N° d'ordre : 40457

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

Raoul NGAYAM HAPPY
Ingénieur de l'ISMANS

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

Soutenue le 17 décembre 2010 devant la commission d'examen :

M.J. CATURLA	Rapporteur
M. PEREZ	Rapporteur
A. ALMAZOUZI	Examinateur
A. LEGRIS	Examinateur
E. MESLIN	Examinateur
C. PAREIGE	Examinateur
C. DOMAIN	Co-encadrant
C.S. BECQUART	Directrice de thèse

Tu as pourtant toujours été là …

A.M.D.G

Remerciements

Ce travail de thèse est le résultat de l'implication à des niveaux divers de plusieurs personnes que je tiens à remercier.

Bien entendu en premier lieu, je tiens à remercier infiniment Mademoiselle **Charlotte Becquart**, ma directrice de thèse, et Monsieur **Christophe Domain**, mon co-encadrant à eDF, avec qui cette aventure a commencé il y a plus de quatre ans, lorsqu'ils sont venus dans mon école d'ingénieur, l'ISMANS, encadrer des travaux pratiques de dynamique moléculaire et Monte Carlo. Depuis ce temps, ils n'ont pas cessé de m'accompagner et de m'encourager dans mon parcours. Dans leurs styles respectifs mais efficacement complémentaires, ils ont su parfaitement m'apporter tout ce qui a contribué à faire de moi le docteur que je suis aujourd'hui. Pour cela, je leur dis aussi ma profonde gratitude.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre plusieurs entités et s'est déroulé dans un contexte de transition autant des entités elles mêmes que de leurs responsables. Cependant, il m'est important de les remercier tous.

Concernant le laboratoire universitaire, au début de ma thèse, j'ai été accueilli au sein du Laboratoire de Physique Métallurgie et Génie des Matériaux (LMPGM) de Lille, dirigé par Monsieur **Jean-Paul Morniroli** que je remercie. Avec d'autres laboratoires, le LMPGM a fusionné et donné naissance à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) dont je remercie chaleureusement Monsieur **Alexandre Legris**, le directeur, pour sa bienveillance et son soutien. Je tiens aussi à le remercier d'avoir accepté de faire partie et de présider le jury de ma thèse.

J'ai effectué la quasi-totalité de mes trois années de thèse au sein du Groupe Métallurgie du Département des Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) d'eDF R&D. Au début de ma thèse le Groupe et le Département étaient respectivement dirigés par Monsieur **Jean-Paul Massoud** et Monsieur **Pascal Mialon** à qui j'exprime ma gratitude profonde pour m'avoir accueilli et offert des conditions optimales de travail. Je tiens aussi à remercier Monsieur Massoud pour sa sollicitude et le soutien qu'il m'a toujours exprimé. Messieurs Massoud et Mialon ont été remplacés au cours de ma thèse respectivement par Messieurs **Olivier Dupond** et **Christophe Varé**, que je tenais aussi à remercier.

Ce travail de thèse a été financé par deux projets européens, PERFECT et PERFORM-60, qui sont, en fait, le deuxième la continuité du premier. J'adresse mes remerciements sincères à Monsieur **Sylvain Leclercq** qui a assuré la transition entre les deux projets. Le projet PERFORM-60, en cours, est coordonné par Monsieur **Abderrahim Al Mazouzi** que je souhaite aussi remercier du fond du cœur pour sa bonne humeur qu'il n'a cessé de me transmettre, son soutien, ses conseils précieux, et sa participation à mon jury de thèse.

J'adresse un très grand merci à Monsieur **Michel Perez**, qui a accepté, en tant que rapporteur de ma thèse, d'aller au bout des plus de deux cents pages que compte ce manuscrit. Comment ne pas en même temps associer à ces remerciements Madame **Maria José Caturla**, qui elle aussi, a accepté d'être rapporteur de ma thèse alors qu'elle n'est pas francophone. Qu'ils

soient par ailleurs remerciés tous deux pour leurs commentaires pertinents au sujet de ce travail.

Je voudrais aussi sincèrement remercier d'autres personnes qui ont été directement ou indirectement impliquées dans ce travail :

Madame **Cristelle Pareige** a suivi cette thèse dès son lancement et a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je la remercie infiniment pour les discussions que nous avons eues et ses commentaires pertinents.

Madame **Estelle Meslin** a aussi accepté de faire partie de mon jury de thèse et par ailleurs, son travail de thèse a été pour moi une référence sur les aspects expérimentaux du dommage d'irradiation dans les aciers ferritiques.

J'ai aussi beaucoup appris de Messieurs **Philippe Pareige**, **Bertrand Radiguet**, et **Hefei Huang**, qui m'ont apporté de précieux éclairages sur la sonde atomique et l'analyse des résultats qui en découlent.

Je suis infiniment reconnaissant envers Monsieur **Pär Olsson** à qui je dois énormément. Je le remercie pour sa disponibilité sans limite, sa gentillesse hors norme, et surtout ses précieux conseils.

J'adresse aussi des remerciements sincères à Messieurs **Gilles Adjanor**, **Lorenzo Malerba**, **Pierre Perrot**, et **Patrick Todeschini**, pour les discussions que nous avons eu sur le sujet.

Autant à eDF qu'à Lille, j'ai travaillé dans une très bonne ambiance qui stimule, aux côtés de collègues que je me dois de remercier.

A eDF, je remercie particulièrement mes deux collègues de bureau, le génial **Davide Costa** pour nos passionnantes discussions existentielles, et l'exceptionnel **Karim Sebbari**, avec qui j'ai fait du chemin et vécu des aventures humaines extraordinaires qui m'ont beaucoup apporté. Un grand merci à Monsieur **Philippe Baranek** pour sa générosité surtout dans les derniers mois de ma thèse. Je remercie enfin tous les autres collègues et thésards du département que j'ai côtoyés, **Sanae**, **Stéphanie**, **Frédéric**, **Hadrien**, **Sylvain**, **Bruna**, **Antoine**, **Sophie**, **Amadou**, **Bandiougou**, **Laurence**, **Anaïs**, **Stéphane**, **Lucie**, **Maximilien**, et tous les autres.

A Lille, je remercie tout le laboratoire et en particulier, **Andrée de Backer**, **Floriane Leaux**, **Jean Baptiste Piochaud**, et **Hélène Bultel**, qui m'ont très bien accueilli et entouré les dernières semaines avant la soutenance, et qui ont surtout aidé à bien préparer ma présentation finale.

Je termine ma série de dédicaces en remerciant ma famille et mes proches qui ont aussi été très importants pour moi pendant toutes ces années. Je pense tout d'abord à mes adorables parents, **Victor et Hélène Ngayam** qui ont consenti énormément de sacrifices pour moi. Je pense à **Chimène Ngotcho** ma tante et **Josiane Ngayam Tina** ma sœur, que j'appelle très affectueusement mes deuxième et troisième mamans, mes soutiens indéfectibles. Je pense à **Hippolyte**, **Marie-Thérèse**, **Mireille**, **Gaelle**, **Stella**, **Olivia**, **Rodrick**, **Frank**, **Brice**, **Franck** et tous les autres que je n'ai pas cités mais que je n'oublie pas. Je pense enfin à **Alifa Assaki**, mon ami de toujours, mon ami de tout jour.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **1**

I. CONTEXTE INDUSTRIEL 1
II. DEMARCHE ET OBJECTIFS 3
III. ORGANISATION DU MANUSCRIT 5

CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE **7**

I. PREAMBULE : LE DOMMAGE D'IRRADIATION 7
II. STABILITE ET MOBILITE DES INTERSTITIELS ET DE LEURS AMAS 8
II.A. Le mono-interstitiel de fer *9*
II.B. Les amas d'interstitiels glissiles *10*
II.C. Les amas d'interstitiels sessiles *12*
III. LE RECUIT ISOCHRONE DU FER PUR ET D'ALLIAGES DILUES FE – X 13
III.A. Généralités et caractéristiques *13*
III.B. Le recuit isochrone dans le fer pur *15*
III.B.1. Les interstitiels et leurs amas 16
III.B.1.a. Le niveau I 16
III.B.1.b. Le niveau II 16
III.B.2. Les lacunes (niveau III) 16
III.B.3. Energies d'activation 17
III.B.4. Résultats de simulation 17
III.C. Le recuit isochrone d'alliages binaires dilués *19*
III.C.1. Influence du Cu 19
III.C.2. Influence du Mn 20
III.C.3. Influence du Ni 21
III.C.4. Influence du Si 22
III.C.5. Influence du P 22
III.C.6. Influence du C 22
IV. EVOLUTION NANOSTRUCTURALE SOUS IRRADIATION 23
IV.A. Résultats expérimentaux *23*
IV.A.1. Evolution nanostructurale dans le fer pur 23
IV.A.1.a. Influence de la dose d'irradiation 23
IV.A.1.b. Influence du flux d'irradiation 25
IV.A.1.c. Influence de la température d'irradiation 26
IV.A.1.d. Influence de la présence des solutés 26
IV.A.2. Formation et évolution des amas enrichis en Cu 27
IV.A.2.a. Mécanismes de formation 28
IV.A.2.b. Influence de la dose d'irradiation 29
IV.A.2.c. Influence du flux d'irradiation 29
IV.A.2.d. Influence de la température d'irradiation 30
IV.A.2.e. Influence de la concentration de Cu dans l'alliage 30
IV.A.2.f. Influence de la présence des solutés 31
IV.A.2.f. (i) Influence du Mn 31
IV.A.2.f. (ii) Influence du Ni 32
IV.A.2.f. (iii) Influence du Mn et du Ni 32
IV.A.2.f. (iv) Influence du Si 33

IV.A.3. Formation et évolution des amas de solutés sans Cu ... 33
IV.A.3.a. L'alliage Fe – Mn ... 34
IV.A.3.b. L'alliage Fe – Ni ... 34
IV.A.3.c. L'alliage Fe – MnNi ... 34
IV.A.3.c. (i) Influence de la dose et du flux d'irradiation ... 34
IV.A.3.c. (ii) Influence du Cu ... 35
IV.A.4. Evolution nanostructurale dans les aciers de cuve ... 35
IV.A.4.a. Formation des amas de solutés ... 35
IV.A.4.b. Influence du flux d'irradiation ... 37
IV.A.4.c. Influence de la température d'irradiation ... 37
IV.A.5. Bilan des études expérimentales sur l'évolution nanostructurale sous irradiation ... 38
IV.B. Résultats de simulation numérique ... 38
IV.B.1. Modélisation du dommage d'irradiation dans le fer pur ... 41
IV.B.1.a. Influence de la dose d'irradiation ... 41
IV.B.1.b. Influence du flux d'irradiation ... 42
IV.B.1.c. Influence de la température d'irradiation ... 42
IV.B.2. Modélisation du dommage d'irradiation dans les alliages dilués ... 43
V. SEGREGATION INTERGRANULAIRE ET ROLE DU PHOSPHORE ... 44
V.A. Propriétés du phosphore à l'échelle atomique ... 45
V.B. Ségrégation du phosphore aux joints de grains ... 45
VI. LE ROLE DU CARBONE ... 47
VI.A. Propriétés du carbone à l'échelle atomique ... 47
VI.A.1. Le carbone dans le Fe-α ... 47
VI.A.2. Les interactions défauts ponctuels – carbone ... 47

CHAPITRE II. METHODES ET MODELES ... 51

I. LES CALCULS AB *INITIO* ... 52
I.A. Energie d'un système ... 52
I.B. Choix du modèle d'interaction électrons – ions ... 54
I.C. Le code ab initio et les paramètres utilisés ... 55
II. LA METHODE DE MONTE CARLO ... 55
II.A. L'équation maîtresse ... 56
II.B. L'algorithme de Metropolis ... 57
II.C. L'algorithme du temps de résidence ... 57
III. LE MODELE DE COHESION ... 59
III.A. Energie de migration de référence ... 60
III.B. Energie totale du système ... 61
III.B.1. Paramètres lacune – solutés ... 62
III.B.2. Paramètres dumbbell – solutés ... 64
IV. TECHNIQUES DE CALCULS UTILISEES ... 68
IV.A. Simulation de l'expérience de recuit ... 68
IV.A.1. Le recuit thermique et le recuit de post-irradiation ... 68
IV.A.2. Le recuit isochrone ... 68
IV.A.2.a. L'étape d'irradiation ... 69
IV.A.2.b. Les paires de Frenkel ... 69
IV.A.2.c. Suivi du recuit isochrone ... 70
IV.A.2.d. Echantillonnage des données ... 71
IV.B. Simulation de l'expérience d'irradiation sous flux ... 72
IV.C. Détection des amas dans le modèle ... 73
IV.C.1. Nature des amas ... 74
IV.C.2. Composition, taille, et densité des amas ... 75
IV.D. Détermination de la limite de solubilité ... 76
IV.E. Méthode de calcul des données ab initio ... 76
IV.E.1. Energie de liaison ... 76
IV.E.2. Energie de solution ... 77
IV.E.3. Energie de formation de la lacune ... 77
IV.E.4. Energie de migration ... 77

CHAPITRE III. DETERMINATION ET VALIDATION DES MECANISMES ELEMENTAIRES : CALCULS *AB INITIO*, RECUITS ISOCHRONES ET PHASES D'EQUILIBRE 79

I. OPTIMISATION DES PARAMETRES DUMBBELL – SOLUTES 80
I.A. Simulation du recuit isochrone dans le fer pur 80
I.B. Simulation du recuit isochrone d'alliages binaires dilués 84
I.B.1. Alliages Fe – Mn 84
I.B.1.a. Niveau I de la restitution 86
I.B.1.b. Niveau II de la restitution 87
I.C. Bilan des résultats de simulation des expériences de recuit isochrone 90
II. INTRODUCTION DU PHOSPHORE DANS LE MODELE DE COHESION 91
II.A. Paramètres lacune – phosphore 91
II.A.1. Optimisation des propriétés « de paramétrage » 93
II.A.2. Recuit thermique de l'alliage Fe – 1 %at. P 94
II.A.3. Détermination des interactions phosphore – solutés 96
II.B. Paramètres dumbbell – phosphore 96
II.B.1. Niveau I de la restitution 96
II.B.2. Niveau II de la restitution 99
II.B.3. Détermination des interactions phosphore – solutés via l'interstitiel 101
II.C. Mobilité du P et ségrégation sur les puits de DP 102
II.D. Bilan sur le paramétrage du phosphore dans le modèle 103
III. LE CARBONE DANS LE MODELE DE COHESION 104
III.A. Création du sous-réseau octaédrique 104
III.B. Interactions carbone – carbone 105
III.C. Interactions interstitiel – carbone 108
III.D. Interactions lacune – carbone 110
III.D.1. Paramétrage de l'énergie de liaison lacune – carbone 111
III.D.2. Recuit isochrone du fer pur et des alliages Fe – C : migration des lacunes 113
III.E. Interactions soluté – carbone 115
III.F. Recuit thermique de l'alliage Fe – CuMnNiSiP – C 116
III.G. Bilan sur l'introduction du C dans le modèle 118
IV. STABILITE ET MOBILITE DES INTERSTITIELS ET DE LEURS AMAS 118
IV.A. Stabilité des amas d'interstitiels glissiles 120
IV.A.1. Stabilité du di-interstitiel glissile en présence des solutés 120
IV.A.2. Stabilité du tri-interstitiel glissile en présence des solutés 123
IV.B. Stabilité des amas d'interstitiels sessiles 126
IV.B.1. Stabilité du di-interstitiel sessile en présence des solutés 127
IV.B.2. Stabilité du tri-interstitiel sessile en présence des solutés 129
IV.B.3. Stabilité comparée des amas d'interstitiels glissiles et sessiles 132
IV.C. Migration des interstitiels et de leurs amas 133
IV.C.1. Migration du mono-interstitiel en présence des solutés 133
IV.C.2. Migration du di-interstitiel glissile au voisinage des solutés 134
IV.C.3. Migration du di-interstitiel sessile dans le fer pur 135
IV.C.4. Bilan sur l'étude la stabilité et de la mobilité des interstitiels et de leurs amas 136
V. ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES PAR SIMULATIONS DE MONTE CARLO METROPOLIS 137
V.A. Les alliages binaires 137
V.A.1. L'alliage Fe – Cu 137
V.A.2. Les autres alliages binaires 139
V.B. L'alliage Fe – MnNi 140
V.C. Les alliages Fe – CuMn et Fe – CuMnNi 141
V.C.1. Alliages fortement sursaturés en Cu 141
V.C.2. Alliages faiblement sursaturés en Cu 143
V.D. Alliages complexes Fe – CuMnNiSiP 146
V.E. Bilan 148
VI. CONCLUSION ET BILAN DU CHAPITRE 149

CHAPITRE IV. EVOLUTION NANOSTRUCTURALE SOUS IRRADIATION 151

I. FE PUR 152
I.A. Les amas d'interstitiels 152
I.A.1. Effet de la dose d'irradiation 152
I.A.2. Influence du flux d'irradiation 153
I.A.3. Influence de la température 154
I.B. Les amas de lacunes 156
I.B.1. Conditions de formation d'amas de lacunes stables 156
I.B.2. Formation et évolution des amas de lacune à 70 °C 156
I.C. Formation des amas de défauts ponctuels à 200 °C 158
II. ALLIAGES MODELES FE – CU 159
II.A. L'alliage Fe – 0,1 %at. Cu 159
II.A.1. Réduction du flux simulé 161
II.A.2. Augmentation de la température simulée 162
II.A.3. Augmentation de la concentration de Cu 163
II.B. Influence de la température d'irradiation 164
II.C. Influence du flux d'irradiation 164
II.D. Influence de la concentration de Cu 166
II.E. Influence du Cu sur la formation des défauts ponctuels 167
II.F. Etude des mécanismes de précipitation dans l'alliage Fe – Cu 169
II.G. Bilan : alliages modèles Fe – Cu 170
III. ALLIAGES MODELES FE – X 171
III.A. L'alliage Fe – Mn 172
III.B. L'alliage Fe – Ni 174
III.C. L'alliage Fe – Si 175
III.D. L'alliage Fe – P 176
III.E. Bilan : alliages modèles Fe – X 177
IV. ALLIAGES MODELES FE – CUX 177
IV.A. Influence du Mn 178
IV.B. Influence du Ni 180
IV.C. Influence du Si 181
IV.D. Influence du P 182
IV.E. Bilan : alliages modèles Fe – CuX 184
V. ALLIAGES MODELES FE – MNNI 184
V.A. L'alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni 185
V.B. Mécanismes de précipitation dans l'alliage Fe – MnNi 186
V.C. Influence du flux d'irradiation 187
V.D. Influence de la concentration de Ni dans l'alliage 188
V.E. Influence du Mn et du Ni sur la formation des amas de défauts ponctuels 188
V.F. Bilan : alliages modèles Fe – MnNi 189
VI. ALLIAGES MODELES FE – CUMNNI 190
VI.A. L'alliage Fe – 0,15 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni 190
VI.B. Influence du Cu sur la précipitation du Mn et du Ni et la formation des amas riches en Mn et Ni 193
VI.C. Influence du Mn et du Ni sur la précipitation du Cu et la formation des amas riches en Cu 194
VI.D. Evolution des amas de Cu et des amas enrichis en Mn et Ni 196
VI.E. Bilan : alliages modèles Fe – CuMnNi 198
VII. ALLIAGES COMPLEXES 198
VII.A. L'alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P 198
VII.B. Stabilité thermique des amas de solutés et des complexes défauts ponctuels – solutés. 201
VII.C. Influence de la teneur de l'alliage en Cu 203
VII.D. Rôle de la cascade sur la formation des amas de solutés 205
VIII. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS 207

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 213

LISTE DES REFERENCES 217

ANNEXE 1 : LES METHODES EXPERIMENTALES 231

I. LA SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE 231
II. L'ANNIHILATION DES POSITONS 231
III. LA DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES 232
IV. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION 232

ANNEXE 2 : LES INTERACTIONS DE PAIRES LACUNE - SOLUTES 235

ANNEXE 3 : ETUDE PARAMETRIQUE DES ENERGIES DE LIAISON ET DE MIGRATION DUMBBELLS - SOLUTES 237

V. FORMATION DU DUMBBELL MIXTE $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$ 237
V.A. Cas 1 : $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X = E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$ 237
V.B. Cas 2 : $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X < E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$ 239
V.C. Cas 3 : $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X > E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$ 240
VI. CAS 4 : PIEGEAGE DU DUMBBELL MIXTE $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$ PAR LE SOLUTE X SUR UN SITE EN COMPRESSION 241
VII. CAS 5 : FORMATION DE L'HETERO-INTERSTITIEL MIXTE $\langle 110 \rangle_{X\text{-}X}$ 242
VIII. CAS 6 : PIEGEAGE DU DUMBBELL DE FER PAR LE SOLUTE X SUR UN SITE EN COMPRESSION 243
IX. CAS 7 : PIEGEAGE DU DUMBBELL DE FER PAR LE SOLUTE X SUR UN SITE EN TENSION 245
X. SYNTHESE DES RESULTATS 246

ANNEXE 4 : DIAGRAMMES DE PHASE DES ALLIAGES BINAIRES 249

XI. FE – CU 249
XII. FE – MN 250
XIII. FE – NI 251
XIV. FE – SI 252
XV. FE – P 253
XVI. FE – C 254

ANNEXE 5 : SIMULATION DU RECUIT ISOCHRONE DES ALLIAGES BINAIRES FE – CU, FE – NI, ET FE – SI 255

XVII. ALLIAGES FE – CU 255
XVII.A. Niveau I de la restitution 256
XVII.B. Niveau II de la restitution 257
XVIII. ALLIAGES FE – NI 259
XVIII.A. Niveau I de la restitution 260
XVIII.B. Niveau II de la restitution 261
XIX. ALLIAGES FE – SI 263
XIX.A. Niveau I de la restitution 263
XIX.B. Niveau II de la restitution 266

ANNEXE 6 : ALLIAGES ET CONDITIONS D'IRRADIATION ETUDIES 275

ANNEXE 7 : 277

Liste des acronymes

AES : Auger Electron Spectroscopy (spectrométrie Auger)
AP : Annihilation de Positons
CALPHAD : CALculation of Phase Diagrams
cc : cubique centré
DFT : Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)
DM : Dynamique Moléculaire
DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles
DP : Défauts Ponctuels
Dpa : déplacements par atome
GGA : Generalized Gradient Approximation (Approximation du gradient généralisé)
HF : (méthode de) Hartree-Fock
JDG : Joint De Grains
KS : (méthode de) Kohn et Sham
LAKIMOCA : LAttice KInetic MOnte CArlo
LDA : Local Density Approximation (approximation de la densité locale)
MCC (A, O, E) : Monte Carlo Cinétique Atomique, d'Objets, d'Evénements
MCM : Monte Carlo Métropolis
MET : Microscopie Electronique en Transmission
PAW : Projector Augmented Wave
PF : Paires de Frenkel
PKA : Primary Knock-on Atom (premier atome percuté par le neutron)
REP : Réacteurs à Eau Pressurisée
SAT : Sonde Atomique Tomographique
USPP : Ultra Soft Pseudo Potentials (pseudo-potentiels ultra doux)
VASP : Vienna Ab initio Simulation Package
VWN : Vosko-Wilk-Nusair
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X)

Introduction générale

I. Contexte industriel

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. Afin de veiller à la bonne tenue des éléments proches du réacteur, un programme de surveillance a été mis en place (article 41 de l'arrêté du 26 Février 1974) qui permet de suivre l'évolution sous irradiation des propriétés mécaniques des matériaux [Akamatsu93]. Ce programme de surveillance a permis de proposer des formules dites de fragilisation. Ainsi, pour les cuves françaises, la formule de Fragilisation par Irradiation Moyenne (FIM) [Petrequin96] peut être donnée par la relation suivante :

$$\Delta RT_{NDT}(FIM) = (13{,}7 + 1537(P - 0{,}008) + 238(Cu - 0{,}08) + 192Ni^2Cu)\Phi^{0{,}35} \qquad \textbf{Équation 0.1}$$

où ΔRT_{NDT} est le décalage de la température de référence de la transition ductile – fragile.
Les teneurs en éléments fragilisants (P, Cu, Ni) sont données en %pds ;
$P - 0008 = 0$ 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}.

Cependant les mécanismes de fragilisation des matériaux de structure soumis à l'irradiation ne sont pas tous bien compris et les prédictions fondées sur des bases purement statistiques prenant en compte la composition chimique et la fluence nécessitent de prendre des marges par rapport aux résultats des essais du programme de surveillance. **Comprendre le phénomène de fragilisation sous irradiation est donc un défi important pour prolonger la durée vie des composants, celle de la cuve étant particulièrement critique dans la mesure où elle ne peut pas être remplacée**.

Cette fragilisation est associée à des modifications de la microstructure et l'on sait maintenant que les variables les plus importantes de ce problème sont la composition chimique du matériau et sa microstructure, ses chargements thermo-mécaniques et l'irradiation qu'il a subie. Si l'état initial du matériau et son histoire thermo-mécanique sont des paramètres clefs typiques pour tous les matériaux de structure, la complexité ajoutée par l'irradiation est clairement une des préoccupations majeures dans les composants de l'industrie nucléaire. Pour cette raison, les aciers de cuve des REP ou les alliages ferritiques modèles représentatifs de ces aciers sont étudiés depuis la fin des années 70 par un ensemble de techniques expérimentales de caractérisation de plus en plus performantes qui permettent aujourd'hui d'avoir accès à des informations de plus en plus précises sur la nature des objets observés, leur composition, leur taille, et leur densité, ceci, en considérant plusieurs conditions expérimentales.

Cependant, malgré l'effort expérimental soutenu, la grande diversité des processus impliqués fait qu'il est impossible de déterminer expérimentalement tous les mécanismes gouvernant l'évolution de la microstructure. **La modélisation s'avère alors indispensable**. Le bénéfice à terme est important et est lié à des prévisions plus précises du vieillissement des matériaux permettant de gagner des marges et ainsi augmenter la durée de vie des composants.

A côté des méthodes expérimentales, on observe donc, avec le développement des ressources informatiques, un développement depuis les années 90 de modèles numériques dont l'objectif est de fournir des outils suffisamment performants et sûrs, capables d'extrapoler ou de prédire à l'avenir le comportement des aciers irradiés pour un ensemble de conditions non étudiées, sur des bases physiques (et non plus empiriques comme les premiers modèles de prédiction du décalage de la température de transition ductile – fragile). Ces modèles devraient donc permettre de contribuer à la réduction des campagnes d'études expérimentales qui demandent de fabriquer, manipuler, puis conserver des matériaux radioactifs. Ainsi, depuis une quinzaine d'années, EDF en collaboration avec des partenaires industriels et académiques, a initié et s'implique fortement dans des projets européens de simulation numérique des effets d'irradiation dans les aciers de cuve et les internes de cuve avec les projets PERFECT [1] [Massoud10] et PERFORM60 [Leclercq10].

L'effet de l'irradiation sur les matériaux est un exemple classique de phénomène multi-échelles comme l'illustre schématiquement la Figure 0.1. Les mécanismes gouvernant l'évolution des propriétés couvrent 10 ordres de grandeur à l'échelle spatiale, allant de l'échelle atomique à celle du composant, et plus de 22 ordres de grandeur dans le temps, de la pico-seconde pour les collisions nucléaires à la durée de vie de quelques dizaines d'années des composants. La compréhension des mécanismes de la fragilisation nécessite donc de maîtriser comment celle-ci se manifeste aux différentes dimensions et échelles de temps qui la caractérisent.

Les challenges d'un modèle multi-échelles sont grands. En effet, il faut :

- Rétablir les liens entre les différentes échelles de temps et d'espace qui contrôlent la dégradation des matériaux dans un environnement nucléaire.
- Prendre en compte correctement la complexité des systèmes de matériaux multi-composants, en particulier ceux dont la composition chimique évolue due à la fission nucléaire et la transmutation.
- Découvrir les « inconnues inconnues » pour prévenir les surprises.
- Passer des matériaux modèles idéaux à des matériaux de structures.
- Incorporer à chaque échelle et dans chaque modèle les incertitudes et parvenir à propager ces incertitudes à travers les échelles pour obtenir un intervalle de confiance approprié sur la prédiction des propriétés.

[1] Un numéro spécial de J. Nucl. Mater. est consacré au bilan du projet européen PERFECT : Prediction of Irradiation Damage Effects in Reactor Components, J. Nucl. Mater. **406** (2010) 1-204.

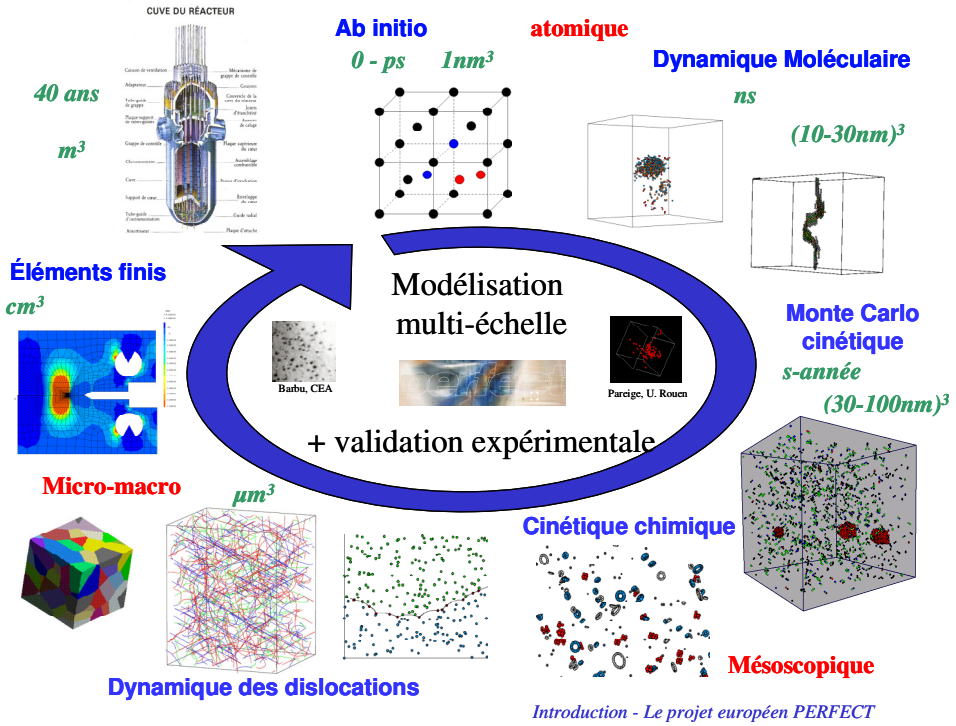


Figure 0.1. Schéma illustrant l'enchainement dans les projets PERFECT et PERFORM60 des échelles et des méthodes de simulation considérées pour la simulation multi-échelles de la fragilisation sous irradiation des aciers de cuve des REP.

Pour atteindre leurs objectifs, les projets PERFECT et PERFORM60 comportent donc des travaux de simulation importants, afin de développer des modèles intégrant au maximum les mécanismes physiques, et le moins de paramètres empiriques possible, mais également un volet expérimental pour valider chaque étape de la simulation multi-échelles lorsque cela est possible. Dans ce but, des matériaux modèles et de l'acier de cuve, irradiés en réacteur expérimental dans les mêmes conditions, sont étudiés de la microstructure aux propriétés mécaniques en suivant les mêmes protocoles. La microstructure d'irradiation est analysée à l'aide des techniques les plus performantes à ce jour permettant d'avoir des informations complémentaires afin d'avoir l'image la plus précise possible du matériau. Les simulations sont alors réalisées au plus proche des conditions expérimentales. Même si les échelles observées expérimentalement se rapprochent des échelles atomique et mésoscopique simulées, la comparaison n'est pas encore évidente, par exemple du fait des limites de résolution en microscopie électronique ou du rendement en sonde atomique.

II. Démarche et objectifs

Notre travail s'inscrit dans la démarche de modélisation par une approche multi-échelles du dommage des matériaux des cuves des réacteurs nucléaires français. Ceux-ci 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 0.1.

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

Tableau 0.1. Composition caractéristique des aciers des cuves des REP français (% pds).

Pour ces aciers de cuve, la fragilisation observée est de nature aussi bien intergranulaire qu'intragranulaire. Les études ont montré que l'évolution des microstructures des aciers de cuve pouvait se décomposer en trois contributions :

- Le dommage matriciel avec la formation de boucles interstitielles et d'amas de lacunes.
- Des précipités ou amas plus ou moins diffus riches en atomes de solutés.
- Une ségrégation d'atomes de solutés aux joints de grains.

Certains aspects du dommage d'irradiation font l'objet de modélisation depuis déjà fort longtemps. Ainsi, la formation du dommage primaire dans les cascades de déplacements a été étudiée de manière extensive par dynamique moléculaire (DM) pendant près de 50 ans. Les conclusions majeures de ces études sont les suivantes :

- La recombinaison intra-cascades des lacunes et des interstitiels conduit à une réduction de 70% du dommage prédit par le dpa NRT.
- Les effets multi-corps introduisent une corrélation spatiale dans les positions relatives des lacunes et des interstitiels.
- Une quantité importante d'interstitiels (et moindre de lacunes) s'agglomèrent pour former des petits amas.
- Les cascades de déplacements générées par des PKA très énergétiques se séparent en sous-cascades, ce qui peut augmenter encore le taux de recombinaison.

C'est cependant le transport par diffusion et l'évolution des défauts créés durant les cascades de déplacements, leurs interactions avec les solutés et les résultats de la transmutation, qui conditionnent au final les effets d'irradiation dans les matériaux ainsi que les changements de la microstructure. Les corrélations spatiales introduites par les cascades de déplacements jouent un rôle important car elles perdurent sur plusieurs échelles. Il en est de même des différents processus de recombinaison, agglomération, migration, diffusion des gaz et des solutés ainsi que leur piégeage. L'évolution de la microstructure est donc gouvernée par le temps et la cinétique des processus de diffusion et de réaction, tout en étant continuellement influencée par les corrélations spatiales associées à la microstructure et la production continuelle de nouveau dommage. La prise en compte de tous ces aspects est difficile et la modélisation est beaucoup moins avancée à cette échelle.

Notre travail a donc consisté à modéliser l'évolution microstructurale d'alliages ferritiques de chimie complexe la plus représentative possible des aciers de cuve sous irradiation. Plus précisément, dans la poursuite du travail de thèse de Vincent [Vincent06(a)], nous avons simulé l'évolution au cours du temps de la microstructure en présence d'un flux de défauts ponctuels (DP), défauts apportés par les cascades de déplacements générées par les neutrons. Pour cela nous avons utilisé une méthode de Monte Carlo cinétique (MCC), cette étude se situe donc à l'échelle mésoscopique.

Le dommage primaire résultant des cascades de déplacements induit par les neutrons est très fortement corrélé, c'est-à-dire que les défauts et leurs amas, sont très localisés. Ils sont regroupés en un petit volume très inhomogène de dimension typique de quelques nanomètres. Par ailleurs, ces défauts interagissent avec les éléments d'alliage et la composition chimique de l'alliage à un effet sur l'évolution de la répartition des solutés (amas de solutés) et le dommage matriciel (amas de lacunes et d'interstitiels). La méthode que nous avons choisie pour simuler l'évolution et l'accumulation du dommage d'irradiation prend en compte explicitement la position des défauts et des solutés, en simulant l'évolution spatio-temporelle d'un cristal. La dimension élémentaire traitée étant la distance interatomique, la taille des volumes typiquement simulés est alors de l'ordre de quelques dizaines de nm, raison pour laquelle nous avons utilisé dans ce mémoire le terme d'évolution nanostructurale plutôt que microstructurale, étant donné que ce dernier concerne des objets de taille micrométrique.

Modéliser par MCC le dommage d'irradiation implique de connaître la position et le devenir de tous les défauts, impuretés et solutés au cours du temps pour prédire l'évolution nanostructurale. Le point de départ de ces simulations est le dommage primaire, c'est-à-dire les distributions corrélées dans l'espace des positions des lacunes, interstitiels produits dans les cascades de déplacements résultant de l'irradiation et obtenues par DM, ainsi que le taux de dommage (ou de déplacements) qui impose l'échelle de temps pour l'introduction de nouveaux défauts. Les défauts diffusent en faisant des sauts aléatoires (en 1D, 2D ou 3D suivant la nature du défaut) avec une probabilité (un taux) proportionnelle à leur diffusivité. La dissociation des amas est également gouvernée par une probabilité de dissociation qui est proportionnelle à l'énergie de liaison d'une particule à son amas. Les évènements qui sont sélectionnés et le temps physique associé sont déterminés à l'aide de l'algorithme du temps de résidence. Les énergies d'activation pour la diffusion et la dissociation, ainsi que les réactions entre espèces sont donc les paramètres clefs de ses simulations (que l'on suppose connues).

III. Organisation du Manuscrit

Le premier chapitre de ce mémoire est une synthèse bibliographique des expériences d'irradiations (neutrons, ions, électrons) les plus représentatives de la cuve et des alliages modèles, ainsi que des différents résultats de modélisation à l'échelle atomique publiés dans la littérature.

Le second chapitre décrit les méthodes numériques utilisées. Le paramétrage du modèle s'appuyant fortement sur des résultats de calculs *ab initio*, une courte présentation de ce type de méthode ainsi qu'une description du code utilisé sont tout d'abord proposées. Dans un second temps, les bases théoriques de la méthode de MCC sont rappelées et le modèle de cohésion utilisé dans ce travail est décrit. Les techniques de calculs utilisées et les moyens d'analyse mis en œuvre dans ce travail sont également présentés.

Le troisième chapitre présente les différentes étapes que nous avons suivies pour améliorer et valider notre modèle. L'amélioration de celui-ci a concerné essentiellement la description des interstitiels et de leurs amas, ainsi que le perfectionnement de la chimie des alliages considérés, par l'introduction de deux nouveaux éléments, le phosphore et le carbone. La méthode d'optimisation des paramètres d'interaction, relative aux interactions des solutés avec les interstitiels a été basée sur la simulation d'expériences de recuit isochrone d'alliages modèles. Nos simulations ont permis dans certains cas de revisiter l'interprétation expérimentale des effets des différents éléments d'alliage.

Le modèle énergétique ainsi optimisé a ensuite été comparé aux résultats des prédictions des calculs *ab initio* pour évaluer la stabilité et les possibilités de migration de petits amas d'interstitiels en présence de solutés.
Enfin, des prédictions par notre modèle des phases d'équilibre formées dans un certain nombre d'alliages modèles sont présentées, résultats que nous avons utilisés dans la discussion sur les mécanismes par lesquels les amas de solutés se forment sous irradiation.

Le quatrième chapitre présente les résultats de la simulation par MCC de l'irradiation d'alliages de complexité chimique croissante, jusqu'à des doses d'environ 20 mdpa. Le Fe est étudié en premier lieu, puis les alliages binaires, ensuite les alliages ternaires et quaternaires, et enfin des alliages complexes du type Fe-CuNiMnSiP, de composition proche de celle de l'acier de cuve. Dans chaque cas, lorsqu'ils étaient observés, nous avons caractérisé les amas formés, identifié les mécanismes par lesquels ils se forment, et étudié l'influence qu'ont sur eux la composition chimique et les conditions d'irradiation (dose, flux, et température).

Enfin, pour terminer ce mémoire, nous concluons et présentons quelques perspectives de notre travail.

Chapitre I. Bibliographie

L'étude des matériaux recuits ou soumis à l'irradiation nécessite d'utiliser des techniques expérimentales ou des modèles numériques capables de rendre compte de la formation et de l'évolution dans le temps des objets nanométriques qui sont responsables de la dégradation des propriétés de structure.
Dans ce chapitre bibliographique, nous résumons les résultats d'un large spectre d'études expérimentales et de simulation numérique de la littérature, que nous avons utilisés dans ce travail. Les techniques expérimentales dont nous rapportons les résultats sont décrites très succinctement dans l'Annexe 1.
La première section de ce chapitre présente très brièvement le dommage d'irradiation et sa mesure, le déplacement par atomes (dpa). Pour être en mesure de simuler correctement les irradiations, nous avons consacré une partie importante de ce travail au paramétrage dans le modèle de cohésion des interstitiels et de leurs amas en présence ou non des solutés. Nous présentons dans la deuxième section les résultats des études de la littérature relatives aux interstitiels et à leurs amas. Pour le paramétrage, nous nous sommes appuyés en grande partie sur des expériences de recuit isochrone dans le fer pur et les alliages dilués Fe – X dont nous présentons les résultats dans la troisième section. Dans la quatrième section, nous rapportons les principaux résultats de la littérature sur la caractérisation des nanostructures qui se forment dans le fer pur, les alliages modèles ferritiques et les aciers de cuves pour différentes conditions d'irradiation et pour différentes compositions d'alliage. Enfin, étant donné que nous avons ajouté le P et le C dans le modèle de cohésion du Monte Carlo (MC), il nous a paru important de présenter les résultats des études relatives à l'influence de ces deux solutés sur l'évolution nanostructurale dans les alliages modèles ferritiques et les aciers de cuve.

I. Préambule : le dommage d'irradiation

Les mécanismes atomiques à l'origine de la production des DP en sursaturation dans les matériaux sont aujourd'hui bien connus [Robinson94] [Calder93] [Pythian95] [DiazDeLaRubia92] [DiazDeLaRubia94] [Stoller97] [Soneda98] [Bacon94] [Bacon95] [Bacon97] [Averback94]. Lorsqu'une particule source suffisamment énergique (neutron, ion, proton) arrive sur le matériau, elle interagit avec les électrons et les noyaux des atomes du matériau qu'elle rencontre et leur transfère une certaine quantité d'énergie cinétique. Les atomes heurtés, appelés PKA (Primary Knock-on Atom), quittent leurs positions atomiques et entrent à leur tour en collision avec les atomes de leurs voisinages. De nouvelles collisions se produisent de proche en proche et déclenchent ainsi une série de déplacements appelée « cascade de déplacement ». Les cascades de déplacement induites par l'irradiation représentent donc la source primaire à l'origine de l'évolution nanostructurale des aciers de cuve des réacteurs nucléaires. C'est au cours de ce processus que sont créées les Paires de Frenkel (PF) qui sont les paires constituées par la lacune créée par l'expulsion de l'atome de son site atomique et l'interstitiel créé par l'atome expulsé sur un autre site atomique dans le matériau. Cette phase balistique (durant laquelle l'énergie de la particule source est dissipée au cours des collisions) est suivie par une phase de recombinaison (la majorité des atomes déplacés reprennent une position d'équilibre) de sorte qu'à la fin de la cascade, il ne reste plus

que quelques DP qui se sont soit échappés de la région de la cascade pour augmenter la concentration en DP isolés, soit agglomérés pour former des amas d'interstitiels ou de lacunes.
En raison des échelles de temps (ns) et d'espace (nm) concernées par les cascades de déplacement, l'utilisation des techniques expérimentales devient rapidement limitée pour toute caractérisation ou quantification du dommage primaire. En revanche, les simulations à l'échelle atomique fournissent des outils performants et appropriés pour l'étude de ces phénomènes. A côté des calculs *ab initio* qui ne sont utilisés que depuis le début des années 2000 pour l'étude des DP, la DM a été pendant des décennies et reste toujours largement utilisée et ceci depuis l'étude pionnière de Gibson *et al.* [Gibson60].

La mesure du dommage, c'est-à-dire de la dose d'irradiation est calculée en dpa et utilise la norme NRT (Norgett – Robinson – Torrens) [Robinson94] :

$$dpa = \frac{0{,}8E_{DOM}}{2E_d} \qquad \textbf{Équation I.1}$$

Le dpa caractérise le nombre de déplacements par atome ou encore le nombre d'atomes déplacés.
E_{DOM} correspond à l'énergie de dommage, qui est l'énergie reçue par le PKA moins les pertes électroniques [Stoller97].
E_d est l'énergie de seuil de déplacement, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour permettre l'expulsion d'un atome de son site. La valeur moyenne standard vaut 40 eV pour le Fe [ASTM04].

Pour les irradiations aux électrons, la contribution au dpa d'une PF est en général[1] considérée comme égale à 1. Le dpa NRT est la « norme » de mesure du dommage utilisée par toute la communauté, et sera noté dpa dans tout ce travail.

II. Stabilité et mobilité des interstitiels et de leurs amas

Tout matériau irradié par des particules énergétiques contient une quantité importante de DP, lacunes et interstitiels, en forte sursaturation. Parce qu'ils diffusent plus vite que les lacunes, les interstitiels, par recombinaison, diminuent la concentration de lacunes disponibles pour la diffusion des solutés. Ils jouent donc un rôle important dans l'évolution nanostructurale des aciers sous irradiation. Par ailleurs, de part les interactions qu'ils établissent avec certains solutés, les interstitiels sont susceptibles de contribuer à la modification de la diffusivité de ces derniers. Ils peuvent par exemple favoriser des mécanismes autres que lacunaires. C'est le cas en particulier du Mn qui migre rapidement sous la forme de dumbbells[2] mixtes $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-Mn}}$.

[1] Des électrons d'une énergie de l'ordre de 1 MeV, énergie typiquement utilisée, conduisent à la formation d'une seule PF. Si l'énergie des électrons est plus grande alors le dommage est similaire à une cascade de faible énergie et quelques PF sont créés.

[2] Un dumbbell, illustré sur la Figure I.1, est une paire formée par un atome (Fe ou solutés) en position interstitielle et un atome du réseau (Fe ou solutés). Il est mixte lorsque les deux atomes qui le constituent sont différents.

Les DP étant des entités de la microstructure très petits (et par définition à l'échelle de l'atome), leurs propriétés de structure et de diffusion (énergies de formation, de migration, et de liaison) ne sont malheureusement pas directement accessibles à l'aide des techniques expérimentales et il faut disposer de modèles pertinents pour déduire les valeurs de ces propriétés des résultats expérimentaux. Lors des expériences de recuits isochrones par exemple, lorsqu'on analyse l'évolution de la résistivité électrique pour étudier le comportement d'une population de DP, il faut émettre des hypothèses sur le mécanisme responsable des changements observés pour pouvoir évaluer entre autres l'énergie d'activation de ce dernier. La majorité des résultats de la littérature sur le comportement des interstitiels et de leurs amas sont donc des résultats de simulation numérique à l'échelle atomique ou des résultats qui utilisent des données de l'échelle atomique.

Nous nous intéressons dans cette partie uniquement à l'étude de la structure et de la mobilité des interstitiels et de leurs amas puisque ceux-ci ont une influence considérable sur l'évolution de la nanostructure des aciers de cuve. Nous présentons, pour l'interstitiel, puis les amas d'interstitiels, les principaux résultats des travaux de la littérature, qui montrent à quel point les connaissances sur le sujet n'ont cessé d'évoluer et constituent encore aujourd'hui un enjeu important.

II.A. Le mono-interstitiel de fer

Les résultats de l'étude expérimentale de Ehrhart *et al.* [Ehrhart81] par diffraction diffuse élastique des rayons X ou des neutrons, ont montré que l'interstitiel le plus stable dans le Fer-α (cubique centré) est le dumbbell orienté selon la direction $\langle 110 \rangle$. Ce résultat avait déjà été mis en évidence par Hivert *et al.* [Hivert70] de leur expérience de frottement interne dans le fer irradié. Les résultats de DM de Erginsoy *et al.* [Erginsoy64] pour un système de quelques atomes, et ceux de Johnson [Johnson64(a)] qui a utilisé un potentiel de paires à courte portée, confirment ces résultats expérimentaux. Selon Johnson, le dumbbell $\langle 110 \rangle$ est ~ 0,3 eV plus stable que le dumbbell orienté selon la direction $\langle 111 \rangle$ (que nous appellerons « crowdion »). Ces deux configurations sont représentées sur la Figure I.1 ci-dessous. D'autres études de DM [Bullough68] [Harder88] [Calder93] [Osetsky97] [Wirth97] avec des potentiels à n-corps de type Finnis-Sinclair ou modifié [Finnis84] [Calder93] [Ackland97] confirment aussi la stabilité du dumbbell $\langle 110 \rangle$, même si la différence d'énergie avec le crowdion est beaucoup plus faible, voir négligeable (ΔE = 0,07 eV). Enfin, lorsque des potentiels à portée longue (à partir du 3e voisin) sont utilisés, comme dans les études d'Osetsky *et al.* [Osetsky97] et Becquart *et al.* [Becquart00], c'est le crowdion qui est plus stable que le dumbbell $\langle 110 \rangle$ avec une différence d'énergie de l'ordre de 0,15 eV. En ce qui concerne les calculs *ab initio*, les résultats de toutes les études réalisées sur l'interstitiel de fer [Domain01] [Fu04] [Willaime05] [Vincent06(a)] montrent, en accord avec les résultats expérimentaux et les résultats de DM utilisant des potentiels à courte portée et des potentiels à n-corps, que le dumbbell $\langle 110 \rangle$ est plus stable que le crowdion, et prédisent par ailleurs une différence d'énergie importante entre les deux configurations, puisqu'elle est de l'ordre de 0,7 eV.
Toutes ces informations ont permis de développer récemment des potentiels empiriques plus fiables [Mendelev03] [Ackland04] [Wallenius05] pour l'étude de la stabilité et de la mobilité de l'interstitiel et des amas d'interstitiels par DM. Ces potentiels que nous appellerons « nouveaux potentiels empiriques » dans la suite de ce travail par opposition aux « anciens potentiels empiriques » des études ci-dessus, sont paramétrés à partir des données *ab initio* et prédisent bien la stabilité élevée du dumbbell $\langle 110 \rangle$ par rapport au crowdion, avec une

meilleure différence d'énergie (de l'ordre de 0,5 eV) qui se rapproche de la différence prédite par les calculs *ab initio*.



⟨110⟩ ⟨111⟩

Figure I.1. Schéma des dumbbells de direction ⟨110⟩ et ⟨111⟩ dans le Fer-α.

Le chemin de migration le plus favorable pour l'interstitiel de fer est celui pour lequel ce dernier effectue un saut qui combine une translation et une rotation suivant un angle de 60° (Figure II.3). Johnson [Johnson64(a)] fut le premier à mettre en évidence ce mécanisme pour lequel il a obtenu une énergie de migration de 0,33 eV. Pendant un certain temps, ce mécanisme fut abandonné au profit de mécanismes pour lesquels le dumbbell passe par une configuration intermédiaire qui est le crowdion, avec une énergie de migration associée entre 0,15 et 0,25 eV [Wirth97] [Osetsky97] [Soneda98]. Ces résultats s'expliquaient surtout par la faible stabilité relative entre les deux configurations telle que prédite par les potentiels empiriques utilisés. Cependant, comme le prédisent les calculs *ab initio* [Fu04] [Willaime05] [Vincent06(a)] et les simulations de DM utilisant les nouveaux potentiels empiriques [Willaime05] [Terentyev07], c'est le mécanisme proposé initialement par Johnson qui est le plus favorable et qui est aujourd'hui communément accepté. L'énergie de migration associée à ce mouvement est égale à 0,31 eV pour les résultats de Willaime *et al.* par DM [Willaime05], 0,34 eV pour les résultats *ab initio* de Fu *et al.* [Fu04], Willaime *et al.* [Willaime05] et Terentyev *et al.* [Terentyev07], et 0,37 eV pour les résultats *ab initio* de Vincent [Vincent06(a)].

II.B. Les amas d'interstitiels glissiles

Les résultats expérimentaux par MET de Eyre *et al.* [Eyre65], English [English82], et plus récemment Arakawa *et al.* [Arakawa06] ont mis en évidence le caractère particulier du Fer-α irradié. Tandis que les amas d'interstitiels forment des boucles de dislocation de type ⟨111⟩ (c'est à dire avec un vecteur de Burger $b = \frac{a}{2}\langle 111 \rangle$) dans les autres matériaux de structure cubique centrée (Mo ou W), les boucles de dislocation observées dans le Fer-α sont majoritairement de type 100 ($b = a\langle 100 \rangle$), même si des boucles de type ⟨111⟩ ont aussi parfois été observées [Arakawa06]. Nous présentons dans les paragraphes qui suivent les résultats de différentes études réalisées pour caractériser la stabilité et la mobilité des amas d'interstitiels.

Johnson [Johnson64(a)] n'a étudié que le di-interstitiel. Ses résultats de DM prédisent une stabilité plus importante de la configuration dans laquelle les deux dumbbells sont 1er voisins l'un de l'autre et orientés selon la direction ⟨110⟩, comme illustré sur la Figure II.4. L'énergie

de liaison du di-interstitiel est de l'ordre de 1,08 eV et celui-ci migre selon le même mécanisme que l'interstitiel avec une énergie de migration de 0,18 eV.
Pour expliquer leurs observations de MET, Eyre *et al.* [Eyre65] ont proposé un mécanisme qui prend en compte les résultats de Johnson en postulant que les amas d'interstitiels sont des collections de dumbbells ⟨110⟩. Ils expliquent ainsi la formation des boucles de type ⟨111⟩ et ⟨100⟩ par un cisaillement des petits germes ⟨110⟩ dont la force motrice est de diminuer l'énergie de faute d'empilement pour former des boucles ⟨100⟩ et ⟨111⟩.

Avec les « anciens potentiels empiriques », les résultats obtenus par les différentes études [Osetsky97] [Wirth97] [Osetsky00] [Soneda01] [Marian02] montrent qu'à partir d'une taille 2 (di-interstitiel) et quelque soit la taille, la configuration la plus stable pour les amas d'interstitiels consiste en une collection de crowdions parallèles. L'énergie de migration du crowdion étant très faible (quelques meV), les amas d'interstitiels n'auront aucun mal à diffuser et leur migration sera donc décrite par des sauts très rapides dans la direction de glissement ⟨111⟩, ce qui leur confère ainsi une mobilité très élevée et unidimensionnelle. En fonction de la taille de l'amas, de la température et de la stabilité relative prédite par le potentiel utilisé entre le crowdion et le dumbbell ⟨110⟩, les résultats des différentes études montrent que les petits amas (dont la taille est généralement comprise entre 5 et 20 interstitiels selon les études) peuvent changer de direction de migration par réorientation des dumbbells dans une nouvelle direction de glissement, ce qui n'est pas le cas des amas de taille plus importante qui diffusent généralement dans une unique direction sans réorientation. Quoique ces modèles parviennent à décrire qualitativement la formation des boucles de dislocation observées expérimentalement [Marian02], Domain *et al.* [Domain04(a)] (dans une étude avec un modèle de Monte Carlo Cinétique d'objets) ainsi que Fu *et al.* [Fu05] (dans une étude combinant des modèles *ab initio* et de Monte Carlo Cinétique d'évènements), ont par ailleurs montré que certains résultats sur l'évolution de la nanostructure ne peuvent être obtenus qu'en limitant la mobilité des amas d'interstitiels par des pièges ou tout simplement en postulant leur immobilité, ce qui remet donc en cause la mobilité élevée des amas d'interstitiels prédite par les « anciens potentiels empiriques ».

Les résultats des simulations de DM avec les « nouveaux potentiels empiriques » [Terentyev07], en accord avec les études *ab initio* récentes [Willaime05], apportent de nouvelles interprétations au comportement des amas d'interstitiels et la formation des boucles. Ces interprétations ne sont cependant pas vraiment nouvelles, puisqu'elles reprennent les observations de Johnson et Eyre *et al.*, et les conclusions tirées des simulations de DM avec les « anciens potentiels empiriques ». Les nouveaux éléments d'information sont surtout liés au comportement en fonction de la taille des amas. Ainsi, les nouveaux résultats indiquent que jusqu'à une certaine taille (5 dans l'étude de Willaime *et al.* et 6 dans l'étude de Terentyev *et al.*), les petits amas d'interstitiels sont plus stables dans des configurations représentées par des collections de dumbbells ⟨110⟩ parallèles. La stabilité relative de ces amas par rapport aux amas constitués d'une collection de crowdions, diminue lorsque la taille de l'amas augmente, jusqu'à une taille critique où on observe une inversion de stabilité. D'après ces études, les amas de taille plus importante sont constitués d'une collection de crowdions qui diffusent par des sauts très rapides dans la direction de glissement ⟨111⟩. Il apparaît donc que la mobilité des petits amas telle qu'elle est décrite dans le Tableau I.1 est assez bien comprise puisque les résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux sur les expériences de résistivité électrique par exemple. Le problème reste cependant encore entier pour les amas d'interstitiels plus importants étant donné qu'il est toujours nécessaire de réduire leur mobilité pour reproduire les résultats expérimentaux. Les pistes explorées aujourd'hui vont pour la

majorité dans le sens de l'existence de configurations non parallèles d'amas d'interstitiels, configurations appelées « sessiles » car elles sont immobiles.

Taille	Energie de migration (en eV)			
	a	b	c	d
1	0,34	0,31	0,34	0,33
2	0,42	0,31	0,33	0,18
3	0,43		0,14	
4			0,16	
5			0,07	

Tableau I.1. Energies de migration (en eV) du dumbbell de direction ⟨110⟩ et des petits amas dans le Fe-α.
[a] Résultats *ab initio* de Willaime *et al.* [Willaime05] avec le code SIESTA[3].
[b] Résultats de DM de Willaime *et al.* [Willaime05] avec le potentiel empirique de [Mendelev03].
[c] Résultats de DM de Terentyev *et al.* [Terentyev07] avec le potentiel empirique de [Ackland04].
[d] Résultats de DM de Johnson [Johnson64(a)] avec un potentiel empirique à courte portée.

II.C. Les amas d'interstitiels sessiles

Gao *et al.* [Gao00], dans une étude par DM, sont les premiers à avoir étudié ces configurations dans le Fer-α, alors qu'elles avaient déjà été mises en évidence dans le Ti [Wooding95] et le zirconium [Wooding98] hexagonaux. La Figure I.2 met en évidence la configuration sessile du di-interstitiel, qui est une configuration dans laquelle trois atomes partagent le même site atomique en formant un triangle dans le plan de direction ⟨111⟩. Gao et ses collaborateurs ont par ailleurs montré qu'à côté des configurations parallèles, la formation dans les cascades de ces nouvelles configurations est non négligeable, puisqu'ils observent que pour une cascade créée par un PKA de 40 keV à 600 K, 16 % des amas d'interstitiels sont des amas sessiles et que ceux-ci contiennent 20 % des interstitiels présents dans tous les amas observés.

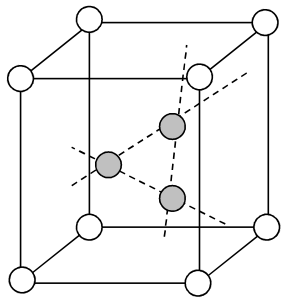


Figure I.2. Schéma de la configuration sessile du di-interstitiel dans la Fe-α [Gao00].

D'après les résultats de l'étude de Gao *et al.*, les amas d'interstitiels sessiles de taille importante peuvent adopter des configurations complexes, mais qui sont pour la plupart formées à partir de blocs élémentaires tels que le di-interstitiel et les amas de taille 8 et 13.

[3] Le code SIESTA est un code de DFT basé sur des orbitales numériques localisées

Cette symétrie dans leur formation a aussi été mise en évidence par Terentyev *et al.* dans une étude récente [Terentyev08(a)] par DM avec le potentiel empirique de [Ackland04], les auteurs évoquant la formation des amas de taille importante à partir de blocs plus petits (le di-, le tri-, et le tetra-interstitiel sessiles). Un autre résultat important rapporté par Terentyev et ses collaborateurs dans la même étude concerne les conclusions des calculs *ab initio* sur la stabilité relative (dans le cas des di-, tri-, tetra-interstitiel sessiles) des configurations sessiles par rapport aux amas constitués de dumbbells ⟨110⟩ ou de crowdions. Les résultats de calculs *ab initio* effectués avec les potentiels PAW[4] prédisent une stabilité plus importante des configurations sessiles par rapport aux configurations ⟨110⟩ qui étaient jusque là acceptées comme les plus stables pour ces tailles[5]. Dans une autre étude de DM avec le potentiel empirique de [Ackland04], Terentyev *et al.* [Terentyev08(b)] ont également montré que des configurations sessiles peuvent résulter de l'interaction entre deux amas de taille comparable initialement mobiles, qui se rencontrent pour former un amas de taille plus importante. Tous ces résultats récents montrent l'importance de ces nouvelles configurations, et un nouveau tournant dans l'étude de la stabilité et la mobilité des interstitiels et de leurs amas semble être atteint. Terentyev *et al.* [Terentyev08(a)] suggèrent par ailleurs que ces configurations sessiles pourraient résoudre le problème de la mobilité trop importante des amas d'interstitiels, et expliquer aussi la formation des boucles ⟨100⟩ observées expérimentalement.

La méthode expérimentale la plus utilisée à notre connaissance pour obtenir des données relatives au comportement des interstitiels et de leurs amas est le recuit isochrone d'alliages irradiés. Nous présentons donc dans la section qui suit cette expérience et les principaux résultats expérimentaux qui nous ont servi au cours de ce travail.

III. Le recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X

III.A. Généralités et caractéristiques

Dans une expérience de recuit isochrone, le matériau est tout d'abord préalablement irradié. Dans les premières expériences de recuit isochrone, les irradiations étaient pour la plupart neutroniques comme ce fut le cas dans les études réalisées par Moser *et al.* [Moser60] [Moser63], Cassayre *et al.* [Cassayre60], Bonjour *et al.* [Bonjour63], Dautreppe *et al.* [Dautreppe64], Vigier *et al.* [Vigier65] [Vigier68], et Hasiguti [Hasiguti73]. Cependant, depuis les années 1980, la majorité des irradiations sont électroniques, de façon à ne limiter le dommage dans le matériau qu'à la formation de PF, excluant ainsi toute formation de cascades de déplacement. Dans ce travail de thèse, nous n'avons pas simulé le recuit isochrone de matériaux irradiés aux neutrons, et avons restreint notre étude uniquement aux cas des matériaux irradiés avec des électrons.
Toutes les irradiations sont par ailleurs réalisées à très basse température (généralement moins de 100 K), pour éviter toute diffusion des DP avant le recuit. Le matériau irradié jusqu'à une dose donnée est ensuite recuit par paliers de température (ΔT) et de temps (Δt) réguliers, on

[4] Cette terminologie est définie dans la Section I.B du Chapitre II.

[5] La configuration sessile du di-interstitiel étant prédite à la fois par les calculs *ab initio* et la DM, qui sont à priori deux approches très différentes, nous pensons que la confguration de la Figure I.2 n'est pas un artéfact, même si on peut être un peu surpris de l'allure des amas.

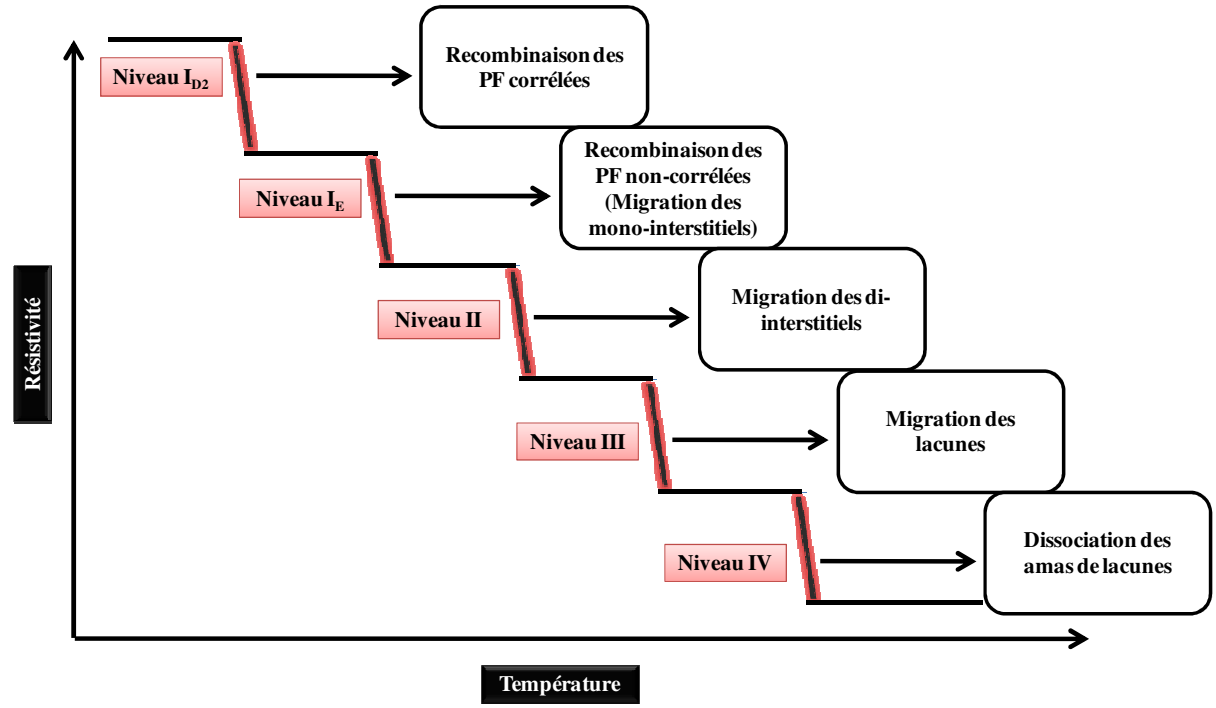
parle alors de recuit isochrone, et les paliers $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ définissent la vitesse du recuit. Le recuit isochrone est ainsi utilisé pour éliminer tous les DP introduits par l'irradiation. On suit l'évolution des différentes populations de DP à l'aide de différentes techniques sensibles aux changements de cette population. Citons ainsi le traînage magnétique [Moser60] [Moser63] [Balthesen65] [Vigier65] [Vigier68] [Blythe00], le frottement interne [Dautreppe64] [Vigier65] [Vigier68] [Hasiguti73], la libération d'énergie stockée dans le matériau [Bonjour63] [Vigier65], et la résistivité électrique [Vigier68] [Takaki83] [Maury85] [Maury86] [Maury87] [Maury90] [Abe99] [Abe00] qui est la technique utilisée dans les expériences que nous avons reproduites au cours de ce travail.
En effet, l'évolution de la résistivité électrique d'un matériau est directement liée à l'évolution de la population de DP présents.

La Figure I.3 représente l'évolution schématique de la résistivité dans le fer pur au cours d'une expérience de recuit isochrone. En fonction de leurs énergies d'activation, les différents processus possibles se manifestent à différentes températures. On attribue donc à chaque changement de pente un phénomène particulier. Par exemple le niveau II de la Figure I.3 est généralement attribué à la migration du di-interstitiel.
Les résultats de recuit isochrone sont le plus souvent présentés sous la forme de spectres qui se composent d'une succession de pics qui correspondent à l'évolution de la dérivée de la propriété étudiée, dans le cas de la Figure I.3, la résistivité. Plus précisément, on étudie l'évolution de la restitution fractionnaire différentielle de la résistivité, $-\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}\right)$, en fonction de la température.

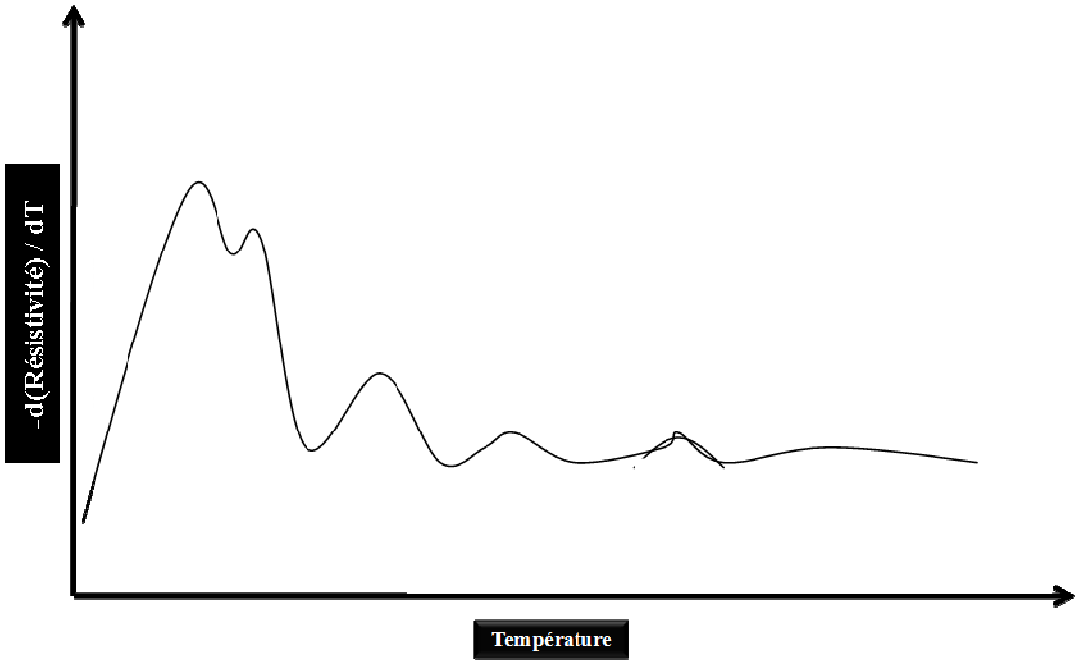
$$-\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}\right) \approx \frac{-\left(\frac{\Delta\rho_2}{\Delta\rho_0}-\frac{\Delta\rho_1}{\Delta\rho_0}\right)}{T_2-T_1} = \frac{-\left(\left(\frac{\rho_2-\rho_0}{\rho_{irr}-\rho_0}\right)-\left(\frac{\rho_1-\rho_0}{\rho_{irr}-\rho_0}\right)\right)}{T_2-T_1} \qquad \textbf{Équation I.2}$$

ρ_2 est la résistivité électrique à la température T_2,
ρ_1 est la résistivité électrique à la température T_1,
ρ_{irr} est la résistivité électrique à la fin de l'irradiation (au début du recuit isochrone),
ρ_0 est la résistivité électrique résiduelle du matériau (à $\approx$ 0 K),

$\Delta\rho$ est la différence $\rho-\rho_0$ entre la résistivité mesurée à une température donnée et la résistivité résiduelle du matériau,
$\Delta\rho_0$ est la différence entre la résistivité mesurée après l'irradiation et la résistivité résiduelle.



(a)



(b)

Figure I.3. Représentation schématique de l'évolution de (a) la résistivité et (b) de sa dérivée (formation de pics) en fonction de la température et mécanismes associés, proposés par Takaki *et al.* [Takaki83] dans leurs expériences de recuit isochrone du fer pur irradié aux électrons.

Le recuit isochrone permet ainsi de restituer au matériau sa résistivité résiduelle, c'est-à-dire sa résistivité après l'élimination de tous les DP introduits par l'irradiation. Dans le cas du fer pur, les principaux pics et le phénomène associé à chacun d'eux sont :

- Le niveau (I_{D1}) qui est attribué à la recombinaison des paires lacune – interstitiel très proches.
- Le niveau (I_{D2}) qui est attribué à la recombinaison, par migration de l'interstitiel, des paires lacune – interstitiel corrélées (c'est à dire appartenant à la même PF créée).
- Le niveau (I_E) qui est attribué à la recombinaison de lacunes et d'interstitiels appartenant à des PF différentes, par migration des interstitiels.
- Le niveau (II) qui est attribué à la migration des di-interstitiels.
- Le niveau (III) qui est attribué à la migration des lacunes.
- Le niveau (IV) qui est un niveau supplémentaire observé pour des températures très élevées, correspondrait à la dissociation des amas de défauts formés au niveau (III).

Ces expériences nous sont donc très utiles pour évaluer la qualité de notre paramétrage comme nous le montrerons dans le Chapitre II. Nous détaillons dans les paragraphes qui suivent les résultats expérimentaux qui ont été utilisés dans ce travail.

III.B. Le recuit isochrone dans le fer pur

L'expérience de Takaki *et al.* [Takaki83] est très citée dans la littérature comme référence pour décrire les différents pics de restitution observés sur les spectres de recuit isochrone dans le fer pur. Les auteurs ont analysé par résistivité électrique le recuit isochrone de matériaux à base de fer ultra pur, irradiés aux électrons. Ces matériaux ont été recuits selon des paliers $\frac{\Delta T}{T} = 0{,}03$ et $\Delta t = 300$ s après avoir été irradiés avec des électrons d'énergie 3 MeV jusqu'à des doses comprises entre $5{,}6 \times 10^{-11}$ et $588{,}9 \times 10^{-11}$ Ωm, équivalentes en dpa à des doses entre 2×10^{-6} et 2×10^{-4} dpa. A la suite de Takaki *et al.*, d'autres auteurs [Maury85] [Maury87] [Maury90] [Abe99] [Abe00] ont aussi analysé le recuit isochrone du fer pur par résistivité électrique pour des conditions et/ou des objectifs différents selon les cas. Le Tableau I.3 est une synthèse des conditions et des objectifs des principales études expérimentales de recuit isochrone du fer pur dans la littérature. Les résultats des ces différentes études mettent en évidence plusieurs caractéristiques du recuit isochrone dans le fer pur que nous décrivons dans ce qui suit.

III.B.1. Les interstitiels et leurs amas

Dans l'intervalle de température 0 – 200 K (pour lequel les phénomènes observés sont liés aux interstitiels et à leurs amas), tous les spectres expérimentaux sont composés de plusieurs pics que les auteurs regroupent généralement en deux groupes : les niveaux I et II de restitution de la résistivité.

III.B.1.a. Le niveau I

Il s'étend sur l'intervalle 20 – 150 K et correspond à la migration des interstitiels isolés. Il est composé de différents pics dont trois sont les plus importants : les pics appelés I_{D1}, I_{D2} et I_E.

- Le pic I_{D1} est attribué à la recombinaison des paires proches. Sa position ne dépend d'aucune des conditions étudiées par les différents auteurs. Sur les spectres de Takaki *et al.* par exemple, il apparaît toujours à 101 K.

- Le pic I_{D2} correspond à la recombinaison des paires corrélées (c'est-à-dire un interstitiel et une lacune appartenant à la même PF) après la migration de l'interstitiel sur des distances très courtes (une dizaine de sauts). Comme le pic I_{D1}, sa position est indépendante des conditions étudiées, et sur les spectres de Takaki *et al.*, il apparaît toujours à 108 K.
- La position du pic I_E dépend de la dose initiale d'irradiation : à dose d'irradiation croissante, le pic se décale vers les basses températures. Takaki et ses collaborateurs l'ont par exemple observé entre 123 K pour une dose de $2{,}36 \times 10^{-4}$ dpa et 135 K pour une dose de $4{,}27 \times 10^{-5}$ dpa. Il correspond à la recombinaison des paires non corrélées après la migration sur une portée plus longue des interstitiels qui s'annihilent généralement avec des lacunes issues d'autres PF.

III.B.1.b. Le niveau II

Le niveau II de la restitution dans le fer pur couvre l'intervalle 150 – 200 K et se compose d'un pic unique, appelé II, qui est attribué à la migration des di-interstitiels qui se sont formés pendant la migration des interstitiels au niveau I_E. Il évolue comme le pic I_E, en fonction de la dose initiale d'irradiation. Il est observé par exemple par Takaki *et al.* entre 164 K pour la dose la plus faible et 175 K pour la dose la plus élevée.

III.B.2. Les lacunes (niveau III)

Au delà de 200 K, les spectres expérimentaux montrent l'apparition, selon les interprétations des auteurs, de plusieurs autres niveaux de restitution dont un est commun à tous les spectres : le niveau III, constitué d'un pic observé entre 200 et 300 K selon la dose d'irradiation. Ce pic est attribué à la migration des lacunes et se décale vers les basses températures à dose d'irradiation croissante dans le matériau.

III.B.3. Energies d'activation

Dans leurs études, Takaki *et al.* [Takaki83], ainsi que Abe *et al.* [Abe00] ont utilisé le changement de pente de la restitution de la résistivité, pour évaluer les énergies d'activation des différents processus à l'origine des pics décrits ci-dessus. Pour le niveau I, Takaki et ses collaborateurs ont déduit des énergies d'activation de $0{,}23 \pm 0{,}02$ eV pour les pics I_{D1} et I_{D2}, et $0{,}27 \pm 0{,}04$ eV pour le pic I_E. L'énergie d'activation déduite par Takaki *et al.* pour le pic II est égale à $0{,}42 \pm 0{,}03$ eV, une valeur en accord avec la valeur de 0,42 eV obtenue par Abe *et al*. Les résultats des deux groupes d'auteurs sont aussi en accord sur l'énergie d'activation déduite pour le pic III, puis qu'elle est de $0{,}55 \pm 0{,}03$ eV selon Takaki et ses collaborateurs, et 0,56 eV selon Abe et ses collaborateurs.

III.B.4. Résultats de simulation

A côté de ces études expérimentales, Fu *et al.* [Fu05] ont été les premiers à reproduire par simulation numérique le recuit isochrone du fer pur. Leur étude était basée sur un modèle de Monte Carlo d'événements paramétré sur des données *ab initio*. Le Tableau I.2 présente les valeurs des énergies de liaison et de migration obtenues par Fu *et al.* pour les interstitiels, les

lacunes et leurs amas. Une comparaison avec les valeurs déduites expérimentalement montre que l'énergie de migration *ab initio* de l'interstitiel de fer est légèrement plus élevée que la valeur déduite par Takaki *et al.* La différence est beaucoup plus importante dans le cas de l'énergie de migration de la lacune ($\Delta E \approx 0,1$ eV). Les deux séries de résultats montrent par ailleurs un très bon accord en ce qui concerne l'énergie de migration du di-interstitiel.

		Energie de liaison (eV)	Energie de migration (eV)
I_n	n=1	-	0,34
	n=2	0,80	0,42
	n=3	0,92	0,43
V_n	n=1	-	0,67
	n=2	0,30	0,62
	n=3	0,37	0,35
	n=4	0,62	0,48

Tableau I.2. Energies de liaison (en eV) et de migration (en eV) de l'interstitiel, de la lacune et de leurs amas, déterminées par calculs *ab initio* par Fu *et al.* [Fu05] avec le code SIESTA et utilisées pour le paramétrage du modèle de Monte Carlo d'événements.

	Etudes réalisées	Conditions d'irradiation			Conditions du recuit	
		Dose (dpa)	T (K)	Particules	T (K)	Temps (s)
[Takaki83]	Influence de la dose Influence des solutés	de ~ 2×10^{-6} à ~ 2×10^{-4}	4,5	Electrons (1,6 MeV)	$\frac{\Delta T}{T} = 0{,}03$	Δt = 300
[Maury85]	Influence des solutés	~ $2{,}4 \times 10^{-5}$	30	Electrons (1,6 MeV)	ΔT = 3	Δt = 300
[Maury86]	Influence des solutés	~ $2{,}4 \times 10^{-5}$	30	Electrons (1,6 MeV)	ΔT = 3	Δt = 300
[Maury87]	Influence de la dose Influence des solutés	de ~ 1×10^{-5} à ~ 5×10^{-5}	30	Electrons (1,6 MeV)	ΔT = 3	Δt = 300
[Maury90]	Influence des solutés	~ $4{,}2 \times 10^{-5}$	~ 30	Electrons (1,6 MeV)	ΔT = 3	Δt = 300
[Abe99]	Influence des solutés	~ $2{,}5 \times 10^{-5}$	77	Electrons (2,5 MeV)	ΔT = 3	Δt = 180
[Abe00]	Influence de la dose Influence de la nature des particules	de ~ $7{,}5 \times 10^{-5}$ à ~ $1{,}5 \times 10^{-3}$	77 77 20	Electrons (2,5 MeV) Electrons (3 MeV) Neutrons rapides (> 0,1 MeV)	ΔT = 3	Δt = 180

Tableau I.3. Synthèse des principales études expérimentales de la littérature sur le recuit isochrone du fer pur par mesure de résistivité électrique

Fu et ses collaborateurs ont utilisé les données du Tableau I.2 pour paramétrer leur code de MCC et modéliser l'expérience de Takaki *et al*. Les résultats obtenus par les auteurs sont en accord avec l'expérience et en particulier la position des pics expérimentaux I_{D2}, I_E, II, et III est assez bien reproduite même si, comme on pouvait s'y attendre, quelques décalages apparaissent qui sont dus aux différences entre les valeurs des énergies d'activation. On observe par exemple un décalage de 9 K pour le pic I_E et un de 57 K pour le pic III. Par ailleurs, en analysant les évolutions des populations de DP, Fu et ses collaborateurs corroborent les interprétations expérimentales. De plus, leur modèle reproduit bien l'influence de la dose, même si les décalages avec la dose des pics simulés I_E et II peuvent être plus importants que les décalages des pics expérimentaux.

Dans une autre étude, Dalla Tore *et al.* [DallaTorre06] ont d'utilisé un modèle de dynamique d'amas pour reproduire les résultats de Takaki *et al.* Puisque le modèle ne peut reproduire la corrélation spatiale entre les lacunes et les interstitiels des PF, il n'apparaît sur les spectres simulés qu'un pic unique qui caractérise la migration de tous les mono-interstitiels. Le modèle de dynamique d'amas ne peut donc reproduire les résultats expérimentaux qu'à partir du pic I_E. Par ailleurs, pour les niveaux I_E, II, et III, le modèle de dynamique d'amas ne reproduit les résultats expérimentaux que s'il utilise les populations de DP obtenues à partir des résultats de Monte Carlo d'événements et non la concentration de PF correspondant à la dose d'irradiation. En effet, le dommage primaire, résultant des cascades de déplacements est très fortement corrélé, c'est-à-dire que les défauts et leurs amas, sont très localisés. Ils sont regroupés en un petit volume très inhomogène. En MCC, puisque les défauts et leurs amas sont traités comme des objets ayant une position connue, il est facile de modéliser ce terme source en introduisant des débris de cascades de déplacements obtenues par DM et des PF dans la boîte de simulation. Par contre, dans le cas de la dynamique des amas, comme les corrélations spatiales ne sont pas prises en compte, il faut procéder à un prétraitement des cascades avant de les introduire dans le modèle. Ce pré-traitement qui a pour but de prendre en compte les recombinaisons et agglomérations intracascades, mises en évidence clairement par exemple par Ortiz *et al.* [Ortiz07], peut se faire par MCC qui servira alors à recuire les débris de cascades.

III.C. Le recuit isochrone d'alliages binaires dilués

Comme le montre le Tableau I.3, l'étude de l'influence des solutés sur le comportement des pics du recuit isochrone a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux. Les différents auteurs ont notamment étudié l'influence de l'Au [Maury85], du Be [Abe99], du C [Takaki83], du Co [Maury86], du Cr [Maury87], du Cu [Maury90] [Blythe00], du Mn [Maury86] [Maury 90] [Blythe00], du Mo [Abe99], du Ni [Maury86] [Maury90], du P [Abe99], et du Si [Maury85] [Blythe00] [Abe99]. Dans cette section nous rapportons uniquement les résultats expérimentaux qui concernent les solutés étudiés dans ce travail, à savoir le Cu, le Mn, le Ni, le Si, le P, et le C.

III.C.1. Influence du Cu

Pour cette étude Maury *et al.* [Maury90] ont recuit quatre alliages Fe – Cu (contenant 0,005 %at. Cu – 0,01 %at. Cu – 0,02 %at. Cu – 0,04 %at. Cu) à la vitesse de 3 K / 300 s. Ces alliages ont été préalablement irradiés jusqu'à une dose de ~ $4{,}2 \times 10^{-5}$ dpa avec des électrons de 3 MeV.

- Les spectres obtenus par les auteurs montrent la disparition progressive du pic I_E lorsque la concentration en Cu augmente dans l'alliage. D'après Maury et ses collaborateurs, ce comportement révèle que les atomes de Cu piègent efficacement les interstitiels et les empêchent de migrer. Blythe *et al.* [Blythe00] ont également conclu sur la possibilité d'un tel piégeage dans leur expérience de recuit isochrone d'alliages Fe – Cu irradiés aux électrons et analysés par traînage magnétique.
- La suppression progressive du pic I_E est suivie d'après Maury *et al.* par l'apparition de deux nouveaux pics au début du niveau II : un premier pic, centré vers 145 K et appelé II_{Cu} par les auteurs, et un deuxième, observé entre 160 et 165 K en fonction de la concentration de Cu, appelé II'_{Cu}. A concentration croissante de Cu dans l'alliage, le pic II_{Cu} se déplace légèrement vers les températures élevées et son amplitude augmente. Pour les auteurs, ce comportement est bien caractéristique d'un dépiégeage des interstitiels piégées par les atomes de Cu. Maury *et al.* se sont basés sur le fait que les fractions $\Delta\rho_0$ sont identiques à la fin du niveau II_{Cu} et du niveau I_E dans les alliages et le fer pur respectivement, pour confirmer ces observations et notamment que les atomes de Cu ne piègent plus les interstitiels après le niveau II_{Cu}. Lorsque la concentration en Cu augmente dans l'alliage, le pic II'_{Cu} se déplace vers les basses températures et son amplitude augmente. Selon Maury *et al.*, il correspondrait donc, à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Cu}$ et/ou de leurs amas, hypothèse uniquement valable si ces espèces se sont formées au niveau I_E. Les auteurs pensent donc que des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Cu}$ mobiles se sont formés au niveau I_E, mais ont pu être piégés par les atomes de Cu ou former des hétéro-interstitiels mixtes $\langle 110 \rangle_{Cu\text{-}Cu}$ stables jusqu'à la fin du niveau I. Les dumbbells mixtes et les hétéro-interstitiels, libérés vers 145 K, s'associent pour former des amas qui ne migreront que vers 160 K.
- Maury et ses collaborateurs mettent en avant, sur leurs spectres, un autre pic qui se forme à la fin du niveau II, entre 170 et 200 K. Selon ces auteurs, ce pic dont l'amplitude diminue lorsque la concentration en Cu augmente dans l'alliage, est dû à des impuretés résiduelles.

III.C.2. Influence du Mn

L'influence du Mn a été étudiée par Maury et ses collaborateurs dans deux expériences [Maury86] [Maury90]. Au total, six alliages (contenant 0,01 %at. Mn – 0,02 %at. Mn – 0,04 %at. Mn – 0,1 %at. Mn – 1 %at. Mn – 3 %at. Mn) ont été irradiés jusqu'à des doses de ~ 4,2 $\times 10^{-5}$ dpa puis recuits à la vitesse de 3 K / 300 s [Maury90] et 4 K / 300 s [Maury86].
Les auteurs ont observé plusieurs effets du Mn sur les pics des spectres de recuit isochrone :

- Comme dans le cas du Cu, l'addition de Mn entraîne la suppression graduelle du pic I_E, qui, selon les auteurs, est liée à la formation de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ pendant la migration des interstitiels de fer au niveau I_E. Cette hypothèse est également mise en avant par Blythe *et al.* [Blythe00]. Ces dumbbells se forment à des températures de plus en plus proches de celles des niveaux I_D lorsque la concentration de Mn augmente dans l'alliage. Les auteurs suggèrent qu'ils sont mobiles dès leur formation et contribuent à l'apparition de plusieurs pics de restitution dans tout l'intervalle du niveau I, de sorte qu'aucun mono-interstitiel n'est présent dans les alliages au-delà du niveau I.

- A partir d'une concentration de 1 %at. Mn dans l'alliage, Maury et ses collaborateurs observent une réduction importante de l'amplitude des pics I_D qui proviendrait de l'instabilité croissante de la phase α (ferrite) causée par l'addition du Mn. Ainsi, les atomes de Mn dans les alliages concentrés seraient dans un état cristallographique différent de la phase α dans laquelle ils sont dans les alliages dilués.
- Pour les concentrations supérieures ou égales à 0,01 %at. Mn, Maury *et al.* montrent que l'addition du Mn conduit à la suppression du pic II et à l'apparition d'un nouveau pic entre 145 et 165 K. A concentration croissante de Mn dans l'alliage, ce pic se déplace vers les basses températures et son amplitude augmente. Les auteurs l'attribuent à la migration ou la dissociation des di-dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$.
- Enfin, les spectres de la référence [Maury90] révèlent pour les alliages 1 et 3 %at. Mn un niveau de restitution négative entre 160 et 200 K. Il correspond à un regain local de la résistivité et est dû selon les auteurs à un phénomène de transformation de phase locale induite par l'agglomération des poly-interstitiels mixtes.

III.C.3. Influence du Ni

Maury *et al.* [Maury86] [Maury90] ont étudié l'influence du Ni sur l'évolution des populations de DP pendant le recuit isochrone de sept alliages contenant 0,005 %at. Ni – 0,01 %at. Ni – 0,02 %at. Ni – 0,04 %at. Ni – 0,1 %at. Ni – 1 %at. Ni et 3 %at. Ni, qui ont été irradiés puis recuits dans les mêmes conditions que les alliages Fe – Mn présentés dans le paragraphe précédent. Les spectres obtenus par les auteurs montrent que le Ni a une influence sur tous les niveaux de restitution :

- Pour les pics I_D, Maury et ses collaborateurs observent une forte diminution de leur amplitude dans le cas des alliages Fe – 1 %at. Ni et Fe – 3 %at. Ni. Les auteurs ne donnent pas d'explication claire sur l'origine de ce comportement. Selon eux la diminution de l'amplitude du pic I_D serait une conséquence de la réduction de la recombinaison des paires corrélées : soit les interstitiels de fer seraient déjà piégés avant de pouvoir atteindre les lacunes de leurs paires respectives, soit ils seraient piégés dès leur production durant la phase d'irradiation.
- Pour le pic I_E, les auteurs constatent la suppression progressive du pic à concentration croissante de Ni dans l'alliage. Cette suppression est expliquée par un piégeage des interstitiels par les atomes de Ni.
- Le niveau II est caractérisé par l'apparition de deux nouveaux pics. Le premier (que les auteurs ont appelé II_{Ni}), est observé au tout début du niveau II entre 130 et 150 K. Lorsque la concentration de Ni dans l'alliage augmente, ce pic se déplace vers les basses températures et son amplitude augmente. Ce comportement, déjà observé dans les alliages Fe – Cu et Fe – Mn est caractéristique de la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Ni}$ d'après les auteurs. Le deuxième pic, appelé II'_{Ni}, que les auteurs ont observé à la fin du niveau II, a le même comportement, même si celui-ci est moins marqué, que le pic II_{Ni}. Il est dû à la migration des petits amas de dumbbells mixtes qui se sont formés par association des dumbbells et qui ne se sont pas recombinés aux lacunes pendant leur migration au niveau II_{Ni}.

III.C.4. Influence du Si

Dans la littérature, deux principales études rendent compte de l'influence du Si sur le recuit isochrone. Il s'agit du travail de Maury *et al.* [Maury85] sur trois alliages Fe – Si (0,005 %at. Si – 0,01 %at. Si – 0,04 %at. Si) recuits à la vitesse de 3 K / 300 s après avoir été irradiés jusqu'à ~ $2{,}4 \times 10^{-5}$ dpa, et du travail de Abe *et al.* [Abe99] qui ont étudié le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s sur trois alliages Fe – Si (0,017 %at. Si – 0,11 %at. Si – 0,4 %at. Si) préalablement irradiés jusqu'à ~ $2{,}5 \times 10^{-5}$ dpa.
Les spectres obtenus par les deux groupes montrent la suppression progressive du pic I_E lorsque la concentration de Si augmente dans l'alliage. Cependant, alors que Maury *et al.* (comme l'ont confirmé Blythe *et al.* [Blythe00] dans leur étude) interprètent cette suppression par un piégeage des interstitiels par les atomes de Si, Abe *et al.* évoquent la formation des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$ pour expliquer le phénomène.
Au niveau II, Maury et ses collaborateurs distinguent la formation de deux pics : un pic centré vers 160 K et un autre qu'ils observent entre 170 et 180 K. Le pic observé à 160 K n'est pas visible sur les spectres des alliages faiblement concentrés et n'est clairement observé qu'à partir de 0,04 %at. Si. Selon les auteurs, ce pic, parce qu'il n'est pas observé dans le fer pur, ne peut qu'être dû à la présence du Si. Plus précisément, Maury et ses collaborateurs le relient à la présence de défauts complexes impliquant plusieurs atomes de Si. En ce qui concerne le deuxième pic, lorsque la concentration de Si croît dans l'alliage, il se déplace vers les basses températures et son amplitude augmente. Les auteurs l'attribuent à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$. Abe *et al.* ont aussi observé, dans un intervalle plus large cependant (160 – 180 K), un pic qui se déplace vers les basses températures à concentration croissante de Si, mais sans évolution sensible de son amplitude. Comme Maury *et al.*, Abe et ses collaborateurs relient aussi ce pic à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$ dont ils ont mentionné la formation au niveau I_E.

III.C.5. Influence du P

A notre connaissance, la seule étude expérimentale de recuit isochrone d'alliages Fe – P a été réalisée par Abe *et al.* [Abe99], qui dans leur travail, ont analysé le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s de trois alliages Fe – P (0,0044 %at. P – 0,009 %at. P – 0,07 %at. P) préalablement irradiés jusqu'à ~ $2{,}5 \times 10^{-5}$ dpa.
Les résultats obtenus par les auteurs révèlent une influence du P sur les spectres, même si les concentrations étudiées sont faibles. A concentration croissante de P dans les alliages, le pic I_E se déplace vers les basses températures, et le niveau II met en évidence la formation d'un pic autour de 165 K qui n'évolue pas sensiblement. Abe *et al.* interprètent ces comportements par la formation de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ qui sont piégés par les atomes de P pendant leur migration dans l'intervalle de température avant le niveau I_E. Le dépiégeage intervient au delà du niveau I_E et les dumbbells mixtes se recombinent avec les lacunes, phénomène à l'origine du pic formé à 165 K.

III.C.6. Influence du C

Les résultats des travaux de Takaki *et al.* [Takaki83] dans les alliages Fe – C montrent que le C a aussi une influence considérable sur les spectres de recuit isochrone. Les auteurs ont recuit des alliages Fe – 0,0015 %at. C et Fe – 0,0067 %at. C préalablement irradiés jusqu'à

quatre différentes doses : ~ 2×10^{-6} dpa, ~ 8×10^{-6} dpa, ~ 5×10^{-5} dpa, et ~ 2×10^{-4} dpa. Les conclusions principales issues de ces études sont les suivantes :

- Le C ne semble pas avoir d'influence sur le comportement des pics I_D. Par contre, la présence de C, même en faible concentration conduit à la suppression progressive du pic I_E, qui, dans l'alliage Fe – 0,0067 %at. C, disparaît déjà dès la plus faible dose d'irradiation. Cette suppression est due au piégeage des interstitiels par les atomes de C selon Takaki et ses collaborateurs qui par ailleurs en déduisent une valeur d'énergie de liaison de 0,11 eV entre l'interstitiel et le carbone.
- Sur les spectres, on observe la disparition du pic II du fer et l'apparition d'un nouveau pic autour de 150 K dont la position et l'amplitude n'évoluent pas quelque soient la concentration de C et la dose d'irradiation étudiées. Les auteurs attribuent ce pic à la migration des interstitiels piégés par les atomes de C au niveau I_E. Par ailleurs, pour l'alliage Fe – 0,0067 %at. C et la dose d'irradiation la plus faible, les auteurs remarquent l'apparition d'un autre pic autour de 185 K qu'ils attribuent aussi à la migration des interstitiels piégés, mais dans ce cas sur des amas de C et non des atomes isolés.
- Quelque soit la dose étudiée, le pic III se déplace vers les températures plus faibles lorsque la concentration de C augmente dans l'alliage, ce qui traduit, selon Takaki *et al.* que le C piége également les lacunes efficacement. Les auteurs déduisent par ailleurs une énergie de liaison lacune – carbone de l'ordre de 1,1 eV.
- Takaki et ses collaborateurs ont aussi observé sur les spectres la formation d'un pic dont la position dépend de la concentration de C et non de la concentration de DP. Ce pic apparaît à 340 K dans les alliages Fe – 0,0067 %at. C et à 360 K dans les alliages Fe – 0,0015 %at. C et est considéré par les auteurs comme le pic de la migration du C. Cela leur a permis de proposer une énergie d'activation de la migration du C égale à 0,88 ± 0,05 eV.

IV. Evolution nanostructurale sous irradiation

IV.A. Résultats expérimentaux

IV.A.1. Evolution nanostructurale dans le fer pur

L'étude des matériaux à base de fer pur a pour objectif principal d'analyser le dommage matriciel induit par la création des amas de DP (boucles de dislocations et nano-cavités). Ainsi dans cette section, nous rapportons les résultats de la littérature sur l'étude des conditions dans lesquelles se forment ces amas, et sur l'influence des paramètres d'irradiation et de la présence des solutés sur leur formation.

IV.A.1.a. Influence de la dose d'irradiation

Dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT, des matériaux à base de fer pur, des alliages ferritiques modèles (Fe – C, Fe – Cu, Fe – MnNi, Fe – CuMnNi), et des aciers de cuve des REP français ont été étudiés. Ces matériaux ont été irradiés dans le réacteur

expérimental BR2 au SCK•CEN[6] avec des neutrons d'énergie > 1 MeV. Ils ont été majoritairement irradiés pour différentes conditions : sous un flux autour de 9×10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1} jusqu'à quatre doses : $1{,}75 \times 10^{19}$ n.cm^{-2}, $3{,}46 \times 10^{19}$ n.cm^{-2}, $6{,}93 \times 10^{19}$ n.cm^{-2} et $13{,}06 \times 10^{19}$ n.cm^{-2}, ou sous un flux plus faible ($6{,}15 \times 10^{13}$ n.cm^{-2}.s^{-1}) jusqu'à $2{,}41 \times 10^{19}$ n.cm^{-2}.

En utilisant comme norme (choix fait dans le cadre du projet PERFECT) des sections efficaces de création de défauts égales à 1500 barns, les conditions ci-dessus correspondent, en termes de dpa, à un flux autour de $1{,}4 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1} et des doses de 0,026, 0,052, 0,104, 0,196 dpa pour le flux le plus fort, et à $0{,}024 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1} et une dose atteinte de 0,032 dpa pour le flux faible. Dans son travail de thèse, Meslin a calculé les sections efficaces à l'aide du logiciel DART [Luneville06]. D'après ses résultats, elles sont égales, pour des neutrons d'énergie > 1 MeV, à 891 et 1000 barns respectivement pour le flux fort et le flux faible. Ces données l'ont donc conduit à des estimations de flux et de doses en termes de dpa différentes des valeurs obtenues avec la norme 1500 barns. Elle obtient autour de $0{,}8 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1} et des doses de 0,016, 0,031, 0,062, 0,12 dpa pour le flux le plus fort, et autour de $0{,}016 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1} et une dose atteinte de 0,021 dpa pour le flux faible. Dans ce travail, nous nous référerons uniquement aux valeurs obtenues en utilisant la norme de 1500 barns choisie dans le projet PERFECT. Ainsi, les doses du travail de thèse de Meslin que nous avons utilisées et citées dans ce travail ont été recalculées en considérant la norme de 1500 barns.

Les matériaux irradiés ont été analysés par SAT [Meslin07(a)], AP [Lambrecht08] [Lambrecht09], DNPA [Bergner08] [Bergner10], et MET [HernandezMayoral10].

Parmi les matériaux considérés dans leur étude, Lambrecht *et al.* [Lambrecht08] ont analysé par AP le fer pur irradié aux neutrons jusqu'à 0,1 dpa, dans le but d'étudier la formation des objets nanométriques lacunaires. Les auteurs ont mis en évidence la formation d'une densité faible d'amas de lacunes de taille moyenne proche de 10. Dans le but d'étudier l'effet de la dose sur ces amas de lacunes et d'extrapoler les comportements observés pour des doses supérieures au dommage enregistrés dans les aciers de cuves des REP, Lambrecht *et al.*, dans une autre étude [Lambrecht09], ont réalisé une comparaison entre les résultats obtenus dans le fer pur irradié jusqu'à 0,1 dpa et ceux obtenus pour 0,2 dpa. Selon les auteurs, les résultats obtenus semblent indiquer que la taille des amas de lacunes augmente lorsque la dose d'irradiation passe de 0,1 à 0,2 dpa.
Eldrup *et al.* [Eldrup00] [Eldrup02] [Eldrup03] ont aussi étudié par AP, la formation et l'évolution des amas de lacunes dans le fer pur irradié aux neutrons sous un flux du même ordre (~ 6×10^{-7} dpa.s^{-1}). Cependant contrairement aux études de Lambrecht et ses collaborateurs, les auteurs ont irradié des matériaux à basse température (entre 70 et 100 °C) qu'ils ont étudiés dans un intervalle de dose plus large (entre 1×10^{-4} et 0,8 dpa). Les auteurs mettent en évidence une distribution en taille plus étendue pour les amas de lacunes formés, puisqu'ils observent des amas de taille 2-3 jusqu'à des amas de taille supérieure à 50 [Eldrup02]. Les résultats obtenus par Eldrup *et al.* montrent aussi qu'à dose croissante, la densité et la taille moyenne des amas de lacunes augmentent, et que par ailleurs, la densité n'augmente que jusqu'à une dose de 1×10^{-4} dpa puis tend à saturer pour les doses supérieures.
Les mêmes matériaux analysés par Lambrecht et ses collaborateurs [Lambrecht09] ont été étudiés par DNPA par Bergner *et al.* [Bergner08] [Bergner10]. Les auteurs ont mis en

[6] Studiecentrum voor Kernenergie – Centre d'étude de l'Energie Nucléaire situé à Mol en Belgique.

évidence la présence de nano-cavités (de taille ≤ 20 nm) dont la densité et la taille moyenne augmentent avec la dose d'irradiation, en accord avec les résultats de Lambrecht *et al.* [Lambrecht09] et ceux de Eldrup *et al.* [Eldrup02] rapportés ci-dessus.

