, les amas de solutés apparaissent plus enrichis en Cu. Effectivement, le plus gros amas formé est composé de 7 atomes de Cu, de 2 atomes de Si, de 4 atomes de Mn et d'un atome de Ni.

Figure IV-19 : Microstructure obtenue dans l'alliage Fe – 0,4 Cu – 0,53 Ni – 1,26 Mn – 0, 63 Si (%at.) irradié aux neutrons à 300 °C. Seuls les défauts ponctuels et les solutés appartenant à des amas (dont la taille critique vaut 2) sont représentés. Des agrandissements ont été faits sur des complexes défauts ponctuels – solutés formés représentatifs.



IV. Conclusion

Nous avons introduit les interstitiels dans le code de MCC afin de pouvoir simuler plus précisément l'évolution de la microstructure d'alliages complexes FeCuNiMnSi sous irradiation. Le paramétrage a été mis au point à l'aide d'énergies de liaison de complexes dumbbell – soluté déterminées par calcul *ab initio*.

Certaines tendances observées expérimentalement sont reproduites correctement avec notre modèle. Par exemple, l'effet, sous irradiation neutronique, du flux est bien décrit. En revanche, les effets du Ni et du Mn ne sont pas toujours correctement modélisés.

Le désaccord avec certaines tendances expérimentales pourrait simplement provenir d'un problème de conditions d'irradiation. En effet les flux simulés sont très élevés. Beaucoup moins de temps est donc disponible pour la diffusion des défauts ponctuels, ce qui entraîne la disparition des effets fins ou des mécanismes les plus lents qui n'ont pas le temps de se mettre en place. Quant aux doses d'irradiation étudiées, elles sont parfois trop faibles, ce qui peut empêcher l'obtention de résultats statistiques.

De plus, de par la taille de boîte simulée, l'introduction de surfaces absorbantes induit sans doute un rapport volume/surface trop important, équivalent à une densité de puits trop grande. Cela entraîne l'annihilation d'un trop grand nombre de défauts ponctuels, qui ne sont alors plus disponibles pour la diffusion des différents solutés.

Par ailleurs, nous l'avons vu lors de l'optimisation du paramétrage pour la simulation du recuit thermique de l'alliage FeCuNiMnSi, la mise au point d'un paramétrage adéquat est délicate car les propriétés que nous utilisons pour la détermination des interactions de paires ne sont pas indépendantes les unes des autres.

D'autre part, certaines valeurs de ces propriétés sont très faibles, et une petite modification peut entraîner un changement notable des résultats. Pour l'interaction Cu – Ni, par exemple, élever la liaison de type second voisin de $-0,01$ eV à seulement $+0,02$ eV a permis d'améliorer considérablement les résultats de recuit thermique.

Pour le paramétrage des interstitiels, une étude aussi approfondie que celle effectuée dans le chapitre III est nécessaire. A ce stade de notre travail, les données d'entrée sont exactement les données *ab initio*.

Enfin, les effets observés et décrits dans la littérature ne sont pas toujours faciles à analyser, en particulier lorsque les auteurs ne sont pas d'accord entre eux. Par exemple, l'effet du Ni sous irradiation neutronique semble prêter à controverse. Ceci provient sans doute du fait que les effets qu'il produit sont minimes.

Malgré ces points qui méritent d'être examinés plus longuement, notre modèle permet de simuler l'évolution de la microstructure en présence à la fois de lacunes et d'interstitiels de manière assez satisfaisante. Dans le chapitre précédent, lors de la simulation des recuits thermiques, nous avons observé que tous les solutés diffusaient en présence de lacunes. Sous irradiation, d'après les résultats de nos simulations, le Mn semble migrer préférentiellement avec les interstitiels alors que les autres solutés migrent préférentiellement via les lacunes. On constate de plus que les atomes de Si et de Mn, se trouvent, dans certains cas, associés à des amas d'interstitiels. Ceci peut être la manifestation d'un phénomène de piégeage lié à la forte interaction que ces atomes établissent avec les dumbbells en position $1nn^{\text{Comp}}_{\langle 110 \rangle}$. Le Cu, qui n'établit pourtant pas de fortes liaisons avec les interstitiels semble pouvoir également piéger ces défauts.