L'étude par MET des matériaux du programme expérimental de PERFECT a été réalisée par Meslin dans son travail de thèse [Meslin07(a)] et par Hernandez-Mayoral *et al.* [HernandezMayoral10] pour analyser principalement la formation et l'évolution de boucles de dislocation, même si des macro-cavités peuvent aussi être détectées par cette méthode. Cependant, par MET, les objets détectés sont toujours de taille plus importante que pour les autres techniques, étant donné que l'observation des objets nanométriques par MET n'est possible qu'à partir d'une certaine taille (généralement autour de 2 nm de rayon). Les résultats obtenus par Hernandez-Mayoral et ses collaborateurs dans le fer pur montrent la formation dès la dose la plus faible (0,026 dpa) de boucles de dislocation dont la densité et la taille augmentent avec la dose d'irradiation. Par ailleurs, contrairement aux nano-cavités, la densité des boucles ne sature pas dans l'intervalle de dose étudié (0,026 – 0,19 dpa). Pour la dose de 0,19 dpa, les auteurs ont observé clairement la formation de macro-cavités (de densité $1,2 \times 10^{20}$ m^{-3} et de taille 12 ± 0,4 nm), mais interprètent aussi certains résultats obtenus comme étant caractéristiques de la formation de cavités de taille plus petite (~ 2 nm) qui à la température de l'étude, sont instables et se dissocient pour enrichir et stabiliser les amas de taille supérieure. Ces cavités (de densité 1×10^{24} m^{-3} et de taille ≤ 1,5 nm) ont aussi été mises en évidence par MET par Eldrup *et al.* [Eldrup02] dans leur étude, à partir d'une dose de 0,72 dpa. Selon les auteurs, les distributions obtenues sont cohérentes avec les distributions obtenues par AP et par ailleurs, la densité des amas d'interstitiels augmente avec la dose d'irradiation. Il est important de rappeler que la MET ne permet pas de détecter les tous petits objets (ceux dont le rayon est inférieur à environ 2 nm) ce qui peut expliquer dans certains cas les différences observées dans les distributions détectées par d'autres méthodes d'analyse.

IV.A.1.b. Influence du flux d'irradiation

Un rapport de synthèse rédigé par English *et al.* [English02] rassemble toutes les données microstructurales, de durcissement, et de fragilisation sur l'étude des effets du flux d'irradiation. Selon ces auteurs, pour des flux d'irradiation compris entre 2×10^{9} $n.cm^{-2}.s^{-1}$ et 1×10^{11} $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit entre ~ 3×10^{-12} $dpa.s^{-1}$ et ~ $1,6 \times 10^{-10}$ $dpa.s^{-1}$), les effets des flux sont difficiles à mettre en évidence expérimentalement et donc relativement faibles. Dans un autre rapport, Eason *et al.* [Eason98] mettent également en avant l'existence de cet intervalle dans lequel le flux n'a pas ou peu d'effet, mais suggèrent cependant des bornes différentes : 1×10^{10} $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit ~ $1,6 \times 10^{-11}$ $dpa.s^{-1}$) pour la borne inférieure, et 5×10^{11} $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit ~ $7,8 \times 10^{-10}$ $dpa.s^{-1}$) pour la borne supérieure. Ce régime de flux, généralement appelé intermédiaire, est celui auquel appartiennent les flux que reçoivent les aciers de cuve des REP français (de 4,6 à $6,4 \times 10^{10}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$ pour les points chauds de la cuve et autour de $1,8 \times 10^{11}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$ pour les capsules du programme de surveillance).
De part et d'autre de cet intervalle, deux régimes différents de flux (haut et bas) existent. Ils ont été mis en évidence en analysant des résultats d'irradiations à des températures voisines de 300 °C sur différents matériaux allant des alliages modèles simples aux aciers industriels de cuve [English02]. Dans ces deux régimes, le flux d'irradiation peut avoir des effets significatifs sur la formation et l'évolution des objets fragilisants.

Dans toute la suite de ce travail, l'utilisation de cette terminologie (régime de bas flux, régime intermédiaire, régime de haut flux) fait référence aux intervalles des études de English *et al.* ci-dessus.

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'étude sur l'influence du flux d'irradiation dans le fer pur. L'influence du flux sur les amas de DP a toujours été étudiée dans des alliages. Nous rapportons ici un exemple d'étude expérimentale de l'influence du flux sur la formation des amas de lacunes dans des alliages binaires Fe – Cu. Yanagita *et al*. [Yanagita00] ainsi que Kasada *et al*. [Kasada01] ont étudié par AP des alliages irradiés dans les mêmes conditions mais avec des flux de rapport 20 et 100 respectivement dans les deux expériences, qui appartiennent tous au régime de haut flux. Les auteurs ont observé qu'il se forme des cavités de taille plus importante mais moins nombreuses dans les échantillons irradiés avec le flux le plus faible. Ainsi, à dose constante dans le régime de haut flux, la taille des amas de lacunes diminue et leur densité augmente lorsque le flux augmente.
Enfin, selon le rapport de English *et al.* [English02], les données sur les aciers faiblement sursaturés en Cu (typiquement < 0,1 %at. Cu) montrent qu'il n'y a pas d'effet significatif du flux d'irradiation sur le durcissement lié aux amas de DP jusqu'à un flux d'environ 1×10^{12} $n.cm^{-2}.s^{-1}$. Au delà de cette limite, le durcissement tend à augmenter, à dose constante, avec le flux.

IV.A.1.c. Influence de la température d'irradiation

Lorsque la température diminue, la mobilité des DP est réduite, tout comme la dissolution des amas par émission des défauts ce qui conduit à stabiliser les amas de petite taille. On s'attend donc à ce que la densité d'amas de DP diminue lorsque la température augmente et que la taille moyenne des amas tende parallèlement à augmenter.

Comme dans le cas du flux, l'influence de la température d'irradiation sur la formation des amas n'a pas été étudiée dans le fer pur. Nagai *et al.* [Nagai01] ainsi que Hempel *et al.* [Hempel00] ont analysé par AP et micro-dureté Vickers des alliages modèles Fe – Cu pour différentes teneurs en Cu, et des aciers de cuve dans le cas de l'étude de Hempel et ses collaborateurs. Dans les deux études, les matériaux ont été irradiés sous un flux de $1{,}6 \times 10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (~ $2{,}4 \times 10^{-8}$ $dpa.s^{-1}$) jusqu'à une fluence de $8{,}3 \times 10^{18}$ $n.cm^{-2}$ (~ $1{,}25 \times 10^{-2}$ dpa), pour 3 températures différentes : 100 °C [Nagai01], 150 °C [Hempel00], et 300 °C [Nagai01]. Dans le cas de l'alliage Fe – 0,3 %pds Cu analysé dans les deux études, les résultats des deux groupes mis ensemble montrent, en accord avec les prédictions faites ci-dessus, que la densité des micro-cavités diminue lorsque la température augmente. Cependant, aucune conclusion claire ne peut être tirée des résultats concernant l'évolution de la taille de ces micro-cavités, puisqu'elle augmente entre 100 et 150 °C puis diminue entre 150 et 300 °C.

En ce qui concerne les amas d'interstitiels, Meslin [Meslin07(a)], dans son travail de thèse, a étudié par MET, l'influence de la température sur les boucles de dislocation, dans du fer pur, et des alliages modèles Fe – C, Fe – Cu, et Fe – CuMnNi irradiés aux ions sous un flux de 1,5 10^{-4} $dpa.s^{-1}$ à 200, 300, et 400 °C. Pour tous ces matériaux, Meslin constate de façon générale que lorsque la température augmente, la taille moyenne des boucles augmente et leur densité diminue, en accord avec les prévisions ci-dessus.

IV.A.1.d. Influence de la présence des solutés

Dans le cadre expérimental du projet PERFECT, les résultats d'AP de Lambrecht *et al.* [Lambrecht08] [Lambrecht09] pour les amas de lacunes et de MET de Hernandez-Mayoral *et al.* [HernandezMayoral10] ou de Meslin [Meslin07(a)] pour les amas d'interstitiels, permettent de rendre compte des effets de l'augmentation de la complexité de la composition des alliages sur les amas de DP.

Un des résultats importants qui ressort de ces études est que l'addition du Cu a pour effet de réduire la taille des amas de lacunes par la formation d'une densité importante de complexes lacunes – Cu qui contiennent en moyenne un nombre faible de lacunes. Sur les amas de type interstitiel, l'addition du Cu a pour effet de réduire leur cinétique de croissance, ce qui se traduit par la réduction de la taille moyenne des boucles de dislocation observées dans l'alliage binaire par rapport au fer pur.
D'après les résultats de AP, le phénomène décrit ci-dessus pour l'alliage binaire est plus marqué dans l'alliage ternaire contenant du Mn et du Ni. Selon Lambrecht et ses collaborateurs, les lacunes sont piégées par les atomes de Mn et de Ni et se trouvent donc dispersées dans l'alliage. Ceci explique pourquoi les complexes lacunes – solutés qui se forment dans l'alliage ternaire sont plus nombreux et de taille moins importante que les amas lacunes – Cu de l'alliage binaire. En ce qui concerne les amas d'interstitiels, les résultats de MET vont dans le même sens que les résultats de AP, puisque la taille des boucles de dislocation est plus faible dans l'alliage ternaire par rapport à l'alliage binaire.
Que ce soit les résultats de AP ou de MET, les effets décrits ci-dessus sont encore plus accentués dans les alliages quaternaires composés de Cu, Mn, et Ni, ce qui est logique si on considère une fois de plus les arguments avancés par les auteurs au sujet des interactions entre les DP et ces solutés, interactions qui empêchent les amas de DP de se former et/ou de croître.
Dans le cas de l'acier de cuve contenant encore plus de solutés, les résultats d'AP indiquent un comportement des complexes lacunes – Cu identique à celui des alliages ternaire et quaternaire, en accord avec l'argument des interactions lacunes – solutés. En ce qui concerne les interstitiels, les résultats de MET indiquent, conformément à ce qu'on pourrait attendre au vu de l'influence de l'accroissement de la complexité de la composition évoqué ci-dessus, qu'aucune boucle de dislocation n'est observée. Tout indique que la taille des boucles formées a probablement diminué jusqu'à un seuil où elles ne sont plus observables par MET.

IV.A.2. Formation et évolution des amas enrichis en Cu

Parmi les nombreux facteurs qui influencent la fragilisation des aciers des cuves des REP sous irradiation, la composition chimique joue probablement le rôle le plus important. Parmi les éléments qui constituent les aciers, ce sont de façon inattendue les éléments résiduels qui sont les plus fragilisants. Parmi eux, le Cu, qui n'est qu'une impureté dont la présence est principalement liée à la propreté des produits utilisés dans l'élaboration des coulées, joue un rôle prépondérant qui fut mis en évidence dans les années 60 [Hornbogen60] [Hornbogen64] [Potapovs69]. Même si sa concentration dans l'acier est faible (entre 0,04 et 0,4 %pds selon les cas et autour de 0,1 %at. pour les aciers des cuves des REP français), la présence du Cu augmente considérablement la sensibilité de l'acier à la fragilisation sous irradiation. Par conséquent, depuis les années 70 et jusqu'aujourd'hui, de nombreux travaux sont consacrés à l'étude de la fragilisation liée au Cu. Cette fragilisation, largement étudiée dans les alliages modèles Fe – Cu, se caractérise principalement par la formation d'amas riches en Cu observés expérimentalement. Dans cette section, nous résumons les principaux points de l'important travail de synthèse bibliographique réalisé par Vincent au cours de sa thèse [Vincent06(a)] et rapportons plus en détails les résultats des études parues après son travail.

IV.A.2.a. Mécanismes de formation

Si la formation des amas de Cu est clairement attribuée aux effets de l'irradiation, les mécanismes qui sont à l'origine de leur apparition ne sont encore aujourd'hui pas totalement identifiés. Deux hypothèses principales ont été envisagées dans les études réalisées pour en rendre compte : la précipitation homogène accélérée par l'irradiation ou la ségrégation induite sur les amas de DP.

Dès que le rôle du Cu fut mis en évidence, les études se sont orientées vers des expériences de vieillissement thermique à haute température [Hornbogen60]. Etant donné que la solubilité du Cu dans le fer est très faible aux températures ≤ 500 °C (0,0002 %at. [Salje77] – 0,007 %at. [Pareige94] [Miloudi97] – 0,04 %at. [KenwayJackson93]), il était alors facile de penser qu'un mécanisme analogue à celui observé par vieillissement thermique des solutions solides instables de Fe – Cu pouvait être mis en jeu sous irradiation, à savoir la précipitation homogène accélérée. En effet, la diffusion du Cu, qui est presque nulle dans l'intervalle de température étudié, pourrait être accélérée par l'irradiation du fait de la sursaturation élevée en DP par rapport à leur concentration à l'équilibre. Ce mécanisme a été mis en évidence par Lê *et al.* [Lê92] qui ont observé par résistivité électrique la même cinétique de précipitation dans un alliage Fe – 1,5 %pds Cu recuit entre 390 et 500 °C ou irradié aux électrons jusqu'à $2,5 \times 10^{-4}$ dpa entre 170 et 370 °C. Dans une autre étude sur le même sujet, Mathon *et al.* [Mathon97] ont comparé par résistivité électrique et DNPA, les résultats obtenus dans un alliage Fe – 1,34 %at. Cu recuit à 500 °C et irradié aux électrons sous un flux de 2×10^{-9} dpa.s^{-1} jusqu'à une dose de $1,4 \times 10^{-3}$ dpa. Les auteurs ont montré que l'avancement de la précipitation du Cu ainsi que les caractéristiques des amas de Cu (taille et densité) sont identiques dans les deux cas, et que par ailleurs, ces résultats peuvent être reproduits en utilisant le même modèle de dynamique d'amas fondé sur la précipitation homogène. Dans son travail de thèse, Pareige [Pareige94] avait déjà étudié par SAT le même alliage dans les mêmes conditions et avait abouti aux mêmes conclusions que Mathon et ses collaborateurs.

Le mécanisme de précipitation accélérée fut par la suite remis en cause étant donné qu'il n'expliquait pas pourquoi on n'observait pas d'amas de Cu dans les alliages Fe – 0,1 %at. (ou pds) Cu irradiés aux électrons à 300 °C, alors qu'à cette concentration, le Cu est toujours en sursaturation dans le fer [Lê92] [Akamatsu94] [Pareige94] [Mathon97] [Auger94] [Auger00] [Radiguet04] [Pareige06] [Radiguet07]. Etant donné que des amas de Cu étaient observés dans le même alliage irradié cette fois aux neutrons ou aux ions [Radiguet04] [Pareige06] [Radiguet07], l'hypothèse d'un rôle joué par les amas de DP fut explorée et la possibilité d'une formation des amas de Cu par ségrégation induite sur les amas de DP a été mise en avant. Ce mécanisme a été mis en évidence par Pareige *et al.* [Pareige06] et Radiguet *et al.* [Radiguet07] dans des études sur un alliage Fe – 0,088 %at. Cu irradié autour de 300 °C avec des électrons (sous un flux de $5,6 \times 10^{-9}$ dpa.s^{-1} jusqu'à une dose de 3×10^{-3} dpa) et aux ions Fe^+ (sous un flux de $1,4 \times 10^{-4}$ dpa.s^{-1} jusqu'à une dose de 0,35 dpa) ou He^+ (sous un flux de $2,6 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} jusqu'à une dose de 0,065 dpa). Ces études combinent des résultats expérimentaux de SAT qui permettent de caractériser les amas de Cu et des modélisations par dynamique d'amas qui permettent de caractériser les amas de DP. Les auteurs n'ont cependant pas établi de façon claire la nature des DP mis en jeu, laissant ouverte la question à laquelle Nagai *et al.* [Nagai01] avaient apporté une réponse en suggérant, sur la base des résultats de leur étude par AP, que le Cu ségrégue sur les amas de lacunes. Une étude détaillée

de la validité de tous ces mécanismes pour rendre compte de la précipitation dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu est disponible dans le travail de thèse de Radiguet [Radiguet04].

La conclusion qui ressort de ces différentes études est que, dans les alliages Fe – Cu, le mécanisme qui rend compte de la formation des amas de Cu dépend du niveau de sursaturation en Cu : ces amas se forment soit par précipitation accélérée dans les alliages fortement sursaturés (≥ 0,2 %at. Cu typiquement), soit par ségrégation induite dans les alliages faiblement sursaturées (≤ 0,1 %at. Cu typiquement), et enfin ces limites n'étant pas absolues, une combinaison des deux mécanismes peut aussi être envisageable principalement pour les concentrations intermédiaires.

IV.A.2.b. Influence de la dose d'irradiation

De nombreuses études dans la littérature rendent compte de l'effet de la dose d'irradiation sur la précipitation du Cu dans l'alliage Fe – Cu et la formation des amas riches en Cu. L'effet de la fluence a été notamment étudié par SAT [Pareige94] [Auger00] [Radiguet04] [Meslin07(a)], DNPA [Akamatsu94] [Bergner08] [Bergner10], AP [Nagai01] [Lambrecht08] [Lambrecht09], MET [Meslin07(a)] [HernandezMayoral10], ou mesure des propriétés mécaniques (limite élastique et micro-dureté) [Lambrecht08] [Lambrecht09], sur des alliages Fe – Cu faiblement [Radiguet04] [Meslin07(a)] ou fortement [Akamatsu94] [Miloudi97] [Lê92] [Mathon97] sursaturés en Cu, irradiés aux électrons [Lê92] [Mathon97], aux ions [Radiguet04] [Pareige06], ou aux neutrons [Auger00] [Radiguet04] [Meslin07(a)]. Nous rapportons ici la synthèse des principaux résultats que nous avons utilisés dans ce travail.

Lorsque les amas de Cu ont été observés, les résultats de SAT et DNPA montrent que la fraction précipitée de Cu et la taille moyenne des amas augmentent lorsque la dose d'irradiation augmente, ce qui traduit la croissance des amas de Cu. Dans les alliages fortement sursaturés en Cu, même si la concentration de Cu en solution solide diminue de façon considérable avec la dose, elle sature néanmoins autour de 0,1 %at. Cu quelque soit le type d'expérience (recuit thermique ou irradiation). Cette saturation n'est pas observée dans les alliages faiblement sursaturés en Cu pour lesquels la matrice s'appauvrit continuellement en Cu.
Lorsque les amas de Cu se sont formés, les résultats montrent que la précipitation du Cu est très rapide et quasiment complète dès les doses les plus faibles (typiquement à partir de 3×10^{-4} dpa pour les irradiations aux électrons ou de 0,05 dpa pour les irradiations aux neutrons). Cet avancement très rapide de la précipitation du Cu est mis en évidence par la saturation de la fraction volumique des amas, de leur densité, ou encore des propriétés mécaniques de l'alliage, qui n'évoluent plus de façon sensible avec la dose d'irradiation.
Lorsque les amas de Cu ont été observés, les résultats de AP montrent que des complexes lacunes – Cu se sont formés. Par ailleurs, les études de Lambrecht *et al.* [Lambrecht08] [Lambrecht09] montrent que l'enrichissement en lacunes augmente avec la dose d'irradiation. Pour les auteurs, étant donné que les lacunes sont préférentiellement localisées dans les amas de Cu, on peut donc conclure que l'augmentation de la dose d'irradiation s'accompagne d'un enrichissement des amas de Cu en lacunes.

IV.A.2.c. Influence du flux d'irradiation

L'influence du flux d'irradiation sur la cinétique des amas de Cu a été notamment étudiée par SAT et DNPA par Akamatsu [Akamatsu94] (sur des alliages Fe – 0,7 %pds Cu irradiés aux neutrons jusqu'à une fluence de $5,5 \times 10^{19}$ n.cm^{-2} soit ~ 0,082 dpa, sous des flux de rapport 6), par SAT par Pareige *et al.* [Pareige02] (sur des alliages Fe – 0,1 %pds Cu irradiés aux ions sous des flux de rapport 100), et plus récemment par SAT par Meslin [Meslin07(a)] (sur des alliages Fe – 0,1 %pds Cu irradiés aux neutrons à 300 °C jusqu'à une dose de 0,026 dpa sous des flux de rapport 60). Les résultats obtenus par les différents auteurs indiquent qu'à dose identique lorsque le flux diminue, la fraction de Cu précipitée et la taille moyenne des amas augmentent, l'avancement de la précipitation est donc plus rapide à bas flux. Selon Akamatsu et Pareige *et al.*, la densité des amas diminue lorsque le flux d'irradiation diminue, mais cette tendance n'a pas été observée par Meslin qui n'a constaté aucune influence sensible du flux d'irradiation sur la densité des amas. Elle a par ailleurs confirmé ses conclusions en comparant ses résultats à ceux de Auger *et al.* [Auger00] obtenus pour le même alliage irradié sous un flux de $2,8 \times 10^{13}$ n.cm^{-2}.s^{-1} (soit ~ $4,5 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1}) qui est intermédiaire entre les flux qu'elle a étudiés.

IV.A.2.d. Influence de la température d'irradiation

La majorité des expériences d'irradiation sur les alliages binaires Fe – Cu ont été réalisées pour des températures autour de 300 °C, assez proches de la température de fonctionnement des réacteurs nucléaires. D'après les études par AP de Nagai *et al*. [Nagai01] et Hempel *et al*. [Hempel00] sur des alliages Fe – 0,3 %pds Cu irradiés aux neutrons à 100 °C [Nagai01], 150 °C [Hempel00], 300 °C [Nagai01], et dans les mêmes conditions par ailleurs, l'effet de la température sur les complexes lacunes – Cu n'est pas connu de façon claire.
Plus récemment, Xu *et al.* [Xu06] ont étudié par PAS l'effet de la température sur des alliages Fe – 0,3 %pds Cu et Fe – 0,6 %pds Cu irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5,5 \times 10^{12}$ n.cm^{-2}.s^{-1} (soit ~ $8,3 \times 10^{-9}$ dpa.s^{-1}) jusqu'à des doses de 3×10^{-3} ou 9×10^{-3} dpa, puis ré-irradiés à 400 °C pour des doses autour de $8,6 \times 10^{-5}$ et 3×10^{-4} dpa. Selon les auteurs, les complexes lacunes – Cu qui sont formés dans les deux alliages à 300 °C ne sont plus stables à 400 °C, puisque les résultats obtenus montrent que la taille des amas de DP (et donc des complexes DP – Cu) formées à 300 °C diminue de façon importante jusqu'à disparition pour les doses élevées à 400 °C.
Comme nous l'avons indiqué dans la section précédente, la cinétique de formation est contrôlée par le coefficient de diffusion du Cu. La température affecte la concentration de lacunes libres nécessaires à la diffusion du Cu et leur vitesse de diffusion. A température d'irradiation élevée, la concentration de lacunes libres diminue (la température accélère la diffusion des lacunes ce qui favorise leur disparition sur les puits), mais celles-ci diffusent plus vite. Ces deux effets influencent de façon opposée la précipitation du Cu de sorte qu'il devient moins évident d'établir une tendance claire qui rende compte de l'influence de la température.

IV.A.2.e. Influence de la concentration de Cu dans l'alliage

L'influence de la concentration de Cu a été étudiée par Pareige [Pareige94], ou encore Auger *et al.* [Auger94] [Auger95] qui ont analysé par SAT des alliages Fe – 0,1 %pds Cu, Fe – 0,3 %pds Cu et Fe – 1,4 %pds Cu irradiés aux neutrons à 290 °C jusqu'à une dose de 0,075 dpa, sous un flux de $4,2 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1}. Les résultats des auteurs indiquent que la densité des amas

de Cu et leur taille sont plus élevées dans l'alliage fortement sursaturé et qu'ils sont par ailleurs plus riches en Cu.
Dans son travail de thèse, Akamatsu [Akamatsu94] a analysé par DNPA et mesure de micro-dureté des alliages Fe – 0,4%pds Cu, Fe – 0,7 %pds Cu, Fe – 1,4 %pds Cu irradiés aux neutrons à 290 °C jusqu'à une fluence de $5,5 \times 10^{19}$ n.cm^{-2} soit ~ 0,082 dpa. Elle a montré que la taille moyenne des amas augmente avec la concentration en Cu de l'alliage et que par ailleurs, l'incrément de dureté est d'autant plus important que la concentration en Cu dans l'alliage est élevée. Ce dernier résultat a aussi été observé par Yanagita *et al*. [Yanagita00] et Kasada *et al*. [Kasada01] qui ont étudié par mesure de la limite élastique des alliages dont la teneur en Cu variait entre 0,15 et 0,6 %pds.
L'étude de l'influence de la teneur de l'alliage en Cu a aussi été réalisée plus récemment par SAT [Meslin10], AP [Verheyen06] [Lambrecht08] [Lambrecht09], DNPA [Bergner08] [Bergner10], MET [HernandezMayoral10], et mesures mécaniques [Verheyen06] [Lambrecht08] [Lambrecht09] dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT sur des alliages Fe – 0,11 %pds Cu et Fe – 0,315 %pds Cu irradiés aux neutrons sous un flux de 9×10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1} (soit ~ $1,4 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1}), pour des doses entre 0,026 et 0,196 dpa. A dose identique, dans l'alliage Fe – 0,315 %pds Cu par rapport à l'alliage Fe – 0,11 %pds Cu, la fraction volumique des précipités est plus élevée [Bergner10], la taille des amas est plus élevée [Bergner10], la densité moyenne des boucles de dislocation est plus élevée et leur taille ne varie pas [HernandezMayoral10], la limite élastique mesurée est plus élevée [Verheyen06] [Lambrecht08] [Lambrecht09], la densité des complexes lacunes – Cu est plus élevée et le nombre de lacunes dans les amas est plus faible [Verheyen06] [Lambrecht08] [Lambrecht09].

IV.A.2.f. Influence de la présence des solutés

IV.A.2.f. (i) Influence du Mn

L'effet du Mn sur la précipitation du Cu a été analysé par :

- Glade *et al.* [Glade05] dans une étude par AP et DNPA sur les alliages Fe – 0,9 Cu et Fe – 0,9 Cu – 1 Mn (en %pds) irradiés aux neutrons à 290 °C sous un flux de 7×10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1} (soit ~ 1×10^{-8} dpa.s^{-1}) pour des fluences comprises entre 6×10^{20} et 4×10^{21} n.m^{-2} (soit entre ~ 9×10^{-5} et ~ 6×10^{-4} dpa). Les auteurs ont notamment étudié l'influence du Mn sur la taille, la densité, la fraction volumique, la composition des amas formés dans les deux alliages, et par ailleurs sur la distribution des lacunes dans les amas. Cette étude montre que la densité des amas est plus faible dans l'alliage binaire et que par ailleurs leur taille moyenne et leur fraction volumique est plus élevée. Selon les auteurs, ces résultats traduisent le fait que le Mn retarde la précipitation du Cu. En se basant sur les résultats de DNPA, ils proposent trois compositions possibles des amas formés dans l'alliage ternaire : 85,5 % Cu – 10,5 % Mn, ou 10 % Fe – 77,5 % Cu – 12,5 % Mn, ou 10 % Fe – 75,9 % Cu – 9,1 %Mn – 5 % de lacunes. La dernière conclusion, fondée sur les résultats d'AP, est que le Mn retarde ou empêche la formation des micro-cavités ou des complexes lacunes – Cu puisque aucun de ces objets n'a été observé dans l'alliage ternaire.
- Miller *et al.* [Miller03(b)] dans une étude par SAT et DNPA sur des alliages Fe – 0,8 Cu et Fe – 0,78 Cu – 1,05 Mn (en %at.) irradiés aux neutrons à 288 °C jusqu'à une fluence de 1×10^{23} n.m^{-2} (soit ~ 0,015 dpa). Comme dans l'étude de Glade *et al.*,

Miller et ses collaborateurs ont analysé l'influence du Mn sur la taille, la densité, la fraction volumique, la composition des amas formés dans les deux alliages. Ils se sont également intéressés à leur morphologie. Ils montrent que dans l'alliage binaire, la taille moyenne des amas est plus élevée et la densité est plus faible, en accord avec les résultats de Glade *et al.*, ce qui traduit le fait que le Mn ralentit l'avancement de la précipitation du Cu. En ce qui concerne la fraction volumique d'amas, les résultats de DNPA obtenus ne mettent en évidence aucune différence significative entre les deux alliages, et les auteurs proposent par ailleurs deux compositions possibles pour les amas formés dans l'alliage ternaire : 94 % Cu – 6 % Mn, ou 20 % Fe – 70 % Cu – 10 % Mn. Ces compositions sont différentes des compositions obtenue par SAT pour laquelle les amas sont majoritairement enrichis en Fe : 52 % Fe – 44 % Cu – 4 % Mn. Enfin, d'après les résultats de SAT, les amas sont composés d'un cœur riche en Cu décoré par des atomes de Mn à la périphérie.

IV.A.2.f. (ii) Influence du Ni

L'effet du Ni a été analysé par :

- Buswell *et al*. [Buswell90] qui ont analysé par micro-dureté, DNPA, MET et SAT des alliages Fe – 1,13 Cu et Fe – 1,13 Cu – 1,36 Ni (en %at.) irradiés aux neutrons à 290 °C pour des fluences comprises entre 5×10^{22} et $6{,}95 \times 10^{23}$ $n.m^{-2}$ (soit entre ~ $7{,}5 \times 10^{-3}$ et ~ 0,1 dpa).
- Edwards *et al*. [Edwards99] qui ont analysé par XANES des alliages Fe – 1,3 Cu et Fe – 1,28 Cu – 1,43 Ni (en %pds) irradiés à 288 °C jusqu'à une fluence de $6{,}95 \times 10^{23}$ $n.m^{-2}$ (soit ~ 0,1 dpa).

L'effet du Ni sur la précipitation du Cu est difficile à mettre en évidence, car peu d'études existent et aucune tendance claire ne ressort des résultats expérimentaux disponibles. En effet, les auteurs n'arrivent pas aux mêmes conclusions. Edwards *et al.* suggèrent que le Ni a une influence négligeable sur la formation des précipités de Cu mais que l'inhibition de la précipitation du Cu par le Ni n'est pas à exclure. Buswell et ses collaborateurs montrent que le Ni prend une part importante dans la composition des amas formés et semble retarder la précipitation du Cu car, dans l'intervalle de dose étudié, la matrice est plus appauvrie en Cu dans l'alliage binaire.

IV.A.2.f. (iii) Influence du Mn et du Ni

L'influence conjuguée du Mn et du Ni sur la cinétique de formation des amas riches en Cu a été analysée dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT sur des alliages Fe – 0,1 Cu et Fe – 0,1 Cu – 1,2 Mn – 0,7 Ni (composition nominale) irradiés aux neutrons à 300 ± 5 °C sous un flux de 9×10^{13} $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit ~ $1{,}4 \times 10^{-7}$ $dpa.s^{-1}$) à quatre différentes doses : 0,026 dpa – 0,052 dpa – 0,104 dpa – 0,196 dpa. L'étude a été réalisée par SAT par Meslin dans le cadre de sa thèse [Meslin07(a)], et par DNPA par Bergner *et al.* [Bergner10]. Les principaux résultats de ces deux études sont :

- Jusqu'à 0,104 dpa, l'enrichissement en Cu est plus important dans l'alliage binaire que dans l'alliage quaternaire [Meslin07(a)].

- La densité numérique des amas est plus importante dans l'alliage quaternaire que dans l'alliage binaire jusqu'à 0,104 dpa d'après Meslin [Meslin07(a)], et pour des doses comprises entre 0,104 et 0,196 dpa [Bergner10].
- La taille moyenne des amas est plus importante dans l'alliage binaire que dans l'alliage quaternaire jusqu'à 0,104 dpa d'après Meslin [Meslin07(a)], et quelque soit la dose étudiée selon Bergner *et al.* [Bergner10].
- La fraction volumique précipitée des amas est plus importante dans l'alliage binaire par rapport à l'alliage quaternaire pour des doses entre 0,104 et 0,196 dpa [Bergner10].
- Le facteur d'avancement de la précipitation du Cu est supérieur dans l'alliage binaire par rapport à l'alliage quaternaire jusqu'à 0,104 dpa [Meslin07(a)].

Selon Meslin, le Mn et le Ni auraient donc pour effet de réduire la cinétique de précipitation du Cu. A l'aide d'un modèle de cinétique chimique [Meslin07(a)] [Meslin10], elle explique ce résultat par une réduction de la mobilité des lacunes en présence du Mn et du Ni, étant donné que le transport du Cu est assuré par les lacunes.

IV.A.2.f. (iv) Influence du Si

L'étude de l'influence du Si a été réalisée par Miloudi [Miloudi97] et Radiguet [Radiguet04] dans leurs travaux de thèse. Des alliages Fe – 0,2 %pds Cu [Miloudi97], Fe – 0,2 %at. Cu – 0,3 %ps Si [Miloudi97], et Fe – 0,2 %at. Cu – 0,6 %ps Si [Radiguet04] ont été irradiés aux électrons, à 220 °C [Radiguet04] et 300 °C [Miloudi97] avec un flux d'environ de 7×10^{13} $e.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit ~ 5×10^{-9} $dpa.s^{-1}$) jusqu'à une fluence d'environ 3×10^{13} $e.cm^{-2}$ (soit ~ 2×10^{-3} dpa). Les amas formés sous irradiation ont en moyenne une taille de 1 nm et ne sont pas enrichis en Si puisque leur teneur moyenne en Si n'est que de 1,4 ± 0,5 % et le Si reste distribué de façon homogène dans l'alliage [Miloudi97]. Selon Miloudi, l'étude comparée entre les alliages binaire et ternaire montre que, même si le Si ne s'intègre pas aux amas de Cu formés, il favorise leur germination. Notons d'autre part que Miloudi observe par SAT une densité d'amas de Cu inférieure à celle mesurée par Radiguet.

IV.A.3. Formation et évolution des amas de solutés sans Cu

A côté des projets de recherche concernant la conception de nouveaux types de centrales nucléaires, un intérêt important est parallèlement porté depuis deux décennies sur l'extension de la durée de vie des centrales actuelles. Dans cette perspective, des études expérimentales sur des aciers de cuve irradiés ont été réalisées pour des doses supérieures à 0,1 dpa, qui est la dose reçue au bout de 40 ans de service de la cuve. Pour ces doses élevées, l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques a mis en évidence un incrément supplémentaire de fragilisation, qui, d'après les résultats des études entre 0 et 0,1 dpa, ne peut être dû aux amas de Cu, étant donné que la précipitation du Cu est terminée dès 0,05 dpa et que la fragilisation correspondante sature. Suite à ces observations, il a donc été évoqué la possibilité que cette fragilisation tardive serait l'effet de nouveaux objets, probablement des amas de solutés sans Cu, formés par la précipitation tardive du Mn, du Ni, et du Si, d'où l'appellation « late blooming phase » que leur donnèrent Odette *et al.* [Odette97]. De nombreuses études ont donc été réalisées, sur des alliages modèles de type Fe – CuMnNi, et des alliages modèles sans Cu, tels que les alliages binaires Fe – Mn ou Fe – Ni, les alliages ternaires Fe – MnNi pour mieux caractériser ces objets, identifier les mécanismes à l'origine de leur formation et

comprendre leur contribution à la fragilisation des aciers de cuve. Nous présentons dans cette section les principaux résultats de la littérature.

IV.A.3.a. L'alliage Fe – Mn

Loyer *et al.* [Loyer10] ont analysé par SAT et MET un alliage Fe – 1 %at. Mn préalablement irradié à 400°C aux ions Fe^{+} sous un flux de 1×10^{-4} dpa.s^{-1}. D'après les résultats de MET obtenus pour une dose de 0,2 dpa, une importante densité ($2 \pm 0,7 \times 10^{21}$ m^{-3}) de boucles de dislocations se sont formées dans l'alliage. Leur taille moyenne est de 21 ± 14 nm et sont à 61 % de type ⟨111⟩ et 39 % de type ⟨110⟩. D'après les résultats de SAT, obtenus pour une dose de 0,5 dpa, la répartition du Mn est hétérogène. La recherche d'amas enrichis en Mn a permis de détecter la présence de 17 amas, ce qui correspond à une densité pour le volume analysé de $4,8 \pm 1,4 \times 10^{22}$ m^{-3}). Ces amas, de taille moyenne égale à 12,1 ± 1,4 Å, sont tous alignés sur un plan et contiennent en moyenne 8,7 ± 2,3 % de Mn. La solubilité du Mn dans le fer à 400 °C étant supérieure à 1 %at., les auteurs suggèrent que la force motrice à l'origine de la formation des phases stables à 400 °C enrichies en Mn ne pouvait qu'être cinétique, concluant que les amas se forment par ségrégation / précipitation induite du Mn par le flux d'interstitiels.

IV.A.3.b. L'alliage Fe – Ni

Loyer *et al.* [Loyer10] ont également analysé par SAT un alliage Fe – 1%at. Ni irradié dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus pour l'alliage Fe – 1%at. Mn. Les résultats obtenus indiquent que la composition en Ni de la matrice irradiée est identique à celle avant irradiation, et que la distribution en Ni est homogène. Ces résultats suggèrent donc qu'aucun amas enrichi en Ni ne s'est formé dans l'alliage.

IV.A.3.c. L'alliage Fe – MnNi

L' alliage ternaire Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni a été étudié par SAT [Meslin07(a)], AP [Lambrecht08] [Lambrecht09], DNPA [Bergner08] [Bergner10], MET [HernandezMayoral10], et mesures mécaniques [Lambrecht08] [Lambrecht09] dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT. L'alliage a été irradié aux neutrons à 300 °C :
Sous un flux d'environ 9×10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1} (soit ~ $1,4 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1}) jusqu'à quatre différentes doses (0,026 dpa – 0,052 dpa – 0,104 dpa – 0,196 dpa).
Sous un flux plus faible, $1,6 \times 10^{12}$ n.cm^{-2}.s^{-1} (soit ~ $2,4 \times 10^{-9}$ dpa.s^{-1}) jusqu'à 0,032 dpa.

IV.A.3.c. (i) Influence de la dose et du flux d'irradiation

Dans l'alliage irradié à fort flux, l'algorithme de détection des amas de la SAT n'a mis en évidence aucun amas dans le volume analysé jusqu'à 0,052 dpa [Meslin07(a)]. Cependant un traitement statistique plus poussé des données dans le volume analysé (test du χ^2) révèle que les distributions du Mn et du Ni ne sont pas homogènes après irradiation à 0,026 dpa pour les Mn et 0,052 dpa pour le Ni. De plus, la méthode des corrélations de paires met en évidence des corrélations a courte portée Mn/Mn (à partir de 0,026 dpa) et Ni/Ni (à partir de 0,052

dpa), absentes avant irradiation. Entre 0,052 et 0,196 dpa, les fluctuations d'hétérogénéités amplifient et une densité importante d'amas se forment et sont détectés par SAT. Ces amas sont soit enrichis en Mn uniquement, soit en Mn et Ni et ~ 10 % d'entre eux sont associés à des atomes de P. Leur densité numérique reste constante (autour de 7×10^{23} m^{-3}) entre 0,104 et 0,19 dpa, tandis que leur taille augmente très légèrement (passant de 0,7 ± 0,2 à 0,8 ± 0,3 nm). Par ailleurs, les résultats de SAT indiquent que, lorsque la dose augmente, l'enrichissement en Mn des amas augmente tandis que l'enrichissement en Ni reste constant. D'après l'étude de dynamique d'amas réalisée par Meslin [Meslin07(a)], ces amas se forment très probablement par ségrégation induite sur les amas de DP.
Les résultats de DNPA [Bergner08] [Bergner10] indiquent que lorsque la dose augmente, la fraction volumique des amas induits par l'irradiation augmente de façon monotone. En ce qui concerne les amas de DP, les résultats de MET [HernandezMayoral10] indiquent qu'à dose croissante entre 0,104 et 0,196 dpa, la densité numérique des boucles augmente (de $4 \pm 0,4 \times 10^{23}$ à $9,6 \pm 0,8 \times 10^{20}$ m^{-3}) ainsi que leur taille moyenne (passant de 3,9 ± 0,1 à 4,7 ± 0,2 nm). De plus par rapport au fer pur, en présence du Mn et du Ni, les amas observés sont moins nombreux et plus petits, ce qui indique selon les auteurs qu'il existe une interaction forte entre les DP et les deux solutés. Enfin les études réalisées par Lambrecht *et al.* [Lambrecht08] [Lambrecht09] montrent qu'en présence du Mn et du Ni, les propriétés mécaniques de l'alliage sont assez similaires à celles de l'alliage binaire Fe – Cu faiblement sursaturé en Cu.

Pour étudier l'effet du flux, Meslin a comparé les résultats obtenus dans l'alliage irradié à flux faible, aux résultats de l'alliage irradié à flux fort jusqu'à 0,026 dpa. L'algorithme de détection a permis de mettre en évidence la formation d'amas dans l'alliage irradié à faible flux alors que, comme rapporté ci-dessus, aucun amas n'est détecté dans l'alliage irradié à fort flux (seules des corrélations de paires Mn/Mn sont mises en évidence). Meslin conclut donc que la cinétique de ségrégation du Mn et du Ni augmente lorsque le flux diminue.

IV.A.3.c. (ii) Influence du Cu

L'influence du Cu sur la cinétique de ségrégation du Mn et du Ni a été analysée en comparant les résultats obtenus dans les alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradiés dans les conditions décrites ci-dessus. Les résultats de SAT de Meslin indiquent que l'enrichissement en Mn ou en Ni avec la dose est peu différent dans les deux alliages pour les conditions considérées. Concernant la densité des amas, Meslin a observé que les amas formés sont plus nombreux dans l'alliage quaternaire que dans l'alliage ternaire. Cependant si l'on considère uniquement les amas enrichis en Mn et Ni dans les deux alliages (comme nous l'avons vu dans la Section IV.A.2.f. (iii), il se forme également des amas enrichis en Cu dans l'alliage quaternaire), la densité des amas est équivalente et leur taille ne varie pas de façon sensible dans les deux alliages. Meslin en conclut donc que le Cu n'a aucune influence significative sur la formation des amas enrichis en Mn et Ni.

IV.A.4. Evolution nanostructurale dans les aciers de cuve

IV.A.4.a. Formation des amas de solutés

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées sur la formation des amas de solutés dans les aciers de cuve sous irradiation pour étudier les objets responsables de la fragilisation [Carter01] [Pareige94] [Pareige97] [Fukuya03] [Miller03(a)] [Miloudi97]. Nous ne présentons dans cette section que les résultats obtenus dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. L'alliage étudié est un alliage standard 16MND5 de composition (en %at. déterminée par SAT) : 0,05 ± 0,01 Cu – 1,07 ± 0,06 Mn – 0,6 ± 0,05 Ni – 0,48 ± 0,04 Si – 0,008 ± 0,006 P – 0,39 ± 0,04 Mo – 0,048 ± 0,01 C – 0,02 ± 0,009 Al – 0,24 ± 0,03 Cr. Il a été irradié à 300 °C sous des flux de 9×10^{13} $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit ~ $1,4 \times 10^{-7}$ $dpa.s^{-1}$) et de $1,6 \times 10^{12}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$ (soit ~ $2,4 \times 10^{-9}$ $dpa.s^{-1}$) jusqu'à 0,196 dpa.

Les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] indiquent que les amas formés dans l'alliage irradié à fort flux sont, par ordre décroissant, enrichis en Mn (8,4 %at.), en Si (1,3 %at.), en Ni (0,9 %at.), puis en Cu (0,3 %at.). Leur taille est égale à 0,6 nm en moyenne et ils sont associés à des atomes de P. L'alliage irradié à bas flux à été analysé à 0,052 dpa. Une densité plus importante d'amas par rapport à l'alliage irradié à haut flux a été détectée, mais leur taille n'évolue pas sensiblement. Ces amas sont majoritairement enrichis en Mn (8,1 %at.), puis en Ni (1 %at.), Si (0,1 %at.), et Cu (0,5 %at.). Meslin a ensuite comparé les caractéristiques des amas formés dans l'acier à ceux formés dans les alliages modèles binaire, ternaire et quaternaire pour les mêmes conditions. Elle tire les conclusions suivantes :
L'enrichissement en Mn de l'acier est comparable à celui des alliages ternaire et quaternaire après irradiation à faible flux, tandis qu'à flux fort, même si l'écart est peu significatif, les amas ont tendance à être plus enrichis en Mn et en Ni dans l'alliage ternaire.
La densité des amas formés est d'autant plus importante que la teneur en éléments d'alliage est élevée. C'est dans l'acier de cuve que les amas sont les plus nombreux. Parallèlement, ils ont une taille plus petite que les amas formés dans les alliages modèles.

Les résultats de DNPA [Bergner08] [Bergner10] indiquent que, dans l'acier irradié à fort flux, la fraction volumique des amas induits par l'irradiation augmente de façon monotone avec la dose, comme dans l'alliage quaternaire. Cette augmentation est cependant plus faible dans l'acier, contrairement à ce qui serait attendu si l'on considère les teneurs en Cu et Ni dans les deux cas. Les auteurs suggèrent que ce résultat peut s'expliquer par la différence de concentration en Mn dans les deux alliages ou la présence dans l'acier d'autres éléments d'alliage comme le C qui peut affecter les cinétiques de ségrégation.

Les mesures des propriétés mécaniques réalisées par Lambrecht *et al.* [Lambrecht08] [Lambrecht09] montrent que la courbe de l'évolution de la limite élastique dans l'acier est très proche de celle de l'alliage ternaire Fe – MnNi, les différences observées étant dues, selon les auteurs, à la présence de plus d'éléments d'alliage dans l'acier. Il apparaît donc que les objets fragilisants qui se forment dans l'acier sont de même nature que ceux observés dans l'alliage ternaire, ou que les mécanismes à l'origine de la formation des objets fragilisants sont identiques dans les deux cas. Lambrecht et ses collaborateurs ont utilisé leurs résultats d'AP pour proposer une explication de la fragilisation dans les aciers de cuve : jusqu'à 0,1 dpa, le durcissement de l'acier peut être attribué à la présence de Cu. Cette dose limite peut cependant être plus basse, étant donné que la concentration en Cu est plus faible dans l'acier de cuve que dans l'alliage binaire Fe – 0,1 %at. Cu qu'elle a utilisé pour la comparaison. Les auteurs suggèrent que la contribution au durcissement des autres éléments, et notamment le Mn et le Ni, n'est mise en évidence de façon claire que lorsque la contribution liée au Cu

sature. Jusqu'à 0,196 dpa, le durcissement lié au Mn et au Ni augmente de façon continue avec la dose d'irradiation.

IV.A.4.b. Influence du flux d'irradiation

D'après les résultats de la thèse de Radiguet sur l'acier de la cuve du réacteur CHOOZ A [Radiguet04], la densité des amas de soluté est plus importante pour un flux élevé (8×10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}) que pour un flux faible (1×10^{11} n.cm^{-2}.s^{-1}), Ceci s'explique d'après Radiguet par la corrélation qui existe entre la densité d'amas de DP et la densité d'amas de solutés, si on considère l'hypothèse de ségrégation induite. Nous rappelons que ces effets de flux ne se manifestent que dans le régime de flux élevé [English02].
En ce qui concerne la cinétique de formation de ces amas, Meslin a montré dans son travail de thèse [Meslin07(a)], pour un alliage Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni, qu'un flux faible ($1{,}6 \times 10^{12}$ n.cm^{-2}.s^{-1}) accélère la cinétique de formation des amas de solutés par rapport à un flux environ 60 fois plus élevé (autour de 9×10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1}).
Ce résultat a aussi été récemment confirmé par Radiguet *et al.* [Radiguet09] qui ont comparé pour les mêmes alliages, les cinétiques obtenues par Meslin (dans des alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni) aux cinétiques obtenues pour des irradiations aux ions pour des flux de 5×10^{11} i.cm^{-2}.s^{-1} (ce qui correspond en dpa.s^{-1} à un flux environ 1000 fois plus élevé que les flux utilisés par Meslin [Radiguet09]). Selon Radiguet et ses collaborateurs, cette réduction de la cinétique est due à deux effets. Premièrement, pour atteindre une dose identique, l'irradiation est d'autant plus courte que le flux est élevé. Ainsi, les solutés ont moins de temps pour diffuser et la microstructure évolue plus lentement si bien qu'une dose plus importante est nécessaire pour que la microstructure obtenue à haut flux soit identique à la microstructure à bas flux. Deuxièmement, pour les cas de précipitation induite, lorsque le flux est élevé, la recombinaison lacunes – interstitiels est importante et moins de DP peuvent alors migrer vers les puits. La ségrégation induite est donc réduite. Selon les auteurs, cet effet retardant de l'augmentation du flux peut être compensé par une augmentation de la température d'irradiation, et permettre ainsi d'obtenir des microstructures identiques pour des doses équivalentes.

IV.A.4.c. Influence de la température d'irradiation

Si on considère l'hypothèse de ségrégation induite, les mêmes arguments utilisés dans le cas de l'influence du flux d'irradiation sont valables pour l'influence de la température : la température qui entraîne la formation d'une faible densité d'amas de DP entraîne aussi la formation d'une faible densité d'amas de solutés. Cette prédiction a été expérimentalement confirmée par Miloudi [Miloudi01] dans son travail de thèse sur les éprouvettes du programme de surveillance provenant des réacteurs CHOOZ A (irradiées à 270 °C) et DAMPIERRE 4 (irradiées à 288 °C). Les résultats obtenus par Miloudi montrent que la densité des amas formés dans l'acier de CHOOZ A est supérieure à celle des amas dans l'acier de DAMPIERRE 4.

IV.A.5. Bilan des études expérimentales sur l'évolution nanostructurale sous irradiation

Nous résumons dans le Tableau I.4 les résultats des études expérimentales que nous avons rapportés dans les sections précédentes. Ce tableau montre les effets des différents paramètres d'irradiation (dose, flux, température) et de la composition chimique sur la formation des amas dans les alliages modèles et les aciers de cuves irradiés. Il indique entre autres que les flux étudiés expérimentalement appartiennent principalement au régime de haut flux mis en évidence par English *et al.* [English02] et que l'intervalle de dose entre 0 et ~50 mdpa est un intervalle d'intérêt pour étudier les mécanismes à l'origine de la formation des amas de solutés et de DP, car la majorité des propriétés saturent ou évoluent lentement pour les intervalles de dose plus élevé.

IV.B. Résultats de simulation numérique

Les simulations numériques de l'évolution de la microstructure sous irradiation font appel à trois grandes familles de techniques : la DM (ou son approximation : l'approximation des collisions binaires (BCA)), les méthodes de MCC et la dynamique d'amas. La DM est utilisée par exemple pour caractériser le dommage primaire généré par un PKA d'énergie donnée. Cette méthode étant maintenant très courante, nous n'en présentons pas les principes dans ce manuscrit. Pour simuler l'évolution des amas nanométriques de solutés et de DP observés dans les aciers de cuve sur des échelles de temps correspondant à la fin de vie de ces derniers, il est nécessaire d'utiliser des techniques de simulation adaptées aux cinétiques à temps longs. Les méthodes de MCC et de dynamique d'amas semblent être aujourd'hui les plus appropriées pour ces besoins.

Les méthodes de MCC ont pour but de résoudre l'équation maîtresse décrivant un système physique dont l'évolution est gouvernée par un ensemble connu de taux de transitions entre les différents états que ce système peut adopter. Deux approches différentes peuvent être utilisées dans les simulations de type MCC pour simuler la marche aléatoire associée à la diffusion des défauts : une approche objet [Heinisch96] [Heinisch97] [Johnson98] [Caturla00] [Domain04(a)] ou atomique et une approche évènement [Lanore74] [DallaTorre05] qui diffèrent dans le traitement des étapes entre les évènements. La différence majeure entre les deux approches est que dans le MCC d'objets (MCCO) ou atomique (MCCA), les défauts diffusent par des sauts effectués à l'échelle atomique alors que dans le MCC d'évènements (MCCE), on ne s'intéresse qu'aux réactions possibles pouvant avoir lieu entre les objets.
Les méthodes MCCA traitent explicitement les atomes et les interactions interatomiques [Becquart10], alors que les méthodes MCCO suivent l'évolution des défauts sur un réseau, mais sans prendre en compte explicitement les atomes [Johnson98] [Domain04(a)] [Caturla00].
Le MCCA, que nous utilisons dans ce travail et que nous appelons simplement MCC dans les chapitres suivants, permet de reproduire la migration à l'échelle atomique des solutés et des DP (qui diffusent généralement par des sauts sur des sites proches voisins).

		Amas de lacunes (ou complexes lacunes – solutés)	Amas d'interstitiels (ou boucles de dislocation)	Amas enrichis en Cu		Amas enrichis en Mn, Ni, Si			Aciers de cuve
				Fe – (≤ 0,1Cu)	Fe – (≥ 0,1Cu)	Fe – Mn	Fe – Ni	Fe – MnNi	
Mécanismes de formation				Ségrégation induite [Meslin07(a)]	Précipitation homogène [Akamatsu94]	Ségrégation induite [Loyer10]	Pas de ségrégation [Loyer10]	Ségrégation induite [Meslin07(a)]	Ségrégation induite
Dose		Densité ↑ [Bergner08] Taille ↑ [Lambrecht09] [Eldrup02]	Densité ↑ Taille ↑ [Meslin07(a)] [HM10]	Formation très rapide entre 0 et 50 mdpa puis saturation	Cinétique très rapide puis saturation de la teneur de la matrice à 0,1 %at. Cu.			Densité → Taille ↑ très peu Enrichissement en Mn ↑ Enrichissement en Ni → [Meslin07(a)]	
Flux	Intermédiaire								Aucun effet marqué [English02]
	Elevé	Densité ↑ Taille ↓ [Yanagita00] [Kasada01]		FP_{Cu} ↓ Densité ↓ [Pareige02] [Meslin07(a)]	Fraction de Cu précipité ↓ Densité ↓ [Akamatsu94]			Cinétique de ségrégation du Mn et du Ni plus lente [Meslin07(a)]	Densité ↑ [Radiguet04]
Température		Difficile à évaluer à partir des résultats de [Hempel00] [Nagai01]	Densité ↓ Taille ↑ [Meslin07(a)]		Difficile à évaluer à partir des résultats de [Hempel00] [Nagai01]				Densité des amas de DP ↓ Densité des amas de solutés ↓
Composition chimique	Cu	Densité ↑ Taille ↓ [Lambrecht08]	Taille ↓ [Meslin07(a)] [HM10]	Densité ↑ Taille ↑ [Akamatsu94] [Bergner10]				Aucun effet significatif [Meslin07(a)]	
	Mn				FP_{Cu} ↓ Densité ↑ Taille ↓ [Glade05] [Miller03(b)]				
	Ni				Difficile à évaluer à partir de résultats de [Buswell90] [Edwards99]				
	Mn et Ni	Densité > Fe -Cu Taille < Fe – Cu [Lambrecht08]	Taille < Fe – Cu [Meslin07(a)] [HM10]	FP_{Cu} ↓ Densité ↑ Taille ↓ [Meslin07(a)]					
	Acier de cuve	Lacunes très dispersées [Lambrecht08]	Absents [HM10]						

Tableau I.4. Synthèse des résultats expérimentaux sur la formation d'amas de solutés et de DP dans les alliages modèles et les aciers de cuve irradiés.

Les modèles de dynamique d'amas sont fondés sur la cinétique chimique homogène. Comme les modèles de MCC, ils permettent de modéliser le devenir d'une population de DP et d'atomes de solutés. Le système peut être décrit comme un gaz d'objets plongés dans un milieu effectif (dans lequel toutes les hétérogénéités de la microstructure comme les dislocations, les joints de grains, etc … sont homogénéisées). Ce sont donc des méthodes de champ moyen.
Chaque amas/objet n'est défini que par sa densité, constante en tout point du volume. Les corrélations spatiales sont donc « gommées » du modèle. Cette hypothèse d'homogénéisation constitue la principale limitation de cette méthode et peut induire un biais dans le cas des irradiations aux neutrons, puisque les défauts créés dans les cascades de déplacements sont fortement corrélés. Dans certains cas, comme nous l'avons vu dans la Section III.B.4, un prétraitement permet de prendre en compte ces corrélations spatiales [Ortiz07].
Les amas sont caractérisés par le nombre d'espèces élémentaires n dont ils sont constitués et l'évolution de leur densité est décrite par une série d'équations différentielles couplées. L'évolution de la concentration de monolacunes est par exemple donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dc_V}{dt} = K_V - k_V^2 D_V c_V - \alpha c_I c_V$$

Équation I.3

K_V est le taux de production des monolacunes, D_V leur coefficient de diffusion, k_V^2 est la force de puits et c_I la concentration en interstitiels.
Les modèles sont paramétrés sur des propriétés atomiques similaires à celles utilisées dans les méthodes de MCCO ou MCCE, telles que le coefficient de diffusion (dépendant de l'énergie de migration), les énergies de liaison soluté – soluté et lacune – soluté [Barbu05] [Stoller08] [Ortiz07] [Adjanor10].

Les modèles de dynamique d'amas [Jonhson68] [Jonhson70] [Brailsford81] [Woo91] [Hardouin02] ont été employés depuis plus de 40 ans pour décrire certains phénomènes liés au dommage d'irradiation tels que la croissance des cavités ou le fluage sous irradiation [Mansur87] [Stoller87] [Stoller92].
Les modèles de dynamique d'amas peuvent être plus ou moins complexes. Certains considèrent uniquement les DP isolés et un amas de DP moyen avec un rayon moyen, d'autres prennent en compte toute la distribution en taille des amas. Selon l'approche, il faut alors résoudre et intégrer en temps de quelques équations différentielles à plusieurs centaines d'équations, avec un coût de calcul d'autant plus grand que le nombre d'équations est grand.

Etant donné que les aciers de cuve sont des matériaux à chimie complexe, et que les conditions d'irradiation à considérer sont nombreuses et impliquent plusieurs mécanismes, il devient très vite impossible de modéliser dans les conditions réelles l'acier de cuve irradié. C'est pourquoi les principaux modèles numériques utilisés ne permettent de simuler que des alliages modèles et/ou des conditions d'irradiation simples qui permettent ensuite de d'interpréter les comportements dans les aciers de cuve. Nous rapportons dans cette section les principaux résultats obtenus par MCC tout d'abord dans le fer pur, puis dans le cas d'alliages modèles.

IV.B.1. Modélisation du dommage d'irradiation dans le fer pur

Nous avons rapporté dans la Section II les principaux résultats de DM sur l'étude dans le fer des amas de DP, en particulier des amas d'interstitiels. Dans cette section nous ne rapportons que les résultats de MCC. Afin de faire un parallèle avec la Section IV.A.1 (consacrée aux résultats expérimentaux), les résultats des simulations sont présentés en termes d'influence de la dose, du flux et de la température d'irradiation sur les amas de DP.

IV.B.1.a. Influence de la dose d'irradiation

Dans la littérature, les résultats expérimentaux de Eldrup *et al.* [Eldrup02] décrits dans la section précédente, ont été plusieurs fois utilisés dans le cadre de la validation de différents modèles de MCC sur les distributions d'amas de lacunes (obtenues expérimentalement par AP) et/ou d'amas d'interstitiels (obtenues par MET par Eldrup et ses collaborateurs) : le modèle de Soneda *et al.* [Soneda03] est un modèle de MCCO paramétré sur des données de DM [Soneda98] [Soneda01] pour les interactions et la diffusion des DP et de leurs amas, à l'exception de la diffusion de la lacune qui a été paramétrée sur les données expérimentales de Tabata *et al.* [Tabata81]. Ce modèle considère par ailleurs que les amas d'interstitiels sont mobiles jusqu'à une taille de 20. Le modèle de Domain *et al.* [Domain04(a)] est un modèle de MCCO paramétré sur des données obtenues par calculs *ab initio*, par DM, ou par MCCA. Pour réduire la mobilité des interstitiels et de leurs amas, Domain *et al.* ont introduit des pièges qui représentent les impuretés résiduelles dans le matériau. Le modèle de Gamez *et al.* [Gamez07] est un modèle de MCCA paramétré sur les données *ab initio* de Fu *et al.* [Fu04] pour les propriétés des interstitiels et de leurs amas jusqu'à un taille 3, et sur des données expérimentales de Tabata *et al.* [Tabata81] pour la lacune et la bi-lacune. Là encore, la comparaison entre le Fe pur expérimental et le Fe pur simulé nécessite de considérer dans les boites de simulation, des pièges en introduisant une petite quantité d'atomes de C (0,01 %at.), dont les propriétés ont été déterminées par calculs *ab initio*.

Les résultats obtenus par les différents groupes d'auteurs montrent que tous ces modèles reproduisent correctement les résultats expérimentaux de Eldrup et ses collaborateurs en ce qui concerne l'évolution avec la dose de la distribution des amas de lacunes. Dans le cas des amas d'interstitiels, les résultats de simulation ne sont pas capables de reproduire les résultats de MET de Eldrup *et al.*, ce qui s'explique probablement par les différences importantes de taille des objets interstitiels observés dans les deux cas (rappelons que la MET ne permet de détecter que des objets dont le rayon est supérieur à environ 2 nm).

Caturla *et al.* [Caturla00] ont étudié les effets de l'irradiation sur les distributions des amas de lacunes et d'interstitiels. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé un modèle de MCCO paramétré sur des données d'interaction et de diffusion déterminées par DM par Soneda *et al.* [Soneda98]. Le modèle considère par ailleurs que les amas d'interstitiels sont mobiles quelque soit leur taille, mais les auteurs ont introduit, comme Domain *et al.*, un nombre défini de pièges (qui correspond à la concentration nominale des impuretés) pour limiter la diffusion des amas. Un mécanisme par lequel tous les amas qui interagissent forment une jonction qui rend immobile le nouvel amas a été de plus introduit dans le modèle. Les résultats obtenus dans le fer pur irradié aux neutrons (90 °C – 1×10^{-4} dpa.s^{-1} – jusqu'à 1×10^{-3} dpa) montrent que des amas de lacunes et d'interstitiels se forment et que leurs densités respectives augmentent avec la dose d'irradiation. Pour des doses entre 2×10^{-4} et 1×10^{-3} dpa, la densité

des amas de lacunes est supérieure à celle des amas d'interstitiels et par ailleurs, à 1×10^{-3} dpa, la taille maximale des amas de lacunes ne dépasse pas 15, alors qu'elle atteint 60 pour les amas d'interstitiels qui sont majoritairement constitués d'amas immobiles. Etant donné la faible taille des amas de lacunes (< à la limite de détection par MET), les auteurs ont donc suggéré que tous les amas de défauts observés par MET dans le fer pour ces conditions sont de type interstitiel. Dans leur étude, Soneda *et al.* [Soneda03] ont aussi comparé les densités et les tailles moyennes des amas de lacunes et d'interstitiels. Leurs résultats montrent en accord avec Caturla *et al.*, que les densités des amas de lacunes sont toujours supérieures aux densités d'amas d'interstitiels mais que ces derniers sont plus gros que les amas de lacunes.

IV.B.1.b. Influence du flux d'irradiation

Nous rapportons ici les résultats de deux études sur l'influence du flux d'irradiation sur les distributions de DP par simulation numérique. Soneda *et al.* [Soneda03] ont étudié les effets du flux par MCCO (le modèle est décrit dans la section précédente) dans le fer pur irradié à 77 et 327 °C jusqu'à une dose de 0,1 dpa, sous des flux compris entre 1×10^{-10} et 1×10^{-4} dpa.s^{-1}. Les résultats obtenus montrent que la densité des amas de défauts (lacunes et interstitiels) augmente avec le flux d'irradiation et que cet effet de flux est plus important à haute température. Par ailleurs, à cette température, les auteurs n'ont observé la formation d'aucun amas de lacunes stables pour les flux les plus faibles (à partir de 1×10^{-8} dpa.s^{-1}). Enfin, à 1×10^{-1} dpa, les auteurs constatent que la taille des amas de lacunes diminue lorsque le flux augmente, tandis qu'aucune évolution sensible n'est observée pour les amas d'interstitiels. Dans son travail de thèse, Radiguet [Radiguet04] a étudié avec un modèle de dynamique d'amas développé par Barbu *et al.* [Christien04] les évolutions avec la dose d'irradiation des populations isolées et en amas des DP, dans l'acier de la cuve du réacteur CHOOZ A irradié aux neutrons avec des flux dont le rapport est de 50. Pour une fluence correspondant à 20 ans d'irradiation, il a observé, pour les amas de DP, un effet de flux similaire : les densités numériques des amas d'interstitiels et de lacunes sont respectivement 3 et 5 fois plus élevées à haut flux. Il a aussi observé, à dose équivalente, une concentration de DP isolés 20 fois plus élevée à haut flux qu'à flux faible, et par conséquent une mobilité accrue des solutés à haut flux.

IV.B.1.c. Influence de la température d'irradiation

Soneda *et al.* [Soneda03] ont également étudié l'influence de la température. Dans l'intervalle de dose analysé pour l'étude de la densité des amas (1×10^{-5} – 0,1 dpa), les résultats obtenus montrent, en accord avec les résultats expérimentaux, que la densité des amas de lacunes et d'interstitiels diminue lorsque la température augmente. De plus, à 0,01 dpa, les auteurs ont observé dans le cas des amas de lacunes que leur taille moyenne augmente avec la température en accord avec les prédictions ci-dessus. La situation inverse se produit dans le cas des amas d'interstitiels.

IV.B.2. Modélisation du dommage d'irradiation dans les alliages dilués

Odette, Liu et leurs collaborateurs [Odette97] [Liu97] ont développé un modèle de MC dans le but de reproduire par simulation les amas enrichis en Cu, Mn, Ni et Si formés sous irradiation dans des aciers de cuves des REP. Leur modèle s'appuie sur les propriétés thermodynamiques de ces alliages. Le système simulé est défini par des interactions de paires, obtenues à partir d'énergies de liaison. Les énergies de paires entre mêmes atomes dérivent des énergies de cohésion mesurées des éléments purs de structure cc. Les énergies de paires entre deux atomes différents sont issues des énergies libres d'excès, obtenues à partir de données thermodynamiques de CALPHAD[7] [CALPHAD] et ajustées empiriquement. Ce modèle n'étant pas un MC cinétique, il permet donc d'explorer uniquement l'état final du système et donc la formation ou non d'amas, si ces amas sont thermodynamiquement stables.
Plusieurs systèmes ont été étudiés à l'aide de cette approche :
Liu *et al.* [Liu97], ont investigué les alliages Fe – 0,26 %at. Cu – 1,2 %at. Mn recuit à 260 °C, Fe – 0,26 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,75 %at. Ni recuit à 260 °C, Fe – 0,26 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni recuit à 260 °C, dans le but d'étudier l'influence de la concentration en Ni dans l'alliage. Les auteurs ont aussi étudié l'alliage Fe – 0,13 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,12 %at. Ni recuit à 290 °C, dans le but d'étudier l'influence de la température et de la concentration en Cu dans l'alliage.
Odette *et al.* [Odette97] ont étudié les mêmes effets dans des alliages plus concentrés en Cu (0,4 %at. pour l'alliage recuit à 260 °C et 0,15 %at. Cu pour l'alliage recuit à 290 °C) et en Mn (1,4 %at. Mn).
Ces différentes études montrent qu'ils se forment des amas enrichis en Cu et des amas enrichis en Mn et Ni dans tous les alliages. D'autre part, plus la concentration en Ni dans l'alliage augmente, plus les amas, qui sont au départ des amas enrichis en Cu avec une coquille externe enrichie en Mn et Ni, deviennent des amas enrichis en Mn et Ni (avec le cœur enrichi en Cu très petit et une couche périphérique enrichie en Mn et Ni majoritaire). Cette catégorie d'amas est par ailleurs favorisée lorsque la température ou la concentration de Cu dans l'alliage diminuent.

Soisson [Soisson06] a été l'un des premiers à développer un modèle de MCCA incluant explicitement les interstitiels. Le modèle prend en compte la création de PF, la recombinaison de paires lacune – interstitiel lorsque ces défauts sont proches et l'annihilation des DP sur les puits. Les dumbbells créés sont composés de deux atomes identiques ou différents partageant un même site mais sans d'orientation spécifique. Dans son modèle, Soisson considère que les PF se recombinent dès qu'elles sont distantes de trois fois la distance 1er voisins. Les probabilités de saut de la lacune et de l'interstitiel sont déterminées avec le modèle des liaisons coupées. Chaque saut de l'interstitiel s'effectue par un échange avec un atome sur un site 1er voisin selon des probabilités de dissociation et de formation du dumbbell considérées identiques. Un seul interstitiel est présent dans la boite de simulation. La détermination du temps est basée sur l'algorithme du temps de résidence.
Le modèle a été utilisé pour simuler l'évolution nanostructurale dans des alliages modèles binaires. Les tendances de diffusion des DP et des solutés sont en accord avec les modèles

[7] CALPHAD est une communauté internationale de scientifiques qui travaillent ensemble pour développer des méthodes et produire des données afin de décrire les propriétés thermodynamiques et les diagrammes de phase de différents systèmes.

classiques de diffusion. Ainsi, de bons résultats ont été obtenus en ce qui concerne la ségrégation des solutés B sur les puits de DP dans des solutions solides idéales AB. De plus, le modèle décrit correctement 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.

Cerezo *et al.* [Cerezo03] ont modélisé par MCC à l'échelle atomique l'évolution microstructurale sous recuit thermique (3600 h à 638 K) de deux alliages dilués Fe – 0,5 % at. Cu – Ni – 1,5 % at. Mn – 0,75 % at. Si, contenant l'un 0,3 % at. de Ni, l'autre 1,5 % at. de Ni. Le modèle de cohésion, d'interaction de paires, paramétré sur des données thermodynamiques leur permet de reproduire correctement les nanostructures expérimentales et en particulier l'agglomération de Ni et de Mn qui précède la précipitation du Cu. Il est à noter que les valeurs retenues des interactions de paires ne sont malheureusement pas fournies dans l'article, et il n'est pas possible de comparer leur modèle énergétique au nôtre. D'après ces auteurs, la précipitation du Ni et du Mn a lieu pendant le refroidissement de l'alliage. Les précipités ainsi formés servent de site de nucléation pour la précipitation du Cu. La comparaison des deux alliages leur permettent de conclure que l'addition de Ni augmente le taux de nucléation des précipités de Cu.
A l'aide de la même méthode, Cerezo *et al.* étudient l'influence du Mn sur la précipitation du Cu en comparant le recuit (10500 h à 638 K) d'un alliage binaire Fe – 0,9 % at. Cu et d'un alliage ternaire Fe – 0,9 % at. Cu – 1 % at. Mn. Ils écrivent que la densité de précipités dans le binaire ($5{,}2 \times 10^{23}$ m^{-3}) est plus faible que dans le ternaire ($1{,}6 \times 10^{23}$ m^{-3}) « en accord » avec les résultats expérimentaux de Miller *et al.* [Miller03(b)] qui observent eux que l'addition de Mn se traduit par une augmentation d'un ordre de grandeur sur la densité de précipités. D'après notre lecture, il y a désaccord ou une inversion des valeurs.

Deux modèles de dynamique d'amas ont été développés il y a environ 15 ans pour étudier la précipitation du Cu dans les alliages binaires Fe – Cu très sursaturés en Cu : le modèle de Mathon *et al.* [Mathon97] et le modèle de Golubov *et al.* [Golubov95] [Golubov00] qui considèrent tous les deux un mécanisme homogène de germination des amas enrichis en Cu, et reposent sur la diffusion du Cu via un mécanisme lacunaire uniquement. Ces modèles diffèrent essentiellement par l'expression utilisée pour décrire l'interaction entre un atome de soluté et un amas du soluté. Mathon *et al.* utilisent un modèle capillaire tandis que Golubov et ses collaborateurs utilisent un modèle plus complexe ajusté sur des données expérimentales. Les résultats obtenus par les deux modèles dans les alliages Fe – 1,34 %at. Cu recuit à 500 °C [Mathon97] et Fe – 1,1 %at. Cu recuit à 550 °C [Golubov00] reproduisent correctement les évolutions de la densité et de la distribution en taille des amas enrichis en Cu des expériences de recuit thermique correspondantes.
Le modèle de Mathon *et al.* a été amélioré par Christien *et al.* [Christien04] pour prendre en compte l'agglomération des DP sous irradiation. Christien *et al.* ont montré que ce modèle amélioré reproduit mieux les résultats expérimentaux. Ce modèle est couramment utilisé aujourd'hui en parallèle avec les études de SAT pour modéliser l'évolution des concentrations en DP et ainsi prédire les mécanismes de formation des amas observés expérimentalement [Pareige06] [Meslin07(a)] [Radiguet09].

V. Ségrégation intergranulaire et rôle du phosphore

En plus du phénomène de fragilisation intragranulaire essentiellement causée par le durcissement microstructural de l'acier, une autre origine identifiée de la fragilisation des

aciers de cuves des REP sous irradiation est attribuée à la ségrégation intergranulaire, phénomène par lequel les atomes de solutés ségréguent sur les joints de grains (JDG), ce qui contribue à affaiblir la cohésion de ces derniers [Buswell93] [Flewitt01]. Parmi tous les solutés qui composent l'acier de cuve, c'est la ségrégation du P qui a été principalement étudiée et mise en évidence expérimentalement, car il est connu comme le principal élément responsable de la ségrégation intergranulaire.

Dans l'acier de cuve recuit, la ségrégation du P est contrôlée par la thermodynamique du système et n'est observée qu'à partir de 450 °C [Erhart81]. En effet, pour des températures inférieures ou égales à 300 °C, la mobilité du P est très faible pour conduire à une ségrégation significative sur les JDG. Les résultats expérimentaux indiquent que l'irradiation joue un rôle important dans les aciers de cuves irradiés à 300 °C en accélérant la ségrégation du P [English01] [Barashev05]. La sursaturation en DP causée par l'irradiation et le couplage de flux DP – P sont les deux principaux mécanismes proposés pour expliquer l'origine du phénomène de ségrégation sous irradiation [Faulkner98] [Barashev02] [Barashev05].
Ainsi, même si sa concentration est très faible (typiquement de l'ordre de 0,008 %pds.), le P joue un rôle important dans la fragilisation des aciers de cuve sous irradiation. Le résumé bibliographique se focalise sur quelques études sur le P et la ségrégation sur les JDG qui nous ont paru les plus pertinentes.

V.A. Propriétés du phosphore à l'échelle atomique

La diffusion du P étant liée à la présence de DP, la connaissance précise des interactions DP – P ainsi que les mécanismes de diffusion du P à l'échelle atomique sont nécessaires pour comprendre la cinétique de ségrégation du P. Les résultats expérimentaux de Vasiliev *et al.* [Vasiliev96] indiquent que le P préfère se positionner en substitution dans le réseau de fer, comme on pourrait s'y attendre de part sa taille. Ce résultat a été confirmé par Domain *et al.* [Domain05] qui ont examinés par calculs *ab initio* les interactions du P avec la lacune et l'interstitiel dans le Fer-α. D'après ces auteurs, le fait que la liaison lacune – P soit très forte (l'énergie de liaison vaut 0,31 et 0,26 eV pour les interactions 1er et 2nd voisins respectivement) et que l'énergie de migration du P via un mécanisme lacunaire soit plus basse que celle du fer (0,3 eV contre 0,65 eV) rend plausible la formation de paires stables lacune – P. Ces mêmes auteurs ont cependant montré que le libre parcours moyen du P en présence de lacunes restait assez faible. D'autre part, les calculs *ab initio* indiquent également que la formation d'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$, lorsqu'un interstitiel se retrouve au voisinage d'un atome de P, est très favorable. Ces dumbbells mixtes sont très stables (les auteurs ont trouvé une énergie de liaison de 0,96 eV) et constitueraient le mode de diffusion privilégié du P dans le fer, même s'ils sont susceptibles d'être facilement piégés par les atomes de P. Ces propriétés du P au voisinage des dumbbells ont aussi été confirmées dans une étude plus récente par calculs *ab initio* et simulation de DM de Meslin *et al.* [Meslin07(b)].

V.B. Ségrégation du phosphore aux joints de grains

Nous rapportons ici quelques résultats d'études expérimentales de la ségrégation du P aux JDG et de l'influence des paramètres et de la composition des alliages. Sakurai *et al.* [Sakurai81] ont étudié, par sonde atomique, la ségrégation aux JDG du P, du Ti, du Mn, et du C dans un alliage Fe – 0,04 %pds. P – 0,06 %pds. Ti – 0,04 %pds. C – 0,30 %pds. Mn qui a subi des traitements thermiques à différentes températures. Ces études confirment la présence

de P aux JDG, dont la concentration diminue lorsque la température augmente (40% à 250 °C, 3% à 1000 °C), en accord avec l'enthalpie de ségrégation à l'équilibre. Briant [Briant81] a étudié, par spectroscopie Auger (AES), l'influence des éléments d'alliages Mn, Ni, et Cr sur la ségrégation du P et n'observe aucune co-ségrégation du P avec les autres solutés. La ségrégation du P aux JDG augmente avec le pourcentage en P dans l'alliage. Briant évoque la ségrégation « probable » des autres éléments d'alliage, mais d'après lui, toute ségrégation d'un élément serait indépendante de la présence et de la concentration des autres éléments. La seule influence de la composition de l'alliage serait une probable modification du pouvoir fragilisant du P.
Almazouzi *et al.* [Almazouzi10] ont étudié par MET et SAT la ségrégation des solutés induite par l'irradiation sur un acier provenant du programme de surveillance du réacteur belge Doel-2 (Fe – 0,3 Cu –1,1 Mn – 0,11 Ni – 0,35 Si – 0,05 P – 0,46 Mo – 0,08 Cr – 0,2 C en %pds.) qui a subi une irradiation à 304 °C pendant environ 30 ans. Les résultats de SAT obtenus par les auteurs ont mis en évidence une ségrégation importante du P, une ségrégation substantielle du C et du Mo, et une légère ségrégation du Si et du Mn. La concentration du P au voisinage du JDG est élevée. Elle est en moyenne égale à 2 %at. (c'est-à-dire 20 fois supérieure à la concentration du P en volume) avec des variations locales pouvant aller jusqu'à 5 %at. D'après ces auteurs, le fait que Miller *et al.* [Miller95] mesurent les mêmes valeurs pour des aciers moins concentrés en P (entre 0,014 et 0,022 %pds P) et irradiés à des doses plus faibles, indique la possibilité d'une saturation de la ségrégation du P aux JDG autour de 2 à 3 %at.

A côté de ces résultats expérimentaux, des modèles analytiques ont été développés ces dernières décennies pour étudier la cinétique d'enrichissement du P sur les JDG et en déterminer les mécanismes.
Faulkner *et al.* [Faulkner93] [Faulkner98] ont développé des modèles basés sur le couplage entre les flux de DP et de solutés pour décrire la ségrégation hors-équilibre des solutés sur les puits, dans des alliages dilués. Les résultats [Faulkner93] indiquent que la cinétique de ségrégation des solutés aux JDG augmente lorsque le flux diminue, et lorsque la dose, la taille de grains ou l'énergie de formation des auto-interstitiels augmente. Par ailleurs, pour ces auteurs [Faulkner98], c'est via l'interstitiel que le P diffuse préférentiellement pour ségréguer sur les JDG.
Barashev [Barashev02] [Barashev05] a calculé par MC les propriétés de diffusion du P avec un modèle paramétré (notamment pour les énergies de liaison et de migration DP – P) sur les données obtenus par DM avec les potentiels développés par Ackland *et al.* [Ackland04]. Les coefficients de diffusion du P ont été calculés en utilisant les équations phénoménologiques d'Allnatt [Allnatt82]. Les résultats obtenus par Barashev indiquent que, dans l'intervalle de températures de fonctionnement des REP, le transport du P aux JDG à la fois par les lacunes et les interstitiels est possible.
Plus récemment, Meslin *et al.* [Meslin07(b)] ont utilisé une expression analytique proposée par Barashev [Barashev02] pour modéliser et étudier la cinétique de ségrégation sous irradiation du P. Leur approche est basée essentiellement sur deux hypothèses : le JDG est un puits infini pour les atomes de P dont l'élimination sur les amas de DP en volume est négligeable et par ailleurs, seul le transport du P par un mécanisme interstitiel est considéré. Les résultats de leur étude montrent une cinétique d'occupation du JDG par le P plus élevée que celle de Barashev. Les résultats de ce dernier étant très proches des résultats expérimentaux, Meslin et ses collaborateurs attribuent les différences observées à une stabilité du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ beaucoup plus grande que dans le modèle de Barashev. En effet, dans le modèle de Meslin *et al.*, l'énergie de liaison du dumbbell mixte est de 0,92 eV alors qu'elle n'est que de 0,17 eV dans le modèle de Barashev. Par ailleurs, Meslin *et al.* expliquent

ces différences par la nature des matériaux étudiés expérimentalement : aciers de cuve et alliages modèles Fe-P.

VI. Le rôle du carbone

Un acier est un alliage de fer contenant entre autre du carbone. Le C est un des éléments essentiels des aciers et lui confère un bon nombre de ses propriétés mécaniques. Les propriétés des solutions solides de Fe – C ont donc été très largement étudiées du fait de l'importance des aciers dans l'industrie métallurgique. Dans les aciers de cuve des REP sous irradiation, le C est susceptible d'interagir avec les DP et/ou tous les autres éléments qui composent les aciers, et influencer ainsi de façon plus ou moins importante la fragilisation de ces derniers. Nous rapportons dans cette section les principaux résultats de la littérature qui concernent les interactions entre le C et les DP ou les solutés, ainsi que les mécanismes proposés pour expliquer son influence sur l'évolution nanostructurale dans les aciers.

VI.A. Propriétés du carbone à l'échelle atomique

VI.A.1. Le carbone dans le Fe-α

Dans une maille de Fe-α, le C occupe le site interstitiel octaédrique, illustré sur la Figure III.35, d'après les interprétations des résultats expérimentaux [Williamson53] [Rochegude86], les résultats des calculs *ab initio* [Becquart01] [Jiang03] [Domain04(b)] [Fu08], et les résultats de DM [Johnson64(b)] [Lee06] [Tapasa07].
Le C migre d'un site octaédrique à un site équivalent 1er voisin avec une énergie de migration de l'ordre de 0,80 eV (expérimentalement : 0,86 eV [Wert50], 0,88 ± 0,05 eV [Takaki83], 0,81 – 0,83 eV [LeClaire90] ; à l'aide de potentiels empiriques : 0,86 eV [Johnson64(b)], 0,71 ± 0,02 eV [Tapasa07], 0,85 eV [Becquart07] ; par *ab initio* : 0,79 eV [Domain04], 0,87 eV [Fu08]).

VI.A.2. Les interactions défauts ponctuels – carbone

Le carbone interagit avec les DP et en particulier avec la lacune. Des résultats de leurs travaux expérimentaux sur l'étude de la cinétique de précipitation du C dans le fer par calorimétrie, Arndt *et al.* [Arndt64] déduisent une énergie de liaison lacune – C de 0,41 eV. Cette valeur fut également obtenue par Johnson *et al.* [Johnson64(b)] de leur étude par DM sur les propriétés du C dans le Fe-α. Dans une étude par AP du fer pur et d'alliages Fe – C irradiés aux électrons, Vehanen *et al.* [Vehanen82] proposent une valeur plus élevée de cette énergie de liaison (0,85 eV) qui, ajoutée à l'énergie de migration de la lacune (0,55 eV) conduit à une énergie de migration « effective » de la lacune de l'ordre de 1,35 eV. Toutes ces valeurs d'énergie de liaison lacune – C sont plus faibles que la valeur 1,1 eV déduite par Takaki *et al.* [Takaki83] de leur expérience de recuit isochrone du fer pur et d'alliage dilués Fe – C. Les calculs *ab initio* de Domain *et al.* [Domain04(b)] indiquent que l'énergie de la liaison lacune – C vaut 0,44 eV (lorsque les deux éléments sont 1er voisins l'un de l'autre), une valeur plus proche des valeurs de Arndt *et al.* et de Johnson *et al.* Dans une étude plus récente, Fu *et al.* [Fu08] ont obtenu la valeur de 0,52 eV, toujours par calculs *ab initio*, mais avec une approche différente de celle de Domain *et al.* Tapasa *et al.* [Tapasa07] ont étudié par DM la diffusion

de la lacune en présence du C à l'aide d'une combinaison de potentiels empiriques développés par Ackland *et al.* [Ackland97] [Ackland04] pour la partie correspondant au Fe pur et par Johnson pour la partie correspondant aux interactions Fe – C [Johnson64(b)]. Ils obtiennent une valeur de l'énergie de liaison lacune – C de 0,51 eV. Par ailleurs, un potentiel Fe – C de type EAM, basé sur le potentiel de Mendelev *et al.* [Mendelev03] et pour lequel les interactions Fe – C ont été ajustées sur des calculs *ab initio* [Domain04(b)], prédit une valeur de 0,81 eV pour cette énergie [Becquart07]. Il ressort de toutes ces études que même s'il est clairement établi que le C interagit fortement avec la lacune, la valeur de l'interaction n'est pas connue avec une grande certitude puisque les résultats disponibles indiquent qu'elle est comprise dans l'intervalle 0,4 – 1,1 eV.

En ce qui concerne la liaison interstitiel – C, alors que Arndt *et al.* ont déduit la valeur de 0,41 eV comme la liaison lacune – C, Takaki *et al.* ainsi que Vehanen *et al.* considèrent une valeur plus faible (~ 0,1 eV). Les résultats de DM obtenus par Johnson *et al.* indiquent que la liaison interstitiel – C est très stable puisque le potentiel utilisé prédit une énergie de liaison 1er voisins de 0,56 eV, valeur plus élevée que les valeurs expérimentales. Enfin, notons que d'après les résultats des calculs *ab initio* de Domain *et al.*, l'interaction interstitiel – C est répulsive (-0,39 eV pour la liaison 1er voisin) et ce jusqu'au 3ème voisin.

VI.A.3. Les interactions carbone – carbone et solutés – carbone

Le potentiel interatomique utilisé par Johnson *et al.* [Johnson64(b)], prédit que la liaison C – C est attractive jusqu'aux 4e voisin, alors que les calculs *ab initio* de Domain *et al.* [Domain04(b)] prédisent le contraire, l'énergie de liaison C – C vaut -0,65 eV pour la liaison 1er voisin).
Sawada *et al.* [Sawada05] ont étudié par calculs *ab initio* les interactions, dans le Fer-α, entre le C et différents atomes de solutés en substitution. Cette étude a été effectuée à l'aide de potentiels ultra doux[8] et les calculs ont été réalisés dans des supercellules de 54 atomes et des grilles de 64 points k. Les résultats indiquent une répulsion systématique entre le C et l'atome de soluté quelque soit sa nature et la distance soluté – C. Ces résultats sont en désaccord avec les résultats expérimentaux [Nishizawa73] au moins pour le Ti, le V, le Cr, et le Mn pour lesquels l'interaction soluté – C est attractive comme le témoigne la présence de carbures dans les diagrammes de phase correspondants. Par ailleurs, l'interaction C – Mn a également été analysée par Massardier *et al.* [Massardier05] par calcul du pouvoir thermo-électrique d'alliages Fe – MnC de concentrations variées. Les auteurs ont déduit de ces études que l'énergie de liaison entre le Mn et le C est égale à 0,35 eV.
Ortiz *et al.* [Ortiz09] ont étudié l'influence du carbone sur la désorption de l'hélium dans le Fe-α par un modèle de dynamique d'amas paramétré sur des données *ab initio*. Le modèle montre que le carbone influence non seulement la migration de la lacune mais également la désorption de l'hélium en augmentant sa diffusivité. La raison en est la formation de complexes V – C et V – 2C qui réduisent la mobilité de la lacune, en comparaison au Fer pur. La formation d'amas mHe – nV est inhibée au profit de l'augmentation du nombre d'atomes d'He en site substitutionnel qui, en présence d'un SIA, pourront passer en site interstitiel et migrer très rapidement.

[8] Cette terminologie est définie dans la Section I.B du Chapitre II.

VI.B. Influence du C sur la précipitation du Cu

Nous concluons cette partie consacrée aux propriétés du C dans le fer en présentant les quelques résultats de la littérature relatifs à l'influence du carbone sur la précipitation du Cu.
Dans le but de déterminer les mécanismes fondamentaux d'interactions entre le Cu, le C, et les lacunes, Hori *et al.* [Hori93] ont étudié par AP des alliages Fe – 0,2 %pds. Cu et Fe – 0,2 %pds. Cu – 0,0066 %pds. C irradiés aux électrons à 60 °C et soumis à des recuits isochrones. Dans l'alliage ternaire, les résultats obtenus indiquent que les lacunes sont piégées par les atomes de Cu et de C, pour former des complexes Cu-V-C. Le mécanisme proposé par les auteurs est le suivant : la lacune commence à migrer à partir de 220 K dans les alliages binaire et ternaire mais est immédiatement piégée par le Cu dans l'alliage binaire, ou le Cu et surtout le C dans l'alliage ternaire.
Cette étude a été complétée, plus récemment [Hori99], par des résultats de microscopie électronique in-situ. Les alliages étudiés étaient cette fois des alliages binaires Fe – Cu et ternaires Fe – CuC (avec 0,04 – 0,11 – 0,18 %pds. Cu et 0,02 %pds C) irradiés aux électrons et aux ions (Cu^{2+}). La comparaison des cinétiques de formation des complexes DP – solutés et de leur distribution dans les alliages Fe – Cu et Fe – CuC a permis aux auteurs d'avancer l'hypothèse, très probable, d'un piégeage des lacunes par les atomes de C, empêchant la migration des atomes de Cu de la matrice dans les alliages ternaires. Les auteurs ont confirmé ces résultats en réalisant des mesures de diffraction X qui mettent en évidence une concentration de Cu dans les précipités plus élevée dans les alliages binaires par rapport aux alliages ternaires. Par ailleurs, l'analyse des amas de lacunes indique que leur taille augmente avec la dose dans les alliages binaires alors qu'elle ne change sensiblement pas dans les alliages ternaires. Cela a permis aux auteurs de proposer le scénario suivant : l'irradiation aux ions introduit des cascades de DP dont les lacunes peuvent diffuser. Dans les alliages binaires, la diffusion des lacunes contribue à la formation des amas enrichis en Cu. Dans les alliages ternaires, la présence de C empêche la migration des lacunes. Les complexes V – Cu sont piégés par les atomes de C, pour former des complexes Cu-V-C, ce qui a pour conséquence de retarder la formation des amas enrichis en Cu.

Chapitre II. Méthodes et Modèles

L'objectif de ce travail de thèse est d'une part reproduire par simulation numérique l'évolution nanostructurale dans les alliages modèles et les aciers de cuve irradiés, et d'autre part d'expliquer les mécanismes qui en sont à l'origine. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé les techniques de MC atomique, qui sont adaptées au problème. L'ingrédient majeur des modélisations à l'échelle atomique est le modèle de cohésion utilisé pour calculer l'énergie totale du système. En effet, de la connaissance de l'énergie et de ses variations découle la détermination d'un grand nombre de propriétés comme le paramètre de maille à l'équilibre, les énergies de liaison, etc. En fonction du degré de précision souhaité 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. Ce type de calcul a été utilisé dans ce travail pour évaluer un certain nombre de propriétés (toutes basées sur la connaissance de l'énergie totale du système) nécessaires au paramétrage de notre code de MCC.
- 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 qui déterminent l'énergie du système quelque soit la position des atomes. Ils sont principalement utilisés dans les simulations de DM 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 celui utilisé dans notre code de MCC, LAKIMOCA. Celui-ci a été conçu à son origine pour traiter uniquement des systèmes dont les éléments sont situés sur les sites du réseau, à savoir les lacunes, les atomes de fer et les atomes de solutés en substitution. Il était principalement paramétré pour traiter des phénomènes relativement simples comme la précipitation dans les alliages binaires.

Le modèle de cohésion que nous avons développé pour le MCC est paramétré sur des données qui proviennent des calculs *ab initio.* Pour cette raison, nous introduisons ce type de calculs dans la première section de ce chapitre. Dans la deuxième section, nous présentons les caractéristiques des différentes méthodes de MC, avant d'exposer en détails dans la troisième section le modèle de cohésion que nous avons utilisé. Nous terminons ce chapitre en rapportant dans la quatrième section les techniques de calculs que nous avons utilisées et les moyens d'analyse mis en œuvre dans ce travail.

I. Les calculs ab *initio*

I.A. Energie d'un système

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

$$E_T \Psi_T = H_T \Psi_T$$ **Équation II.1**

E_T représente 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 :

$$H_T = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} - \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} \frac{1}{|r_\alpha - r_\beta|} + \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} \frac{Z_i}{|R_i - r_\alpha|}$$ **Équation II.2**

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 : pour les électrons et pour les noyaux. L'équation de Schrödinger pour les électrons a la forme suivante :

$$H_{électron}\Phi(R_n, r_i) = V(r_i)\Phi(R_n, r_i)$$ **Équation II.3**

$$H_{électron} = -\sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} \frac{1}{|r_\alpha - r_\beta|} + \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} \frac{Z_i}{|R_i - r_\alpha|}$$ **Équation II.4**

Celle des noyaux peut s'écrire sous la forme :

$$H_{noyaux} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$ **Équation II.5**

L'Equation II.5 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, la valeur

propre $V(r_i)$, 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 la résoudre. Plus précis et plus complexes que les méthodes empiriques, ils 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 (jusqu'à quelques centaines d'atomes).

Les calculs *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, ils 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.
Deux grandes familles de méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger : la méthode de Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité, Density Functional Theory en anglais, ce qui a donné l'acronyme DFT. Historiquement, les premières méthodes utilisées (plus particulièrement en chimie), reposaient sur l'approximation de HF. 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. Les 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 $n(r)$. Ce n'est qu'à l'issue des travaux de Hohenberg *et al.* [Hohenberg64], et Kohn *et al.* [Kohn65] au milieu des années 60 que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps [Parr89]. 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 auto cohérente. Il s'agit là encore d'un système d'hamiltoniens monoélectroniques dans lesquels apparaît un potentiel effectif contenant entre autres 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 remplace $V_{XC}(n(r))$ par $V_{XC}(n_0)$ où $n(r) = n_0$. Ceci constitue l'approximation LDA (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.

Tous les calculs *ab initio* que nous avons réalisés dans ce travail de thèse ont été faits dans le cadre de la DFT qui est l'approche la plus utilisée actuellement dans la communauté scientifique pour traiter les solides. Par ailleurs, pour décrire le terme d'échange et corrélation, nous avons uniquement travaillé avec l'approximation GGA étant donné les limitations de la LDA à prédire correctement les différentes phases du fer.

I.B. Choix du modèle d'interaction électrons – ions

L'introduction du carbone et du phosphore dans le modèle, ainsi que les études de stabilité des amas d'interstitiels nous ont conduits à effectuer un certain nombre de calculs *ab initio*. S'est posé alors, comme dans le cadre de la thèse de Vincent [Vincent06(a)], la question du choix du modèle d'interaction électrons – ions. Ces interactions sont décrites en prenant explicitement en compte les électrons de valence seulement. Les électrons de cœur sont « gelés » avec le noyau et l'interaction entre le cœur (noyau + électrons de cœur) et les électrons de valence est décrite par un potentiel. Deux principales catégories de potentiels sont couramment utilisées : les pseudo potentiels ultra doux (USPP pour Ultra Soft Pseudo Potentials) mis au point par Vanderbilt [Vanderbilt90] et les potentiels de type PAW (Projector Augmented Wave) [Blöchl94] [Kresse99].

L'objectif des pseudo potentiels ultra doux 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. 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 pseudo potentiels ultra doux concerne la reconstruction de la densité électronique. La méthode PAW sépare 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. Cette méthode est donc *a priori* plus appropriée que l'approche des pseudo potentiels ultra doux.

Le Tableau II.1, tiré du manuscrit de thèse de Vincent, présente une comparaison pour un certain nombre de propriétés des valeurs obtenues avec les deux approches. Ce tableau montre clairement que le choix entre les deux méthodes n'est pas évident à faire, puisque les résultats les plus en accord avec les données ou tendances expérimentales peuvent être obtenus avec l'une ou l'autre des méthodes selon les cas étudiés. Par ailleurs, dans certains cas ($E_{sol}(Ni \rightarrow Fe)$ par exemple), des différences importantes, pouvant conduire à un changement de signe de la valeur considérée, existent entre les deux séries de résultats.

La thèse de Vincent ayant débuté lorsque les potentiels PAW n'étaient pas encore disponibles, les données *ab initio* utilisées dans sa thèse ont été celles obtenues avec le formalisme USPP. Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'effectuer tous nos calculs *ab initio* en utilisant l'approche PAW.

	USPP – GGA	PAW – GGA	Expérimental
$E_{sol}(Cu \rightarrow Fe)$	0,55	0,82	
$E_b^{1nn}(Lac-Cu)$	0,16	0,30	0,11 [Möslang83] 0,14 [Brauer87]
$E_b^{2nn}(Lac-Cu)$	0,21	0,12	
$E_{sol}(Ni \rightarrow Fe)$	-0,17	0,24	
$E_b^{1nn}(Lac-Ni)$	0,01	0,17	0,21 [Möslang83] 0,22 [Brauer87]
$E_b^{2nn}(Lac-Ni)$	0,17	0,20	
$E_b^{1nn}(Mn-Mn)$	-0,20	0,07	
$E_b^{2nn}(Mn-Mn)$	-0,23	0,03	
$E_b^{1nn}(Lac-Mn)$	0,09	0,15	0,15 [Brauer87]
$E_b^{2nn}(Lac-Mn)$	0,06	0,05	

Tableau II.1. Comparaison entre des valeurs d'énergies (en eV) obtenues avec les pseudo potentiels ultra doux (USPP) et les potentiels de type PAW. 1nn signifie que la liaison est de type 1er voisin et 2nn qu'elle est de type 2nd voisin.

I.C. Le code *ab initio* et les paramètres utilisés

Les calculs *ab initio* que nous avons réalisés dans le cadre de ce travail de thèse ont été effectués avec le code VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [Kresse93] [Kresse96]. La description de l'interaction électrons – ions est réalisée en utilisant des potentiels de type PAW issus de la librairie fournie avec le code. La fonctionnelle d'échange – corrélation est décrite par l'approximation GGA de Perdew *et al.* [Perdew92] avec l'interpolation VWN (Vosko-Wilk-Nusair [Vosko80]) pour le potentiel de corrélation[1]. Les calculs ont tous été réalisés avec des spins polarisés et en utilisant des supercellules avec des conditions aux limites périodiques. La zone de Brillouin a été échantillonnée selon la méthode de Monkhorst-Pack [Monkhorst76]. Les calculs des énergies de défauts ont été réalisés à volume constant, et les positions des atomes ont été relaxées en utilisant soit l'algorithme du gradient conjugué au début de la relaxation loin de l'équilibre, soit un algorithme quasi-Newton lorsque les positions des atomes sont proches de l'équilibre. Le paramètre de maille d'équilibre du Fe-α 0,2831 nm a été utilisé. Nous avons choisi d'utiliser une énergie de coupure des ondes planes égale à 300 eV et un « smearing » de 0,3 eV. Enfin, tous nos calculs ont été réalisés dans des supercellules de 250 atomes avec une zone de Brillouin échantillonnée avec 27 points k.

II. La méthode de Monte Carlo

On appelle méthode de Monte Carlo (MC) toute méthode qui a pour objectif de calculer une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires. La méthode de MC fut développée par Von Neumann, Ulam et Metropolis [VonNeumann45] [Metropolis49], à la fin de la seconde guerre mondiale, pour l'étude de la diffusion des neutrons dans un matériau fissile. Metropolis

[1] Il est nécessaire de rajouter à ce point, que les calculs effectués dans le formalisme PAW au cours de la thèse de Vincent n'incluaient pas les corrections VWN.

et al. [Metropolis53] furent ainsi les pionniers de l'investigation de la matière par simulation à l'ordinateur. Ils réalisèrent la simulation d'un liquide simple (disques durs se déplaçant en deux dimensions) par la méthode de MC. A cette époque, il n'était possible de simuler que quelques centaines d'atomes, ce qui a considérablement évolué aujourd'hui, des simulations de plusieurs millions d'atomes et plusieurs milliards de pas étant assez communes.

Les méthodes de MC sont toutes basées sur la résolution d'une équation maîtresse et considèrent deux types principaux d'algorithmes. D'une part l'algorithme classique de Monte Carlo Metropolis (MCM) [Metropolis53], qui doit son nom à Nicholas Metropolis : il permet de déterminer des propriétés d'équilibre d'un système par échantillonnage de l'espace des configurations, sans toutefois avoir accès à la cinétique d'évolution de ces propriétés, le temps n'étant pas pris en compte. Nous l'avons utilisé pour caractériser les nanostructures d'équilibre dans les alliages modèles et complexes, et déterminer les limites de solubilités des solutés dans chaque alliage. D'autre part, l'algorithme de Monte Carlo Cinétique (MCC) permet d'introduire la notion de temps lorsque les mécanismes microscopiques qui conduisent à changer de configuration sont connus. C'est pourquoi il est largement utilisé pour traiter des problèmes de diffusion et de transport dans les solides. Nous l'avons utilisé dans ce travail pour étudier la diffusion des DP créés sous irradiation en présence des solutés présents dans les alliages considérés.

II.A. L'équation maîtresse

A un instant t, l'état d'un système macroscopique isolé 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 :

$$\frac{dP(S,t)}{dt} = -\sum_{S'} \Gamma(S \to S')P(S,t) + \sum_{S'} \Gamma(S' \to S)P(S',t) \qquad \textbf{Équation II.6}$$

$\Gamma(S \to S')$ (respectivement $\Gamma(S' \to S)$) représentent les probabilités de transition par unité de temps de l'état S à l'état S' (respectivement de l'état S' à l'état S). A l'équilibre thermodynamique, $\frac{dP(S,t)}{dt}$ est nul, c'est-à-dire que autant de transitions de l'état S à l'état S' que de transitions de l'état S' à l'état S sont favorables, comme l'indique l'Equation II.7 dite « du bilan détaillé ».

$$\Gamma(S \to S')P(S) = \Gamma(S' \to S)P(S') \qquad \textbf{Équation II.7}$$

La distribution des probabilités de l'état d'équilibre est donc une solution stationnaire de l'équation maîtresse qui converge vers un unique état d'équilibre quelque soit la distribution initiale [Diu89].

II.B. L'algorithme de Metropolis

La méthode de MCM est une approche de calcul permettant de générer pour un système N, un ensemble de configurations à partir d'une configuration initiale aléatoire. L'algorithme de Metropolis peut être résumé de la façon suivante :

Etape 1 : Une configuration S_0, qui peut être n'importe quelle configuration du système, est générée et son énergie totale E_0 est calculée.