Bibliographie du Chapitre IV

- [1] P. Ehrhart, K.H. Robrock et H.R. Schober, Part 1 of volume 13: Physics of radiation effects in crystals, volume editors: R.A. Johnson and A.N. Orlov in Modern problems in condensed matter sciences, series editors V.M. Agranovich, A.A. Maradudin, North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1986).
- [2] C. Domain et C.S. Becquart, Phys. Rev. B 65 (2002) 024103.
- [3] C.-C. Fu, F. Willaime et P. Ordejón, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 175503.
- [4] J.L. Bocquet, Phil. Mag. A 63 (1991) 157.
- [5] R.A. Johnson, Phys. Rev 134 (1964) A1329.
- [6] S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek et H. Schultz, Rad. Eff. 79 (1983) 87.
- [7] H. Wollenberger, J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 362.
- [8] F. Maury, P. Lucasson, A. Lucasson, F. Faudot et J. Bigot, J. Phys. F: Met. Phys. 17 (1987) 1143.
- [9] F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, Y. Loreaux et P. Moser, J. Phys. F : Met. Phys. 16 (1986) 523.
- [10] H.W. King, J. Mater. Sci. 1 (1966) 79.
- [11] F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser et Y. Loreaux, J. Phys. F : Met. Phys. 15 (1985) 1465.
- [12] P.H. Dederichs, C. Lehmann, H.R. Schober, A. Scholz et R. Zeller, J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 176.
- [13] G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder et T. Harry, Phil. Mag. A 75 (1997) 713.
- [14] J. Marian, B.D. Wirth, J.M. Perlado, G.R. Odette et T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev. B 64 (2001) 094303.
- [15] B.D. Wirth, communication privée.
- [16] S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette, P. Asoka-Kumar, P.A. Sterne et R.H. Howell, Phil. Mag. 85 (2005) 629.
- [17] A.D. Le Claire, in Physical Chemistry: an advanced treatise, edited by H. Eyring, Academic Press, New York, 1970, vol. 10, chap. 5.
- [18] A.D. Le Claire, J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 70.
- [19] F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser et F. Faudot, J. Phys. : Condens. Matter 2 (1990) 9291.
- [20] H.J. Blythe, H. Kronmüller, A. Seeger et F. Walz, Phys. Stat. Sol. (a) 181 (2000) 233.
- [21] R.R. Hasiguti, Nuclear Metallurgy 18 (1973) 1.
- [22] H. Abe et E. Kuramoto, J. Nucl. Mater. 271 & 272 (1999) 209.
- [23] W.M. Young et E.W. Elcock, Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 735.
- [24] R. Stoller, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 935.
- [25] M. J. Norgett, M. T. Robinson et I. M. Torrens, Nucl. Eng. & Des. 33 (1975) 50-54.
- [26] ASTM E693, Annual Book of ASTM Standards, 12.02 (1994).
- [27] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, M. Saneyasu, Phys. Rev. B 63 (2001) 134110.

[28] G.R. Odette, E.V. Mader, G.E. Lucas, W.J. Phythian et C.A. English, Effects of radiation on Materials: 16th Int. Symp., ASTP-STP 1175, philadelphia (1993).



Ab initio calculations of self-interstitial interaction and migration with solute atoms in bcc Fe

E. Vincent ^{a,b}, C.S. Becquart ^{a,*}, C. Domain ^{a,b}

^a *Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR 8517, Université des Science et Technologies de Lille 1, Bat. C6, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France*

^b *Electricité de France, EDF-R&D Département MMC, Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing cedex, France*

Received 27 April 2006; accepted 28 August 2006

Abstract

The embrittlement of pressure vessel steels under radiation has been long ago correlated with the presence of solute Cu. Indeed the atom probe and the small angle neutron scattering, principally, have revealed the formation of Cu clusters under neutron flux in reactor pressure vessel (RPV) steels and dilute FeCu alloys. Other solutes such as Ni, Mn and Si which are also found within the clusters, are now suspected to contribute to the embrittlement. The interactions of these solutes with radiation induced point defects need thus to be characterized properly in order to understand the elementary mechanisms behind the formation of these clusters. We have investigated by ab initio calculations based on the density functional theory the interactions of self-interstitials with solute atoms in dilute FeX alloys (X = Cu, Mn, Ni or Si). Different possible configurations of solute–dumbbell complexes have been studied. Their binding energies are discussed, as well as their relative stability. The migration of dumbbells with a solute atom in their vicinity was also investigated. All these results are compared to some experimental ones obtained on dilute FeX model alloys. Our results indicate that for Mn solute atoms, diffusion via an interstitial mechanism is very likely.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Ji; 61.80.–x; 71.20.Be; 71.15.Mb

1. Introduction

The pressure vessels of light water reactors are made of low alloyed steels (see an example in

Table 1). Under neutron irradiation, microstructural studies have showed the formation of point defect clusters and solute precipitates, concurrent with the embrittlement of the steels. These neutron radiation-induced clusters are enriched in Cu, Ni, Mn and Si solute atoms but their composition is still a debate [1]. Indeed, with small angle neutron scattering and field emission scanning transmission electron microscopy, these clusters are similar to precipitates [2,3] whereas with the tomographic

* Corresponding author. Tel.: +33 3 20 43 49 44; fax: +33 3 20 43 40 40.

E-mail address: charlotte.becquart@univ-lille1.fr (C.S. Becquart).

Atomic kinetic Monte Carlo model based on ab initio data: Simulation of microstructural evolution under irradiation of dilute Fe–CuNiMnSi alloys

E. Vincent^{a,b}, C.S. Becquart^{a,*}, C. Domain^{a,b}

^a *Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR 8517, Université de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

^b *EDF-R&D Département MMC, Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing Cedex, France*

Available online 20 December 2006

Abstract

The embrittlement of pressure vessel steels under radiation has been long ago correlated with the presence of Cu solutes. Other solutes such as Ni, Mn and Si are now suspected to contribute also to the embrittlement. The interactions of these solutes with radiation induced point defects thus need to be characterized properly in order to understand the elementary mechanisms behind the formation of the clusters formed upon radiation.

Ab initio calculations based on the density functional theory have been performed to determine the interactions of point defects with solute atoms in dilute FeX alloys (X = Cu, Mn, Ni or Si) in order to build a database used to parameterise an atomic kinetic Monte Carlo model. Some results of irradiation damage in dilute Fe–CuNiMnSi alloys obtained with this model are presented.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Ji; 61.80.–x; 71.20.Be; 71.15.Mb

Keywords: Ab initio calculations; Radiation damage; Fe alloys; Point defects; Atomic kinetic Monte Carlo

1. Introduction

Under neutron irradiation, a large amount of point defects (vacancies and interstitials) are created within displacement cascades. In the irradiated pressure vessel steels, weakly alloyed, these point defects are responsible for the diffusion of the solute atoms, leading to the formation of solute rich precipitates within the matrix. These clusters are enriched in Cu, Ni, Mn and Si [1,2]. Numerical simulation can help understanding the elementary mechanisms which lead to such changes in the microstructure. Atomic kinetic Monte Carlo (AKMC) based on the diffusion of point defects combined with ab initio calculations of solute–point defect interactions is a powerful tool to simulate the microstructural kinetic evolution under radiation. We

have thus determined the binding energies of different solute (Cu, Ni, Mn, Si)–point defect complexes as well as some migration energies. These ab initio data have been used to parameterise an atomic kinetic Monte Carlo model whose aim is to simulate the medium term formation of Cu–Ni–Mn–Si enriched clusters under irradiation.

2. Methodology

2.1. Ab initio calculations

Our calculations have been done using the Vienna ab initio simulation package VASP [3,4]. They were performed in a plane-wave basis. After a thorough comparison [5] of the data obtained using the projector augmented wave method (PAW) and ultrasoft pseudopotentials (USPP), the USPP method was chosen. The PAW method should theoretically give better results than the USPP one for

* Corresponding author. Tel./fax: +33 3 20 43 49 44.

E-mail address: charlotte.becquart@univ-lille1.fr (C.S. Becquart).

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail a été de mettre au point un modèle de diffusion des défauts ponctuels afin de simuler par MCC les effets de l'irradiation dans les alliages modèles de type Fe-CuNiMnSi. Expérimentalement, des amas plus ou moins diffus contenant ces quatre types de solutés sont en effet observés sous irradiation neutronique dans les aciers de cuve.

Pour mettre au point notre modèle, il nous a fallu tout d'abord comprendre quels types d'interactions chacun des solutés établissait avec les défauts ponctuels, lacunes et interstitiels. Pour cela, des calculs *ab initio* d'interaction et de formation de complexes défaut ponctuel – soluté, nous ont permis de prédire les affinités des différents solutés Cu, Ni, Mn et Si pour les lacunes et les interstitiels. Ces quatre solutés établissent des liaisons avec la lacune, le Mn étant l'élément ayant le moins d'affinité pour cette dernière. Les énergies de liaison, les énergies de migration ainsi qu'un certain nombre d'autres propriétés à l'échelle atomique déterminées par calcul *ab initio* nous ont permis de mettre au point un jeu de paramètres d'interactions utilisé dans un modèle énergétique d'interactions sur réseau aux seconds voisins. Plus précisément, le jeu d'interactions de paires a été optimisé sur des expériences de recuits thermiques d'alliages modèles décrits dans la littérature.

Pour simuler l'irradiation, il nous a paru indispensable d'introduire les interstitiels dans le code de MCC LAKIMOCA, ceux-ci ayant, nous le pensons, un rôle non négligeable. En effet, les calculs *ab initio* ont mis en évidence que le Mn établissait une liaison très attractive avec le dumbbell dans une configuration de dumbbell mixte. Cette liaison est beaucoup plus attractive que celle établie avec la lacune. D'autre part, les résultats *ab initio* indiquent de plus que Si et Mn ont de fortes chances de piéger les interstitiels. Enfin, des calculs *ab initio* d'énergie de migration pour le dumbbell en présence des différents solutés ont confirmé que le Mn, en présence d'interstitiels, avait donc une probabilité non négligeable de diffuser. Les résultats des calculs *ab initio* nous ont également permis de mettre en évidence une loi d'additivité des énergies de liaison dumbbell – soluté. Cette loi a été mise à profit pour introduire les interstitiels dans le modèle énergétique utilisé dans le MCC.

Pour introduire les interstitiels, le modèle mis en place pour la migration via les lacunes a été conservé et une nouvelle composante a été développée pour simuler la diffusion des interstitiels. Dans ce modèle, l'énergie d'activation de l'interstitiel est donnée par une somme d'énergies de migration et de liaison *ab initio* de complexes dumbbell – soluté. Le code permet donc actuellement de simuler des irradiations électroniques par l'introduction d'un flux de paires de Frenkel ainsi que des irradiations neutroniques par l'intermédiaire d'un flux de débris de cascades de déplacements de différentes énergies associé à un flux de paires de Frenkel. Ce modèle étant récent, nous n'avons pu simuler qu'un nombre restreint de cas dans des conditions simples.

Les simulations faites avec le modèle de lacunes ont montré qu'en leur présence, tous les solutés diffusent et que des amas se forment. Sous irradiation, et donc en présence d'interstitiels, le Mn s'associe avec les interstitiels et son transport est alors plus efficace en présence de ce type de défaut.

L'effet de l'ajout de certains solutés sur la cinétique de précipitation a été comparé aux tendances déduites à partir d'expériences de recuit thermique. Jusqu'à 10 heures de recuit simulé, la présence de Ni entraîne la formation d'amas plus gros, comme observé expérimentalement. Les précipités grossissent avec l'ajout conjugué de Ni et de Mn, en accord avec la littérature. L'effet du Mn n'a pas été clairement établi dans nos simulations car l'alliage contenait également une part importante de Si, dont l'effet n'est pas bien établi actuellement.

Sous irradiation, notre modèle reproduit correctement certains effets comme celui du flux, par exemple. Par contre, le rôle du Ni ou du Mn n'est pas toujours bien pris en compte. Rappelons cependant que dans nos simulations le flux est largement supérieur aux flux expérimentaux afin de dégager des tendances en des temps de calcul raisonnables. D'autre part, les doses simulées ne sont pas toujours représentatives de par leurs faibles valeurs. La simulation de flux plus appropriés jusqu'à des doses assez importantes (0,01 – 0,1 dpa) est donc une des perspectives immédiates de ce travail.