Etape 2 : Une configuration S_i, généralement accessible depuis la configuration S_0, est choisie et son énergie E_i est calculée.

Etape 3 :

Si $E_i - E_0 \leq 0$, la nouvelle configuration est acceptée.

Si $E_i - E_0 \geq 0$, un nombre aléatoire ζ entre 0 et 1 est généré, et la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $\exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$ (si $\zeta \leq \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$), sinon elle est rejetée.

L'algorithme reprend à la seconde étape jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint et qu'il soit alors possible de déterminer les propriétés d'équilibre souhaitées, en faisant des moyennes. A chaque pas de MC, il n'est nécessaire de calculer qu'une seule différence d'énergie, qui, si les deux configurations se ressemblent, peut être évaluée rapidement d'un point de vue numérique. L'algorithme de Metropolis est cependant 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. D'autre part, comme nous l'avons déjà dit, il ne permet pas d'avoir accès à la cinétique d'évolution du système.

II.C. 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, et donc de suivre l'évolution du système au cours du temps. La transition entre deux états suit un chemin physique dans l'espace des phases qui est caractérisé par une probabilité de transition, laquelle est définie par une énergie d'activation la plupart du temps. Dans les systèmes que nous avons étudiés dans ce travail, deux états successifs du système diffèrent uniquement par la position du (des) DP qui diffuse(nt) et qui a(ont) donc 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 :

$$P(t = t_{res}) = \bar{\upsilon} \exp(-t\bar{\upsilon}) \qquad \textbf{Équation II.8}$$

avec $\bar{\upsilon}$ 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 $\bar{\upsilon}dt$. La théorie de l'état de transition de Vineyard

[Vineyard57] permet de donner une expression pour $\overline{\upsilon}$ en fonction des paramètres microscopiques (barrières de migration et fréquences de vibration).
L'algorithme du temps de résidence, schématisé sur la Figure II.1, peut être décrit de la façon suivante :

Etape 1 : Une configuration S_0, qui peut être n'importe quelle configuration du système est générée et son énergie totale E_0 est calculée.

Etape 2 : A partir d'une configuration donnée S_i, 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.

Etape 3 : Un nombre aléatoire ζ entre 0 et $\sum_{j,k}\Gamma_{jk}$, qui correspond à la somme de toutes les fréquences de sauts effectués par les défauts diffusants, est tiré et le saut l du défaut m choisi est celui pour lequel $\sum_{j=1}^{l}\sum_{k=1}^{m-1}\Gamma_{jk} \le \zeta < \sum_{j=1}^{l}\sum_{k=1}^{m}\Gamma_{jk}$.

Le pas de temps moyen associé à chaque saut est $\Delta t = \frac{1}{\sum_{j,k}\Gamma_{jk}}$, ce qui signifie que plus les fréquences de saut sont faibles, plus le temps simulé par MCC est grand, et inversement. L'intérêt de cet algorithme est qu'à chaque pas de MC, un événement se produit, aucune configuration n'étant rejetée.

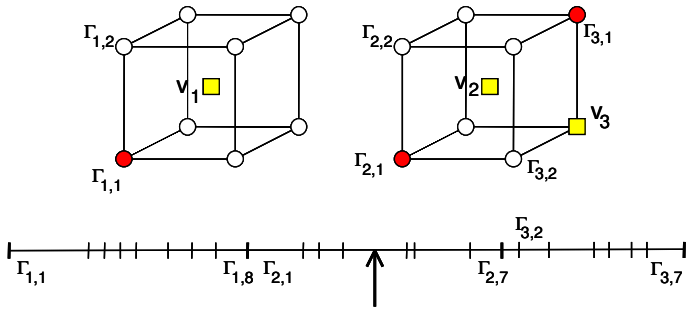


Figure II.1. Description schématique du choix d'un saut dans l'algorithme du temps de résidence. Les deux mailles cc représentent deux endroits distincts du cristal. Chacun des atomes voisins (sphères) des 3 lacunes (carrés jaunes) présentes peut sauter sur un site vacant. Pour déterminer quel événement aura effectivement lieu, on calcule les probabilités de saut $\Gamma_{i,j}$ de chacun des atomes voisins de la lacune *i*, et on sélectionne un saut parmi tous les sauts possibles. Le choix de ce saut dépend de la probabilité qu'il a de se produire, il est donc fonction de l'énergie de migration de cet atome vers la lacune.

Notre modèle suppose, comme le font Young *et al.* [Young66], que la diffusion des DP s'effectue par un mécanisme thermiquement activé dont la fréquence est déterminée par la relation suivante :

$$\Gamma_X = \nu \exp\left(-\frac{E_a^X}{k_B T}\right) \qquad \textbf{Équation II.9}$$

ν est la fréquence d'attaque supposée être indépendante de l'espèce *X* et de son environnement local. Nous l'avons choisie égale à 6×10^{12} s^{-1}, qui est une valeur proche de la fréquence de vibration atomique, 1×10^{13} s^{-1}.

k_B et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température, E_a^X représente l'énergie d'activation du saut de l'espèce X, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour atteindre la position de col et ainsi réaliser le saut. L'énergie d'activation E_a^X représente donc le paramètre central pour modéliser la diffusion des espèces par MCC. Dans ce travail, nous avons utilisé un modèle de cohésion qui prend en compte la dépendance de l'énergie d'activation à l'environnement autour des espèces qui diffusent. Ce modèle est présenté dans la section qui suit.

III. Le modèle de cohésion

Au cours de la thèse de Vincent [Vincent06(a)], le code a été modifié afin de pouvoir prendre en compte les interstitiels, qui sont introduits en grande quantité au cours de l'irradiation. Le paramétrage a également été étendu pour tenir compte du Cu, Ni, Mn et du Si qui sont des éléments d'alliages prépondérants des aciers de cuve des REP.

Dans ce travail, un autre élément en substitution a été introduit dans le modèle : le phosphore, dont le rôle fragilisant est connu depuis longtemps. D'autre part, nous avons introduit l'élément carbone qui lui se positionne en site interstitiel. Les détails sur le paramétrage de ces deux éléments dans le modèle sont présentés dans le Chapitre III.

Parmi les différentes manières possibles pour déterminer l'énergie d'activation, l'approche utilisée dans le modèle est celle qui est décrite par l'Equation II.10 et schématisée sur la Figure II.2 dans le cas du saut de la lacune[2].

$$Ea = Ea_0 + \frac{E_f - E_i}{2} \qquad \textbf{Équation II.10}$$

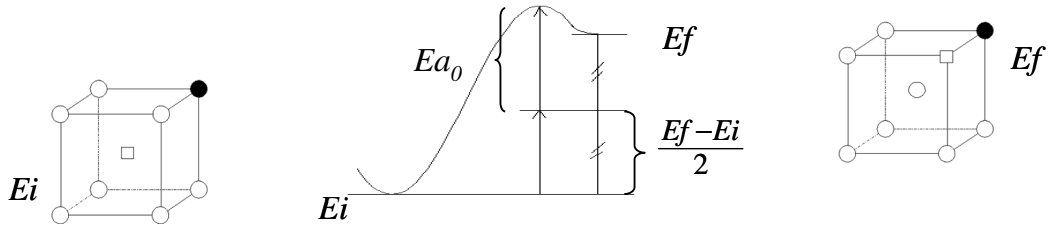


Figure II.2. Représentation schématique (pour la lacune) du principe utilisé pour déterminer l'énergie d'activation dans le modèle. *Ei* et *Ef* sont respectivement les énergies du système avant et après le saut, et *Ea0* est l'énergie d'activation de référence qui ne dépend que de l'espèce qui diffuse. Les cercles blancs et noirs représentent les atomes de soluté, et le carré représente la lacune.

L'énergie d'activation est décrite comme la somme de deux contributions :
Ea_0 qui représente l'énergie de migration de référence et dépend uniquement du type du défaut qui effectue le saut.

[2] Il est important de noter que les énergies d'activation déterminées par notre modèle sont tout à fait comparables aux valeurs obtenues par le modèle de liaisons coupées, comme le montrent les résultats du travail de Vincent *et al.* [Vincent08]

$E_f - E_i$ qui représente la différence des énergies totales du système E_{sys} ($E_{sys} = E_f$ après le saut et $E_{sys} = E_i$ avant le saut).

Ce modèle de barrière, qui respecte la règle du bilan détaillé, prend indirectement en compte l'environnement de l'espèce qui effectue le saut. Par ailleurs, il introduit implicitement une corrélation entre les énergies de col et les énergies de configuration d'équilibre du système. Dans les deux sections qui suivent, nous décrivons en détails comment sont déterminées, dans le modèle, les contributions Ea_0 (énergie de migration de référence) et E_{sys} (énergie totale du système).

III.A. Energie de migration de référence

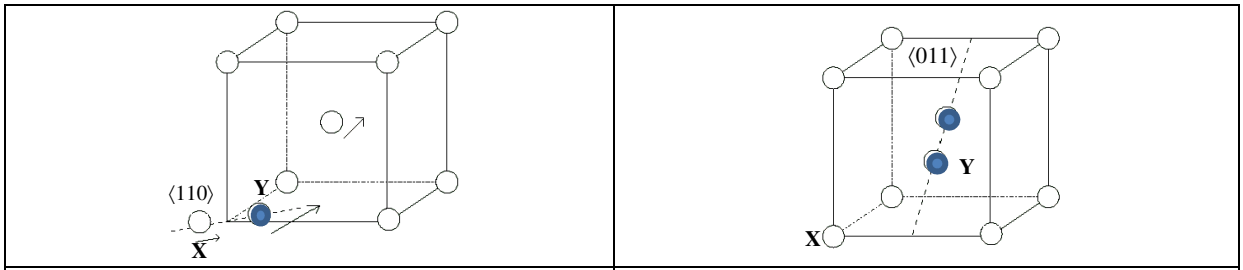
Comme nous l'avons dit ci-dessus, l'énergie de migration de référence Ea_0 dépend du type du défaut qui effectue le saut.

Dans le cas du transport lacunaire, Ea_0 est :

- L'énergie de migration de la lacune dans le fer pur lorsque celle-ci migre vers un atome de fer situé sur un site 1er voisin.
- L'énergie de migration du soluté dans la matrice de fer lorsque la lacune migre vers le soluté concerné situé sur un site 1er voisin.

Dans le cas du transport par l'interstitiel, Ea_0 est l'énergie de migration du dumbbell qui s'effectue par translation et rotation à 60° comme illustré sur la Figure II.3. Le choix de ce modèle de saut est en accord avec les résultats de la littérature présentés dans la Section II.A du Chapitre I qui montrent que c'est en effet le mécanisme le plus favorable. Ea_0 dépend uniquement du type Y de l'atome du dumbbell X - Y qui migre :

- Lorsque Y est un atome de Fe, Ea_0 est l'énergie de migration d'un dumbbell de fer dans une matrice de fer pur.
- Lorsque Y est un atome de soluté, Ea_0 est l'énergie de migration du dumbbell mixte Fe - Y vers un autre dumbbell mixte Y - Fe dans une matrice de fer lors d'un saut du dumbbell sur un site 1er voisin.



Etat initial	Etat Final

Figure II.3 Représentation schématique de la migration du dumbbell ⟨110⟩ par un saut combinant une translation et une rotation à 60 °C vers un site 1er voisin.

Dans le cas du transport du C, Ea_0 est simplement l'énergie de migration de l'atome de C qui migre vers un site équivalent 1er voisin.

Les énergies de migration dans les cas des transports par la lacune et l'interstitiel sont rapportées dans le Tableau II.2 et comparées aux valeurs disponibles dans la littérature. Les données pour le Cu, le Mn, le Ni, et le Si ont été obtenues par calculs *ab initio* par Vincent. L'énergie de migration lacune – P a été déterminée par Domain *et al.* [Domain05], tandis que l'énergie de migration interstitiel – P a été choisie proche de la valeur obtenue par calculs *ab initio* par Meslin *et al.* [Meslin07(b)]. Le transport du C dans le modèle a été paramétré dans ce travail de thèse et est décrit en détails dans la Section III du Chapitre III.

	Lacune – X		Dumbbell – X	
	USPP-GGA	Littérature	USPP-GGA	Littérature
Fe	0,62	0,55 ± 0,03 [Takaki83] (expérimental)	0,37	0,34 [Willaime05] (DFT) 0,33 [Johnson64(a)] (DM) 0,34 [Fu04] (DFT) 0,27 ± 0,04 [Takaki83] (exp)
Cu	0,54		0,32	
Mn	1,03		0,34	
Ni	0,68		0,45	
Si	0,42		0,52	
P	0,41		0,20	0,18 [Meslin07(b)] (DFT)

Tableau II.2. Energies de migration (en eV) par mécanismes lacunaire et interstitiel du Fe et des solutés (Cu, Mn, Ni, Si, et P). Les valeurs obtenues pour le Fe, le Cu, le Mn, le Ni et le Si ont été déterminées par Vincent [Vincent06(a)] par calculs *ab initio* (USPP-GGA) dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k. L'énergie de migration lacune – P a été déterminée par Domain *et al.* [Domain05] par calculs *ab initio* (USPP-GGA) dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k.

III.B. Energie totale du système

L'énergie totale du système est déterminée en utilisant un modèle d'interactions de paires selon la relation suivante :

$$E_{sys} = \sum_{i=1,2} \sum_{j<k} \varepsilon^{(i)} (S_j - S_k) + E_{dumb} + E_{carb} \qquad \text{Équation II.11}$$

Le terme $\sum_{i=1,2} \sum_{j<k} \varepsilon^{(i)} (S_j - S_k)$ caractérise les interactions entre les espèces situées sur les sites du réseau, à savoir les solutés en substitution et les atomes de fer (interactions Fe – Fe, Fe – lacune, Fe – solutés, lacune – lacune, lacune – soluté, et soluté – soluté). i représente la portée de l'interaction qui est uniquement 1er (i = 1) ou 2nd (i = 2) voisins dans le modèle de cohésion. j et k correspondent aux sites du réseau. S_j et S_k désignent les espèces (lacunes ou solutés) occupant les sites j et k respectivement.

Le terme E_{dumb} caractérise les interactions entre les dumbbells et les atomes de solutés situés sur les sites voisins ou encore les interactions entre des dumbbells proches voisins.

Le terme E_{carb} est dû à la présence du C et il décrit les interactions C – C, soluté – C, lacune – C, et interstitiel – C. Ce terme est détaillé dans la Section III du Chapitre III.

III.B.1. Paramètres lacune – solutés

Les interactions de paires $\varepsilon^{(i)}(S_j - S_k)$ sont déterminées à partir d'un système d'équations qui relient des propriétés physiques à un système d'interactions de paires 1er et 2nd voisins. Pour chaque système binaire Fe – X, où X est le soluté, 12 interactions (les interactions 1er et 2nd voisins Fe – Fe, Fe – lacune, Fe – solutés, lacune – lacune, lacune – soluté, et soluté – soluté) doivent être déterminées, soit 12 équations nécessaires. Ces équations ont été sélectionnées au cours de la thèse de Vincent [Vincent06(a)].

Les interactions de paires 1er et 2nd voisins entre les atomes de même type (Fe – Fe et soluté – 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 :

$$E_{coh}(X) = 4\varepsilon^{(1)}_{(X-X)} + 3\varepsilon^{(2)}_{(X-X)} \qquad \textbf{Équation II.12}$$

X représente aussi bien l'atome de soluté que l'atome de Fe, et l'énergie de cohésion a été déterminée pour la structure cc.

Les interactions de paires 1er et 2nd voisins reliant un atome de Fe à un atome de soluté (Fe – soluté) sont données par l'énergie de solution ainsi que l'énergie d'interface le long du plan (100), selon les équations :

$$E_{sol}(X \rightarrow Fe) = -4\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Fe)} - 3\varepsilon^{(2)}_{(Fe-Fe)} + 8\varepsilon^{(1)}_{(Fe-X)} + 6\varepsilon^{(2)}_{(Fe-X)} - 4\varepsilon^{(1)}_{(X-X)} - 3\varepsilon^{(2)}_{(X-X)} \qquad \textbf{Équation II.13}$$

$$E^{(100)}_{\text{int}}(Fe/X) = -2\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Fe)} - \varepsilon^{(2)}_{(Fe-Fe)} + 4\varepsilon^{(1)}_{(Fe-X)} + 2\varepsilon^{(2)}_{(Fe-X)} - 2\varepsilon^{(1)}_{(X-X)} - \varepsilon^{(2)}_{(X-X)} \qquad \textbf{Équation II.14}$$

Les interactions de paires 1er et 2nd voisins entre la lacune et l'atome X (Fe – lacune et lacune – soluté) sont issues de l'énergie de liaison 1er voisins lacune – X et de l'énergie de formation de la lacune dans le métal X de structure cc. L'interaction de paires 1er voisins entre une lacune et un atome de Fe est également donnée par l'énergie de formation de la lacune dans le fer cc. Les relations donnant ces interactions sont les suivantes :

$$E^{1nn}_b(lac - X) = \varepsilon^{(1)}_{(Fe-X)} + \varepsilon^{(1)}_{(Fe-lac)} - \varepsilon^{(1)}_{(Fe-Fe)} - \varepsilon^{(1)}_{(lac-X)} \qquad \textbf{Équation II.15}$$

$$E_{for}(lac^X) = 8\varepsilon^{(1)}_{(X-lac)} + 6\varepsilon^{(2)}_{(X-lac)} - 4\varepsilon^{(1)}_{(X-X)} - 3\varepsilon^{(2)}_{(X-X)} \qquad \textbf{Équation II.16}$$

X représente aussi bien l'atome de soluté que l'atome de Fe.

Les interactions de paires 1er et 2nd voisins entre deux lacunes sont calculées à partir des énergies de liaison 1er et 2nd voisins entre deux lacunes :

$$E_b^{(i)}(lac-lac) = 2\varepsilon_{(Fe-lac)}^{(i)} - \varepsilon_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \varepsilon_{(lac-lac)}^{(i)}$$ **Équation II.17**

Les Equations II.12 à II.17 ne permettant pas de déterminer les interactions $\varepsilon_{(Fe-Fe)}^{(2)}$, $\varepsilon_{(Fe-lac)}^{(2)}$, et $\varepsilon_{(X-X)}^{(2)}$, des relations linéaires simples ont été choisies pour corréler ces trois interactions de paires à des interactions déjà établies :

$$\varepsilon_{(Fe-Fe)}^{(2)} = \alpha\varepsilon_{(Fe-Fe)}^{(1)}$$ **Équation II.18**

$$\varepsilon_{(Fe-lac)}^{(2)} = \beta\varepsilon_{(Fe-lac)}^{(1)}$$ **Équation II.19**

$$\varepsilon_{(X-X)}^{(2)} = \lambda_X \varepsilon_{(Fe-Fe)}^{(2)}$$ **Équation II.20**

α, β, et λ_X sont des constantes.

Les interactions de paires 1er et 2nd voisins entre deux atomes de solutés différents (soluté – soluté) sont déterminées à l'aide des énergies de liaison 1er et 2nd voisins entre les deux atomes de solutés X et Y :

$$E_b^{(i)}(X-Y) = \varepsilon_{(Fe-X)}^{(i)} + \varepsilon_{(Fe-Y)}^{(i)} - \varepsilon_{(Fe-Fe)}^{(i)} - \varepsilon_{(X-Y)}^{(i)}$$ **Équation II.21**

Dans une première étape, les valeurs des cinq propriétés physiques, $E_b^{1nn}(Lac-X)$, $E_{coh}(X)$, $E_{for}(Lac^X)$, $E_{\text{int}}^{(100)}(Fe/X)$, et $E_{sol}(X \to Fe)$, dites de « paramétrage », sont déterminées par calculs *ab initio* et introduites dans le code de MCC qui détermine les interactions de paires $\varepsilon^{(i)}(S_j - S_k)$ en résolvant les systèmes d'équations correspondants. La deuxième étape consiste à s'assurer que les interactions de paires ainsi déterminées sont correctes. Pour cela, ces dernières sont utilisées pour déterminer grâce aux équations adéquates, les valeurs de 4 autres propriétés physiques, $E_b^{2nn}(Lac-X)$, $E_b^{1nn}(X-X)$, $E_b^{2nn}(X-X)$, et $E_{\text{int}}^{(110)}(Fe/X)$, dites « de validation », qui sont comparées aux valeurs de ces mêmes propriétés déterminées par calculs *ab initio*. En cas de désaccord, une optimisation, qui préserve la nature de l'interaction, est faite sur les valeurs des propriétés « de paramétrage », jusqu'à ce que les valeurs des propriétés « de validation » prédites par le modèle de cohésion soient proches des valeurs obtenues par calculs *ab initio*.

Le Tableau II.3 et le Tableau II.4 présentent toutes les valeurs des propriétés retenues pour le paramétrage du modèle de cohésion lacune – solutés que nous avons utilisées dans ce travail de thèse. Les interactions de paires qui en résultent sont collectées dans le Tableau 2.1 de l'Annexe 2.

		Fe – Cu	Fe – Mn	Fe – Ni	Fe – Si	Fe – P
$E_b^{1nn}(Lac-X)$	(eV)	0,07 (0,16)	0,04 (0,10)	0,01 (0,03)	0,11 (0,25)	0,15
$E_{coh}(X)$	(eV)	-3,49	-2,92	-4,34	-4,03	-4,00
$E_{for}(Lac^X)$	(eV)	1,60	1,40	1,48	-0,21	-0,95
$E_{\text{int}}^{(100)}(Fe/X)$	($mJ.m^{-2}$)	407	-116 (-177)	-194 (-340)	-969 (-2488)	-813
$E_{sol}(X \rightarrow Fe)$	(eV)	0,50 (0,55)	-0,16	-0,17	-1,09	-0,92
$E_b^{2nn}(Lac-X)$	(eV)	0,06 (0,21)	0,02 (0,08)	0,05 (0,17)	0,04 (0,15)	0,15
$E_b^{1nn}(X-X)$	(eV)	0,07	-0,01 (-0,20)	-0,07 (-0,10)	-0,21 (-0,32)	-0,17
$E_b^{2nn}(X-X)$	(eV)	0,08	-0,04 (-0,18)	0,03 (-0,02)	-0,09 (-0,18)	-0,08
$E_{\text{int}}^{(110)}(Fe/X)$	($mJ.m^{-2}$)	397	-137 (36)	-96 (-296)	-808 (-1778)	-684

Tableau II.3. Propriétés énergétiques utilisées dans ce travail pour chaque système binaire Fe – X (X = Cu, Mn, Ni, Si, ou P). Les valeurs pour le Cu, le Mn, le Ni, et le Si sont les valeurs retenues par Vincent [Vincent06(a)]. Elles ont été obtenues par calculs *ab initio* (USPP-GGA) dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs *ab initio* lorsque que les valeurs optimisées sont différentes. L'origine des valeurs obtenues pour le P est détaillée dans la Section II du Chapitre III.

	Mn	Ni	Cu	P
	[Vincent06(a)] USPP - GGA			Ce travail PAW + VWN - GGA
$E_b^{1nn}(Si-X)$	-0,03	0,00	0,06	-0,32
$E_b^{2nn}(Si-X)$	-0,36	-0,12	-0,05	-0,13
$E_b^{1nn}(Mn-X)$		-0,12	0,05	0,15
$E_b^{2nn}(Mn-X)$		-0,12	0,03	-0,05
$E_b^{1nn}(Ni-X)$			0,02	0,13
$E_b^{2nn}(Ni-X)$			0,02	-0,02
$E_b^{1nn}(Cu-X)$				0,13
$E_b^{2nn}(Cu-X)$				0,07

Tableau II.4. Energie de liaison (en eV) 1er et 2nd voisins soluté – soluté dans le Fe-α. Les valeurs obtenues pour les interactions Cu – Mn, Cu – Ni, Cu – Si, Mn – Ni, Mn – Si, et Ni – Si ont été déterminées par Vincent [Vincent06(a)] par calculs *ab initio* dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k. Les valeurs obtenues pour les interactions P – X ont été déterminées dans ce travail par calculs *ab initio* selon la méthode et les paramètres décrits dans la Section I.C (supercellules de 250 atomes avec 27 points k).

III.B.2. Paramètres dumbbell – solutés

Dans le modèle de cohésion, E_{dumb} est déterminé par la relation suivante :

$$E_{dumb} = N_{dumb}E_f^{\langle 110\rangle} + \sum_{dumb_i}\left(\begin{array}{c}\sum_j E_b^{nnComp}(X_j^{1nncomp} - dumb_{Fe-Y}^i) + \sum_j E_b^{nnTens}(X_j^{1nnTens} - dumb_{Fe-Fe}^i) \\ + E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - Y^{dumb_i}) + \sum_{j<i} E_b\left(dumb_i - dumb_j\right)\end{array}\right)$$

Équation II.22

N_{dumb} représente le nombre de dumbbells,

$E_f^{\langle 110\rangle}$ représente l'énergie de formation d'un dumbbell ⟨110⟩ dans le fer pur.

Les termes « de la parenthèse » décrivent les interactions élémentaires dumbbell – soluté et dumbbell – dumbbell considérés dans le modèle de cohésion. Ils sont schématiquement représentés sur la Figure II.4 :

- Le terme $E_b^{nnComp}(X_j^{1nncomp} - dumb_{Fe-Y}^i)$ représente l'énergie de liaison entre l'atome Y du dumbbell (Fe ou soluté) et l'atome de soluté situé sur un site en compression par rapport au dumbbell.
- Le terme $E_b^{nnTens}(X_j^{1nnTens} - dumb_{Fe-Fe}^i)$ représente l'énergie de liaison entre un dumbbell de fer et l'atome de soluté situé sur un site en tension par rapport au dumbbell.
- Le terme $E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - Y^{dumb_i})$ représente l'énergie de liaison entre les atomes X (Fe ou soluté) et Y (Fe ou soluté) du dumbbell.

Pour chaque soluté, les énergies de liaison $E_b^{nnComp}(X_j^{1nncomp} - dumb_{Fe-Y}^i)$, $E_b^{nnTens}(X_j^{1nnTens} - dumb_{Fe-Fe}^i)$, et $E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - Y^{dumb_i})$ sont présentées dans les Tableau II.5 et le Tableau II.6. Dans le cas du Cu, du Mn, du Ni, et du Si, elles ont été déterminées par calculs *ab initio* par Vincent dans son travail de thèse dans des cellules de 54 atomes avec 125 points k et en utilisant des pseudo-potentiels ultra doux (USPP). Dans le cas du P, elles ont été déterminées par Domain *et al.* [Domain05] dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k et des pseudo-potentiels ultra doux (USPP).

- Le terme $E_b\left(dumb_i - dumb_j\right)$ caractérise l'énergie de liaison entre deux dumbbells voisins l'un de l'autre. Dans le modèle de cohésion, l'interaction ne dépend ni de la composition des dumbbells ni de leurs types, mais uniquement de la distance qui les sépare. Elle est égale à 0,70 eV ou 0,48 eV lorsque les deux dumbbells sont respectivement 1er ou 2nd voisins l'un de l'autre (la Figure II.4 ne présente que la configuration pour laquelle les dumbbells sont 1er voisins). Ces valeurs ont été choisies au cours de ce travail de manière à reproduire correctement la migration du di-interstitiel. Dans notre modèle, le di-interstitiel migre par sauts successifs des deux dumbbells qui passent par une configuration intermédiaire pour laquelle ils sont 2nd voisins, configuration schématisée sur la Figure II.5. Nous avons choisi les valeurs des interactions $E_b\left(dumb_i - dumb_j\right)$ de sorte qu'avec ce modèle, et l'Equation II.5, l'énergie d'activation associée à ce saut soit égale à 0,42 eV. C'est en effet la valeur déduite par Takaki *et al.* [Takaki83] de leurs expériences de recuit isochrones dans le fer pur, mais également la valeur obtenue par Fu *et al.* [Fu04] ainsi que Willaime *et al.* [Willaime05] par calculs *ab initio*, avec le code SIESTA. Il est intéressant de noter

que ces derniers obtiennent la même valeur (0,42 eV), qu'ils considèrent des sauts successifs ou bien simultanés des deux dumbbells.

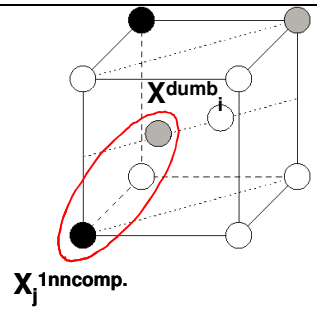
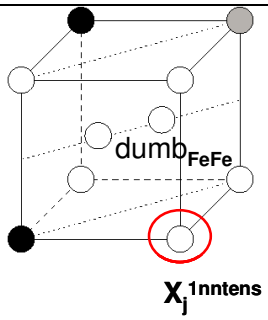
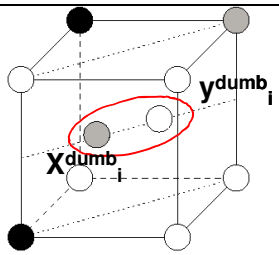
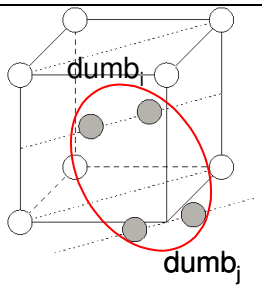
	$E_b^{nnComp}(X_j^{1nncomp} - dumb_{Fe-Y}^i)$
	$E_b^{nnTens}(X_j^{1nnTens} - dumb_{Fe-Fe}^i)$
	$E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - Y^{dumb_i})$
	$E_b(dumb_i - dumb_j)$

Figure II.4. Représentation schématique des quatre interactions élémentaires dumbbell – soluté et dumbbell – dumbbell considérés dans le modèle de cohésion.

	Cu	Mn	Ni	Si	P
	[Vincent06(a)] USPP – GGA				[Domain05] USPP – GGA
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$	-0,46	0,37	-0,36	0,01	1,02
$E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - Y^{dumb_i})$	-0,36	0,47	-0,30	-0,40	1,42
$E_b^{nnTens}(X_j^{1nnTens} - dumb_{Fe-Fe}^i)$	0,07	-0,36	-0,13	-0,23	-0,35
$E_b^{nnComp}(X_j^{1nncomp} - dumb_{Fe-Fe}^i)$	-0,01	0,10	-0,06	0,27	0,83
$E_b^{nnComp}(X_j^{1nncomp} - dumb_{Fe-X}^i)$	-0,18	0,29	-0,32	-0,50	0,9

Tableau II.5. Energies de liaison (en eV) des complexes dumbbell – solutés illustrés schématiquement sur la Figure II.4 et qui ne contiennent qu'un unique type d'atome de soluté. Les valeurs pour le Cu, le Mn, le Ni, et le Si ont été déterminées par Vincent [Vincent06(a)] par calculs *ab initio* dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k. Les valeurs pour le P ont été déterminées par Domain *et al.* [Domain05] par calculs *ab initio* (USPP-GGA) dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k.

X–Y	$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$	$E_b^{nnComp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeY})$	$E_b^{nnComp}(Y^{1nnComp} - dumb_{FeX})$
Cu-Mn	-0,11	0,28	-0,46
Cu-Ni	-0,50	-0,21	-0,35
Cu-Si	-0,12	0,04	-0,06
Cu-P	n.c.	-0,20	n.c.
Mn-Ni	0,08	-0,30	0,28
Mn-Si	0,15	-0,22	0,43
Mn-P	0,41	0,09	n.c.
Ni-Si	0,05	0,05	0,11
Ni-P	n.c.	0,19	n.c.
Si-P	n.c.	-0,67	n.c.

Tableau II.6. Energies de liaison (en eV) des complexes dumbbell – solutés illustrés schématiquement sur la Figure II.4 et qui contiennent deux types différents d'atomes de solutés. Les valeurs obtenues pour les interactions Cu – Mn, Cu – Ni, Cu – Si, Mn – Ni, Mn – Si, et Ni – Si ont été déterminées par Vincent [Vincent06(a)] par calculs *ab initio* dans des supercellules de 54 atomes avec 125 points k. Les valeurs obtenues pour les interactions X – P ont été déterminées dans ce travail par calculs *ab initio* selon la méthode et les paramètres décrits dans la Section I.C (supercellules de 250 atomes avec 27 points k). Les valeurs non calculées (n.c.) correspondent à des configurations défavorables.

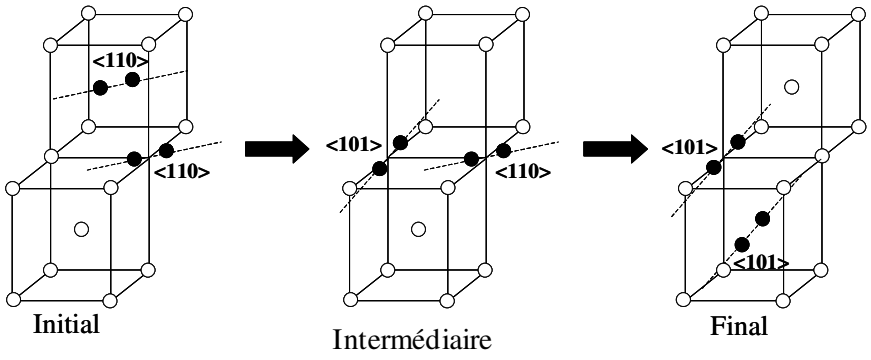


Figure II.5. Représentation schématique des configurations initiale, intermédiaire et finale de la migration du di-interstitiel glissile dans le fer pur, par sauts successifs des deux dumbbells.

IV. Techniques de calculs utilisées

Nous présentons dans cette section l'ensemble des techniques que nous avons mises en œuvre dans ce travail pour, d'une part, modéliser par simulation l'ensemble des expériences que nous avons étudiées et analyser les résultats, et d'autre part, déterminer par calculs *ab initio* ou MC toutes les propriétés physiques d'intérêt pour notre étude.

IV.A. Simulation de l'expérience de recuit

IV.A.1. Le recuit thermique et le recuit de post-irradiation

Pour simuler un recuit thermique, on chauffe, à la température du recuit, une boite de simulation dans laquelle sont distribués aléatoirement les solutés selon la composition chimique désirée. Les conditions aux limites sont choisies périodiques de sorte qu'un DP quittant la boîte de simulation est réintroduit par la face opposée. Dans les simulations de type MCC, une ou plusieurs lacunes sont introduites dans la boite de simulation qui vont permettre aux solutés de diffuser. Cependant la taille de la boite de simulation est telle que l'introduction d'une unique lacune donne lieu à une concentration en lacunes au moins un million de fois plus élevée que la concentration d'équilibre. Ainsi, pour avoir accès au temps « réel » du recuit simulé, le temps MC de la simulation doit donc être pondéré par le rapport des concentrations de lacunes réelle et simulée en utilisant la relation suivante :

$$t = \left(\frac{C_{lac,sim}}{C_{lac,réel}} \right) t_{MC} \qquad \text{Équation II.23}$$

Par ailleurs, la(les) lacune(s) introduite(s) peut(vent) être piégé(es) par les solutés, empêchant toute diffusion, ce qui peut conduire à des temps de simulation très longs.

Pour simuler le recuit post-irradiation, la nanostructure irradiée jusqu'à une dose déterminée est chauffée à la température de recuit. La présence des puits de DP (amas de DP, JDG, dislocations, surfaces), est modélisée en modifiant les conditions aux limites pour appliquer des surfaces absorbantes sur les deux faces opposées selon une des 3 directions (généralement la direction z).

IV.A.2. Le recuit isochrone

Comme il a été présenté dans le Chapitre I, l'expérience de recuit isochrone consiste à chauffer un matériau, irradié préalablement à très basse température (afin que les défauts créés ne diffusent pas) ou non, par paliers de température et à intervalles de temps réguliers. Au cours de ces recuits, l'évolution des populations de défauts est étudiée en enregistrant l'évolution d'une propriété (la résistivité électrique dans les cas qui nous intéresse) au cours du temps. La simulation d'une expérience de recuit isochrone s'effectue en deux étapes, comme l'expérience elle même. Dans un premier temps, on introduit les DP, par irradiation ou par implantation, puis on recuit le matériau.

IV.A.2.a. L'étape d'irradiation

Dans le cas des expériences que nous avons modélisé, l'introduction des DP s'est faite par irradiation aux électrons. La simulation du recuit isochrone par MCC commence donc par l'introduction d'un nombre fixe de PF dans une boite de simulation avec des conditions aux limites périodiques dans toutes les directions. Cette première étape est équivalente à l'étape expérimentale d'irradiation : la dose d'irradiation est simulée en évaluant le dommage créé dans la boite de simulation après introduction des PF. A titre d'exemple, pour une boite de 7,9 $\times$ 10^4 nm^3 (150 $\times$ 150 $\times$ 150 mailles cc) dans laquelle 290 PF sont introduites, la dose d'irradiation correspondante est égale à 4,3 $\times$ 10^{-5} dpa.

IV.A.2.b. Les paires de Frenkel

La lacune est introduite aléatoirement sur le réseau à la place d'un atome quelconque de Fe, Cu, Mn, Ni, Si, P qui est placé dans un réservoir d'atomes. L'interstitiel sera introduit en rajoutant sur le réseau un atome du réservoir si celui-ci n'est pas vide, ou, s'il est vide, un atome de Fe. Le réservoir est utilisé pour permettre de conserver la composition initiale de l'alliage pendant toute l'irradiation, celui-ci n'étant généralement pas vide.
Aucune paire proche n'étant introduite dans la boite de simulation, les pics expérimentaux observés entre 0 K et la température du pic I_{D1} ne sont pas reproduits par simulation. Pour prendre en compte la corrélation spatiale entre la lacune et l'interstitiel d'une même PF créée par un électron (à l'origine du pic I_{D2}), les deux éléments sont introduits dans la boite de simulation selon un intervalle caractérisant la distance qui les séparent (distance de corrélation). Nous avons réalisé une étude paramétrique dans le cas simple du fer pur, en simulant le recuit isochrone pour cinq intervalles de distance de corrélation entre les défauts des PF, l'objectif de cette étude étant de déterminer une « distance de corrélation » optimale qui permette de reproduire par simulation :

- L'aspect général d'un spectre de recuit isochrone : en se basant sur les résultats expérimentaux rapportés dans la Section II.B.2. du Chapitre I, nous savons que le recuit isochrone dans le fer pur doit faire apparaître trois pics distincts. La distance de corrélation optimale a donc été choisie pour respecter au mieux ce critère.
- Les caractéristiques des populations de défauts entre 0 K et le pic I_{D2} : d'après les résultats expérimentaux décrits dans la Section II.B.2. du Chapitre I, nous savons que 50 à 70 % de la résistivité résiduelle du matériau est déjà restituée à la fin du pic I_{D2} [Takaki83]. Sachant que nous ne pouvons pas reproduire les niveaux de restitution correspondant à la recombinaison des paires proches, nous avons donc choisi une distance de corrélation qui garantisse, à la fin des niveaux I_D, un pourcentage de restitution du nombre initial de PF équivalent aux valeurs expérimentales.

La Figure II.6 montre les différents spectres obtenus pour les distances de corrélation étudiées, comparées au spectre expérimental du fer pur pour les mêmes conditions. Elle indique que la distance de corrélation entre 3 et 6 Å est optimale pour reproduire les caractéristiques des populations de défauts entre 0 K et le pic I_{D2} en accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons donc considéré cet intervalle pour toutes les simulations de recuit isochrone réalisées dans ce travail.

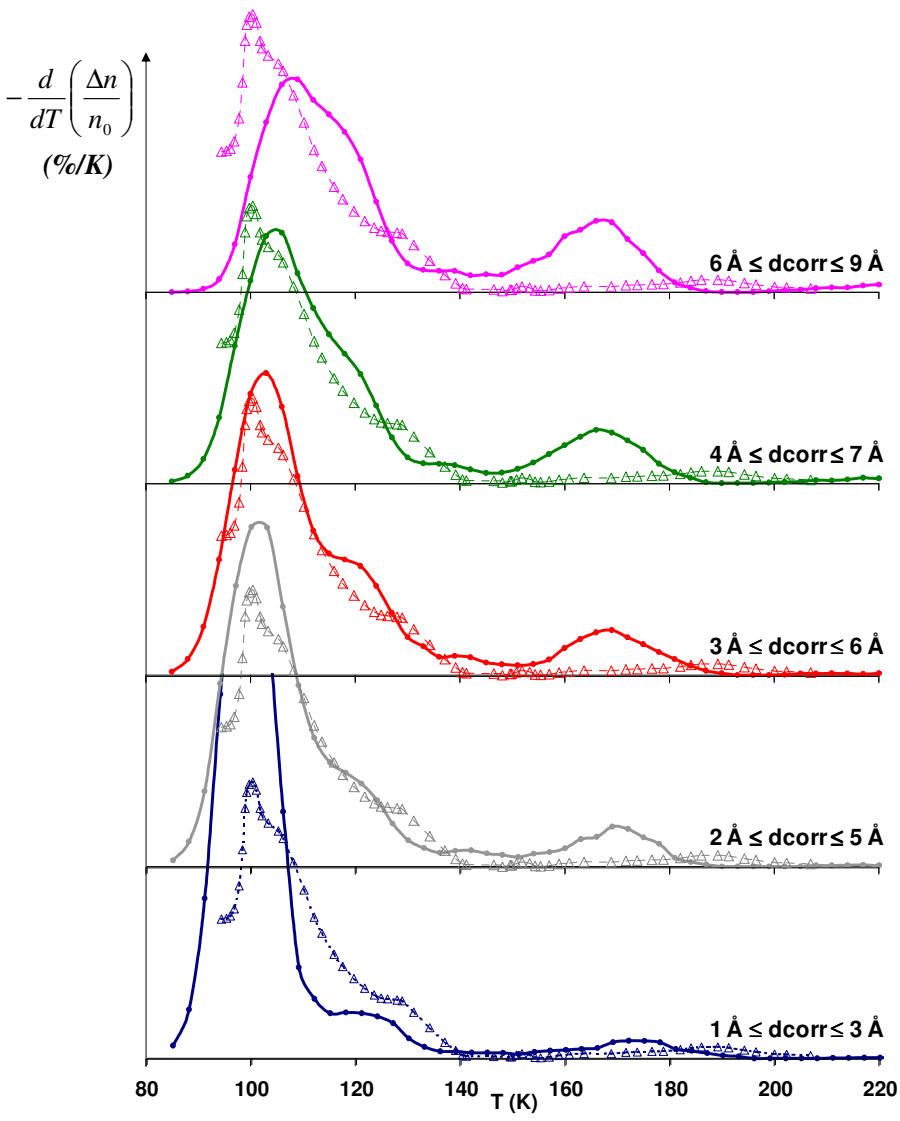


Figure II.6. Spectres du recuit isochrone du fer pur : étude de l'influence de l'intervalle de distance de corrélation entre les défauts des PF. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,2 × 10^{-5} dpa (284 PF dans la boite). Pour comparaison, le spectre expérimental (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury90], obtenu pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, est aussi présenté.

IV.A.2.c. Suivi du recuit isochrone

La vitesse du recuit isochrone est simulée en appliquant un accroissement de température $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ suivant des paliers de température et de temps correspondant aux paliers expérimentaux. Etant donné que l'évolution expérimentale de la résistivité électrique est très liée à l'évolution de la population de DP, la restitution fractionnaire est étudiée par MCC en suivant les évolutions des populations de DP et de leurs amas. Cette hypothèse n'est valable que si l'on suppose que chaque défaut (isolé ou en amas) a la même contribution à la résistivité électrique. Par ailleurs, elle est certainement critiquable, mais comme il n'existe pas de théorie réelle sur le

sujet, nous nous y sommes tenus. Ainsi, dans nos simulations, nous avons comparé la restitution fractionnaire différentielle de la résistivité initiale du matériau ($-\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}\right)$ déterminée expérimentalement), à la restitution fractionnaire différentielle de la population initiale n_0 de défauts introduite dans la boite de simulation. Ainsi les courbes d'évolution de la restitution fractionnaire différentielle de la résistivité (inaccessible par simulation MCC) ont été remplacées dans l'analyse de nos résultats de simulation par les courbes d'évolution de la restitution fractionnaire différentielle de la quantité initiale de DP présents dans le matériau, soit :

$$\frac{-\left(\left(\frac{\rho_2-\rho_0}{\rho_{irr}-\rho_0}\right)-\left(\frac{\rho_1-\rho_0}{\rho_{irr}-\rho_0}\right)\right)}{T_2-T_1}=\frac{-\left(\left(\frac{n_2-n_0}{n_{irr}-n_0}\right)-\left(\frac{n_1-n_0}{n_{irr}-n_0}\right)\right)}{T_2-T_1}$$

n_2 est le nombre de DP présents dans le matériau à la température T_2,
n_1 est le nombre de DP présents dans le matériau à la température T_1,
n_{irr} est le nombre de DP présents dans le matériau à la fin de l'irradiation (c'est-à-dire au début du recuit isochrone). Il équivaut tout simplement au nombre de DP initialement introduits pour simuler la dose d'irradiation.
n_0 est le nombre de DP résiduels présents dans le matériau (à ≈ 0K), nul dans nos simulations.

$$\frac{-\left(\left(\frac{n_2-n_0}{n_{irr}-n_0}\right)-\left(\frac{n_1-n_0}{n_{irr}-n_0}\right)\right)}{T_2-T_1}=\frac{-\left(\frac{n_2-n_1}{n_{irr}}\right)}{T_2-T_1}=-\frac{d}{dT}\left(\frac{n}{n_{irr}}\right)$$

IV.A.2.d. Echantillonnage des données

A chaque température, la dérivée est calculée en utilisant une moyenne glissante sur cinq paliers de température (± 2 paliers de part et d'autre de la valeur étudiée). Comme le montre la Figure II.7 qui présente différents spectres obtenus en considérant un nombre différent de paliers pour les moyennes, ce choix nous semble le meilleur pour lisser les fluctuations ponctuelles de la population de défauts sur les spectres.

Par ailleurs, sauf mentionné, tous les spectres simulés présentés dans ce travail sont des moyennes des résultats de trois simulations réalisées dans des conditions d'irradiation et de recuit identiques, mais pour trois tirages aléatoires différents (c'est-à-dire qui incluent une distribution aléatoire différente des solutés et des DP). Nous montrons sur la Figure II.8 que ce choix, même s'il paraît faible, suffit largement pour minimiser de façon efficace les erreurs statistiques puisque, l'erreur générée en utilisant trois tirages aléatoires reste très faible (autour de 6 %) et n'est pas minimisée davantage en utilisant un nombre supérieurs de tirages. La Figure II.8 montre que le passage de trois à dix tirages aléatoires conduit au même spectre.

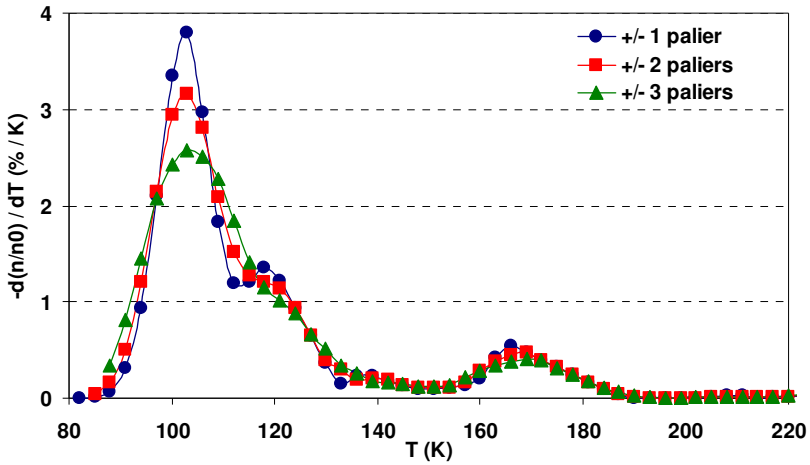


Figure II.7. Spectres du recuit isochrone du fer pur : étude de l'influence du nombre de paliers de température pour le calcul de la dérivée de la restitution fractionnaire différentielle de la quantité initiale de DP dans le matériau. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (1593 PF dans la boite).

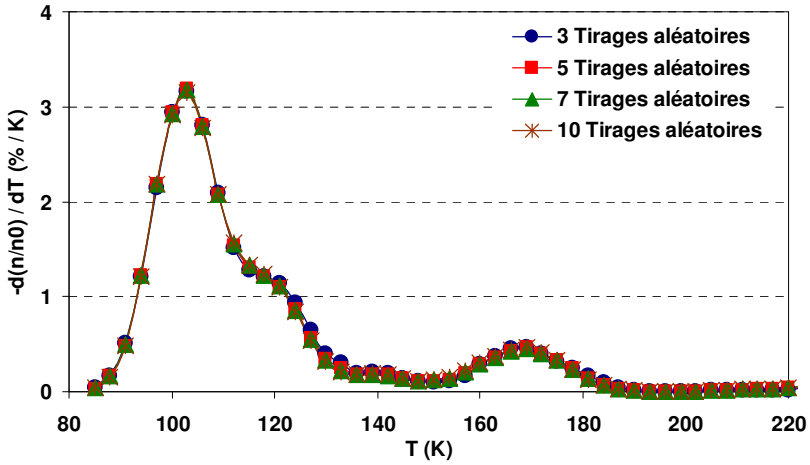


Figure II.8. Spectres du recuit isochrone du fer pur : étude de l'influence du nombre de tirages aléatoires considérés pour minimiser les erreurs statistiques. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (1593 PF dans la boite).

IV.B. Simulation de l'expérience d'irradiation sous flux

LAKIMOCA permet en théorie de simuler toutes les irradiations possibles : neutrons, ions et électrons. Dans ce travail, nous n'avons simulé que des irradiations aux électrons et aux neutrons.

L'irradiation aux électrons est simulée en introduisant aléatoirement sur le réseau dans la boite de simulation des PF non corrélées, selon une fréquence qui correspond au flux souhaité. Dans le cas des irradiations aux électrons simulées pour la modélisation des recuits

isochrones, seule la dose finale d'irradiation avant le recuit était importante, raison pour laquelle c'est uniquement cet état final qui est présenté.
Dans le cas des irradiations aux neutrons, en plus des PF, des débris de cascades de déplacements (obtenue par exemple par DM) sont introduits aléatoirement sur le réseau dans la boite de simulation, selon des fréquences équivalentes au flux d'irradiation désiré. Toutes les simulations d'irradiation ont été faites dans des boites contenant des surfaces absorbantes selon une direction. D'autre part, seuls des débris de cascades générés par des neutrons de 20 et 100 keV ont été introduits. Ces débris de cascades sont issus de la base de données des simulations de DM de Stoller [Stoller02] dans le Fe-α. Chaque débris de cascades correspond à l'ensemble des lacunes et des interstitiels isolés ou en amas qui ne se sont pas recombinés au sein de la cascade pendant les quelques picosecondes après l'impact du neutron. Chaque lacune de la cascade remplace un atome du réseau, qui est alors placé dans le réservoir d'atomes, et les interstitiels de la cascade sont ajoutés en utilisant les atomes du réservoir s'il n'est pas vide, ou, le cas échéant, des atomes de Fe. Lorsque les PF ou les débris de cascade sont introduits, les DP (lacunes et interstitiels) qui trouvent des sites déjà occupés par d'autres DP ne sont pas introduits. Pour les simulations d'irradiation aux neutrons réalisées dans ce travail, les flux étaient de l'ordre de $5{,}8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1}, ce qui correspond à l'introduction d'une PF toutes les 1 s, et une cascade toutes les 4 s en moyenne (dont 67 % de cascades de 20 keV et 33 % de cascades de 100 keV) pour des boites de simulation de taille $60 \times 60 \times 120$ mailles cc. L'ensemble des flux que nous avons simulés dans ce travail est compris entre $2{,}3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} et $5{,}8 \times 10^{-4}$ dpa.s^{-1}, ce qui correspond, comme pour la majorité des études expérimentales rapportées au Chapitre I, au régime de haut flux, d'après les résultats de English *et al.* [English02] (Section III.A.1.b. du Chapitre I). Ces flux restent encore élevés par rapport aux flux que reçoivent les aciers de cuve des REP français (entre ~ 1×10^{-10} dpa.s^{-1} et ~ 1×10^{-13} dpa.s^{-1}), mais sont proches, pour les flux les plus faibles, des flux utilisés en réacteurs expérimentaux (entre ~ 1×10^{-6} dpa.s^{-1} et 1×10^{-8} dpa.s^{-1}).

La dose d'irradiation totale est calculée en termes de dpa, et est actualisée à chaque pas MC. La contribution des PF est de 1, et celle des débris de cascades initiée par un neutron d'énergie E_{PKA} est calculée selon l'Equation II.24 qui utilise la norme NRT [Robinson94], décrit dans le préambule du Chapitre I :

$$dose = dose + \frac{0{,}8E_{DOM}}{2E_d} \qquad \textbf{Équation II.24}$$

E_{DOM} est l'énergie de dommage,

E_d est l'énergie de seuil de déplacement (40 eV pour le Fe [ASTM04]).

Pour les simulations d'irradiations aux neutrons que nous avons réalisées, les doses atteintes sont de l'ordre de quelques dizaines de mdpa en général, ce qui signifie que les résultats que nous présentons concernent uniquement la phase de formation des amas et les premières phases de leur évolution.

IV.C. Détection des amas dans le modèle

Pour toutes les simulations d'expériences réalisées dans ce travail, les amas de solutés, de DP, et les complexes DP – solutés que nous avons considérés ne sont composés que de DP et/ou de solutés, ce qui signifie que les atomes de Fe ne sont pas pris en compte. Par ailleurs, sauf

mentionné, nous avons défini un amas comme un regroupement soit de lacunes ou d'interstitiels (pour les amas de DP), soit de solutés (pour les précipités ou les amas diffus de solutés), soit de lacunes et de solutés ou d'interstitiels et de solutés (pour les complexes DP – solutés). Chaque amas est constitué d'un minimum de cinq éléments 1er et/ou 2nd voisins entre eux. Pour étudier la pertinence de ce choix, nous avons comparé, pour un alliage Fe – 0,1 %at. Cu irradié aux neutrons à 300 °C et sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, les amas formés à 6,48 mdpa en considérant deux critères : un amas est constitué d'au moins trois éléments (« critère 3 »), ou bien un amas est constitué d'au moins cinq éléments (« critère 5 »). La Figure II.9 présente les distributions d'amas obtenues dans les deux cas. On constate que la réduction du critère de taille minimale des amas ne conduit qu'à la formation de 3 nouveaux amas qui ne contiennent chacun que trois atomes de Cu, ce qui ne change rien à la fraction de Cu précipité.

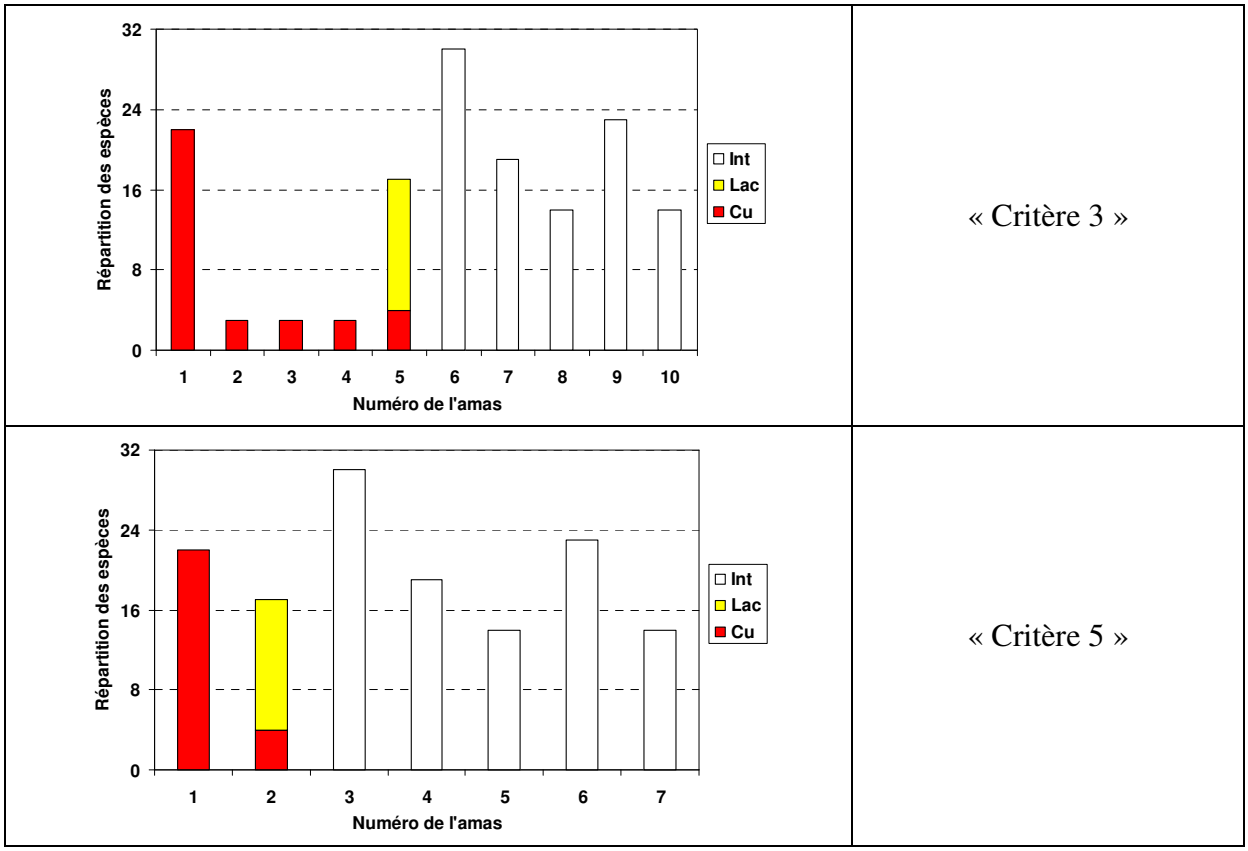


Figure II.9. Comparaison de la composition des amas formés à ~ 7 mdpa dans un alliage Fe – 0,1 %at. Cu irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, en considérant deux critères de taille différents pour définir un amas : un amas est constitué d'au moins trois éléments (« critère 3 »), ou bien un amas est constitué d'au moins cinq éléments (« critère 5 »).

IV.C.1. Nature des amas

Nous avons appelé amas de DP, tous les amas dont les concentrations en lacunes ou en interstitiels sont supérieures ou égales à 75 % des compositions totales des amas. Lorsque les concentrations calculées sont comprises entre 25 et 75 %, les amas sont appelés complexes DP – solutés. Dans tous les autres cas, les amas sont considérés comme des amas de solutés. Ce sont :

- Soit des précipités enrichis en Cu si parmi les solutés présents dans l'amas, le Cu est majoritaire (sa concentration est supérieure à 50 % de la composition en solutés de l'amas).
- Soit des amas enrichis en Mn – Ni (– Si), si les concentrations cumulées de ces trois solutés représentent au moins 50 % de la composition en solutés de l'amas et si en plus la concentration en Cu dans l'amas est très faible (typiquement < 10 %at., soit, pour un amas de 10 espèces par exemple, 1 seul atome de Cu). Nous avons ainsi utilisé un critère unique sur le même principe que Odette *et al.* [Odette97] par exemple.

Les considérations ci-dessus ne concernent que le cas des alliages complexes contenant au moins du Cu, du Mn, et du Ni pour lesquels la compétition entre les deux types d'amas peut exister. Dans le cas des alliages binaires que nous avons étudiés (Fe – Cu, Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si, et Fe – P), lorsqu'ils étaient observés, les amas formés sont tout simplement appelés amas de Cu, Mn, Ni, Si et P respectivement. Enfin, il est important de rappeler que les catégories d'amas ci-dessus ne sont données qu'à titre indicatif car elles peuvent très vite montrer des limites, surtout pour des amas de taille importante (à partir de dix espèces), étant donné la grande quantité de cas complexes susceptibles d'être rencontrés.

IV.C.2. Composition, taille, et densité des amas

Contrairement à la SAT qui ne peut pas détecter des DP ou des amas de DP, nous avons la possibilité pour tous les amas observés dans les boites de simulation, de caractériser à la fois leur composition en solutés et en DP. Comme nous le verrons dans le Chapitre IV, ceci a été un avantage considérable pour mettre en évidence les mécanismes de formation des amas de solutés. Par ailleurs, comme nous l'avons expliqué ci-dessus, dans les simulations, les amas sont uniquement composés de solutés et de DP. Les études expérimentales de SAT présentées au Chapitre I montrent pour la plupart, que les amas détectés, quelque soit leur taille, sont en moyenne composés de 25 % de solutés et 75 % de Fe. Ainsi, le fait de ne pas prendre en compte le fer dans la composition des amas observés par simulation n'est pas problématique puisque, nous pouvons nous baser sur les résultats de SAT et estimer le nombre d'atomes de Fe dans chaque amas comme le triple du nombre total de solutés de l'amas concerné.

En ce qui concerne la taille des amas, nous l'avons simplement estimée en termes de nombre moyen d'espèces par amas, un amas composé de cinq solutés et trois interstitiels sera par exemple appelé un amas de taille 8. Il est par ailleurs possible, en faisant l'hypothèse que tous les amas détectés dans nos simulations sont sphériques, d'exprimer la taille des amas en unité métrique. Il suffit alors de déterminer le rayon volumique moyen de la sphère constituée par toutes les espèces de l'amas.
Pour déterminer la densité numérique des amas, nous avons déterminé, comme en SAT, le nombre d'amas observés dans la boite de simulation. La densité volumique est obtenue par ailleurs en considérant le rapport entre ce nombre d'amas et le volume de la boite de simulation.

IV.D. Détermination de la limite de solubilité

La limite de solubilité est une propriété d'équilibre thermodynamique. Dans ce travail, nous l'avons généralement déterminée par simulation de MCM. Quelque soit la simulation, la procédure suivante a été utilisée :

- L'alliage considéré est recuit à une température donnée et l'énergie du système à chaque pas MC est évaluée pour déterminer l'intervalle dans lequel l'énergie n'évolue plus de façon sensible. La Figure II.10 ci-dessous montre par exemple l'évolution de l'énergie dans une simulation par MCM du recuit à 300 °C d'un alliage Fe – 0,4 %at. Cu. On peut considérer qu'à partir de 5×10^8 pas de MC simulés, l'énergie du système a atteint l'équilibre.
- La limite de solubilité est alors obtenue en évaluant le rapport entre la concentration moyenne (dans l'intervalle d'énergie d'équilibre) de soluté resté dans la solution solide et sa concentration initiale dans la boite de simulation.

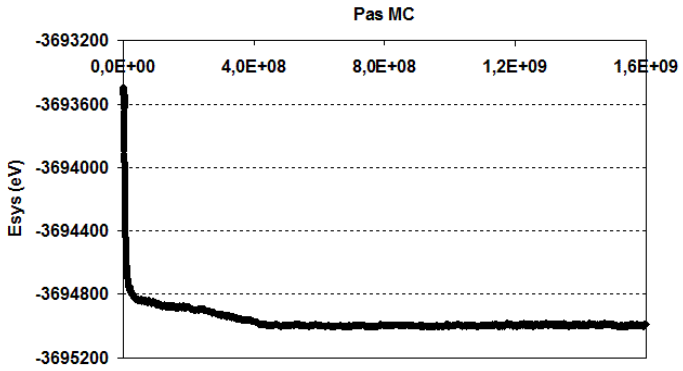


Figure II.10. Evolution en fonction des pas MC de l'énergie du système dans un alliage Fe – 0,4 %at. Cu recuit à 300 °C.

IV.E. Méthode de calcul des données *ab initio*

IV.E.1. Energie de liaison

L'énergie de liaison entre deux entités *A* et *B* dans une matrice de Fe-α contenant N sites atomiques est donnée par la différence d'énergie entre la matrice contenant les défauts A et B 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 n'est pas toujours possible d'être certain que les défauts *A* et *B* n'interagissent pas. Nous avons donc utilisé une autre méthode 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 :

$$E_b(A,B) = \left[E(N-1+A) + E(N-1+B)\right] - \left[E(N-2+A+B) + E_{ref}\right] \qquad \textbf{Équation II.25}$$

A partir de cette définition, une énergie de liaison positive indique une interaction attractive. Cette définition peut être étendue à trois, quatre et plus entités, suivant le schéma :

$$E_b(A_1, A_2, ..., A_n) = \sum_{i=1,...,n} E(A_i) - \left[E(A_1 + A_2 + ... + A_n) + (n-1)E_{ref}\right] \qquad \textbf{Équation II.26}$$

IV.E.2. Energie de solution

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

$$E_{sol}(A \rightarrow Fe) = E\left((N-1)Fe + A\right)_{bcc} - \frac{N-1}{N} E_{ref} - E(A_{ref}) \qquad \textbf{Équation II.27}$$

C'est une enthalpie à dilution infinie dans laquelle $E\left((N-1)Fe + A\right)_{bcc}$ 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.
D'après cette définition, une énergie de solution positive pour le système Fe – A indique une tendance à la précipitation pour le soluté *A*.

IV.E.3. Energie de formation de la lacune

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 :

$$E_{for}(V^X) = E((N-1)X) - \frac{N-1}{N} E(NX) \qquad \textbf{Équation II.28}$$

$E((N-1)X)$ 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*.

IV.E.4. Energie de migration

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

[Mills95] [Johnson98]. 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 pur, 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 col, 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.

Chapitre III. Détermination et validation des mécanismes élémentaires : calculs *ab initio*, recuits isochrones et phases d'équilibre

Le modèle de cohésion du MC mis au point par Vincent dans son travail de thèse [Vincent(a)], que nous avons complété au cours de ce travail, prend en compte les interactions entre les solutés et les DP (lacunes et interstitiels) et leur diffusion. Les paramètres du modèle sont essentiellement déterminés par des calculs *ab initio*. Cependant pour reproduire correctement les tendances expérimentales, certains de ces paramètres doivent être optimisés. Pour plus de clarté, nous appelons dans ce travail « propriétés d'entrée » toutes les propriétés (telles que les énergies de liaison, les énergies de migration ainsi qu'un certain nombre d'autres propriétés à l'échelle atomique) qui servent au paramétrage du modèle de cohésion. Elles peuvent être « *ab initio* » ou non suivant que nous les ayons déterminées ou prises dans la littérature. Nous appelons « propriétés optimisées » toutes les « propriétés d'entrée » dont les valeurs sont modifiées pour permettre d'aboutir à un meilleur accord simulation – expérience. Dans le cas des paramètres lacunes – X (X = Cu, Mn, Ni, Si) du modèle de cohésion, Vincent a déterminé un ensemble de valeurs de propriétés (Tableau II.3 et Tableau II.4 du Chapitre II) dont certaines ont été optimisées sur des expériences de recuits thermiques d'alliages modèles. Ce travail d'optimisation n'ayant pas été réalisé dans le cas des paramètres dumbbell – X, nous présentons dans ce chapitre comment nous avons poursuivi le paramétrage du modèle de cohésion en optimisant les valeurs des « propriétés d'entrée » des paramètres relatifs aux interstitiels. La démarche que nous avons utilisée ainsi que les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans la première section de ce chapitre.

Un autre objectif important de ce travail a concerné l'amélioration de la chimie des alliages considérés. En plus du Cu, du Mn, du Ni, et du Si tous introduits dans le modèle par Vincent, nous avons dans ce travail introduit le P et le C, dans le but de mieux décrire la composition réelle des aciers de cuve des REP, et d'étudier par simulation le rôle de ces deux éléments sur l'évolution nanostructurale sous irradiation. Ainsi, le paramétrage du système Fe – P fait l'objet de la deuxième section de ce chapitre, et nous décrivons dans la troisième section les modifications apportées au modèle de cohésion pour prendre en compte le C.

L'étude bibliographique de la Section II du Chapitre I nous a montré l'importance des interstitiels et de leurs amas dans l'étude de la fragilisation sous irradiation. Dans la quatrième section de ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude *ab initio* que nous avons réalisée sur la stabilité et la mobilité des interstitiels et leur amas. Puis nous comparons ces résultats aux prédictions du modèle de cohésion pour évaluer la pertinence de ce dernier dans la description des propriétés des amas d'interstitiels.

Nous terminons ce chapitre en présentant dans la cinquième section les prédictions du modèle de cohésion sur les phases d'équilibre attendues dans des alliages modèles et des alliages complexes dont les compositions sont proches de celles des aciers de cuve.

I. Optimisation des paramètres dumbbell – solutés

La référence [Vincent08] présente un exemple détaillé dans le système Fe – Cu de la procédure d'optimisation des « propriétés d'entrée » des paramètres lacune – solutés du modèle de cohésion. Il est important de noter que les différences d'énergie entre les valeurs des « propriétés d'entrée *ab initio* » et les valeurs des « propriétés optimisées » restent inférieures ou égales à 0,1 eV, valeur caractéristique de l'incertitude des calculs *ab initio*.
Dans cette section, nous avons utilisé une approche similaire pour optimiser les valeurs des « propriétés d'entrée » des paramètres dumbbell – solutés, en ajustant lorsque nécessaire certaines valeurs. Cette procédure s'est essentiellement basée sur la simulation des expériences de recuit isochrone du fer pur et d'alliages ferritiques binaires dilués. Le Tableau III.1 présente l'ensemble des valeurs des « propriétés d'entrée » des paramètres dumbbell – solutés utilisées. Elles ont été déterminées par calculs *ab initio* soit dans ce travail de thèse selon la méthode et les paramètres décrits dans la Section I.C du Chapitre II, soit par Vincent dans son travail de thèse en considérant des supercellules de 128 atomes avec 27 points k et en utilisant des pseudo potentiels ultra doux (USPP). Pour chaque alliage binaire Fe – X, six « propriétés d'entrée » sont donc susceptibles d'être optimisées, soit au total une trentaine de paramètres. Nous avons réalisé le paramétrage en trois étapes. Nous avons tout d'abord validé, sur le cas simple du fer pur, le modèle que nous avons développé dans la Section IV.A.2 du Chapitre II pour reproduire par simulation l'expérience de recuit isochrone. Nous avons ensuite réalisé une étude paramétrique dans le but de mieux comprendre l'influence isolée de chacun des paramètres du Tableau III.1 sur le recuit isochrone. Enfin, les résultats de cette étude paramétrique nous ont permis d'optimiser, lorsque nécessaire, les valeurs des « propriétés d'entrée » des paramètres dumbbell – solutés pour les systèmes Fe – Cu, Fe – Mn, Fe – Ni, et Fe – Si en nous basant sur la simulation du recuit isochrone dans chaque alliage binaire.

I.A. Simulation du recuit isochrone dans le fer pur

Nous avons utilisé l'expérience de recuit isochrone du fer pur pour le paramétrage dans le modèle de la valeur de l'énergie de migration de l'interstitiel de fer, et des énergies de liaison et de migration du di-interstitiel de fer. Nous avons procédé en plusieurs étapes : après avoir vérifié que le modèle reproduit correctement la position des pics expérimentaux, c'est-à-dire leur température d'apparition, nous avons réalisé une analyse qualitative et quantitative des résultats obtenus par simulation, avant de terminer par une étude de l'influence de la dose initiale d'irradiation.

La Figure III.1 présente les spectres du recuit isochrone simulé dans le fer pur à deux différentes doses. Les courbes expérimentales de Takaki *et al.* [Takaki83] sont aussi représentées sur la figure. Les spectres obtenus par MCC mettent en évidence trois pics distincts présentant les mêmes caractéristiques que les pics I_D, I_E, et II observés expérimentalement par Takaki *et al.* et décrits dans la Section II.B.2 du Chapitre I.
Par ailleurs, comme le montre la Figure III.2, qui présente les évolutions des populations de différents types de défauts, les interprétations des mécanismes associés à chaque pic sont en excellent accord avec les interprétations proposées par Takaki et ses collaborateurs pour les pics expérimentaux. Dans le paragraphe qui suit, nous utiliserons uniquement le spectre obtenu pour une dose de $2{,}36 \times 10^{-4}$ dpa comme référence pour la comparaison simulation – expérience.

	Fe		Cu		Mn		Ni		Si	
	Ce travail PAW – GGA + VWN	[Vincent06(a)] USPP - GGA	Ce travail PAW – GGA + VWN	[Vincent06(a)] USPP - GGA	Ce travail PAW – GGA + VWN	[Vincent06(a)] USPP - GGA	Ce travail PAW – GGA + VWN	[Vincent06(a)] USPP - GGA	Ce travail PAW – GGA + VWN	[Vincent06(a)] USPP - GGA
$E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X$	0,32	0,37	-	0,32	-	0,34	-	0,45	-	0,52
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i}-X^{dumb_i})$			-0,39	-0,46	0,55	0,37	-0,19	-0,36	-0,01	0,01
$E_b^{mixed}(X^{dumb_i}-X^{dumb_i})$			-	-0,36	0,39	0,47	-	-0,30	-	-0,40
$E_b^{nnTens}(X^{1nnTens}-dumb_{FeFe})$			0,19	0,07	-0,02	-0,36	0,02	-0,13	-0,17	-0,23
$E_b^{nnComp}(X^{1nnComp}-dumb_{FeFe})$			0,06	-0,01	0,31	0,10	0,06	-0,06	0,28	0,27
$E_b^{nnComp}(X^{1nnComp}-dumb_{FeX})$			-	-0,18	-	0,29	-	-0,32	-	-0,50
$E_b^{1nn}(dumb_{FeFe}^i-dumb_{FeFe}^j)$	0,70 (Ce travail - Ajustement)									
$E_b^{2nn}(dumb_{FeFe}^i-dumb_{FeFe}^j)$	0,48 (Ce travail - Ajustement)									

Tableau III.1. Propriétés d'entrée (en eV) des paramètres dumbbell – solutés considérés pour la validation du modèle de cohésion. Les paramètres pour le mono-interstitiel ont été déterminés par calculs *ab initio* soit dans ce travail en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et des potentiels de type PAW, soit par Vincent dans son travail de thèse en considérant des supercellules de 128 atomes avec 27 points k et des potentiels ultra doux (USPP). Les paramètres pour le di-interstitiel sont les paramètres d'ajustement considérés dans cette étude.

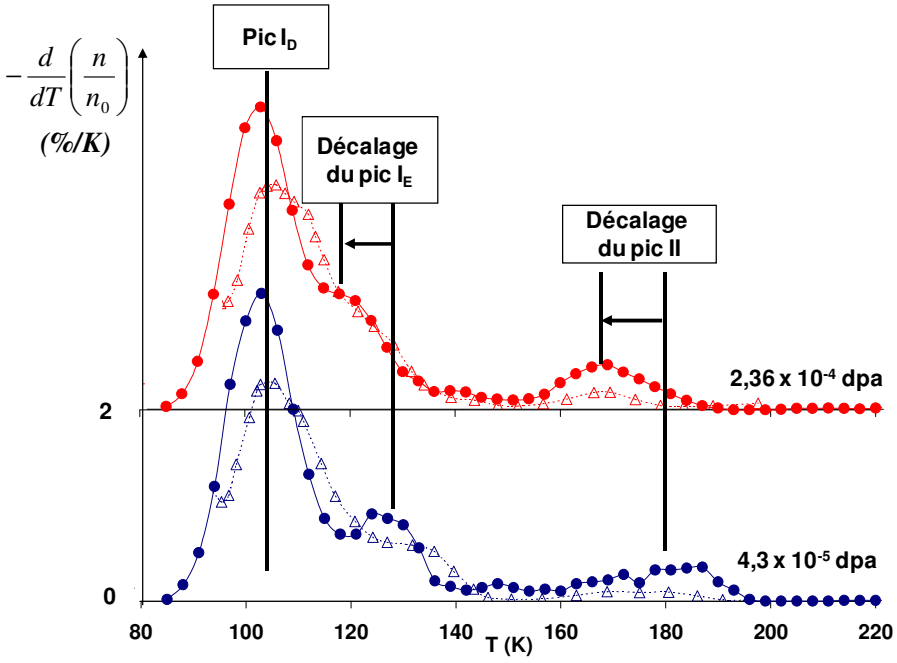


Figure III.1. Spectres du recuit isochrone du fer pur : étude de l'influence de la dose d'irradiation. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,3 × 10^{-5} dpa (290 PF introduites dans la boite) et 2,36 × 10^{-4} dpa (1593 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Takaki *et al.* [Takaki83], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

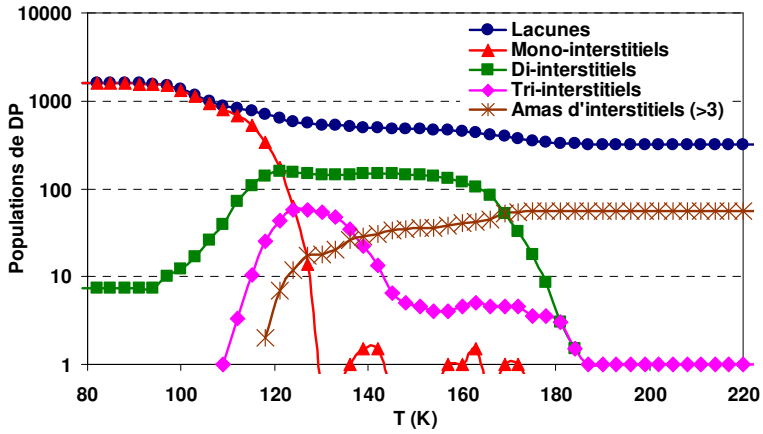


Figure III.2. Evolutions avec la température de recuit des populations de défauts dans le fer pur ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradié aux électrons jusqu'à la dose de 2,36 × 10^{-4} dpa.

Le pic I_D du spectre simulé apparaît vers 105 K, soit un décalage de 2,5 K avec le pic expérimental I_{D2}. Il est lié à la recombinaison des PF corrélées et représente une restitution d'environ 55 % du nombre initial de DP introduits dans la boite de simulation. Le pic observé à 121 K sur le spectre simulé (contre 123 K expérimentalement) est le pic I_E lié à la migration des mono-interstitiels, comme le montre la Figure III.2.

Ce bon accord simulation – expérience pour les pics I_D et I_E a été obtenu en utilisant une énergie de migration de l'interstitiel égale à 0,31 eV, valeur plus basse que les valeurs des

« propriétés d'entrée *ab initio* » du Tableau III.1. Cette valeur, que nous avons utilisée dans toute la suite de ce travail, est en très bon accord avec la valeur déduite par Takaki et ses collaborateurs de leur étude (0,27 ± 0,04 eV), et avec d'autres valeurs dans la littérature : la valeur 0,34 eV obtenue par calculs *ab initio* par Fu *et al.* avec le code SIESTA [Fu04], par Olsson avec le code VASP et les mêmes paramètres que ceux de ce travail [Olsson09], et par DM par Terentyev *et al.* [Terentyev07]; ou la valeur 0,33 eV obtenue par DM par Johnson [Johnson64(a)].
Le dernier pic qui apparaît autour de 165 K sur le spectre simulé, correspond au pic II observé expérimentalement par Takaki *et al.* à 164 K. Il est effectivement lié, comme le montre la Figure III.2 à la migration des di-interstitiels qui se sont formés pendant la migration des mono-interstitiels au niveau I_E.

Sur la Figure III.1, la différence de température d'apparition du pic I_E entre le spectre simulé et le spectre expérimental est plus prononcée pour la dose la plus faible. En effet, un décalage de 6 K est observé entre le pic I_E sur le spectre simulé et le pic I_E du spectre expérimental à $4{,}3 \times 10^{-5}$ dpa. Ceci suggèrerait que le modèle est de moins en moins capable de reproduire les caractéristiques du pic I_E lorsque la dose initiale d'irradiation diminue. Dans notre modèle, une dose faible équivaut à l'introduction dans la boite de simulation d'un nombre très faible de PF. Nous pensons donc qu'il existe un seuil de nombre de PF qui n'est plus représentatif dans le modèle pour simuler l'expérience de recuit isochrone. Toutefois, ce seuil n'est pas atteint pour les spectres de la Figure III.1, puisque les décalages observés entre les pics des spectres simulés et expérimentaux sont faibles.
Une autre différence quantitative que nous notons entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation concerne l'amplitude des pics I_D, I_E, et II. Celle-ci apparaît généralement plus grande sur les spectres simulés. Nous pensons que cette différence est due à l'hypothèse que nous faisons en comparant l'évolution de la résistivité électrique expérimentale avec l'évolution de la population de DP dans les simulations. Dans cette hypothèse, nous supposons notamment que la résistivité d'un amas de N défauts est égal à N fois la résistivité d'un défaut. De plus, nous négligeons la résistivité du fer et des atomes de solutés. Cette approche nous semble cependant raisonnable, puisque comme nous l'avons montré dans le fer pur et le montrerons dans les alliages binaires, elle permet de reproduire correctement la plupart des résultats expérimentaux de recuit isochrone.
Les spectres simulés de la Figure III.1 mettent en évidence un épaulement à la fin du pic I_E. Ce pic est lié à la migration des tri-interstitiels formés au niveau I_E et dont l'énergie de migration est égale, dans le modèle, à celle des mono-interstitiels.

Nous avons aussi validé le modèle en étudiant l'effet de la dose initiale d'irradiation sur les pics du spectre du recuit isochrone dans le fer pur. Cette étude a été expérimentalement réalisée par Takaki *et al.* [Takaki83] et nous avons utilisé les résultats de ces auteurs pour la comparaison, comme le montre la Figure III.1. Expérimentalement, Takaki *et al.* ne mettent en évidence aucune influence de la dose initiale d'irradiation sur le pic I_D. Contrairement au pic I_D, le comportement des pics I_E et II dépend de la dose d'irradiation : à dose croissante, Takaki et ses collaborateurs observent un déplacement de ces derniers vers les basses températures.
Comme le montre la Figure III.1, les comportements des pics expérimentaux sont correctement reproduits par simulation : le modèle reproduit l'indépendance à la dose du pic I_D et le décalage vers les basses températures des pics I_E et II. Ces décalages indiquent que l'énergie d'activation « effective » de la migration des mono- et di-interstitiels est d'autant plus faible que la dose d'irradiation est élevée. Nous interprétons ce résultat en considérant la

population de DP dans les deux cas. A dose élevée, le nombre de DP est tel que le libre parcours moyen des interstitiels avant de rencontrer une lacune est plus court qu'à dose faible, de sorte que, plus la dose est élevée, plus les distances parcourues par les interstitiels avant recombinaison sont faibles, et plus le pic se rapproche du pic I_D.

Chaque paramètre du Tableau III.1 caractérise un type particulier d'interaction entre l'interstitiel et le soluté concerné, ou une énergie de migration du dumbbell mixte. Lorsqu'un soluté est présent dans un alliage contenant des DP et en particulier des interstitiels, plusieurs événements susceptibles de se produire peuvent donc être envisagés : la formation de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$ qui migrent selon une énergie d'activation définie par le paramètre $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X$, la formation d'hétéro-interstitiels mixtes $\langle 110 \rangle_{X\text{-}X}$, et différents scénarii de piégeage de l'interstitiel de fer ou du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$ par les atomes de solutés situés sur différents sites proches. Les résultats expérimentaux rapportés dans la Section II.B du Chapitre I indiquent que ces interactions, comme la concentration en soluté, influencent de façon considérable le comportement des pics des spectres de recuit isochrone. Il nous a donc paru important, avant de simuler le recuit isochrone dans les alliages binaires, de réaliser une étude paramétrique pour comprendre l'effet de chaque paramètre du Tableau III.1 sur les pics des niveaux I et II des spectres de recuit isochrone. Les résultats de cette étude sont présentés dans l'Annexe 3 et résumés dans le Tableau III.2. Nous les avons utilisés pour procéder, lorsque nécessaire, à une optimisation judicieuse des valeurs des « paramètres d'entrée » du Tableau III.1.

I.B. Simulation du recuit isochrone d'alliages binaires dilués

Pour paramétrer dans le cas des solutés les valeurs des « propriétés d'entrée *ab initio* » du Tableau III.1, nous avons utilisé les résultats des simulations des expériences de recuit isochrone dans les alliages binaires dilués Fe – X. Pour chaque alliage, nous avons étudié la consistance des résultats de MCC en vérifiant tout d'abord la reproduction par simulation des pics expérimentaux, puis dans un deuxième temps en étudiant l'effet de la concentration en soluté dans l'alliage sur le comportement des pics, avant de terminer par une analyse qualitative et quantitative des résultats. La démarche de paramétrage étant donc la même pour tous les systèmes, nous présentons dans cette section le cas de l'alliage Fe – Mn uniquement, les résultats obtenus pour les autres systèmes (Fe – Cu, Fe – Ni, et Fe – Si) étant décrits dans l'Annexe 5 et résumés en conclusion de cette section. Nous présentons les résultats en deux parties : l'étude des comportements des pics du niveau I de la restitution c'est-à-dire les pics I_D et I_E, et l'étude de tous les pics formés au niveau II de la restitution.

I.B.1. Alliages Fe – Mn

Pour les alliages binaires Fe – Mn, nous avons basé notre étude sur les résultats expérimentaux de Maury *et al.* [Maury90] dont les résultats ont été présentés dans la Section II.B.3.b du Chapitre I. La Figure III.3 présente les spectres simulés et expérimentaux des évolutions avec la température de la restitution dans le fer pur et des alliages avec différentes concentrations de Mn. Pour les deux séries de résultats, les matériaux ont été irradiés jusqu'à une dose de 4.2×10^{-5} dpa puis recuits par paliers de 3 K toutes les 300 s.

Paramètres	I_D	I_E	Niveau II
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$ avec $E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X = E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$	Amplitude ↓ pour 1 et 3 %X	Suppression progressive à %X ↑	Suppression à partir de 0,1 %X
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$ avec $E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X < E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$	Amplitude ↑ pour 1 et 3 %X	Suppression à partir de 0,1 %X ↑	—
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$ avec $E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X > E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$	Amplitude ↓ pour 1 et 3 %X	Suppression progressive à %X ↑	Suppression à partir de 0,04 %X Formation de 2 autres pics
$E_b^{comp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeX})$	Amplitude ↓ pour 1 et 3 %X	Suppression progressive à %X ↑	Suppression à partir de 0,04 %X Formation de 3 autres pics
$E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - X^{dumb_i})$	Amplitude ↓ pour 1 et 3 %X	Suppression progressive à %X ↑	Suppression à partir de 0,04 %X Formation de 3 autres pics
$E_b^{comp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$	Amplitude ↓ pour 1 et 3 %X	Suppression progressive à %X ↑	Suppression à partir de 0,01 %X Formation de 4 autres pics
$E_b^{tens}(X^{1nnTens} - dumb_{FeFe})$	Amplitude ↓ pour 1 et 3 %X	Suppression progressive à %X ↑	Suppression à partir de 0,01 %X Formation de 4 autres pics

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des différents effets des « propriétés d'entrée » des paramètres dumbbell – solutés sur les pics I_D, I_E et II du recuit isochrone du fer pur et d'alliages modèles dilués Fe – (0,005 à 3) %at. X.

I.B.1.a. Niveau I de la restitution

Sur les spectres expérimentaux et les spectres simulés, l'addition du Mn a un effet sur le pic I_E : celui-ci disparaît progressivement lorsque la concentration en Mn dans l'alliage augmente. Les deux séries de spectres mettent aussi en évidence une autre répercussion importante de l'addition du Mn, à savoir la réduction de l'amplitude du pic I_D pour les alliages Fe – 1 %at. Mn et Fe – 3 %at. Mn.

Maury et ses collaborateurs relient la réduction de l'amplitude du pic I_D à des transformations de phase survenues dans l'alliage et interprètent la suppression progressive du pic I_E par la formation de dumbbells mixtes stables $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ pendant la migration des interstitiels. On peut donc supposer que les dumbbells mixtes se formeront plus facilement dans l'alliage le plus concentré en Mn puisque la probabilité pour un interstitiel de fer de rencontrer un atome de Mn est plus élevée dans les alliages les plus concentrés en Mn.

Dans le cas du Mn, les résultats des calculs *ab initio* du Tableau III.1 prédisent effectivement que la formation de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ stables est très plausible. Par ailleurs, la Figure III.4 montre que, dans l'intervalle de température du pic I_E, de plus en plus de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ se forment dans la boite de simulation lorsque la concentration de Mn augmente, et à l'inverse le nombre de dumbbell de fer pur décroît. Notre interprétation du phénomène à l'origine de la suppression du pic I_E est donc en accord avec l'interprétation expérimentale. Une optimisation de la valeur de l'énergie de liaison du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ pour une valeur de 0,39 eV, a permis d'obtenir un bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés, comme le montre la Figure III.3. Nous avons aussi réduit la valeur de l'énergie de liaison $E_b^{comp}(Mn^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$ entre le dumbbell de fer et l'atome de Mn sur un site en compression en considérant une valeur égale à 0,02 eV, dans le but de limiter le piégeage des interstitiels de fer par le Mn.

Les simulations de MCC étant effectuées sur réseau rigide, nous ne pouvons pas vérifier l'hypothèse d'un changement de phase proposée par Maury et ses collaborateurs pour justifier la réduction du pic I_D, mais nous avançons une interprétation alternative sur la base des évolutions des populations de défauts dans les simulations. Pour les concentrations 1 et 3 %at. de Mn, la densité des atomes de Mn dans l'alliage est telle que la probabilité pour un interstitiel de fer d'avoir un atome de Mn dans son voisinage est élevée. La probabilité des recombinaisons entre paires corrélées diminue donc, puisque les interstitiels ont beaucoup plus de chance de rencontrer un atome de Mn et ainsi former des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$, que de rencontrer des lacunes pour se recombiner. L'amplitude du pic I_D étant liée au nombre de recombinaisons entre paires corrélées, il en résulte donc pour les alliages concentrés en Mn une réduction du pic I_D, les recombinaisons entre paires corrélées étant supprimées au profit de la formation des dumbbells mixtes qui sont la seule espèce d'interstitiel présente dans la boite de simulation après 110 K, comme le montre la Figure III.4.

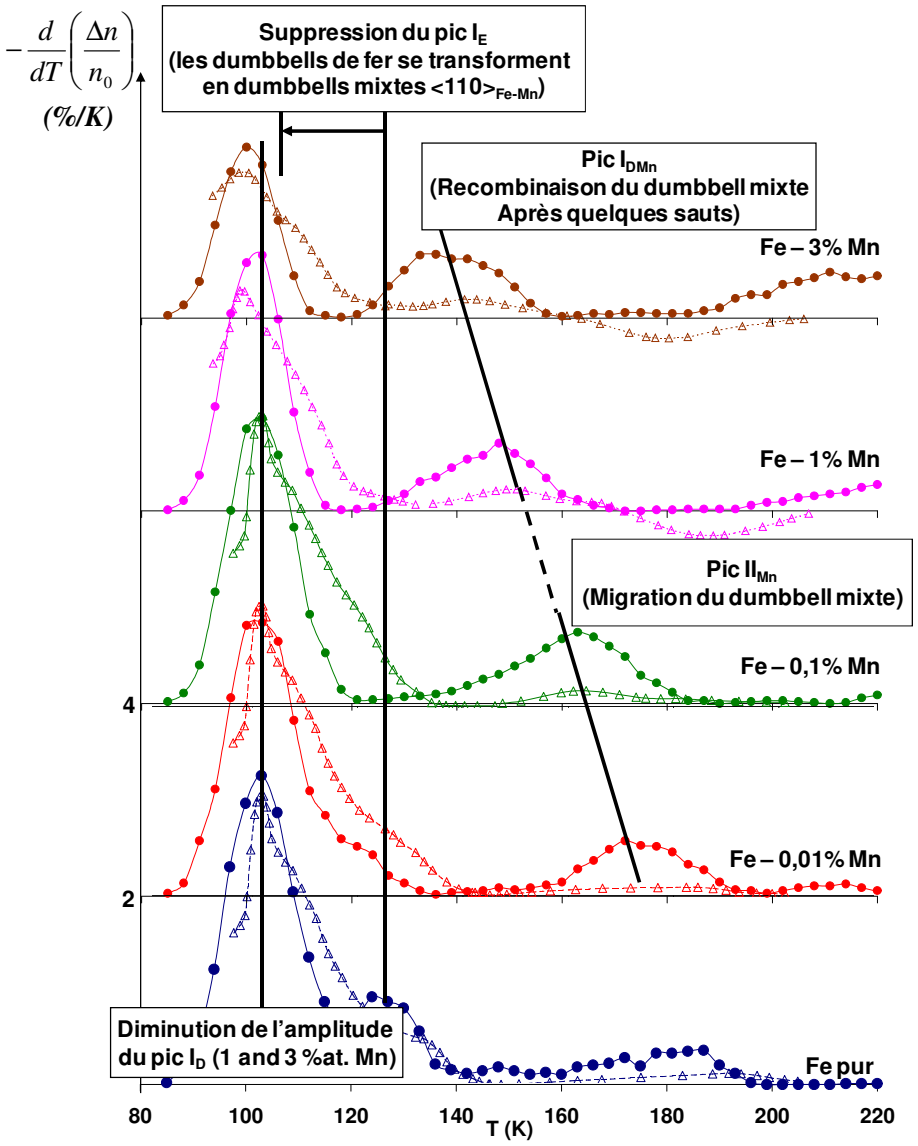


Figure III.3. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Mn : étude de l'influence de la concentration de Mn. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,2 × 10^{-5} dpa (284 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury90], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

I.B.1.b. Niveau II de la restitution

A l'échelle de la Figure III.3, l'observation des événements survenant dans l'intervalle de température du niveau II est très difficile sur les spectres expérimentaux. C'est pourquoi nous avons, sur la Figure III.5, agrandi par un facteur 3 ces spectres pour mieux mettre en évidence les pics formés au niveau II et ainsi mieux comparer les comportements observés expérimentalement aux résultats de simulation.

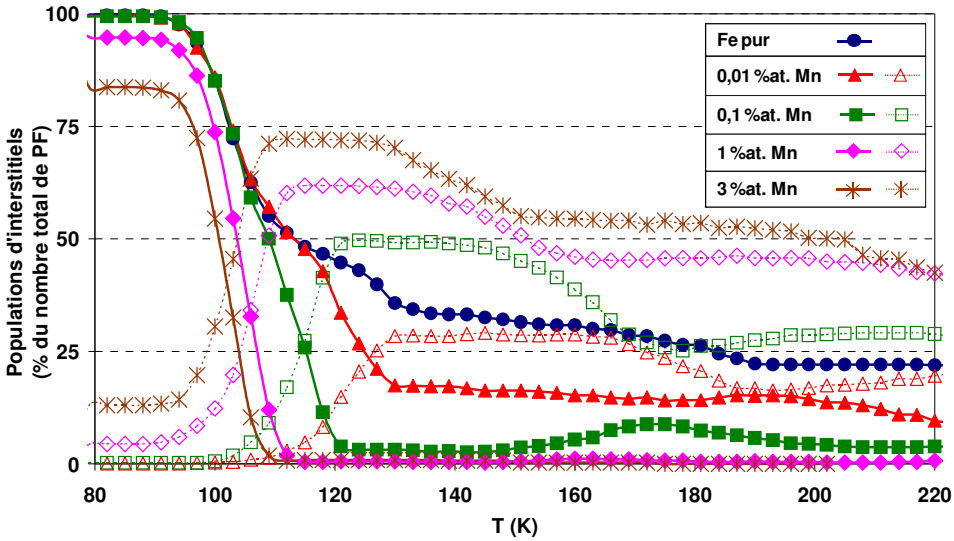


Figure III.4. Evolution avec la température de recuit des populations de mono-interstitiels (traits et symboles pleins) et de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ (traits en pointillés et symboles vides) dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Mn ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de $4{,}2 \times 10^{-5}$ dpa.

Les spectres expérimentaux mettent en évidence l'apparition d'un nouveau pic dans l'intervalle de température 145 – 165 K, dont l'amplitude augmente et qui se décale vers les basses températures à concentration croissante en Mn dans l'alliage. Maury *et al.* ont attribué ce pic à la migration des di-dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ formés au niveau I.
Comme le montre la Figure III.5, un pic avec les mêmes caractéristiques est visible sur les spectres simulés. Sa température d'apparition est en accord avec les résultats expérimentaux pour chacun des alliages étudiés. Cet accord a été obtenu après une légère augmentation de l'énergie de migration du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$, de 0,34 à 0,36 eV. Cependant, l'interprétation que nous donnons de ce pic est différente de l'interprétation de Maury et ses collaborateurs. Cette interprétation alternative est basée sur une analyse de l'évolution des populations de défauts de la Figure III.4 et de la Figure III.6.

La concentration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ dans l'alliage Fe – 0,01 %at. Mn à la fin du niveau I_E, est 10 % plus élevée que la concentration des interstitiels de fer ayant survécu. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les événements ayant lieu au niveau II soient majoritairement liés aux dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ et à leurs amas, et très minoritairement aux interstitiels de fer. Dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Mn, le nombre de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ est encore plus élevé que le nombre d'interstitiels de fer, de l'ordre d'un facteur 10. Ceci suggère donc qu'à cette concentration, tous les événements observés seront liés aux dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$. Pour les alliages 1 et 3 %at. Mn, comme nous l'avons déjà dit, la formation des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$, qui a commencé au niveau I_D, conduit à la disparition totale des interstitiels de fer. Ainsi, les événements qui ont lieu dans l'intervalle de température 110 K – 200 K sont probablement liés aux dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ et/ou éventuellement à leurs amas. L'interprétation des pics du niveau II dépend donc de la concentration en Mn de l'alliage. Nous avons identifié plusieurs événements susceptibles de se produire : la migration des interstitiels de fer et/ou de leurs amas dans le fer pur et les alliages dilués (typiquement l'alliage Fe – 0,01 %at. Mn), la formation et la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ et/ou de leurs amas.

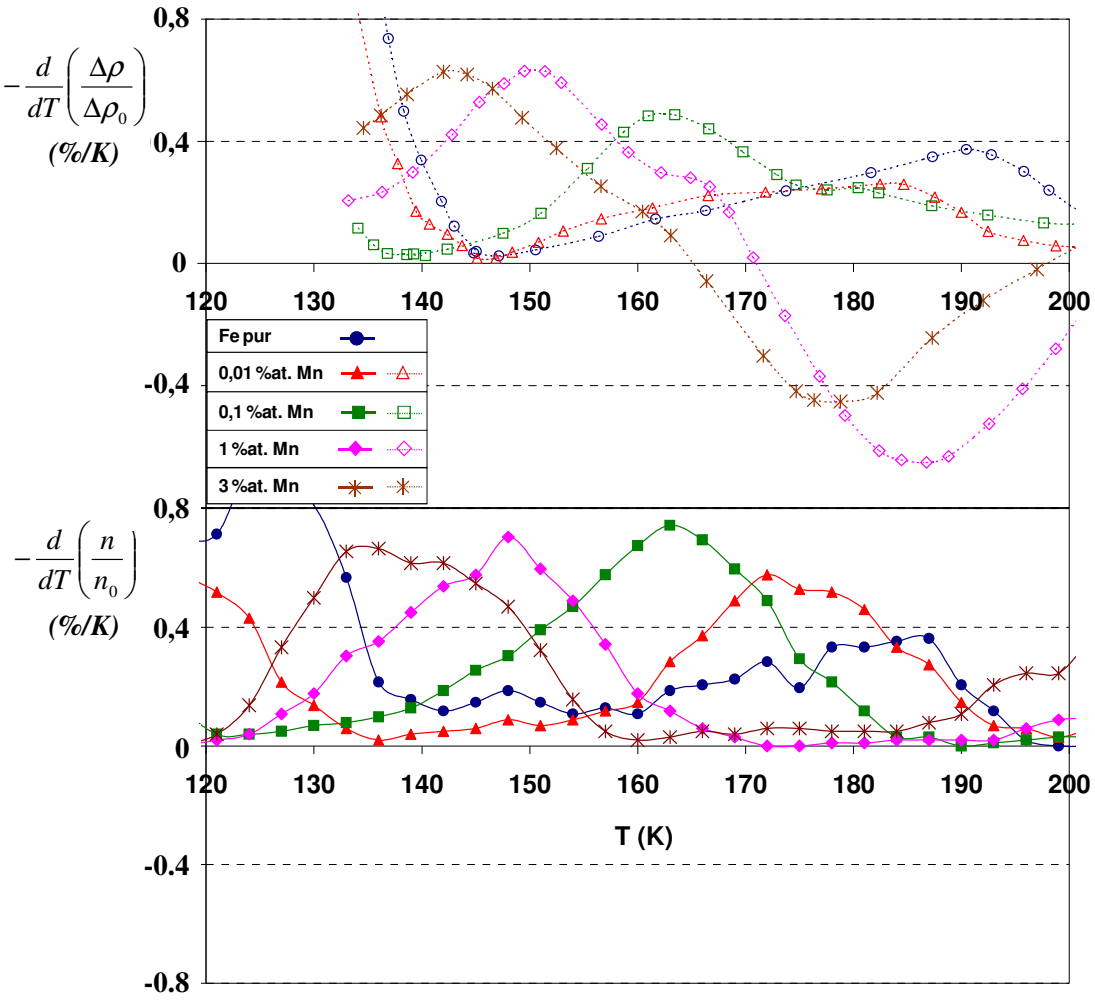


Figure III.5. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Mn : étude de l'influence de la concentration de Mn. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,2 × 10^{-5} dpa (284 PF dans la boite). Les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury90], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés. Ils ont été agrandis par un facteur 3 pour mieux mettre en évidence les pics du niveau II.