Au cours de ce travail, nous avons effectué également une étude approfondie de l'influence de plusieurs propriétés et des modèles d'énergie d'activation sur la simulation du recuit. Nous avons pour cela utilisé l'alliage dilué FeCu pour lequel, un grand nombre de résultats expérimentaux sont disponibles. Cette étude approfondie nous a permis de confirmer que l'énergie de solution associée aux énergies d'interface et de liaison entre atomes de solutés sont les propriétés essentielles pour simuler la précipitation. Les résultats obtenus par simulation ont été comparés aux données existant dans la littérature principalement en terme d'évolution du rayon moyen des amas et d'évolution de leur densité numérique.

Les perspectives de cette étude concernent à la fois l'amélioration des modèles, l'amélioration de la physique et l'optimisation du code. L'amélioration des modèles correspond essentiellement à une meilleure description du modèle de cohésion et des énergies de migration des lacunes et des interstitiels en fonction de l'environnement chimique. Les différences d'énergie mises en jeu sont la plupart du temps de quelques dixièmes d'eV et sont proches des incertitudes des calculs *ab initio*. Ainsi, une étude plus approfondie des différences existant entre les approches USPP et PAW mérite d'être réalisée en premier lieu. Une prise en compte systématique de l'environnement chimique au point col dans la détermination de l'énergie de migration en MCC pourrait améliorer la qualité des résultats. Le développement de l'énergie en amas a été restreint aux interactions de paires de type second voisin. Cependant dans le cas du système FeCu, la prédiction de la cinétique de précipitation n'est encore que partiellement reproduite et l'introduction, par exemple, de triplets dans

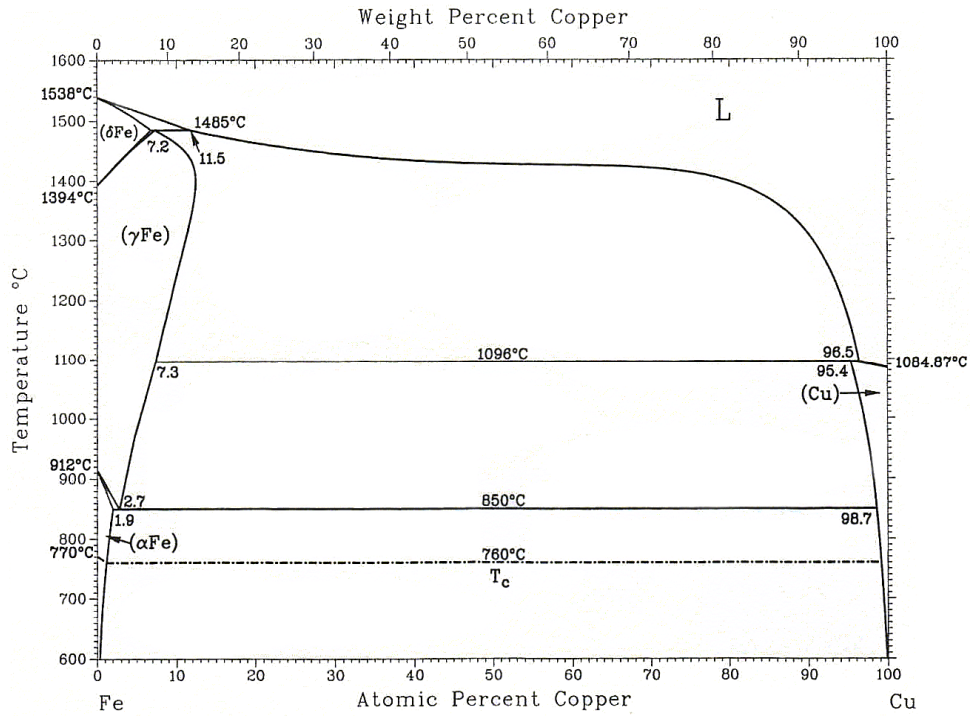
l'hamiltonien décrivant l'énergie du système pourrait améliorer la qualité du modèle. La construction d'un modèle directement à partir de calculs *ab initio* n'est pas encore réalisable et des études paramétriques comme celle effectuée dans ce travail sur le FeCu sous recuit thermique sont encore nécessaires pour évaluer les grandeurs physiques les plus sensibles et les plus pertinentes.

La prise en compte de la chimie du matériau a été considérablement améliorée en prenant en compte quatre éléments d'alliage. Parmi les autres éléments présents dans l'acier, le carbone est l'un des plus importants qui devra être traité. Le phosphore également présent dans les amas riches en soluté pourrait être introduit dans les simulations.

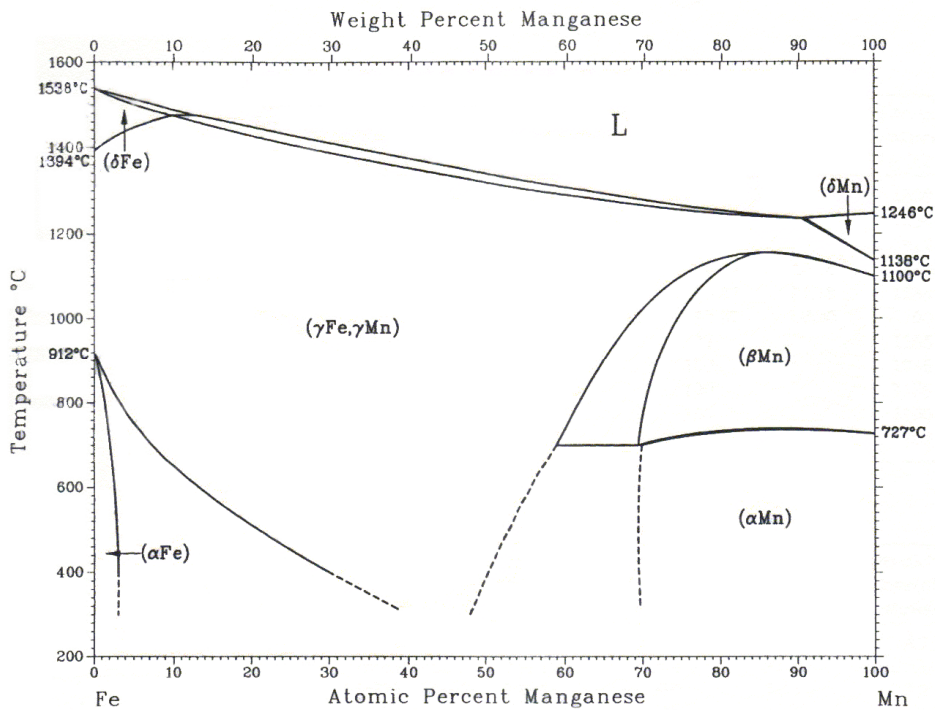
A moyen terme, des études paramétriques de la composition ou du flux pourraient être menées afin de comparer les résultats de ces simulations à base physique aux prévisions des formules d'évolution des propriétés du type FIM.

L'amélioration des modèles requiert la plupart du temps une augmentation des moyens de calcul nécessaire. Certaines des simulations ont déjà nécessité plusieurs semaines en mode séquentiel. L'optimisation du code serait donc nécessaire à la fois sur le plan algorithmique pour éviter les séquences de sauts « inutiles » dues au piégeage des lacunes ou des interstitiels lorsqu'ils sont en amas ou trop fortement liés à des solutés. Par ailleurs, la parallélisation du code de MCC, actuellement séquentiel, pourrait permettre d'utiliser les machines parallèles disponibles aujourd'hui et que nous n'avons utilisées que pour effectuer les calculs *ab initio*. Ces optimisations du code devraient permettre d'améliorer les modèles physiques et les phénomènes décrits, telles que des flux plus faibles et plus proches des flux des expériences réalisées dans les réacteurs expérimentaux ou des conditions de fonctionnement des centrales.

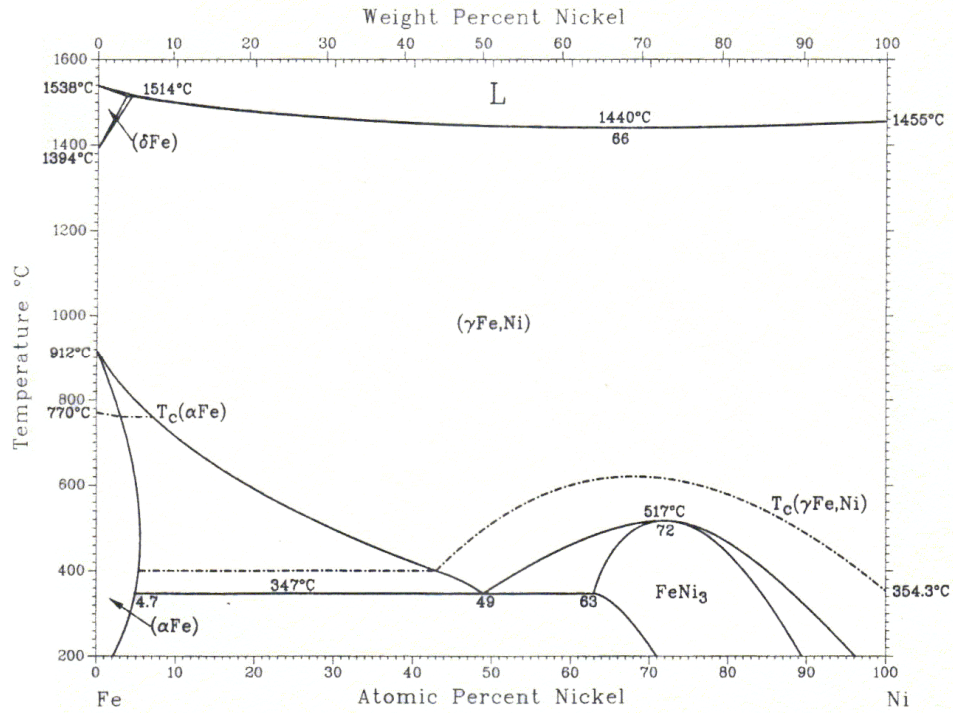
Annexe 1 Diagrammes de phase binaires



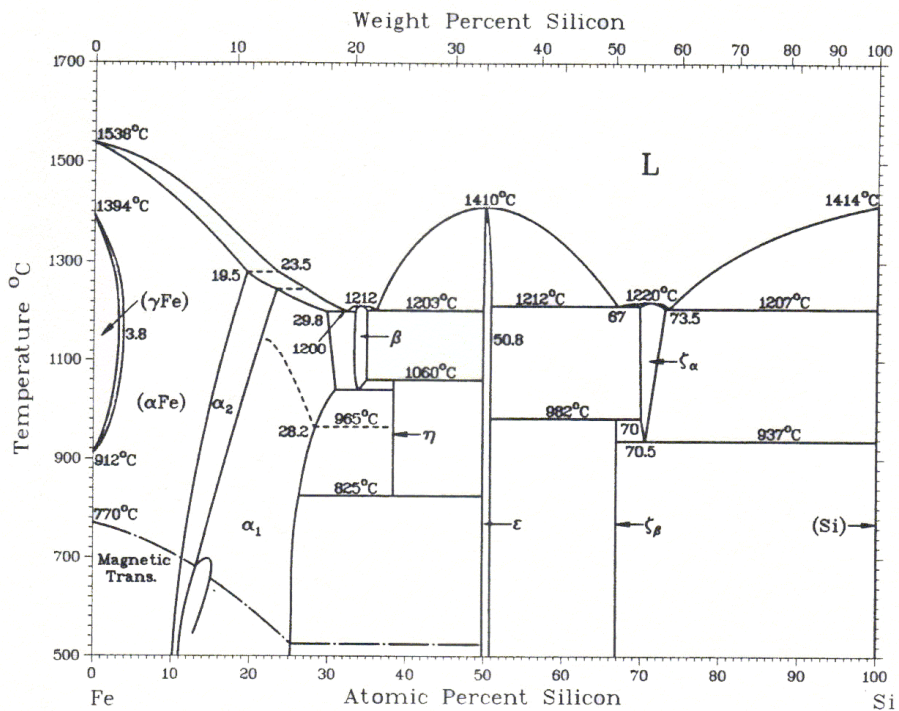
1. Diagramme de phase Fe-Cu



2. Diagramme de phase Fe-Mn



3. Diagramme de phase Fe-Ni



4. Diagramme de phase Fe-Si

Annexe 2

Comparaison entre différents pseudopotentiels

Les calculs *ab initio* reposent sur un certain nombre d'approximations, comme nous avons pu le voir dans le Chapitre I. Le choix de ces approximations est déterminant pour la validité des résultats. Par exemple, il est aujourd'hui clairement établi que dans le Fe- α , l'approximation du gradient généralisé (GGA) doit être préférée à l'approximation de la densité locale (LDA) pour décrire le nuage électronique. Cependant, concernant la description de l'interaction électron – noyau, le choix du pseudopotentiel à utiliser pour les métaux de transition 3d fait l'objet de débats, certains utilisant des pseudo potentiels ultra doux (en anglais Ultra Soft Pseudo Potentials : USPP), d'autres des pseudopotentiels de type PAW (en anglais, Projector Augmented Wave).

I. Description des méthodes USPP et PAW [1, 2]

Dans l'approche des pseudo potentiels, seuls les électrons de valence sont explicitement pris en compte. Les électrons de cœur sont « gelés » avec le noyau et l'interaction entre le cœur et les électrons de valence est décrite par un pseudopotentiel. Pour décrire ce pseudo potentiel, Vanderbilt [3], en 1990, a mis au point des pseudopotentiels ultra doux, puis Blöchl [4], en 1994, a mis en place d'autres pseudo potentiels de type (PAW).