Dans le fer pur, le pic observé autour de 185 K (190 K sur le spectre expérimental) correspond au pic de la migration des di-interstitiels de fer qui se sont formés pendant la migration des interstitiels au niveau I_E. Dans chaque alliage dilué, le spectre du recuit isochrone montre un pic unique dans l'intervalle de température du niveau II. Nous pensons que ce pic est principalement lié à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ contrairement à l'interprétation expérimentale donnée Maury et ses collaborateurs. Nous montrons de plus dans notre analyse que ce pic correspond à deux types d'événements distincts en fonction de la distance parcourue par les dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ durant leur migration. Pour les alliages Fe – 0,01 %at. Mn et Fe – 0,1 %at. Mn, le pic, que nous avons appelé II_{Mn}, est formé par la migration sur une longue portée des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$. Nous attribuons le décalage de ce pic entre les deux alliages à l'énergie « effective » de migration qui décroît

avec la concentration de Mn dans l'alliage. Pour les alliages Fe – 1 %at. Mn et Fe – 3 %at. Mn, la concentration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ à la fin du niveau I_E est si élevée que l'énergie « effective » nécessaire à leur migration devient très faible. La probabilité que ces dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ rencontrent une lacune sur des distances très faibles est grande, parce que la concentration des lacunes reste encore élevée dans les alliages. Il en résulte par conséquent que les distances parcourues avant recombinaison deviennent plus courtes. Nous avons donc appelé le pic concerné I_{DMn} étant donné que nous l'attribuons à la migration sur une portée très courte des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$.

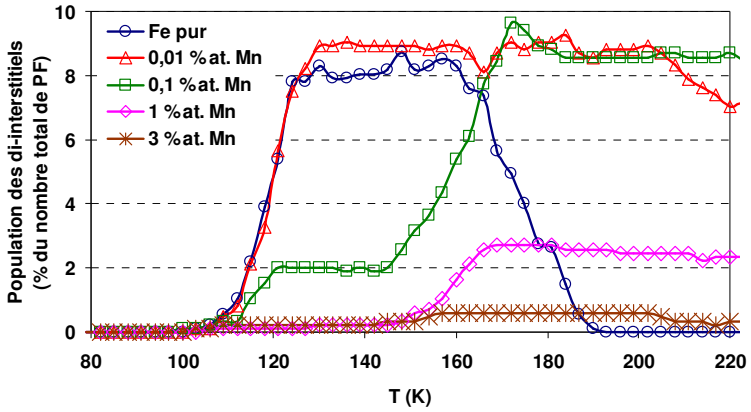


Figure III.6. Evolution avec la température de recuit de la population de di-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Mn ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de $4{,}2 \times 10^{-5}$ dpa.

Les spectres expérimentaux mettent en évidence un niveau de restitution négative de la résistivité pour les alliages les plus concentrés, que Maury et ses collaborateurs ont expliqué, comme pour la réduction de l'amplitude du pic I_D, par des arguments de changement de phases que nous ne pouvons investiguer.

I.C. Bilan des résultats de simulation des expériences de recuit isochrone

Nous avons présenté dans cette section la démarche utilisée et les résultats obtenus pour l'alliage binaire Fe – Mn dans le cadre de l'optimisation dans le modèle des paramètres dumbbell – solutés. Pour les autres binaires, nous renvoyons le lecteur à l'Annexe 5 et l'Annexe 7. L'ensemble des résultats obtenus montrent que le modèle de MCC, dont les valeurs des « propriétés d'entrée » de certains paramètres ont été ajustées, permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux grâce à des hypothèses simples mais consistantes, et en utilisant un nombre limité de paramètres de simulation. L'optimisation s'est basée uniquement sur des modifications qui préservent la nature de l'interaction concernée. L'accès aux informations sur l'évolution des populations de DP et de leurs amas par simulation a permis de proposer des interprétations des comportements observés, qui pour une majorité étaient en accord avec les interprétations expérimentales. Dans certains cas, nous avons pu proposer de nouvelles interprétations :

- D'après les résultats de nos calculs *ab initio*, le Cu, le Ni et le Si ne forment pas de dumbbells mixtes stables, contrairement aux hypothèses de Maury *et al.* ou de Abe *et al*. Le simple piégeage des interstitiels par les atomes de soluté suffit pour rendre compte des comportements observés. En ce qui concerne le Cu, les pics observés à la fin des spectres ne semblent pas être dus aux impuretés comme proposé par les auteurs, mais à la migration des di-interstitiels.
- Nous attribuons la diminution de l'amplitude des pics I_D dans les alliages Fe – 1 %at. Mn et Fe – 3 %at. Mn à la formation de plus en plus précoce de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$, contrairement aux interprétations expérimentales de Maury et ses collaborateurs de changement de phases. Par ailleurs, les comportements observés dans l'intervalle de température du niveau II sont essentiellement dus à des interstitiels isolés (interstitiels de fer ou dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$) et non à leurs amas.

Un certain nombre de limites du modèle ont été mises en évidence au cours de cette discussion. Cependant, les résultats obtenus pour le travail d'optimisation des paramètres dumbbell – solutés nous semblent tout à fait acceptable. Nous présentons dans le Tableau III.3 l'ensemble des paramètres étudiés, les ajustements apportés, et les valeurs des paramètres dumbbell – solutés utilisées dans le modèle de cohésion durant toute la suite de ce travail.

II. Introduction du phosphore dans le modèle de cohésion

Nous avons rapporté au Chapitre I les résultats d'études qui montrent que, même si sa concentration est très faible, le P, en ségréguant considérablement sur les JDG, contribue à leur affaiblissement, et participe de façon importante à la fragilisation des aciers de cuve sous irradiation. C'est pour cette raison qu'un des objectifs de ce travail de thèse était de l'intégrer dans notre modèle de cohésion pour étudier son influence sur les cinétiques de précipitation et de formation d'amas de solutés sous irradiation. Dans cette section, nous présentons la démarche que nous avons suivie et les résultats que nous avons obtenus dans le cadre du paramétrage dans le modèle de cohésion des énergies de liaisons et de migration lacune – P et dumbbell – P.

II.A. Paramètres lacune – phosphore

Nous avons réalisé le paramétrage des énergies de liaison et de migration lacune – P dans le modèle de cohésion en utilisant la méthode décrite dans la Section III.B.1 du Chapitre II.

	Fe			Cu			Mn			Ni			Si		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
$E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X$	0,32	0,37	**0,31**	-	**0,32**		-	0,34	**0,36**	-	**0,45**		-	**0,52**	
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i}-X^{dumb_i})$				-0,39	**-0,46**		0,55	0,37	**0,39**	**-0,19**	0,36		-0,01	**0,01**	
$E_b^{mixed}(X^{dumb_i}-X^{dumb_i})$				-	**-0,36**		0,39	0,47	**0,41**	-	**-0,30**		-	**-0,40**	
$E_b^{tens}(X^{1nnTens}-dumb_{FeFe})$				0,19	0,07	**0,13**	-0,02	**-0,36**		**0,02**	-0,13		**-0,17**	-0,23	
$E_b^{comp}(X^{1nnComp}-dumb_{FeFe})$				0,06	**-0,01**		0,31	0,10	**0,02**	0,06	-0,06	**0,15**	0,28	0,27	**0,19**
$E_b^{comp}(X^{1nnComp}-dumb_{FeX})$				-	**-0,18**		-	**0,29**		-	**-0,32**		-	**-0,50**	
$E_b^{1nn}(dumb_{FeFe}^i-dumb_{FeFe}^j)$	**0,70** (Ce travail)														
$E_b^{2nn}(dumb_{FeFe}^i-dumb_{FeFe}^j)$	**0,48** (Ce travail)														

Tableau III.3. Propriétés (en rouge gras) considérées dans le modèle de cohésion pour les paramètres dumbbells – solutés.
[a] : Propriétés d'entrée *ab initio* déterminées dans ce travail en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et des potentiels PAW.
[b] : Propriétés d'entrée *ab initio* déterminées par Vincent en considérant des supercellules de 128 atomes avec 27 points k et des potentiels USPP.
[c] : Valeurs ajustées des paramètres d'entrée.
Les paramètres pour le di-interstitiel sont les paramètres d'ajustement considérés dans cette étude.

II.A.1. Optimisation des propriétés « de paramétrage »

Pour la détermination des interactions de paires, nous avons utilisé les cinq propriétés « de paramétrage » suivantes :

- L'énergie de liaison entre la lacune et l'atome de P situé sur un site 1er voisin, $E_b^{1nn}(Lac-P)$.
- L'énergie de cohésion de l'atome de P, $E_{coh}(P)$.
- L'énergie de formation de la lacune dans une matrice de P (cc), $E_{for}(Lac^P)$.
- L'énergie d'interface (100) Fe/P, $E_{\text{int}}^{(100)}(Fe/P)$.
- L'énergie de solution du P dans le fer, $E_{sol}(P \rightarrow Fe)$.

Nous considérons par ailleurs dans le modèle que l'énergie de migration du P en présence de la lacune est égale à 0,41 eV, une valeur obtenue par Domain *et al.* [Domain05] qui ont déterminé par calculs *ab initio* la stabilité et la mobilité du P en présence des DP (en considérant des supercellules de 54 atomes avec 125 points k et en utilisant des potentiels de type USPP). Cette valeur est plus élevée que la valeur obtenue plus récemment par Meslin *et al.* [Meslin07(b)] par calculs *ab initio* avec le code SIESTA (0,18 eV) ou encore la valeur obtenue par DM par ces mêmes auteurs (0,27 eV).

Pour la validation du paramétrage, nous avons considéré les quatre propriétés « de validation » suivantes :

- L'énergie de liaison entre la lacune et l'atome de P situé sur un site 2nd voisin, $E_b^{2nn}(Lac-P)$.
- L'énergie de liaison entre deux atomes de P qui sont 1er voisins entre eux, $E_b^{1nn}(P-P)$.
- L'énergie de liaison entre deux atomes de P qui sont 2nd voisins entre eux, $E_b^{2nn}(P-P)$.
- L'énergie d'interface (110) Fe/P, $E_{\text{int}}^{(110)}(Fe/P)$.

Le Tableau III.4 ci-dessous présente les valeurs initiales des propriétés « de paramétrage » que nous avons utilisées. La valeur de l'énergie de liaison 1er voisins lacune – P a été obtenue par calculs *ab initio* par Domain *et al.* [Domain05]. L'énergie de cohésion a été choisie arbitrairement égale à –4 eV[1] et les énergies de solution et d'interface sont celles du Cu déterminées par Vincent dans son travail de thèse [Vincent06(a)]. Avec ce premier jeu de paramètres, les valeurs des propriétés « de validation » n'étaient pas bonnes notamment en ce qui concerne l'interaction $E_b^{1nn}(Lac-P)$ égale à -0,26 eV selon le modèle et 0,26 eV selon les calculs *ab initio* [Domain05].

[1] Avec notre modèle, la valeur de l'énergie de cohésion des éléments purs n'a aucune influence sur la cinétique et la stabilité des alliages.

Propriétés « de paramétrage »		Valeurs initiales	[Ackland04] Potentiels EAM
$E_b^{1nn}(Lac-P)$	(eV)	0,31 [Domain05]	0,37
$E_{coh}(P)$	(eV)	- 4	
$E_{for}(Lac^P)$	(eV)	1,6	
$E_{\text{int}}^{(100)}(Fe/P)$	($mJ.m^{-2}$)	407	
$E_{sol}(P \rightarrow Fe)$	(eV)	0,5	

Tableau III.4. Propriétés « de paramétrage » (valeurs initiales) utilisées pour définir les interactions de paires qui caractérisent le système Fe – P. L'énergie de liaison lacune – P est tirée de la référence [Domain05]. L'énergie de cohésion du P a été choisi arbitrairement. L'énergie de formation de la lacune dans le P, l'énergie d'interface (100) Fe/P, et l'énergie de solution du P dans le fer sont celles du système Fe – Cu déterminées par Vincent [Vincent06(a)].

Nous avons donc dans un deuxième temps procédé à une optimisation des valeurs initiales des propriétés « de paramétrage » du Tableau III.4. Pour cela, nous avons tout d'abord réalisé une étude paramétrique pour évaluer l'influence isolée des valeurs des propriétés « de paramétrage » sur les valeurs des propriétés « de validation ». Elle a montré que les paramètres $E_{for}(Lac^P)$ et $E_b^{1nn}(Lac-P)$ ont uniquement une influence sur l'énergie de liaison entre la lacune et l'atome de P situé sur un site 2nd voisin, $E_b^{2nn}(Lac-P)$. Par ailleurs, la valeur de la propriété $E_{\text{int}}^{(100)}(Fe/P)$ a une influence sur les valeurs des paramètres $E_b^{1nn}(P-P)$, $E_b^{2nn}(P-P)$ et $E_{\text{int}}^{(110)}(Fe/P)$. Enfin, le terme $E_{sol}(P \rightarrow Fe)$ a une influence sur tous les paramètres « de validation ».

L'optimisation que nous avons réalisée à partir des résultats de cette étude paramétrique nous a permis d'obtenir un nouveau jeu de valeurs optimisées des propriétés « de paramétrage », que nous présentons dans le Tableau III.5. Les valeurs des propriétés « de validation » déterminées par MC présentent un meilleur accord avec les valeurs déterminées par Domain *et al.* [Domain05] par calculs *ab initio* en particulier sur les énergies de liaison P – P. Nous avons donc utilisé les valeurs des propriétés du Tableau III.5 pour paramétrer dans notre modèle les interactions et la migration lacune – P. Notons que les résultats des calculs *ab initio* indiquent qu'il existe une interaction forte entre la lacune et le P, interaction plus forte que l'interaction entre la lacune et le Cu (0,06 eV). La migration du P par un mécanisme lacunaire est donc très plausible, étant donné par ailleurs que l'énergie de migration lacune – P n'est que de 0,41 eV, une valeur inférieure à l'énergie de migration lacune – Cu (0,54 eV). Les valeurs optimisées vont également dans ce sens.

II.A.2. Recuit thermique de l'alliage Fe – 1 %at. P

Dans un troisième temps, nous avons utilisé les valeurs optimisées des paramètres du Tableau III.5 pour simuler le recuit thermique à 300 °C dans un alliage Fe – 1 %at. P. Nous avons réalisé la simulation dans une boite de taille $4{,}04 \times 10^4$ nm^3 ($120 \times 120 \times 120$ mailles cc) avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions. La Figure III.7 présente les résultats de l'évolution avec le temps MC de la fraction d'atomes de P isolés dans la boite de simulation.

Propriétés		Valeurs optimisées	[Domain05] USPP - GGA	[Ackland04] Potentiel EAM
$E_b^{1nn}(Lac-P)$	(eV)	0,15	0,31	0,37
$E_{coh}(P)$	(eV)	-4.00		
$E_{for}(Lac^P)$	(eV)	-0,95		
$E_{\text{int}}^{(100)}(Fe/P)$	($mJ.m^{-2}$)	-813		
$E_{sol}(P \rightarrow Fe)$	(eV)	-0,92		
$E_b^{2nn}(Lac-P)$	(eV)	0,15	0,26	0,37
$E_b^{1nn}(P-P)$	(eV)	-0,17	-0,17	
$E_b^{2nn}(P-P)$	(eV)	-0,08	-0,11	
$E_{\text{int}}^{(110)}(Fe/P)$	($mJ.m^{-2}$)	-684		

Tableau III.5. Propriétés « de paramétrage » (valeurs optimisées) utilisées pour définir les interactions de paires dans le système Fe – P, et propriétés « de validation » obtenues.

Avec les valeurs optimisées des propriétés « de paramétrage », le modèle prédit une solubilité du P infinie, en désaccord avec le diagramme de phase Fe – P (Annexe 4) qui met en évidence la présence de phosphures. Ce comportement est dû au fait que nous nous appuyons pour le paramétrage sur des énergies de liaison soluté – soluté 1er et 2nd voisins uniquement puisque le calcul de l'énergie totale ne se fait qu'en considérant les interactions jusqu'aux 2nd voisins.

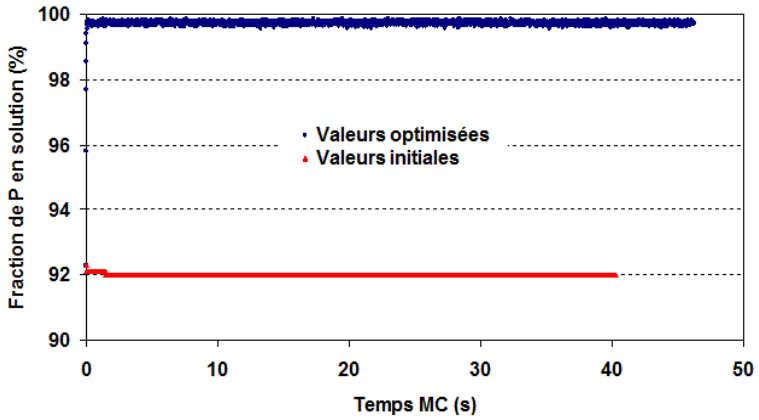


Figure III.7. Evolutions avec le temps MC de la fraction d'atomes de P en solution dans un alliage Fe – 1 %at. P recuit à 300 °C. Les résultats obtenus avec le modèle paramétré sur les valeurs initiales et optimisées des propriétés « de paramétrage » sont comparés.

Les énergies de liaison P – P sont négatives d'après les calculs *ab initio*, ce qui indique que les atomes de P 1er ou 2nd voisins se repoussent l'un de l'autre et préfèrent donc être entourés d'atomes de fer, comme l'indique la valeur négative de l'énergie de solution du P dans le fer. Les phosphures formés dans la partie riche en Fe du diagramme de phase (Fe_3P et Fe_2P) ont des structures cristallographiques complexes dans lesquelles la distance entre atomes de P est toujours supérieure à la distance 2nd voisins dans le fer (3,48 Å) [ICSD]. Notre modèle ne peut donc pas prédire la formation de ces phosphures. Des calculs *ab initio* complémentaires indiquent également que des interactions attractives existent entre atomes de P pour des distances plus grandes que celles utilisées dans le modèle de cohésion.

II.A.3. Détermination des interactions phosphore – solutés

Pour compléter le paramétrage dans le modèle de cohésion des propriétés lacune – P, nous avons déterminé par calculs *ab initio* les valeurs des énergies d'interaction $E_b^{1nn}(P-X)$ et $E_b^{2nn}(P-X)$ entre l'atome de P et un autre atome de soluté (Cu, Mn, Ni, et Si) situé respectivement sur un site 1er et 2nd voisin, selon les configurations de la Figure III.8. 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 donc avoir un effet significatif sur la formation des amas.

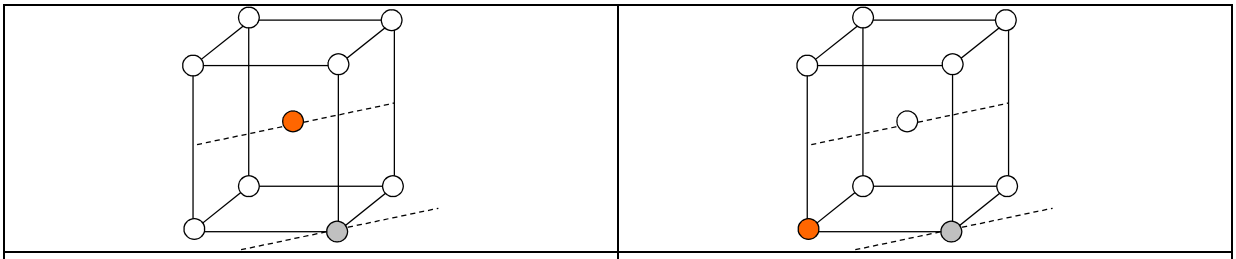


Figure III.8. Illustration des configurations considérées pour étudier l'interaction entre un atome de P (cercle orange) et un atome d'un autre soluté (cercle gris) qui peut être Cu, Mn, Ni, ou Si.

Les résultats présentés dans le Tableau III.6 mettent en évidence une interaction attractive entre le P et le Cu, le Mn, et le Ni avec des énergies d'interaction du même ordre. A l'opposé, les résultats indiquent que, dans le fer, la répulsion entre le P et le Si est très importante.

Configurations	Cu	Mn	Ni	Si
$E_b^{1nn}(P-X)$	0,13	0,15	0,13	-0,32
$E_b^{2nn}(P-X)$	0,07	-0,05	-0,02	-0,13

Tableau III.6. Energies de liaison (en eV) 1er et 2nd voisins entre un atome de P et un atome d'un autre soluté X (X = Cu, Mn, Ni, Si) selon les configurations de la Figure III.8. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

II.B. Paramètres dumbbell – phosphore

Les valeurs initiales des propriétés d'entrée des paramètres dumbbell – P que nous avons utilisées dans ce travail sont les valeurs *ab initio* déterminées par Domain *et al.* [Domain05] présentées dans le Tableau III.7. Nous les avons optimisées par des simulations de recuit isochrone dans les conditions des résultats expérimentaux de Abe *et al.* [Abe99].

II.B.1. Niveau I de la restitution

La Figure III.9 présente les résultats obtenus dans l'intervalle de température des pics du niveau I. Le modèle de cohésion paramétré sur les « propriétés d'entrée *ab initio* » de Domain

et al. reproduit correctement le décalage vers les basses températures du pic I_E observée expérimentalement.

« Propriétés d'entrée »	[Domain05] USPP – GGA	[Meslin07(b)] DFT – GGA	[Meslin07(b)] DM	Modèles analytiques
$E_m^{\langle 110\rangle} Fe-P$	0,20	0,18	0,27	
$E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - P^{dumb_i})$	1,02	0,92	1,03	0,17 [Lidiard99]
$E_b^{mixed}(P^{dumb_i} - P^{dumb_i})$	1,42			
$E_b^{nnTens}(P^{1nnTens} - dumb_{FeFe})$	-0,35			
$E_b^{nnComp}(P^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$	0,83	1,05	0,29	
$E_b^{nnComp}(P^{1nnComp} - dumb_{FeX})$	0,90			

Tableau III.7. Propriétés d'entrée (en eV) des paramètres dumbbell – P considérées dans le modèle de cohésion. Les paramètres ont été déterminés par calculs *ab initio* par Domain *et al.* [Domain05] en considérant des supercellules de 54 atomes avec 125 points k et des potentiels ultra doux (USPP).

La Figure III.10 montrent l'évolution de la population totale de mono-interstitiels dans l'intervalle de température du niveau I. Bien que les dumbbells mixtes soient la configuration la plus stable, leur mobilité importante (l'énergie de migration du dumbbell mixte $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}P}$ est égale à 0,2 eV et celle du dumbbell de fer $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}Fe}$ vaut 0,31 eV) pourrait expliquer leur faible proportion dans la mesure où ils diffusent dès qu'ils se forment jusqu'à réagir avec les DP ou les autres atomes de P pour alors former d'autres défauts (par exemple les configurations $P^{1nnComp} - dumb_{FeFe} - P^{1nnComp}$ illustrées par les flèches vertes sur la Figure III.11). Ainsi, même si le modèle prédit la formation de dumbbells mixtes $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}P}$ stables, la disparition du pic I_E n'est pas due à leur formation comme l'ont évoqué Abe et ses collaborateurs, mais bien au piégeage des interstitiels par les atomes de P situés sur des sites en compression au travers des interactions $P^{1nnComp} - dumb_{FeFe}$ ou $P^{1nnComp} - dumb_{FeFe} - P^{1nnComp}$.

La Figure III.11 illustre l'évolution des interstitiels et les interactions qu'établissent ces derniers avec les atomes de P. Dans leur migration, les dumbbells mixte $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}P}$ peuvent se retrouver au voisinage d'atomes de P, et le Tableau III.7 indique que la liaison qui en résulte est très forte, ce qui conduit à un piégeage important du dumbbell mixte par la formation de configurations stables composées de plusieurs atomes de P. Ce résultat est en accord avec les résultats des calculs *ab initio* de Meslin *et al.* [Meslin07(b)] qui ont aussi évoqué la formation plausible de pareils complexes. Ainsi, même si la migration du P via le dumbbell est très plausible, notre modèle prédit qu'elle est réduite à cause du piégeage des dumbbells mixtes $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}P}$ par les atomes de P dans leur voisinage. Par ailleurs, la Figure III.11 permet aussi d'observer aisément les annihilations entre lacunes et interstitiels avec la disparition progressive des lacunes qui sont immobiles dans l'intervalle de température du niveau I.

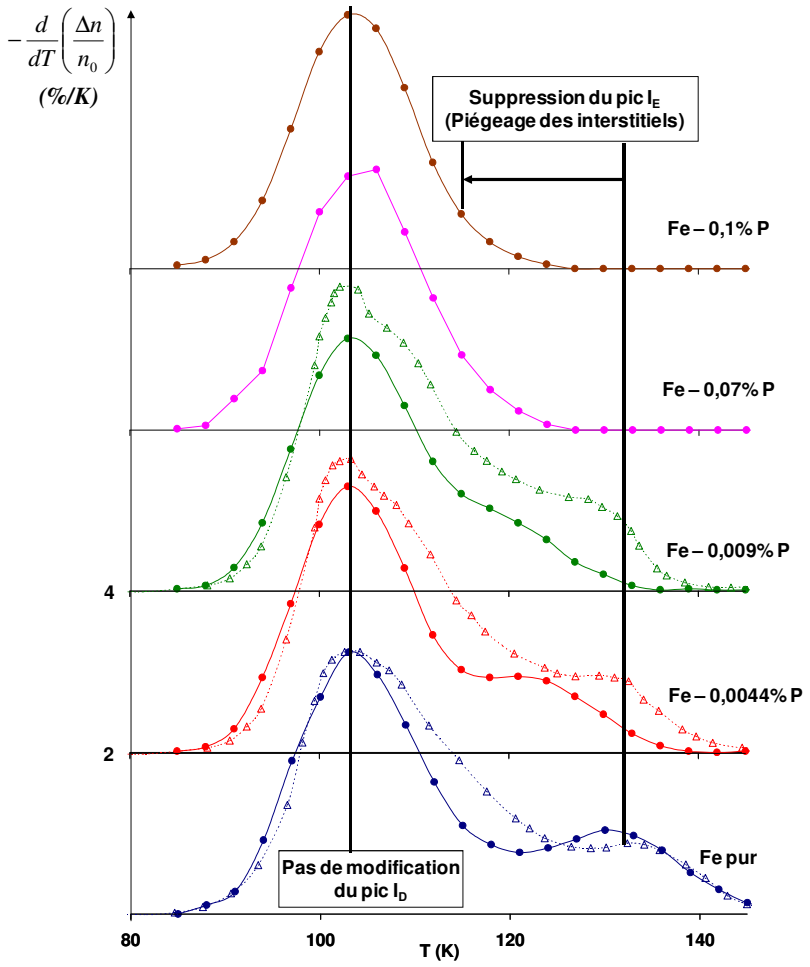


Figure III.9. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – P : étude de l'influence de la concentration de P. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,5 × 10^{-5} dpa (200 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Abe *et al.* [Abe99], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

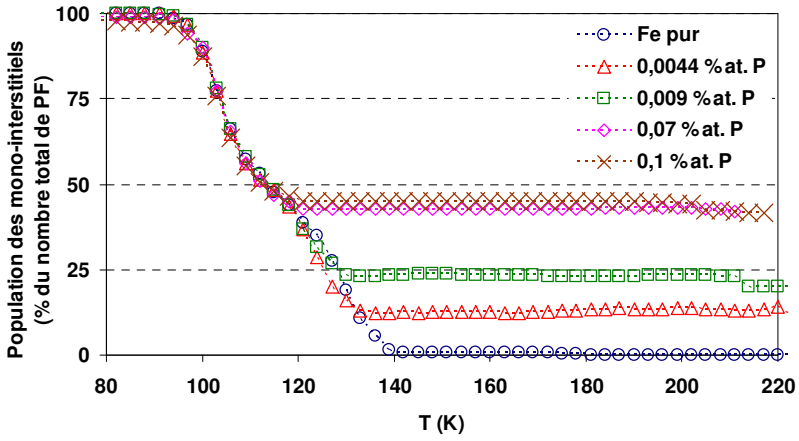


Figure III.10. Evolution avec la température de recuit de la population de mono-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – P ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de 2,5 × 10^{-5} dpa.

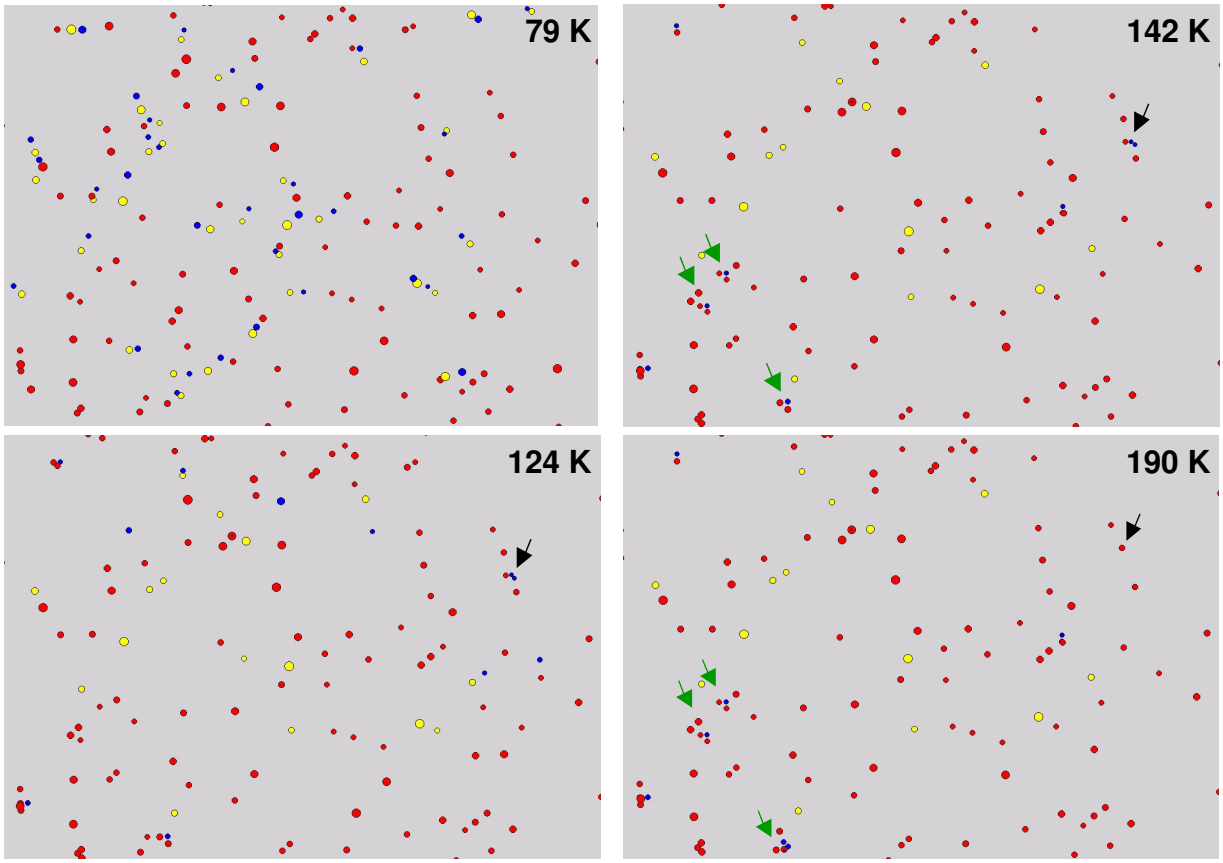


Figure III.11. Illustration de l'évolution avec la température de recuit des populations de DP (lacune en jaune, et interstitiel en bleu) et du P (en rouge) dans un alliage dilué Fe – 0,009 %at.P ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s, après avoir été irradié aux électrons jusqu'à la dose de 2,5 × 10^{-5} dpa. Les flèches vertes indiquent des interstitiels piégés par des atomes de P. La flèche noir indique un di-interstitiel formé à 142 K qui a diffusé à 190 K.

II.B.2. Niveau II de la restitution

La Figure III.12 présente les spectres simulés et expérimentaux dans l'intervalle de température du niveau II, normalisés par le nombre de DP encore présents au début du niveau II du fer pur (n_{II}).

Sur les spectres expérimentaux, le niveau II est essentiellement marqué, selon Abe *et al.*, par la formation d'un pic vers 165 K qui n'évolue pas sensiblement avec la concentration en P, et qui est dû à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$. Sachant que cette interprétation n'est pas envisageable dans le cas des spectres simulés puisque les interstitiels sont piégés au niveau I, nous proposons une nouvelle interprétation des comportements observés au niveau II. Premièrement, l'énergie de piégeage de l'interstitiel par les atomes de P est telle que le dépiégeage n'est attendu qu'à température très élevée, et en particulier au delà du niveau III, puisque l'énergie d'activation de la migration des lacunes est plus faible (0,62 eV). Deuxièmement, il est important de rappeler que les spectres de la Figure III.12 ont dû être fortement magnifiés pour être analysables et les pics en question peuvent en réalité être négligés. Enfin, comme le montre la Figure III.13, le pic observé vers 180 K dans le fer pur est dû à la migration des di-interstitiels.

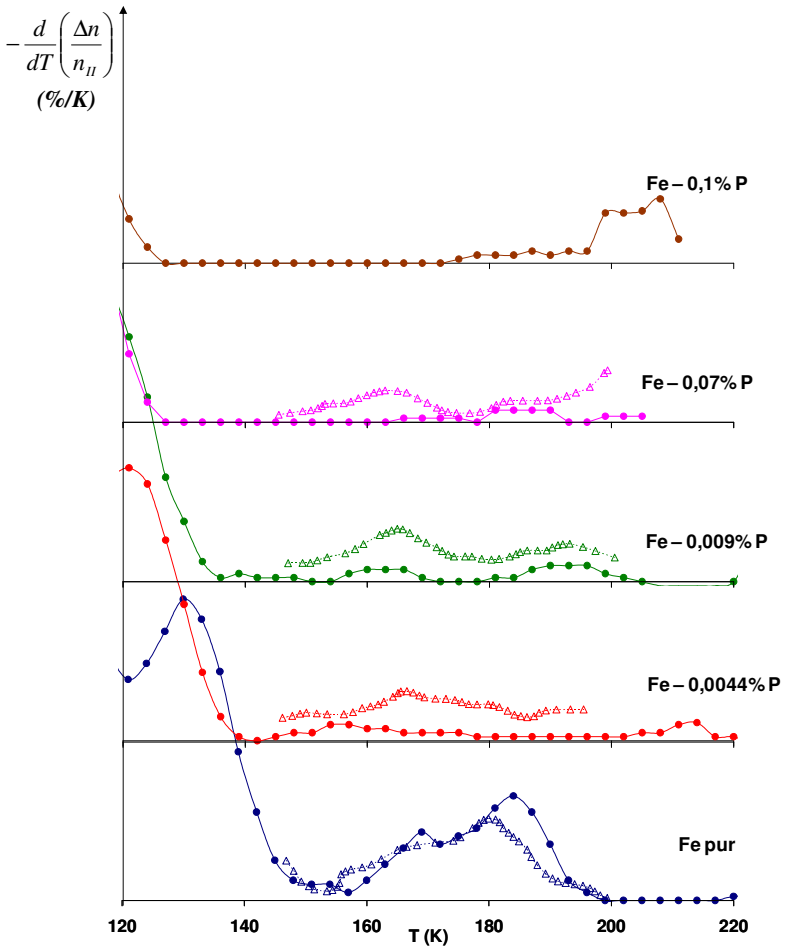


Figure III.12. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – P : étude de l'influence de la concentration de P. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,5 × 10^{-5} dpa (200 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Abe *et al.* [Abe99], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés. Tous les spectres ont été normalisés par la population de DP à la fin du niveau I_E.

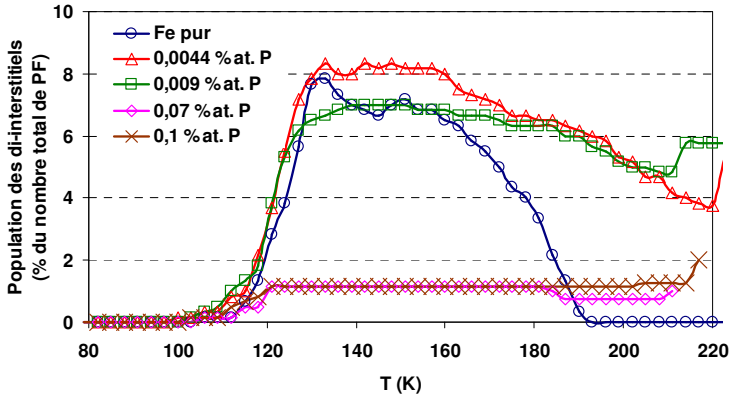


Figure III.13. Evolution avec la température de recuit de la population de di-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – P ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 180 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de 2,5 × 10^{-5} dpa.

II.B.3. Détermination des interactions phosphore – solutés via l'interstitiel

Pour une description complète du paramétrage du P dans le modèle de cohésion, nous avons déterminé d'autres paramètres par calculs *ab initio*. Il s'agit principalement des énergies de liaison des configurations complexes illustrées sur la Figure III.14. Elles sont composées d'un dumbbell et de deux atomes de solutés dont un est un atome de P et l'autre un atome de Cu, Mn, Ni, ou Si.

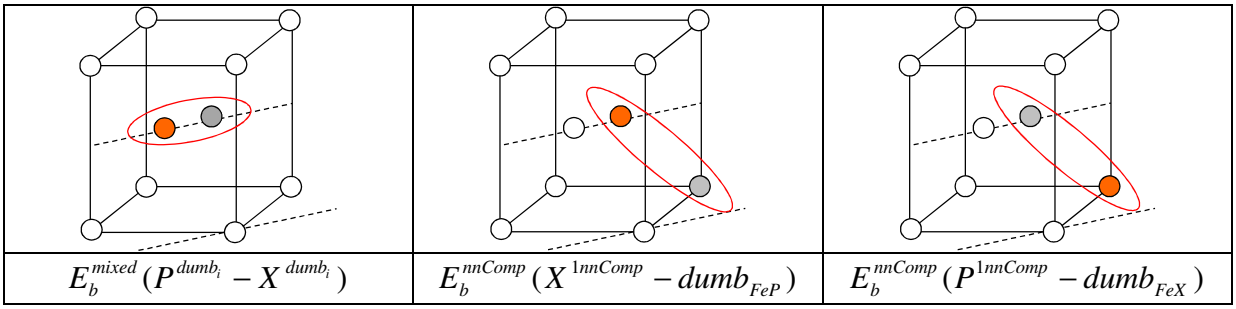


Figure III.14. Illustration des configurations considérées pour étudier l'interaction via le dumbbell entre un atome de P (cercle orange) et un autre atome de soluté (cercle gris) qui peut être Cu, Mn, Ni, ou Si.

Nous avons déterminé l'énergie d'interaction $E_b^{mixed}(P^{dumb_i} - X^{dumb_i})$ en considérant deux scenarii différents :

- (1) Soit la rencontre entre un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ et un atome de soluté en substitution.
- (2) Soit la rencontre entre un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$ et un atome de P en substitution.

Le Tableau III.8 présente, pour chaque soluté, l'ensemble des valeurs obtenues et prises en compte dans le modèle.

	Cu	Mn	Ni	Si
(1) $E_b^{mixed}(P^{dumb_i} - X^{dumb_i})$	-0,10 [a]	0,41	0,24	-0,01
(2) $E_b^{mixed}(P^{dumb_i} - X^{dumb_i})$	[b]	0,84	[b]	[b]
$E_b^{nnComp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeP})$	-0,20	0,09	0,19	-0,67
$E_b^{nnComp}(P^{1nnComp} - dumb_{FeX})$	[b]	0,68	[b]	[b]

Tableau III.8. Energies de liaison (en eV) via le dumbbell entre un atome de P et un atome d'un autre soluté X (X = Cu, Mn, Ni, Si) selon les configurations de la Figure III.14. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.
[a] : La valeur indiquée a été obtenue avec 8 points k uniquement.
[b] : Le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$ étant instable (Tableau III.3), les énergies de liaison n'ont pas été déterminées pour ces configurations.

Le Tableau III.8 indique que :

- Lorsque le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ se retrouve au voisinage d'un soluté, les hétéro-interstitiels mixtes $\langle 110 \rangle_{P\text{-}X}$ qui sont susceptibles de se former sont moins stables que le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$. Nous concluons donc qu'en présence d'autres solutés que le P, la transformation du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ en hétéro-interstitiel mixte n'est pas favorable.
- Le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Mn\text{-}P}$ est plus stable que le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$. Nous concluons donc qu'en présence du P, la transformation du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ en dumbbell $\langle 110 \rangle_{Mn\text{-}P}$ est plausible.
- Le P piège efficacement le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$ mais le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ n'est que légèrement piégé par le Mn. Les résultats confirment aussi la répulsion très forte entre le P et le Si pour des configurations dumbbells – soluté.

II.C. Mobilité du P et ségrégation sur les puits de DP

La sursaturation en DP causée par l'irradiation et le couplage de flux DP – P sont les deux principaux mécanismes à l'origine de la ségrégation des solutés aux JDG. Pour comprendre le phénomène, il est donc important d'avoir une connaissance précise des interactions établies entre les solutés et les DP.
Dans le cas du P, nous avons montré dans la Section II.A que son transport par la lacune est très plausible (l'énergie d'interaction et l'énergie de migration lacune – P sont respectivement plus forte et plus faible que celles du cas lacune – Cu). Dans la Section II.B, nous avons aussi montré que son transport par l'interstitiel est très plausible (l'énergie d'interaction et l'énergie de migration dumbbell – P sont respectivement plus forte et plus faible que les énergies dumbbell – Mn équivalentes), mais qu'il pouvait être réduit du fait du piégeage du dumbbell mixte par les atomes de P.
Nous avons réalisé dans cette section une étude dans le but de :

- Déterminer si notre modèle de cohésion prédit la ségrégation du P sur les puits de DP, qui sont, dans notre modèle des surfaces absorbantes sur les faces opposées dans une des trois directions. Les résultats présentés sont toutefois préliminaires.
- Déterminer par quel(s) mécanisme(s) le P diffuse effectivement sachant que deux scénarii sont envisageables : le P diffuse uniquement par mécanisme lacunaire ou interstitiel ou il diffuse simultanément par les deux mécanismes. Pour ce dernier scénario, nous pouvons aussi déterminer si un des mécanismes est majoritaire ou s'ils sont tous les deux équivalents.

Pour cette étude, nous avons simulé l'irradiation aux électrons à 300 °C d'un alliage Fe – 0,5 %at. P sous un flux de $4{,}63 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1}. Nous avons choisi l'irradiation électronique pour accélérer la diffusion des solutés en nous affranchissant des cascades de déplacements. La Figure III.15 présente la nanostructure obtenue au bout de 1×10^4 s de simulation. On observe clairement une ségrégation importante du P sur les surfaces absorbantes de la boite de simulation, en accord avec les résultats expérimentaux rapportés dans la Section IV du Chapitre I. De la surface vers le centre de la boite, le profil de ségrégation se caractérise par une couche proche de la surface très enrichie en P qui est immédiatement suivie par une zone appauvrie en P de quelques Å. Après cette zone appauvrie en P, la concentration en P est homogène jusqu'au centre de la boite de simulation. La Figure III.15 indique par ailleurs que la cinétique de ségrégation du P est très élevée puisque 3/5 des atomes de P ont ségrégué sur les surfaces absorbantes au bout de 1×10^4 s seulement.

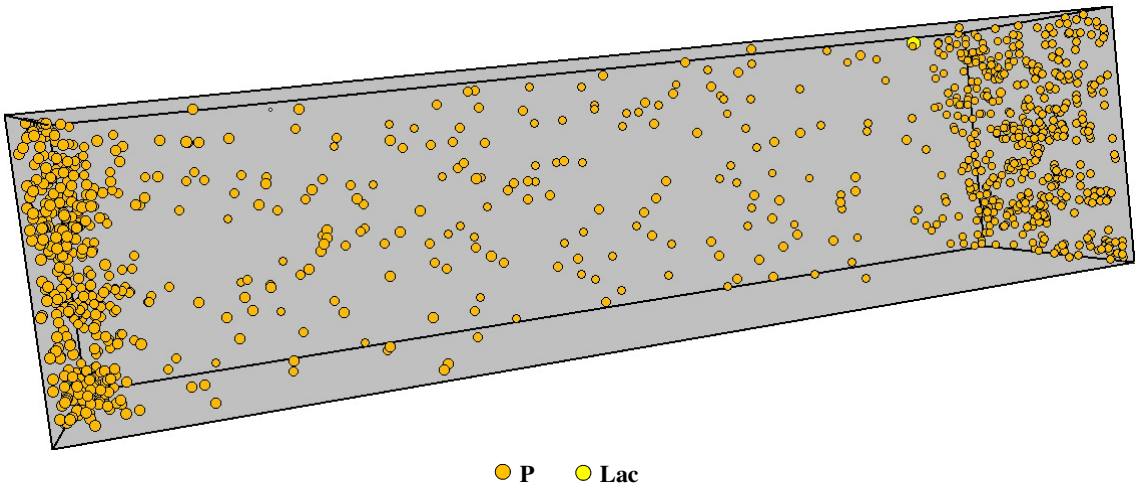


Figure III.15. Nanostructure observée au bout de 1×10^4 s de simulation dans un alliage Fe – 0,5 %at. P irradié aux électrons à 300 °C sous un flux de $4,63 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1}.

Pour déterminer le(s) mécanisme(s) par lequel (lesquels) le P diffuse vers les puits de DP, nous avons comparé sur la Figure III.16 le nombre total de sauts effectués par les lacunes et les interstitiels introduits dans la boite au cours de la simulation, avant annihilation sur les surfaces absorbantes. Les résultats indiquent que le P diffuse dans l'alliage irradié simultanément par les mécanismes lacunaire et interstitiel et que c'est la diffusion via l'interstitiel qui est favorisée. La ségrégation sous irradiation du P est donc principalement due à son transport par les interstitiels, même si une ségrégation minoritaire peut être causée par un entraînement du P via un couplage positif avec la lacune.

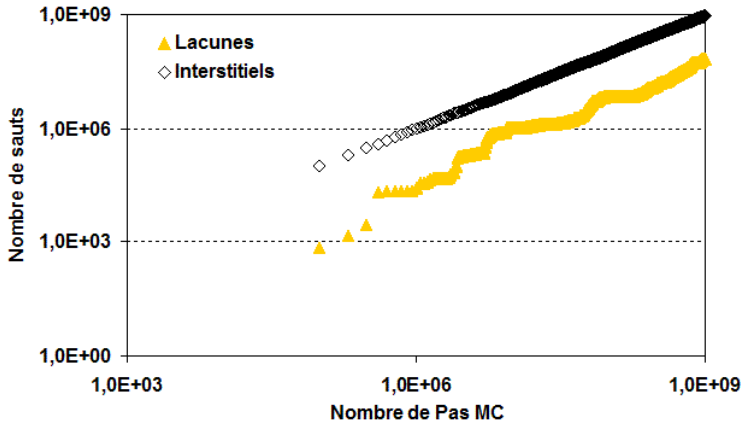


Figure III.16. Evolutions comparées avec le nombre de pas MC simulés du nombre total de sauts effectués par l'ensemble des lacunes et des interstitiels introduits dans la boite de simulation au cours de l'irradiation aux électrons à 300 °C et sous un flux de $4,63 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1} de l'alliage Fe – 0,5 %at. P.

II.D. Bilan sur le paramétrage du phosphore dans le modèle

Nous avons présenté les résultats du paramétrage du P qui a été introduit dans le modèle de cohésion du MC. Les résultats que nous avons obtenus montrent que le P interagit fortement

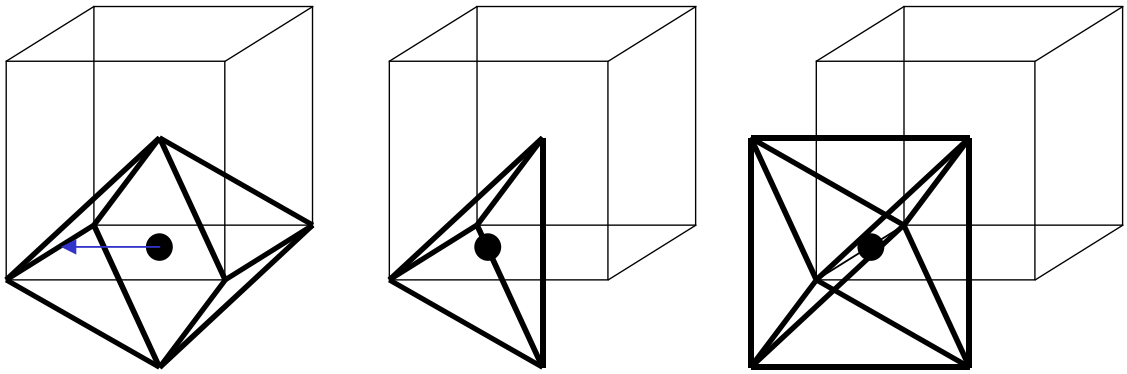
avec la lacune et que le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ est très stable. Nous avons montré par ailleurs que du fait de ces interactions favorables, sa migration par les mécanismes lacunaire et interstitiel est plausible, mais c'est la diffusion via l'interstitiel qui reste la plus favorisée. Des résultats préliminaires d'une étude qualitative montrent une reproduction correcte de la ségrégation du P sous irradiation, ségrégation que nous attribuons majoritairement au transport par les interstitiels et minoritairement à un entraînement par la lacune.

III. Le carbone dans le modèle de cohésion

Nous avons rapporté dans la Section V du Chapitre I les résultats d'études expérimentales et de simulation numérique sur les caractéristiques du C dans les aciers et son influence sur les propriétés nanostructurales de ces derniers. Ces études indiquent toutes que, le C interagit fortement avec les DP et leurs amas, ce qui peut modifier de façon importante les propriétés mécaniques de l'acier [Cottrell49], les propriétés de diffusion des DP et de leurs amas [Vehanen82], ainsi que la microstructure de l'acier sous irradiation [Little79]. Pour ces raisons, comme pour le P, un autre objectif de cette thèse a été le paramétrage du C dans notre modèle de cohésion et l'étude par MCC de son influence sur les propriétés des DP et l'évolution nanostructurale dans les alliages modèles et les aciers de cuve. Nous détaillons dans cette section les différentes étapes qui ont été nécessaires pour déterminer les paramètres relatifs à ce nouvel élément. Ces étapes concernent le sous-réseau octaédrique, les interactions C – C et C – solutés, les interactions dumbbell – C, et les interactions lacunes – C. Pour chacune des trois dernières étapes, nous présentons les résultats des simulations de MCC que nous avons réalisées pour valider le paramétrage.

III.A. Création du sous-réseau octaédrique

D'après les résultats bibliographiques rapportés dans la Section V.A.1 du Chapitre I, le site octaédrique illustré sur la Figure III.17 est le site le plus stable occupé par l'atome de C dans le Fe-α [Williamson53] [Rochegude86] [Domain04(b)] [Fu08] [Johnson64(b)] [Tapasa07]. Nous avons donc développé sur le réseau cc, un sous-réseau octaédrique pour y positionner les atomes de C.



(Initial) Octaédrique (Intermédiaire) Tétraédrique (Final) Octaédrique

Figure III.17. Représentation schématique du chemin le plus stable de la migration du C (cercle noir) dans le Fe-α. L'atome de C migre d'un site octaédrique à un site octaédrique 1er voisin en passant par une configuration intermédiaire tétraédrique.

La diffusion du C n'est pas liée à la présence des DP, mais s'effectue par un mécanisme de diffusion interstitielle directe. D'après les résultats des calculs *ab initio* que nous avons réalisés, le C diffuse dans le réseau octaédrique en se déplaçant d'un site octaédrique à un site octaédrique équivalent 1er voisin. Cette migration, illustrée sur la Figure III.17 se fait via le passage du C par un site tétraédrique et l'énergie d'activation associée est égale à 0,83 eV. Comme le montre le Tableau III.9, cette énergie est proche des valeurs déduites des travaux expérimentaux, des calculs *ab initio*, et des simulations de DM.

Technique	Référence et méthode utilisées	$E_m(C)$ (eV)
Ab initio	Cette étude (VASP) 250 atomes – 27 points k – PAW + VWN – GGA	0,83
	[Domain04(b)] (VASP) 54 atomes – 128 points k – USPP – GGA	0,79
	[Domain04(b)] (VASP) 54 atomes – 128 points k – USPP + VWN – GGA	0,92
	[Fu08] (SIESTA) 128 atomes – 27 points k – GGA	0,87
	[Jiang03]	0,86
Potentiel empirique	[Johnson64(b)] DM – Potentiel à courte portée	0,86
	[Tapasa07] DM – Potentiel de type Finnis-Sinclair	0,71 ± 0,02
	[Becquart07] DM - Potentiel EAM – interaction Fe-C ajusté sur les calculs *ab initio* [Domain04]	0,85
Expérimental	[Wert50] 243 K < T < 1043 K	0,86
	[Brandes83] T > 623 K	0,83
	[DaSilva76] 243 K < T < 347 K	0,81
	[Takaki83] Recuit isochrone	0,88 ± 0,05
	[LeClaire90] Résistivité – AP – Relaxation de Snoek	0,81 – 0,83

Tableau III.9. Energie de migration (eV) du C dans le Fer-α obtenue par calculs *ab initio* en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et des potentiels de type PAW. Les résultats sont comparés à des résultats de la littérature, soit déduits d'expériences, soit déterminés par calculs *ab initio*, soit déterminés par DM avec des potentiels empiriques.

III.B. Interactions carbone – carbone

Dans notre modèle, l'atome de C n'interagit qu'avec les atomes de C situés sur des sites à une distance 1er, 2nd, 3e, ou 4e voisins, selon les configurations illustrées sur la Figure III.18.

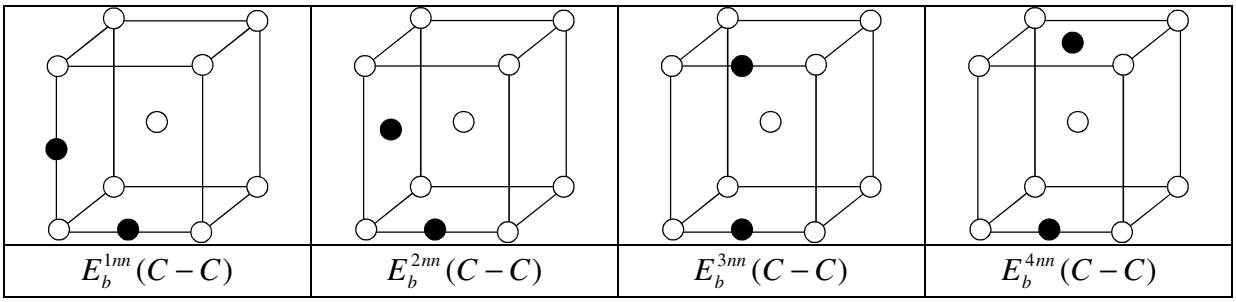


Figure III.18. Illustration des configurations 1er, 2nd, 3e, et 4e voisins entre deux atomes de C (cercle noir) dans le Fer-α.

Le paramétrage dans le modèle des énergies de liaison C – C s'est basé sur les valeurs de la littérature rapportées dans le Tableau III.10. D'après les résultats des calculs *ab initio* de Domain *et al.* [Domain04(b)], les quatre interactions de la Figure III.18 sont répulsives, ce qui indique que les atomes de C ont tendance à vouloir s'éloigner le plus possible les uns des autres sur le réseau cc. Ces résultats sont en contradiction avec les résultats de DM de Johnson obtenues avec un potentiel empirique [Johnson64(b)] pour qui la liaison est attractive quelque soit la distance entre les atomes de C. Rajoutons que les calculs *ab initio* prédisent correctement la structure $Fe_{16}C_2$ [Domain04(b)] [Becquart04], observée expérimentalement [Sinclair10], mais que les interactions que nous utilisons dans le modèle correspondent au cas d'une solution diluée. Dans son travail de thèse, Gendt [Gendt01] a étudié par MCC la précipitation du NbC dans le Fe-α. Pour paramétrer le comportement du C dans son modèle, il s'est uniquement intéressé à reproduire la solubilité en C de la solution solide en équilibre avec la cémentite (Fe_3C). Il a montré que les seules interactions qui influencent la limite de solubilité du C dans le Fe-α sont les interactions C – C et que, dans la limite des basses températures, seules les interactions 3e et 4e voisins interviennent réellement. Nous avons donc paramétré les énergies de liaisons C – C en reprenant les valeurs de Gendt afin de rendre attractives la liaison 3e et 4e voisins entre deux atomes de C, et répulsives la liaison de ces atomes lorsqu'ils sont 1er et 2nd voisins l'un de l'autre. Ces valeurs, en limitant la portée des interactions C – C reproduisent qualitativement la répulsion à courte distance entre atomes de C et l'attraction à plus longue distance obtenues par calculs *ab initio*.

Configuration	Cette étude Modèle MC	[Domain04] USPP – GGA	[Johnson64(b)] DM	[Becquart07] DM	[Gendt01] Ajustement
$E_b^{1nn}(C-C)$	-0,1	-0,65		-0,50	-0,1
$E_b^{2nn}(C-C)$	-0,1	-0,09	0,13	-0,16	-0,1
$E_b^{3nn}(C-C)$	0,1	-1,67	0,11	-0,96	0,1
$E_b^{4nn}(C-C)$	0,1	-0,09	0,08	-0,11	0,1

Tableau III.10. Energies de liaison (eV) 1er, 2nd, 3e, 4e, voisins entre deux atomes de C. Le modèle de MCC a été paramétré en reprenant les valeurs d'ajustement de Gendt [Gendt01] pour décrire qualitativement la répulsion à courte distance et l'attraction à longue distance prédites par calculs *ab initio*.

Pour valider le paramétrage du Tableau III.10, nous avons utilisé le modèle pour étudier la limite de solubilité du C. Pour cela, nous avons simulé le recuit thermique à 20, 300, et 730 °C des alliages Fe – 0,01 %at. C, Fe – 0,05 %at. C et Fe – 0,15 %at. C. Notre modèle étant

trop rudimentaire pour simuler la morphologie et la stœchiométrie des carbures réels, nous appelons improprement carbures tout précipité de C qui se forme dans la boite de simulation.

D'après les résultats expérimentaux de Smith *et al.* [Smith06], la solubilité du C dans le Fe-α à 20 et 730 °C est respectivement de 0,006 et 0,025 %pds C (soit 0,028 et 0,12 en %at.). Ainsi, nous nous attendons donc à observer la formation de carbures :

- Pour aucune condition dans l'alliage Fe – 0,01 %at. C (les atomes de C doivent rester dans la solution solide).
- A 20 °C dans l'alliage Fe – 0,05 %at. C.
- Dans toutes les conditions étudiées dans l'alliage Fe – 0,15 %at. C.

Pour toutes les conditions de recuit et les alliages explorés, nous présentons dans le Tableau III.11 les limites de solubilité obtenues et indiquons la présence ou non de « carbures » dans les boites de simulation.

T (°C)	0,01 %at. C	0,05 %at. C	0,15 %at. C	Limite de solubilité (%at.)	
				Cette étude	Exp. [Smith06]
20	**« Carbures »**	« Carbures »	« Carbures »	$1{,}1 \times 10^{-4}$	0,028
300	C en solution	« Carbures »	« Carbures »	0,03	
730	C en solution	C en solution	**C en solution**	> 0,15	0,12

Tableau III.11. Solubilités du C dans le Fe-α à 20, 300 et 730 °C prédites par le modèle de MCC. Les résultats expérimentaux à basse température sont déterminés par extrapolation des résultats obtenus à haute température. La mention « carbures » indique la présence d'un ou plusieurs amas enrichis en C dans la boite de simulation. La mention « C en solution » indique que le C est resté dans la solution solide et n'a pas précipité. Les résultats en rouge gras sont ceux pour lesquels il y a désaccord avec les données thermodynamiques.

Les résultats du Tableau III.11 indiquent qu'avec le paramétrage des énergies de liaison C – C du Tableau III.10, notre modèle de cohésion est capable de simuler la formation de « carbures ». La Figure III.30 illustre par exemple la nanostructure obtenue dans la boite de simulation de l'alliage Fe – 0,05 %at. C recuit à 300 °C pour laquelle on observe la formation de deux précipités de C.

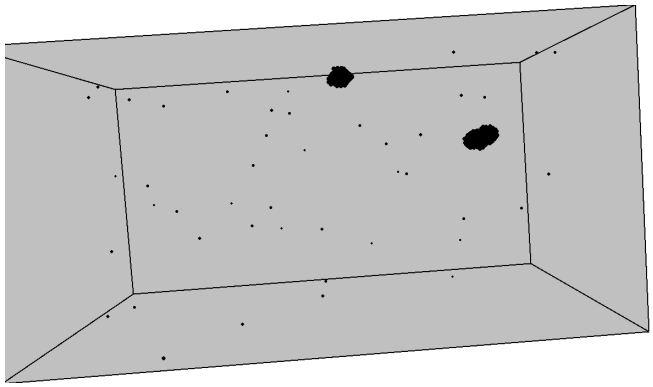


Figure III.19. Nanostructure obtenue dans l'alliage Fe – 0,05 %at. C recuit à 300 °C pendant environ 3000 secondes (temps MC). Deux amas de C (sphères noires) se sont formés.

Les résultats du Tableau III.11 indiquent également que notre modèle sous-estime la limite de solubilité du C à 20 °C puisqu'à cette température, on observe dans la boite de simulation de l'alliage Fe – 0,01 %at. C la formation de carbures. A l'inverse, à 730 °C, le modèle surestime la limite de solubilité du C puisqu'aucun précipité de C ne s'est formé dans la boite de simulation de l'alliage Fe – 0,15 %at. C. Même s'il est vrai que ces deux anomalies indiquent des limitations de notre modèle, le plus important pour ce travail reste qu'à 300 °C, température d'intérêt pour l'étude des irradiations des aciers de cuve des REP, les résultats obtenus sont en accord avec les données thermodynamiques du diagramme de phase Fe – C (Annexe 4).

III.C. Interactions interstitiel – carbone

La Figure III.20 présente les huit configurations possibles qui ont été investiguées par calculs *ab initio* lors de l'étude de l'interaction entre un dumbbell ⟨110⟩ et un atome de C. Les valeurs des énergies de liaison correspondantes sont reportées dans le Tableau III.12.

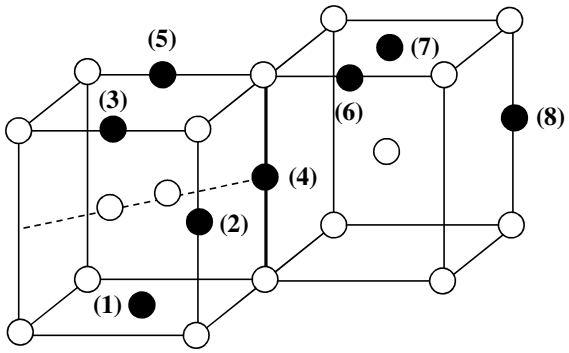


Figure III.20. Illustration des huit différentes configurations considérées pour étudier l'interaction entre un dumbbell ⟨110⟩ et un atome de C (cercle noir) dans son voisinage.

Configuration	Cette étude PAW + VWN – GGA	[Domain04] USPP – GGA	[Johnson64(b)] DM	[Takaki83] Expérimental
$E_b^{(1)}(C-SIA)$		-0,39	0,56	
$E_b^{(2)}(C-SIA)$		-0,58		
$E_b^{(3)}(C-SIA)$		-0,32		
$E_b^{(4)}(C-SIA)$	-0,26			0,11
$E_b^{(5)}(C-SIA)$	-0,09			
$E_b^{(6)}(C-SIA)$	0,08			
$E_b^{(7)}(C-SIA)$	0,17			
$E_b^{(8)}(C-SIA)$	0,02			

Tableau III.12. Energies de liaison (eV) dans le Fe-α entre un dumbbell ⟨110⟩ et un atome de C occupant différents sites de son voisinage (sites notés 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, et 8 sur la Figure III.20).

Les résultats des calculs *ab initio* indiquent que la liaison entre le dumbbell de fer et l'atome de C est répulsive lorsque les deux espèces sont assez proches l'un de l'autre, et plus

précisément jusqu'au 5e voisins. Au delà, l'interaction est attractive pour les configurations (6), (7) et (8). Les résultats de DM de Johnson [Johnson64(b)] qui indiquent que l'énergie de liaison interstitiel – C est positive lorsqu'ils sont 1er voisins sont en désaccord avec les résultats *ab initio*. Quant aux résultats expérimentaux, la valeur proposée par Takaki *et al.* [Takaki83] n'est pas associée à une configuration particulière des deux espèces.
Dans notre modèle de cohésion, l'interstitiel et l'atome de C interagissent uniquement selon la configuration la plus stable $E_b^{(7)}(C-SIA)$. Ce choix permet de garantir une attraction entre l'interstitiel et le C qui conduit au piégeage de l'interstitiel par ce dernier. Nous avons simulé le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s du fer pur et d'alliages Fe – 0,0067 %at. C préalablement irradiés aux électrons à deux doses : $5{,}79 \times 10^{-5}$ dpa et $2{,}31 \times 10^{-4}$ dpa. La Figure III.21 présente les spectres du recuit isochrone simulé dans l'intervalle de température entre 80 et 220 K qui correspond à la migration des interstitiels (niveaux I_D, I_E, et II).

Jusqu'à 0,0067 %at., la présence du C dans l'alliage n'a aucune influence sur le pic I_D. Par contre cette concentration faible de C est suffisante pour influencer le pic I_E qui disparaît progressivement. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux de Takaki *et al.* [Takaki83] dans les mêmes matériaux et pour les mêmes conditions d'irradiation et de recuit. Toujours en accord avec les auteurs, nous interprétons cette suppression du pic I_E par le piégeage des interstitiels dans leur migration par les atomes de C.

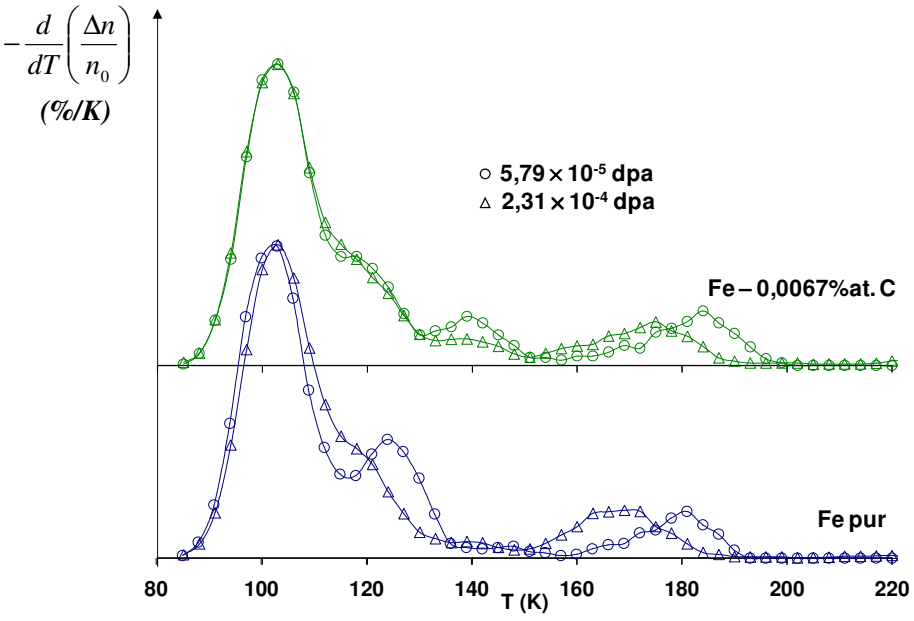


Figure III.21. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – C : étude de l'influence de la concentration en C et de la dose. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à $5{,}79 \times 10^{-5}$ dpa (200 PF dans la boite) et $2{,}31 \times 10^{-4}$ dpa (800 PF dans la boite).

Le niveau II fait apparaître dans l'alliage Fe – 0,0067 %at. C un nouveau pic qui se forme autour de 140 K. Nous l'attribuons comme Takaki et ses collaborateurs à la migration des interstitiels précédemment piégés au niveau I_E. Notons cependant, un décalage de 10 K, entre le pic expérimental (observés vers 150 K par les auteurs) et le pic simulé. La Figure III.21 montre que la présence du C n'influence que très légèrement la migration des di-interstitiels.

On n'observe en effet qu'un décalage très faible du pic II vers les températures élevées. Ce décalage est dû à un léger piégeage des di-interstitiels par les atomes de C. Takaki et ses collaborateurs observent quant à eux une suppression du pic. Ces deux limitations montrent que, même si le modèle reproduit qualitativement le piégeage des interstitiels par le C, il reste encore très simpliste pour décrire convenablement les interactions interstitiel – C.

III.D. Interactions lacune – carbone

Les résultats de la littérature que nous avons rapportés au Chapitre I indiquent tous qu'il existe une interaction forte entre la lacune et le C, et que ce piégeage de la lacune par le C peut avoir pour conséquence de réduire significativement la diffusivité de la lacune [Vehanen82] [Takaki83] [Fu08].

Nous avons déterminé par calculs *ab initio* les énergies de liaison lacune – C 1er et 2nd voisins, selon les configurations présentées sur la Figure III.22.

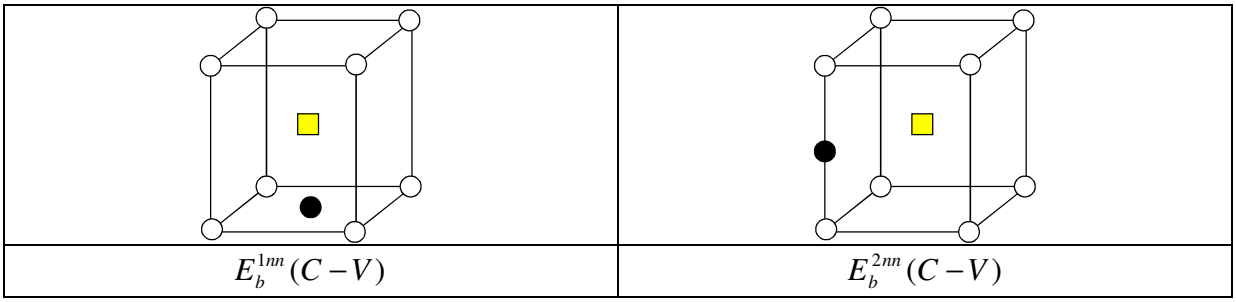


Figure III.22. Illustration des configurations considérées pour déterminer les énergies de liaison 1er et 2nd voisins entre un atome de C (cercle noire) et une lacune (carré jaune).

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III.13 qui présente aussi les valeurs provenant de la littérature.

Technique	Référence et méthode utilisées	$E_b^{1nn}(C-V)$	$E_b^{2nn}(C-V)$
Ab initio	Cette étude (VASP) PAW + VWN – GGA	0,65	0,09
	[Domain04] (VASP) USPP – GGA	0,44	-0,09
	[Fu08] (SIESTA)	0,52	
Potentiel empirique	[Johnson64(b)] (DM)	0,41	
	[Rosato89] (DM)	0,48	
	[Becquart07] (DM)	0,83	-0,04
	[Tapasa07] (DM)	0,51	-0,48
Expérimental	[Vehanen82]	0,85	
	[Arndt64]	0,41	
	[Takaki83]	1,1	

Tableau III.13. Energies de liaison (en eV) 1er et 2nd voisins entre un atome de C et une lacune selon les configurations de la Figure III.22. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

La configuration la plus stable du complexe lacune – C est la configuration $E_b^{1nn}(C-V)$ pour laquelle les deux espèces sont 1ers voisins, et l'énergie d'interaction associée est égale à 0,65 eV. Comme le montre le Tableau III.13, cette valeur est intermédiaire entre les valeurs les plus faibles et les plus élevées des études dans la littérature. Dans notre modèle, l'interaction lacune – C n'est prise en compte que lorsque les deux espèces sont 1er voisins.

III.D.1. Paramétrage de l'énergie de liaison lacune – carbone

L'objectif de cette section est d'optimiser dans le modèle la valeur de l'énergie de liaison lacune – C. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la présence du C sur la précipitation du Cu, qui, comme nous le savons, diffuse par mécanisme lacunaire. Nous avons, pour cela, simulé le recuit thermique à 300 °C d'un alliage binaire Fe – 1,34 %at. Cu et du même alliage contenant cette fois 0,01 %at. C. Nous nous attendons à observer, en présence du C, une précipitation du Cu plus lente et donc un décalage dans le temps de la formation des amas riches en Cu en accord avec les résultats expérimentaux de Hori *et al.* [Hori99]. Quatre valeurs d'énergie de liaison lacune – C (0,45 eV – 0,50 eV – 0,55 eV – 0,60 eV) ont été considérées. La Figure III.23 présente les résultats obtenus sur les cinétiques de précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans les alliage binaires et ternaires pour chacune des valeurs d'énergie de liaison lacune – C étudiée.

Les résultats obtenus confirment bien que le C a une influence sur la cinétique de précipitation du Cu. A temps identique, on observe une densité numérique d'amas plus faible et une fraction précipitée de Cu plus élevée dans l'alliage binaire que dans l'alliage contenant du C. La Figure III.23 indique par ailleurs que plus le piégeage de la lacune par le C est élevé, plus les cinétiques sont lentes, si bien que pour une énergie d'interaction lacune – C égale à 0,60 eV, on observe très peu de sauts de la lacune dans l'intervalle de temps du recuit, et par conséquent une cinétique considérablement ralentie. Nous proposons une autre interprétation à ce résultat qui est inhérente aux simulations de MCC. Dans nos simulations de recuit, nous n'introduisons qu'une seule lacune afin de limiter la sursaturation en lacunes. Cette lacune se retrouve rapidement piégée par un ou plusieurs atomes de C, ce qui peut augmenter de façon considérable son énergie de migration « effective » qui devient égale à la somme de son énergie de migration (0,62 eV) et de l'énergie de liaison lacune – C (0,65 eV), soit 1,27 eV. Sachant que l'énergie de migration du C dans notre modèle est égale à 0,83 eV, et est donc plus faible que l'énergie de migration « effective » de la lacune, c'est le C qui diffuse majoritairement dans l'alliage. Gendt a été confronté à ce problème dans son travail de thèse. Pour le résoudre, il a choisi de réduire la diffusivité du C en diminuant le pré-facteur D_0. Dans ce travail, nous avons envisagé une autre solution : augmenter la diffusivité de la lacune en réduisant ses aptitudes au piégeage par le C. Ainsi, pour garantir la diffusivité de la lacune et la formation des amas de Cu, nous avons considéré comme énergie de liaison lacune – C la valeur de 0,45 eV, qui se trouve dans les limites basses de l'intervalle des valeurs du Tableau III.13. Nous avons utilisé cette valeur optimisée pour étudier par MCC l'effet du C sur le pic III du recuit isochrone qui est lié à la migration des lacunes.

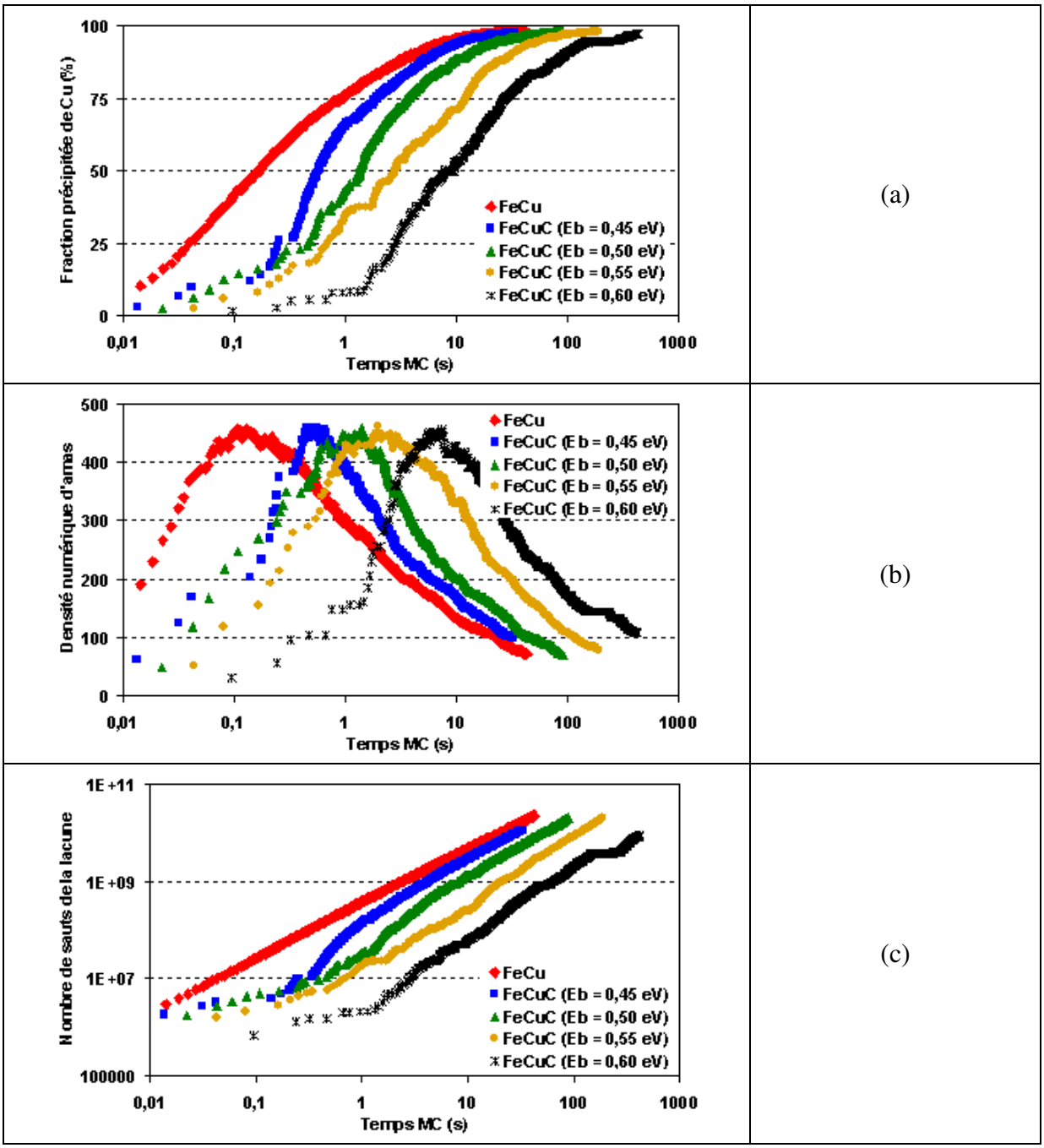


Figure III.23. Comparaison des cinétiques obtenues dans un alliage Fe – 1,34 %at. Cu et un alliage Fe – 1,34 %at. Cu – 0,01 %at. C recuits à 300 °C : influence de l'intensité du piégeage de la lacune par le C.
(a) Evolution avec le temps MC de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec le temps MC de la densité numérique des amas de Cu.
(c) Evolution avec le temps MC du nombre total de sauts effectués par la lacune.

III.D.2. Recuit isochrone du fer pur et des alliages Fe – C : migration des lacunes

Cette étude est basée sur les résultats expérimentaux de Takaki *et al.* [Takaki83] que nous avons présentés dans la Section II.B.3 du Chapitre I. Nous avons ainsi simulé le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s du fer pur et des alliages Fe – 0,0015 %at C et Fe – 0,0067 %at C qui ont été préalablement irradiés aux électrons à deux doses : $5{,}79 \times 10^{-5}$ dpa et $2{,}31 \times 10^{-4}$ dpa. La Figure III.24 présente les spectres simulés dans l'intervalle de température du pic III qui correspond à la migration des lacunes.

La Figure III.25 (a) et la Figure III.25 (b) montrent respectivement les évolutions des populations de lacunes dans l'alliage 0,0015 %at. C irradié à $5{,}79 \times 10^{-5}$ dpa ou $2{,}31 \times 10^{-4}$ dpa, et les évolutions des populations de lacunes dans le fer pur et les alliages binaires irradiés à $2{,}31 \times 10^{-4}$ dpa.
En comparant les spectres de la Figure III.24 aux évolutions des populations de lacunes de la Figure III.25, nous constatons que les pics observés sur la Figure III.24 ne peuvent pas être tous reliés à un comportement particulier des lacunes ou de leurs amas. En effet, la Figure III.24 a été réalisée en appliquant un facteur d'agrandissement de 4 car les pics observés dans l'intervalle de température 200 – 400 K sont de faible amplitude. Cela est simplement dû au fait que le nombre de DP est très faible après le pic II (au-delà de 180 K). L'effet « indésiré » de l'application de ce facteur d'agrandissement est de faire apparaître des pics liés aux simples fluctuations de la population de DP. Nous avons donc réalisé l'analyse qualitative des spectres de la Figure III.24 en nous basant sur les évolutions des populations de DP des Figure III.25 (a) et Figure III.25 (b).

Expérimentalement, l'effet de la dose d'irradiation sur le pic III est caractérisé par un décalage de ce pic vers les basses températures et une augmentation de son amplitude à dose d'irradiation croissante. Ces deux effets sont bien reproduits par simulation comme le montre la Figure III.25 (a). Le décalage vers les basses températures est dû, comme pour les pics I_E et II, à la quantité croissante de DP dans les alliages qui a pour effet d'augmenter le taux de recombinaisons interstitiels – lacunes pendant un incrément de temps donné. L'augmentation de l'amplitude du pic est aussi liée à la quantité croissante de DP avec la dose, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de recombinaisons interstitiels – lacunes pendant un incrément de temps donné. Le nombre de DP piégés est fonction de la dose d'irradiation : à concentration fixée de C dans l'alliage, plus la dose est élevée, plus il y a de DP dans la boite de simulation et donc plus il y a de DP piégés. Après dépiégeage, c'est l'alliage pour lequel un plus grand nombre de DP est piégé (dose élevée) qui produira un pic de dépiégeage d'amplitude plus importante.

L'effet de la concentration en C dans l'alliage se caractérise expérimentalement par un léger décalage du pic III vers les basses températures et une diminution de son amplitude lorsque la concentration de C dans l'alliage augmente. Comme pour la dose, les deux effets de la teneur en C de l'alliage sont aussi bien reproduits par simulation. La diminution de l'amplitude du pic III, mise en évidence sur la Figure III.25 (b) par le décalage en hauteur du palier observé après 280 K, est sans doute due au piégeage des lacunes par les atomes de C, piégeage qui s'intensifie lorsque la concentration de C augmente.

Takaki *et al.* ont observé à 350 K un pic dont l'amplitude augmente avec la concentration en C dans l'acier. Les auteurs l'ont attribué à la migration des atomes de C. Sur les spectres simulés de la Figure III.24, nous avons aussi observé des pics avec les mêmes caractéristiques. Ils correspondent cependant à la migration des lacunes piégées au niveau III par les atomes de C et non à la migration de ces derniers. En effet dans le modèle, nous comparons les changements de résistivité observés expérimentalement avec les changements du nombre de DP. La migration des atomes de C et la formation de complexes, se traduit peut être par un changement de résistivité, mais n'induit aucun changement dans la population de DP, raison pour laquelle il n'est donc pas observable sur nos spectres.

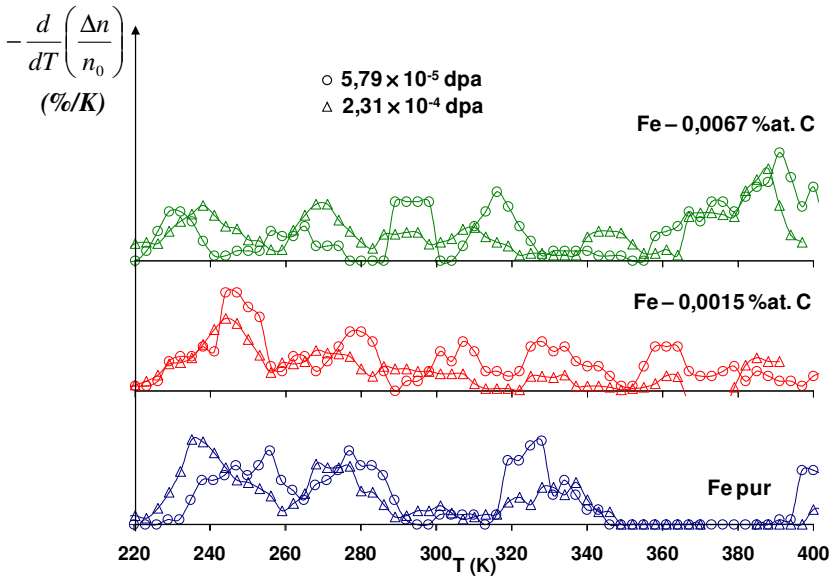


Figure III.24. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – C : étude de l'influence de la concentration en C et de la dose. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 5,79 × 10^{-5} dpa (200 PF dans la boite) et 2,31 × 10^{-4} dpa (800 PF dans la boite).

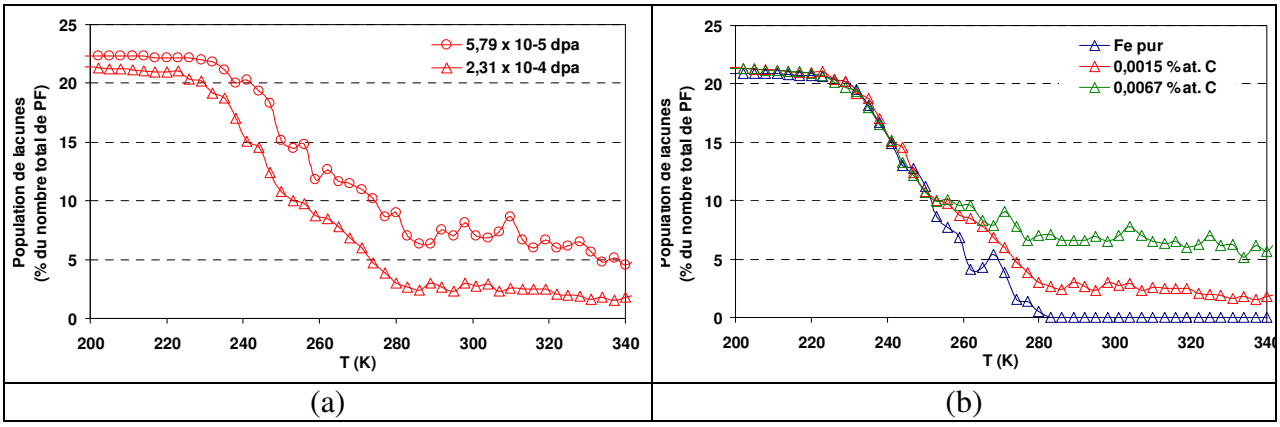


Figure III.25. Evolution avec la température de recuit de la population de lacunes dans le fer pur et des alliages dilués Fe – C ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s.
(a) Influence de la dose d'irradiation : alliage Fe – 0,0015 %at. C irradié aux électrons jusqu'à 5,79 × 10^{-5} et 2,31 × 10^{-4} dpa.
(b) Influence de la concentration de C : alliages Fe – 0,0015 %at. C et Fe – 0,0067 %at. C irradiés aux électrons jusqu'à 2,31 × 10^{-4} dpa.

III.E. Interactions soluté – carbone

Dans notre modèle de cohésion, l'atome de C n'interagit qu'avec les atomes de solutés (Cu, Mn, Ni, Si, et P) situés à une distance 1er et 2nd voisin uniquement, selon les configurations illustrées sur la Figure III.26.

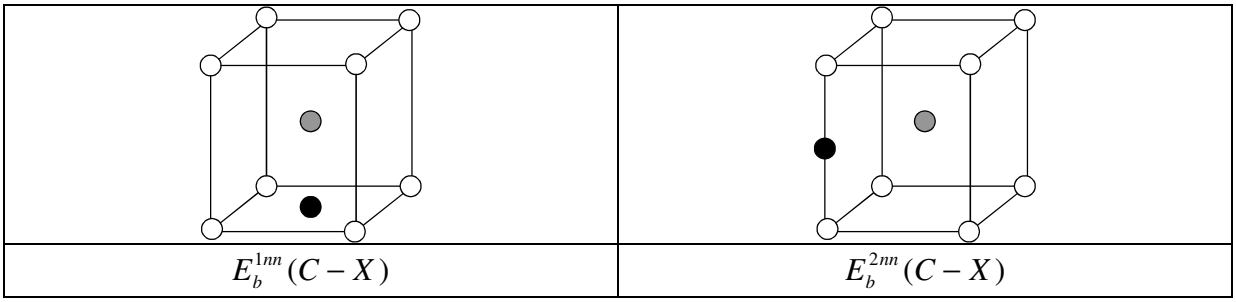


Figure III.26. Illustration des configurations considérées pour étudier l'interaction entre un atome de C (cercle noire) et un atome de solutés (cercle gris) qui peut être le Cu, le Mn, le Ni, le Si, ou le P.

Nous présentons dans le Tableau III.14 les valeurs des énergies de liaison $E_b^{1nn}(C-X)$ et $E_b^{2nn}(C-X)$ de notre modèle, que nous avons déterminées par calculs *ab initio*. Nous les avons comparées aux valeurs *ab initio* obtenues par Sawada *et al.* [Sawada05] pour le Cu, le Mn, et le Si, et à la valeur pour le Mn déduite par Massadier *et al.* [Massardier05] de leur étude sur des alliages Fe – MnC recuits pour différentes conditions et compositions d'alliage.

		Cu	Mn	Ni	Si	P
$E_b^{1nn}(C-X)$	Cette étude PAW + VWN – GGA	-0,42	0,11	-0,22	-0,51	-0,42
	[Sawada05] USPP – GGA	-0,62	-0,22	-0,37		
	[Massardier05] Expérimental		0,35			
$E_b^{2nn}(C-X)$	Cette étude PAW + VWN – GGA	-0,17	0	-0,18	-0,77	-0,91
	[Sawada05] USPP – GGA	-0,34	-0,37	-0,32		

Tableau III.14. Energies de liaison (en eV) 1er et 2nd voisins entre un atome de C et un atome de soluté selon les configurations de la Figure III.26. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

Les valeurs fortement négatives du Tableau III.14 dans le cas du Cu, du Ni, du Si, et du P indiquent que les interactions entre le C et ces derniers sont répulsives. Dans le cas du Mn, les résultats obtenus indiquent qu'une interaction C – Mn est plausible, en accord les résultats de Massardier *et al.* ou d'autres études dans la littérature [Abe84] [Abe86] qui indiquent l'existence de dipôles C – Mn dans l'alliage ternaire Fe – MnC, et la formation de carbures de Mn stables. Ainsi, en accord avec les données thermodynamiques dans les alliages ternaires Fe – XC (avec X = Cu, Mn, Ni, Si, P) [Nishizawa73], notre modèle prédit uniquement la formation des carbures de Mn stables.

Pour vérifier notre paramétrage, nous avons simulé par MCC le recuit à 380°C de l'alliage Fe – 0,43 %at. Mn – 0,27 %at. C. Notre modèle prédit la formation de « carbures de manganèse » après 1 s de recuit (temps MC). La Figure III.27 présente la composition des « carbures Mn – C » qui se sont formés dans la boite de simulation. Contrairement aux prédictions de Massardier *et al.* [Massardier05], la teneur en Mn de ces carbures est très faible et ils sont peu nombreux (on n'observe que 21 « carbures Mn – C » sur les 108 « carbures » qui se sont formés dans la boite de simulation) alors que la teneur en Mn dans l'alliage est élevée.

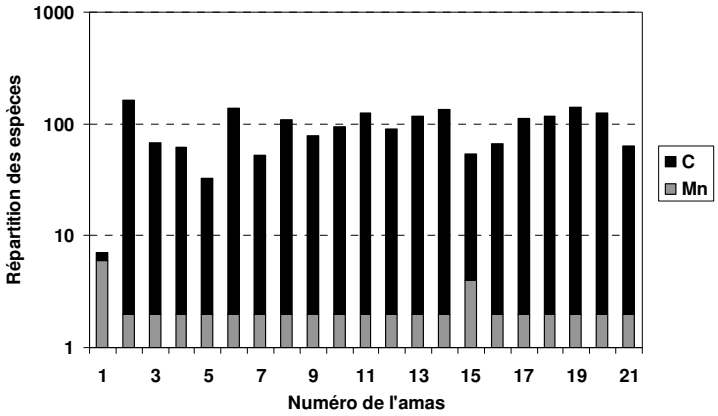


Figure III.27. Composition des différents amas C – Mn formés dans un alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,43 %at. C recuit à 380 °C.

III.F. Recuit thermique de l'alliage Fe – CuMnNiSiP – C

Nous terminons l'étude de l'influence du C par l'analyse de l'évolution nanostructurale dans un alliage complexe Fe – CuMnNiSiP – C. Pour cela, nous avons simulé le recuit thermique à 300 °C dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,31 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,03 %at. P qui contient ou non 0,06 %at. de C. La Figure III.28 présente l'évolution avec le temps MC de la densité numérique des amas formés dans les deux alliages.

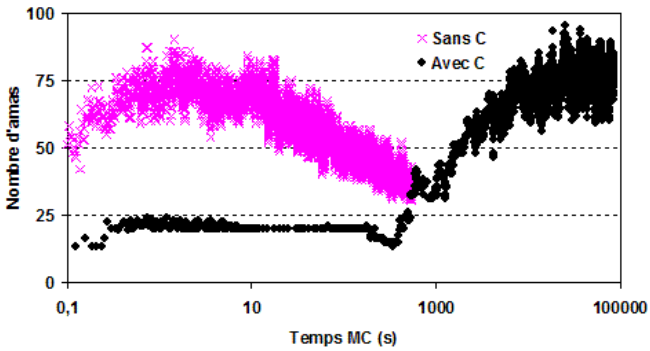


Figure III.28. Comparaison des cinétiques obtenues dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,31 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,03 %at. P et un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,31 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,03 %at. P – 0,06 %at. C recuits à 300 °C : influence de la présence du C sur l'évolution avec le temps MC du nombre d'amas de solutés formés.

L'effet du C est clairement visible : alors qu'une densité importante d'amas se forme très vite dans l'alliage sans C, seulement environ 1/3 du nombre de ces amas se forme dans l'alliage contenant du C. De plus, dès 10 s de simulation, la phase de coalescence a débuté dans l'alliage sans C alors que la densité des amas formés dans l'alliage contenant du C n'évolue pas. Ce n'est qu'après 1000 s de simulation qu'on observe dans cet alliage l'augmentation du nombre d'amas formés. Ces résultats indiquent que la présence du C a pour effet de ralentir la cinétique de formation des amas dans l'alliage complexe, ce que nous avions déjà montré précédemment dans l'alliage modèle Fe – Cu (Section III.D.1). Nous avons ensuite étudié l'effet du C sur l'enrichissement en solutés (Cu, Mn, Ni, Si, et P) des amas formés. La Figure III.29 présente pour chaque soluté, l'évolution avec le temps MC de sa fraction précipitée.

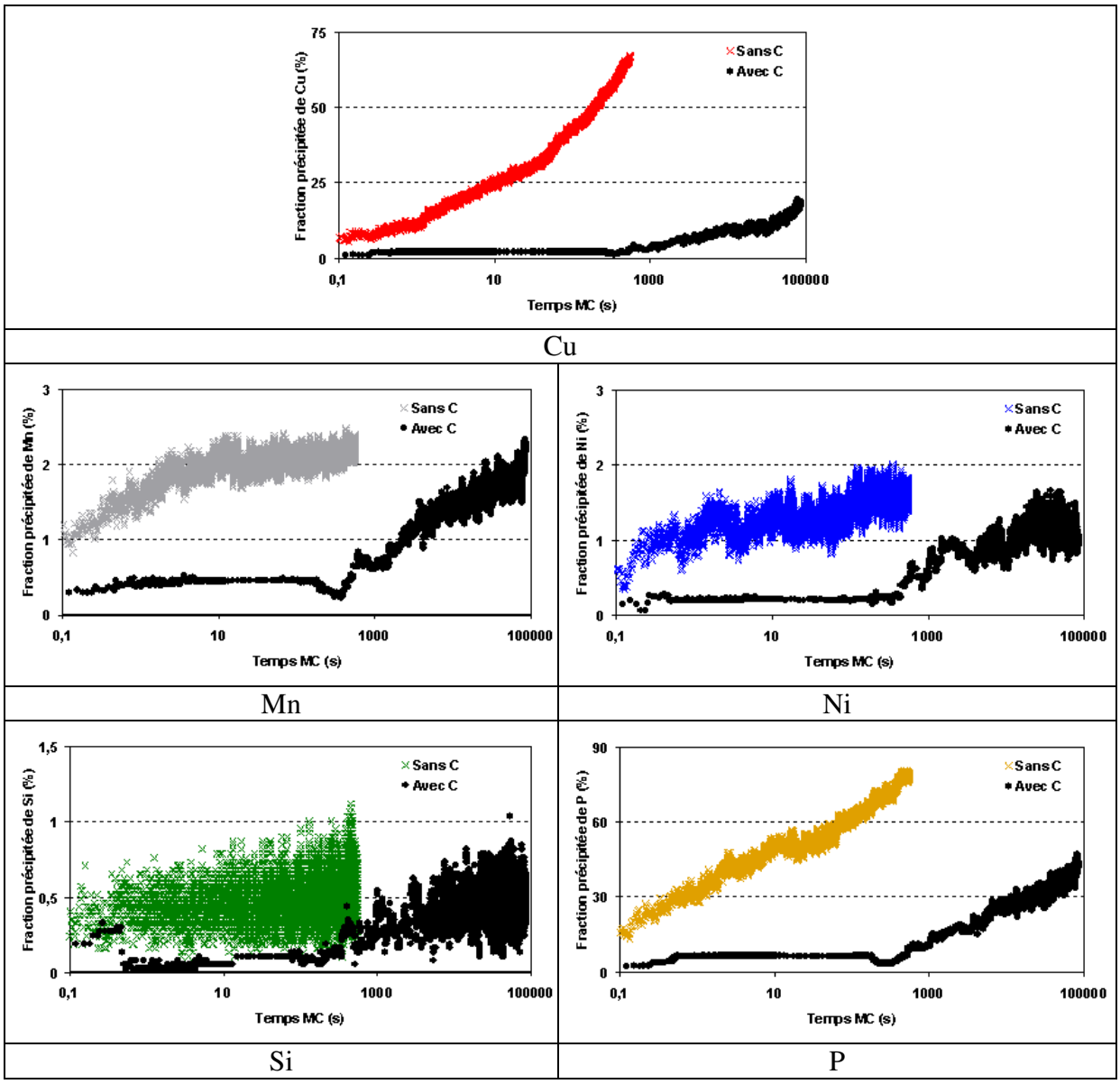


Figure III.29. Comparaison des cinétiques obtenues dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,31 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,03 %at. P et un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,31 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,03 %at. P – 0,06 %at. C recuits à 300 °C : influence de la présence du C sur les cinétiques de précipitation du Cu, du Mn, du Ni, du Si, et du P.

Une fois de plus l'effet du C est clairement visible sur les cinétiques de précipitation de tous les solutés, du fait qu'ils diffusent tous par mécanisme lacunaire. De plus, la Figure III.29 indique que l'effet de la présence du C est plus important sur la précipitation du Cu et du P qui sont les deux solutés parmi les cinq dont la diffusion via la lacune est la plus favorable.

III.G. Bilan sur l'introduction du C dans le modèle

Nous avons présenté les résultats de l'introduction du C dans notre modèle de cohésion. Le site octaédrique étant le site occupé par le C dans le Fe-α, cela nous a conduits à la création d'un sous-réseau octaédrique du réseau cristallin.

- Dans le modèle, le C interagit avec les atomes de C situés sur des sites 1er, 2nd, 3e, et 4e voisins. Le paramétrage des énergies de liaison C – C permet de reproduire par MCC la formation des « carbures ». La solubilité du C est sous-estimée à basse température et surestimée à température élevée, mais elle est en accord avec les résultats expérimentaux à la température de la cuve.
- Dans le modèle, l'interaction interstitiel – C est attractive, mais les deux espèces n'interagissent que lorsqu'ils sont 7e voisins l'un de l'autre.
- L'interaction entre la lacune et le carbone n'est prise en compte que lorsque ceux-ci sont 1er voisins l'un de l'autre. Le C interagit fortement avec la lacune ce qui a pour conséquence de réduire la diffusivité de cette dernière dans les alliages, et donc de ralentir les cinétiques de précipitation des solutés.
- En ce qui concerne les interactions C – solutés, notre modèle ne considère que les interactions 1er et 2nd voisins. D'après les énergies de liaison *ab initio* soluté – C, seule l'interaction Mn – C est attractive, en accord avec les données thermodynamiques qui indiquent que les seuls carbures stables dans les alliages ternaires Fe – XC (X = Cu, Mn, Ni, Si, P) sont les carbures de Mn.

IV. Stabilité et mobilité des interstitiels et de leurs amas

Dans le modèle de cohésion, la contribution à l'énergie totale du système des amas d'interstitiels est déterminée par une relation d'additivité de configurations composées d'un dumbbell et d'un ou deux atomes de soluté. C'est-à-dire que pour déterminer l'énergie de liaison d'une entité avec un objet contenant plusieurs solutés, on additionne les énergies de liaison de configurations élémentaires. A titre d'exemple, l'énergie d'interaction de la configuration 2Si $1nn^{Comp}$ 2Cu $1nn^{Tens}$ ⟨110⟩ Mn-Mn illustrée sur la Figure III.30 sera égale à la somme des contributions élémentaires suivantes :

- Deux fois l'énergie de liaison de la configuration pour laquelle le Si, situé sur un site en compression, interagit avec l'atome de Mn du dumbbell.
- Deux fois l'énergie de liaison de la configuration pour laquelle le Cu, situé sur un site en compression, interagit avec le dumbbell.
- L'énergie de liaison du dumbbell Mn – Mn.

Dans son travail de thèse, Vincent [Vincent06(a)] a étudié la validité de cette relation d'additivité pour des configurations complexes constituées d'un dumbbell et d'au moins trois atomes de solutés identiques ou différents. L'étude a consisté en une comparaison des

énergies de liaison obtenues soit directement par calcul *ab initio* (« calcul direct »), soit indirectement par la relation d'additivité (« calcul indirect »). La Figure III.30 ci-dessous, tirée de son travail de thèse, présente les résultats qu'elle a obtenus pour quelques unes des configurations étudiées. Ils montrent que la comparaison est satisfaisante, ce qui lui a permis de confirmer la consistance du modèle dans la prédiction de la stabilité des configurations complexes.