L'objectif des pseudopotentiels ultradoux est de remplacer le « vrai » potentiel électrons – cœur ionique par un potentiel beaucoup plus doux, nécessitant donc moins d'ondes planes et permettant des calculs plus rapides. Pour assurer une bonne transférabilité, grâce à une technique de multiprojecteurs, les dérivées logarithmiques du vrai potentiel et du pseudopotentiel sont égalisées pour plusieurs énergies. Contrairement à l'approche traditionnelle des pseudopotentiels, la contrainte de la conservation de la norme a été supprimée. Ainsi, les pseudo-fonctions d'onde sont plus douces. Cependant, se pose alors le problème de la conservation de la charge. Afin de retrouver une densité de charges correcte, celle-ci est complétée sur les pseudo-orbitales par une augmentation de charge dans la région de cœur. Ainsi, la densité électronique est divisée en une partie douce délocalisée et une partie dure localisée dans les régions de cœur qui représente les changements rapides de densité. La méthode USPP permet d'aboutir à une description fiable de nombreux systèmes en utilisant des énergies de coupure beaucoup plus basses que dans le cas de pseudo-potentiels à norme conservée. Avec cette approche, les temps de calcul sont donc réduits.

L'approche PAW repose sur les mêmes idées que les potentiels ultra doux : elle utilise des multiprojecteurs et est à norme non-conservée. La différence avec les pseudopotentiels ultradoux concerne la reconstruction de la densité électronique. La méthode PAW a été élaborée afin de séparer les états de valence et de cœur tout en gardant la fonction d'onde tout-électron complète. Puisque cette fonction d'onde varie rapidement à proximité du noyau, toutes les intégrales sont évaluées comme une combinaison d'intégrales de fonctions douces

étendues dans tout l'espace plus des contributions localisées évaluées par une intégration radiale sur des sphères autour de chaque atome.

II. Comparaison entre des énergies obtenues par chaque approche

Afin de parvenir à faire un choix entre les méthodes USPP et PAW, plusieurs calculs d'énergie ont été effectués avec ces deux méthodes. Les énergies obtenues ont alors été comparées entre elles et aux données expérimentales que nous possédons. Une partie des énergies que nous avons comparées apparaît dans le Tableau I.

Tableau I : Comparaison entre des valeurs d'énergies obtenues avec les approximations USPP et PAW. 1nn signifie que la liaison est de type premier voisin et 2nn que la liaison est de type second voisin. Les cases des résultats les plus proches des données ou des tendances expérimentales sont grisées.