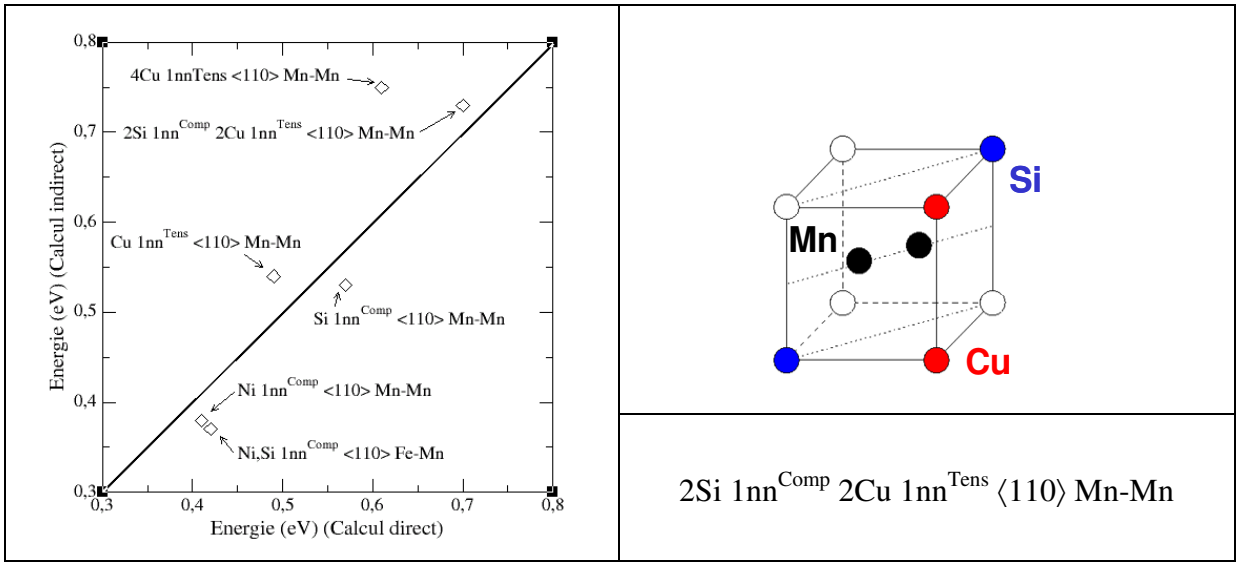


Figure III.30. Comparaison des énergies d'interaction de complexes composés d'un dumbbell et de plusieurs atomes de solutés différents, soit déterminées par « calcul direct », soit recalculées en faisant la somme des énergies de liaison qui composent les complexes qui ont été elles aussi déterminées par calculs *ab initio* dans les mêmes conditions : « calcul indirect ». Le schéma de droite illustre une des configurations du graphique de gauche.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la stabilité et/ou la mobilité d'autres configurations complexes composées d'un ou plusieurs dumbbells en présence ou non d'atomes de solutés. La première section présente les résultats de l'étude de la stabilité des di- et tri-interstitiels en présence des solutés. Les configurations explorées sont celles pour lesquelles les dumbbells sont parallèles entre eux (configurations « glissiles »). Dans la deuxième section, nous étudions la stabilité des amas pour lesquels les dumbbells ne sont pas parallèles (configurations « sessiles »). La mobilité des mono- et des di-interstitiels en présence des atomes de solutés est abordée dans la dernière section. Dans toute cette étude, les résultats des calculs *ab initio* que nous présentons ont été obtenus avec la méthode et les paramètres de calcul décrits dans la Section I.C du Chapitre II. Cette étude se veut d'une part prédictive parce qu'elle permettra à partir des résultats des calculs *ab initio* de prédire les configurations d'amas les plus stables. D'autre part, elle permettra de valider la description dans notre modèle des amas d'interstitiels par la comparaison des résultats des *ab initio* (« calculs directs ») aux prédictions de ce dernier (« calculs indirects »).

IV.A. Stabilité des amas d'interstitiels glissiles

IV.A.1. Stabilité du di-interstitiel glissile en présence des solutés

La Figure III.31 ci-dessous présente les six configurations que nous avons explorées pour l'étude de la stabilité du di-interstitiel en présence d'un atome de soluté qui occupe des sites situés autour ou à l'intérieur du dumbbell.

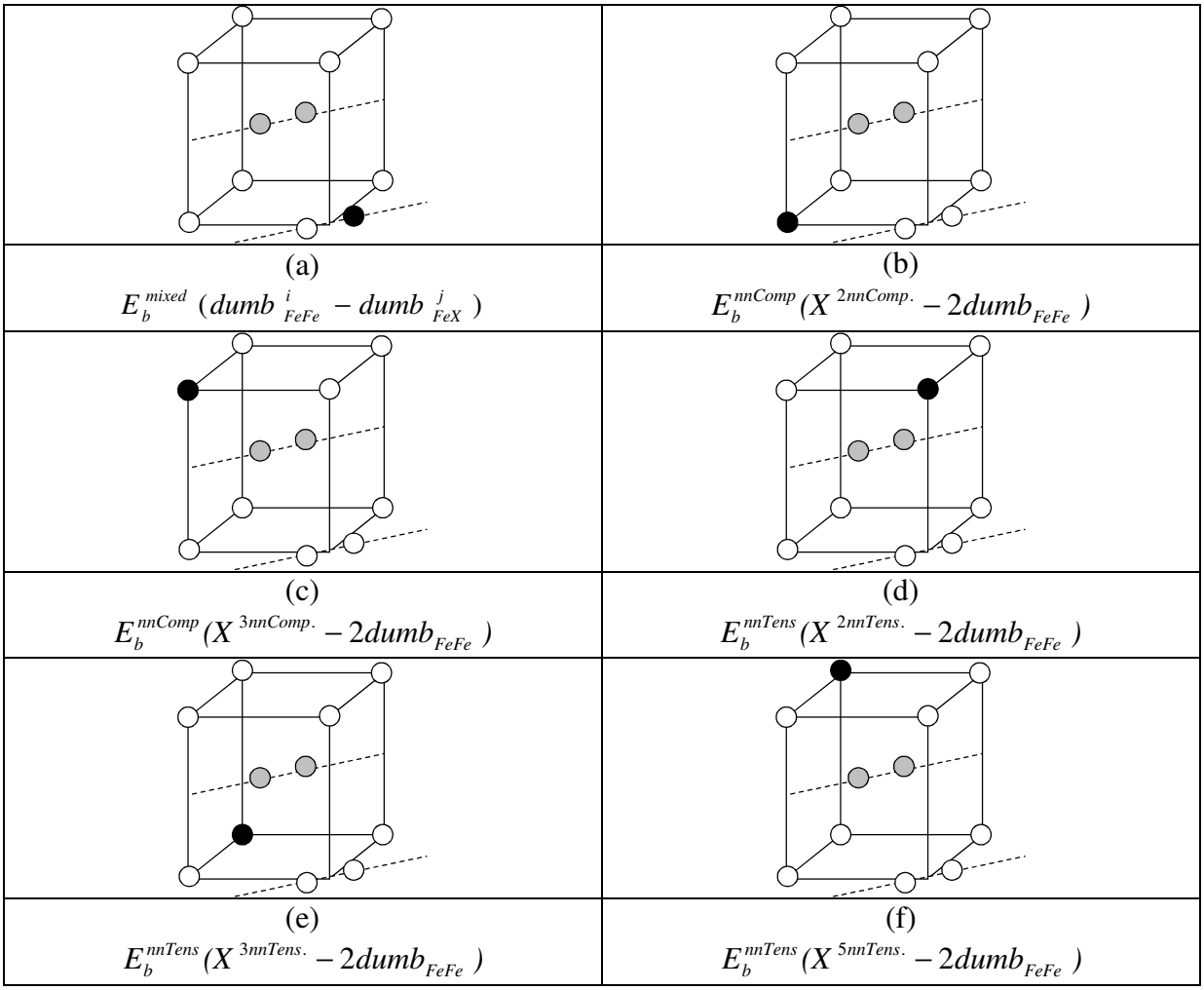


Figure III.31. Illustration des six différentes configurations considérées pour l'étude de la stabilité du di-interstiel glissile en présence des solutés. Les sphères noires représentent les atomes de solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P). Le dumbbell de référence, dont les atomes sont en gris, est celui pour lequel l'atome de soluté est 1er voisin. Le dumbbell dont les atomes sont en blanc est celui dont la distance avec l'atome de soluté a servi pour les notations.

Pour les configurations $E_b^{nnTens}(X^{2nnTens.} - 2dumb_{FeFe})$, $E_b^{nnTens}(X^{3nnTens.} - 2dumb_{FeFe})$, et $E_b^{nnTens}(X^{5nnTens.} - 2dumb_{FeFe})$, le soluté est situé sur un site qui est en tension par rapport aux deux dumbbells. Il est situé sur un site en compression pour les configurations $E_b^{nnComp}(X^{2nnComp.} - 2dumb_{FeFe})$ et $E_b^{nnComp}(X^{3nnComp.} - 2dumb_{FeFe})$, et il forme un dumbbell

mixte avec l'un des deux interstitiels pour la configuration $E_b^{mixed}\ (dumb\ ^{i}_{FeFe} - dumb\ ^{j}_{FeX})$. Nous avons déterminé les énergies d'interaction correspondant à toutes ces configurations par calculs *ab initio* et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.15.

	Cu	Mn	Ni	Si	P
$E_b^{mixed}\ (dumb\ ^{i}_{FeFe} - dumb\ ^{j}_{FeX})$	-0,21	0,50	-0,12	0,06	0,89
$E_b^{nnComp}(X^{2nnComp.} - 2dumb_{FeFe})$	0,20	0,32	0,17	0,33	0,78
$E_b^{nnComp}(X^{3nnComp.} - 2dumb_{FeFe})$	0,07	0,24	0,04	0,29	0,83
$E_b^{nnTens}(X^{2nnTens.} - 2dumb_{FeFe})$	0,25	0,03	-0,02	-0,16	-0,20
$E_b^{nnTens}(X^{3nnTens.} - 2dumb_{FeFe})$	0,20	-0,03	0,01	-0,16	-0,32
$E_b^{nnTens}(X^{5nnTens.} - 2dumb_{FeFe})$	0,22	0,09	0,05	-0,16	-0,31

Tableau III.15. Energies de liaison (en eV) du di-interstitiel de fer glissile en présence d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) qui occupe un site du voisinage selon les configurations de la Figure III.31. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

Pour les configurations que nous avons explorées :

- Comme dans le cas du mono-interstitiel, la configuration pour laquelle le Cu forme un dumbbell mixte est instable et celles pour lesquelles il est situé sur un site en tension sont les plus stables (les énergies d'interaction correspondantes sont supérieures ou égales à 0,20 eV pour les trois configurations étudiées). Les résultats du Tableau III.15 indiquent que les configurations pour lesquelles le Cu est situé sur un site en compression pour les deux dumbbells sont stables : la configuration $Cu^{2nnComp.} - 2dumb_{FeFe}$ est aussi stable que les configurations en tension (0,20 eV), et plus stable que la configuration $Cu^{3nnComp.} - 2\,dumb_{FeFe}$ (0,07 eV).
- Dans le cas du Mn, les résultats confirment que la configuration en dumbbell mixte (0,50 eV) et les configurations pour lesquelles il est situé sur un site en compression sont les plus stables (0,32 eV et 0,24 eV). Par ailleurs, les configurations pour lesquelles le Mn est situé sur un site en tension par rapport au deux dumbbells, même si elles ne sont pas aussi instables que dans le cas du mono-interstitiel, le reste néanmoins.
- Pour le Ni, la configuration pour laquelle il est à l'intérieur d'un des deux dumbbells du di-interstitiel reste, comme dans le cas du mono-interstitiel, instable (-0,12 eV). La configuration la plus stable parmi celles que nous avons explorées est la configuration

$Ni^{2nnComp.} - 2dumb_{FeFe}$ (0,18 eV), ce qui tend à confirmer que les configurations pour lesquelles le Ni est situé sur un site en compression sont les plus stables, comme dans le cas du mono-interstitiel.

- Les résultats obtenus dans le cas du Si sont eux aussi cohérents avec ceux du mono-interstitiel : le dumbbell mixte est très légèrement favorable (0,06 eV) ; les configurations les plus stables sont celles pour lesquelles le Si est sur un site en compression (énergies de liaison autour de 0,30 eV) ; les configurations pour lesquelles le Si est sur un site en tension restent instables.
- Le comportement du P dans les amas est similaire à celui décrit lorsqu'il est au voisinage du mono-interstitiel. Les configurations pour lesquelles le P est situé sur un site d'un des dumbbells des amas sont très stables, de même que celles pour lesquelles le P est situé sur un site en compression par rapport aux dumbbells. Par ailleurs, les configurations pour lesquelles le P est situé sur un site en tension ne sont pas stables.

Nous avons dans un deuxième temps comparé, pour les configurations de la Figure III.31, les valeurs *ab initio* des énergies de liaison rapportées dans le Tableau III.15 aux valeurs prédites par le modèle de cohésion avec la relation d'additivité. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure III.32. Ils montrent un accord satisfaisant entre les deux séries de résultats, ce qui signifie que notre modèle de cohésion, par la règle d'additivité, prédit correctement les énergies d'interaction des di-interstitiels glissiles en présence des solutés.

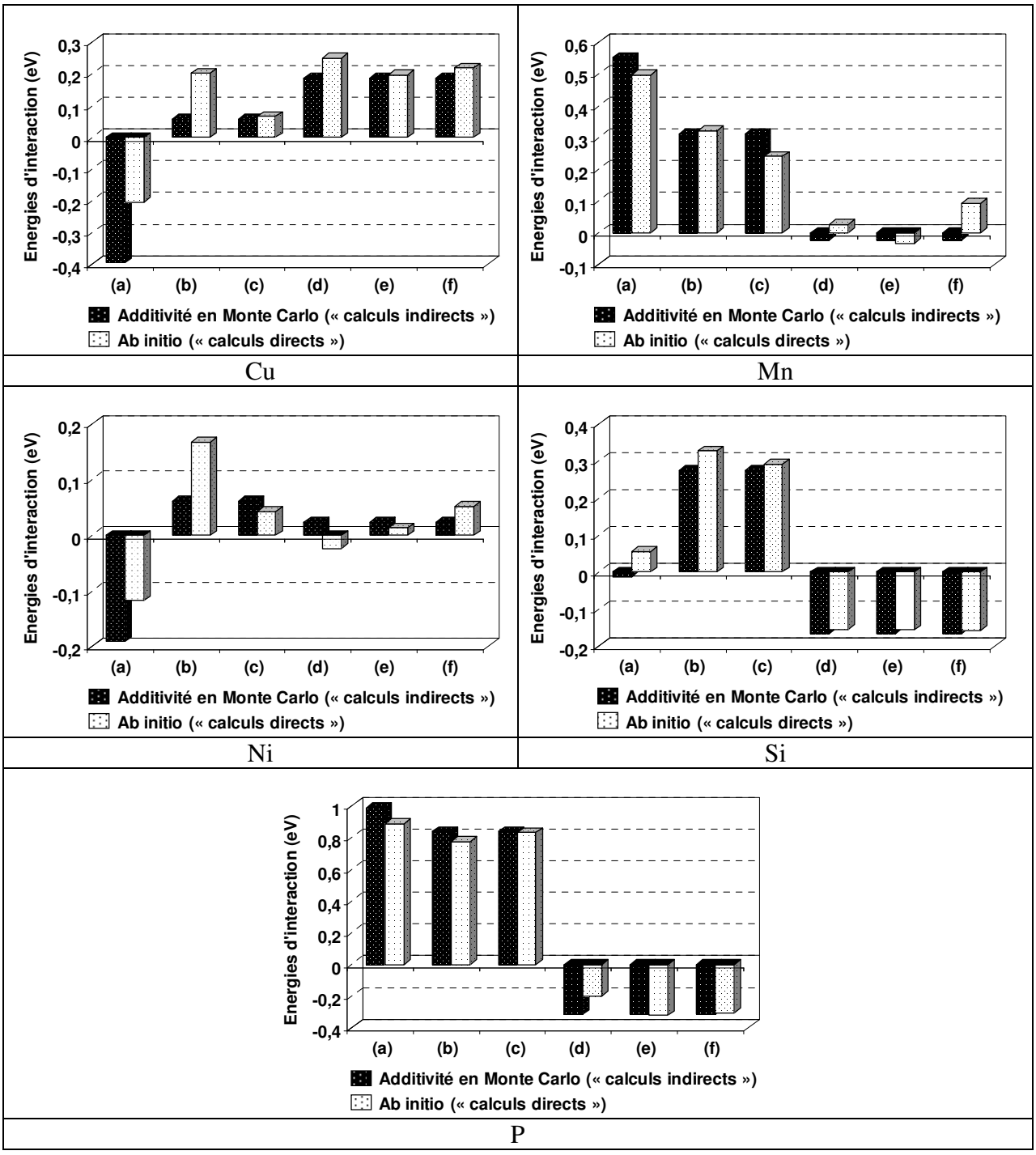


Figure III.32. Comparaison des énergies de liaison du di-interstitiel de fer glissile en présence d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) déterminées soit par calculs *ab initio* (« calculs directs »), soit par MC avec la règle d'additivité (« calculs indirects »). Les configurations (a) (b) (c) (d) (e) et (f) sont illustrées sur la Figure III.31.

IV.A.2. Stabilité du tri-interstitiel glissile en présence des solutés

Nous avons réalisé dans le cas du tri-interstitiel glissile une étude identique à celle du di-interstitiel glissile : nous avons déterminé les énergies de liaison des configurations explorées

par calculs *ab initio* puis nous avons comparé les valeurs obtenues aux prédictions du modèle de cohésion par la règle d'additivité.

En plus du tri-interstitiel de fer pur, cinq configurations, présentées sur la Figure III.33 ont été explorées : deux configurations en dumbbell mixte, deux positions du soluté sur des sites en compression autour des trois dumbbells et une position sur un site en tension.

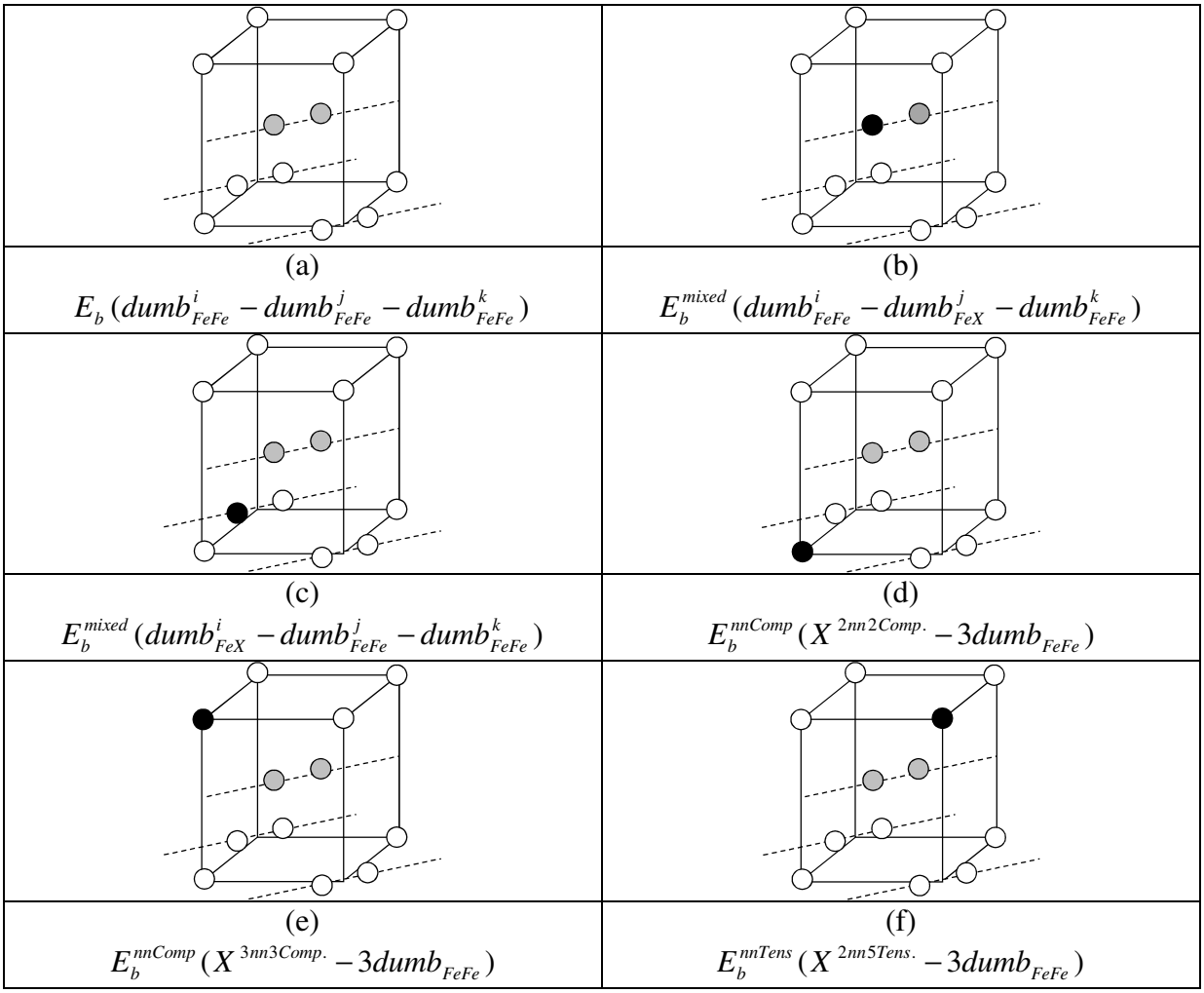


Figure III.33. Illustration des six différentes configurations considérées pour l'étude de la stabilité du tri-interstiel glissile en présence des solutés (la configuration (a) est celle du tri-interstitiel glissile de fer pur). Les sphères noires représentent les atomes de solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P). Le dumbbell de référence, dont les atomes sont en gris, est celui pour lequel l'atome de soluté est 1er voisin. Les deux dumbbells dont les atomes sont en blanc sont ceux dont les distances avec l'atome de soluté ont servi pour les notations.

Les énergies d'interactions correspondantes sont présentées dans le Tableau III.16.

	Cu	Mn	Ni	Si	P
$E_b^{mixed}(dumb_{FeFe}^i - dumb_{FeX}^j - dumb_{FeFe}^k)$	-0,11	0,46	-0,07	0,04	0,74
$E_b^{mixed}(dumb_{FeX}^i - dumb_{FeFe}^j - dumb_{FeFe}^k)$	-0,27	0,48	-0,15	-0,04	0,78
$E_b^{nnComp}(X^{2nn2Comp.} - 3dumb_{FeFe})$	0,24	0,29	0,20	0,31	0,68
$E_b^{nnComp}(X^{3nn3Comp.} - 3dumb_{FeFe})$	0,08	0,20	0,04	0,33	0,85
$E_b^{nnTens}(X^{2nn5Tens.} - 3dumb_{FeFe})$	0,27	-0,13	-0,01	-0,17	-0,24

Tableau III.16. Energies de liaison (en eV) du tri-interstitiel de fer glissile en présence d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) qui occupe un site du voisinage selon les configurations de la Figure III.33. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

Dans le cas du tri-interstitiel de fer pur, l'énergie de liaison obtenue par calculs *ab initio* est égale à 0,84 eV. De façon générale, les résultats du Tableau III.16 confirment les tendances déjà observées pour le mono et le di-interstitiel. Pour le Cu, les configurations pour lesquelles il est dans les dumbbells sont les plus instables et celles pour lesquelles il est situé sur des sites en tension sont les plus stables. Pour le Mn, les configurations pour lesquelles il forme un dumbbell mixte et celles pour lesquelles il est situé sur un site en compression restent stables, alors que celles pour lesquelles il est situé sur un site en tension sont instables. La formation de dumbbell mixte n'est pas favorable pour Ni, et sa tendance à occuper les sites en compression est confirmée. Dans le cas du Si, les configurations en dumbbell mixte sont peu favorables, celles pour lesquelles le Si occupe un site en compression sont les plus stables alors que celles pour lesquelles il se situe sur un site en tension ne sont pas favorables. Les configurations pour lesquelles le P est situé dans les dumbbells ou sur les sites en compression sont très stables, et celles pour lesquelles il occupe un site en tension sont très instables.

La Figure III.34 présente, pour chaque soluté, les résultats de la comparaison entre les valeurs *ab initio* des énergies de liaison rapportées dans le Tableau III.16 et les résultats prédits par le modèle de cohésion avec la relation d'additivité. Comme pour le di-interstitiel, ils mettent en évidence un accord satisfaisant entre les deux séries de résultats. Nous concluons donc que notre modèle de cohésion et sa règle d'additivité, prédisent correctement les énergies d'interaction des tri-interstitiels glissiles en présence des solutés.

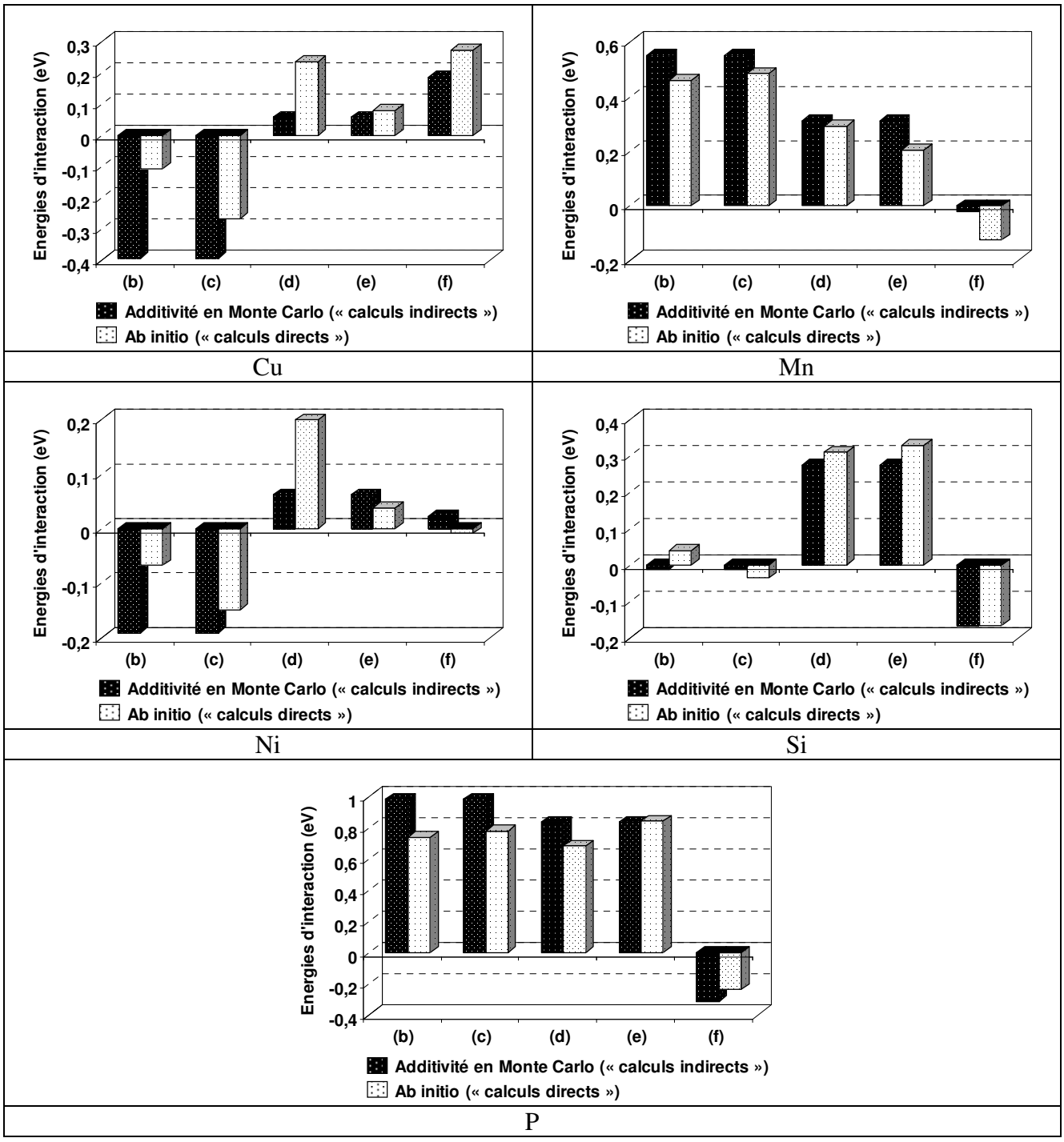


Figure III.34. Comparaison des énergies de liaison du tri-interstitiel de fer glissile en présence d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) déterminées soit par calculs *ab initio* (« calculs directs »), soit par MC avec la règle d'additivité (« calculs indirects »). Les configurations (b) (c) (d) (e) et (f) sont illustrées sur la Figure III.33

IV.B. Stabilité des amas d'interstitiels sessiles

D'après les résultats des calculs *ab initio*, la configuration la plus stable du di-interstitiel sessile dans le fer pur est identique à la configuration obtenue par Gao *et al.* [Gao00] par DM. C'est une configuration en deux dimensions dans laquelle trois atomes partagent le même site

atomique en formant un triangle dans le plan de direction ⟨111⟩ après relaxation des deux dumbbells initialement non parallèles. Elle est illustrée sur la Figure III.35 ($2dumb_{FeFe}^{CNP}$, où CNP = Configuration Non Parallèle) et son énergie de liaison est égale à 0,84 eV, une valeur plus élevée que l'énergie d'interaction du di-interstitiel de fer glissile (0,70 eV).
Dans le cas du tri-interstitiel, il existe plusieurs configurations sessiles, mais dans ce travail, nous n'avons exploré que les deux configurations les plus stables, selon les résultats des calculs *ab initio*. Elles sont aussi présentées sur la Figure III.35 nous les avons appelées « perp » et « perp8 » et les énergies de liaison correspondantes sont respectivement égales à 0,67 et 0,97 eV.

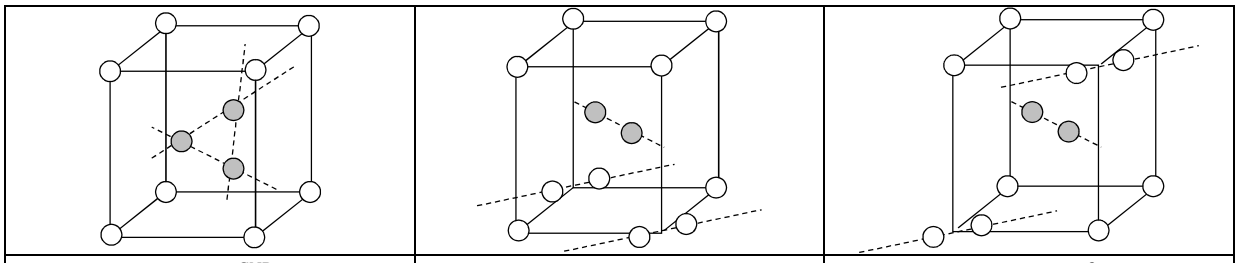


Figure III.35. Illustration des trois différentes configurations considérées pour l'étude de la stabilité des amas d'interstitiels sessiles en présence des solutés.

Les résultats *ab initio* indiquent que, dans le fer pur, les configurations sessiles sont plus stables que les configurations glissiles. Les résultas de DM de Gao *et al.* [Gao00] et le travail de Terentyev *et al.* [Terentyev08] sont en accord avec les calculs *ab initio*.

IV.B.1. Stabilité du di-interstitiel sessile en présence des solutés

Pour cette étude, nous avons considéré les six configurations illustrées sur la Figure III.36 ci-dessous. Nous les avons regroupées en deux catégories selon la position du soluté : dans le premier groupe (configurations avec la notation *« nnTens »* sur la Figure III.36), l'atome de soluté occupe des sites en tension par rapport aux deux dumbbells et dans le deuxième groupe (configurations avec la notation *« nnComp »* sur la Figure III.36), l'atome de soluté occupe des sites en compression ou remplace un des trois atomes dans le triangle.

Les énergies de liaison correspondantes sont présentées dans le Tableau III.17. Les valeurs obtenues montrent que, les sites les plus stables occupés par les atomes de soluté dans le cas du di-interstitiel sessile suivent les tendances décrites ci-dessous dans le cas des di- et tri-interstitiels glissiles.

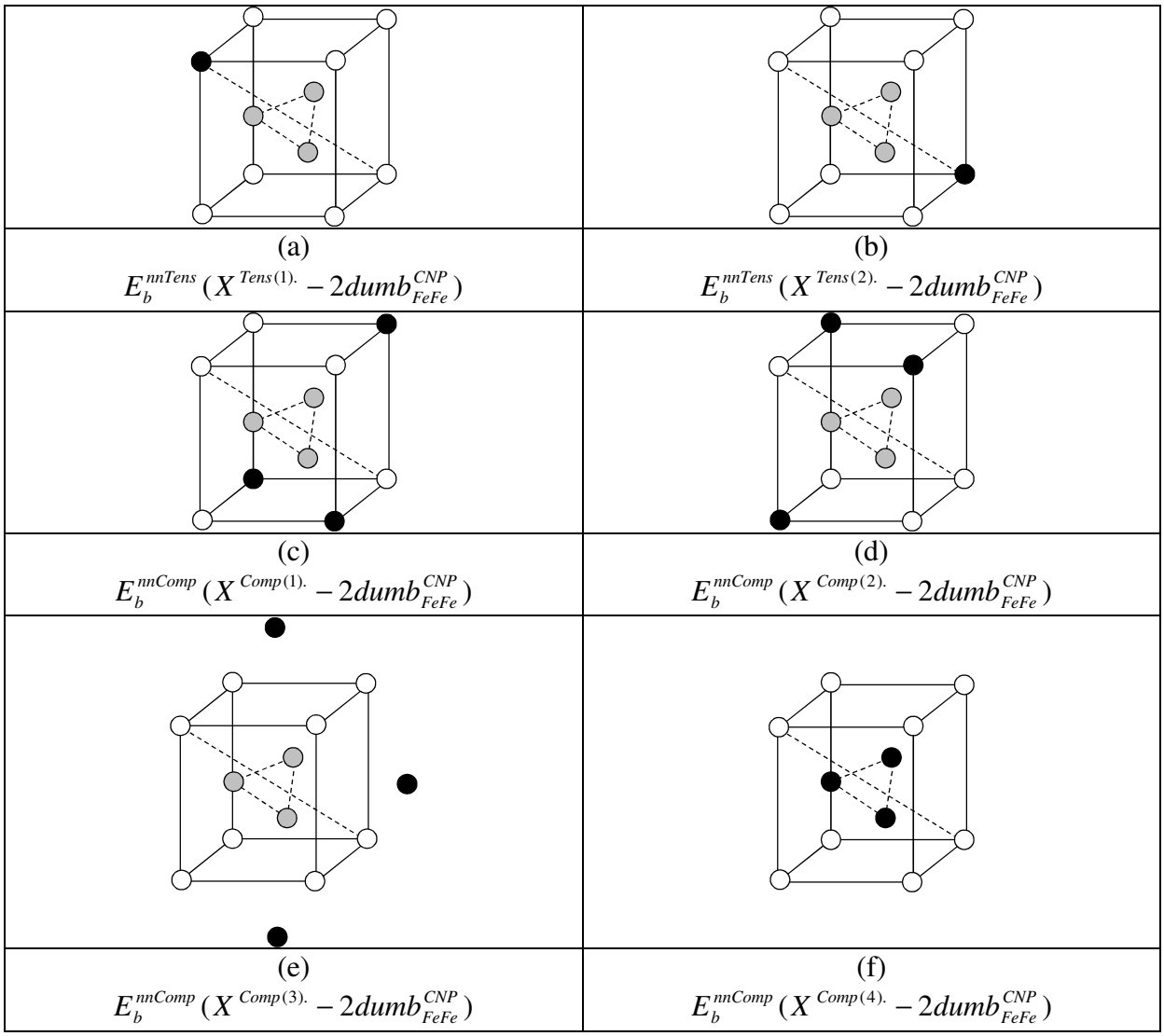


Figure III.36. Illustration des six différentes configurations considérées pour l'étude de la stabilité du di-interstiel sessile en présence des solutés. Les sphères noires représentent les atomes de solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P) qui occupent des sites équivalents de la même configuration.

Les configurations pour lesquelles le Cu occupe des sites en tension par rapport aux dumbbells sont les plus stables et celle pour laquelle il est situé dans le dumbbell reste très instable. Les configurations pour lesquelles le Mn occupe un des sites dans les dumbbells ou un site en compression sont très stables. En présence du Ni les configurations les plus stables sont celles pour lesquelles il occupe des sites en compression, tandis que les autres sont instables. En ce qui concerne le Si, les configurations pour lesquelles il occupe des sites en compression et en tension restent respectivement les plus stables et instables, tandis que sa tendance à occuper les sites dans le dumbbell est plus favorable que dans le cas des configurations glissiles. Enfin, les configurations pour lesquelles le P occupe un des sites dans les dumbbells ou un site en compression sont très stables.

	Cu	Mn	Ni	Si	P
$E_b^{nnTens}(X^{Tens(1).} - 2dumb_{FeFe}^{CNP})$	0,21	-0,04	-0,03	-0,35	-0,46
$E_b^{nnTens}(X^{Tens(2).} - 2dumb_{FeFe}^{CNP})$	0,26	-0,01	-0,01	-0,23	-0,51
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(1).} - 2dumb_{FeFe}^{CNP})$	0,11	0,48	0,08	0,43	1,22
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(2).} - 2dumb_{FeFe}^{CNP})$	0,19	0,23	0,14	0,15	0,43
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(3).} - 2dumb_{FeFe}^{CNP})$	0,04	0,22	0,03	0,17	0,64
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(4).} - 2dumb_{FeFe}^{CNP})$	-0,33	0,47	-0,14	0,11	1,08

Tableau III.17. Energies de liaison (en eV) du di-interstitiel de fer sessile en présence d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) qui occupe un site du voisinage selon les configurations de la Figure III.36. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

IV.B.2. Stabilité du tri-interstitiel sessile en présence des solutés

Nous ne présentons dans cette section que les résultats de l'étude *ab initio* que nous avons réalisée pour la configuration la plus stable des configurations sessiles du tri-interstiel de fer pur, nommée « perp8 ». Sur la Figure III.37, nous avons considéré douze configurations pour lesquelles le soluté occupe soit un des six sites des trois dumbbells (configurations avec la notation *« mixed »*), soit un site en compression par rapport au dumbbell central (configurations avec la notation *« nnComp »*), ou soit encore un site en tension pour le dumbbell central (configurations avec la notation *« nnTens »*). Le Tableau III.18 présente les énergies d'interaction obtenues pour chaque configuration et chaque soluté.

D'après les valeurs des énergies de liaison du Tableau III.18, les sites les plus stables occupés par les atomes de soluté dans le cas du tri-interstitiel sessile suivent les tendances décrites dans toutes les études réalisées précédemment (pour les di- et tri-interstitiels glissiles et pour le di-interstitiel sessile) : le Cu occupe préférentiellement les sites en tension par rapport aux dumbbells, le Mn et le P préfèrent occuper les sites dans les dumbbells ou en compression, et enfin, en présence du Ni et du Si, les configurations stables sont celles pour lesquelles ces deux solutés occupent des sites en compression.

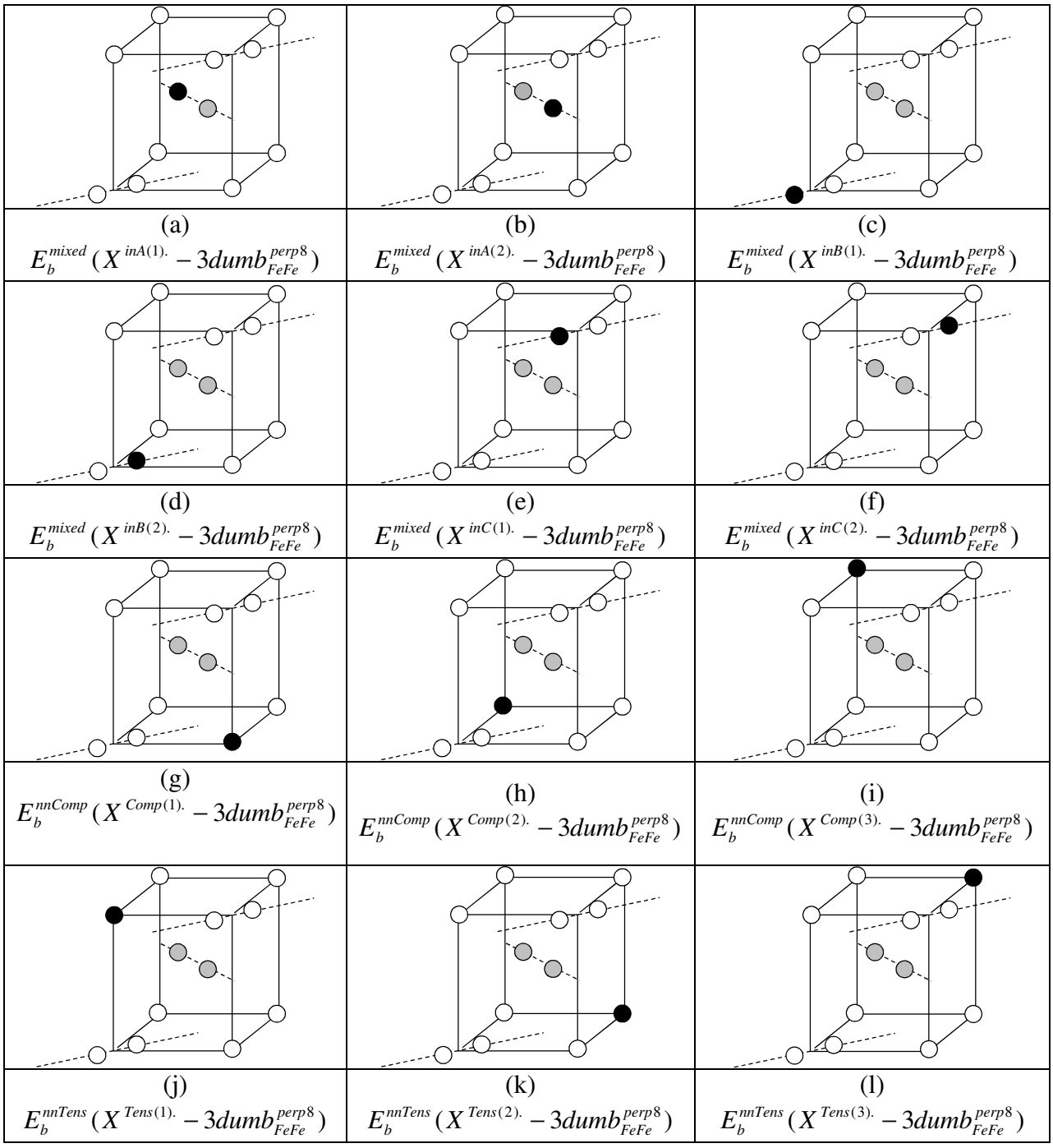


Figure III.37. Illustration des douze configurations différentes considérées pour l'étude de la stabilité du tri-interstiel sessile (perp8) en présence des solutés. Les sphères noires représentent les atomes de solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P) qui occupent des sites au voisinage des dumbbells.

(eV)	Cu	Mn	Ni	Si	P
$E_b^{mixed}(X^{inA(1).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	-0,26	0,49	-0,10	0,26	1,24
$E_b^{mixed}(X^{inA(2).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	-0,44	0,47	-0,27	-0,40	0,97
$E_b^{mixed}(X^{inB(1).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	-0,37	0,38	-0,12	-0,29	0,36
$E_b^{mixed}(X^{inB(2).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	-0,01	0,51	0,02	0,34	1,18
$E_b^{mixed}(X^{inC(1).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	-0,44	0,47	-0,29	-0,40	0,96
$E_b^{mixed}(X^{inC(2).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	-0,26	0,49	-0,10	0,25	1,24
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(1).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	0,13	0,26	0,09	0,21	0,45
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(2).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	0,19	0,25	0,17	0,10	0,30
$E_b^{nnComp}(X^{Comp(3).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	0,13	0,48	0,11	0,42	1,18
$E_b^{nnTens}(X^{Tens(1).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	0,34	0,04	0,07	-0,26	-0,45
$E_b^{nnTens}(X^{Tens(2).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	0,26	-0,02	0,02	-0,28	-0,53
$E_b^{nnTens}(X^{Tens(3).} - 3dumb_{FeFe}^{perp8})$	0,35	0,13	0,20	0,03	0,02

Tableau III.18. Energies de liaison (en eV) du tri-interstitiel de fer sessile (perp8) en présence d'un atome de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) qui occupe un site de son voisinage selon les configurations de la Figure III.37. Les calculs ont été réalisés en considérant des supercellules de 250 atomes avec 27 points k et en utilisant des potentiels de type PAW.

IV.B.3. Stabilité comparée des amas d'interstitiels glissiles et sessiles

Dans cette section, nous réalisons une étude comparée des stabilités des amas d'interstitiels dans le fer pur et en présence des solutés. Pour les amas en présence des solutés, nous n'avons considéré que les configurations les plus stables d'après les résultats des calculs *ab initio*. Comme nous l'avons montré, pour un soluté déterminé, ces configurations sont toujours de même nature, c'est-à-dire sur un site dans les dumbbells ou en compression pour le Mn et le P, sur des sites en tension pour les dumbbells dans le cas du Cu, et sur des sites en compression dans le cas du Ni et du Si.
Sur la Figure III.38, nous avons comparé les énergies d'interaction obtenues dans le fer pur (Fe) et en présence des solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P) pour le di-interstitiel (Figure III.38 (a)) et le tri-interstitiel (Figure III.38 (b)). Les résultats indiquent que, quelque soit la taille de l'amas (di- ou tri-interstitiel) et le type de configuration (glissile ou sessile), les amas d'interstitiels en présence du Si, du Mn, et du P sont, par ordre croissant, les plus stables, et les amas en présence du Cu et du Ni sont, par ordre croissant, les moins stables, ce qui pourrait traduire le fait que le P, le Mn, et le Si stabilisent plus les amas d'interstitiels que le Cu et le Ni.

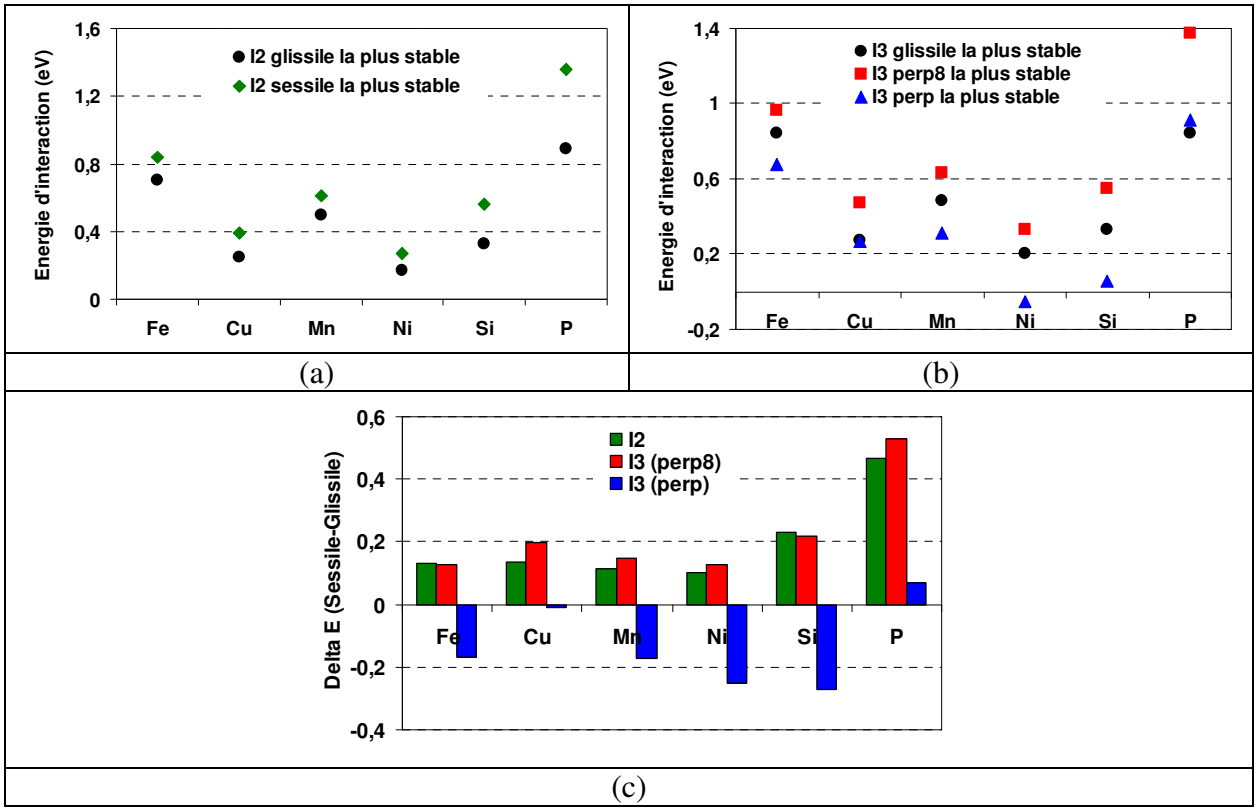


Figure III.38. Comparaison des stabilités relatives des amas d'interstitiels glissiles et sessiles dans le fer pur ou en présence de solutés en considérant la configuration la plus stable prédite par calculs *ab initio* parmi les configurations explorées.
(a) Di-interstitiel (b) Tri-interstitiel (c) Stabilités relatives.

La Figure III.38 (c) montre, pour les amas de di- et de tri-interstitiels, les différences d'énergie entre les configurations sessiles (perp et perp8) les plus stables et les configurations glissiles les plus stables. Si on ne considère que les configurations « perp8 » dans le cas du tri-

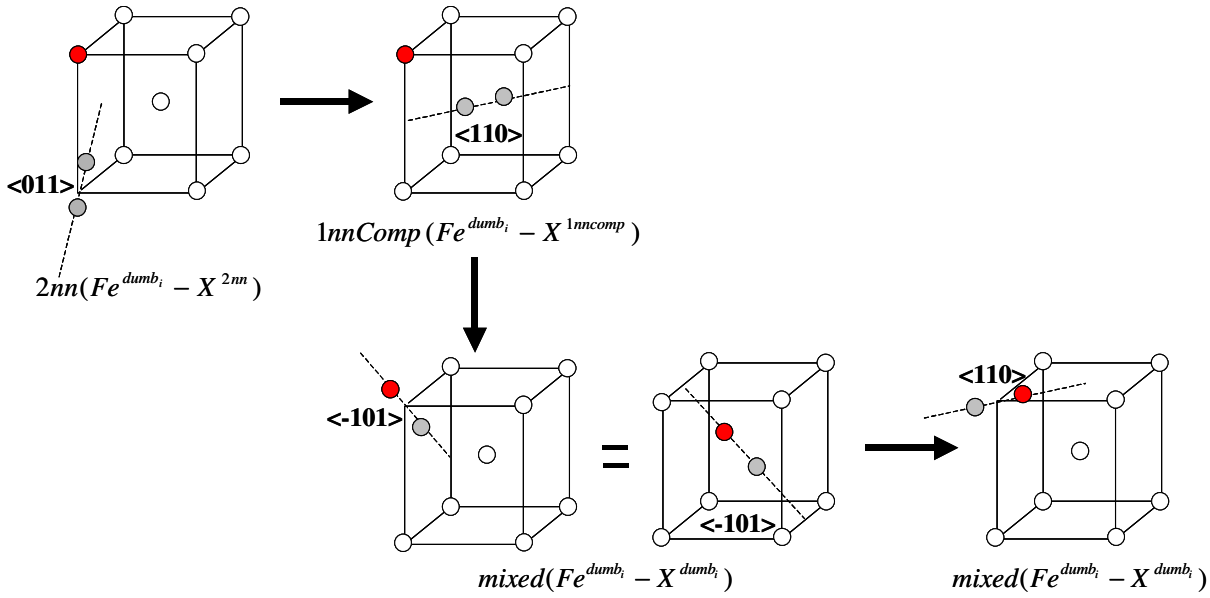
interstitiel sessile, la Figure III.38 (c) montre clairement que les amas d'interstitiels sessiles sont plus stables que les amas d'interstitiels glissiles.

IV.C. Migration des interstitiels et de leurs amas

Pour qu'un atome de soluté soit transporté par un mécanisme interstitiel, il est nécessaire qu'un dumbbell mixte se forme et migre. Comme nous l'avons décrit au Chapitre II, l'énergie d'activation des sauts, dans notre modèle est obtenue à partir d'une énergie d'activation de référence, et des énergies totales du système avant et après le saut.

IV.C.1. Migration du mono-interstitiel en présence des solutés

L'objectif de cette section est d'étudier, dans le cas simple de la migration du mono-interstitiel, la validité des approximations faites dans le modèle. La Figure III.39 présente le scénario plausible du transport d'un soluté par mécanisme interstitiel : un dumbbell de fer migre et se retrouve dans le voisinage d'un soluté avec lequel il interagit. Un dumbbell mixte se forme alors et migre après initiation du saut par l'atome de soluté. Nous avons comparé les barrières de migration de ce scénario prédites par notre modèle avec les résultats de calculs *ab initio* à l'aide de la méthode de la bande élastique décrite dans la Section V.F du Chapitre II.



$2nn(Fe^{dumb_i} - X^{2nn})$

$1nnComp(Fe^{dumb_i} - X^{1nncomp})$

$mixed(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$

$mixed(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$

Figure III.39. Représentation schématique du scénario pour le transport d'un soluté (cercle rouge) par la formation et la migration du dumbbell mixte.

Sur la Figure III.40 nous présentons, pour chaque soluté, les barrières correspondant aux différents sauts considérés sur la Figure III.39.
Le Mn est le seul soluté susceptible de migrer par un mécanisme interstitiel, car la formation d'un dumbbell mixte est très favorable et son énergie de migration est faible (0,34 eV). Pour les autres solutés, même si la migration du dumbbell mixte est plausible pour certains du fait d'une énergie d'activation faible ($E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Cu = 0{,}32$ eV par exemple), le dumbbell mixte est tellement instable que c'est sa dissociation qui est le plus plausible.

Les deux séries de résultats montrent un bon accord. Le décalage observé dans le cas du Mn est simplement dû aux énergies de liaison considérées dans les deux cas. Nous concluons donc que notre modèle de cohésion prédit correctement les barrières d'activation de la migration du dumbbell au voisinage du soluté dans le cadre du transport de ce dernier.

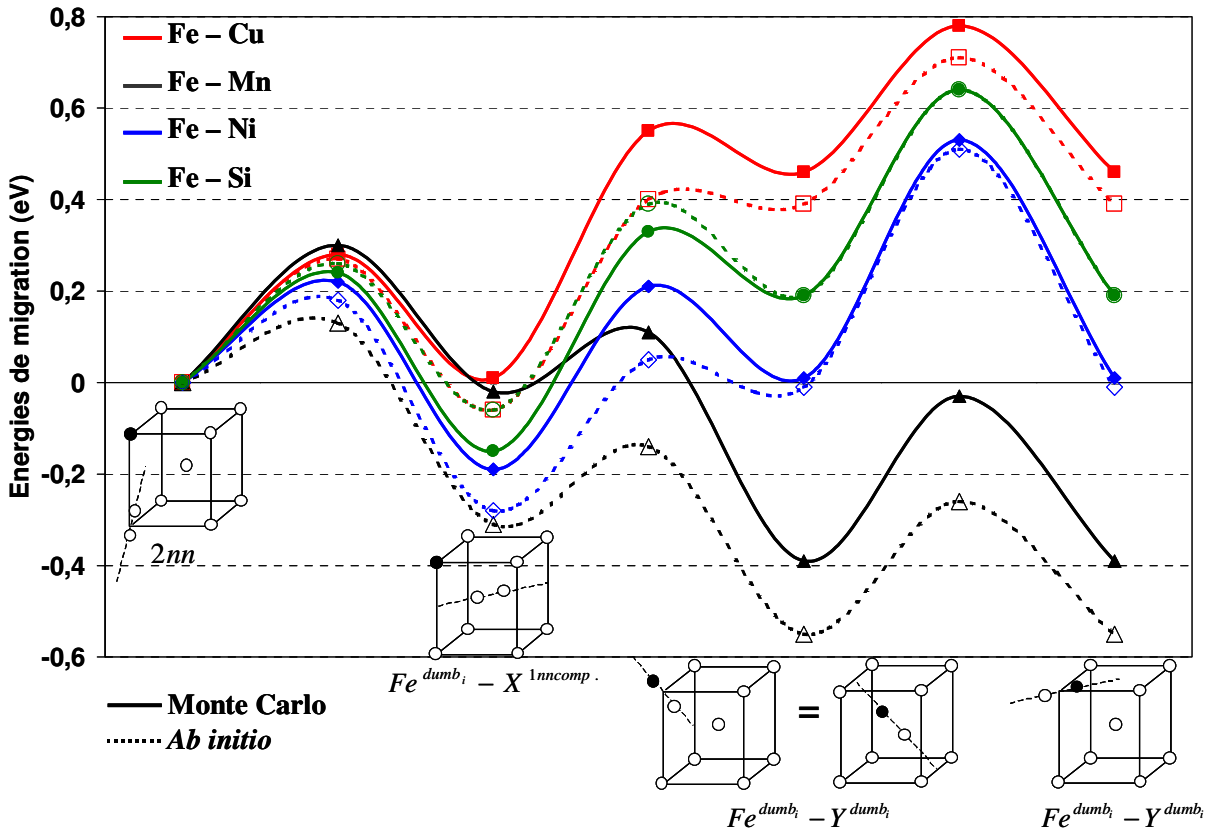


Figure III.40. Comparaison des énergies de migration (eV) déterminées par calculs *ab initio* (Section V.F du Chapitre II) ou avec le modèle de MC (Equation II.10) pour un dumbbell au voisinage d'un atome de soluté selon le scénario de la Figure III.39.

IV.C.2. Migration du di-interstitiel glissile au voisinage des solutés

Dans le cas du di-interstitiel de fer glissile par exemple, nous avons choisi les valeurs 0,7 et 0,48 eV pour les énergies de liaison 1er et 2nd voisins respectivement, ce qui a permis d'obtenir une énergie de migration de 0,42 eV, en accord avec les résultats *ab initio* de la littérature [Fu04] [Willaime05]. Dans cette section, nous étudions la validité de notre modèle pour décrire la mobilité du di-interstitiel glissile en présence des solutés. Comme dans le cas du mono-interstitiel, nous comparons les barrières d'activation prédites par le modèle aux barrières déterminées par calculs *ab initio*. Nous n'avons considéré que le cas du Mn, qui est le seul soluté pour lequel le dumbbell mixte est très stable et sa migration plausible. Trois configurations possibles du di-interstitiel ont été étudiées. Elles sont illustrées sur la Figure III.41. Pour deux d'entre elles, un seul des deux dumbbells du di-interstitiel est mixte. Pour la dernière, les deux dumbbells sont mixtes.

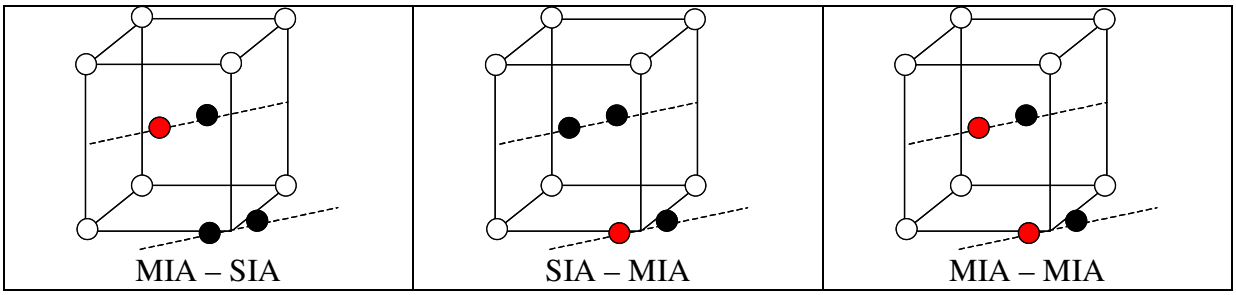


Figure III.41. Illustration des configurations considérées pour l'étude de la migration du di-interstitiel glissile dont un (ou les deux) dumbbell(s) est(sont) un(des) dumbbell(s) mixte(s) ⟨110⟩$_{Fe\text{-}Mn}$.

Nous présentons sur la Figure III.42 les barrières de migration prédites par notre modèle ou déterminées par calculs *ab initio* en considérant les sauts simultanés ou successifs des deux dumbbells. Les résultats obtenus indiquent que le modèle de cohésion surestime systématiquement les barrières de migration du di-interstitiel en présence du Mn, puisque les énergies de migration prédites sont toujours plus élevées que les énergies déterminées par calculs *ab initio* ($\Delta E \approx 0{,}25$ eV dans le cas MIA – MIA par exemple). Au-delà des hypothèses que nous faisons dans le modèle pour déterminer les barrières de migration du di-interstitiel (migration par sauts successifs, et utilisation de l'Equation II.10), nous pensons que ces différences sont surtout dues aux interactions dumbbell – dumbbell 1er et 2nd voisins que nous considérons toujours identiques quelque soit le type de dumbbell. Dans les cas étudiés sur la Figure III.41 par exemple, les interactions dumbbell – dumbbell 1er et 2nd voisins sont toutes égales à 0,7 et 0,48 eV respectivement comme dans le cas du fer pur. Une des conséquences de cette surestimation des barrières de migration dans le modèle est la réduction de la mobilité des amas d'interstitiels, et donc du transport des espèces qui diffusent par mécanisme interstitiel (Mn, P). Une solution envisageable pour pallier à ce problème serait de paramétrer les interactions correspondant à chaque configuration possible.

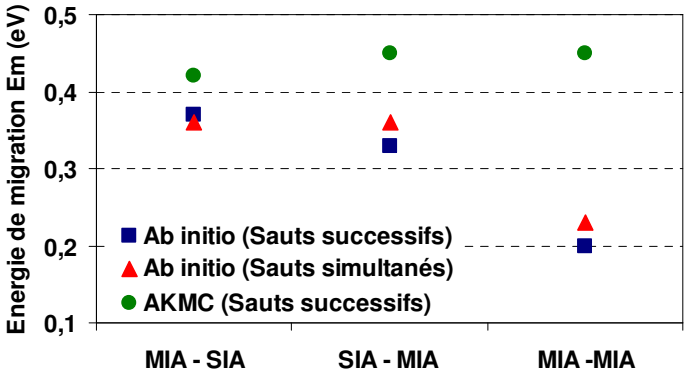


Figure III.42. Comparaison des énergies de migration (en eV) déterminées par calculs *ab initio* (Section V.F du Chapitre II) ou avec le modèle de MC (Equation II.10) pour un di-interstitiel glissile en présence du Mn, selon les configurations de la Figure III.41.

IV.C.3. Migration du di-interstitiel sessile dans le fer pur

Pour terminer l'étude de la mobilité des amas d'interstitiels, nous avons déterminé par calculs *ab initio*, l'énergie de migration du di-interstitiel de fer sessile. La Figure III.43 présente les

configurations initiale, intermédiaire et finale que nous avons prises en compte pour l'étude de la migration par des sauts simultanés ou successifs des deux dumbbells.

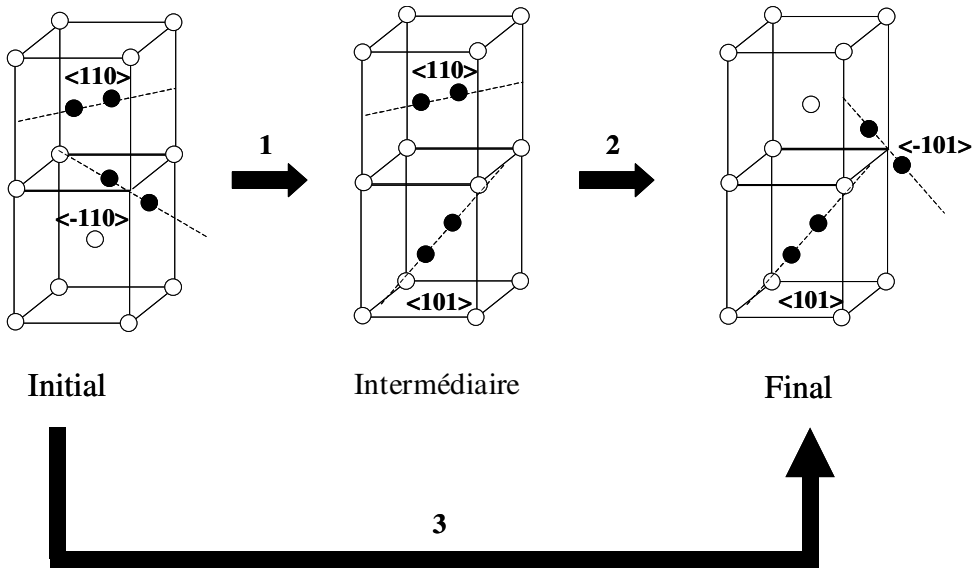


Figure III.43. Représentation schématique des configurations initiale, intermédiaire et finale de la migration du di-interstitiel sessile dans le fer pur, par sauts successifs (1+2) ou simultanés (3) des deux dumbbells.

Les résultats montrent que cette énergie est indépendante du type de saut des deux dumbbells, car elle est égale à 0,55 eV dans les deux cas. La comparaison de cette énergie aux énergies de migration des DP et de leurs amas dans le modèle montre qu'elle est plus élevée que celle du di-interstitiel de fer glissile (E_{mig} = 0,42 eV), mais un peu plus faible que celle de la lacune (E_{mig} = 0,62 eV).

IV.C.4. Bilan sur l'étude la stabilité et de la mobilité des interstitiels et de leurs amas

- Nous avons étudié par calculs *ab initio* la stabilité des amas d'interstitiels pour des di-interstitiels et tri-interstitiels glissiles et sessiles en présence des solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P). Les résultats confirment les tendances déjà observées dans le cas du mono-interstitiel en présence des solutés. Le Cu est instable dans les dumbbells et les configurations pour lesquelles il est situé sur un site en tension sont les plus stables. Le Mn et le P sont les seuls solutés pour lesquels le dumbbell mixte est très stable même dans les amas. Les configurations pour lesquelles les deux solutés sont situés sur des sites en compression sont aussi stables. Ces configurations restent aussi les plus stables dans le cas du Ni et du Si.
- L'étude *ab initio* que nous avons réalisée sur les amas d'interstitiels sessiles indique que ces nouvelles configurations sont, dans le fer pur et en présence des solutés, plus stables que les configurations glissiles, mais moins mobiles que ces dernières. Ces résultats confirment l'étude de Terentyev *et al.* [Terentyev08] par simulation de DM et pourraient par exemple permettre d'expliquer la mobilité réduite des amas d'interstitiels voire leur immobilité.
- Dans le modèle, les énergies de liaison des amas d'interstitiels sont déterminées par des relations d'additivité à partir d'interactions élémentaires déterminées par calculs

ab initio. Nous avons étudié la validité du modèle en comparant, pour les di- et tri-interstitiels glissiles en présence de solutés, les énergies d'interaction déterminées par calculs *ab initio* aux énergies prédites par le modèle. Dans tous les cas étudiés, les résultats obtenus par les deux méthodes ont montré un bon accord, confirmant ainsi la validité du modèle et de la règle d'additivité dans la prédiction de la stabilité des amas d'interstitiels en présence des solutés.

- Nous avons également étudié la validité du modèle dans la prédiction des barrières de saut en comparant, pour le mono-interstitiel au voisinage des atomes de soluté et pour le di-interstitiel glissile au voisinage du Mn, les barrières prédites par le modèle à celles déterminées par calculs *ab initio*. Les résultats obtenus ont montré que le modèle prédit correctement les barrières de migration dans le cas du mono-interstitiel, mais montre déjà des limites non négligeables dans le cas des di-interstitiels, en surestimant systématiquement les barrières de migration, ce qui contribuera certainement à réduire de façon plus ou moins importante la mobilité des amas d'interstitiels dans nos simulations d'irradiation.

V. Etude des propriétés thermodynamiques par simulations de Monte Carlo Metropolis

L'évolution nanostructurale sous irradiation est un phénomène hors-équilibre thermodynamique. Nous savons aussi que les DP créés en sursaturation peuvent avoir pour rôle d'accélérer la diffusion des solutés et par conséquent la précipitation homogène des phases susceptibles d'être observées à l'équilibre thermodynamique. Il en résulte donc que les amas de solutés qui se forment sous irradiation peuvent être soit des phases d'équilibre soit des phases issues de phénomènes hors-équilibre thermodynamique. Nous avons présenté dans la Section II.B du Chapitre II l'algorithme de Métropolis qui est le plus approprié pour étudier les situations d'équilibre. Ainsi, avant de présenter les résultats des simulations de MCC utilisées pour étudier la formation des amas sous irradiation, nous présentons dans cette section, les nanostructures prédites par notre modèle de cohésion à l'équilibre thermodynamique. Comme nous le verrons, les résultats nous permettront de prédire en première approche les mécanismes probables par lesquels les amas observés sous irradiation se forment. Nous présentons les résultats obtenus dans les alliages binaires Fe – Cu, Fe – Mn, Fe – Ni et Fe – Si, les alliages ternaires Fe – MnNi et Fe – CuMn, l'alliage quaternaire Fe – CuMnNi, et les alliages complexes.

V.A. Les alliages binaires

V.A.1. L'alliage Fe – Cu

Nous avons considéré cinq alliages pour cette étude : Fe – 0,1 %at. Cu, Fe – 0,15 %at. Cu, Fe – 0,18 %at. Cu, Fe – 0,4 %at. Cu, et Fe – 1,34 %at. Cu. La Figure III.44 présente l'évolution avec la température de la limite de solubilité du Cu dans le Fe, déterminée par MCM selon la méthode décrite dans la Section IV.D du Chapitre II.

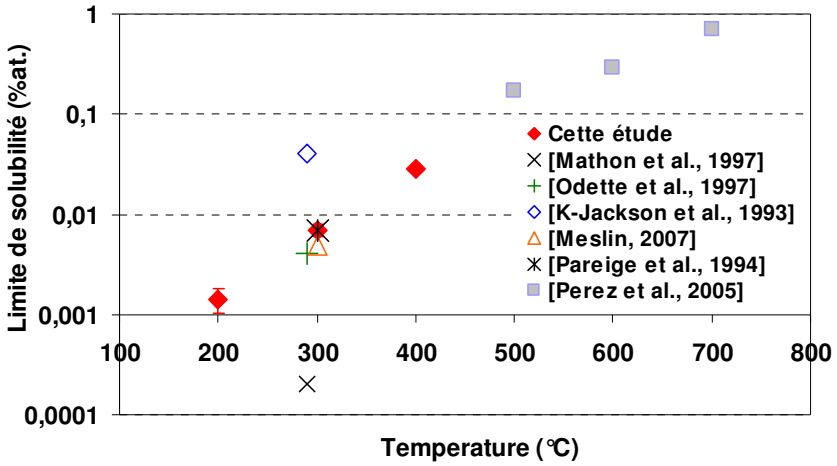


Figure III.44. Evolution avec la température de la limite de solubilité du Cu dans le Fe-α, déterminée par MCM selon la méthode décrite dans la Section IV.D du Chapitre II.

La Figure III.44 indique qu'à 300 °C, la limite de solubilité du Cu est égale à 0,007 ± 0,001 %at. Cu. Cette valeur est correcte étant donné qu'elle est comprise dans l'intervalle, certes étendu, des valeurs de la littérature :

- 0,0002 %at. qui est la valeur à 290 °C obtenue par Mathon *et al.* [Mathon97][2],
- 0,004 %at. qui est la valeur à 290 °C obtenue par Odette *et al.* [Odette97],
- 0,0048 %at. qui est la valeur obtenue par Meslin [Meslin07(a)][3],
- 0,007 %at. qui est l'estimation à 300 °C donnée par Pareige [Pareige94] et Miloudi [Miloudi97] dans leurs travaux de thèses,
- 0,04 %at. qui est la valeur à 290 °C donnée par Jackson *et al.* [KenwayJackson93].

Ces résultats indiquent tous que la précipitation du Cu dans les alliages Fe – Cu étudiés est un phénomène thermodynamiquement favorable et donc si des amas de Cu sont observés sous irradiation, ils sont susceptibles d'avoir été formés par précipitation homogène accélérée du Cu qui est en sursaturation.

Notre modèle de cohésion reproduit aussi correctement les propriétés du système Fe – Cu à l'équilibre thermodynamique en prédisant la formation d'un système biphasé entre 200 et 400 °C, en accord avec les données de la littérature rapportés ci-dessus et le diagramme de phase Fe – Cu [Massalski96]. Il présente cependant des limitations non négligeables pour les alliages faiblement sursaturés en Cu. Dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu que nous avons étudié par exemple, nous n'avons observé la précipitation du Cu qu'à 200 °C uniquement. A 300 et 400 °C, les résultats de MCM indiquent que le Cu ne précipite pas à l'équilibre. Cependant lorsque le recuit est simulé à ces températures en partant de la microstructure obtenue à 200 °C, les précipités formés à 200 °C restent stables et ne se dissolvent pas. Toutes ces observations sont résumées sur la Figure III.45. Elle présente les évolutions avec le nombre de pas MC de la simulation, des énergies de l'alliage recuit à 200 °C, de l'alliage recuit à 300 °C, et de l'alliage recuit à 300 °C à partir de la microstructure recuite à 300 °C pendant 2 milliards

[2] Mathon *et al.* ont extrapolé les données à hautes températures (690 – 840 °C) de Salje *et al.* [Salje77] en supposant un comportement arrhénien.
[3] Meslin a utilisé une expression proposée par Christien *et al.* [Christien04].

de pas MC. Les résultats indiquent que la phase précipitée à 200 °C reste stable à 300 °C et l'énergie du système, après une très légère augmentation n'évolue plus et reste comparable à l'énergie d'équilibre du système à 200 °C. La limite de solubilité obtenue est égale à 0,009 ± 0,001 %at.

Nous pensons que le fait qu'aucune précipitation n'est observée à partir de 300 °C est lié à la force motrice de précipitation. Etant donné que l'alliage est faiblement sursaturé, à haute température, la taille critique des germes qui peuvent grossir est trop grande pour permettre à des fluctuations d'hétérophases de croitre. Par ailleurs, en partant de la microstructure recuite à basse température, nous introduisons dans la boite de simulation des germes (qui sont les précipités qui se sont formés à 200 °C) dont la taille est supérieure à la taille critique des germes stables à 300 °C, raison pour laquelle ils ne se dissolvent pas.

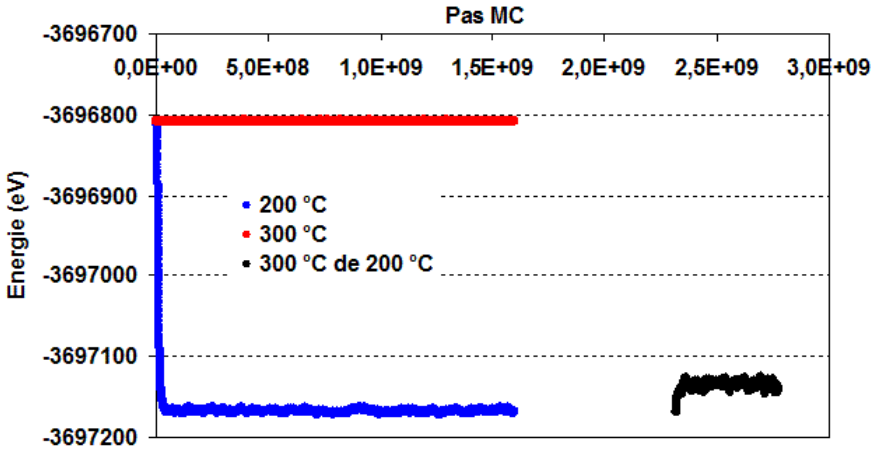


Figure III.45. Evolution avec le nombre de pas MC de l'énergie totale de l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu recuit par MCM à 200 °C, à 300 °C, et à 300 °C à partir de nanostructure formée dans l'alliage recuit à 200 °C.

V.A.2. Les autres alliages binaires

D'après les résultats des travaux de Hansen *et al.* [Hansen58], les limites de solubilité autour de 300 °C du Mn, du Ni, et du Si dans le Fe-α sont approximativement égales à 3 %, 7,5 %, et 10 % respectivement. Les diagrammes de phase des trois systèmes (Annexe 4) montrent que, pour les concentrations usuelles dans les aciers de cuve, en supposant que les limites de solubilité des binaires sont valables dans le cas des alliages plus complexes, les trois solutés devraient rester en solution solide dans le Fe-α à 300 °C.

Nous avons étudié par MCM les phases prédites à 300 °C par notre modèle dans les alliages Fe – 1,2 %at. Mn, Fe – 0,7 %at. Ni, et Fe – 0,43 %at. Si. En accord avec les données thermodynamiques, les résultats prédits par le modèle indiquent que les solutés restent dans la solution solide. Ainsi, si des amas de solutés sont observés sous irradiation dans ces alliages, leur formation n'est pas prédite à l'équilibre thermodynamique.

V.B. L'alliage Fe – MnNi

Nous avons comparé sur la Figure III.46 les évolutions avec la température des fractions de Mn et Ni en solution solide prédites par simulation de MCM avec notre modèle de cohésion, à des résultats obtenus par Meslin *et al.* [Meslin07(a)] par simulation avec le logiciel *Thermocalc*[4] [THERMOCALC].

Les résultats de MCM rapportés brièvement dans la Section V.A.2 indiquent que pour les alliages binaires, le Mn et le Ni aux concentrations étudiées restent en solution dans le Fe-α à 200, 300, et 400 °C, en accord avec les diagrammes de phases correspondants. Les résultats de la Figure III.46 montrent que les deux solutés restent également en solution solide dans l'alliage ternaire Fe – MnNi qui demeure monophasé. Comme dans les alliages binaires respectifs, le modèle prédit que si des amas de solutés sont observés sous irradiation dans l'alliage ternaire, leur formation ne peut pas résulter d'un phénomène à l'équilibre thermodynamique.
Les prédictions de Meslin montrent, contrairement aux résultats de MCM, une diminution de la solubilité du Mn et du Ni lorsque la température diminue. A 300 °C par exemple, les solubilités du Mn et du Ni dans l'alliage ternaire sont respectivement réduites de moitié et de tiers. Meslin a de plus mis en évidence la formation dans l'alliage ternaire d'une seconde phase enrichie en Mn et Ni [Meslin07(a)]. Ainsi, d'après les résultats de simulation de Meslin obtenus avec le logiciel *Thermocalc*, les amas enrichis en Mn et Ni qui se formeraient sous irradiation dans l'alliage ternaire le seraient par un mécanisme thermodynamiquement favorable.

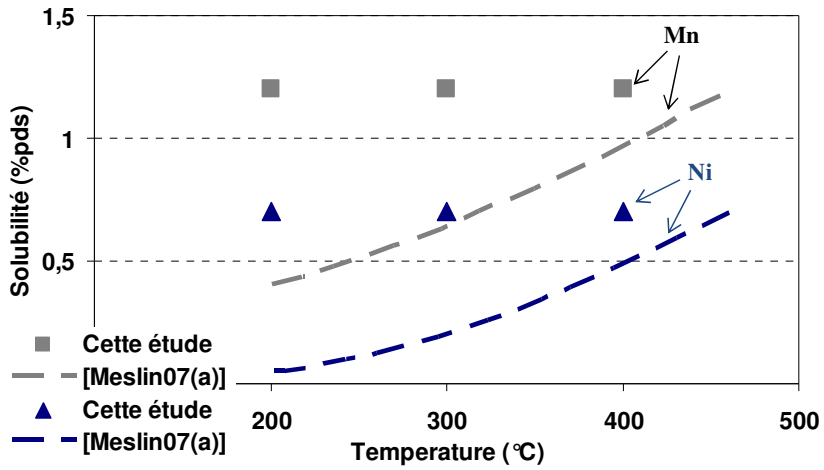


Figure III.46. Comparaison des limites de solubilités du Mn et du Ni dans l'alliage Fe – MnNi, déterminées soit dans cette étude par simulation de MCM, soit par Meslin [Meslin07(a)] par simulation avec le logiciel *Thermocalc*.

Le diagramme de phase ternaire Fe – Mn – Ni n'étant pas connu à basse température, il n'est pas possible de s'appuyer sur ce dernier pour trancher. Cependant les résultats de nos calculs *ab initio* nous poussent à discuter les résultats de simulation de Meslin. En effet, étant donné

[4] Le logiciel Thermocalc se fonde sur des bases de données thermodynamiques expérimentales ou de simulation pour prédire, par détermination du minimum de l'énergie libre de Gibbs, les phases susceptibles de se former dans un système et pour un domaine de températures.

la solubilité importante du Mn et du Ni dans les alliages binaires respectifs, la précipitation prédite par *Thermocalc* pour l'alliage ternaire ne peut résulter que d'une interaction Mn – Ni forte et attractive. C'est effectivement le cas dans la base de données de CALPHAD, majoritairement utilisée dans *Thermocalc*. Ces données sur l'interaction Mn – Ni proviennent de l'extrapolation d'expériences réalisées à hautes températures (T > 400°C) par Dinsdale [Dinsdale89] dont la fiabilité peut être mise en doute au regard des résultats de nos calculs *ab initio* qui prédisent que l'interaction Mn – Ni est répulsive.

V.C. Les alliages Fe – CuMn et Fe – CuMnNi

Nous étudions dans cette section les prédictions à l'équilibre thermodynamique de l'effet isolé du Mn et l'effet combiné du Mn et du Ni sur les amas enrichis en Cu. Pour cette étude, nous avons comparé les caractéristiques (densité, taille moyenne, morphologie) des amas formés dans les alliages fortement puis faiblement sursaturés en Cu :

V.C.1. Alliages fortement sursaturés en Cu

Pour cette étude nous avons considéré quatre alliages avec les compositions suivantes :
Fe – 0,4 %at. Cu,
Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn,
Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni,
Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni.

La Figure III.47 présente la composition des amas qui se sont formés dans tous ces alliages. Elle montre clairement que quelque soit l'alliage, les amas formés sont des amas enrichis en Cu, composés en moyenne de 0,39 %at. de Cu.

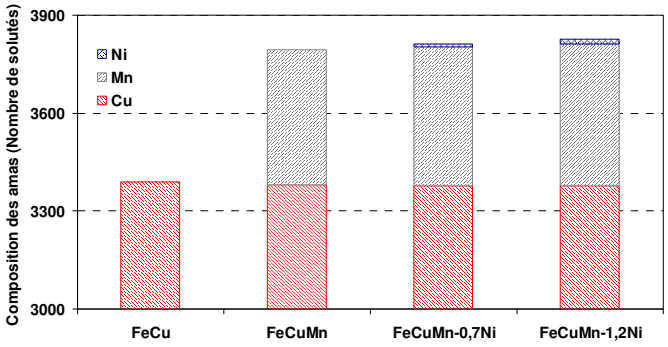


Figure III.47. Comparaison des compositions moyennes à l'équilibre thermodynamique prédites par MCM à 300 °C dans les alliages Fe – 0,4 %at. Cu, Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn, Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni, et Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni.

Par ailleurs, dans l'alliage ternaire et les alliages quaternaires, l'enrichissement en Mn et Ni des amas ne se fait pas au détriment d'un appauvrissement en Cu, puisque dans tous les alliages composition moyenne en Cu des amas est constante. Les amas formés dans l'alliage ternaire et les alliages quaternaires sont donc les mêmes amas enrichis en Cu que ceux observés dans l'alliage binaire, qui sont enrichis en Mn (pour l'alliage ternaire) et en Mn et Ni (pour l'alliage quaternaire) à leur périphérie, comme le montre la Figure III.48.

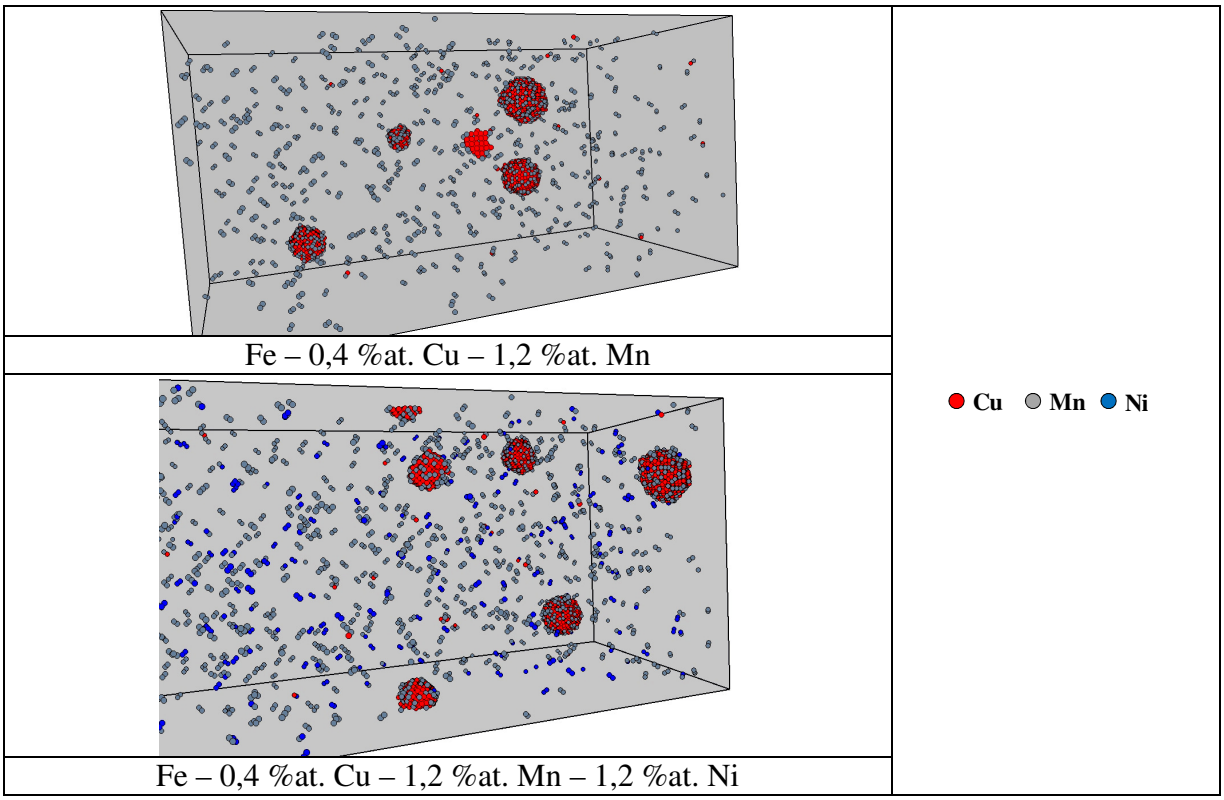


Figure III.48. Nanostructures à l'équilibre thermodynamique prédites par MCM à 300 °C dans les alliages Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn et Fe – 0,4 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni.

D'après la Figure III.47, l'enrichissement en Ni dans les amas de Cu augmente avec la concentration de Ni dans l'alliage. Cependant étant donné les très faibles concentrations de Ni des amas, ce résultat est discutable.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé sur la Figure III.49 les résultats prédits par notre modèle aux résultats de Odette *et al.* [Odette97]. Les compositions étudiées par ces auteurs sont inspirées des aciers de cuve américains. Ils sont plus riches en Mn et Ni que les alliages que nous avons étudiés : ils contiennent 1,4 %at. Mn et 0,75 %at. Ni pour l'alliage quaternaire avec la concentration en Ni la plus faible.

D'après les résultats obtenus avec notre modèle dans l'alliage ternaire, la périphérie des amas est enrichie de 10 % de Mn. Si on considère les erreurs relatives dans les résultats (3% pour le Cu et 2% pour le Mn) et le fait que l'enrichissement augmente avec la concentration du soluté (vérifié dans le cas du Ni sur la Figure III.47, et prédictible pour le Mn), nous concluons que les résultats de notre modèle sont en accord avec ceux de Odette *et al.*. Ces auteurs obtiennent par ailleurs une morphologie des amas identique à celle que nous avons décrite sur la Figure III.48. Les résultats de Odette *et al.* présentent cependant une différence majeure avec ceux du modèle. Ils prédisent que l'enrichissement en Mn et Ni dans les amas s'accompagne d'un appauvrissement en Cu du cœur. Notre modèle ne prédit pas d'appauvrissement en Cu du cœur, mais plutôt l'enrichissement de sa périphérie.

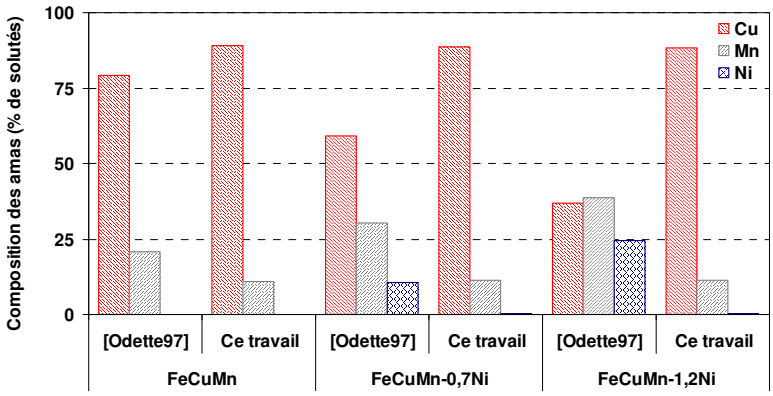


Figure III.49. Comparaison des compostions moyennes des amas à l'équilibre thermodynamique prédites par MCM dans ce travail ou par Odette *et al.* [Odette97] dans les alliages Fe – Cu, Fe – CuMn, et Fe –CuMnNi fortement sursaturés en Cu (0,4 %at.).

D'après Odette et ses collaborateurs, une concentration élevée de Mn dans l'alliage entraîne l'enrichissement en Ni des amas et vice versa, et plus la concentration en Mn ou Ni augmente, plus l'enrichissement de l'autre soluté dans les amas est importante. Ils concluent que la formation des amas enrichies en Mn et Ni est favorisée par une température faible, une concentration en Cu faible, ou une concentration en Mn et Ni élevée. Pour les alliages que nous avons étudiés, nous n'avons observé ni la formation d'amas enrichis en Mn et Ni, ni l'appauvrissement en Cu des amas, ni d'effets synergiques entre le Mn et le Ni. Comme Meslin, l'interaction Mn – Ni dans le modèle de Odette *et al.* est paramétrée à partir de la base de donnée de CALPHAD et est donc attractive, ce qui explique les principales différences avec les résultats prédits par notre modèle.

V.C.2. Alliages faiblement sursaturés en Cu

Comme nous l'avons montré dans les sections précédentes, notre modèle ne prédit pas la formation à l'équilibre de phases enrichis en Mn et Ni dans l'alliage ternaire Fe – MnNi. De plus, aucune phase enrichie en Mn et Ni ne se forment dans les alliages Fe – CuMnNi fortement sursaturé en Cu. Dans cette section, nous étudions par MCM les phases d'équilibre prédites dans les alliages Fe – CuMnNi faiblement sursaturés en Cu. Pour cette étude nous avons considéré les alliages Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni pour étudier le rôle éventuel du Ni.

Nous avons dans un premier temps comparé sur la Figure III.50 les évolutions avec la température des solubilités du Cu, du Mn et du Ni prédites par MCM avec notre modèle à des résultats obtenus par simulation par Meslin [Meslin07(a)] avec le logiciel *Thermocalc*.

Comme pour l'alliage ternaire Fe – MnNi, les résultats de Meslin prédisent dans l'alliage quaternaire une évolution identique des limites de solubilités du Mn et du Ni avec la température et la formation d'une seconde phase enrichie principalement en Mn et Ni (31% de Fe, 5% de Cu, 35% de Mn, et 29 % de Ni à 300 °C). Les résultats de notre modèle n'indiquent pas, quant à eux, la formation d'amas enrichis en Mn et Ni quelque soit la température étudiée. Le Cu quant à lui ne précipite qu'à basse température (200 °C), et l'origine de ce résultat a déjà été discutée précédemment dans la section consacrée au Cu.

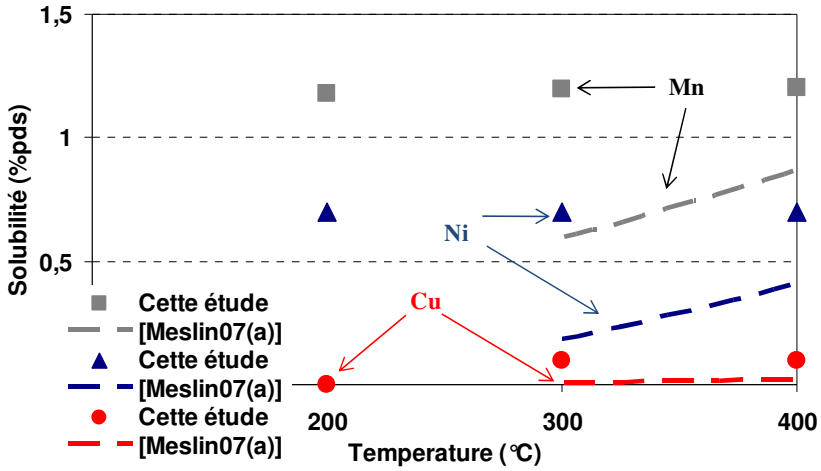


Figure III.50. Comparaison des limites de solubilités du Cu, du Mn et du Ni dans l'alliage Fe – CuMnNi, déterminées soit dans cette étude par simulation de MCM, soit par Meslin [Meslin07(a)] par simulation avec le logiciel *Thermocalc*.

La Figure III.51 (a), qui présente le nombre moyen d'amas détectés dans les alliages ternaires (sans Cu) et quaternaires (avec Cu), indique que des amas se sont formés dans les alliages quaternaires : en moyenne deux dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et trois dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni. La différence de densité pourrait être due à un effet de la concentration en Ni dans l'alliage puisque c'est le seul paramètre différent dans les deux cas. La Figure III.51 (b) indique que la taille moyenne des amas formés dans les deux alliages est identique.

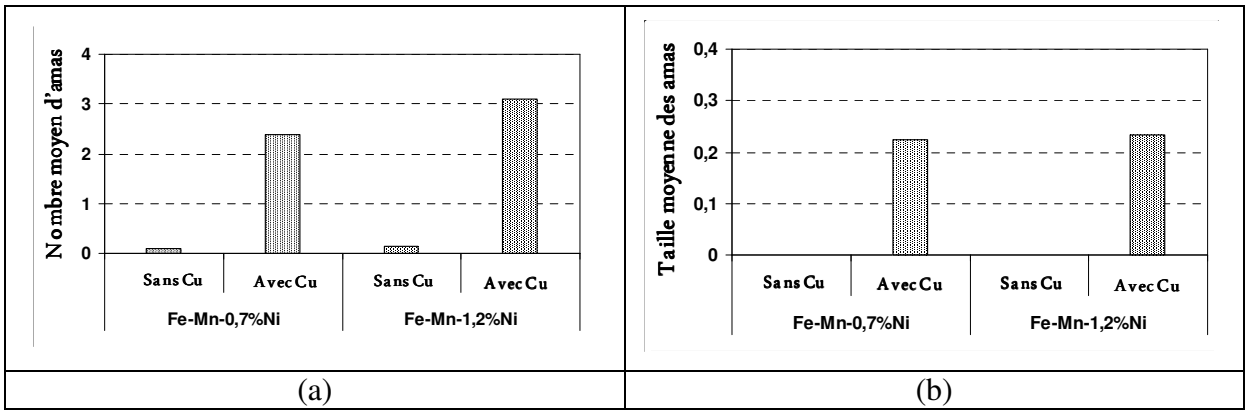


Figure III.51 Comparaison du (a) nombre moyen et (b) de la taille moyenne (en nm) des amas à l'équilibre thermodynamique prédits par MCM à 300 °C dans les alliages ternaires Fe – MnNi et quaternaires Fe – CuMnNi faiblement sursaturés en Cu.

Sur la Figure III.52, nous présentons la composition moyenne des amas formés dans les deux alliages. Elle indique que les amas formés dans les alliages quaternaires sont des amas enrichis en Mn et Ni puisque la somme des teneurs moyennes de ces deux éléments dans les amas est supérieure à la teneur en Cu. Ces amas sont par ailleurs majoritairement enrichis en Mn, et la concentration de Cu est supérieure à celle du Ni.

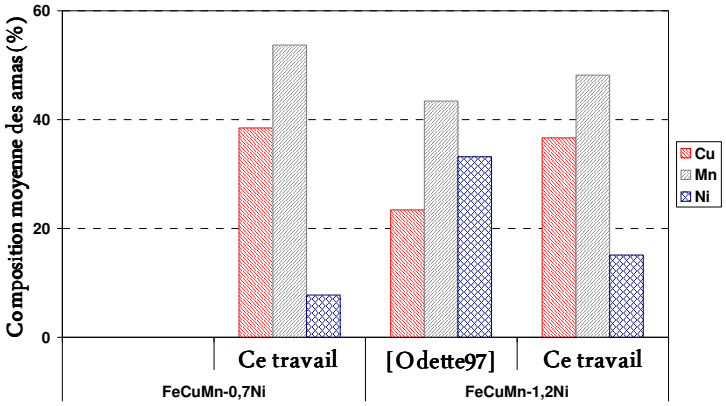


Figure III.52. Comparaison des compostions moyennes des amas à l'équilibre thermodynamique prédites par MCM dans ce travail ou par Odette *et al.* [Odette97] dans les alliages Fe – Cu, Fe – CuMn, et Fe –CuMnNi faiblement sursaturés en Cu (0,1 %at.).

D'après les résultats de la Figure III.51 et de la Figure III.52, à l'équilibre thermodynamique, le modèle prédit la formation d'amas enrichis en Mn et Ni (contenant un peu de Cu) dans l'alliage quaternaire. Le Cu en faible sursaturation (aucune amas enrichis en Mn et Ni n'ayant été observé dans l'alliage fortement sursaturé) dans l'alliage favoriserait donc la formation des amas enrichis en Mn et Ni. Cette condition a aussi été évoquée par Odette *et al.* [Odette97] qui prédisaient de leurs résultats la formation d'amas enrichis en Mn et Ni lorsque la concentration en Cu dans l'alliage est faible. Selon ces auteurs les amas qui se forment dans l'alliage sont composés de petits noyaux de Cu entourés d'une large couche ordonnée de Mn et Ni qui contient quelques atomes de Cu. La nanostructure à l'équilibre dans l'alliage quaternaire est représentée sur la Figure III.53 et les amas obtenus sont loin de ressembler à ceux de Odette *et al*.

Le mécanisme de formation de ces amas est basé sur les interactions existant entre les différents solutés. L'interaction Mn – Ni est très répulsive tandis que les interactions Cu – Mn et Cu – Ni sont attractives. Ainsi, dans l'alliage quaternaire, les atomes de Cu agissent comme des « germes » autour desquels s'agglomèrent de façon indépendante les atomes de Mn et de Ni. Le Mn est plus « favorisé » étant donné que son interaction avec le Cu est plus forte que l'interaction Cu – Ni.

Ces résultats sont toutefois à considérer avec précaution. En effet, la concentration en Cu de l'alliage quaternaire est celle pour laquelle on n'observe pas de précipitation du Cu dans l'alliage binaire Fe – Cu. Ainsi, nous n'avons aucune garantie que la formation d'amas de Cu n'aurait pas empêché la formation des amas enrichis en Mn et Ni. Par ailleurs, les amas formés dans l'alliage quaternaire peuvent être de simples « embryons » qui résultent des fluctuations localisées des concentrations en Cu, Mn, et Ni dans la boite de simulation. En effet, dans une solution solide sous-saturée, des petits amas existent sous la forme d'embryons qui ne sont pas stables. Ils ne grossissent pas, mais se redissolvent au contraire. Il est donc indispensable de montrer que les éventuels amas observés dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni peuvent grossir pour conclure qu'il s'agit bien de germes et non d'embryons. Pour des raisons de temps, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse dans le cadre de ce travail de thèse.

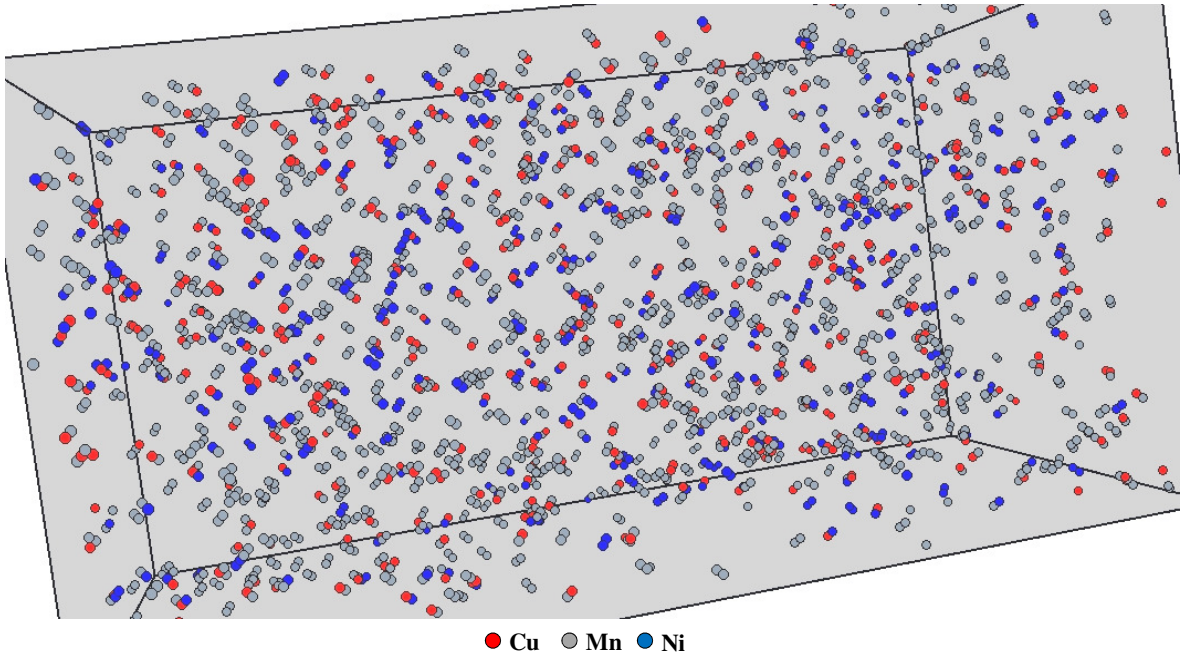


Figure III.53. Nanostructure à l'équilibre thermodynamique prédite par MCM à 300 °C dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni.

V.D. Alliages complexes Fe – CuMnNiSiP

Nous terminons l'étude des nanostructures d'équilibre prédites par le modèle par l'étude de l'alliage complexe Fe – CuMnNiSiP. Pour nous affranchir des problèmes liés à la précipitation du Cu évoqués dans les sections précédentes, nous avons choisi d'étudier un l'alliage Fe – 0,18 %at. CuMnNiSiP, dont les teneurs en %at. de Mn, Ni, Si, et P sont respectivement 1,38, 0,69, 0,43, et 0,01. Ces concentrations sont proches de celles de chaque soluté dans les aciers de cuves des REP.

La Figure III.54 montre les limites de solubilités prédites pour tous les solutés à 200, 300, et 400 °C.
Pour les trois conditions étudiées, on constate que le Cu précipite. De plus, comme dans l'alliage binaire, la Figure III.54 met en évidence une évolution linéaire de sa solubilité avec la température. A 300 °C, la solubilité est égale à 0,009 ± 0,001 %at. Cu. Cette valeur est du même ordre que à la solubilité obtenue dans l'alliage binaire. Dans notre modèle, la solubilité du Cu n'est donc pas influencée par la présence des autres solutés.
La Figure III.54 met en évidence une évolution de la solubilité du Mn dans l'alliage et indique qu'une fraction non négligeable de Mn a précipité : à 200 °C, la solubilité du Mn est égale à 1,34 %at. Mn (ce qui équivaut à une fraction précipitée de 0,04 %at. Mn). A 300 °C, la limite de solubilité est égale à 1,35 %at. Mn, soit une fraction précipitée de 0,03 %at. Mn. Enfin à 400 °C, la solubilité vaut 1,36 %at. Mn, ce qui signifie que 0,02 %at. Mn a précipité dans les amas. Sachant que la concentration nominale de Mn dans l'alliage est élevée, ces fractions ne sont pas négligeables si on les compare aux fractions précipitées de Cu par exemple (0,17 %at. Cu à 300 °C).

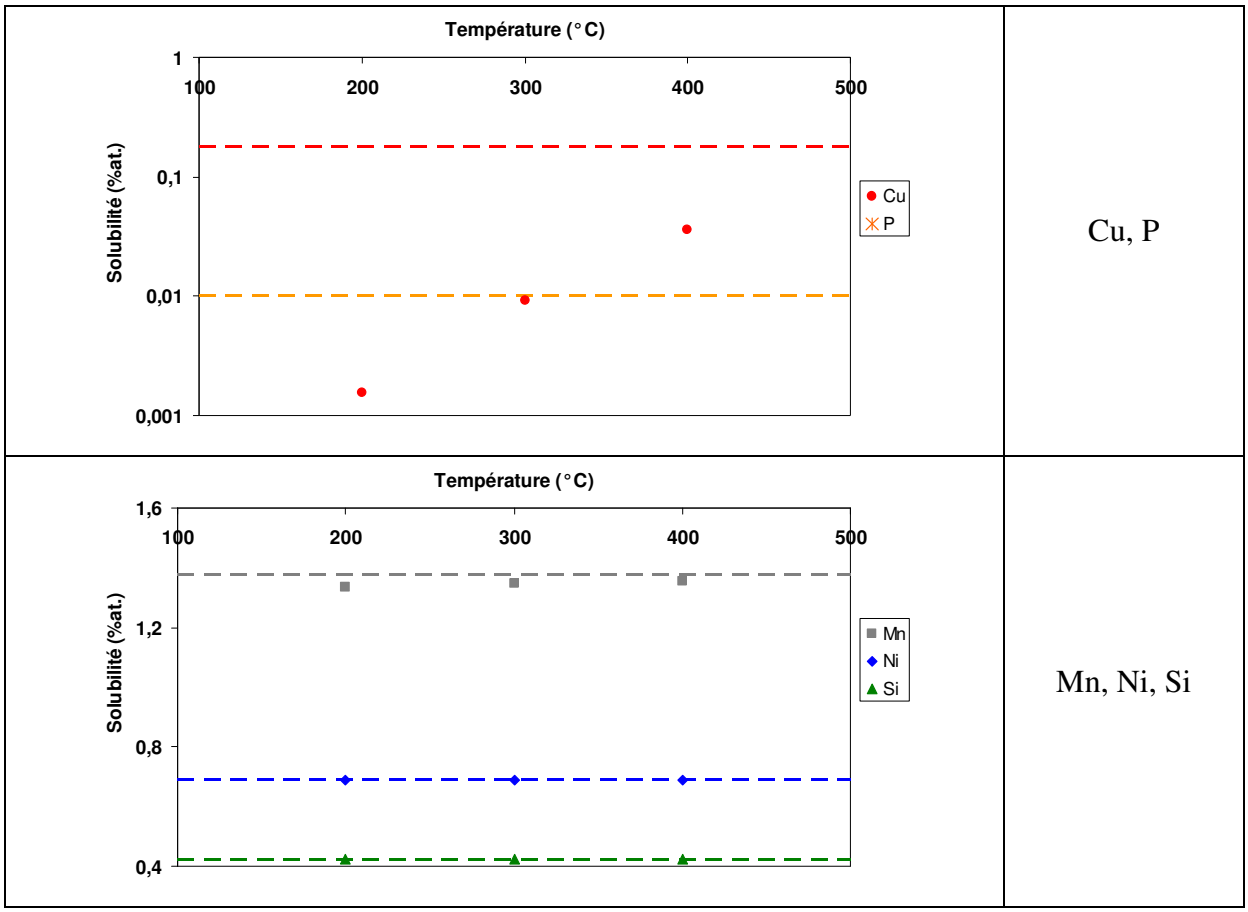


Figure III.54. Limites de solubilités du Cu, du Mn, du Ni, du Si, et du P déterminées par MCM à 200, 300, et 400 °C dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,01 %at. P. Les lignes en pointillés sont des repères qui indiquent les concentrations nominales des solutés dans l'alliage.

La Figure III.54 ne met en évidence aucune précipitation pour le Ni et le Si, qui restent solubles dans l'alliage. Enfin, pour le P, la Figure III.54 indique qu'il précipite dans l'alliage pour toutes les conditions étudiées. De plus, la précipitation est complète puisque tout le P est dans les amas pour les trois conditions étudiées, ce qui montre que la solubilité du P dans l'alliage est très faible. Rappelons que d'après les résultats de la Section II, notre modèle prédit une solubilité infinie du P dans l'alliage binaire Fe – P. Il est donc très probable que la précipitation du P dans l'alliage complexe soit due aux interactions qu'il établit avec le Cu et le Mn, qui sont les solutés présents dans les amas. Ces résultats sont en contradiction avec les analyses de SAT de Radiguet [Radiguet04] qui a recuit un acier de cuve à 350 °C et ont observé des amas enrichis en CuMnNiSi sans P, ce dernier restant en solution solide ou allant vers les JDG. Ces résultats, en plus de ceux de la Section II sur le P dans le modèle, indiquent que son paramétrage n'est pas optimal et qu'il nécessite d'être affiné.
Le Tableau III.19 présente, pour chaque soluté, sa teneur moyenne dans les amas à l'équilibre thermodynamique à 200, 300, et 400 °C. Les résultats indiquent que les amas sont majoritairement composés de Cu, de Mn et de P. Le Cu est majoritaire dans ces amas (environ 80 %) devant le Mn (entre 12 et 18 %) et le P (autour de 5 %).

En conclusion, d'après les résultats de la Figure III.54 et du Tableau III.19, les éventuels amas qui se formeraient sous irradiation sont susceptibles d'être des phases stables enrichies en Cu, Mn, et P.

T (°C)	Composition moyenne (%at.)				
	Cu	Mn	Ni	Si	P
200	77,07	18,28	0,17	0,18	4,30
300	80,66	14,18	0,25	0,21	4,70
400	80,96	12,72	0,19	0,30	5,58

Tableau III.19. Composition moyenne (en %at.) à l'équilibre des amas formés à 200, 300, et 400 °C dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,01 %at. P.

V.E. Bilan

Nous avons étudié par MCM, les phases d'équilibre thermodynamiques prédites par notre modèle de cohésion dans les alliages binaires Fe – Cu, Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si, et Fe – P, les alliages ternaires Fe – MnNi, et Fe – CuMn, l'alliage quaternaire Fe – CuMnNi, et un alliage complexe Fe – CuMnNiSiP :

- En accord avec les données thermodynamiques du diagramme de phase Fe – Cu, notre modèle de cohésion confirme la solubilité très faible du Cu dans le Fe α (0,007 ± 0,001 %at. Cu), ce qui indique que la précipitation du Cu dans les alliages Fe – Cu et la formation d'une phase stable riche en Cu sont thermodynamiquement favorables. Notre n'avons pas observé de ségrégation du Cu à partir de 300 °C dans les alliages Fe – Cu faiblement sursaturés en Cu (≤ 0,1 %at. Cu), ce qui montre qu'à ces températures, la taille critique des germes qui peuvent croitre est trop grande.
- En accord avec les données thermodynamiques des diagrammes de phase des alliages Fe – Mn, Fe – Ni, et Fe – Si, notre modèle de cohésion n'indique la formation d'aucune phase stable dans ces alliages, les solutés restant dans la solution solide. Ainsi, les éventuels amas qui se formeraient sous irradiation ne le seraient que par des phénomènes hors-équilibre thermodynamique.
- Contrairement aux résultats de simulation de Meslin [Meslin07(a)] obtenus avec l'outil *Thermocalc*, notre modèle ne prédit pas la formation de phase stable enrichie en Mn et Ni dans l'alliage Fe – MnNi. Nous pensons que les résultats obtenus par Meslin sont dus à un paramétrage différent de l'interaction Mn – Ni qui est attractive dans la base de données de CALPHAD qu'elle a utilisée, et négative d'après les calculs *ab initio* que nous avons réalisés. D'après notre modèle, les éventuels amas qui se formeraient sous irradiation dans l'alliage ternaire ne le seraient que par des phénomènes hors-équilibre thermodynamique.
- Contrairement aux résultats de Odette *et al.* [Odette97], notre modèle prédit que l'enrichissement des amas en Mn et Ni dans les alliages Fe – CuMn et Fe – CuMnNi (fortement sursaturés en Cu) ne se fait pas au dépend de leur appauvrissement en Cu, mais en formant une enveloppe externe autour d'un cœur de même taille. Par ailleurs, nous n'avons pas mis en évidence ni la formation de phases enrichies en Mn et Ni, ni aucun effet synergique entre le Mn et le Ni. Comme pour les résultats de Meslin, l'interaction Mn – Ni, paramétrée à partir des données de CALPHAD, est attractive dans le modèle de Odette et ses collaborateurs, ce qui pourrait expliquer les différences observées. Les résultats obtenus dans l'alliage Fe – CuMnNi faiblement sursaturé en Cu suggèrent que la formation de phases stables enrichies en Mn et Ni est thermodynamiquement favorable et qu'elle est due aux interactions que le Cu établit avec le Mn et le Ni, cependant ces résultats sont à considérer avec précaution.

- Le modèle prédit la formation à l'équilibre d'amas stables dans l'alliage complexe Fe – 0,18 %at. CuMnNiSiP. Ces amas sont des amas de Cu (composition autour de 80 %) principalement enrichis en Mn et en P.

VI. Conclusion et bilan du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes que nous avons suivies pour améliorer et valider notre modèle. L'amélioration de celui-ci concerne essentiellement la description des interstitiels et le perfectionnement de la chimie des alliages considérés par l'introduction de deux nouveaux éléments, le phosphore et le carbone. Chaque section étant suivie d'un bilan des résultats, nous ne rappelons dans ce dernier paragraphe que les points essentiels.

L'optimisation de la description des interstitiels s'est appuyée d'une part sur le résultat de calculs *ab initio* relatifs à la stabilité des amas d'interstitiels en présence de soluté et leur mode de migration, d'autre part sur la modélisation de recuits isochrones de la littérature.

La validation du modèle a concerné d'une part la vérification des prédictions du modèle de cohésion sur les phases d'équilibre thermodynamiques via des simulations de Monte Carlo Metropolis, et d'autre part la comparaison des prédictions du modèle sur les stabilités et la migration des petits amas d'interstitiels en présence de soluté avec les résultats de calculs *ab initio*.

Au cours de ces différentes étapes nous avons pu proposer de nouvelles interprétations aux résultats expérimentaux de recuits isochrones. Nous avons également prédit le comportement des petits amas d'interstitiels en présence de solutés. Enfin, les prédictions du modèle sur les phases d'équilibre nous ont permis de proposer des mécanismes de formation des amas à l'équilibre thermodynamique, qui nous seront utiles lors de l'interprétation des résultats de simulation d'irradiations.

Chapitre IV. Evolution nanostructurale sous irradiation

Les résultats bibliographiques du Chapitre I mettent en évidence la formation sous irradiation de plusieurs objets nanométriques pouvant contribuer de façon plus ou moins importante à la fragilisation de l'acier de cuve : d'une part les précipités riches en Cu et les amas diffus de solutés (les amas enrichis en Mn, Ni, Si) qui sont caractérisés expérimentalement par SAT, et d'autre part les amas de DP et les complexes DP – solutés qui sont caractérisés par MET, AP, et DNPA.

Nous avons utilisé le modèle présenté au Chapitre II et dont le paramétrage est détaillé au Chapitre III, pour simuler la formation et l'évolution sous irradiation des amas de solutés et DP à l'échelle nanométrique, pour différentes compositions d'alliages et différentes conditions d'irradiation. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des simulations réalisées pour :

- Caractériser de façon précise les objets formés sous irradiation.
- Proposer des mécanismes à l'échelle nanométrique permettant d'expliquer leur formation et leur évolution sous flux.
- Etudier l'influence des paramètres d'irradiation (flux, température, dose) et de la composition chimique.

Nous présentons dans la première section les résultats obtenus dans le fer pur, utilisés pour étudier la formation et l'évolution des amas de DP en l'absence des solutés. Dans les sections 2 et 3, nous avons exploré la formation d'amas dans les alliages modèles binaires Fe – Cu, Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Ni, et Fe – P. Nous avons ensuite analysé, dans les sections 4, 5, et 6, les alliages modèles ternaires et quaternaires dans le but d'étudier les différents effets des solutés entre eux. Nous présentons enfin dans la dernière section les résultats obtenus dans des alliages complexes dont les compositions sont proches de celles des aciers des cuves des REP. L'ensemble des alliages et des conditions d'irradiation que nous avons simulés dans cette étude sont présentés dans l'Annexe 6. Les simulations ont été effectuées de manière incrémentale. La dose maximale atteinte correspond, pour les simulations les plus longues, à 5 simulations d'un mois chacune.

I. Fe pur

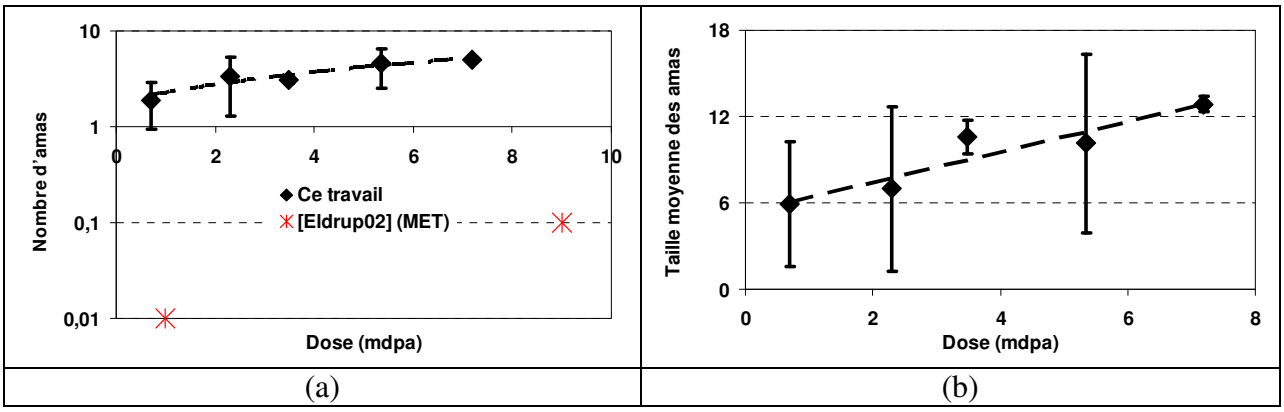
I.A. Les amas d'interstitiels

I.A.1. Effet de la dose d'irradiation

Nous avons rapporté au Chapitre I les principaux résultats expérimentaux et de simulation sur l'évolution avec la dose des amas d'interstitiels et/ou des boucles de dislocations :

- La densité augmente avec la dose d'irradiation et aucune saturation sensible n'est observée expérimentalement [HernandezMayoral10] [Eldrup02] ni par simulation [Caturla00] [Soneda03] [Domain04(a)].
- La taille moyenne des boucles de dislocation augmente avec la dose d'irradiation [HernandezMayoral10].

Nous avons simulé l'irradiation aux neutrons du fer pur à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. La Figure IV.1 présente les évolutions avec la dose d'irradiation du nombre et de la taille moyenne des amas formés.



(a) (b)

Figure IV.1. Formation et évolution des amas d'interstitiels dans le fer pur irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(b) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen d'interstitiels par amas).

Les résultats de la Figure IV.1 (a) montrent qu'il y a formation d'amas d'interstitiels stables dans l'intervalle de dose analysé (0 – 8 mdpa). Leur nombre augmente linéairement avec la dose, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature. Cette augmentation peut s'expliquer en première approche par l'hypothèse d'un taux de production constant de DP au fur et à mesure de l'irradiation, ce qui augmente la concentration en DP dans la boite de simulation.
Nous avons comparé sur la Figure IV.1 (a) les résultats prédits par le modèle à ceux obtenus par MET par Eldrup *et al.* [Eldrup02]. Les densités expérimentales sont près de cent fois inférieures aux densités obtenues par simulation. Ce résultat prévisible est dû au fait que nous considérons comme amas des objets non détectables par MET. A titre d'exemple, à 1 mdpa, la

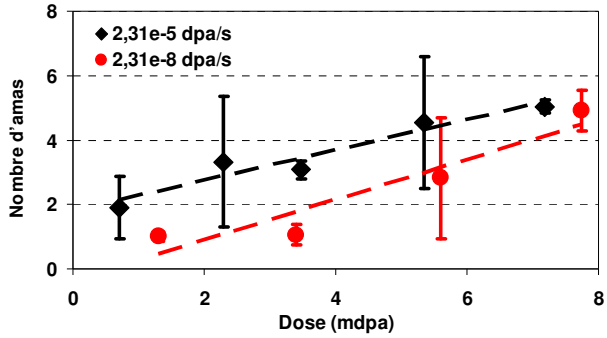
taille moyenne des amas détectés par simulation est de 5,9 ce qui correspond à 0,024 nm, une taille très inférieure à la limite de détection des amas par MET.
En ce qui concerne l'évolution avec la dose d'irradiation de la taille moyenne de ces amas, la Figure IV.1 (b) suggère aussi une augmentation linéaire avec la dose, même si les incertitudes importantes pour certains résultats pourraient plutôt indiquer une évolution stationnaire.

I.A.2. Influence du flux d'irradiation

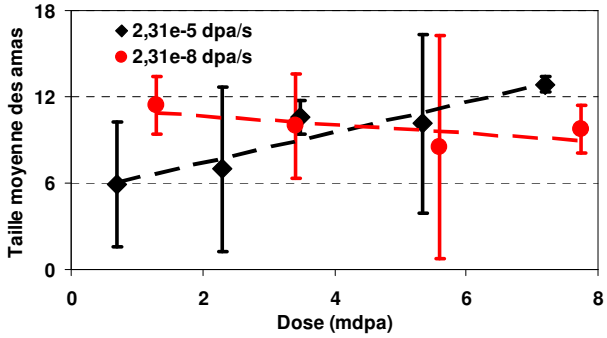
Nous avons rapporté au Chapitre I les résultats de la littérature qui concernent l'effet du flux sur la formation et l'évolution des amas de DP. Les résultats de simulation montrent que, dans le régime de haut flux, lorsque le flux d'irradiation augmente :

- La densité des amas d'interstitiels augmente [Soneda03] [Radiguet04].
- Aucune évolution sensible de la taille moyenne des amas d'interstitiels n'est observée [Soneda03].
- La concentration des mono-interstitiels augmente [Radiguet04].

Pour cette étude, nous avons comparé, les évolutions avec la dose du nombre et de la taille moyenne des amas d'interstitiels pour des simulations d'irradiation aux neutrons dans le fer pur à 300 °C sous des flux de $2{,}3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} et $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, soit un rapport de flux de 1000.
La Figure IV.2 (a) indique que, pour le flux le plus faible comme le flux fort, le nombre d'amas formés est proportionnel à la dose. De plus, leur taille moyenne varie peu avec la dose comme le montre la Figure IV.2 (b). Ce résultat est en accord avec l'hypothèse d'évolution stationnaire de la taille des amas évoquée dans la section précédente, mais pourrait aussi indiquer l'existence, en fonction du flux considéré, de deux régimes différents d'évolution de la taille des amas d'interstitiels.



(a)



(b)

Figure IV.2. Formation et évolution des amas d'interstitiels dans le fer pur irradié aux neutrons à 300 °C sous des flux de $2{,}3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} et $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(b) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen d'interstitiels par amas).

Si on considère que la taille des amas d'interstitiels reste constante dans les deux cas, les résultats de la Figure IV.2 montrent que, en accord avec les résultats de MCCO de Soneda *et al.* [Soneda03], la densité totale des amas formés augmente avec le flux d'irradiation. Le taux de production des DP est plus élevé pour le flux fort, et donc il y a plus de DP disponibles

pour former les amas. Le flux de neutrons élevé augmente ainsi, pour la même dose, la concentration de DP libres, et ceci a pour effet de stabiliser de petits amas, qui n'auraient pas pu se former sous un flux plus faible, car les DP auraient eu le temps de s'éliminer sur les puits. Dans la référence [Radiguet09], les auteurs suggèrent qu'un flux élevé augmente le taux de recombinaisons entre lacunes et interstitiels, ce qui pourrait suggérer que moins de DP sont disponibles. Cependant, même si un plus grand nombre de recombinaisons sont attendues pour le flux le plus élevé, il reste toujours un nombre important de DP libres, si bien que l'effet produit par ces recombinaisons ne perturbe pas les effets que nous avons évoqués ci-dessus dans le domaine de dose étudié.

Nous avons dans un deuxième temps étudié la stabilité des amas supplémentaires qui se forment dans l'alliage irradié avec le flux le plus élevée. Pour cela, nous avons simulé le recuit post-irradiation à 500 °C du fer pur irradié jusqu'à une dose de 7,19 mdpa sous le flux le plus élevé. Comme le montre la Figure IV.2, à cette dose, 5 amas se sont formés dans la boite de simulation. Ils contiennent par ailleurs un total de 77 interstitiels. Au bout de 20 secondes (temps MC) de recuit, 3 amas sur les 5 initialement présents subsistent dans la boite de simulation, et ces derniers ne contiennent plus qu'un total de 42 interstitiels. Les amas supplémentaires seraient donc des amas « instables » qui ont généralement une très faible résistance au recuit post-irradiation. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales [English02] qui associent par ailleurs ces amas aux objets responsables de la « sur-fragilisation » pouvant être observée dans les alliages pour des flux élevées.

I.A.3. Influence de la température

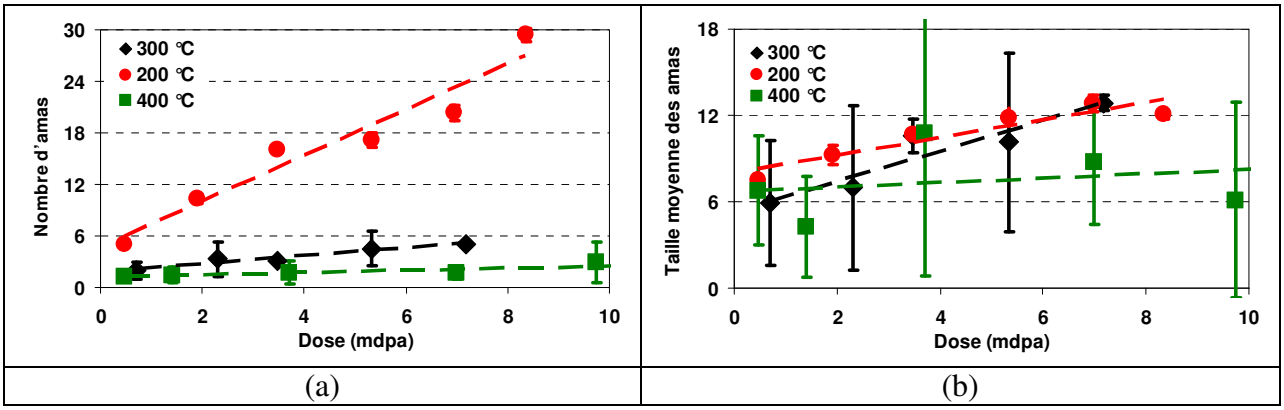
Les résultats de la littérature rapportés Chapitre I indiquent que, lorsque la température d'irradiation augmente :

- La densité des amas d'interstitiels [Soneda03] (MCCO) ou des boucles de dislocation [Meslin07(a)] (expérimentalement) diminue.
- La taille moyenne des amas d'interstitiels diminue [Soneda03] (MCCO).
- La taille moyenne des boucles de dislocation augmente avec la température [Meslin07(a)] (expérimentalement).

Nous avons réalisé pour cette étude des simulations d'irradiation aux neutrons du fer pur sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} pour trois températures différentes : 200 °C, 300 °C, et 400 °C. La Figure IV.3 compare les évolutions avec la dose, du nombre et de la taille moyenne des amas d'interstitiels formés.

La Figure IV.3 (a) montre que le nombre d'amas d'interstitiels augmente linéairement avec la dose pour les trois températures d'irradiation étudiées. On observe par ailleurs à 200 °C la formation d'un nombre très important d'amas par rapport aux deux autres températures, la pente de la droite est respectivement 6 et 22 fois plus élevée à 200 °C qu'à 300 et 400 °C.
La Figure IV.3 (b) indique qu'à 400 °C, la taille des amas ne montre aucune évolution sensible, alors qu'à 200 °C, elle augmente linéairement avec la dose. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'évolution à 300 °C est difficile à identifier clairement à cause des incertitudes importantes sur certains résultats.

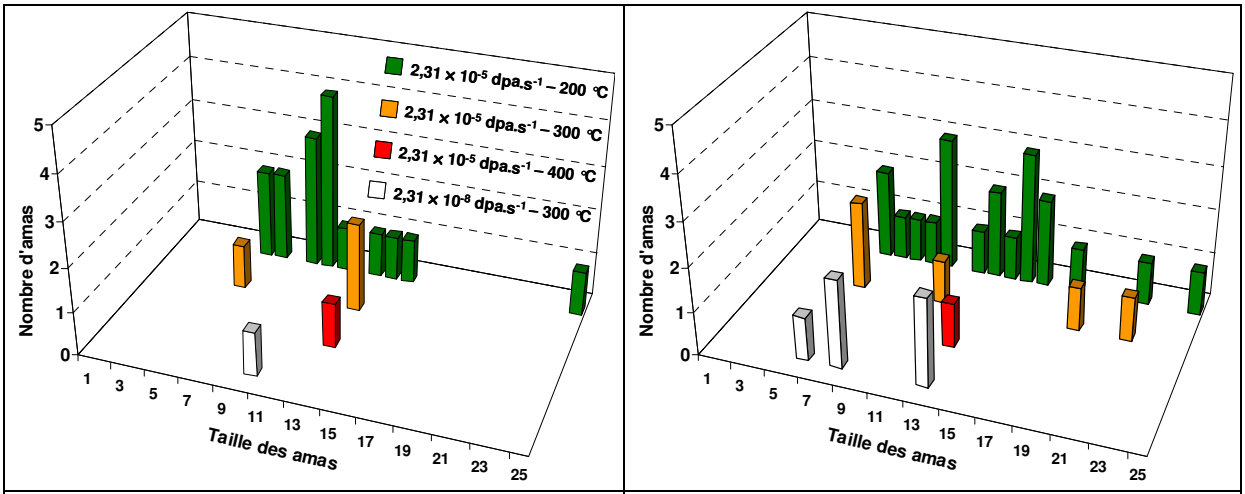
A dose constante, l'effet de la température se caractérise par une augmentation de la cinétique de formation des amas lorsque la température diminue, étant donné que les amas se forment plus vite à basse température. En accord avec les résultats de MCCO de Soneda *et al.* [Soneda03] et les résultats de MET de Meslin [Meslin07(a)] (à plus grande échelle sur les boucles de dislocation), le nombre et la taille moyenne des amas d'interstitiels augmente lorsque la température diminue.



(a) (b)

Figure IV.3. Formation et évolution des amas d'interstitiels dans le fer pur irradié aux neutrons à 200, 300, et 400 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(b) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen d'interstitiels par amas).

La Figure IV.4 ci-dessous résume les principaux résultats que nous avons obtenus dans les sections ci-dessus. Elle présente l'influence combinée des trois conditions d'irradiation (dose, flux et température) sur les distributions d'amas d'interstitiels. Les résultats montrent entre autres, qu'à la fin de la simulation, les interstitiels sont tous dans les amas puisqu'on n'observe pas la présence d'interstitiels isolés, et par ailleurs les amas sont de taille ≥ 6 pour toutes les conditions étudiées.



3,5 mdpa 7 mdpa

Figure IV.4. Comparaison des distributions en nombre (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}) et en taille (en nombre d'interstitiels par amas) des amas d'interstitiels formés dans le fer pur irradié aux neutrons pour différentes conditions de flux et de température jusqu'à (a) 3,5 mdpa et (b) 7 mdpa.

I.B. Les amas de lacunes

I.B.1. Conditions de formation d'amas de lacunes stables

Parmi les études que nous avons réalisées, les seules conditions pour lesquelles nous avons observé la formation d'amas de lacunes stables sont :

- Sous un flux d'irradiation élevé (typiquement $\geq 1 \times 10^{-4}$ dpa.s^{-1}).
- Pour une température d'irradiation faible (typiquement ≤ 200 °C).

Ces conditions sont globalement en accord avec les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux. En effet, comme nous l'avons rapporté au Chapitre I, la densité d'amas de DP stables est plus importante pour un flux élevé et une température faible. Le flux élevé augmente dans la boite de simulation la fréquence d'introduction des cascades ce qui favorise une accumulation plus importante du dommage puisque les petits amas de DP ont moins de temps entre deux cascades pour diffuser et s'annihiler sur les puits ou se recombiner. Le flux élevé augmente donc la concentration de DP dans la boite de simulation. Ces derniers s'accumulent de façon continue, ce qui favorise la formation d'amas qui n'auraient pas pu être observés pour un flux faible. Une température basse joue le même rôle qu'un flux élevé puisqu'elle favorise aussi l'accumulation de DP dans la boite de simulation en limitant leur diffusion vers les puits.
Ces deux paramètres (flux et température) jouent donc un rôle important pour la formation d'amas de DP stables, c'est-à-dire qui ont une durée de vie largement supérieure au temps entre deux cascades.
En ce qui concerne les amas de lacunes, notre modèle prédit qu'il s'en forme pour un flux $\geq 1 \times 10^{-4}$ dpa.s^{-1} et une température ≤ 200 °C. Les seuils obtenus ne sont cependant pas en accord avec les résultats expérimentaux, puisque des amas de lacunes ont été expérimentalement observés pour des températures plus élevées et des flux plus faibles [Lambrecht08] [Lambrecht09] [Bergner08] [Bergner10] [HernandezMayoral10]. Sachant que les conditions expérimentales qu'il nous intéresse de simuler sont des températures autour de 300 °C et des flux autour de 1×10^{-7} dpa.s^{-1}, ces limites du modèle pourraient avoir des conséquences plus ou moins importantes : sans la présence des lacunes libres ou des amas de lacunes, la diffusion des solutés tels que le Cu est limitée, il ne peut pas se former de complexes lacunes – Cu, et enfin toute ségrégation induite sur les amas de lacunes devient impossible. Ces conclusions ne sont bien sûr valables que si l'on considère que la présence des solutés n'influence pas les amas de lacunes, ce qui n'est pas le cas comme l'indiquent les résultats expérimentaux que nous avons rapportés au Chapitre I [Lambrecht08] [Lambrecht09].

I.B.2. Formation et évolution des amas de lacune à 70 °C

Nous avons simulé l'irradiation aux neutrons du fer pur à 70 °C et sous un flux de 1×10^{-6} dpa.s^{-1} qui sont les conditions d'irradiation de l'expérience d'Eldrup *et al.* [Eldrup02]. Nous présentons sur la Figure IV.5 l'évolution du nombre et de la taille moyenne des amas de lacunes formés dans la boite de simulation. La Figure IV.6 montre les distributions d'amas pour les différentes doses simulées. De la même façon que les amas d'interstitiels, le nombre

des amas de lacunes augmente linéairement avec la dose et cette augmentation est liée à la production continue des DP dont la concentration augmente dans la boite de simulation au fur et à mesure de l'irradiation. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, les doses atteintes dans notre simulation ne donnent malheureusement pas la possibilité d'une comparaison simulation – expérience.

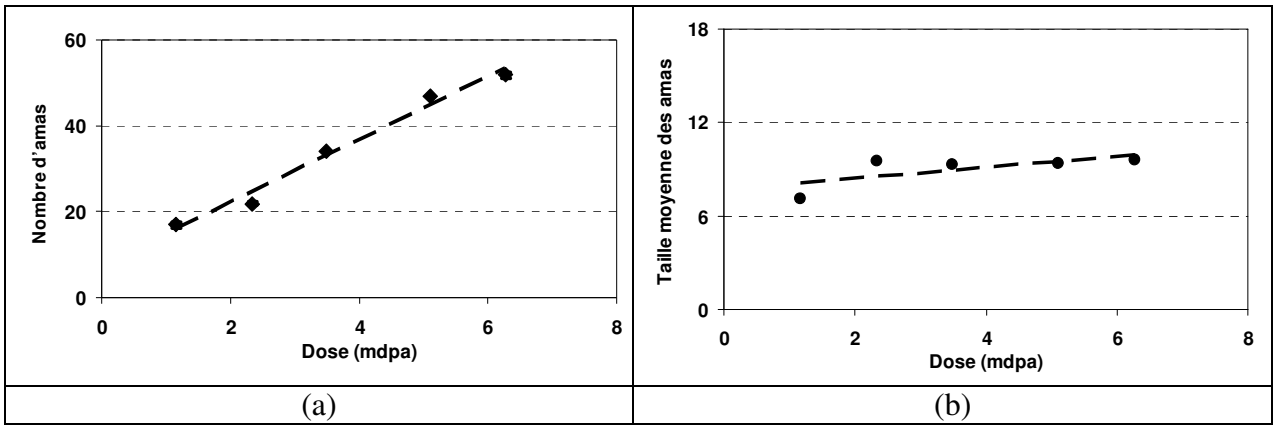


Figure IV.5. Formation et évolution des amas de lacunes dans le fer pur irradié aux neutrons à 70 °C sous un flux de 1×10^{-6} dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(b) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de lacunes par amas).

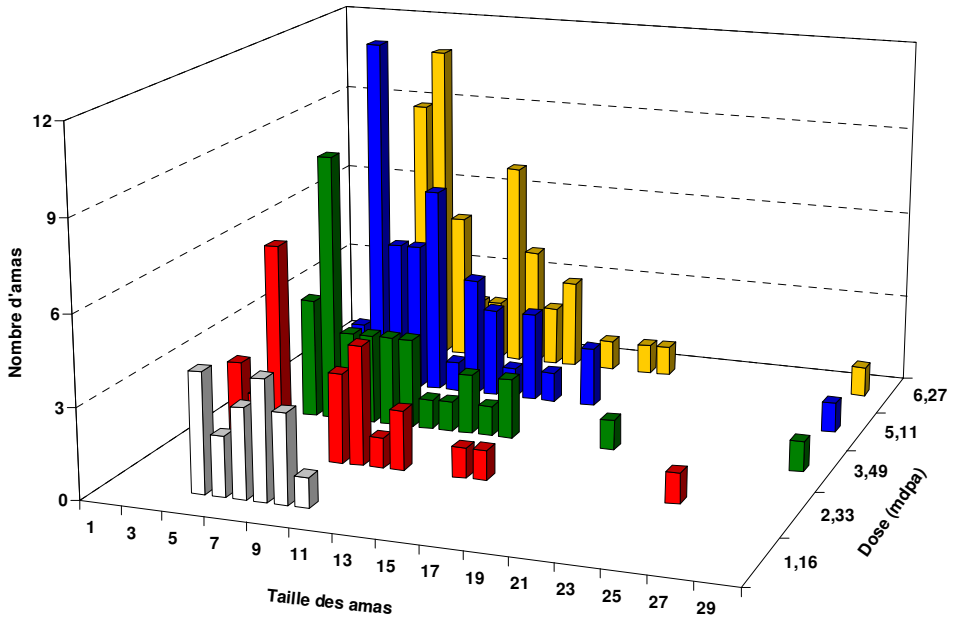


Figure IV.6. Distribution en nombre (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}) et en taille (en nombre de lacunes par amas) des amas de lacunes formés dans le fer pur irradié aux neutrons à 70 °C sous un flux de 1×10^{-6} dpa.s^{-1}.

I.C. Formation des amas de défauts ponctuels à 200 °C

Nous avons comparé les cinétiques de formation des amas d'interstitiels et de lacunes obtenues pour une irradiation aux neutrons à 200 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Les résultats de la Figure IV.7 indiquent que les amas d'interstitiels sont plus nombreux et de taille moins importante que les amas de lacunes. Les résultats de simulation (MMCO) de la littérature que nous avons rapportés au Chapitre I [Caturla00] [Soneda03] ont été obtenus pour des températures plus faibles (entre 77 et 90 °C). Ils indiquent des tendances contraires : les amas d'interstitiels sont moins nombreux et de taille plus importante que les amas de lacunes.

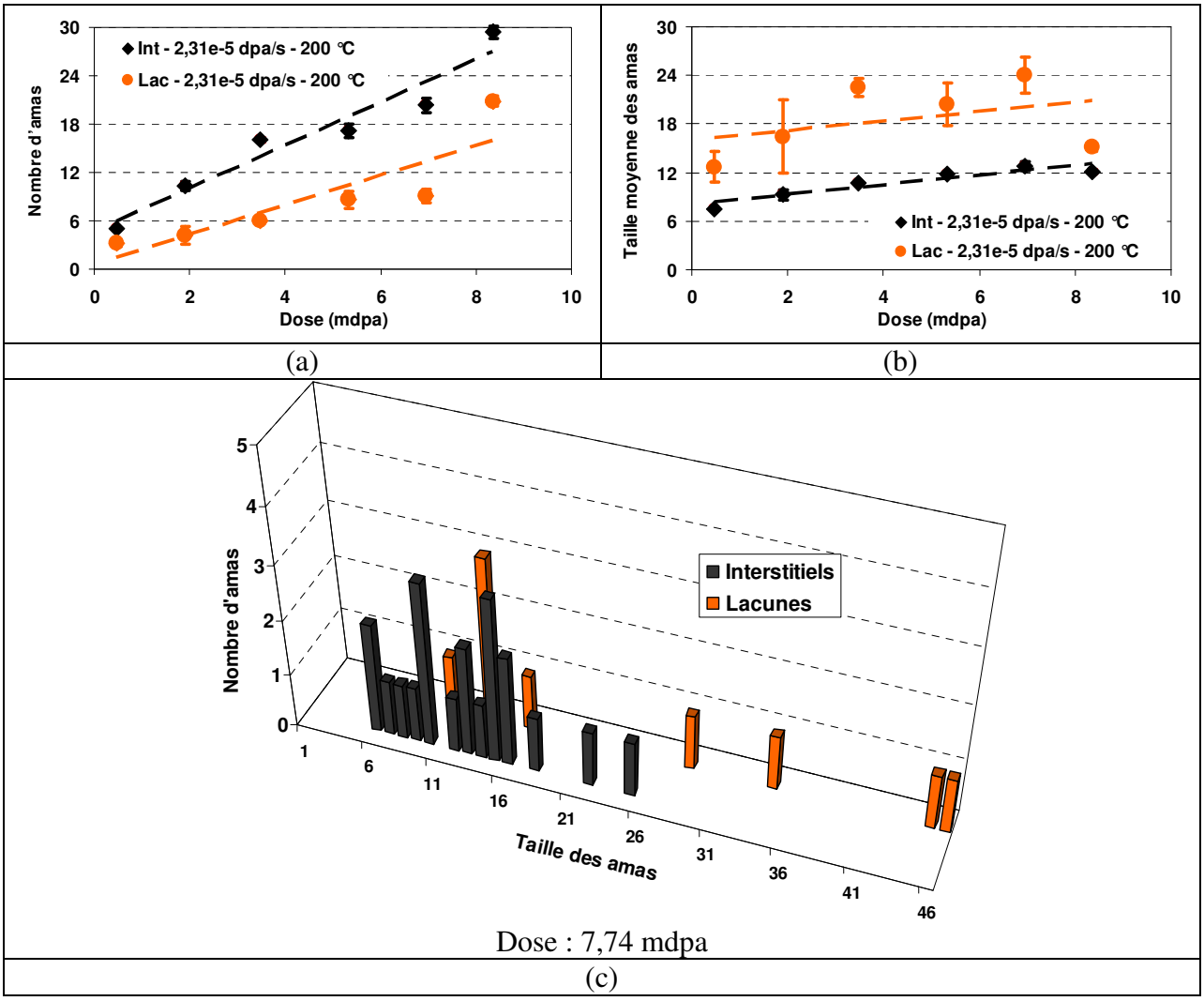


Figure IV.7. Comparaison des cinétiques de formation des amas d'interstitiels et de lacunes dans le fer pur irradié aux neutrons à 200 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(b) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de DP dans l'amas).
(c) Distribution en taille et en nombre des amas de DP formés à 7,74 mdpa.

L'explication de cette différence de comportement est très certainement la différence de température. En effet, les températures des simulations de [Caturla00] [Soneda03] sont, par rapport à la température simulée, plus proches de la température du niveau III du recuit

isochrone (autour de -50 °C), qui correspond à la migration des lacunes. Ainsi, dans les simulations des deux groupes d'auteurs, les lacunes diffusent et forment par agglomération un grand nombre de petits amas qui ne peuvent pas coalescer pour former des amas de taille plus importante puisque les températures des niveaux pour lesquels les amas diffusent ne sont pas atteintes. A l'opposé, bien avant le niveau III, les petits amas d'interstitiels ont diffusé et se sont agglomérés pour former des amas de taille plus importante. Pour notre part, nous avons étudié la formation des amas de DP à 200 °C qui est la température la plus proche de la température de fonctionnement des aciers de cuve des REP pour laquelle les amas de lacunes formés sont stables. A cette température, les lacunes comme les interstitiels sont mobiles dans le matériau.

II. Alliages modèles Fe – Cu

Dans la Section V.A.1 du Chapitre III, nous avons étudié par MCM les propriétés à l'équilibre thermodynamique du système Fe – Cu. Les résultats prédisent, en accord avec les résultats de la littérature, une solubilité faible du Cu dans le Fer-α (~ 0,007 %at. à 300 °C), ce qui sous-entend donc la formation d'un système biphasé dans les alliages Fe – (≥ 0,007 %at.) Cu par précipitation homogène du Cu dans le fer. Cependant, ces résultats sont des prédictions à l'équilibre thermodynamique et ne sont pas suffisants pour rendre compte de façon complète de la précipitation du Cu sous irradiation. Comme nous l'avons indiqué au Chapitre I (Section III.A.2), il apparaît que c'est le niveau de sursaturation en Cu qui définit la frontière entre les deux mécanismes mis en jeu (à savoir la précipitation homogène pour les alliages fortement sursaturés et la ségrégation induite sur les amas de DP pour les alliages faiblement sursaturés) pour expliquer la formation des précipités riches en Cu sous irradiation dans les alliages modèles Fe – Cu. Dans cette section, nous étudions par MCC les conditions dans lesquelles on observe la formation de ces précipités riches en Cu ainsi que tous les mécanismes mis en jeu. Les cinétiques sont étudiées en termes d'évolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu (pourcentage de Cu dans les amas), du nombre d'amas formés et de leur taille moyenne (en nombre moyen d'atomes de Cu par amas).

II.A. L'alliage Fe – 0,1 %at. Cu

L'alliage Fe – 0,1 %at. Cu a été largement étudié dans la littérature [Akamatsu94] [Auger00] [Radiguet04] [Meslin07(a)] car sa teneur en Cu est proche des teneurs nominales mesurées dans les aciers de cuve des REP français comme CHOOZ-A (0,08 %pds Cu), DAMPIERRE-4 ou FESSENHEIM-2 (0,07 %pds) notamment. Nous avons réalisé une simulation d'irradiation aux neutrons dans cet alliage pour analyser les objets fragilisants qui se forment et notamment les amas enrichis en Cu. L'irradiation a été réalisée à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Les cinétiques sont présentées sur la Figure IV.8 ci-dessous. La Figure IV.8 (a) montre que le Cu reste très majoritairement en solution solide dans l'intervalle de dose étudié, puisque la fraction précipitée de Cu reste très faible. Pour la dose la plus élevée (6,48 mdpa), seulement 3 % des atomes de Cu initialement introduits dans la boite de simulation se trouvent dans les précipités. La Figure IV.8 (b) montre qu'à cette dose, un seul amas de Cu s'est formé dans la boite de simulation, ce qui correspond certes à une densité proche des résultats expérimentaux de Meslin [Meslin07(a)] ou Auger *et al.* [Auger00] reportés sur la même figure, mais aucune comparaison directe ne peut réellement être faite puisque d'une part les doses atteintes par simulation sont plus petites que les doses expérimentales, et que d'autre part, les conditions

d'irradiation des études sont différentes. La Figure IV.8 (c) montre la composition de tous les amas qui se sont formés à cette dose. Comme dans toute la suite de ce chapitre, la répartition caractérise le nombre d'atomes de chaque espèce dans les différents amas observés. Elle indique qu'il s'est aussi formé un complexe lacune – Cu composé de 13 lacunes et de 4 atomes de Cu, et un nombre important d'amas d'interstitiels (5 amas) de taille moyenne égale à 20 ± 6,7.

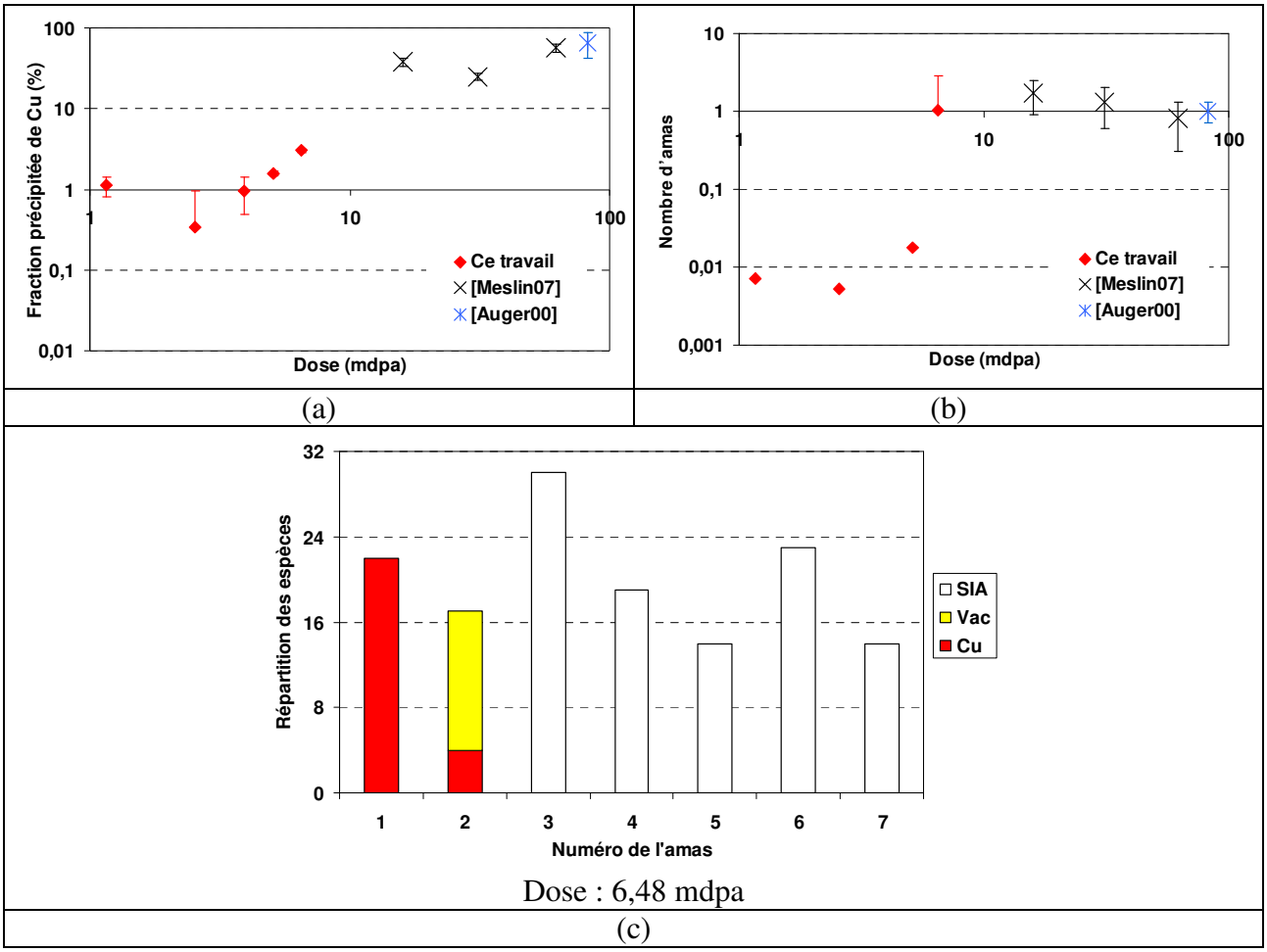


Figure IV.8. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 0,1 %at. Cu irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de 2,3 × 10^{-5} dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).
(c) Composition des amas formés à 6,48 mdpa.

Les intervalles de dose de notre étude sont certes inférieurs à ceux des travaux de Meslin et Auger *et al.* (la dose la plus élevée de notre étude est 4 fois inférieure à la dose expérimentale la plus faible), mais leurs études, comme plusieurs autres, nous donnent des informations importantes pour comprendre les phénomènes qui ont lieu à plus faible dose. D'après les résultats de la littérature rapportés au Chapitre I, l'avancement de la précipitation du Cu est très rapide et pour des doses autour de 20 mdpa, la phase de germination des amas est terminée. Les résultats expérimentaux tendent par ailleurs à montrer la saturation à partir de cette dose, des propriétés telles que la fraction volumique des amas [Bergner10], leur densité [Meslin07(a)], qui n'évoluent plus de façon sensible. Pour être en accord avec les résultats expérimentaux, entre 0 mdpa et une dose autour de 20 mdpa, l'évolution de la fraction

précipitée de Cu devrait saturer également dans nos simulations, ce qui n'est pas le cas. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce désaccord :

- Les résultats expérimentaux de Meslin [Meslin07(a)] et Auger *et al.* [Auger00] ont été obtenus pour des flux respectivement 160 et 900 fois plus faibles que le flux que nous avons simulé. Les résultats bibliographiques du Chapitre I indiquent qu'un flux faible accélère la précipitation du Cu. Notre flux, trop élevé peut donc conduire à un ralentissement de la précipitation.
- La force motrice de la précipitation du Cu, comme nous l'avons déjà discuté dans la Section V.A du Chapitre III sur l'étude des propriétés d'équilibre thermodynamique de l'alliage Fe – Cu.

Une autre possibilité aurait aussi pu être le critère de taille minimal que nous considérons pour définir un amas, car il est très restrictif. Cependant, comme nous l'avons montré dans la Section IV.C du Chapitre II, considérer une taille inférieure à 5 pour définir un amas n'a pas d'effet vraiment significatif sur les résultats. Enfin, il est aussi tout à fait probable que, dans notre modèle, la précipitation hétérogène sur les amas de DP soit sous-estimée.

Nous avons envisagé trois solutions pour résoudre ce problème, en rapport avec les hypothèses présentées ci-dessus :

- Réduire le flux simulé pour nous rapprocher des conditions expérimentales.
- Diminuer la température d'irradiation puisque selon Radiguet *et al.* [Radiguet09], les effets d'un flux élevé, dans un alliage sous-saturé, peuvent être compensés par l'augmentation de la température.
- Augmenter la concentration de Cu dans l'alliage pour augmenter la force motrice de la précipitation du Cu afin de permettre sa précipitation dans des proportions en accord avec les cinétiques expérimentales.

Nous avons exploré ces trois solutions, et présentons les résultats obtenus dans les paragraphes qui suivent.

II.A.1. Réduction du flux simulé

Nous avons comparé sur la Figure IV.9 les cinétiques obtenues après une irradiation aux neutrons à 300 °C de l'alliage sous deux flux : $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} (précédemment étudié), et un flux quatre fois plus faible, à savoir $5{,}8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1}. Comme le montre, la Figure IV.9 (a), contrairement à ce qui est attendu, la réduction du flux diminue la fraction précipitée de Cu. A 10,06 mdpa, la Figure IV.9 (b) et la Figure IV.9 (c) indiquent que seulement un amas de Cu s'est formé dans la boite de simulation qui contient par ailleurs trois amas d'interstitiels et aucun complexe lacune – Cu.
Ces résultats se comprennent assez aisément, les amas de Cu se forment par agglomération du Cu qui diffuse via les lacunes ou par ségrégation du Cu sur les amas de lacunes, et nous avons vu dans la Section I.B qu'une des conditions pour lesquelles les lacunes introduites dans la boite de simulation sont efficaces est lorsque le flux est élevé.
Nous concluons donc que la réduction du flux ne résout pas, dans nos simulations, le problème de la précipitation dans ce contexte précis de l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu.

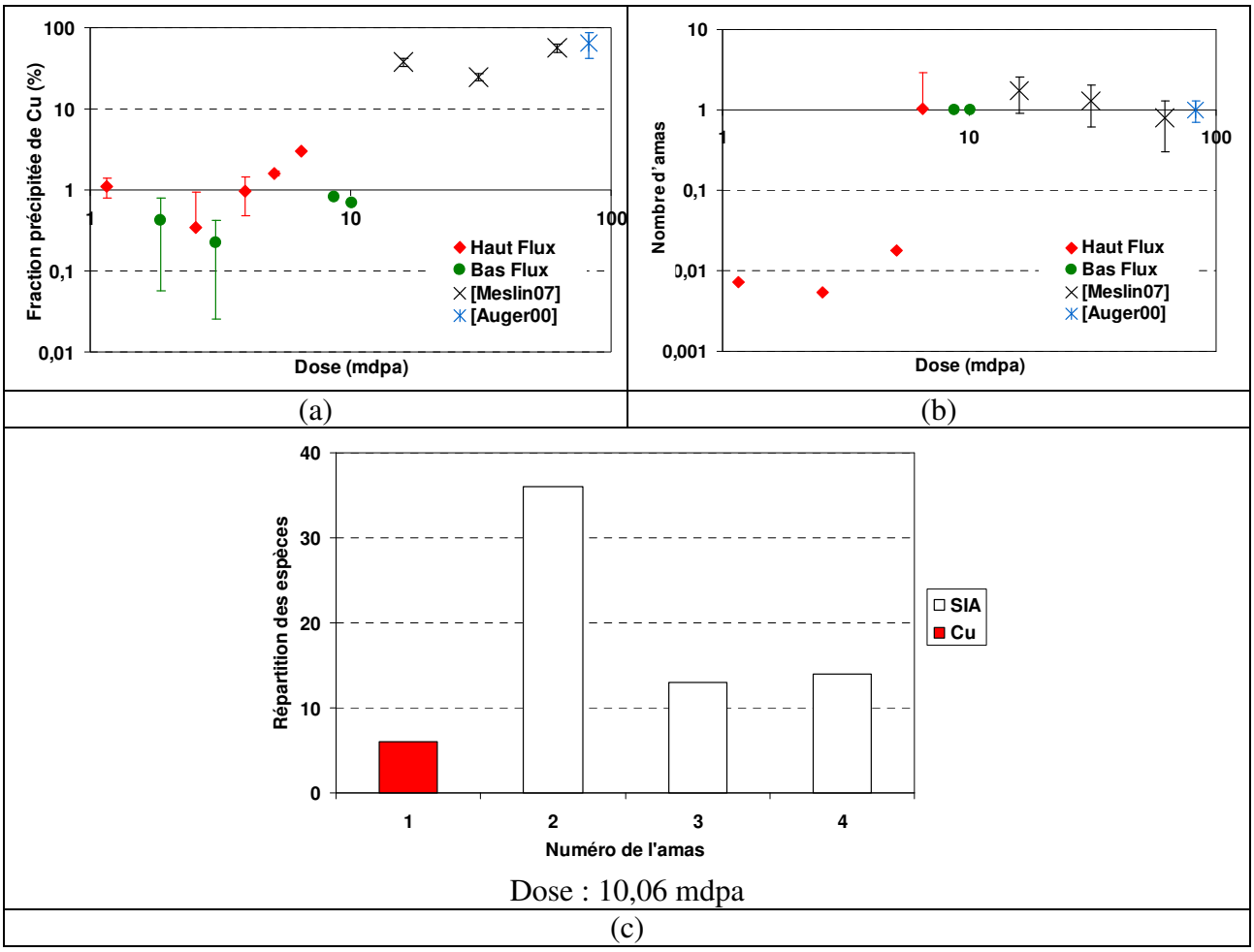


Figure IV.9. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 0,1 %at. Cu irradié aux neutrons à 300 °C sous des flux de 2,3 × 10^{-5} (haut flux) et 5,8 × 10^{-6} dpa.s^{-1} (bas flux).
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).
(c) Composition des amas formés dans l'alliage irradié sous un flux de 5,8 × 10^{-6} dpa.s^{-1} jusqu'à 10,06 mdpa.

II.A.2. Augmentation de la température simulée

Nous avons simulé l'irradiation à 300 et 400 °C de l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu sous un flux de 5,8 × 10^{-6} dpa.s^{-1}. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.10. La fraction précipitée de Cu dans l'alliage irradié à 400 °C est de nouveau faible, encore plus faible que dans les deux cas précédemment étudiés. Tous les atomes de Cu sont restés en solution solide, et aucun amas de Cu ne s'est formé dans la boite de simulation, qui contient, à 12,36 mdpa, uniquement des amas d'interstitiels.
L'effet de la température sur les amas de lacunes a aussi été étudié dans le fer pur. Les lacunes introduites dans la boite de simulation sont d'autant plus efficaces pour la formation des amas de Cu que la température d'irradiation est faible. Nous concluons à nouveau que l'augmentation de la température ne peut résoudre, dans nos simulations, le problème de la précipitation dans l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu.

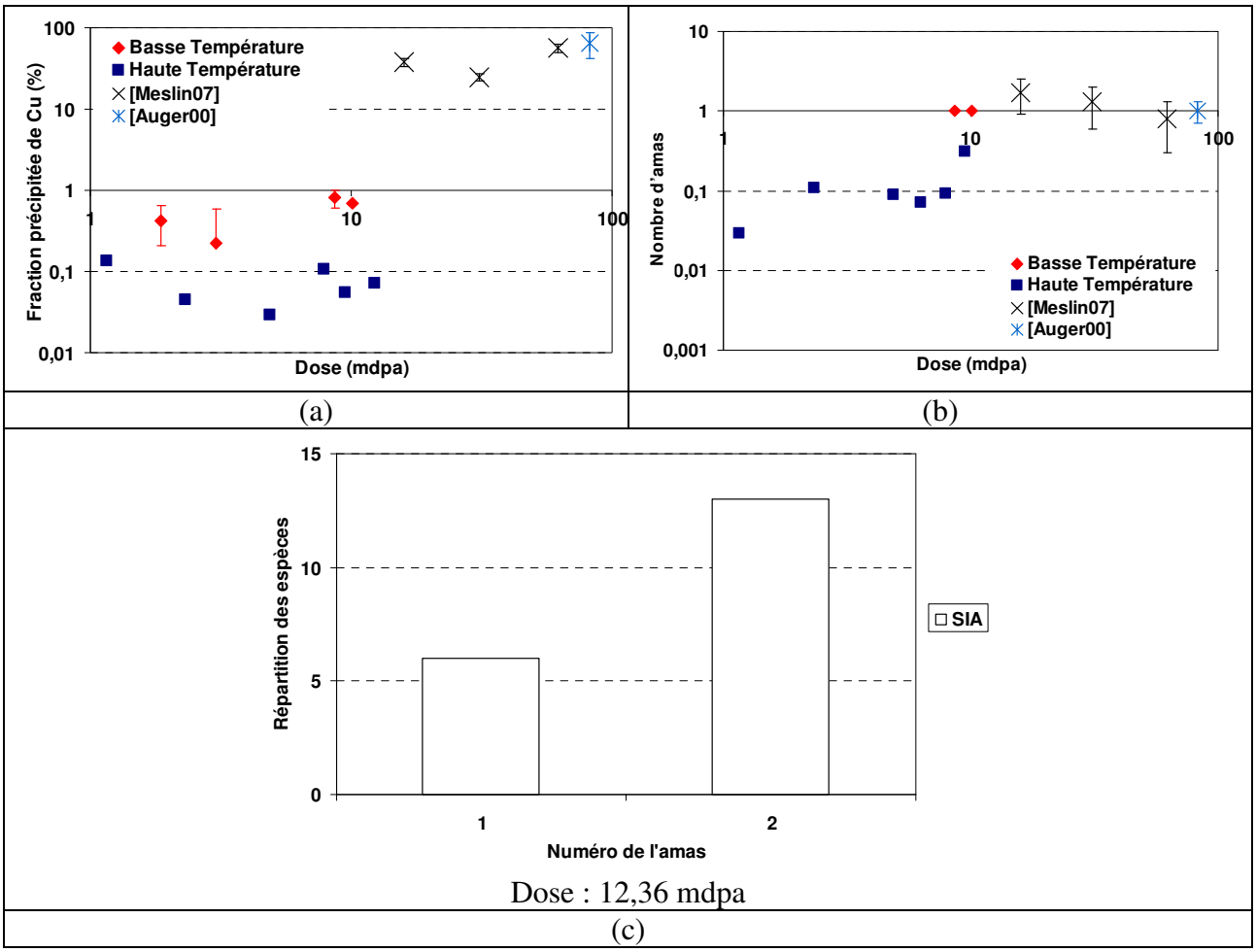
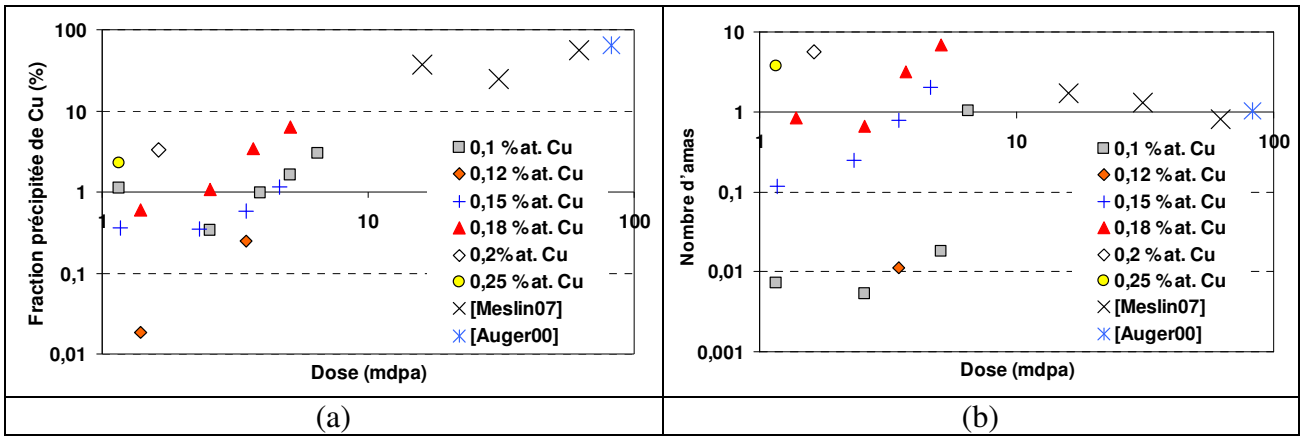


Figure IV.10. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 0,1 %at. Cu irradié aux neutrons sous un flux de 5,8 × 10^{-6} dpa.s^{-1} à 300 (basse température) et 400 °C (haute température).
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).
(c) Composition des amas formés dans l'alliage irradié à 400 °C jusqu'à 12,36 mdpa.

II.A.3. Augmentation de la concentration de Cu

L'objectif visé par cette solution est d'augmenter la force motrice de la précipitation du Cu en trouvant une concentration simulée de Cu qui reproduise les résultats expérimentaux dans l'alliage Fe – 0,1 % Cu, en restant toutefois dans les limites de saturation en Cu acceptables. Pour cela, nous avons analysé, en plus de l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu, les résultats obtenus pour cinq alliages (contenant 0,12 %at. Cu – 0,15 %at. Cu – 0,18 %at. Cu – 0,2 %at. Cu – 0,25 %at. Cu) irradiés dans les mêmes conditions de flux et de température.
Sur la Figure IV.11, nous montrons les cinétiques obtenues dans chaque alliage. Même si les doses simulées au moment de la rédaction de ce manuscrit restent faibles, les résultats obtenus montrent bien qu'augmenter de façon judicieuse la concentration de Cu dans les alliages peut être une solution au problème dans le modèle de la précipitation du Cu dans les alliages faiblement sursaturés. Par ailleurs, une extrapolation « grossière » des résultats de la Figure IV.11 permet de conclure qu'une concentration simulée de Cu entre 0,15 et 0,18 %at. est suffisante pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux dans l'alliage Fe – 0,1 %pds

Cu (et en particulier de la densité des amas qui, entre 0 et ~ 20 mdpa doit être, pour correspondre à la phase de germination, plus élevée que la densité au palier de saturation). Nous avons donc adopté cette solution. Nous supposons dans toute la suite de ce travail qu'une concentration expérimentale de l'ordre de 0,1 % est équivalente dans notre modèle à une concentration entre 0,15 et 0,18 % pour être représentatif de la situation expérimentale.



(a) (b)

Figure IV.11. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans les alliages Fe – 0,1 %at. Cu, Fe – 0,12 %at. Cu, Fe – 0,15 %at. Cu, Fe – 0,18 %at. Cu, Fe – 0,2 %at. Cu, et Fe – 0,25 %at. Cu irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).

II.B. Influence de la température d'irradiation

Au Chapitre I, nous avons rapporté les principaux résultats expérimentaux sur l'influence de la température. Il apparaît qu'aucun effet de la température sur la formation des amas de Cu n'est clairement établi [Nagai01] [Hempel00], probablement à cause des effets antagonistes de la température sur la diffusion des lacunes. Par ailleurs Xu *et al.* [Xu07] ont montré dans leur étude que les complexes lacunes – Cu ne sont pas stables à température élevée.
Nous avons simulé l'irradiation aux neutrons dans l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} à 300, 400, et 500 °C. En accord avec les résultats de Xu *et al.*, ni aucun amas stable de Cu, ni aucun complexe lacunes – Cu ne se sont formés dans les alliages irradiés à 400 et 500 °C. Ceci s'explique de la façon suivante : à ces températures (comme nous l'avons montré dans le fer pur), les amas de DP et en particulier les amas de lacunes ne sont pas stables, ce qui rend toute ségrégation induite du Cu sur ces amas improbable. D'autre part, la diffusion des DP est très rapide à ces températures, de sorte qu'à peine introduits dans la boite de simulation par la cascade, ceux-ci diffusent très vite vers les puits et s'annihilent sans contribuer de façon efficace à la diffusion et l'agglomération des atomes de Cu.

II.C. Influence du flux d'irradiation

D'après les résultats expérimentaux d'Akamatsu [Akamatsu94], Pareige *et al.* [Pareige02], et Meslin [Meslin07(a)] rapportés au Chapitre I, la diminution du flux d'irradiation a pour effet d'augmenter l'avancement de la précipitation du Cu, ce qui se traduit par une augmentation, à

dose constante de la fraction précipitée de Cu et de la taille moyenne des amas dans l'alliage irradié à flux faible.

Nous avons comparé pour cette étude, les cinétiques de précipitation obtenues dans l'alliage Fe – 0,8 %at. Cu irradié aux neutrons à 300 °C sous des flux de $2,3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} et $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} (soit un rapport de 1000 entre les deux flux). Les résultats sont présentés sur la Figure IV.12. Elle montre clairement, en accord avec les résultats expérimentaux, que la fraction précipitée de Cu et la taille des amas sont plus élevées dans l'alliage irradié à flux faible. Par ailleurs, la Figure IV.12 (b) indique que le nombre d'amas dans l'alliage irradié à $2,3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} diminue à partir de 3 mdpa alors qu'il continue d'augmenter de façon linéaire dans l'alliage irradié à $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. A partir de cette même dose, la Figure IV.12 (c) montre que la taille moyenne des amas augmente plus vite dans l'alliage irradié à $2,3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} que dans l'alliage irradié à $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Ces résultats confirment l'accélération de la précipitation du Cu à flux faible, puisqu'ils suggèrent qu'à 3 mdpa, la phase de croissance des amas a déjà commencé dans l'alliage irradié à $2,3 \times 10^{-8}$ dpa.s^{-1} alors que jusqu'à 10 mdpa, les amas continuent de germer dans l'alliage irradié à $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

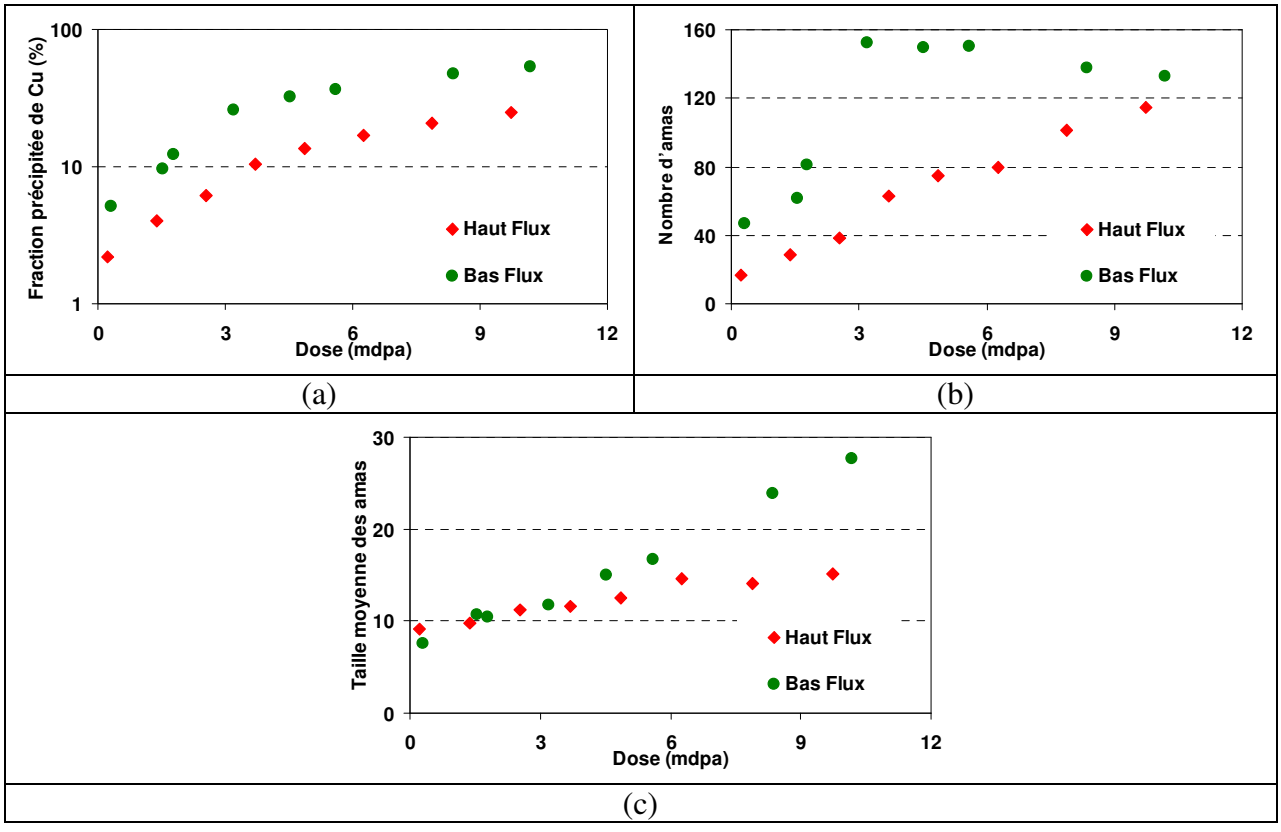


Figure IV.12. Etude de l'influence du flux d'irradiation sur la précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans un alliage Fe – 0,8 %at. Cu irradié aux neutrons à 300 °C sous des flux de $2,3 \times 10^{-8}$ et $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de Cu par amas).

Notre modèle de cohésion reproduit donc correctement l'influence du flux sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas. Cependant, dans l'hypothèse que ce sont les lacunes qui contribuent à la formation des amas de Cu, c'est dans l'alliage irradié avec le flux

le plus haut que l'avancement devrait être le plus élevé puisque les résultats obtenus dans le fer pur indiquent que c'est pour ces conditions que la concentration de lacunes est élevée dans l'alliage (condition pour la précipitation accélérée) ou encore que les amas de lacunes sont stables (condition pour une ségrégation induite). Il apparaît donc que le niveau de sursaturation dans l'alliage est aussi, comme nous allons le voir dans la section suivante, un facteur qui influence l'efficacité des lacunes dans la précipitation du Cu et la formation des amas riches en Cu. Dans les alliages fortement sursaturés en Cu comme l'alliage Fe – 0,8 %at. Cu que nous avons étudié, les lacunes introduites par l'irradiation ont une probabilité élevée de rencontrer des atomes de Cu pendant leur diffusion vers les puits, ce qui augmente le nombre d'échanges lacunes – Cu avant annihilation des lacunes.

II.D. Influence de la concentration de Cu

Nous avons étudié l'influence de la teneur en Cu sur la cinétique de formation des amas de Cu en simulant l'irradiation aux neutrons d'alliages Fe – Cu contenant 0,18, 0,2, 0,8, et 1,34 %at. Cu irradiés à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} à l'exception de l'alliage Fe – 1,34 %at. Cu qui a été irradié sous un flux de $5{,}8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1}. D'après les résultats expérimentaux du Chapitre I, lorsque la concentration en Cu dans l'alliage augmente, le nombre d'amas augmente [Pareige94] [Auger95], leur taille moyenne augmente [Akamatsu94] [Bergner10], et ils sont plus riches en Cu [Pareige04].

La Figure IV.13 compare les cinétiques obtenues dans les quatre alliages. Elle montre que la fraction précipitée de Cu (Figure IV.13 (a)) et le nombre d'amas de Cu (Figure IV.13 (b)) augmentent avec la concentration de Cu dans l'alliage. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux et indiquent que la cinétique de précipitation du Cu et de formation des amas enrichis en Cu sont d'autant plus élevées que le pourcentage de Cu dans l'alliage est grand. Ce résultat est assez logique puisque lorsque la concentration en Cu augmente, la distance moyenne entre atomes de Cu diminue et le transport du Cu par les lacunes issues des cascades de déplacements est plus rapide à nombre de sauts constant. Autrement dit, au cours de leur diffusion vers les puits de la microstructure, les lacunes qui sont créées par les cascades ont une probabilité d'autant plus grande de rencontrer des atomes de Cu que sa concentration est élevée. Puisque la lacune interagit avec le Cu, ceci a pour conséquence d'augmenter le nombre d'échanges lacunes – Cu, ce qui contribue efficacement à la diffusion des atomes de Cu et la formation des amas de Cu.
La Figure IV.13 (c) indique que la taille des amas varie peu d'un alliage à l'autre. Les résultats expérimentaux disponibles montrent une tendance contraire, mais ils ont tous été obtenus pour une dose très élevée.

Il est par ailleurs à noter que, thermodynamiquement, l'augmentation de la concentration de Cu produit les mêmes effets que ceux cités ci-dessus dans le cadre des simulations d'irradiation. En effet, lorsque la concentration de Cu augmente, la force motrice de la précipitation augmente aussi. Pour étudier les effets réels de l'irradiation, il est donc nécessaire de comparer les cinétiques obtenues sous irradiation aux cinétiques obtenues pour des expériences de recuit thermique, étude que nous avons réalisée dans la Section II.F.

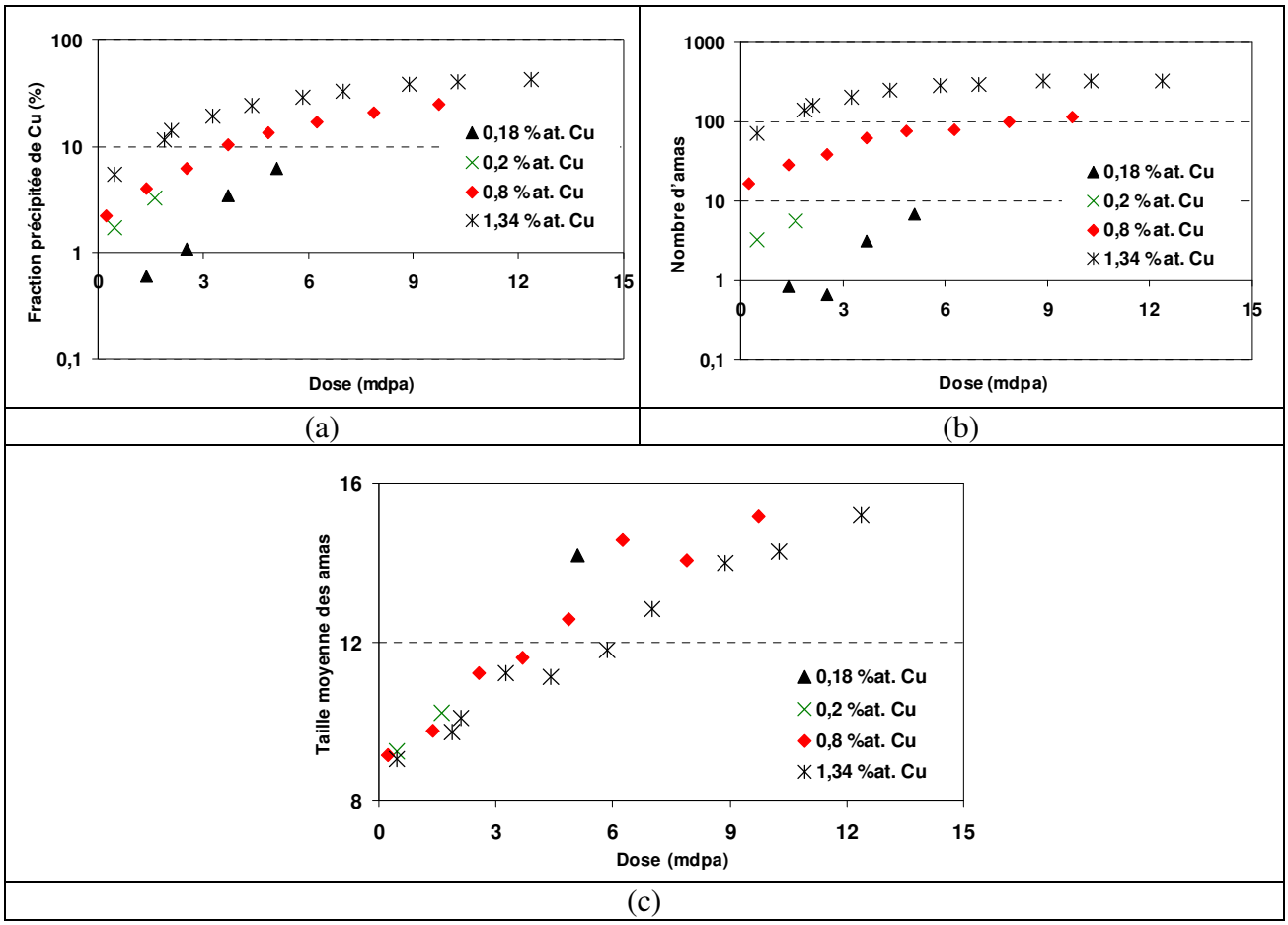


Figure IV.13. Etude de l'influence de la teneur en Cu de l'alliage sur la précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans des alliages Fe – 0,18 %at. Cu, Fe – 0,2 %at. Cu, Fe – 0,8 %at. Cu, et Fe – 1,34 %at. Cu irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de 2,3 × 10^{-5} dpa.s^{-1} (l'alliage Fe – 1,34 %at. Cu a été irradié sous un flux de 5,8 × 10^{-6} dpa.s^{-1}).
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).
(c) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de Cu par amas).

II.E. Influence du Cu sur la formation des défauts ponctuels

Les résultats de MET [Meslin07(a)] [HernadezMayoral10] et de AP [Verheyen06] [Lambrecht08] [Lambrecht09] obtenus dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT pour le fer pur et les alliages Fe – Cu indiquent que l'addition du Cu a pour effet de réduire la taille des boucles de dislocation et des amas de lacunes. Les auteurs observent la formation d'une densité plus importante de petits amas dans l'alliage binaire par rapport au fer pur.

Pour cette étude, nous avons simulé le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans le fer pur et l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu après qu'ils aient été irradiés jusqu'à une dose de 5,8 × 10^{-4} dpa. Nous avons utilisé le recuit isochrone parce qu'il permet de suivre de façon indépendante le comportement des amas d'interstitiels et de lacunes étant donné que les intervalles de températures associés à la migration des deux types de DP ne sont pas identiques. Nous

savons par ailleurs que les amas d'interstitiels et de lacunes qui se forment dans l'intervalle de température du recuit isochrone (0 – 500 K) sont stables.
Sur la Figure IV.14 ci-dessous, nous avons comparé, dans les deux matériaux, les distributions d'amas d'interstitiels et de lacunes calculées à des températures spécifiques du recuit isochrone : 94 K (avant le niveau I_D), 112 K (après le niveau I_D et avant le niveau I_E), 160 K (à la fin du niveau I_E et avant le niveau II), 190 K (à la fin du niveau II et avant le niveau III), 250 – 280 K (après le niveau III), et deux températures supplémentaires, 301 et 340 K.

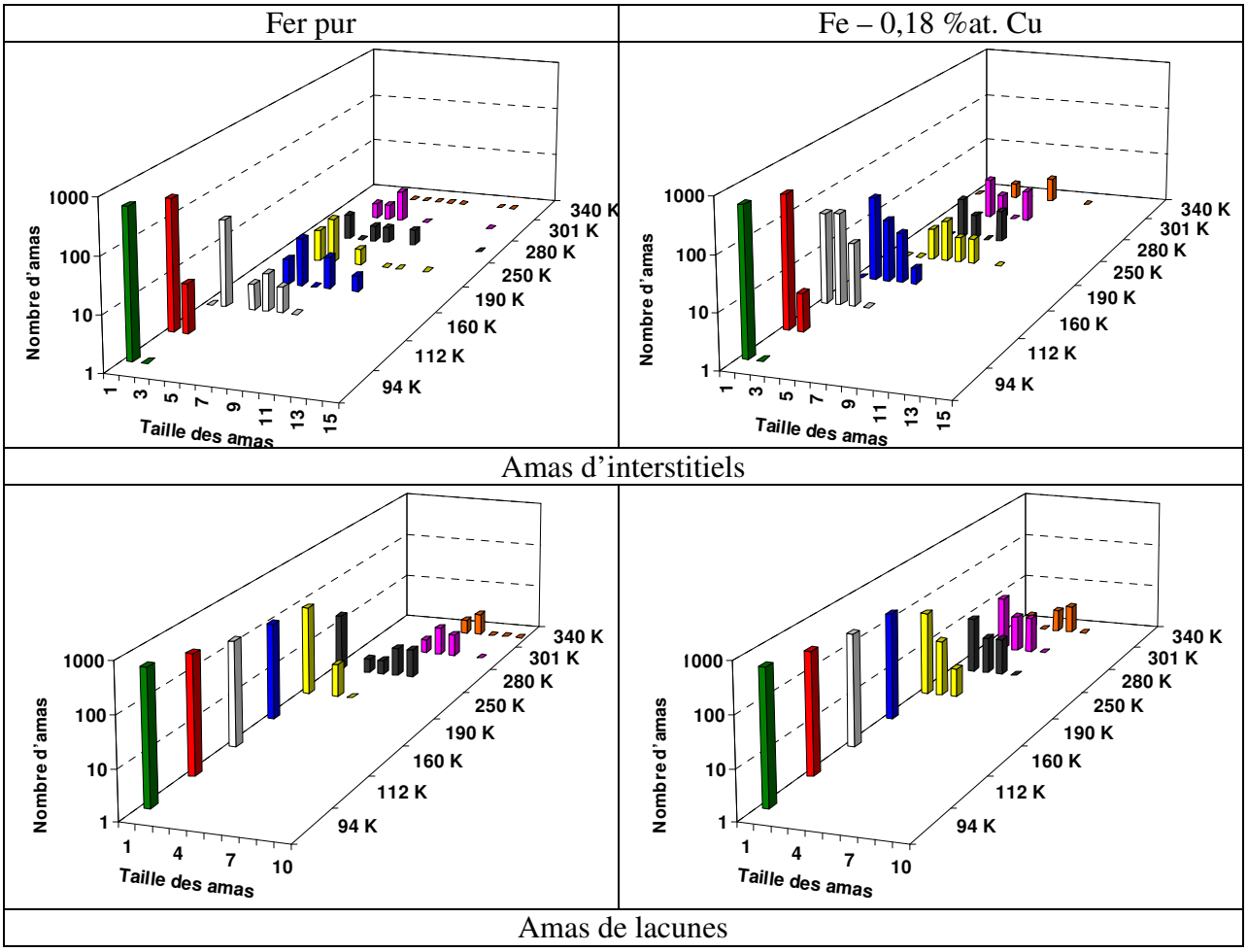


Figure IV.14. Comparaison des distributions en nombre (1 amas équivaut à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}) et en taille (en nombre de DP par amas) des amas d'interstitiels et de lacunes formés dans le fer pur et l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu qui ont subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s après avoir été irradiés jusqu'à $5,8 \times 10^{-4}$ dpa. (La configuration initiale « Fer pur » correspond à celle de l'alliage Fe – Cu où tous les atomes de Cu ont été transformés en Fe).

La Figure IV.14 montre, en accord avec les résultats expérimentaux, que les amas de lacunes et d'interstitiels sont plus nombreux et plus petits dans l'alliage binaire par rapport au fer pur :

- Les tailles maximales des amas d'interstitiels et de lacunes ne sont respectivement que de 10 et 6 dans l'alliage binaire alors qu'elles atteignent respectivement 14 et 10 dans le fer pur.

- Les densités moyennes d'amas d'interstitiels et de lacunes (par boite de simulation) sont respectivement égales à 27,7 et 21,5 dans l'alliage binaire alors qu'elles sont respectivement égales à 17,6 et 9 dans le fer pur.

Le Cu a donc pour effet de réduire la taille des amas de DP dans notre modèle, en accord avec les résultats expérimentaux de MET et AP. Cela est dû au fait que le Cu interagit fortement avec la lacune et piège efficacement l'interstitiel.

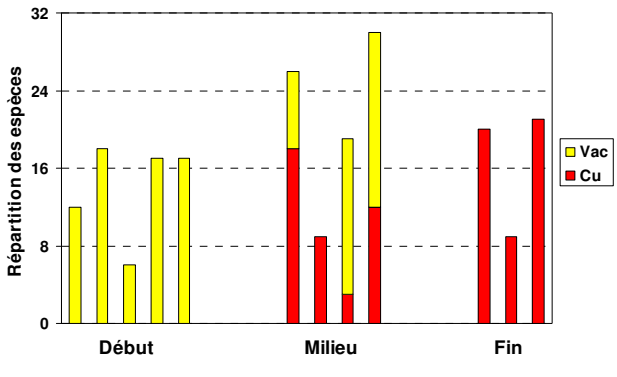
II.F. Etude des mécanismes de précipitation dans l'alliage Fe – Cu

D'après les résultats bibliographiques rapportés au Chapitre I, deux mécanismes peuvent expliquer la formation des amas de Cu : la précipitation accélérée et la ségrégation induite sur les amas de DP. Même si aucune conclusion n'est clairement établie aujourd'hui, il semble que le niveau de sursaturation du Cu soit le facteur qui détermine le mécanisme mis en jeu : les amas de Cu se forment par précipitation accélérée dans les alliages fortement sursaturés et par ségrégation induite dans les alliages faiblement sursaturés. L'objectif de cette section est d'explorer les mécanismes à la base de la formation des amas de Cu, et d'analyser les effets éventuels du niveau de sursaturation.
Dans son travail de thèse, Vincent [Vincent06(a)] a mis en évidence la formation par précipitation accélérée d'amas de Cu dans les alliages fortement sursaturés en Cu (pour des teneurs en Cu comprises entre 0,6 et 1,4 %at. Cu), en simulant par MC des expériences de recuit thermique ou d'irradiations aux électrons et aux neutrons. Nous ne ferons donc pas une étude détaillée sur la précipitation accélérée puisque nous savons qu'elle est bien prédite par le modèle. Nous avons cependant voulu savoir si le modèle met en évidence un effet quelconque du niveau de sursaturation en Cu. Pour cela, dans deux boites de simulation avec des surfaces absorbantes sur les deux faces opposées dans la direction z et contenant 0,18 %at. Cu et 0,8 %at. Cu, nous avons distribué de façon homogène 50 lacunes libres. Nous avons ensuite simulé le recuit à 300 °C des deux alliages et avons analysé les nanostructures obtenues après élimination des lacunes sur les surfaces. Dans la boite de simulation correspondant à l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu, tous les atomes de Cu sont restés dans la solution solide et aucun amas de Cu n'a été observé, alors que dans l'alliage Fe – 0,8 %at. Cu, 11 amas de Cu se sont formés. Le modèle prédit donc la formation des amas de Cu par précipitation accélérée dans les alliages fortement sursaturés et montre par ailleurs que ce n'est pas par ce mécanisme que les amas de Cu se forment dans les alliages faiblement sursaturés.

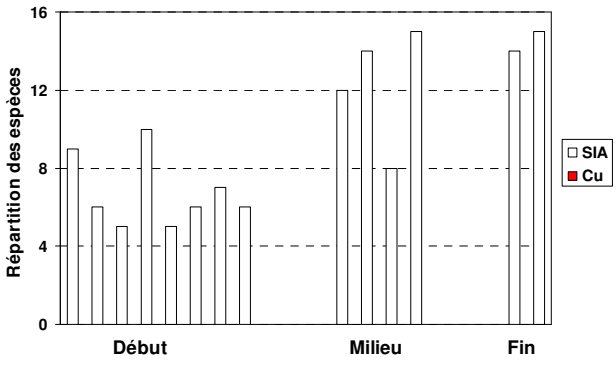
Pour tester l'hypothèse de la formation des amas de Cu par ségrégation induite, nous avons considéré deux boites de simulation (avec surfaces absorbantes sur les deux faces opposées dans la direction z) contenant chacune 0,18 %at. Cu. Nous avons ensuite introduit des amas de lacunes dans l'une des boites et des amas d'interstitiels dans l'autre[1], et avons simulé un recuit à 300 °C. La Figure IV.15 présente les compositions des amas formés dans les deux boites de simulation, c'est-à-dire les nanostructures initiale (« Début »), intermédiaire (« Milieu »), et en fin de recuit (« Fin ») avant l'élimination de tous les DP. Elle montre que des amas riches en Cu se sont formés uniquement dans la boite contenant des amas de lacunes. La Figure IV.16 suggère que ces amas se forment par ségrégation du Cu sur les amas de lacunes. Dans leur migration, les atomes de Cu ségréguent sur les amas de lacunes et

[1] Les amas de DP introduits dans les boites de simulation des alliages ont été obtenus en simulant dans le fer pur le recuit isochrone d'une population de 50 lacunes ou de 50 interstitiels dans les intervalles de température correspondant à la migration de chaque type de DP.

enrichissent la région périphérique de ces derniers. Il se forme alors des complexes lacunes – Cu qui peuvent aussi devenir des amas de Cu après annihilation des lacunes sur les surfaces.



(a)
Fe – 0,18 %at. Cu
+
Amas de lacunes



(b)
Fe – 0,18 %at. Cu
+
Amas d'interstitiels

Figure IV.15. Composition des nanostructures initiale (« Début »), intermédiaire (« Milieu »), et en fin de recuit (« Fin ») dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu contenant initialement des amas de DP (lacunes ou interstitiels) et recuit à 300 °C.

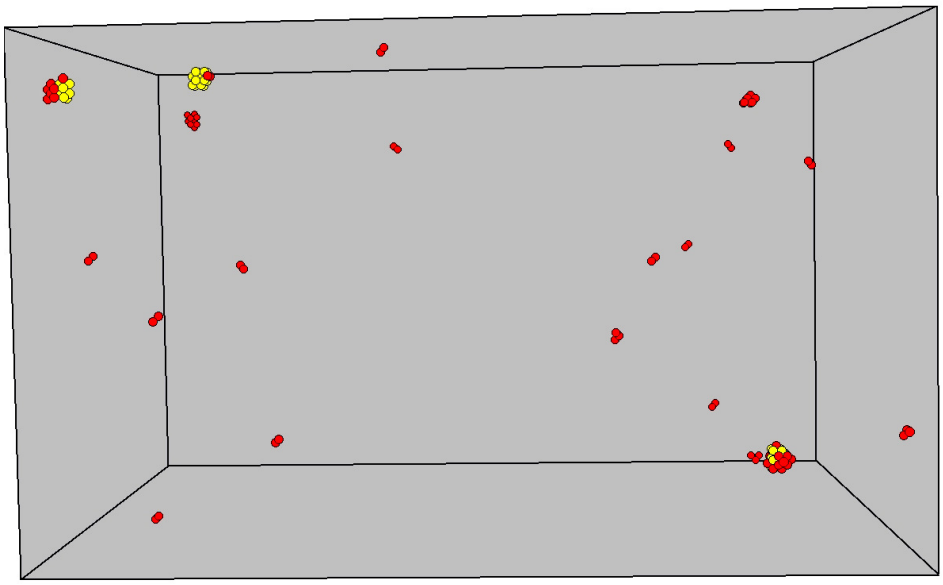


Figure IV.16. Nanostructure intermédiaire (« Milieu ») obtenue dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu contenant initialement des amas de lacunes et recuit à 300 °C.

II.G. Bilan : alliages modèles Fe – Cu

Nous avons étudié par MCC la formation des amas enrichis en Cu dans les alliages binaires Fe – Cu et les mécanismes à qui en sont à l'origine.

- Nous avons montré qu'avec le modèle, ce sont des concentrations simulées entre 0,15 et 0,18 %at. Cu qui reproduisent correctement les résultats expérimentaux dans l'alliage Fe – 0,1 %pds Cu.
- Le modèle reproduit correctement les effets de la température, du flux d'irradiation, et de la concentration en Cu dans l'alliage sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu. Une température d'irradiation élevée empêche la formation des amas de DP stables et accélère la diffusion des DP libres, ce qui a pour effet de ralentir la cinétique. Dans les alliages fortement sursaturés en Cu, un flux faible accélère la cinétique. Plus la concentration en Cu dans l'alliage est élevée, plus les probabilités d'échanges lacunes – Cu sont élevées, les lacunes sont plus efficaces pour la précipitation du Cu et donc pour la formation d'amas enrichis en Cu.
- Parce qu'il possède des interactions fortes avec les lacunes et les interstitiels, le Cu stabilise les petits amas de DP et entraîne la diminution de la taille des DP formés dans l'alliage Fe – Cu par rapport au fer pur.
- Le modèle met en évidence deux mécanismes qui sont à l'origine de la formation des amas enrichis en Cu sous irradiation. Ces mécanismes dépendent du niveau de sursaturation en Cu dans l'alliage. Dans les alliages fortement sursaturés en Cu, les amas de Cu se forment par précipitation accélérée du Cu alors que, c'est un mécanisme de type ségrégation induite qui explique la formation des amas dans les alliages faiblement sursaturés. Nous avons par ailleurs montré que cette ségrégation a exclusivement lieu sur les amas de lacunes.

III. Alliages modèles Fe – X

Après avoir analysé les amas enrichis en Cu et étudié les mécanismes qui expliquent leur formation sous irradiation dans l'alliage Fe – Cu, nous considérons dans cette section les alliages binaires Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si, et Fe – P. D'après les données thermodynamiques [Hansel58] [Massalski96] (pour les alliages Fe – Mn, Fe – Ni, et Fe – Si) et les résultats des simulations de MCM (pour les alliages Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si, et Fe – P) que nous avons réalisées au Chapitre III (Section V.A), les concentrations nominales de chacun de ces quatre solutés dans l'acier de cuve sont en dessous de leurs limites de solubilité respectives, de sorte qu'aucune précipitation d'origine thermodynamique n'est attendue dans ces quatre alliages binaires. Rappelons le cas particulier du P qui, comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, pour notre modèle, montre une solubilité infinie dans l'alliage binaire (en désaccord avec les résultats expérimentaux) et une solubilité nulle dans un alliage complexe de type Fe – CuMnNiSiP. Ainsi, d'après notre modèle, tous les éventuels amas de solutés qui se formeraient sous irradiation dans quatre alliages binaires Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si, et Fe – P le seraient par ségrégation induite.
Dans cette section, nous étudions par MCC l'irradiation dans les alliages binaires Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si et Fe – P. Nous analysons particulièrement la formation des amas de solutés et, dans les alliages dans lesquels ils sont observés, nous les caractérisons et identifions les mécanismes par lesquels ils se forment. Comme pour l'alliage Fe – Cu, les cinétiques sont étudiées en termes d'évolution avec la dose du nombre et de la taille des amas, ainsi que de la fraction précipitée de soluté.

III.A. L'alliage Fe – Mn

Les résultats de SAT de Loyer *et al.* [Loyer10] rapportés au Chapitre I indiquent que des amas enrichis en Mn sont observés dans l'alliage Fe – 1 %at. Mn irradié aux ions à 400 °C jusqu'à 2 dpa. D'après les auteurs, ces amas se sont probablement formés par ségrégation induite du Mn sur des puits tels que les JDG ou les amas de DP.
Nous avons simulé l'irradiation neutronique à 300 °C dans l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn, sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. D'après les résultats de la Figure IV.17 (a), la fraction précipitée de Mn augmente avec la dose d'irradiation de sorte qu'à 14,38 mdpa, près de 1,5 % du nombre d'atomes de Mn introduits dans la boite de simulation se trouvent dans des amas, ce qui correspond à une teneur en Mn restant dans la matrice irradiée égale à 1,18 %at.