Energies (eV)	Taille de la supercellule	USPP	PAW	Exp
$E_{\text{solution}} (\text{Cu} \rightarrow \text{Fe})$	128 atomes	0,55	0,82	
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Cu}) 1\text{nn}$	128 atomes	0,16	0,30	0,11 [5];
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Cu}) 2\text{nn}$	128 atomes	0,21	0,12	0,14 [6]
$E_{\text{solution}} (\text{Ni} \rightarrow \text{Fe})$	128 atomes	-0,17	0,24	
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Ni}) 1\text{nn}$	54 atomes	0,01	0,17	0,21 [5] ;
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Ni}) 2\text{nn}$	54 atomes	0,17	0,2	0,22 [6]
$E_{\text{liaison}} (\text{Mn} - \text{Mn}) 1\text{nn}$	54 atomes	-0,20	0,07	
$E_{\text{liaison}} (\text{Mn} - \text{Mn}) 2\text{nn}$	54 atomes	-0,23	0,03	
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Mn}) 1\text{nn}$	54 atomes	0,09	0,15	
$E_{\text{liaison}} (\text{lac} - \text{Mn}) 2\text{nn}$	54 atomes	0,06	0,05	0,15 [6]

D'après les résultats collectés dans le Tableau I, le choix entre les deux méthodes USPP et PAW ne semble pas trivial puisque les résultats les plus en accord avec l'expérience sont parfois obtenus avec la méthode USPP et parfois avec la méthode PAW.

Pour le système FeCu, l'énergie de solution est largement plus élevée avec la méthode PAW qu'avec la méthode USPP. Avec l'algorithme de Metropolis et le code de MCC, nous avons déterminé les limites de solubilité du Cu correspondantes. L'énergie de solution égale à 0,82 eV conduit à une limite de solubilité inférieure à 0,001 %at. à 500 °C alors que l'énergie de solution égale à 0,55 eV conduit à une limite de solubilité de 0,04 %at. à cette même température. Cette dernière valeur est plus proche de la limite de solubilité expérimentale estimée à 0,1 %at. [7]. En ce qui concerne les énergies de liaison lacune - Cu premiers et seconds voisins, aucune approximation ne semble conduire à des valeurs proches des valeurs expérimentales. En effet, dans les deux séries de valeurs, une des énergies est forte (0,21 eV en USPP et 0,30 eV en PAW), alors que les données expérimentales n'excèdent pas 0,14 eV. Le résultat obtenu en USPP paraît plus acceptable.

Pour le système FeNi, l'énergie de solution est négative ($-0,12$ eV) avec la méthode USPP et positive avec la méthode PAW ($0,24$ eV). Dans le diagramme de phase FeNi, une phase FeNi₃, même si elle n'est pas très stable, existe. Ceci signifie que la liaison Fe – Ni est légèrement plus favorable que la liaison Ni – Ni. Par conséquent, l'énergie de mélange ne doit pas être positive. Pour les énergies de liaison lacune – Ni premiers et seconds voisins, les deux séries de valeurs donnent des valeurs en accord avec la valeur expérimentale.

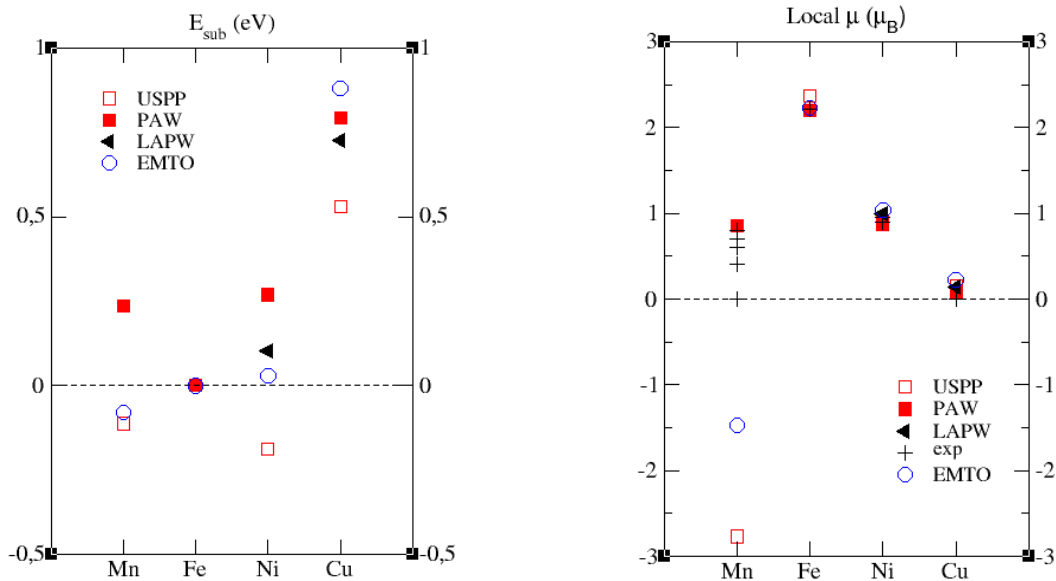
Pour le système FeMn, les énergies de liaison entre deux atomes de Mn premiers et seconds voisins obtenues avec la méthode PAW sont en meilleur accord avec le diagramme de phase que celles obtenues avec la méthode USPP à cause du caractère quasi idéal de la solution FeMn. En ce qui concerne les énergies de liaison lacune – Mn premiers et seconds voisins, la valeur obtenue avec la méthode PAW pour la liaison de type premier voisin est en parfait accord avec la valeur expérimentale.

Avec les exemples exposés, il apparaît clairement qu'il est difficile d'affirmer qu'une méthode donne de meilleurs résultats que l'autre, même si la méthode PAW, développée plus récemment, décrit mieux les électrons de cœur, donc décrit mieux l'interaction électron – noyau.