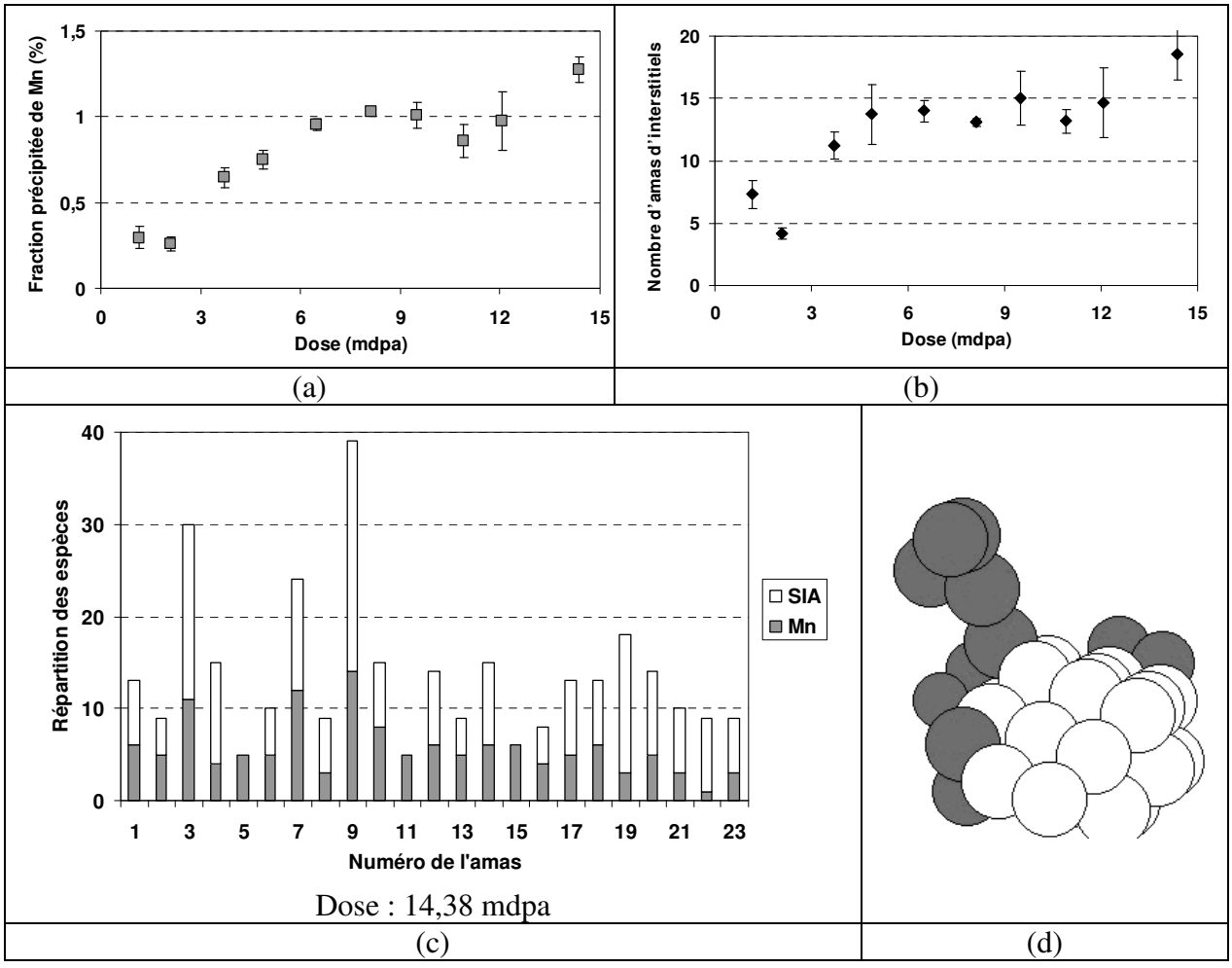
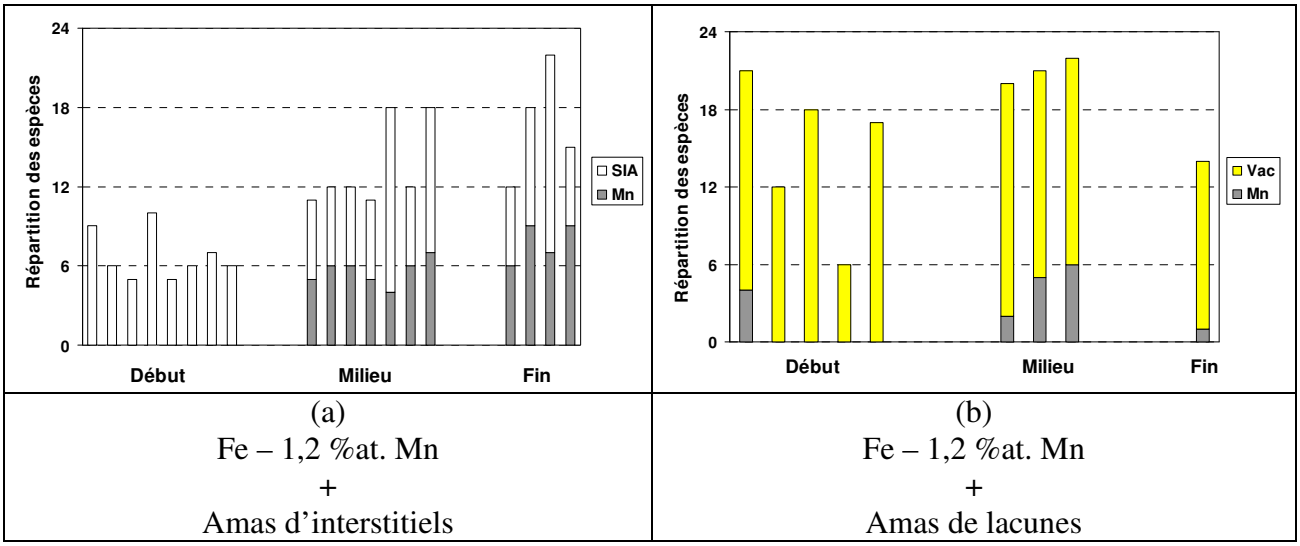


Figure IV.17. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 1,2 %at. Mn irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Mn.
(b) Evolution du nombre d'amas d'interstitiels (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Composition des amas formés à 14,38 mdpa.
(d) Agrandissement de l'amas n° 9.

Nous remarquons par ailleurs que le nombre d'amas d'interstitiels présenté sur la Figure IV.17 (b) a une évolution avec la dose semblable à celle de la fraction précipitée de Mn : lorsque le nombre d'amas d'interstitiels présents dans la boite de simulation augmente ou

diminue, la fraction précipitée de Mn se comporte de la même façon. Ceci suggère donc que les amas riches en Mn sont étroitement liés aux amas d'interstitiels. Cette hypothèse est confirmée par la Figure IV.17 (c) qui montre la composition de tous les amas qui se sont formés à 14,38 mdpa. Mis à part 3 amas purs de Mn, tous les autres amas enrichis en Mn sont associés à des amas d'interstitiels de taille généralement plus importante. La Figure IV.17 (d) présente par exemple un agrandissement de l'amas n° 9 qui est composé d'un cœur de 25 interstitiels et de 14 atomes de Mn à la périphérie. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse de ségrégation induite proposée par Loyer et ses collaborateurs. Nos résultats montrent par ailleurs qu'à cette dose, 60 % des interstitiels dans les amas sont des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$, et 40 % des dumbbells de fer.

Nous avons vérifié l'hypothèse de ségrégation induite en simulant le recuit à 300 °C de l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn qui contient des amas de DP, selon la procédure décrite dans la Section II.F de ce chapitre pour l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu. Le but de cette étude est de confirmer d'une part que la ségrégation du Mn sur les amas d'interstitiels est envisageable dans le modèle, et d'autre part de vérifier si elle l'est aussi sur les amas de lacunes étant donné que le modèle prédit une liaison forte entre les lacunes et le Mn, mais que les conditions d'irradiation ci-dessus ne favorisent pas la formation d'amas de lacunes stables.



(a) Fe – 1,2 %at. Mn + Amas d'interstitiels

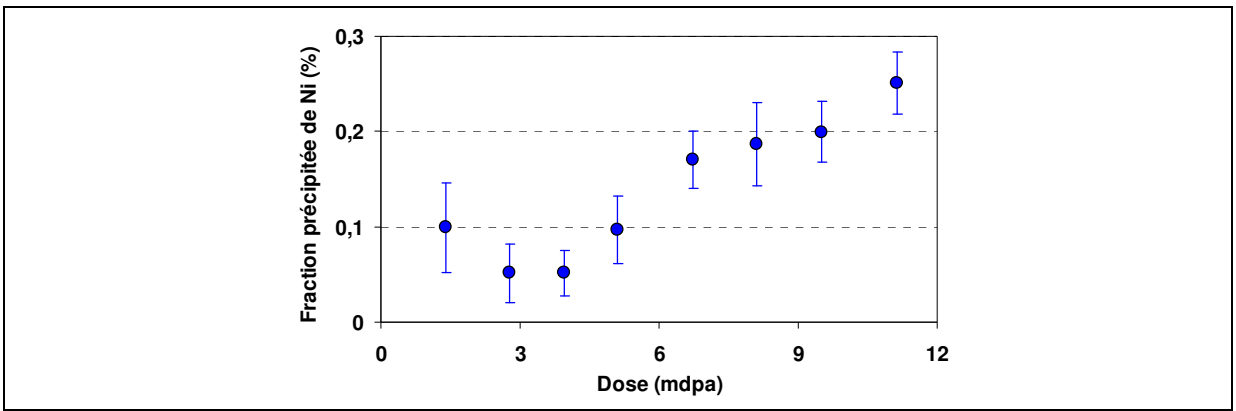
(b) Fe – 1,2 %at. Mn + Amas de lacunes

Figure IV.18. Composition des nanostructures initiale (« Début »), intermédiaire (« Milieu »), et en fin de recuit (« Fin ») dans un alliage Fe – 1,2 %at. Mn contenant initialement des amas de DP (lacunes ou interstitiels) et recuit à 300 °C.

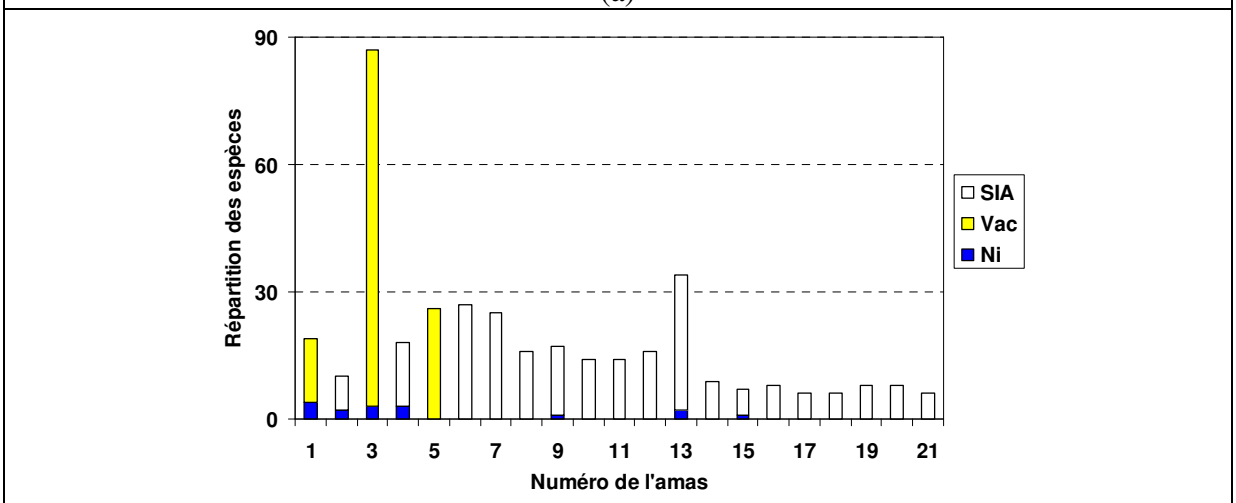
D'après la Figure IV.18 (a), la ségrégation du Mn sur les amas d'interstitiels est très claire. Elle s'effectue par un enrichissement progressif en Mn de la périphérie des amas d'interstitiels pour former des complexes interstitiels – Mn stables. La Figure IV.18 (b) indique par ailleurs que la ségrégation du Mn sur les amas de lacunes est aussi plausible, mais que cependant, les complexes lacunes – Mn qui se forment ne sont pas aussi stables que les complexes interstitiels – Mn. Nous concluons donc que les amas enrichis en Mn observés sous irradiation sont essentiellement formés par ségrégation du Mn sur les amas d'interstitiels.

III.B. L'alliage Fe – Ni

Pour cette étude nous avons simulé l'irradiation à 300 °C de l'alliage Fe – 0,7 %at. Ni sous un flux de $5{,}8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Comme le montre la Figure IV.19 (a), la fraction précipitée de Ni reste très faible (entre 0,05 et 0,25 %) dans l'intervalle de dose analysé. Par ailleurs, la Figure IV.19 (b) indique qu'aucun amas enrichi en Ni ne s'est formé dans la boite de simulation au bout de 11,12 mdpa. Les amas observés sont uniquement des amas de DP sur lesquels se sont greffés quelques atomes de Ni. Notre modèle ne prédit donc pas de formation d'amas enrichis en Ni dans l'alliage binaire Fe – Ni, en accord avec les résultats de SAT de Loyer *et al.* [Loyer10]. Ce résultat suggère par ailleurs que si les amas de solutés observés sous irradiation dans les alliages complexes contiennent du Ni, son enrichissement est probablement dû à son entraînement par un ou plusieurs autres solutés.



(a)



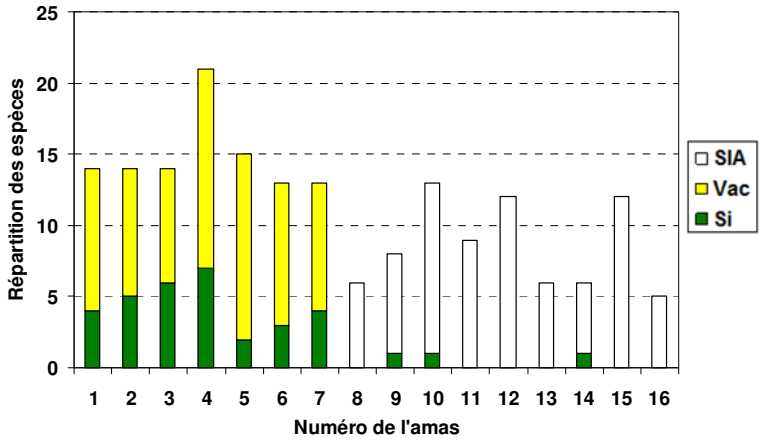
Dose : 11,12 mdpa

(b)

Figure IV.19. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 0,7 %at. Ni irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5{,}8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Ni.
(b) Composition des amas formés à 11,12 mdpa.

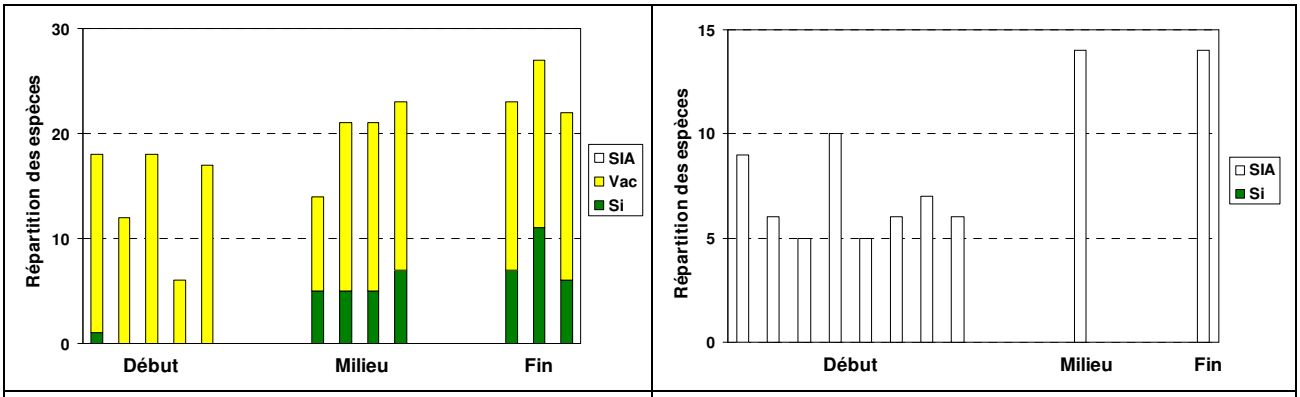
III.C. L'alliage Fe – Si

Nous avons étudié la formation sous irradiation d'amas enrichis en Si en simulant l'irradiation aux neutrons d'un alliage Fe – 0,43 %at. Si à 300 °C sous un flux de $5{,}8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1}. La distribution des amas formés à 2,09 mdpa et leur composition sont présentées sur la Figure IV.20. A cette dose, une fraction non négligeable (comprise entre 0,5 et 1%) d'atomes de Si a précipité dans les amas. Les amas enrichis en Si sont essentiellement associés aux amas de lacunes, ce qui indique que la ségrégation du Si serait induite sur les amas de lacunes. Nous expliquons ce résultat par la liaison forte entre la lacune et le Si dans le modèle. Le Si étant en sous-saturation dans l'alliage, la formation des amas de Si par un mécanisme de type précipitation accélérée n'est pas envisageable, et c'est donc par un mécanisme induit que le Si ségrégue sur les amas de lacunes.



Dose : 2,09 mdpa

Figure IV.20. Composition des amas formés à 2,09 mdpa dans un alliage Fe – 0,43 %at. Si irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5{,}8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1}.



(a)
Fe – 0,43 %at. Si
+
Amas de lacunes

(b)
Fe – 0,43 %at. Si
+
Amas d'interstitiels

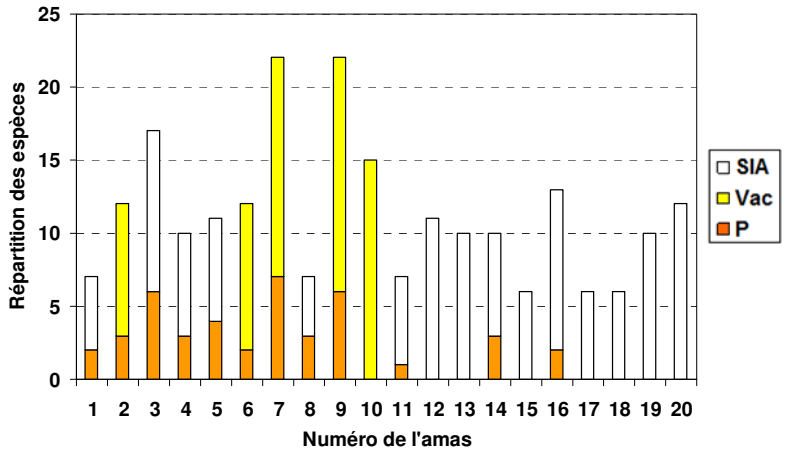
Figure IV.21. Composition des nanostructures initiale (« Début »), intermédiaire (« Milieu »), et en fin de recuit (« Fin ») dans un alliage Fe – 0,43 %at. Si contenant initialement des amas de DP (lacunes ou interstitiels) et recuit à 300 °C.

Comme pour le Cu et le Mn, nous avons vérifié l'hypothèse de ségrégation induite en simulant le recuit à 300 °C de l'alliage Fe – 0,43 %at. Si qui contient des amas de DP, selon la procédure décrite dans la Section II.F de ce chapitre pour l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu. La Figure IV.21 présente les résultats obtenus.

Elle confirme d'une part la ségrégation plausible du Si sur les amas de lacunes et d'autre part qu'aucune ségrégation induite sur les amas d'interstitiels n'est attendue. Nous concluons que les amas enrichis en Si qui se forment sous irradiation le sont très probablement par ségrégation induite du Si sur les amas de lacunes et par agglomération sur les petits amas de lacune mobiles.

III.D. L'alliage Fe – P

Même si l'alliage binaire n'a pas été analysé expérimentalement, les résultats de caractérisation par SAT de nombreux alliages irradiés contenant du P [Pareige94] [Auger00] [Radiguet04] [Meslin07(a)] [Radiguet09] ont montré une ségrégation importante de cet élément en volume ou sur les puits de DP. Nous avons montré au Chapitre III que notre modèle de cohésion reproduit qualitativement la ségrégation du P sur les puits de type JDG, dislocations, ou surfaces que nous les assimilons dans notre modèle aux surfaces absorbantes des boites de simulation. Dans cette section, nous analysons la possibilité de ségrégation induite par l'irradiation du P sur les amas de DP.
Nous avons simulé l'irradiation neutronique à 300 °C de l'alliage Fe – 0,03 %at. P sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. La Figure IV.22 ci-dessous présente pour la dose de 2,32 mdpa, la distribution et la composition des amas formés.



Dose : 2,32 mdpa

Figure IV.22. Composition des amas formés à 2,32 mdpa dans un alliage Fe – 0,03 %at. P irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

Bien que la concentration en P dans l'alliage soit très faible, la fraction précipitée de P est très importante à la dose analysée, puisque 16,3 ± 1,1 % des atomes de P initialement introduits dans la boite de simulation se trouvent dans des amas. Nous interprétons ce résultat par les interactions fortes que le P établit avec les lacunes et les interstitiels : la liaison lacune – P est très forte et le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-P}}$ est très stable mais peut être piégé, comme les dumbbells de Fe, par des atomes de P isolés. Ainsi, la diffusion des atomes de P par

mécanisme lacunaire et interstitiel est plausible, de même que leur ségrégation sur les amas de lacunes comme d'interstitiels, ce qu'illustre très bien la Figure IV.22. De cette étude, nous concluons aussi que les interactions fortes entre le P et les DP dans notre modèle contribuent à stabiliser de façon plus importante les amas de DP par le P, en comparaison avec les autres solutés.

III.E. Bilan : alliages modèles Fe – X

Nous avons étudié par MCC les prédictions de notre modèle en ce qui concerne la formation sous irradiation d'amas riches en solutés dans les alliages binaires Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Si, et Fe – P, pour des concentrations en soluté proches, dans chaque alliage, de celles mesurées dans les aciers de cuve des REP.

- Notre modèle de cohésion prédit la formation d'amas enrichis en Mn dans l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn. Ces amas se forment majoritairement par ségrégation induite du Mn sur les amas d'interstitiels. La ségrégation du Mn sur les amas de lacunes est plausible, mais les complexes formés sont instables.
- Aucune formation d'amas enrichis en Ni n'est prédite par le modèle dans l'alliage Fe – 0,7 %at. Ni.
- Dans l'alliage Fe – 0,43 %at. Si, le modèle prédit la formation d'amas enrichis en Si par ségrégation du Si sur les amas de lacunes uniquement.
- Malgré sa teneur faible dans l'alliage Fe – 0,03 %at. P, une fraction importante de P précipite dans les amas. Le modèle prédit que les amas enrichis en P se forment par ségrégation induite à la fois sur les amas lacunes et les amas d'interstitiels.
- Les teneurs étudiées étant toutes en dessous des limites de solubilité respectives de chaque soluté, les résultats indiquent que seul un mécanisme de type ségrégation induite peut expliquer la formation de ces amas.

IV. Alliages modèles Fe – CuX

L'objectif de cette section est d'étudier l'influence du Mn, du Ni, du Si, et du P sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas riches en Cu. Nous avons réalisé cette étude dans des alliages fortement sursaturés en Cu pour deux raisons :

- Les résultats de la littérature rapportés au Chapitre I concernent les alliages fortement sursaturés en Cu. Cependant, sachant que les mécanismes de précipitation dépendent du niveau de sursaturation, nous n'avons donc aucune garantie que ces résultats soient les mêmes dans les alliages faiblement sursaturés.
- Les cinétiques étant plus rapides dans ces alliages que dans les alliages faiblement sursaturés (Section II.D), nous nous attendons à ce que les effets éventuels de l'addition des solutés soient plus rapidement visibles.

Dans cette section, nous présentons pour chaque soluté, les résultats de la comparaison des cinétiques obtenues dans l'alliage binaire Fe – 0,9 %at. Cu et l'alliage ternaire Fe – 0,9 %at. Cu – X dont la concentration en soluté X est proche de la concentration nominale dans l'acier de cuve.

IV.A. Influence du Mn

Les résultats expérimentaux de Glade *et al.* [Glade05] ainsi que Miller *et al.* [Miller03] que nous avons rapportés au Chapitre I indiquent que le Mn retarde la cinétique de précipitation du Cu. En effet en présence du Mn, les amas formés dans l'alliage ternaire sont plus nombreux et plus petits que ceux formés dans l'alliage binaire.
Nous avons simulé l'irradiation aux neutrons, à 300 °C et sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, des alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 1 %at. Mn. Les résultats de l'étude sont présentés sur la Figure IV.23.

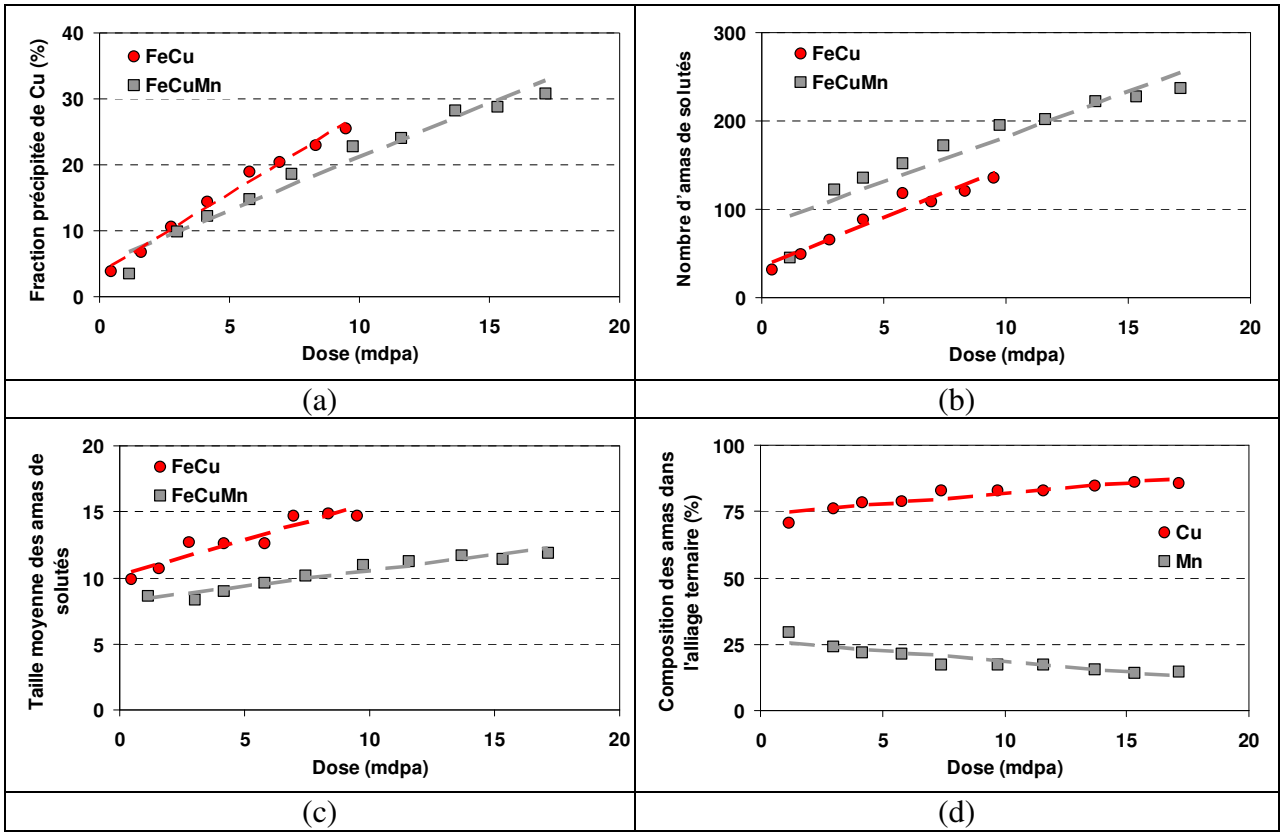


Figure IV.23. Etude de l'influence du Mn sur sur la précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans des alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 1 %at. Mn irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de solutés par amas).
(d) Evolution avec la dose de la composition des amas dans l'alliage ternaire.

D'après la Figure IV.23 (b), le nombre d'amas augmente linéairement avec la dose dans les deux alliages. Par ailleurs, on constate clairement que le nombre des amas formés est plus élevé dans l'alliage ternaire. D'autre part, comme le montrent respectivement la Figure IV.23 (c) et la Figure IV.23 (a), les amas formés dans l'alliage binaire ont une taille moyenne plus importante et sont plus enrichis en Cu que dans l'alliage ternaire. Les résultats de simulation sont donc tout à fait en accord avec les observations expérimentales et indiquent clairement que le Mn influence la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas. La Figure IV.23 (d) indique que ces amas sont, dans l'alliage ternaire, principalement enrichis en Cu. Leur teneur en Cu oscille autour de 75 % et augmente avec la dose d'irradiation, ce qui a pour

effet de diminuer la teneur en Mn (sur la Figure IV.23 (d), la teneur en Mn initialement autour de 30 % à 1,16 mdpa, n'est plus que de 17 % à 14,52 mdpa).

Sur la Figure IV.24 sont illustrées les nanostructures obtenues dans les deux alliages pour des doses proches. Elle montre que dans l'alliage ternaire, les amas formés restent des amas très enrichis en Cu, et que les atomes de Mn sont principalement situés à leur périphérie. Ces résultats peuvent s'expliquer de la manière suivante : la précipitation du Cu a lieu par l'intermédiaire des lacunes. Dans l'alliage binaire Fe – Cu, les interstitiels introduits par l'irradiation forment des amas de taille importante, se recombinent avec des lacunes ou s'annihilent sur les surfaces. En présence de Mn, la situation est différente : les interstitiels interagissent avec les atomes de Mn (formation de dumbbells mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Mn}$), ce qui conduit à la formation d'une densité plus importante d'amas d'interstitiels. Le nombre d'interstitiels présent pour une dose donnée est ainsi plus grand en présence de Mn (les amas mixtes de dumbbells – Mn étant stabilisés et moins mobiles). Par conséquent, la recombinaison des lacunes est plus importante, le transport du Cu pour former des amas est moins efficace et l'enrichissement des amas en Cu est ralenti.

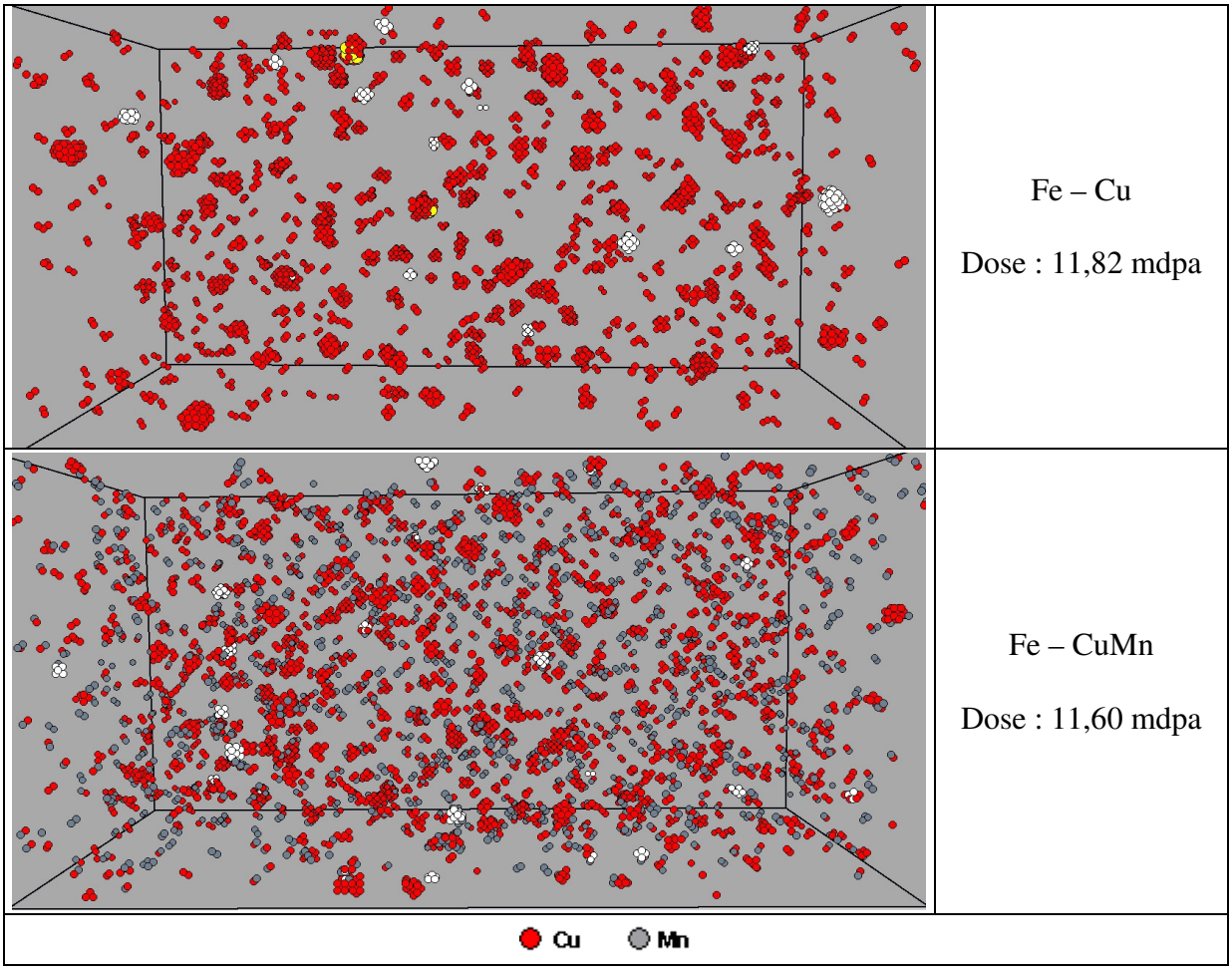


Figure IV.24. Comparaison des nanostructures obtenues pour des doses proches dans les alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 1 %at. Mn irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

La Figure IV.24 montre par ailleurs dans l'alliage binaire des complexes lacunes – Cu, alors qu'aucun ne s'est formé dans l'alliage ternaire. Le nombre de Cu de ces complexes étant très

élevé (deux complexes de 10 lacunes – 49 Cu et 24 lacunes – 28 Cu se sont formés), nous concluons donc que les amas de lacunes sont stabilisés dans des complexes très enrichis en Cu. Or, la formation de gros amas de Cu étant ralenti dans l'alliage ternaire par le Mn, il est donc prévisible que de tels complexes ne soient pas observés.

IV.B. Influence du Ni

Si on se base sur les résultats de Buswell *et al.* [Buswell90] et Edwards *et al.* [Edwards99] rapportés au Chapitre I, l'effet du Ni est difficile à mettre en évidence, car les deux études indiquent des tendances différentes. Edwards et ses collaborateurs n'ont identifié aucun effet du Ni sur la formation des amas de Cu, mais n'excluent pas qu'il puisse inhiber la précipitation du Cu, comme l'ont indiqué Buswell et ses collaborateurs, qui ont par ailleurs montré qu'il prend une part importante dans la composition des amas.
Pour cette étude, nous avons simulé l'irradiation aux neutrons à 300 °C et sous un flux de 2,3 $\times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, d'alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 0,7 %at. Ni. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.25.

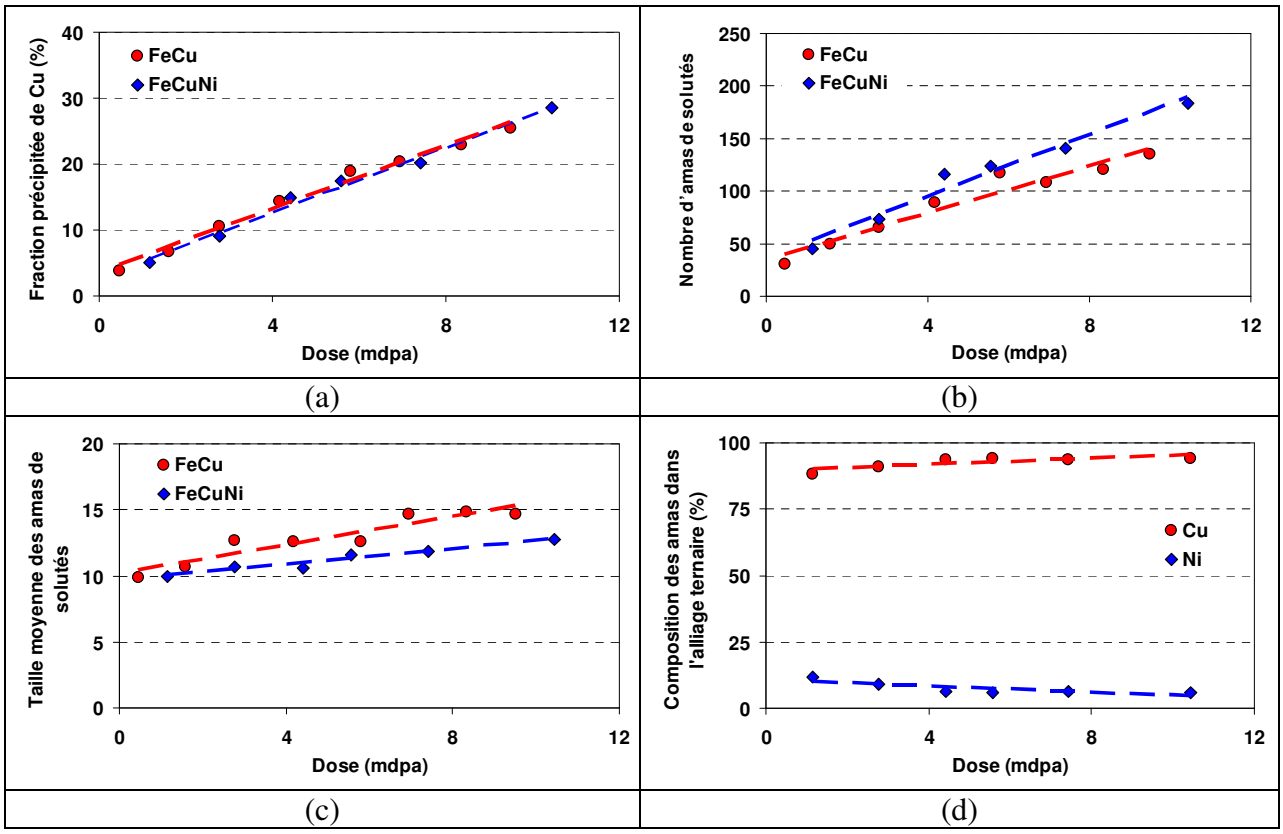


Figure IV.25. Etude de l'influence du Ni sur la précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans des alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 0,7 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de 2,3 × 10^{-5} dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).
(c) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de solutés par amas).
(d) Evolution avec la dose de la composition des amas dans l'alliage ternaire.

La Figure IV.25 (a) indique clairement que la fraction précipitée de Cu est identique dans les deux alliages, ce qui montre que, contrairement aux résultats de Buswell *et al.*, le Ni n'influence pas la quantité de Cu précipité.

Cependant, à partir d'une fluence autour de 5 mdpa, d'après la Figure IV.25 (b) et la Figure IV.25 (c), dans l'alliage ternaire, la densité des amas formés devient plus élevée et leur taille moyenne plus faible que dans l'alliage binaire. La Figure IV.25 (d) indique par ailleurs, en accord avec les résultats de Buswell et ses collaborateurs que le Ni est bien présent dans les amas, même si sa teneur n'est pas aussi élevée que les auteurs semblent l'indiquer (la teneur en Ni des amas dans nos simulations varie entre 6 et 11 %).

Les résultats de simulation indiquent donc que le Ni influence de façon sensible la distribution en nombre et en taille des amas de Cu à partir d'une dose d'environ 5 mdpa. Comme le Cu, le Ni interagit avec la lacune. Par ailleurs, les deux solutés interagissent mutuellement. L'efficacité des lacunes dans le transport du Cu est donc réduite dans l'alliage ternaire par rapport à l'alliage binaire puisque ces dernières contribuent en plus au transport Ni, alors que seul le Cu était concerné dans l'alliage binaire. Le nombre de germes stables dans l'alliage Fe – CuNi est donc plus important et la distribution en taille des amas de soluté est différente de celle obtenue dans le système binaire Fe – Cu.

IV.C. Influence du Si

Pour cette étude, nous avons simulé l'irradiation aux neutrons à 300 °C et sous un flux de 2,3 $\times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, d'alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 0,43 %at. Si. La Figure IV.26 présente les résultats obtenus.

Comme le Ni, la présence du Si n'influence pas la fraction précipitée de Cu puisque celle-ci est identique dans les deux alliages. Cependant, on peut observer que les évolutions de la densité et de la taille des amas formés dans les deux alliages sont proches de celles observées précédemment dans le cas des alliages Fe – Cu et Fe – CuMn : les amas sont plus nombreux et plus petits dans l'alliage ternaire. Comme le Mn et le Ni, le Si interagit avec la lacune, mais contrairement au Mn, il ne forme pas de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-Si}}$. Nous interprétons donc les résultats de la Figure IV.26 en considérant l'interaction lacune – Si qui, parce qu'elle est plus forte que l'interaction lacune – Ni, influence la distribution en taille et en nombre des amas dès les doses faibles. La présence du Si a donc une influence plus importante que le Ni sur l'efficacité des lacunes dans le transport du Cu.

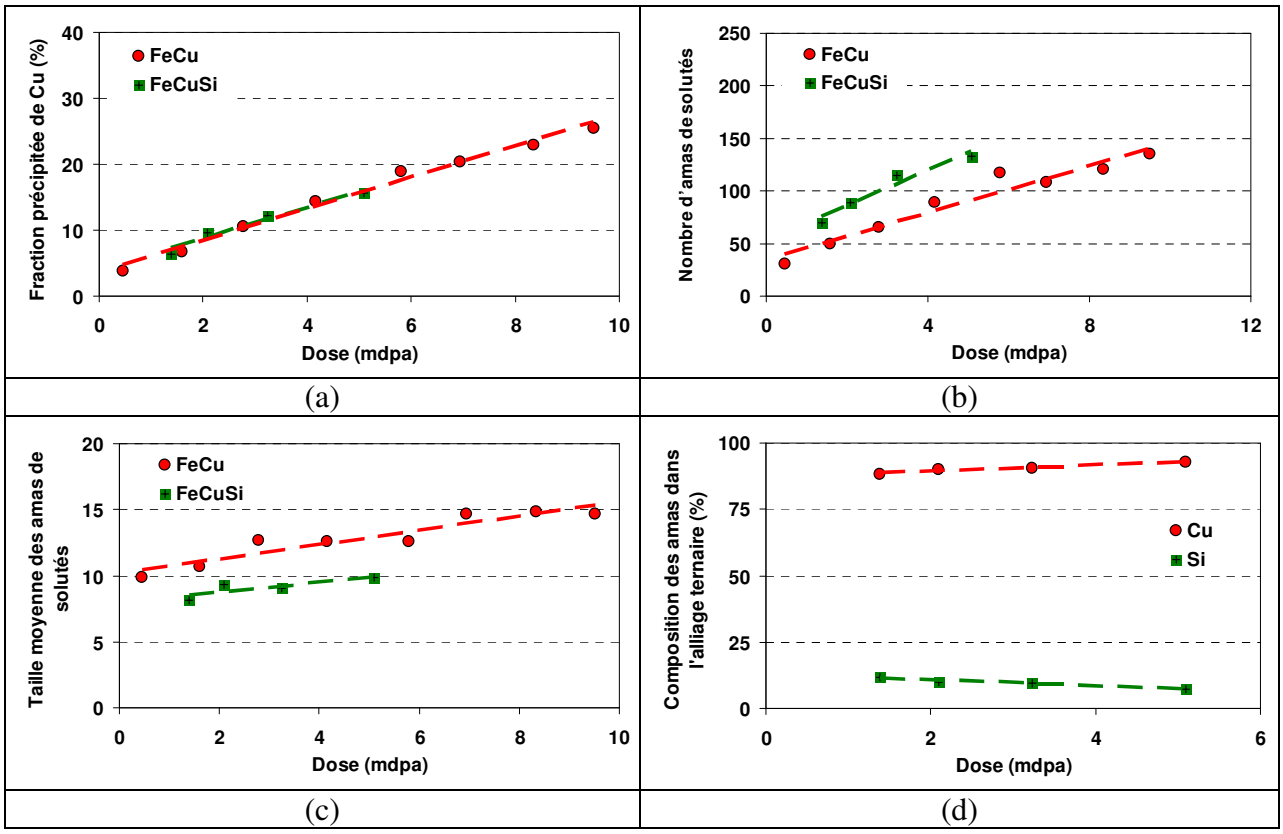


Figure IV.26. Etude de l'influence du Si sur sur la précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans des alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 0,43 %at. Si irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de solutés par amas).
(d) Evolution avec la dose de la composition des amas dans l'alliage ternaire.

IV.D. Influence du P

Nous avons étudié l'influence du P sur la cinétique de précipitation du Cu et de formation des amas en simulant l'irradiation aux neutrons à 300 °C et sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, d' alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 0,03 %at. P. La Figure IV.27 présente les résultats obtenus.

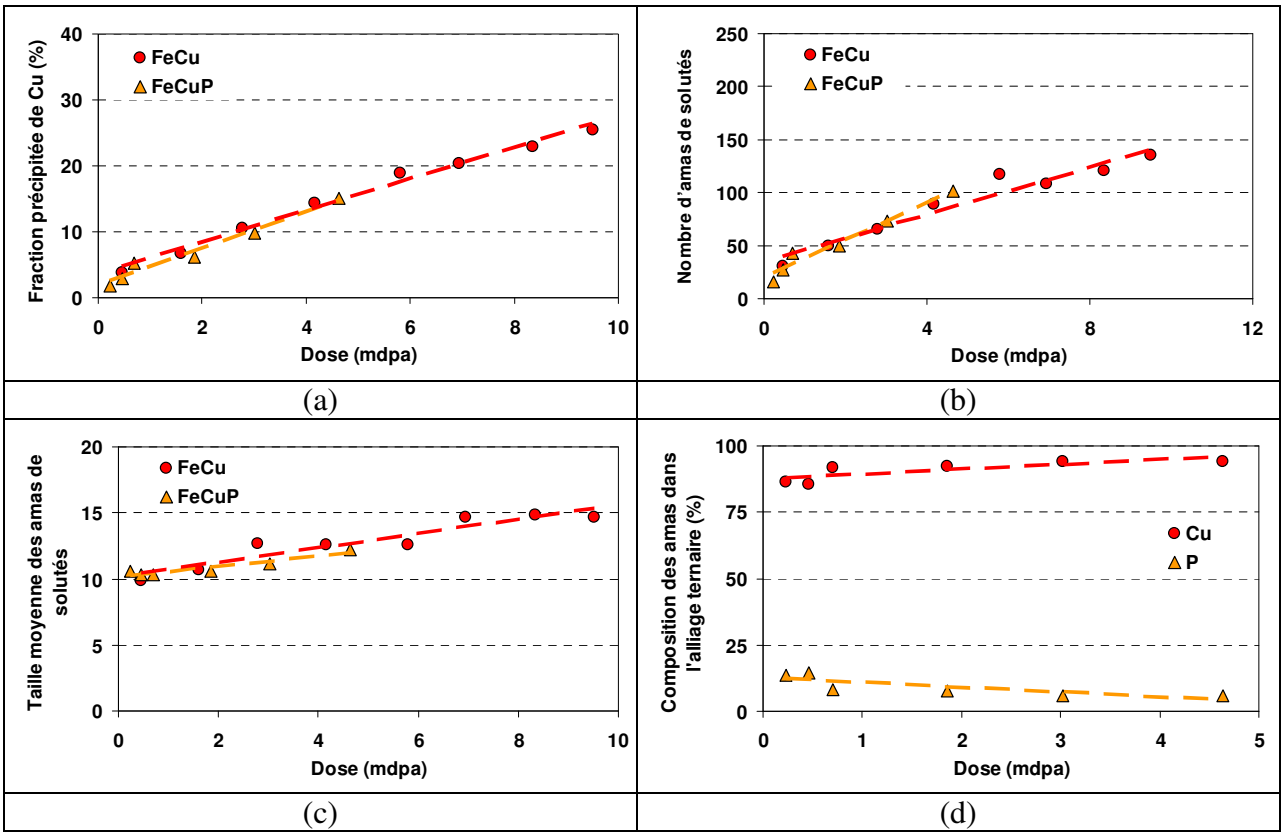


Figure IV.27. Etude de l'influence du P sur sur la précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu dans des alliages Fe – 0,9 %at. Cu et Fe – 0,9 %at. Cu – 0,03 %at. P irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Evolution avec la dose de la taille moyenne des amas (en nombre moyen de solutés par amas).
(d) Evolution avec la dose de la composition des amas dans l'alliage ternaire.

Ils montrent que le P n'a aucune influence sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas, puisque les évolutions avec la dose de la fraction précipitée de Cu, du nombre et de la taille moyenne des amas sont similaires dans les deux alliages.

Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution pour deux raisons principales :

- La dose atteinte dans notre étude reste encore faible pour donner une conclusion définitive sur l'influence du P.
- Ces résultats ne sont valables que pour la concentration de P considérée, à savoir 0,03 %at. Nous n'avons pas réalisé d'études pour des concentrations plus élevées car elles sortent du cadre de ce travail de thèse puisque nous ne nous intéressons qu'à des concentrations de solutés proches des concentrations nominales dans les aciers de cuve. Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'influence du P pour d'autres concentrations. Cependant, sachant que comme le Mn, le P établit des interactions très fortes avec d'une part les DP et d'autre part le Cu, nous n'excluons pas la probabilité que le P puisse avoir, comme le Mn, un effet sur la cinétique de précipitation du Cu.

Bien que la concentration de P soit faible dans l'alliage, la Figure IV.27 (d) montre par exemple qu'à 4,64 mdpa, les amas sont composés de 5 % de P, ce qui représente un nombre

très important d'atomes de P (80 atomes sur 279 soit ~ 27 % des atomes de P introduits dans la boite de simulation).

IV.E. Bilan : alliages modèles Fe – CuX

Nous avons étudié par MCC l'influence du Mn, du Ni, du Si, et du P, sur la cinétique de précipitation du Cu et la distribution des amas.

- En accord avec les résultats expérimentaux, les résultats de simulation indiquent que le Mn ralentit la cinétique de précipitation du Cu, et qu'à dose donnée, les amas sont plus nombreux et plus petits dans l'alliage ternaire que dans l'alliage binaire. Ces résultats sont dus aux interactions entre le Mn et les interstitiels. En présence du Mn, ces derniers sont stabilisés et contribuent à l'élimination des lacunes, ce qui ralentit la précipitation du Cu.
- Les résultats de simulations montrent que, dans l'intervalle de dose étudié, le Ni n'influence pas la fraction précipitée de Cu. A partir de 5 mdpa, le Ni a le même effet que le Mn sur les distributions d'amas, mais moins marqué. Cet effet est dû à l'interaction entre le Ni et la lacune qui, dans l'alliage ternaire, réduit l'efficacité des lacunes dans le transport du Cu.
- Le Si comme le Ni n'influence pas la fraction précipitée de Cu, mais contribue dès les doses faibles, à la formation dans l'alliage ternaire d'amas plus nombreux et plus petits que dans l'alliage binaire. Nous interprétons ce résultat par l'interaction Si – lacune, qui parce qu'elle est plus forte que l'interaction Ni – lacune, contribue à une influence plus importante du Si sur la distribution des amas.
- Dans l'intervalle de dose étudié, le P n'a aucune influence sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas. Cependant, ces résultats sont à relativiser car ils ne sont valables que pour la concentration en P étudiée, et n'ont été obtenus que pour des doses faibles.

V. Alliages modèles Fe – MnNi

Les résultats des études réalisées sur les alliages Fe – MnNi dans le cadre du programme expérimental du projet PERFECT ont mis en évidence la formation d'amas de solutés. Les résultats de l'étude que nous avons réalisée au Chapitre III pour prédire par MCM les phases qui sont susceptibles de se former à l'équilibre indiquent qu'aucune phase stable enrichie en Mn et/ou Ni n'est attendue, le Mn et le Ni restant dans la solution solide. D'après notre modèle, les amas de solutés observés expérimentalement sous irradiation ne se sont donc pas formés par un mécanisme thermodynamiquement activé, mais par un phénomène induit par l'irradiation, probablement la ségrégation induite comme nous l'avons mise en évidence dans le cas de l'alliage binaire Fe – Mn. Dans cette section, nous étudions par MCC les caractéristiques, lorsqu'ils sont observés, des amas enrichis en Mn et Ni formés dans l'alliage Fe – MnNi, ainsi que les mécanismes à l'origine de leur formation. Nous analysons par ailleurs l'influence du flux d'irradiation et de la concentration en Ni sur les cinétiques, ainsi que l'influence de la présence du Mn et du Ni sur la formation des amas de DP.

V.A. L'alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni

Nous avons dans un premier temps simulé l'irradiation aux neutrons d'un alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni à 300 °C et sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Les teneurs en Mn et en Ni sont identiques à celles de l'alliage ternaire Fe – MnNi analysé dans le programme expérimental du projet PERFECT après une irradiation aux neutrons à 300 °C sous un flux de $1{,}4 \times 10^{-7}$ dpa.s^{-1}, soit environ 160 fois plus faible que le flux simulé. Les évolutions avec la dose des fractions précipitées de Mn et de Ni, et de la densité des amas de solutés formés sont présentées sur la Figure IV.28.

En accord avec les résultats expérimentaux [Meslin07(a)] [Radiguet09] [Bergner10], les résultats de la Figure IV.28 indiquent que des amas riches en Mn et Ni se forment dans l'alliage ternaire Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni. Ces amas se forment dans la boite de simulation même pour des doses faibles, contrairement aux résultats expérimentaux de SAT de Meslin [Meslin07(a)] qui n'indiquent aucune formation d'amas de solutés avant 50 mdpa. Néanmoins, comme nous l'avons rapporté au Chapitre I, les analyses détaillées complémentaires réalisées dans les volumes irradiés jusqu'à 26 et 52 mdpa, montrent que les distributions du Mn et du Ni (uniquement à 52 mdpa) sont cependant hétérogènes et qu'il existe des corrélations de paires Mn/Mn et Ni/Ni (uniquement à 52 mdpa). D'autre part, les résultats des mesures des propriétés mécaniques [Lambrecht08] montrent que l'évolution de la limite élastique dans l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni est identique à celle de l'alliage Fe – 0,1 %at. Cu irradié dans les mêmes conditions et pour lequel nous savons que des amas de Cu se forment dès les doses faibles. Ces résultats expérimentaux semblent donc indiquer qu'il existe des prémisses de la formation d'amas que nous mettons en évidence par les résultats de nos simulations. Soit la taille de ces amas est très petite pour qu'ils puissent être observés expérimentalement par SAT (surtout si on considère les rendements faibles et les aberrations de trajectoire), soit nos résultats de simulation sont simplement accélérés par rapport à ce qui est attendu expérimentalement.

La Figure IV.28 (b) indique une tendance à la croissance sans saturation du nombre d'amas formés, ce qui indique que ces derniers continuent de germer dans l'intervalle de dose étudié. D'après la Figure IV.28 (a), ils s'enrichissent de façon continue en Mn, alors que l'enrichissement en Ni qui est de l'ordre de 0,25 % n'évolue pas, ou du moins est trop lent pour être observable dans l'intervalle de dose étudié. Ce résultat est cohérent avec les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] qui indiquent que le facteur d'enrichissement en Mn des amas a augmenté entre 100 et 200 mdpa alors qu'il est resté constant pour le Ni. Le Mn est donc parmi les deux solutés, celui dont la concentration est la plus importante dans les amas formés. A 24,33 mdpa par exemple, les résultats de MCC indiquent qu'il y a approximativement 9 fois plus d'atomes de Mn dans les amas que d'atomes de Ni.

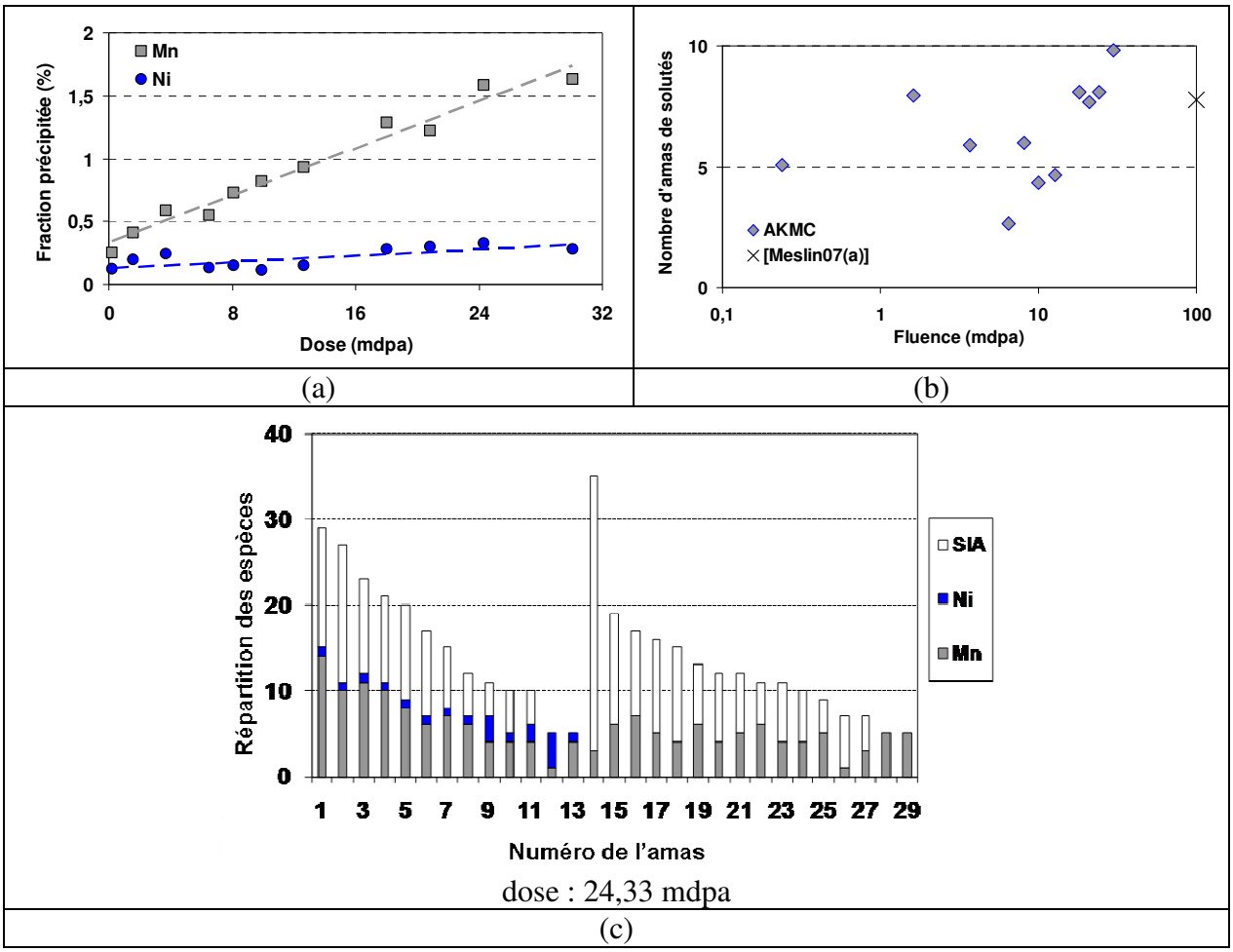


Figure IV.28. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation des fractions précipitées de Mn et de Ni.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Composition des amas formés à 24,33 mdpa.

La Figure IV.28 (c) montre qu'à cette dose comme pour les autres, deux familles d'amas se forment :

- La première est uniquement enrichie en Mn et concerne approximativement la moitié des amas formés.
- La deuxième est enrichie en Mn et Ni et constitue l'autre moitié des amas formés. Mis à part l'amas n° 4, la concentration en Mn dans tous les amas de cette famille est plus importante que la concentration en Ni.

Ces résultats sont en accord avec les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] qui indiquent la formation de ces deux familles d'amas dans les alliages irradiés jusqu'à 100 et 200 mdpa.

V.B. Mécanismes de précipitation dans l'alliage Fe – MnNi

La Figure IV.28 (c) révèle que, quelque soit la famille concernée, les amas formés sont associés à des amas d'interstitiels de taille généralement plus importante. Ce résultat, comme nous l'avons montré dans l'alliage binaire Fe – Mn, est cohérent avec l'hypothèse d'un

mécanisme de ségrégation induite sur les amas d'interstitiels. Le Mn, qui diffuse par les interstitiels ségrégue sur les amas d'interstitiels et enrichit progressivement leur périphérie. D'après les résultats obtenus dans l'alliage binaire Fe – Ni, nous savons que la ségrégation induite du Ni n'est pas plausible, ce qui nous avait amené à conclure que seul un mécanisme d'entraînement par un autre soluté ou une interaction forte soluté – Ni peut expliquer l'enrichissement des amas en Ni dans l'alliage ternaire. Le Mn et le Ni se repoussant mutuellement lorsqu'ils sont en substitution, la formation des amas enrichis en Mn et Ni dans l'alliage Fe – MnNi n'est donc possible qu'en présence d'un dumbbell. Ceci est confirmé par le fait qu'à une dose donnée, les amas enrichis en Mn et Ni qui ne sont pas associés à un dumbbell disparaissent au cours de l'évolution. C'est donc via un entraînement initié par son interaction avec les dumbbells que le Ni enrichit les amas.

V.C. Influence du flux d'irradiation

Nous avons rapporté au Chapitre I les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] dans l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradié à 300 °C sous des flux de rapport 60. Ils indiquent que la réduction du flux augmente la cinétique de précipitation du Mn et du Ni puisque des amas sont détectés à partir de 20 mdpa pour le flux faible.
Pour cette étude nous avons simulé l'irradiation aux neutrons à 300 °C d'un alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni sous des flux de $5{,}8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1} et $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1} (soit un rapport de 4 entre les deux flux). Les résultats sont présentés sur la Figure IV.29.

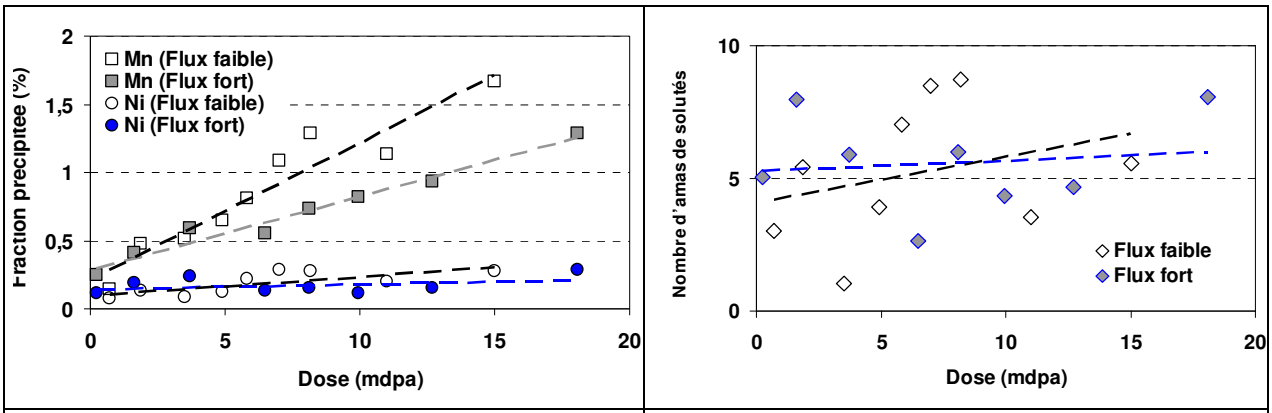


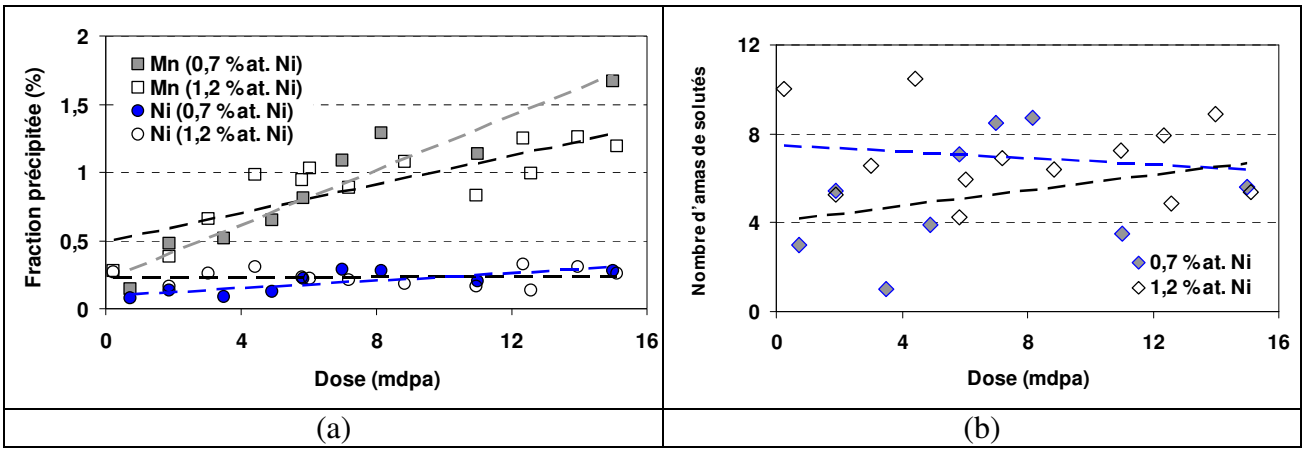
Figure IV.29. Etude de l'influence du flux d'irradiation sur la précipitation du Mn et du Ni et la formation des amas enrichis en Mn et Ni dans un alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradié aux neutrons à 300 °C sous des flux de $5{,}8 \times 10^{-6}$ et $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Mn et de Ni.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).

Les résultats de la Figure IV.29 (b) ne nous permettent pas de conclure sur l'effet du flux sur le nombre d'amas formés, qui n'a pas évolué de façon sensible entre les deux flux dans l'intervalle de dose étudié. En ce qui concerne l'enrichissement en Mn et Ni des amas, la Figure IV.29 (a) indique que la concentration en Mn est plus élevée dans l'alliage irradié à faible flux, alors qu'aucun effet sensible sur la teneur en Ni dans les amas n'est observé. Ces résultats indiquent, au moins dans le cas du Mn, que sa cinétique de précipitation est plus élevée à flux faible, en accord avec les observations expérimentales de Meslin [Meslin07(a)] dans un intervalle de dose plus élevé (entre 100 et 200 mdpa). Les résultats obtenus pour le Ni

sont sans doute dus au fait que sa présence dans les amas est liée à la présence du Mn, étant donné que le Ni seul ne peut précipiter.

V.D. Influence de la concentration de Ni dans l'alliage

D'après les résultats de la Section V.B, notre modèle prédit la ségrégation du Ni dans l'alliage ternaire Fe – MnNi par un mécanisme d'entraînement. Le Ni faisant partie des éléments fragilisants dans l'acier de cuve des REP [Guionnet82] [Little84] [Odette86] [Odette90], nous avons étudié l'effet de sa concentration dans l'alliage sur sa précipitation et la formation des amas de solutés. Pour cette étude, nous avons irradié aux neutrons à 300 °C des alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni sous un flux de $5,8 \times 10^{-6}$ dpa.s^{-1}.



(a) (b)

Figure IV.30. Etude de l'influence de la teneur en Ni sur la formation des amas enrichis en Mn et Ni pour les alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Mn et de Ni.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).

La Figure IV.30 présente les cinétiques obtenues dans les deux alliages. Aucune influence de la concentration en Ni n'apparait clairement : le nombre d'amas formés dans les deux alliages n'évolue pas, l'enrichissement en Mn n'est pas affecté par une concentration élevée de Ni, et l'enrichissement en Ni est similaire dans les deux alliages et n'évolue pas, bien que la concentration en Ni soit plus élevée dans l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni.

V.E. Influence du Mn et du Ni sur la formation des amas de défauts ponctuels

D'après les résultats de MET de Meslin [Meslin07(a)] et Hernadez-Mayoral *et al.* [HernadezMayoral10], l'addition du Mn et du Ni a pour effet, comme l'addition du Cu, de réduire la taille des boucles de dislocation par rapport au fer pur. Par ailleurs, le même effet de a été mis en évidence sur les amas de lacunes par AP [Verheyen06] [Lambrecht08] [Lambrecht09].
Nous avons utilisé la procédure de recuit isochrone décrite dans la Section II.E pour étudier par MCC l'effet du Mn et du Ni sur les amas de DP. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.31.

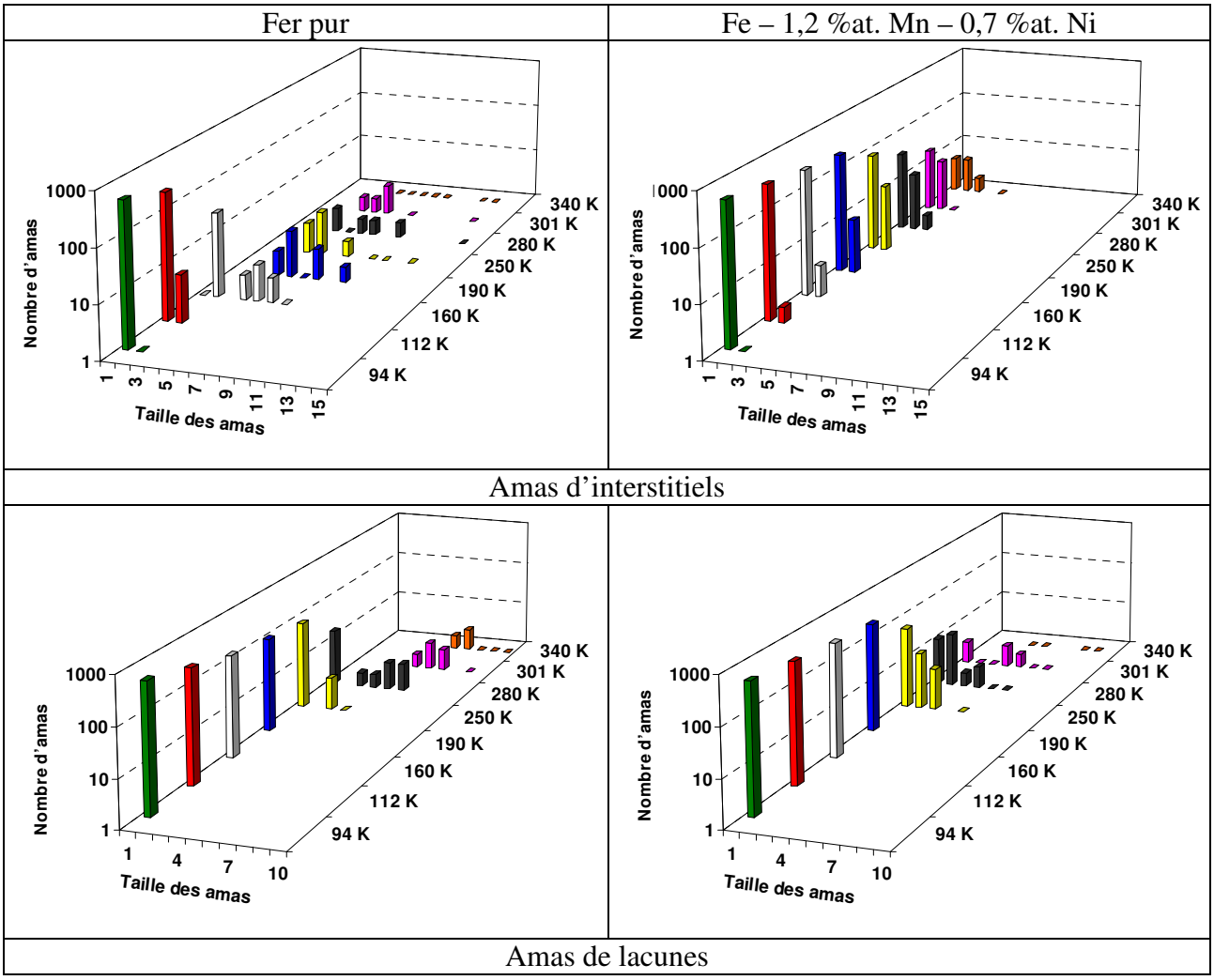


Figure IV.31. Comparaison des distributions en nombre (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{-17}$ cm^{-3}) et en taille (en nombre de DP par amas) des amas d'interstitiels et de lacunes formés dans le fer pur et l'alliage Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni qui ont subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s après avoir été irradié jusqu'à $5{,}8 \times 10^{-4}$ dpa. (La configuration initial « Fer pur » correspond à celle de l'alliage Fe – MnNi où tous les atomes de Mn et de Ni ont été transformés en Fe).

On constate bien, en accord avec les résultats de MET et de AP, que les amas d'interstitiels et de lacunes ont une taille plus petite dans l'alliage ternaire que dans le fer pur. Ceci se comprend assez simplement par le fait que les deux solutés interagissent avec les DP, jouant ainsi le rôle de germes possibles, même si les énergies d'interaction sont assez faibles. Cet effet est encore plus élevé que celui causé par le Cu, puisque la taille maximale des amas d'interstitiels était de 10 dans l'alliage binaire, alors qu'elle n'est que de 5 dans l'alliage ternaire.

V.F. Bilan : alliages modèles Fe – MnNi

Nous avons étudié par MCC la formation des amas de solutés dans les alliages ternaires Fe – MnNi et les mécanismes qui en rendent compte.

- Notre modèle prédit la formation d'amas de solutés enrichis en Mn et Ni. D'après nos résultats, ceux-ci se forment dès les faibles doses et l'on distingue deux catégories : la première est enrichie en Mn uniquement et la deuxième en Mn et Ni. L'enrichissement en Mn augmente de façon continue avec la dose, alors que l'enrichissement en Ni n'évolue pas de façon sensible.
- Notre modèle prédit également la formation de ces amas par ségrégation induite du Mn sur les amas d'interstitiels et par entraînement du Ni du fait des interactions de ce dernier avec le dumbbell.
- Notre modèle permet d'expliquer l'effet du Mn et du Ni sur la formation des amas de DP qui sont plus petits et plus nombreux dans l'alliage ternaire que dans le fer pur.
- L'effet du flux est bien reproduit : à flux faible la cinétique de précipitation du Mn est plus élevée, alors qu'aucun effet du flux sur la cinétique de précipitation du Ni n'est mis en évidence. Notre modèle ne prédit par ailleurs aucune influence sensible de la concentration en Ni dans l'alliage sur la formation des amas et leur enrichissement en Mn et Ni.

VI. Alliages modèles Fe – CuMnNi

Dans les sections précédentes, nous avons réalisé l'étude par MCC des alliages binaires Fe – Cu et des alliages ternaires Fe – MnNi sous irradiation. Nous avons mis en évidence la formation d'amas de solutés dans les deux alliages par des mécanismes différents. Dans cette section, nous nous intéressons aux alliages Fe – CuMnNi. La comparaison des cinétiques obtenues dans cet alliage aux cinétiques obtenues dans les alliages Fe – Cu irradiés dans les mêmes conditions nous permet de conclure sur l'influence du Mn et du Ni sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu. La comparaison des cinétiques obtenues dans les alliages Fe – CuMnNi et les alliages Fe – MnNi irradiés dans les mêmes conditions nous permet de conclure sur l'influence du Cu sur la cinétique de précipitation du Mn et du Ni et la formation des amas enrichis en Mn et Ni.

VI.A. L'alliage Fe – 0,15 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni

Nous avons simulé l'irradiation aux neutrons de l'alliage Fe – 0,15 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni à 300 °C et sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Nous rappelons, comme nous l'avons montré dans la Section II.A, que la concentration simulée de Cu est équivalente à une concentration réelle autour de 0,1 %. La Figure IV.32 présente les évolutions avec la dose des fractions précipitées de Cu, Mn, et Ni (Figure IV.32 (a)), l'évolution avec la dose du nombre d'amas formés (Figure IV.32 (b)), et la composition des amas formés à la dose de 18,09 mdpa (Figure IV.32 (c)).

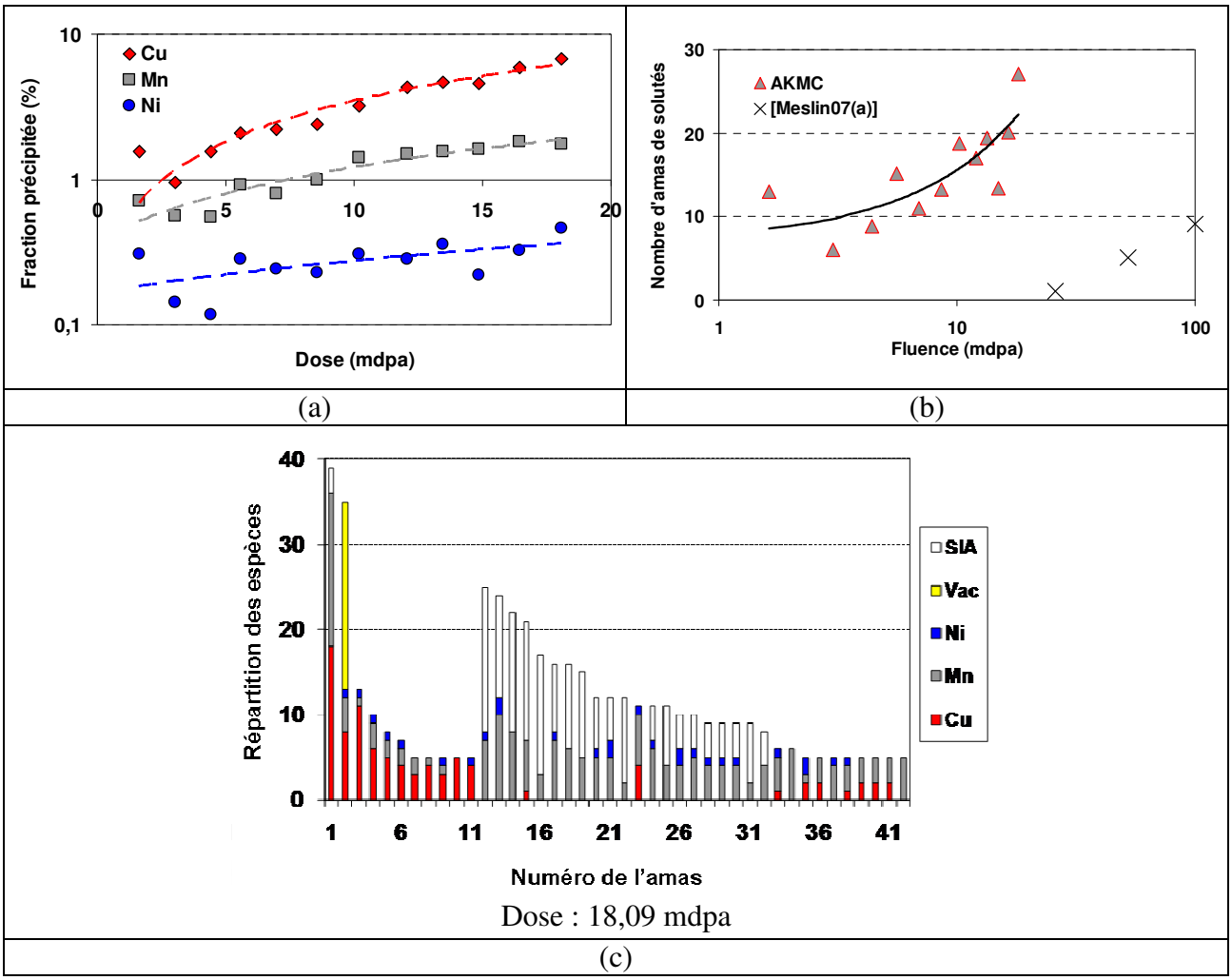


Figure IV.32. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 0,15 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation des fractions précipitées de Cu, de Mn et de Ni.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(c) Composition des amas formés à 18,09 mdpa.

Au cours de la simulation on observe la formation d'amas enrichis en solutés (Figure IV.32 (b)). Leur nombre augmente linéairement avec la dose d'irradiation dans l'intervalle de dose étudié. Comme le montre la Figure IV.32 (a), ces amas s'enrichissent de façon continue en Cu, Mn, et Ni. La fraction de Cu quittant la solution solide est la plus grande, suivie du Mn puis du Ni. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] réalisés dans le même alliage irradié sous un flux 160 plus faible.
En termes d'espèces présentes dans les amas, ces derniers sont plus enrichis en atomes de Mn qu'en atomes de Cu ou de Ni. A 18,09 mdpa par exemple, l'ensemble des amas formés dans la boite de simulation contient en moyenne 88,1 ± 1,2 atomes de Cu, 180,4 ± 4,6 atomes de Mn, et 27,9 ± 1,6 atomes de Ni. La Figure IV.32 (c) indique que ces atomes sont répartis dans des amas de différentes natures :

- Des amas principalement enrichis en Cu, au nombre de 11. Dans cette catégorie, 1 des amas est un amas de Cu pur, un autre est composé d'un cœur riche en Cu décoré

d'atomes de Ni, 3 sont composés d'un cœur riche en Cu décoré d'atomes de Mn, et 6 sont composés d'un cœur riche en Cu décoré à la fois d'atomes de Mn et de Ni.

- Des amas principalement enrichis en Mn et Ni qui sont plus nombreux que les amas enrichis en Cu. Par ailleurs ils sont, soit des amas de Mn purs, soit des amas composés d'un cœur de Mn décorés de quelques atomes de Cu, soit des amas enrichis en Mn et Ni uniquement, soit des amas enrichis en Mn et Ni et décorés par quelques atomes de Cu.

La Figure IV.33 ci-dessous montre la nanostructure observée dans la boite de simulation à 18,09 mdpa, pour laquelle nous présentons aussi un agrandissement des deux amas les plus gros (les amas 3 et 21).

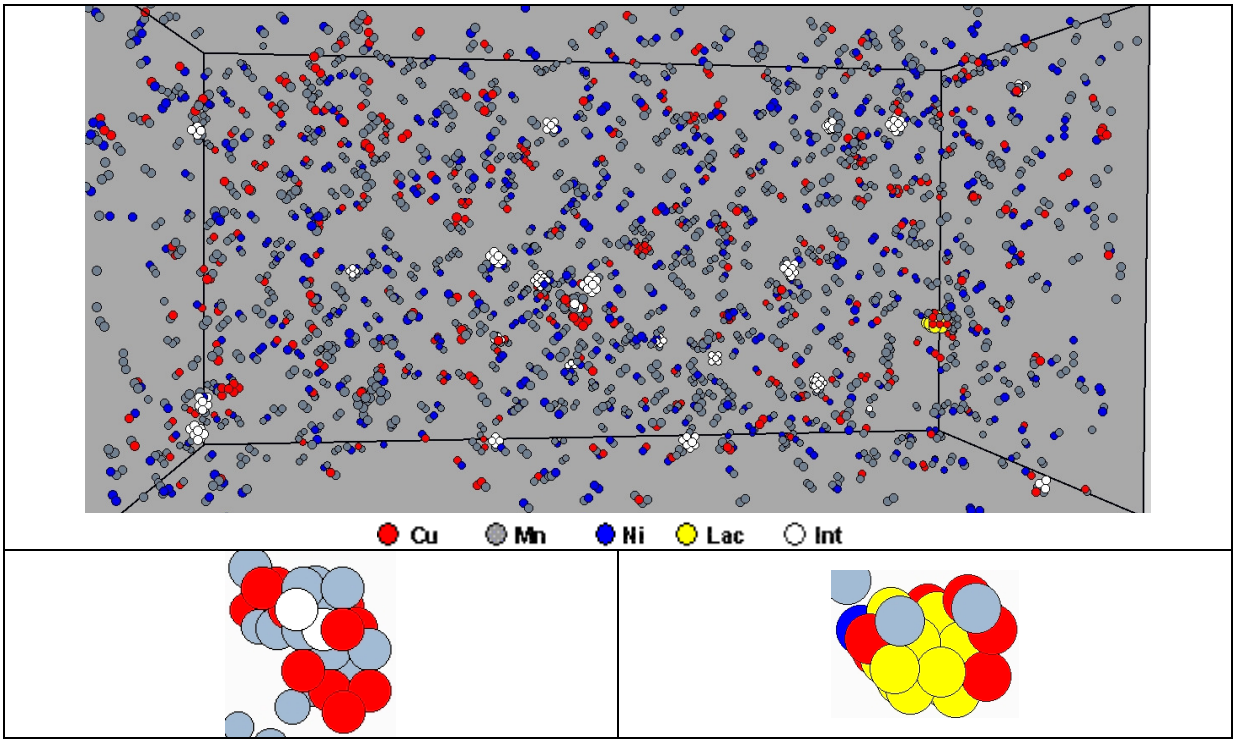
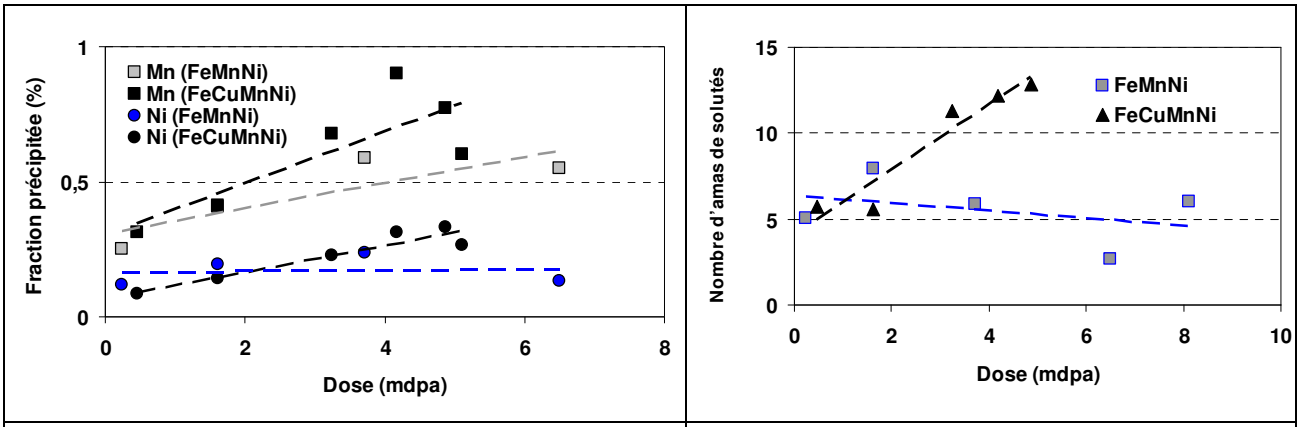


Figure IV.33. Nanostructure obtenues à 18,09 mdpa dans l'alliage Fe – 0,15 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, avec un agrandissement des amas 4 et 21 de la Figure IV.32 (c).

Toutes les catégories d'amas citées ci-dessus ont été observées par Meslin [Meslin07(a)] dans son étude par SAT sur le même alliage. Cependant, dans son cas, la catégorie d'amas enrichis en Mn et Ni ne se forme pas avant une dose autour de 50 mdpa, alors que nous les observons pour des doses plus faibles. Comme dans l'alliage ternaire Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni (Section V.A), les analyses détaillées complémentaires réalisées par Meslin dans les volumes irradiés jusqu'à 26 et 52 mdpa montrent que les distributions du Mn et du Ni (uniquement à 52 mdpa) sont hétérogènes et l'analyse de l'environnement local montre des corrélations de paires Mn/Mn et Ni/Ni (uniquement à 52 mdpa). Par ailleurs, aux doses pour lesquelles elle les a observés, les résultats de SAT de Meslin montrent que la densité des amas enrichis en Mn et Ni est plus importante que celle des amas enrichis en Cu, ce que nous avons mis en évidence dans nos simulations pour des doses plus faibles.

VI.B. Influence du Cu sur la précipitation du Mn et du Ni et la formation des amas riches en Mn et Ni

Pour cette étude, nous avons comparé sur la Figure IV.34 ci-dessous les résultats obtenus dans les alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

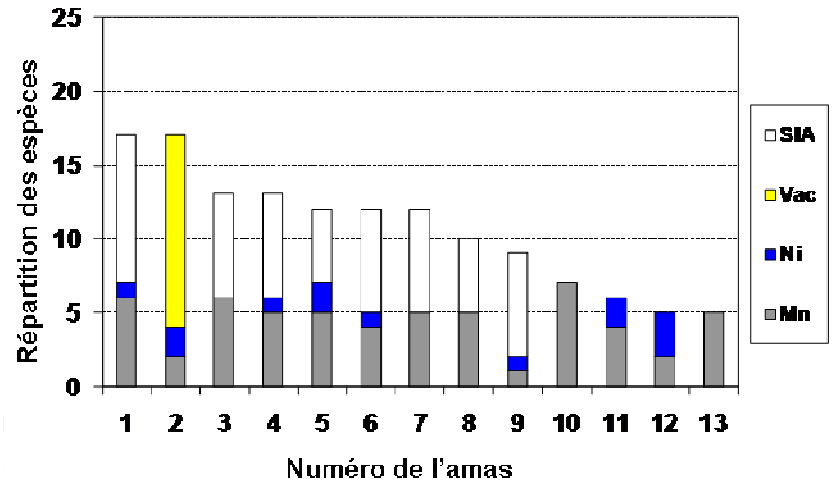


(a) (b)

Figure IV.34. Etude de l'influence du Cu sur la cinétique de précipitation du Mn et du Ni et la formation des amas enrichis en Mn et Ni pour des alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Mn et de Ni.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).

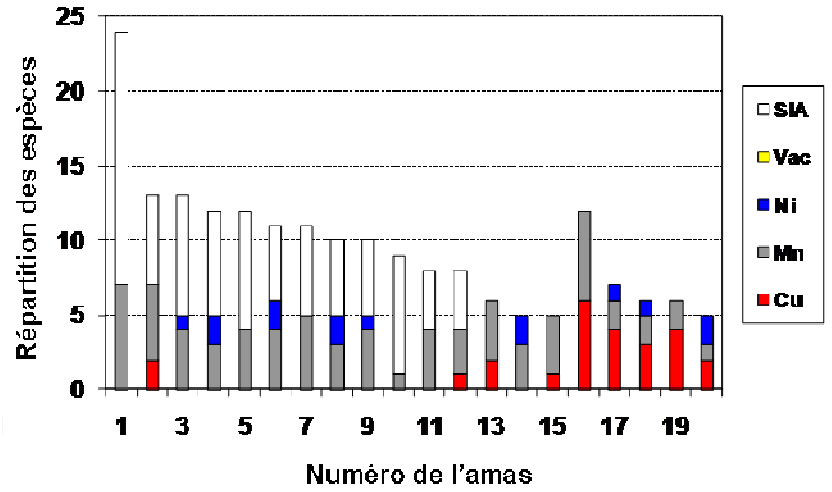
La Figure IV.34 (a) montre que les fractions précipitées de Mn et Ni dans les deux alliages ont une évolution similaire et ne varient pas, ce qui signifie que le Cu n'a pas d'influence sensible sur l'enrichissement en Mn et Ni des amas formés dans l'intervalle de dose étudié. D'après les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] obtenus à des doses plus élevées, typiquement après de 50 mdpa, aucune influence du Cu sur la précipitation du Mn et du Ni dans les amas n'a été mise en évidence. La Figure IV.34 (b) présente les évolutions avec la dose d'irradiation des densités totales d'amas formés dans les deux alliages. Elle montre que les amas formés dans l'alliage quaternaire sont plus nombreux que dans l'alliage ternaire. D'autre part, comme nous l'avons déjà mentionné, il se forme, dans le quaternaire, des amas enrichis en Cu, en plus des amas enrichis en Mn et Ni. Nous avons étudié les distributions des amas formés dans les deux alliages pour des doses proches. Les résultats présentés sur la Figure IV.35 montrent que la densité des amas uniquement enrichis en Mn et Ni est similaire dans les deux alliages, ce qui indique que le Cu n'a pas non plus d'influence sur la formation de ces amas.

En conclusion, le Cu n'a aucune influence sur la formation des amas enrichis en Mn et Ni. L'explication est la suivante : nous avons montré dans la section consacrée aux alliages ternaires Fe – MnNi, que les amas enrichis en Mn et Ni se forment par ségrégation induite du Mn sur les amas d'interstitiels et entraînement du Ni du fait de sa forte interaction avec les dumbbells. Le Cu n'interagissant que très peu avec les dumbbells, il n'influencera donc pas ou peu ces mécanismes.



(a)
Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni

Dose : 3,71 mdpa



(b)
Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni

Dose : 3,24 mdpa

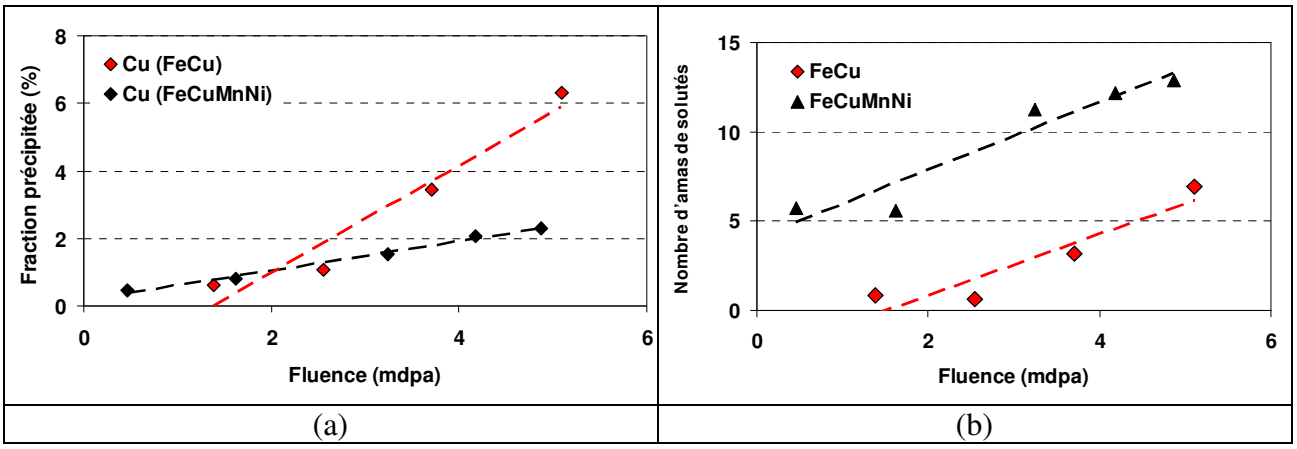
Figure IV.35. Comparaison des distributions des amas formés pour des doses proches dans les alliages Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

VI.C. Influence du Mn et du Ni sur la précipitation du Cu et la formation des amas riches en Cu

Nous avons comparé les cinétiques de précipitation du Cu et de formation des amas riches en Cu dans les alliages Fe – 0,18 %at. Cu et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni. Ces

deux alliages ont été irradiés dans les mêmes conditions : à 300 °C et sous un flux neutronique de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

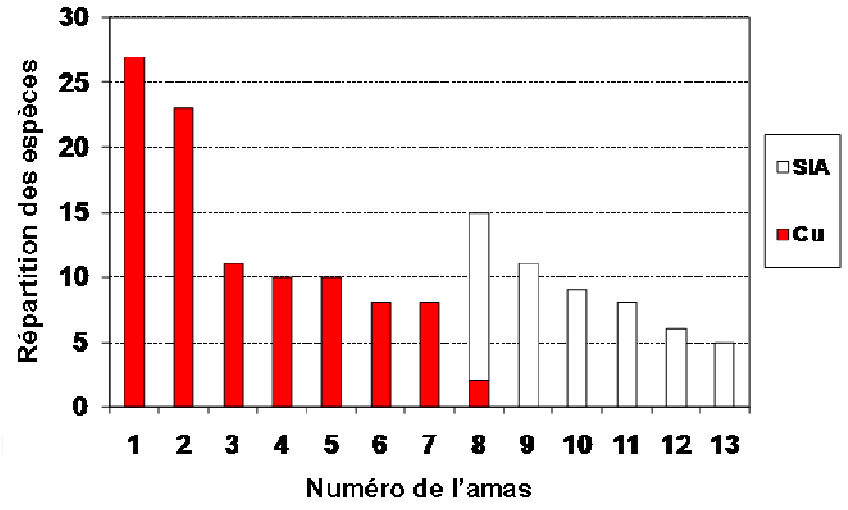
Sur la Figure IV.36 (a) qui montre les évolutions de la fraction précipitée de Cu dans les deux alliages, nous constatons que l'enrichissement en Cu des amas est plus élevé dans l'alliage binaire que dans l'alliage quaternaire. Autour de 5 mdpa par exemple, les amas sont près de 3 fois plus riches en Cu dans l'alliage binaire que dans l'alliage quaternaire. Ces résultats indiquent que la présence du Mn et du Ni dans l'alliage a pour effet de réduire la cinétique de précipitation du Cu. Ils sont en accord avec les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] qui a observé les mêmes effets dans les mêmes alliages irradiés sous un flux plus faible. La Figure IV.36 (b) présente les évolutions dans les deux alliages du nombre d'amas formés, qui, dans tout l'intervalle de dose étudié est plus élevée dans l'alliage quaternaire. Cependant comme nous l'avons évoqué dans la section précédente, si nous voulons comparer les cinétiques de formation des amas riches en Cu uniquement, il est nécessaire de séparer les densités des deux catégories d'amas qui se sont formés dans la boite de simulation.



(a) (b)

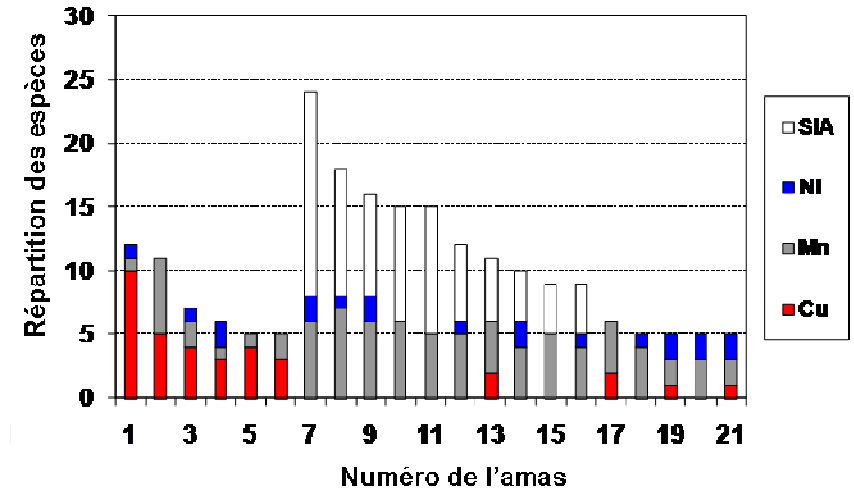
Figure IV.36. Etude de l'influence du Mn et Ni sur la cinétique de précipitation du Cu et la formation des amas enrichis en Cu pour des alliages Fe – 0,18 %at. Cu et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 1,2 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2{,}3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation de la fraction précipitée de Cu.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1{,}01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).

Nous présentons sur la Figure IV.37 les distributions des amas qui se sont formés dans les deux alliages pour une dose similaire. En plus de confirmer les résultats ci-dessous à propos de la fraction précipité de Cu plus importante dans l'alliage binaire, la Figure IV.37 montre que les amas de Cu dans l'alliage binaire sont en moyenne plus gros et plus nombreux par rapport à l'alliage quaternaire. Ainsi, la présence du Mn et du Ni, en plus de réduire la cinétique de précipitation du Cu, influence la formation des amas riches en Cu. En nous basant sur les résultats obtenus dans les alliages ternaires, il apparaît que l'effet du Mn est plus marqué que l'effet du Ni.



(a)
Fe – 0,18 %at. Cu

Dose : 5,1 mdpa



(b)
Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni

Dose : 4,87 mdpa

Figure IV.37. Comparaison des distributions des amas formés pour des doses proches dans les alliages Fe – 0,18 %at. Cu et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

VI.D. Evolution des amas de Cu et des amas enrichis en Mn et Ni

Dans la Section V consacrée à l'étude des alliages ternaires Fe – MnNi, les résultats que nous avons montrés prédisent la formation des amas enrichis en Mn et Ni dès les doses faibles. Ces résultats sont en désaccord avec les résultats de SAT de Meslin [Meslin07(a)] qui, dans le même alliage, n'a pas observé la formation de tels amas avant une dose autour de 50 mdpa.

De plus, les résultats de Meslin apportent une explication de l'origine de l'incrément de fragilisation supplémentaire qui affecte les propriétés mécaniques des aciers : il est dû à la formation tardive dans les alliages de cuve des phases enrichies en Mn, Ni, et Si (« late blooming phase »).
Dans l'alliage quaternaire, nos résultats prédisent une fois de plus la formation des phases enrichies en Mn et Ni dès les faibles doses, contrairement aux résultats de SAT de Meslin qui, pour les mêmes alliages, n'a pas observé la formation de ces phases avant une dose autour de 50 mdpa. Cependant, Meslin [Meslin07(a)] a présenté des résultats d'études complémentaires qu'elle a réalisées dans les volumes irradiés jusqu'à 26 et 52 mdpa, qui montrent que les distributions du Mn et du Ni sont hétérogènes et que l'environnement local montre des corrélations de paires Mn/Mn et Ni/Ni. Ce résultat peut à nouveau être interprété comme l'indication des prémisses de la formation de phases enrichies en Mn et Ni qui n'ont pas pu être détectées par l'algorithme de détection de la SAT.

Sur la Figure IV.38, nous avons présenté les évolutions avec la dose d'irradiation du nombre d'amas formés dans l'alliage binaire Fe – 0,18 %at. Cu, l'alliage ternaire Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni, et l'alliage quaternaire Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni.