Dans ce contexte, Olsson [8] a comparé des énergies de solution et les moments magnétiques correspondants obtenus avec ces deux méthodes aux énergies de solution et aux moments magnétiques obtenus avec les méthodes LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) et EMTO (Exact Muffin-Tin Orbital), qui sont d'autres méthodes tout électron récemment développées [1]. LAPW semble être la méthode la plus fiable, à ce jour, pour décrire les structures électroniques. Les résultats obtenus pour le Fe, le Mn, le Ni et le Cu apparaissent dans le Graphique I. Concernant les moments magnétiques, ceux-ci sont tous très voisins pour le Cu et le Ni. Pour le Fe, le moment obtenu avec la méthode USPP est légèrement plus élevé que ceux obtenus avec les autres méthodes. Pour le Mn, c'est très clairement le moment magnétique obtenu avec la méthode PAW qui est le plus proche des valeurs expérimentales positives, celui obtenu avec la méthode USPP étant très largement négatif. Concernant les énergies de solution, les valeurs obtenues avec la méthode PAW sont toutes plus élevées que celles obtenues avec la méthode USPP. Les valeurs obtenues avec la méthode LAPW sont intermédiaires et plus proches des valeurs obtenues avec la méthode PAW. La méthode EMTO, en revanche, donne une valeur très proche de la valeur USPP pour le Mn, très proche de la valeur PAW pour le Cu et intermédiaire pour le Ni.

D'après ces comparaisons de calculs, il semble donc que la méthode PAW donne de meilleurs résultats pour le calcul du moment magnétique. Néanmoins, lorsque l'on examine les énergies de solution présentées dans le Graphique I, il n'apparaît pas aussi évident de faire un choix entre les deux méthodes.

Graphique I : Energies de solution et moments magnétiques obtenus dans des supercellules de 54 atomes avec les méthodes USPP, PAW et LAPW pour les systèmes FeCu, FeMn et FeNi. Les données expérimentales sont également ajoutées quand elles existent.



III. Conclusion

La méthode PAW semble donner de meilleures valeurs de moments magnétiques, en revanche, les énergies de solution ne sont pas toujours bien en accord avec l'expérience et les énergies obtenues avec d'autres méthodes tout-électron.

Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser les données calculées avec la méthode USPP puisqu'elles semblent donner des valeurs d'énergies plus consistantes avec les diagrammes de phases Fe - X (X = Cu, Ni, Mn et Si). Ces tendances sont déterminantes car elles fixent l'évolution de la précipitation dans le modèle de MCC.

Bibliographie de l'Annexe 2

-
- [1] R.M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, ed. Cambridge (2004).
 - [2] G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
 - [3] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
 - [4] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
 - [5] A. Möslang, E. Albert, E. Recknagel et A. Weidinger, *Hyperfine Interact.* 15/16, (1983) 409.
 - [6] G. Brauer et K. Popp, *Phys. Status Solidi B* 102 (1987) 79.
 - [7] M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige et G. Covarel, *Phil. Mag.*, Vol. 85, No. 20 (2005) 2197.
 - [8] P. Olsson, communication privée.

Simulations numériques à l'échelle atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques

Dans ce travail, nous avons développé un modèle de diffusion des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) permettant de simuler par Monte Carlo cinétique (MCC) la formation d'amas riches en solutés observés expérimentalement dans des alliages modèles de type FeCuNiMnSi irradiés ainsi que dans l'acier de cuve.

Des calculs de structure électronique nous ont permis de caractériser les interactions existant entre les défauts ponctuels et les différents atomes de solutés. Chacun des solutés établit des liaisons attractives avec la lacune. Le Mn, quant à lui, élément ayant le moins d'affinité avec la lacune, établit des liaisons plus favorables avec l'interstitiel. Les énergies de liaison, de migration ainsi que d'autres propriétés à l'échelle atomique, déterminées par calculs *ab initio*, nous ont conduits à un jeu de paramètres pour le code de MCC. Dans un premier temps, ces paramètres ont été optimisés sur des expériences de recuit thermique réalisées sur l'alliage binaire FeCu et sur des alliages complexes, décrites dans la littérature. Les simulations de recuit thermique montrent qu'en présence de lacunes, tous les solutés migrent et forment des amas, en respectant les tendances observées expérimentalement. Pour simuler l'évolution de la microstructure sous irradiation, nous avons, dans un second temps, introduit les interstitiels dans le code de MCC. Leur présence rend plus efficace le transport du Mn. Les premières simulations d'irradiation par des électrons et des neutrons montrent que le modèle reproduit dans l'ensemble des résultats qualitativement en accord avec les tendances observées expérimentalement.

Mots clés : calculs *ab initio*, Monte Carlo cinétique atomique, dommage d'irradiation, défauts ponctuels, alliages de Fe

Numerical atomic scale simulations of the microstructural evolution of ferritic alloys under irradiation

In this work, we have developed a model of point defect (vacancies and interstitials) diffusion whose aim is to simulate by kinetic Monte Carlo (KMC) the formation of solute rich clusters observed experimentally in irradiated FeCuNiMnSi model alloys and in pressure vessel steels.

Electronic structure calculations have been used to characterize the interactions between point defects and the different solute atoms. Each of these solute atoms establishes an attractive bond with the vacancy. As for Mn, which is the element which has the weakest bond with the vacancy, it establishes more favourable bonds with interstitials. Binding energies, migration energies as well as other atomic scale properties, determined by *ab initio* calculations, have led to a parameter set for the KMC code. Firstly, these parameters have been optimised on thermal ageing experiments realised on the FeCu binary alloy and on complex alloys, described in the literature. The vacancy diffusion thermal annealing simulations show that when a vacancy is available, all the solutes migrate and form clusters, in agreement with the observed experimental tendencies. Secondly, to simulate the microstructural evolution under irradiation, we have introduced interstitials in the KMC code. Their presence leads to a more efficient transport of Mn. The first simulations of electron and neutron irradiations show that the model results are globally qualitatively coherent with the experimentally observed tendencies.

Key words: *ab initio* calculations, atomic Kinetic Monte Carlo, radiation damage, point defects, Fe alloys.