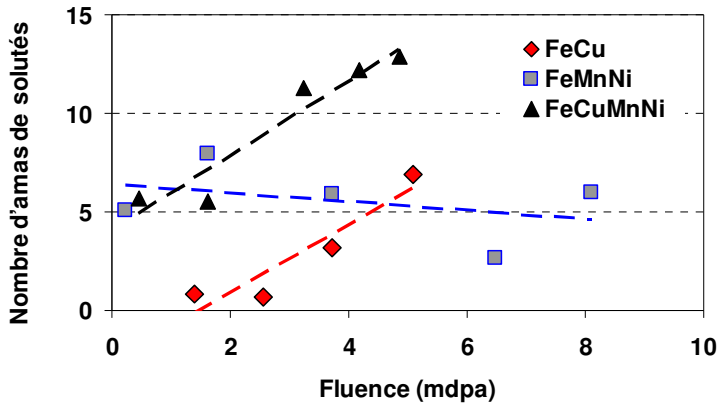


Figure IV.38. Evolution avec la dose d'irradiation du nombre d'amas formés dans les alliages Fe – 0,18 %at. Cu, Fe – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni, et Fe – 0,18 %at. Cu – 1,2 %at. Mn – 0,7 %at. Ni irradiés à 300 °C sous un flux de $2,3 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

Les amas de solutés qui se forment dans l'alliage quaternaire sont des amas enrichis en Cu ou des amas enrichis en Mn et Ni. Nous avons par ailleurs vu que la distribution des amas enrichis en Mn et Ni ne varie pas entre l'alliage ternaire et l'alliage quaternaire. La Figure IV.38 montre que le nombre d'amas enrichis en Mn et Ni dans l'alliage ternaire ne varie pas dans l'intervalle de dose étudié, et nous pouvons faire l'hypothèse que les variations de leur nombre dans l'alliage quaternaire sont négligeables. Ainsi, l'augmentation du nombre d'amas que nous observons dans l'alliage quaternaire est uniquement due aux amas enrichis en Cu. Cette hypothèse est par ailleurs encore plus consistante en observant que le nombre d'amas dans les alliages binaire et quaternaire montrent clairement une évolution identique, l'écart étant sans doute dû à la densité d'amas enrichis en Mn et Ni.
A partir de ces résultats, nous pouvons donc faire l'hypothèse qu'à faible dose, même si des amas enrichis en Mn et Ni se forment, toute l'évolution de la nanostructure de l'acier est due aux amas de Cu jusqu'à la saturation observée expérimentalement, et que nous observerons dans nos simulations pour des intervalles de dose plus élevés que ceux que nous avons

étudiés. D'autre part, les résultats obtenus dans l'alliage ternaire indiquent que le nombre d'amas enrichis en Mn et Ni n'évolue sensiblement qu'à partir de doses comprises entre 30 et 50 mdpa, ce qui correspond aux doses pour lesquelles l'évolution de la nanostructure due aux amas de Cu sature [Meslin07(a)]. Ainsi, à partir de ces doses, l'évolution de la nanostructure sera liée aux amas enrichis en Mn et Ni, en accord avec la théorie des « late blooming phase ». Rajoutons enfin que ces phases ne sont pas « tardives » dans leur formation puisqu'elles apparaissent dès les doses faibles, mais qu'elles le sont dans leur rôle sur l'évolution nanostructurale dans l'alliage.

VI.E. Bilan : alliages modèles Fe – CuMnNi

Nous avons étudié par MCC la formation des amas de solutés dans les alliages quaternaires Fe – CuMnNi.

- Notre modèle prédit la formation de deux grandes catégories d'amas de solutés qui se forment dès les faibles doses : des amas enrichis en Cu et des amas enrichis en Mn et Ni. L'enrichissement des amas en Cu est le plus important, mais dans l'absolu, ce sont les atomes de Mn qui composent en majorité les amas formés.
- Notre modèle prédit que ces deux catégories d'amas se forment par ségrégation induite les amas de DP : de lacunes pour les amas enrichis en Cu et d'interstitiels pour les amas enrichis en Mn et Ni, l'enrichissement en Ni étant majoritairement dû a son entraînement du fait des interactions de ce dernier avec le dumbbell.
- En accord avec les résultats expérimentaux, notre modèle ne prédit aucune influence du Cu sur la cinétique de précipitation du Mn et du Ni, ainsi que sur la formation des amas enrichis en Mn et Ni. Par contre, le Mn et le Ni ont pour effet de réduire la cinétique de précipitation du Cu et influencent la formation des amas enrichis en Cu.
- Nous avons montré que la formation des amas enrichis en Mn et Ni prédits par notre modèle n'est pas contradictoire avec la théorie des « late blooming phase ». Nous pensons cependant que les amas enrichis en Mn et Ni ne sont pas des phases tardives dans leur formation, mais des phases tardives dans leur influence sur l'évolution de la nanostructure observée dans l'alliage.

VII. Alliages complexes

Après avoir analysé les alliages modèles binaires, ternaires, et quaternaires dans les sections précédentes, nous terminons ce chapitre par l'étude de la formation des amas de solutés et DP dans les alliages complexes. Dans cette section, les alliages étudiés sont composés de Cu, Mn, Ni, Si, et P dont des teneurs respectives sont proches de celles des aciers de cuve des REP.

VII.A. L'alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P

Nous avons commencé notre étude par l'analyse de l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P dont nous avons simulé l'irradiation aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5{,}8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. La Figure IV.39 présente les évolutions

avec la dose des fractions précipitées de chaque soluté et du nombre d'amas de solutés formés.

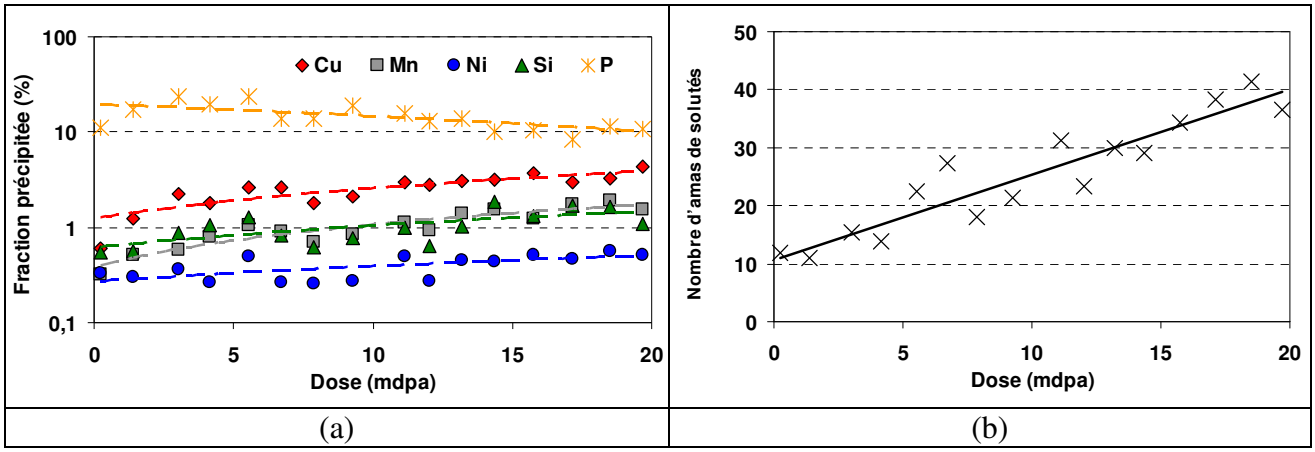


Figure IV.39. Etude de la précipitation et de la formation d'amas dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié aux neutrons sous un flux de 5,8 × 10^{-5} dpa.s^{-1} et une température de 300 °C.
(a) Evolution avec la dose d'irradiation des fractions précipitées de Cu, Mn, Ni, Si, et P.
(b) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).

Sous irradiation, il se forme dans la boite dans la boite de simulation des amas de solutés et des complexes solutés – DP dont le nombre augmente linéairement avec la dose d'irradiation, comme le montre la Figure IV.39 (b). D'après la Figure IV.39 (a), les amas formés sont enrichis en Cu, Mn, Ni, Si et P. La Figure IV.39 (a) montre par ailleurs que les amas s'enrichissent de façon continue en Cu, Mn, Ni, et Si, puisque les fractions précipitées de ces solutés augmentent linéairement dans l'intervalle de dose étudié.

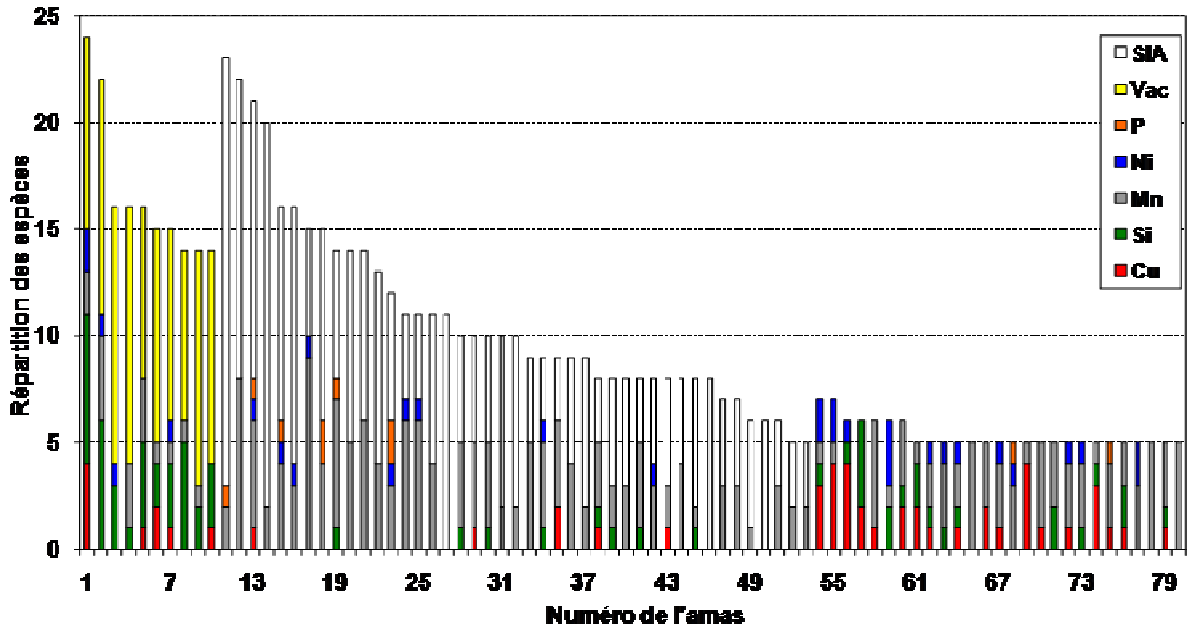


Figure IV.40. Composition des amas formés à 18,53 mdpa dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de 5,8 × 10^{-5} dpa.s^{-1}.

Il est à noter que la concentration en P étant très faible, la présence de quelques atomes de P dans les amas conduit à une fraction précipitée élevée. Pour les quatre autres solutés, c'est la fraction précipitée de Cu qui est plus importante, suivies des fractions précipitées de Mn et Si qui évoluent de façon similaire, et enfin de la fraction précipitée de Ni qui n'atteint pas 1 %. En analysant l'enrichissement en termes de nombre total d'atomes de chaque soluté présents dans les amas, on constate qu'ils sont enrichis majoritairement en Mn. La Figure IV.40 montre la distribution et la composition des 80 amas formés à 18,53 mdpa dans l'alliage. A cette dose, en moyenne 231,3 ± 7,6 atomes de Mn sont répartis dans les amas, contre 51,4 ± 1,8 atomes de Cu, 66,5 ± 4,4 atomes de Si, 33,8 ± 3,8 atomes de Ni, et seulement 9,9 ± 0,2 atomes de P.

Nous avons classés les amas formés en trois catégories : les amas enrichis en solutés uniquement, les complexes lacunes – solutés, et les complexes interstitiels – solutés. L'analyse de ces trois catégories d'amas indique que :

- Les amas de solutés les plus gros sont systématiquement associés à des amas de DP. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de ségrégation induite pour expliquer les mécanismes à l'origine de la formation des amas de solutés. Lorsque les amas ne contiennent pas de DP ils sont en général petits, il y a en moyenne 5,3 ± 0,6 solutés par amas. Ils sont majoritairement enrichis en Cu, Mn, et Si, en Ni en proportion plus faible, et ne contiennent pas d'atomes de P.
- Les solutés associés aux amas de lacunes dans les complexes lacunes – solutés sont principalement le Si et le Cu, puis le Mn, et en proportion plus faible le Ni. Ces résultats vont dans le sens de ceux que nous avons présentés dans les sections relatives aux alliages modèles binaires qui indiquent d'une part que le Cu et le Si sont les deux solutés dont les amas se forment uniquement par ségrégation induite sur les amas de lacunes, et d'autre part que la ségrégation du Mn sur les amas de lacunes est plausible.
- Les solutés associés aux amas d'interstitiels dans les complexes interstitiels – solutés sont principalement le Mn, et en faibles proportions le Ni puis le P. Ces résultats sont en accord avec les conclusions que nous avons tirées sur les mécanismes à l'origine de la formation des amas dans les alliages Fe – Mn, et Fe – MnNi qui indiquent que les amas enrichis en Mn et Ni se forment par ségrégation induite du Mn sur les amas d'interstitiels et par entraînement du Ni du fait des interactions de ce dernier avec le dumbbell.
- Le nombre des complexes interstitiels – solutés est beaucoup plus élevée que celui des complexes lacunes – solutés formés, puisqu'on compte respectivement 43 et 10 amas des deux catégories. Ils sont en moyenne moins gros que les complexes lacunes – solutés, les tailles moyennes étant respectivement 10,9 ± 4,5 espèces par complexe interstitiels – solutés contre 16,6 ± 3,5 espèces par complexe lacunes – solutés.

L'évolution avec la dose de la teneur des amas formés en solutés (Cu, Mn, Ni, Si, P) est représentée sur la Figure IV.41. Sur cette figure, aucune distinction sur la nature des amas n'a été faite, ce qui signifie que les résultats que nous présentons sont des évolutions globales pour tous les amas et non des évolutions spécifiques à un type particulier d'amas de la Figure IV.40.

Quelque soit la dose étudiée, les amas sont majoritairement composés de Mn. Ces résultats sont en accord avec les analyses de SAT réalisées par Meslin [Meslin07(a)] dans un acier de

type 16 MND5 (0,056 %at. Cu – 1,31 %at. Mn – 0,71 %at. Ni – 0,385 %at. Si – 0,013 %at. P), ou les analyses par SAT réalisées par Pareige [Pareige94] dans un acier de même type, et par Carter [Carter01] dans un acier Linde80 (0,26 %at. Cu – 1,64 %at. Mn – 0,55 %at. Ni – 1,2 %at. Si – 0,03 %at. P). Ce résultat est lié à la présence d'une densité très importante d'amas d'interstitiels (comme nous l'avons indiqué ci-dessus) qui sont stables et sur lesquels les atomes de Mn ségréguent de façon continue.

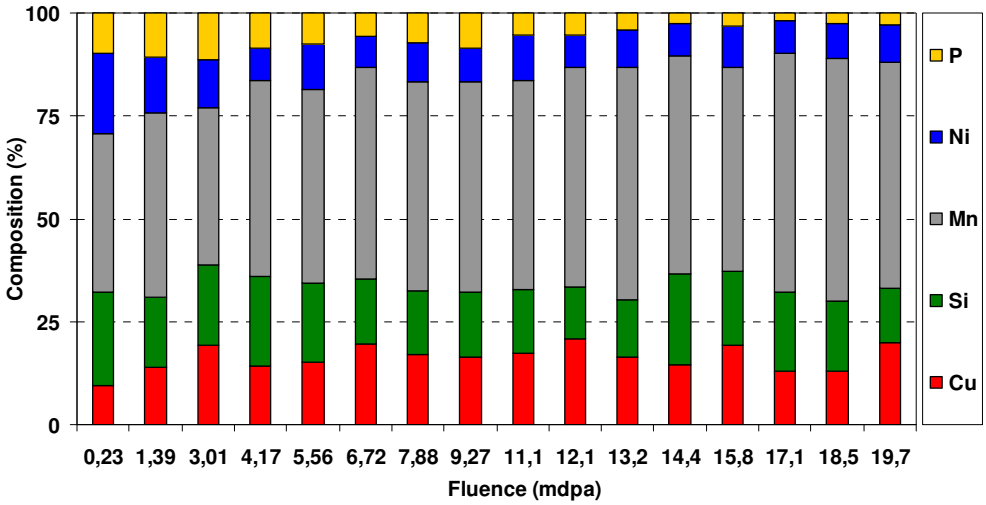


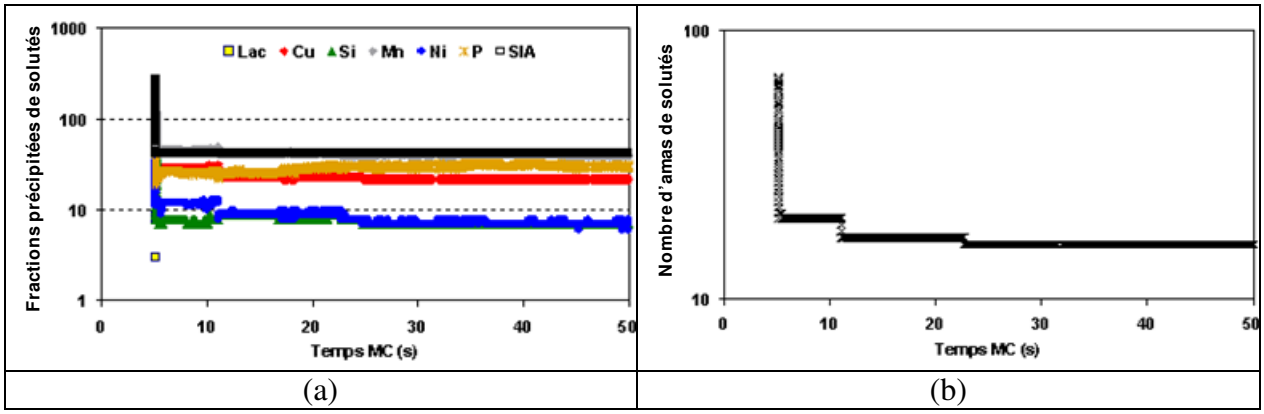
Figure IV.41. Evolution avec la dose d'irradiation de la composition en Cu, Mn, Ni, Si, et P des amas formés dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5,8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.

La Figure IV.41 indique par ailleurs que les teneurs des amas en Ni et P, initialement autour de 15 et 10 % respectivement, diminuent lorsque la dose d'irradiation augmente, et à 20 mdpa, elles ne sont plus que de 10 et 3 % respectivement. L'appauvrissement relatif des amas en Ni et P est compensé par un enrichissement en Mn qui est sans doute lié à la densité des amas d'interstitiels qui augmente avec la dose.
La Figure IV.41 montre enfin que les teneurs des amas en Cu et Si sont stationnaires pendant l'irradiation dans l'intervalle de dose étudié.

VII.B. Stabilité thermique des amas de solutés et des complexes défauts ponctuels – solutés.

Nous avons montré dans la section précédente que les amas formés sous irradiation dans l'alliage complexe Fe – CuMnNiSiP le sont probablement par ségrégation induite sur les amas de DP et non précipitation homogène accélérée des solutés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la stabilité de ces amas de solutés et des complexes DP – solutés. Nous avons ainsi simulé l'irradiation aux neutrons à 300 °C de l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P sous un flux de $5,8 \times 10^{-4}$ dpa.s^{-1}, jusqu'à la dose de 9,03 mdpa. Nous avons ensuite simulé un recuit post-irradiation à 500 °C de l'alliage pendant quelques secondes durant lesquelles nous avons suivi les évolutions avec le temps MC du nombre d'amas et de leur composition en solutés indépendamment du type d'amas. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure IV.42.

La Figure IV.42 (b) montre qu'au bout de quelques secondes de recuit (autour de 5 s), les amas qui s'étaient formés dans l'alliage pendant l'irradiation disparaissent progressivement. En quelques secondes le nombre d'amas est passée de 70 à près de 20, soit une diminution de plus du tiers des amas formés sous irradiation. D'après la Figure IV.42 (a), la teneur des amas en solutés diminue dans le cas du Cu, Mn, Ni, Si, alors qu'elle est stationnaire dans le cas du P et semble même augmenter au cours du recuit.



(a) (b)

Figure IV.42. Etude de la stabilité thermique des amas formés dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de 5,8 × 10^{-4} dpa.s^{-1} jusqu'à la dose de 9,03 mdpa, puis recuit à 500 °C.
(a) Evolutions avec le temps MC des fractions précipitées de Cu, Mn, Ni, Si, et P.
(b) Evolution avec le temps MC du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de 1,01 × 10^{17} cm^{-3}).

Pour mieux caractériser l'effet du recuit sur les amas et mettre en évidence le type d'amas formés après recuit, nous avons analysé la composition des amas formés après l'irradiation (c'est-à-dire avant le recuit), et après le recuit. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.43. Elle indique que les complexes lacunes – solutés formés sous irradiation ont complètement disparus après le recuit. Les amas de lacunes n'étant pas stables à 500 °C, ils se dissocient par émission des lacunes qui diffusent rapidement vers les surfaces. Les solutés associés à ces amas regagnent la solution solide après dissociation de ces derniers, ce qui indique que les amas de solutés associés aux amas de lacunes ne sont pas stables.

D'autre part un certain nombre des amas interstitiels – solutés ont résisté au recuit post-irradiation, mais leur composition a évolué. Après le recuit ils sont principalement enrichis en P alors qu'ils étaient majoritairement enrichis en Mn après irradiation. A 500 °C, les amas d'interstitiels et de lacunes sont instables et se dissocient. Cependant, les interactions très fortes entre l'interstitiel et le P amène ce dernier à piéger efficacement les dumbbells dans des complexes interstitiels – P très stables qui résistent au recuit à 500 °C.

La Figure IV.43 montre enfin la présence après le recuit post-irradiation d'une densité importante de petits amas de solutés plus riches en Mn que les amas de solutés observés après irradiation. Au cours du recuit, le mouvement des DP a entraîné une réorganisation des solutés, réorganisation qui n'est sans doute pas terminée puisque les amas observés après le recuit ne sont pas ceux prévus à l'équilibre thermodynamique (Section V.D du Chapitre III).

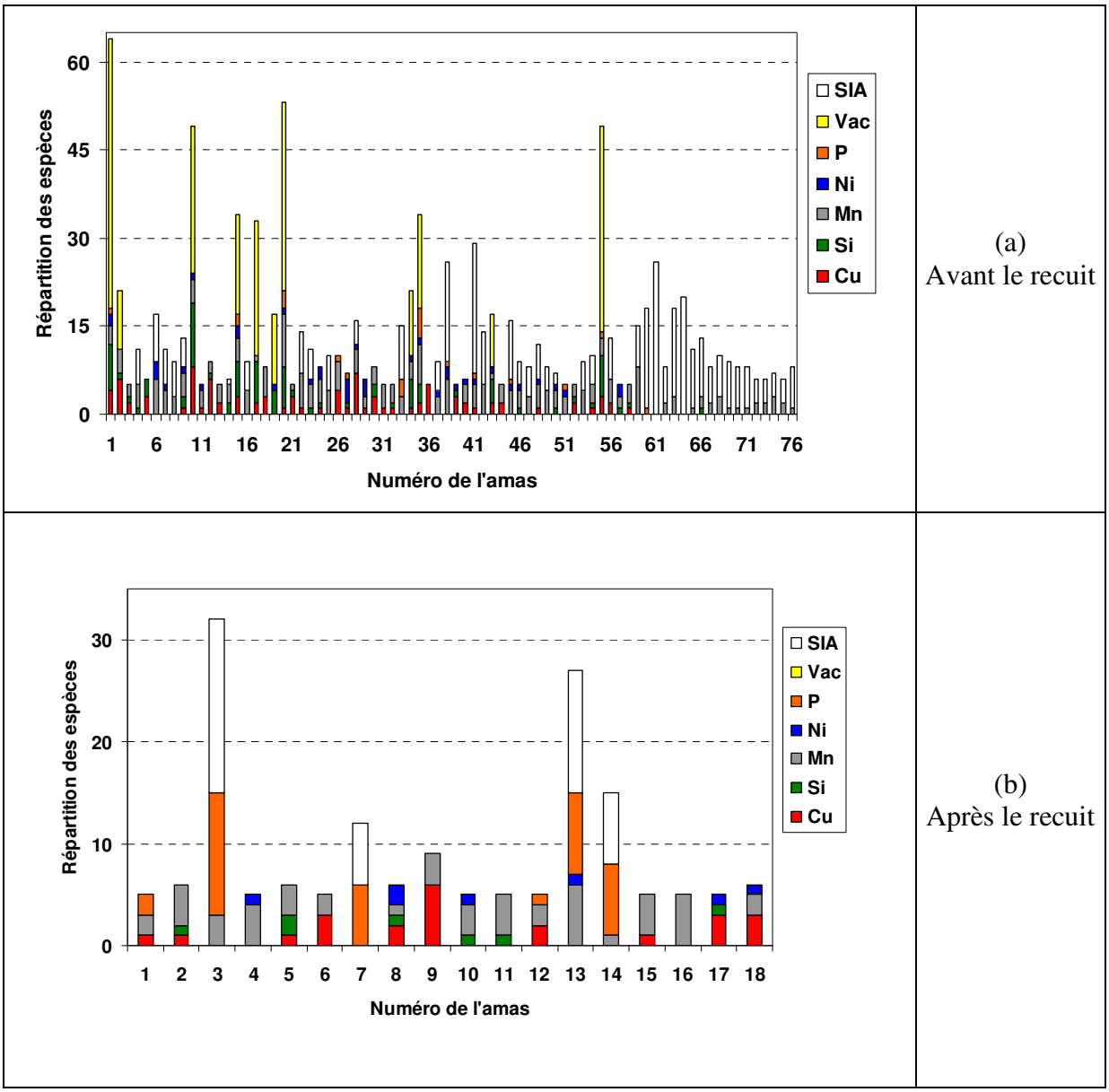


Figure IV.43. Comparaison des distributions des amas formés avant et après le recuit post-irradiation dans l'alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de 5,8 × 10^{-4} dpa.s^{-1} jusqu'à la dose de 9,03 mdpa, puis recuit à 500 °C.

VII.C. Influence de la teneur de l'alliage en Cu

Nous avons étudié l'influence de la concentration de Cu dans l'alliage complexe sur la cinétique de formation des amas et leur composition. Pour cette étude nous avons irradié aux neutrons à 300 °C sous un flux de 5,8 × 10^{-5} dpa.s^{-1} quatre alliages dont seules les compositions en Cu diffèrent. Ces alliages contiennent 1,31 %at. Mn, 0,68 %at. Ni, 0,43 %at. Si, et 0,02 %at. P, et leurs compositions en Cu sont de 0,055 %at. Cu, 0,1 %at. Cu, 0,15 %at. Cu, et 0,18 %at. Cu. La Figure IV.44 présente l'évolution avec la dose d'irradiation du nombre d'amas de solutés formés et du nombre moyen de solutés de solutés dans ces amas

pour l'intervalle de dose de l'étude. Nous rappelons que la composition des amas n'évolue pas avec la dose, comme nous l'avons montré sur la Figure IV.41.

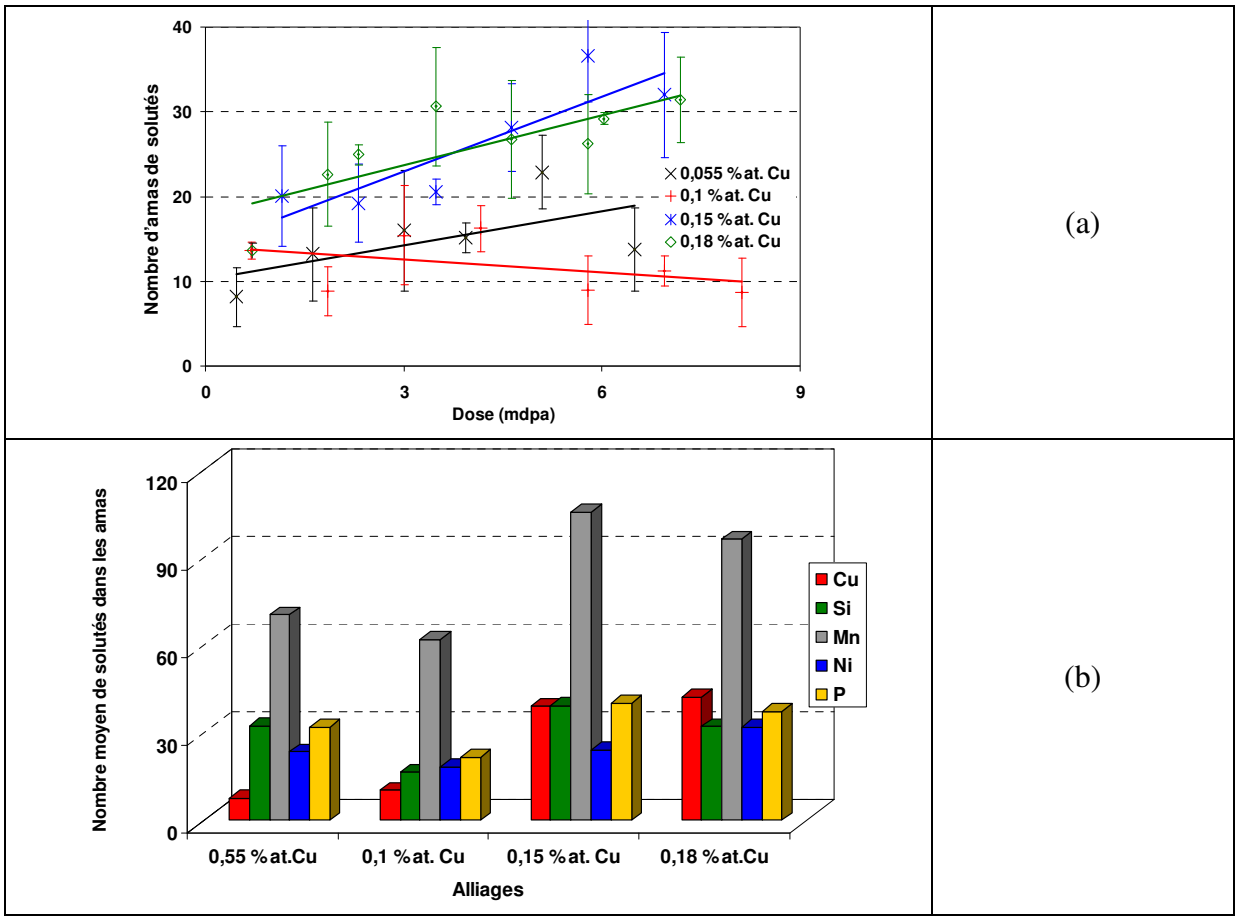


Figure IV.44. Etude de l'influence de la teneur en Cu de l'alliage sur la formation des amas de solutés dans des alliages contenant 0,055 %at. Cu, 0,1 %at. Cu, 0,15 %at. Cu, 0,18 %at. Cu, et par ailleurs 1,31 %at. Mn – 0,68 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,02 %at. P, irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5,8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}.
(a) Evolution avec la dose du nombre d'amas (1 amas correspond à une densité de $1,01 \times 10^{17}$ cm^{-3}).
(b) Composition moyenne des amas de solutés formés.

La Figure IV.44 (a) indique que l'évolution avec la dose du nombre d'amas de solutés formés est similaire d'une part dans les alliages contenant 0,055 %at. Cu et 0,1 %at. Cu et d'autre part dans les alliages 0,15 %at. Cu et 0,18 %at. Cu, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. Ces résultats suggèrent soit que le modèle n'est pas sensible à des variations de concentration de Cu de l'ordre 0,04 %at., soit que les doses étudiées sont trop faibles pour mettre en évidence des différences entre les alliages des deux groupes. La comparaison de l'évolution des densités entre les deux groupes montre que la cinétique de formation des amas de solutés augmente avec la concentration de Cu dans l'alliage. La Figure IV.44 (b) indique par ailleurs indique par ailleurs qu'entre les deux groupes d'alliages, il y a plus de solutés en amas dans les alliages plus concentrés en Cu. D'après la Figure IV.45, la teneur en Cu n'influence pas le nombre d'amas d'interstitiels et il est difficile de conclure sur son influence sur le nombre d'amas lacunaires. Par ailleurs, il est aussi important de noter que les résultats que nous présentons pour les alliages 0,055 %at. Cu et 0,1%at. Cu nécessitent d'être approfondis pour évaluer leur consistance puisque, comme nous l'avons montré dans la Section II, leurs teneurs en Cu sont en dessous des limites de sensibilité du modèle.

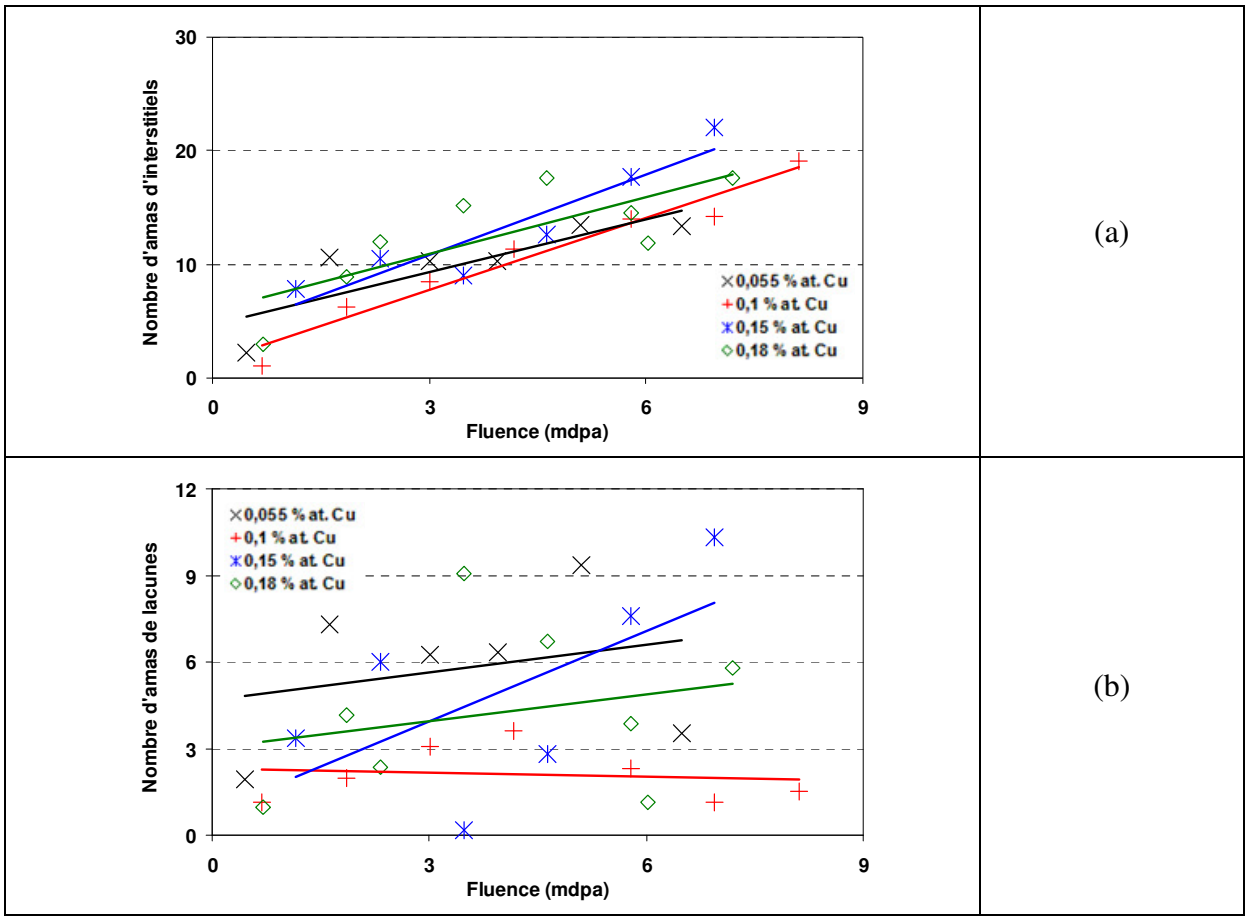


Figure IV.45. Etude de l'influence de la teneur en Cu de l'alliage sur la formation des amas de solutés dans des alliages contenant 0,055 %at. Cu, 0,1 %at. Cu, 0,15 %at. Cu, 0,18 %at. Cu, et par ailleurs 1,31 %at. Mn – 0,68 %at. Ni – 0,43 %at. Si – 0,02 %at. P, irradiés aux neutrons à 300 °C sous un flux de $5,8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Evolution avec la dose d'irradiation du nombre d'amas (a) d'interstitiels et (b) de lacunes.

VII.D. Rôle de la cascade sur la formation des amas de solutés

L'irradiation aux neutrons produisant des cascades de déplacements en plus des paires de Frenkel, nous avons étudié dans cette section le rôle joué par ces cascades sur la formation des amas de solutés. Nous avons comparé les cinétiques et les compositions d'amas obtenues pour des doses équivalentes dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié à 300 °C sous un flux identique ($5,8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}) d'électrons (flux de PF) ou de neutrons (flux de PF et de cascades de déplacements).

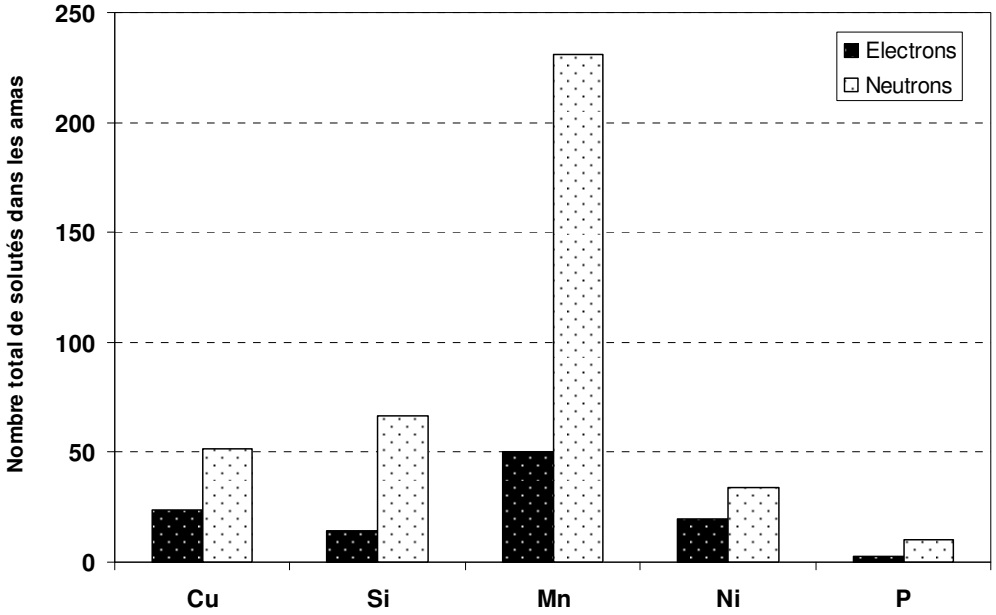


Figure IV.46. Etude de l'influence du type d'irradiation sur la teneur en Cu, Mn, Ni, Si, et P des amas formés dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié à 300 °C sous un flux de $5,8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}, jusqu'à une dose de 18,53 mdpa.

Les résultats de l'alliage irradié aux neutrons ont été présentés dans la Section VII.A. A 18,53 mdpa, 80 amas se sont formés dans l'alliage dont une trentaine d'amas de solutés purs, et une cinquantaine de complexes DP – solutés. L'analyse de l'alliage irradié aux électrons a mis en évidence la formation à cette dose de 27 amas. Nous avons comparé sur la Figure IV.46 les concentrations des amas en Cu, Mn, Ni, Si, et P pour les deux irradiations. Il apparaît clairement que la teneur des amas dans l'alliage irradié aux neutrons est plus importante : 2 fois plus d'atomes de Cu et de Ni sont présents dans les amas, 5 fois plus d'atomes de Mn et de Si, et 4 fois plus d'atomes de P.

La Figure IV.47 présente la composition des amas formés pour les deux irradiations. Une fois de plus, la différence est claire. Contrairement à l'alliage irradié aux neutrons dans lesquels toute une variété d'amas de solutés et de complexes DP – solutés apparaissent, seuls des petits amas de solutés de taille 5 ou 6 se sont formés dans l'alliage irradié aux électrons.

Les cascades de déplacement jouent donc un rôle important dans la formation des amas de solutés dans les alliages modèles et complexes. Elles produisent les amas de DP sur lesquels les solutés vont ségréguer de façon continue pour former des amas dont la taille augmente au fur et à mesure de l'irradiation. Ceci est en accord avec le mécanisme de ségrégation induite que nous avons mis en évidence pour expliquer la formation des amas dans la majorité des alliages étudiés dans ce chapitre.

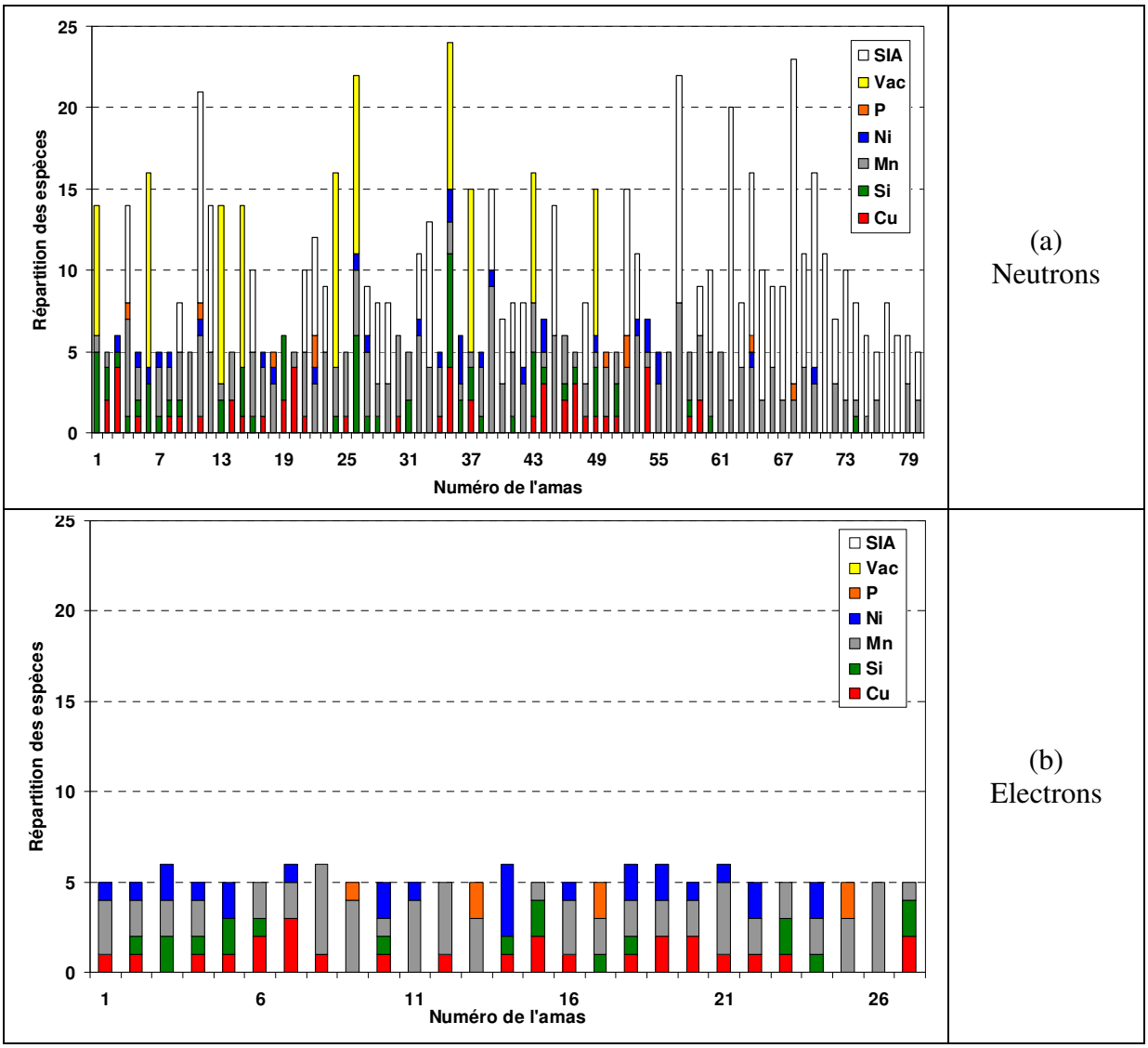


Figure IV.47. Comparaison des distributions des amas formés avant et après le recuit post-irradiation dans un alliage Fe – 0,18 %at. Cu – 1,38 %at. Mn – 0,69 %at. Ni – 0,47 %at. Si – 0,01 %at. P irradié à 300 °C sous un flux ($5,8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}) de neutrons ou d'électrons.

VIII. Discussions et conclusions

En conclusion de ce chapitre nous présentons dans le Tableau IV.1 l'ensemble des résultats que nous avons obtenus d'une part sur la nature, lorsqu'ils ont été observés, des amas de solutés qui se sont formés dans les alliages ainsi que les mécanismes qui expliquent leur formation, et d'autre part l'influence de la composition et des différents paramètres de l'irradiation. Le tableau met en évidence plusieurs points importants :

- Seul un mécanisme de type ségrégation induite peut expliquer la formation des amas de solutés dans les alliages irradiés à 300 °C et dont les teneurs en solutés sont proches de celles des aciers de cuves.
- Nous avons par ailleurs montré que les amas de Cu se forment principalement par ségrégation induite sur les amas de lacunes. Les amas de Mn se forment

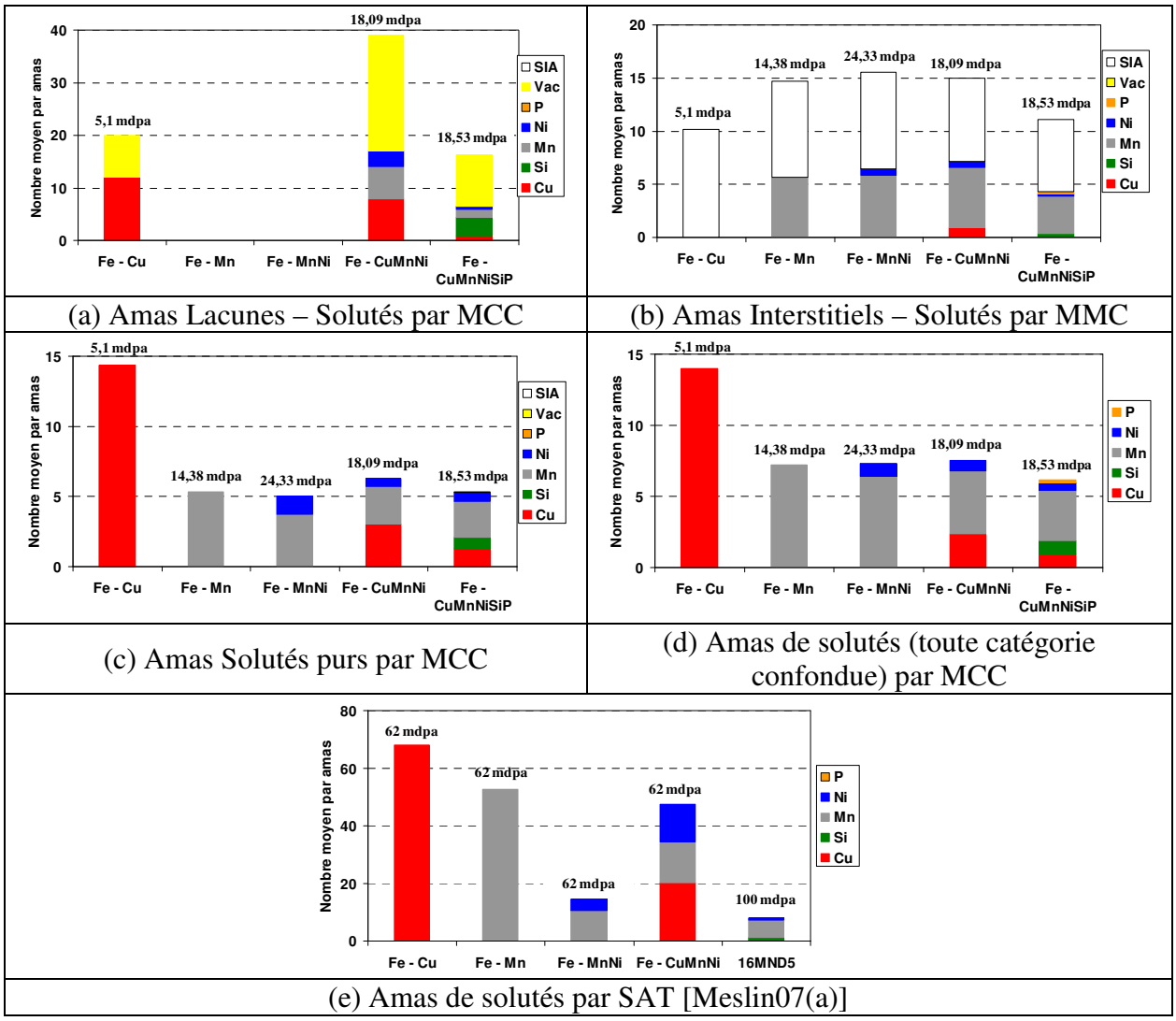
essentiellement par ségrégation induite sur les amas d'interstitiels, même si la ségrégation du Mn sur les amas de lacunes est aussi possible. Les amas enrichis en Si se forment par ségrégation de ce dernier sur les amas de lacunes. En ce qui concerne le P, nous avons montré qu'il peut ségréguer aussi bien sur les amas de lacunes que les amas d'interstitiels. L'enrichissement en Ni dans les amas n'est pas dû à un phénomène de ségrégation, mais à son entraînement du fait de son interaction avec le dumbbell.

- Par ailleurs, la mobilité des petits amas de DP peut conduire à l'agglomération de quelques solutés et ainsi contribuer à la formation des amas.
- Les tendances indiquées dans le Tableau IV.1 sont en accord avec la majorité des résultats expérimentaux, ce qui indique que le modèle reproduit correctement les effets des compositions d'alliages et des conditions d'irradiation.
- Le modèle indique également que les amas enrichis en Mn et Ni se forment dans les alliages dès les faibles doses. En revanche, leur densité est faible et constante au début (jusqu'à 30 mdpa par exemple pour l'alliage ternaire Fe – MnNi) et croît par la suite.
- Nous avons mis en évidence le rôle déterminant des cascades de déplacements dans la formation des amas de solutés via les amas de DP sur lesquels les solutés ségrégent.

		Amas de lacunes	Amas d'interstitiels	Amas enrichis en Cu		Amas enrichis en Mn, Ni, Si, P					Aciers de cuve
				Fe – (≤ 0,18Cu)	Fe – (≥ 0,18Cu)	Fe – Mn	Fe – Ni	Fe – Si	Fe – P	Fe – MnNi	
Mécanismes de formation		Stables pour Flux ≥ 1×10^{-4} dpa.s^{-1} et T ≤ 200 °C		Ségrégation induite sur amas de lacunes	Précipitation homogène	Ségrégation induite sur amas d'interstitiels	Pas de formation d'amas	Ségrégation induite sur amas de lacunes	Ségrégation induite sur amas de lacunes et d'interstitiels	Ségrégation induite sur les amas d'interstitiels (Mn) Entrainement du Ni	Ségrégation induite sur les amas de DP.
Dose		Densité ↑ Taille ↑ légèrement	Densité ↑ Taille ↑ légèrement	FP_{Cu} ↑ Densité ↑	FP_{Cu} ↑ Densité ↑	FP_{Mn} ↑ Densité ↑				FP_{Mn} ↑ FP_{Ni} → Densité ↑ à partir de ~ 30 mdpa	Densité ↑ linéairement FP_{Cu} FP_{Mn} FP_{Ni} FP_{Si} ↑ FP_{P} ↓ Composition des amas → Plus de Mn dans les amas
Flux			Densité ↑ Taille →		FP_{Cu} ↓ Densité ↓ Taille ↓					FP_{Mn} ↓ FP_{Ni} → Densité →	
Température		Densité ↓ Taille ↓	Densité ↓ Taille ↓	Aucun amas stable pour T ≥ 200 °C							
Composition chimique	Cu	Densité ↑ Taille ↓	Densité ↑ Taille ↓	FP_{Cu} ↑ Densité ↑ Taille →						Aucun effet significatif	Densité ↑ Solutés dans les amas ↑ Pas de sensibilité pour des différences de 0,04 %at.
	Mn				FP_{Cu} ↓ Densité ↑ Taille ↓						
	Ni				FP_{Cu} → Densité ↑ Taille ↓					FP_{Mn} → FP_{Ni} → Densité →	
	Si				FP_{Cu} → Densité ↑ Taille ↓						
	P				FP_{Cu} → Densité → Taille → %P et dose faibles						
	Mn et Ni	Densité ↑ Taille ↓ (Effet > Cu)	Densité ↑ Taille ↓ (Effet > Cu)	FP_{Cu} ↓ Densité ↓							

Tableau IV.1. Tableau récapitulatif des différents résultats de simulation sur la précipitation et la formation des amas de solutés et de DP dans les alliages modèles et les alliages complexes irradiés.

La Figure IV.48 indique le nombre moyen d'espèces par amas dans les complexes DP – solutés et les amas de solutés formés pour cinq catégories d'alliages : les alliages binaires Fe – Cu et Fe – Mn, l'alliage ternaire Fe – MnNi, l'alliage quaternaire Fe – CuMnNi et l'alliage complexe Fe – CuMnNiSiP.



(a) Amas Lacunes – Solutés par MCC

(b) Amas Interstitiels – Solutés par MMC

(c) Amas Solutés purs par MCC

(d) Amas de solutés (toute catégorie confondue) par MCC

(e) Amas de solutés par SAT [Meslin07(a)]

Figure IV.48. Comparaison simulation – expérience des espèces contenues dans les amas pour différents alliages.

Les complexes lacunes-solutés, interstitiels-solutés et les amas de solutés purs obtenus par MCC sont représentés séparément sur les Figure IV.48 (a), (b), (c). La Figure IV.48 (d) montre quant à elle la moyenne faite sur tous les amas de solutés sans distinction entre les différentes catégories, pour permettre la comparaison avec les résultats de SAT présentés sur la Figure IV.48 (e). Pour évaluer le nombre de solutés dans les amas de SAT, nous n'avons pas pris en compte le Fe[2]. Les amas observés dans nos simulations sont 2 à 4 fois plus petits que ceux observés expérimentalement.

[2] Pour déterminer le nombre d'atomes d'une espèce S dans les amas à partir des résultats de SAT, on suppose les amas sphériques de volume V_{amas}. A partir du diamètre de l'amas (tiré de la référence [Meslin07(a)]), et en considérant un volume atomique V_{at} = 11 Å^3, le nombre d'atome dans l'amas de l'espèce S est (V_{amas}/V_{at}) × s%, avec s% la teneur du soluté S dans l'amas.

En ce qui concerne la composition des amas, la Figure IV.48 met en évidence le bon accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux. Cependant d'après nos simulations, la composition diffère suivant que les solutés sont associés à des lacunes ou à des interstitiels, alors que la SAT ne met en évidence qu'une seule population d'amas. Il est possible que cette différence s'estompe avec le temps, les mesures de SAT ayant été faites pour des doses plus grandes. Il est également possible que les espèces retournent en solution solide dans la mesure où, comme l'ont montré les résultats du recuit post-irradiation, une grande majorité de ces amas ne sont pas stables lorsque l'on arrête le flux.

Les évolutions du nombre d'atomes de soluté dans les amas pour les différents alliages sont globalement assez similaires. Lorsque la complexité de l'alliage augmente :

- Le nombre d'atomes de Cu dans les amas diminue.
- Le nombre d'atomes de Mn diminue (moins par simulation qu'expérimentalement).

D'autre part, les amas contiennent moins d'atomes de Ni que de Mn et cette répartition est indépendante de l'alliage considéré.

La Figure IV.49 compare les densités d'amas observé dans nos simulations aux densités expérimentales de SAT et AP. Les mesures expérimentales ayant une fois de plus ayant été faites à des doses plus grandes que celles simulées, la densité expérimentale devrait être plus grande que la densité simulée. Cependant, notre modèle prédit le contraire, puisque les densités sont plus grandes que celles obtenues par SAT, en particulier dans le cas de l'alliage complexe. Cette différence pourrait être due à la faible statistique en SAT.

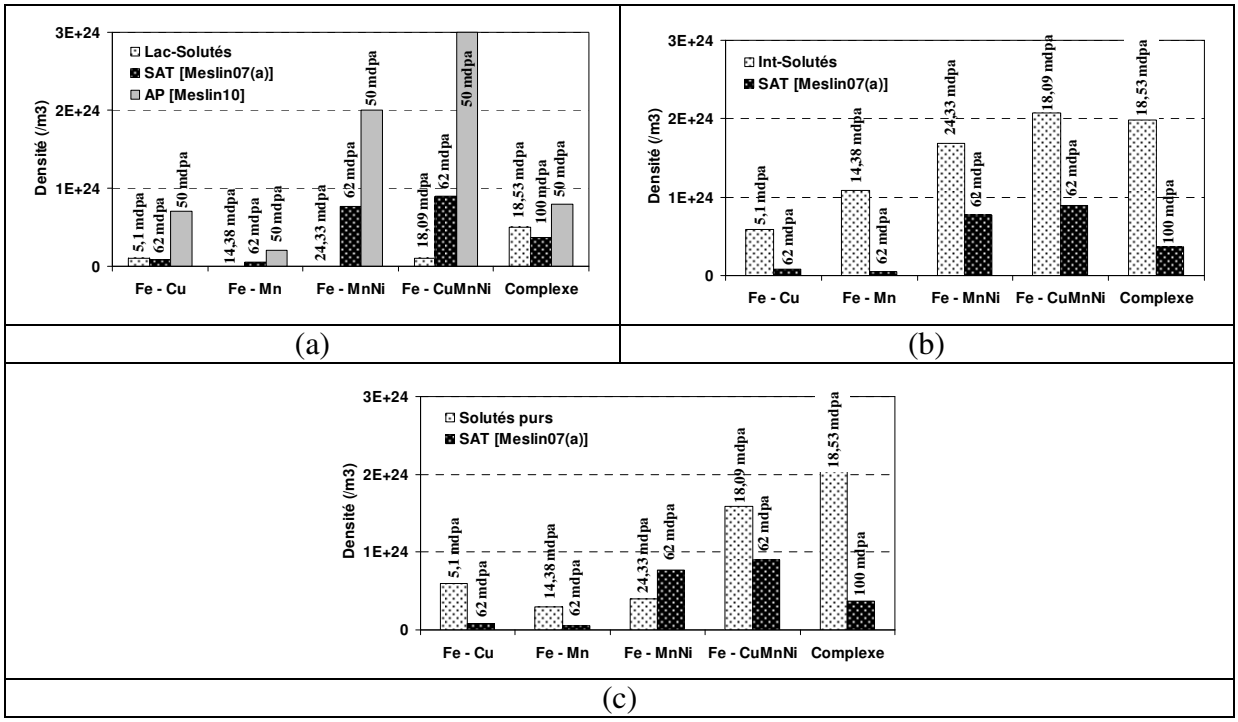


Figure IV.49. Comparaison simulation - expériences de SAT et AP des densités d'amas pour différents alliages.

Les densités obtenues avec notre modèle sont cependant très comparables avec les densités expérimentales puisqu'elles ont le bon ordre de grandeur. D'autre part, on constate que la densité tend à augmenter avec la complexité chimique de l'alliage considéré aussi bien par simulation qu'expérimentalement.
Nous avons également comparé la densité de complexes lacunes-solutés avec les résultats de mesures d'AP. L'évolution des densités avec la complexité de l'alliage est bien reproduite. Nos densités sont toutefois inférieures aux densités expérimentales. La sensibilité des mesures faites par AP pourrait expliquer en partie cette différence puisque nous n'avons considéré que les amas de taille supérieure à 5.

Pour conclure, notre modèle reproduit bien les tendances expérimentales et en particulier le fait que lorsque le nombre de solutés dans l'alliage augmente les amas sont plus petits et plus nombreux. Lorsque la dose augmente, le nombre d'amas croît linéairement (excepté pour les amas enrichis en Mn et Ni), leur taille est quasi constante (dans les cas analysés pour lesquels la taille a pu être déterminée assez précisément), et leur composition n'évolue pas.
Il est à noter que nos simulations sont restreintes dans l'intervalle des faibles doses (~ 20 mdpa), et sont bien en deçà des seuils de saturation observés expérimentalement.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit font partie des projets européens PERFECT et PERFORM60 et s'inscrivent dans une démarche de modélisation numérique par approche multi-échelles de l'évolution microstructurale de l'acier de cuve. L'objectif visé était de modéliser à l'échelle mésoscopique les effets du dommage d'irradiation sur les aciers des cuves des réacteurs nucléaires français. A cette échelle, le dommage se traduit par l'évolution de la microstructure de l'acier causée par la diffusion des défauts ponctuels (DP) créés pendant les cascades et les nombreuses interactions de ces derniers avec les solutés. On observe ainsi la formation de boucles interstitielles et de nano-cavités, la formation de précipités ou d'amas diffus enrichis en solutés, et la ségrégation d'atomes de solutés aux joints de grains.

Pour atteindre l'objectif fixé, nous avons utilisé un modèle de Monte Carlo Cinétique Atomique (MCCA) développé par Vincent dans le cadre de sa thèse. Ce modèle prend en compte de façon explicite les interactions entre les solutés et les DP (lacunes et interstitiels), et est paramétré en utilisant à la fois des résultats de calculs *ab initio* et ceux d'expériences ciblées. Nous avons amélioré et étendu ce modèle.

Le premier axe d'amélioration a concerné la description des interstitiels et de leur amas dans le modèle. L'interaction et la migration des complexes interstitiels – solutés sont décrits par une trentaine de paramètres déterminés par calculs *ab initio* : 6 pour chaque soluté (Cu, Mn, Ni, Si) au voisinage de l'interstitiel, et 3 pour le mono- et le di-interstitiel de fer. Nous avons basé l'optimisation de ces paramètres sur la simulation des expériences de recuits isochrones, suivis par résistivité électrique, du fer pur et d'alliages binaires préalablement irradiés aux électrons. La simulation de l'expérience de recuit isochrone dans le fer pur nous a permis d'optimiser les paramètres pour le mono- et le di-interstitiel. La simulation du recuit isochrone des alliages dilués binaires nous a permis d'optimiser, lorsque nécessaire, certains paramètres interstitiels – solutés, en préservant toutefois la nature positive ou négative des valeurs *ab initio*. Par ailleurs, l'analyse des évolutions des populations de DP et de leurs amas dans nos simulations a permis de proposer des interprétations des comportements observés qui, pour la majorité, étaient en accord avec les interprétations expérimentales, tandis que dans certains cas, nous avons réinterprété les comportements observés. Les exemples les plus seyants concernent entre autres l'absence de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Cu}$, $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Ni}$, et $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$ dans notre modèle, ou encore l'effet du Mn sur les recombinaisons corrélées.

Le deuxième axe d'amélioration a concerné la description plus fine de la chimie des alliages considérés, par l'introduction du phosphore (P) et du carbone (C), qui sont deux éléments dont l'importance est primordiale dans l'étude de la fragilisation sous irradiation : le P, en ségréguant sur les joints de grain, est le principal soluté responsable de la fragilisation intergranulaire. Parce qu'il interagit avec les DP, le C est susceptible de piéger ces derniers, ce qui peut modifier leur diffusion et par conséquent celle des solutés. Le P étant un soluté en substitution dans le Fe-α, il a été paramétré dans le modèle de la même façon que le Cu, le Mn, le Ni, et le Si. Les résultats obtenus montrent qu'il interagit fortement avec la lacune et

que le dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}P}$ est très stable, de sorte que sa diffusion est plausible autant par mécanisme lacunaire qu'interstitiel, même si cette dernière est plus favorisée. Nous avons présenté des résultats préliminaires de la ségrégation du P sous irradiation, qui montrent que le modèle reproduit correctement le phénomène et l'attribue majoritairement au transport du P par les interstitiels.
Le C et sa diffusion par des sauts entre sites octaédriques proches voisins sont maintenant pris en compte et traités dans le modèle de MCC. Positionné sur le réseau des sites octaédriques, le C interagit avec les autres atomes de C situés sur des sites 1er, 2nd, 3e, et 4e voisins uniquement, et le paramétrage des énergies de liaison C – C a mis en évidence la formation de précipités de C que nous avons assimilé improprement à des « carbures ». Dans le modèle, la liaison entre l'interstitiel et le C est possible, mais les deux espèces interagissent uniquement lorsqu'elles sont 7e voisins l'une de l'autre. L'interaction entre la lacune et le C est elle aussi attractive et les deux espèces interagissent lorsqu'elles sont 1er et 2nd voisins uniquement. Nous avons montré l'influence de cette interaction, qui en réduisant la diffusion de la lacune, contribue à modifier l'évolution des nanostructures dans les alliages par la réduction des cinétiques de précipitation. Nous avons enfin paramétré dans le modèle les interactions entre les solutés et le C, dont la portée est limitée aux interactions 1er et 2nd voisins. D'après les résultats des calculs *ab initio*, seule l'interaction Mn – C est attractive, en accord avec les données thermodynamiques.

Pour étudier le comportement des amas d'interstitiels au voisinage des solutés, nous avons déterminé par calculs *ab initio* un nombre important d'énergies de liaison et de migration des amas d'interstitiels glissiles et sessiles de taille 2 et 3 en présence des solutés. Ces énergies de liaison ont été comparées aux valeurs que prédit notre modèle en additionnant des interactions élémentaires interstitiels – solutés. Dans tous les cas étudiés, les résultats obtenus par les deux méthodes ont montré un bon accord, attestant ainsi de la validité de la règle d'additivité du modèle dans la prédiction de la stabilité des amas d'interstitiels en présence de solutés. Nous avons également comparé les énergies de migration *ab initio* aux valeurs des énergies d'activation prédites par notre modèle. Les résultats obtenus ont montré que le modèle surestime les barrières de migration des amas d'interstitiels, ce qui peut favoriser la réduction la mobilité de ces derniers dans les simulations d'irradiation.

En préambule aux simulations d'irradiation, nous avons étudié par simulation de Monte Carlo Metropolis les phases d'équilibre thermodynamique prédites par le modèle dans les alliages étudiés sous irradiation, afin d'identifier les cas pour lesquels la formation des solutés sous irradiation est susceptible d'être liée à un processus à l'équilibre, simplement accéléré par l'irradiation. En accord avec les données thermodynamiques de leurs digrammes de phases respectifs, nous avons montré qu'à 300 °C, seul le Cu est très peu soluble dans le Fe-α. Le modèle ne prédit pas la formation de phases stables enrichies en Mn et Ni dans l'alliage Fe – MnNi. Dans l'alliage Fe – CuMnNi fortement sursaturé en Cu (≥ 0,4 %at. Cu), le modèle prédit que l'enrichissement des amas en Mn et Ni ne se fait pas au dépend de leur appauvrissement en Cu, mais par la formation une enveloppe externe autour d'un cœur riche en Cu dont la taille moyenne est identique à celle des amas de Cu dans l'alliage binaire. Les résultats obtenus dans l'alliage Fe – CuMnNi faiblement sursaturé en Cu (≤ 0,1 %at. Cu) suggèrent que la formation de phases stables enrichies en Mn et Ni est thermodynamiquement favorable et qu'elle est due aux interactions que le Cu établit à la fois avec le Mn et le Ni. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution.

Nous avons finalement simulé par MCC l'irradiation sous flux dans les alliages de complexité chimique croissante, du fer pur aux alliages complexes de type Fe – CuMnNiSiP, pour l'essentiel à 300 °C et un flux de $5{,}8 \times 10^{-5}$ dpa.s^{-1}. Les doses atteintes sont de l'ordre de 10 à 30 mdpa suivant les cas, ce qui correspond aux premiers stades de la formation et de l'évolution des amas de solutés et DP. Les conclusions principales de ces simulations sont :

- Dans les alliages irradiés à 300 °C de composition proches de celles des aciers de cuves, les amas de solutés se forment par ségrégation induite. Plus précisément, l'enrichissement des amas en Cu et de Si a principalement lieu par ségrégation induite sur les amas de lacunes. L'enrichissement en Mn et P se produit essentiellement par ségrégation induite sur les amas d'interstitiels, mais aussi sur les amas de lacunes. L'enrichissement en Ni dans les amas n'est pas dû à un phénomène de ségrégation, mais à son entraînement du fait de son interaction avec le dumbbell. Par ailleurs, la mobilité des petits amas de DP peut conduire à l'agglomération de quelques solutés et ainsi contribuer à la formation d'amas.

- En fonction du nombre croissant d'espèces dans l'alliage, le nombre moyen de solutés par amas diminue et la densité d'amas augmente. En fonction de la dose, le nombre d'amas croît linéairement alors que leur taille reste quasiment constante.

- La comparaison d'irradiations aux neutrons et aux électrons nous a permis de mettre en évidence le rôle déterminant des cascades de déplacements et de la formation d'amas de DP dans celle des amas de solutés.

- Enfin, dans tous les alliages contenant du Ni et du Mn, la formation d'amas riches en Ni et Mn est observée dès le début de l'irradiation.

Une des perspectives de ce travail concerne l'optimisation du modèle. Certaines des simulations ont déjà nécessité plusieurs semaines en mode séquentiel pour n'atteindre que des doses encore faibles. 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. Une solution pourrait être l'adaptation de l'algorithme de dynamique accélérée développé par Voter [Voter02]. Par ailleurs, la parallélisation du code de MCCA, actuellement séquentiel, pourrait permettre d'utiliser les machines parallèles disponibles aujourd'hui et que nous avons utilisées pour effectuer les calculs *ab initio* par exemple. Une troisième piste serait le couplage du MCCA avec une approche MCCO lorsque les amas deviennent assez gros.
Ces optimisations du code devraient permettre d'améliorer les modèles physiques et les phénomènes décrits, par exemple en considérant un modèle énergétique plus compliqué pour déterminer plus finement les énergies de migration en fonction de l'environnement local. Par ailleurs ces optimisations permettront également de simuler des doses plus importantes avec des flux plus faibles et plus proches des flux utilisés pour les expériences réalisées dans les réacteurs expérimentaux ou des conditions de fonctionnement des centrales.
Enfin le carbone ayant été introduit tardivement dans le modèle, il faudra étudier son rôle sur la formation et l'évolution des amas sous irradiation.

Liste des Références

[Abe84]
H. Abe, T. Suzuki, S. Okada, Trans. Jpn. Inst. Met. **25** (1984) 215.

[Abe86]
H. Abe, J. Kor. Trans. Jpn. Inst. Met. **24** (1986) 612.

[Abe99]
H. Abe, E. Kuramoto, J. Nucl. Mater. **271&272** (1999) 209.

[Abe00]
H. Abe, E. Kuramoto, J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 174.

[Ackland97]
G. J. Ackland, D. J. Bacon, A. F. Calder, T. Harry, Philos. Mag. A **75** (1997) 713.

[Ackland04]
G. J. Ackland, M. I. Mendelev, D.J. Srolovitz, S. Han, A. V. Barashev, J. Phys. Condens. Matter **16** (2004) 1.

[Adjanor10]
G. Adjanor, S. Bugat, C. Domain, A. Barbu, J. Nucl. Mater. **406** (2010) 175.

[Akamatsu93]
M. Akamatsu, C. Brillaud, R. Lloret, C. Rieg, J. C. Van Duysen, RGN 6 (1993) 391.

[Akamatsu94]
M. Akamatsu-Jousset, Thèse de doctorat, Université de Paris 11 Orsay (1994).

[Allnatt82]
A. R. Allnatt, E. L. Allnatt, Phil. Mag. A **49** (1982) 625.

[Almazouzi10]
A. Almazouzi, Communication Privée.

[Arakawa06]
K. Arakawa, M. Hatanaka, E. Kuramoto, K. Onon; H. Hori, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 125506.

[Arndt64]
R. A. Arndt, A. C. Damask, Acta Metall. **12** (1964) 341.

[ASTM04]
ASTM E693, Annual Book of ASTM Standards, 12.02 (1994).

[Auger94]
P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, J. C. Van Duysen, J. Nucl. Mater. **211** (1994) 194.

[Auger95]
P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, D. Blavette, J. Nucl. Mater. **225** (1995) 225.

[Auger00]
P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J. C. Van Duysen, J. Nucl. Mater. **280** (2000) 331.

[Averback94]
R. S. Averback, J. Nucl. Mater. **216** (1994) 49.

[Bacon94]
D. J. Bacon, T. Diaz de la Rubia, J. Nucl. Mater. **216** (1994) 275.

[Bacon95]
D. J. Bacon, A. F. Calder, F. Gao, V. G. Kapinos, S. J. Wooding, Nucl. Instr. And Meth. B **102** (1995) 37.

[Bacon97]
D. J. Bacon, A. F. Calder, F. Gao, Rad. Eff. And Def. Sol. **141** (1997) 283.

[Balthesen65]
E. Balthesen ; K. Isebeck, H. Wenzl, Phys. Stat. Sol. **8** (1965) 603.

[Barashev02]
A. V. Barashev, Philos. Mag. A **82** (2002) 323.

[Barashev05]
A. V. Barashev, Philos. Mag. **85** (2005)1530.

[Barbu05]
A. Barbu, C. S. Becquart, J. L. Bocquet, J. Dalla Torre, C. Domain, Phil. Mag. **85** (2005) 541-547.

[Becquart00]
C. S. Becquart, C. Domain, A. Legris, J. C. Van Duysen, J. Nucl. Mater. **280** (2000) 73.

[Becquart04]
C. S. Becquart**,** C. Domain, actes de congrès de HNS (2004). Actes de la conférence internationale "High Nitrogen Steels", édités par N. Akdut, B.C. De Cooman & J. Foct, GRIPS media, p. 15 (2004).

[Becquart05]
C. S. Becquart, C. Domain, J. Foct, Phil. Mag. **85** (2005) 533.

[Becquart07]
C. S. Becquart, J. M. Raulot, G. Bencteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, H. Nguyen, Comp. Mater. Sc. **40** (2007) 119.

[Becquart10]
C. S. Becquart, C. Domain, Phys. Stat. Sol. **247** (2010) 9.

[Bergner08]
F. Bergner, A. Ulbricht, A. Gokhman, D. Erak, J. Nucl. Mater. **373** (2008) 199.

[Bergner10]
F. Bergner, M. Lambrecht, A. Almazouzi, J. Nucl. Mater. **399** (2010) 129.

[Blavette86]
D. Blavette, Thèse d'état, Université de Rouen (1986).

[Blöchl94]

P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953.

[Blythe00]
H. J. Blythe, H. Kronmüller, A. Seeger, F. Walz, Phys. Stat. Sol. A **181** (2000) 233.

[Bonjour63]
E. Bonjour, P. Moser, C. R. Acad. Sc. Paris **257** (1963) 1256.

[Bortz75]
A. B. Bortz, M. H. Kalos, L. Lebowitz, J. Comp. Phys. **17** (1975) 10.

[Brailsford81]
A.D. Brailsford, R. Bullough: Phil. Trans. R. Soc. London **302** (1981) 87.

[Brandes83]
E. A. Brandes, ed. Smithells metals reference book, London (1983).

[Brauer87]
G. Brauer, K. Popp, Phys. Status Solidi B **102** (1987) 79.

[Briant81]
C. L. Briant, Scripta Metall. **15** (1981) 1013.

[Bullough68]
R. Bullough, R. C. Perrin, Proc. Roy. Soc. London, A **305** (1968) 541.

[Buswell90]
J. T. Buswell, C. A. English, M. G. Hetherington, W. J. Phythian, G. D. W. Smith, G. M. Worrall, 14th Int. Symp. on Effects of Radiation in Materials, Andover, Massachussetts, ASTM-STP 1046, 2 (1990) 127

[Buswell93]
J. T. Buswell, C. J. Bolton, M. R. Wooton, Effects of Radiation on Materials, ASTM STP **1175** (1993) 332.

[Calder93]
A. F. Calder, D. J. Bacon, J. Nucl. Mater. **207** (1993) 25.

[CALPHAD]
http://www.calphad.org/

[Carter01]
R. G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J. M. Hyde, C. A. English, W. L. Server, J. Nucl. Mater. **298** (2001) 211.

[Cassayre60]
C. Cassayre, D. Dautreppe, J. Paulevé, C. R. Acad. Sc. Paris **251** (1960) 370.

[Caturla00]
M. J. Caturla, N. Soneda, E. Alonso, B. D. Wirth, T. Díaz de la Rubia, J. M. Perlado, J. Nucl. Mater., **276** (2000) 13.

[Cerezo03]
A. Cerezo, S. Hirosawa, I. Rozdilsky, G. D. W. Smith, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **361** (2003) 463.

[Christien04]
F. Christien, A. Barbu, J. Nucl. Mater. **324** (2004) 90.

[Cottrell49]
A. H. Cottrell, B. A. Bilby, Proc. Phys. Soc. London A (1949) 62.

[DaSilva76]
J. R. G. Da Silva, R. B. McLellan, Mater. Sci. Eng. **26** (1976) 83.

[DallaTorre05]
J. Dalla Torre, J. L. Bocquet, N. V. Doan, E. Adam and A. Barbu: Phil. Mag., **85** (2005) 549.

[DallaTorre06]
J. Dalla Torre, C. C. Fu, F. Willaime, A. Barbu, J. L. Bocquet, J. Nucl. Mater. **352** (2006) 42.

[Dautreppe64]
D. Dautreppe, V. Hivert, P. Moser, A. Salvi, C. R. Acad. Sc. Paris **258** (1964) 4539.

[DiazDeLaRubia92]
T. Diaz de la Rubia, M. W. Guinan, Mater. Sci. Forum **97-99** (1992) 23.

[DiazDeLaRubia94]
T. Diaz de la Rubia, M. W. Guinan, A. Caro, P. Scherrer, Rad. Eff. And Def. Sol. **131** (1194) 39.

[Dinsdale89]
A. T. Dinsdale, GTE Data for Pure Elements (PURE1). Calphad, 15 (1989) 317.

[Diu89]
B. Diu, C. Guthman, D. Lederer, B. Roulet, Physique Statistique, Hermann (1989) Chapitre 4.

[Domain01]
C. Domain, C. S. Becquart, Phys. Rev. B **65** (2001) 24103.

[Domain04(a)]
C. Domain, C. S. Becquart, L. Malerba, J. Nucl. Mater. **335** (2004) 121.

[Domain04(b)]
C. Domain, C. S. Becquart, J. Foct, Phys. Rev. B **69** (2004) 144112.

[Domain05]
C. Domain, C.S. Becquart, Phys. Rev. B **71** (2005) 21419.

[Doran70]
D. G. Doran, Rad. Eff. Def. Sol., **2** (1970) 249.

[Eason98]
E. A. Eason, J. E. Wright, G. R. Odette, Improved embrittlement correlations for reactor pressure vessel steels, Rapport NUREG/CR-6551 (1998).

[Edington65]
J. W. Edington, PracticalElectron Microscopy in Materials Science, ed. Macmillan Philips Technical Library (1965).

[Edwards99]
A. B. Edwards, K. J. Roberts, S. Pizzini, W. J. Phythian, Phil. Mag. A **79** (1999) 1295.

[Ehrhart86]

P. Ehrhart, K.H. Robrock, H.R. Schober, Phys. of Rad. Eff. In Crystals, MPCMS Vol. **13** (1986) Part 1.

[Eldrup97]
M. Eldrup, B. N. Singh, J. Nucl. Mater. **251** (1997) 132.

[Eldrup00]
M. Eldrup, B. N. Singh, J. Nucl. Mater. **276** (2000) 269.

[Eldrup02]
M. Eldrup, B. N. Singh, S. J. Zinkle, T. S. Byun, K. Farrell, J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 912.

[Eldrup03]
M. Eldrup, B. N. Singh, J. Nucl. Mater. **323** (2003) 346.

[English82]
C.A. English. J. Nucl. Mater. **108** (1982) 104.

[English96]
C. A. English, G. Gage, R. M. Boothby, S. R. Ortner, P. Hähner, H. Stamm, Rapport AEA-T-1077 (1996).

[English01]
C. A. English, S. R. Ortner, G. Gage, Effects of Radiation on Materials, ASTM STP **1405** (2001) 332.

[English02]
C. A. English, S. R. Ortner, Review of dose rate effects on RPV embrittlement, Rapport EPRI 1003529 (2002).

[Erhart81]
H. Erhart, H. J. Grabke, Met. Sci. **15** (1981) 401.

[Erginsoy64]
C. Erginsoy, G. H. Vineyard, A. Englert, Phys. Rev. **133**, A595 (1964).

[Eyre65]
B. L. Eyre, A. F. Bartlett, Philos. Mag **12** (1965) 261.

[Faulkner93]
R. G. Faulkner, N. C. Waite, E. A. Little, T. S. Morgan, Mater. Sc. Eng. A 171 (1993) 241.

[Faulkner98]
R. G. Faulkner, S. Song, P. E. J. Flewitt, M. Victoria, P. Marmy, J. Nucl. Mater. **189** (1998) 255.

[Finnis84]
M. W. Finnis, J. E. Sinclair, Philos. Mag. A **50** (1984) 45.

[Flewitt01]
P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, Grain Boundaries: Their Microstructure and Chemistry, ed. John Wiley & Sons Ltd (2001).

[Fu04]
C. C. Fu, F. Willaime, P. Ordejón, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 175503.

[Fu05]
C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J. L. Bocquet, A. Barbu, Nat. Mater. **4** (2005) 68.

[Fu08]
C. C. Fu, E. Meslin, A. Barbu, F. Willaime, V. Oison, Solid State Phenomena **139** (2008) 157.

[Fukuya03]
K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J. M. Hyde, J. Nucl. Mater. **312** (2003) 163.

[Gamez07]
L. Gamez, E. Martinez, J. M. Perlado, P. Cepas, M. J. Caturla, M. Victoria, J. Marian, C. Arevalo, M. Hernandez, D. Gomez, Fusion Eng. and Design **82** (2007) 2666.

[Gao00]
F. Gao, D. J. Bacon, Y. N. Ostesky, P. E. J. Flewitt, T. A. Lewis, J. Nucl. Mater. **276** (2000) 213.

[Gendt01]
D. Gendt, Thèse de doctorat, Université de Paris 11 Orsay (2001).

[Gibson60]
J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, Phys. Rev. **120** (1960) 1229.

[Glade05]
S. C. Glade, B. D. Wirth, G. R. Odette, P. Asoka-Kumar, P. A. Sterne, R. H. Howell, Phil. Mag. **85** (2005) 629.

[Golubov95]
S. I. Golubov, Y. N. Osetsky, A. Serra, A. V. Barashev, J. Nucl. Mater. **226** (1995) 252.

[Golubov00]
S. I. Golubov, Y. N. Osetsky, A. Serra, A. V. Barashev, J. Nucl. Mater. **277** (2000) 113.

[Hansen58]
M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, pub. McGraw-Hill Book Co. (1958).

[Harder88]
J. M. Harder, D. J. Bacon, Philos. Mag. A **58** (1988) 165.

[Hardouin02]
A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande, A. Barbu, J. Nucl.Mater., **302** (2002) 143.

[Hasiguti73]
R. R. Hasiguti, Nuc. Metall. **18** (1973) 1.

[Heinisch96]
H. L. Heinisch, B. N. Singh, J. Nucl. Mater. **232** (1996) 206.

[Heinisch97]
H. L. Heinisch, B. N. Singh, J. Nucl. Mater. **251** (1997) 77.

[HernandezMayoral10]
M. Hernadez-Mayoral, D. Gomez-Briceño, J. Nucl. Mater. **399** (2010) 146.

[Hempel00]
A. Hempel, M. Saneyasu, Z. Tang, M. Hasegawa, G. Brauer, F. Plazaola, S. Yamaguchi, F. Kano, A. Kawai, Effects of Radiation on Materials: 19th International Symposium, ASTM STP 1366 (2000) 560.

[Hivert70]
V. Hivert, R. Pichon, H. Bilger, P. Bichon, J. Verdone, D. Dautreppe, P. Moser, J. Phys. Chem. Solids **31** (1970) 1843.

[Hohenberg64]
P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) 864.

[Hori93]
F. Hori, Y. Aono, M. Takenaka, E. Kuramoto, Scripta Metall. et Mater. **29** (1993) 243.

[Hori99]
F. Hori, A. Morita, R. Oshima, J. Elec. Micr., **48** (1999) 585.

[Hornbogen60]
E. Hornbogen, R. C. Glenn, Trans. Metall. Soc. AIME **218** (1960) 1064.

[Hornbogen64]
E. Hornbogen, H. P. Jung, Z. Mettalk. **55** (1964) 691.

[Hurchand05]
H. Hurchand, S. D. Kenny, R. Smith, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **228** (2005) 146.

[ICSD]
http://icsd.fiz-karlsruhe.de/icsd/

[Jenkins01]
M. L. Jenkins, M. A. Kirk, Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy, Institute of Physics, Bristol (2001).

[Jiang03]
D. E. Jiang, E. A. Carter, Phys. Rev. B **67** (2003) 214103.

[Johnson64(a)]
R.A. Johnson, Phys. Rev. **134** (1964) 1329.

[Johnson64(b)]
R.A. Johnson, G. J. Dienes, A. C. Damask, Acta. Metall. **12** (1964) 1215.

[Johnson68]
R.A. Johnson: Phys. Rev., **174** (1968) 684.

[Johnson70]
R.A. Johnson: Phys. Rev. B **1** (1970) 3956.

[Johnson98]
M. D. Johnson, M. J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, J.Appl. Phys. **84** (1998) 1963.

[Jonsson98]
H. Jonsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions, Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, ed. B. J. Berne, G. Ciccotti et D. F. Coker (1998).

[Kasada01]
R. Kasada, T. Kitao, K. Morishita, H. Matsui, A. Kimura, Effects of Radiation on Materials: 20th International Symposium, ASTM STP 1405 (2001) 237.

[Kohn65]
W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) 1133.

[KenwayJackson93]
A. J. Kenway-Jackson, J. Mace, R. N. Thomas, W. J. Pythian, Rapport AEA-RS 4411 (1993).

[Kresse93]
G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **47** (1993) 558.

[Kresse96]
G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54** (1996) 11169.

[Kresse99]
G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B **59** (1999) 1758.

[Lambrecht08]
M. Lambrecht, L. Malerba, A. Almazouzi, J. Nucl. Mater. **378** (2008) 282.

[Lambrecht09]
M. Lambrecht, A. Almazouzi, J. Nucl. Mater. **385** (2009) 334.

[Lanore74]
J. M. Lanore, Rad. Effects **22** (1974) 153.

[LeClaire90]
A. D. Le Claire, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, ed. H. Mehrer, Landolt-Börnstein, **56** (1990) 480.

[Leclercq10]
S. Leclercq, D. Lidbury, S. Van Dyck, D. Moinereau, A. Alamo, A. Al Mazouzi, J. Nucl. Mater. **406** (2010) 193.

[Lê92]
T. N. Lê, A. Barbu, D. Liu, F. Maury, Scripta Metall. et Mater. **26** (1992) 771.

[Lee06]
B. J. Lee, Acta Mater. **54** (2006) 701.

[Little79]
E. A. Little, J. Nucl. Mater. **87** (1979) 11.

[Lowe78]
J. P. Lowe, Quantum Chemistry, Academic Press New York (1978) 509.

[Loyer10]

M. Loyer, E. Meslin, B. Radiguet, *Ségrégation/Précipitation induite par l'irradiation des des alliages modèle ferritiques*, Stage de Master 2, Université Pierre et Marie Curie (2010).

[Liu97]
C. L. Liu, G. R. Odette, B. D. Wirth, G. E. Lucas, Mater. Sci. and Eng. A **238** (1997) 202.

[Lunéville06]
L. Lunéville, D. Simeone, C. Jouanne, J. Nucl. Mater. **353** (2006) 89.

[Mansur87]
L. K. Mansur, "Mechanisms and Kinetics of Radiation Effects in Metals and Alloys,"*Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1987, pp. 377.

[Marian02]
J. Marian, B. D. Wirth, A. Caro, B. Sadigh, G. R. Odette, J. M. Perlado, T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev. B **65** (2002) 144102.

[Massalski96]
T. B. Massalski, H. Okamoto, Binary alloys phase diagrams, 2nd ed., Plenum New York (1996).

[Massardier05]
V. Massardier, E. Le Patezour, M. Soler, J. Merlin, Metall. Mat. Trans. A **36** (2005) 1745.

[Massoud10]
J. P. Massoud, S. Bugat, B. Marini, D. Lidbury, S. Van Dyck, J. Nucl. Mater. **406** (2010) 2.

[Mathon97]
M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C. H. de Novion, J. Nucl. Mater. **245** (1997) 224.

[Maury85]
F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser, Y. Loreaux, J. Phys. F **15** (1985) 1465.

[Maury86]
F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, Y. Loreaux, P. Moser, J. Phys. F **16** (1986) 523.

[Maury87]
F. Maury, P. Lucasson, A. Lucasson, F. Faudot, J. Bigot, J. Phys. F : Met. Phys. **17** (1987) 1143.

[Maury90]
F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser, F. Faudot, J. Phys., Condens. Matter **2**, (1990) 9291.

[Mendelev03]
M. I. Mendelev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, M. Asta, Philos. Mag. **83** (2003) 3977.

[Meslin07(a)]

E. Meslin, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2007).

[Meslin07(b)]
E. Meslin, C. C. Fu, A. Barbu, F. Gao, F. Willaime, Phys. Rev. B **75** (2007) 094303.

[Meslin10]
E. Meslin, M. Lambrecht, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner, L. Malerba, P. Pareige, B. Radiguet, A. Barbu, D. Gomez-Briceño, A. Ulbricht, A. Almazouzi, J. Nucl. Mater. **406** (2010) 73.

[Metropolis49]
N. Metropolis, S. Ulam, J. Am. Stat. Assoc. **44** (1949) 335.

[Metropolis53]
N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1087.

[Miller95]
M. K. Miller, R. Jayeram, K. F. Russell, J. Nucl. Mater. **225** (1995) 215.

[Miller00]
M. K. Miller, Atom Probe Tomography, Plenum Publishers/Kluwer Academic (2000).

[Miller03(a)]
M. K. Miller, K. F. Russel, M. A. Sokolov, R. K. Nanstad, J. Nucl. Mater. **320** (2003) 177.

[Miller03(b)]
M. K. Miller, B. D. Wirth, G. R. Odette, Mater. Sci. Engng A **353** (2003) 133.

[Mills95]
G. Mills, H. Jonsson, G. K. Schenter, Surface Science **324** (1995) 305.

[Miloudi97]
S. Miloudi, Thèse de doctorat, Université de Paris 11 Orsay (1997).

[Monkhorst76]
H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.

[Moser60]
P. Moser, D. Dautreppe, P. Brissonneau, C. R. Acad. Sc. Paris **250** (1960) 3963.

[Moser63]
P. Moser, D. Dautreppe, J. Phys. Rad. **24** (1963) 516.

[Möslang83]
A. Möslang, E. Albert, E. Recknagel, A. Weidinger, Hyperfine Interact. **15/16**, (1983) 409.

[Nagai01]
Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, M. Saneyasu, Phys. Rev. B **63** (2001) 134110.

[Nishizawa73]
T. Nishizawa, Bull. Inst. Met. **12** (1973) 401.

[Odette97]
G. R. Odette, B. D. Wirth, J. Nucl. Mater. **251** (1997) 157.

[Ortiz07]
C. J. Ortiz, M. J. Caturla, Phys. Rev. B, **75** (2007) 184101.

[Ortiz09]
C. J. Ortiz, M. J. Caturla, C. C. Fu, F. Willaime, Phys. Rev. B, **80** (2009) 134109.

[Osetsky97]
Y. N. Osetsky, M. Victoria, A. Serra, S. I. Golubov, V. Priego, J. Nucl. Mater. **251** (1997) 34.

[Osetsky00]
Y. N. Osetsky, D. J. Bacon, A. Serra, B. N. Singh, S. I. Golubov, J. Nucl. Mater. **276** (2000) 65.

[Pareige94]
P. Parege, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1994).

[Pareige97]
P. Pareige, R. E. Stoller, K. F. Russel, M. K. Miller, J. Nucl. Mater. **249** (1997) 165.

[Pareige02]
P. Pareige, F. Pétrecheau, Rapport CNRS (2002).

[Pareige06]
P. Pareige, B. Radiguet, A. Barbu, J. Nucl. Mater. **352** (2006) 75.

[Parr89]
R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules, Oxford Science Publication 1989.

[Perdew92]
J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46** (1992) 6671.

[Petrequin96]
P. Petrequin, Commission européenne, Ames Report No 6 (1996) PERFECT et PERFORM60 [Numéro spécial : FP6 IP PERFECT Project: Prediction of Irradiation Damage Effects in Reactor Components, J. Nucl. Mater. **406** (2010) 1-204].

[Potapovs69]
U. Potapovs, J. R. Hawthorne, Nuclear Applications **6** (1969) 27.

[Pythian95]
W. J. Pythian, R. E. Stoller, A. J. E. Foreman, A. F. Calder, D. J. Bacon, J. Nucl. Mater. **223** (1995) 245.

[Radiguet04]
B. Radiguet, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2004).

[Radiguet07]
B. Radiguet, A. Barbu, P. Pareige, J. Nucl. Mater. **360** (2007) 104.

[Radiguet09]
B. Radiguet, P. Pareige, A. Barbu, Nucl. Instr. Methods : Phys. Res. B **267** (2009) 1496.

[Robinson94]

M. T. Robinson, J. Nucl. Mater. **216** (1994) 1.

[Rochegude86]
P. Rochegude, J. Foct, Phys. Status Solidi A **98** (1986) 51.

[Rosato89]
V. Rosato, Acta Metall. **37** (1989) 2759.

[Sakurai81]
T. Sakurai, Y. Kuk, A. K. Birchenall, H. W. Pickering, H. J. Grabke, Scripta Metall. **15** (1981) 535.

[Salje77]
G. Salje, M. Feller-Kniepmeier, J. Appl. Phys. **48** (1977) 1833.

[Sawada05]
H. Sawada, K. Kawakami, M. Sugiyama, Mat. Trans., **46** (2005) 1140.

[Sinclair10]
C. W. Sinclair, M. Perez, R. G. A. Veiga, A. Weck, Phys. Rev. B **81** (2010) 224204.

[Smith06]
W. F. Smith, J. Hashemi, Foundations of Materials Science and Engineering, ed. McGraw-Hill (2006).

[Soisson06]
F. Soisson, J. Nucl. Mater. **349** (2006) 235.

[Soneda98]
N. Soneda, T. Diaz de la Rubia, Philos. Mag. **78** (1998) 995.

[Soneda01]
N. Soneda, T. Diaz de la Rubia, Philos. Mag. A **81** (2001) 331.

[Soneda03]
N. Soneda, S. Ishino, A. Takahashi, K. Dohi, J. Nucl. Mater. **323** (2003) 169.

[Stoller87]
R. E. Stoller, G. R. Odette, 13th International Symposium, ASTM STP 955, F. A. Garner, N. H. Packan, A. S. Kumar, Editors, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1987, pp. 371-392.

[Stoller92]
R. E. Stoller, M. L. Grossbeck, L. K. Mansur, 15th International Symposium, ASTM STP 1125, R. E. Stoller, A. S. Kumar, D. S. Gelles, Editors, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1992, pp. 517-529.

[Stoller97]
R. E. Stoller, G. R. Odette, B. D. Wirth, J. Nucl. Mater. **251** (1997) 49.

[Stoller02]
R. E. Stoller, J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 935.

[Stoller08]
R. E. Stoller, S. I. Golubov, C. Domain, C. S. Becquart, J. Nucl. Mater **382** (2008) 77.

[Tabata81]
T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki, M. Isshiki, Scripta Metall. **15** (1981) 1317.

[Takaki83]
S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek, H. Schultz, Radiat. Eff. **79** (1983) 87.

[Tapasa07]
K. Tapasa, A. V. Barashev, D. J. Bacon, Y. N. Osetsky, Acta Mater. **55** (2007) 1.

[Terentyev07]
D. A. Terentyev, L. Malerba, M. Hou, Phys. Rev. B **75** (2007) 104108.

[Terentyev08(a)]
D. A. Terentyev, T. P. C. Klaver, P. Olsson, M. C. Marinica, F. Willaime, C. Domain, L. Malerba, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 145503.

[Terentyev08(b)]
D. Terentyev, L. Malerba, P. Klaver, P. Olsson, J. Nucl. Mater. **382** (2008) 126.

[THERMOCALC]
www.thermocalc.com

[Vanderbilt90]
D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.

[Vasiliev96]
A. A. Vasiliev, V.V. Rybin, A. A. Zisman, J. Nucl. Mater. **231** (1996) 249.

[Vehanen82]
A. Vehanen, P. Hautojarvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, P. Moser, Phys. Rev. B **25** (1982) 762.

[Verheyen06]
K. Verheyen, M. Jardin, A. Almazouzi, J. Nucl. Mater. **351** (2006) 209.

[Vigier65]
P. Vigier, V. Hivert, P. Moser, E. Bonjour, C. R. Acad. Sc. Paris **260** (1965) 3359.

[Vigier68]
P. Vigier, P. Moser, Mém. Scient. Rev. Métallurgie **65** (1968) 189.

[Vincent06(a)]
E. Vincent, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2006).

[Vincent06(b)]
E. Vincent, C. S. Becquart, C. Domain, J. Nucl. Mater. **351** (2006) 88.

[Vincent08]
E. Vincent, C. S. Becquart, C. Domain, C. Pareige, P. Pareige, J. Nucl. Mater. **373** (2008) 387.

[Vineyard57]
G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3** (1957) 121.

[VonNeumann45]
J. Von Neumann, S. Ulam, Bull. Am. Math. Soc. **51** (1945) 660.

[Vosko80]
S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.

[Voter02]
A. F. Voter, F. Montalenti, T. C. Germann, Annu. Rev. Mater. Res. **32** (2002) 321.

[Wallenius05]
J. Wallenius, P. Olsson, C. Lagerstedt, Nucl. Instrul. And Meth. B **228** (2005) 122.

[Wert50]
C. A. Wert, Phys. Rev. **79** (1950) 601.

[Willaime05]
F. Willaime, C. C. Fu, M. C. Marinica, J. Dalla Torre, Nucl. Instr. Methods : Phys. Res. B **228** (2005) 92.

[Williamson53]
G. K. Williamson, R. E. Smallmann, Acta. Crystallogr. **6** (1953) 361.

[Wirth97]
B. D. Wirth, G. R. Odette, D. Maroudas, G. E. Lucas, J. Nucl. Mater. **244** (1997) 185.

[Woo91]
C. H. Woo, B. N. Singh, H. L. Heinisch: J. Nucl. Mater. **179-181** (1991) 951.

[Wooding95]
S. J. Wooding, D. J. Bacon, W. J. Pythian, Philos. Mag. A **72** (1995) 1261.

[Wooding98]
S. J. Wooding, L. M. Howe, F. Gao, A. F. Calder, D. J. Bacon, J. Nucl. Mater. **254** (1998) 191.

[Xu07]
Q. Xu, T. Yoshiie, K. Sato, Phys. Status Solidi C4 (2007) 3573.

[Yanagita00]
S. Yanagita, Q. Xu, T. Yoshiie, H. Ino, Effects of Radiation on Materials: 19th International Symposium, ASTM STP 1366 (2000) 516.

[Young66]
W. M. Young et E. W. Elcock, Proc. phys. Soc. **89** (1966) 735.

Annexe 1 : Les méthodes expérimentales

I. La Sonde Atomique Tomographique

La SAT [Blavette86] [Miller00] [Meslin07(a)] permet de suivre au cours de l'irradiation la l'évolution des cinétiques de ségrégation des solutés. Elle est connue pour être la plus efficace en matière d'analyses chimiques à l'échelle nanométrique des amas enrichis en solutés formés dans l'alliage, car elle permet de caractériser avec précision leur densité, leur taille, et leur composition chimique, et par ailleurs de déterminer la composition de la matrice. Pour avoir accès à ces informations, l'échantillon analysé, mis sous forme de pointe (par polissage électrolytique), est reconstruit en volume par évaporation des atomes : 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. 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. Il est 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 reconnu par son rapport masse sur état de charge (*M/n*), et la mesure du temps de vol donne 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. 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 Å. La résolution en profondeur est, en revanche, atomique. Les volumes analysés étant petits, pour que les propriétés obtenues soient représentatives du matériau, il faut que les solutés soient répartis de façon homogène. Par ailleurs, le rendement de détection n'est que de 50 % typiquement et il peut exister un certain nombre d'artéfacts techniques, telles que le recouvrement spatial des charges lorsque deux faisceaux d'électrons arrivent en même temps et au même endroit sur le détecteur, ou les phénomènes d'évaporation ou de rétention préférentielles. Notons enfin que cette technique ne permet d'avoir accès à aucune information sur les amas de DP. De nombreuses améliorations sont constamment apportées sur cette technique. Aujourd'hui, l'impulsion laser a remplacé les impulsions électriques d'affiner les pics des spectres et d'éviter les recouvrements, et par ailleurs, les volumes analysés sont de plus en plus grands (typiquement entre 5×10^3 et 5×10^5 nm^3) en plaçant les détecteurs de plus en plus près de l'échantillon.

II. L'Annihilation des Positons

Les positons sont les antiparticules des électrons. Ils sont attirés par les électrons et repoussés par les noyaux des atomes. Par conséquent ils sont très sensibles à tous les types d'amas de lacunes et les complexes lacunes – solutés dans lesquels les répulsions sont faibles [Nagai01] [Eldrup97] [Lambrecht08] [Lambrecht09]. Ces objets jouant un rôle important dans la fragilisation sous irradiation des aciers de cuve des REP, l'AP devient alors une technique de choix pour analyser leur comportement. Les positons sont émis par une source radioactive qui

est généralement du Na^{22}. Ils 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. De plus, du fait des différences d'affinités entre les positons et les différents solutés du matériau, les positons s'annihilent avec des probabilités différentes dans les précipités, permettant ainsi de caractériser la nature des solutés dans les complexes. L'AP permet de détecter des objets de taille ≥ 0,1 nm même à très faible concentration (≥ 1 ppm). C'est une technique à nature « auto – chercheuse » non destructive. Cependant, la mesure du temps de vie des positons est extrêmement sensible à la taille des amas de lacunes lorsque ceux-ci sont petits : à partir d'environ 50 lacunes, le temps de vie sature rendant impossible l'évaluation de la taille de l'amas. D'autre part, pour les complexes de type lacunes – solutés, le temps de vie du positon n'est pas influencé par le nombre d'atomes de solutés, et il peut être associé à plusieurs types de solutés. Ainsi, l'AP est bien adaptée pour les alliages modèles, mais les interprétations sont difficiles dans le cas des aciers industriels.

III. La Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

L'analyse des matériaux par DNPA [Akamatsu94] [English96] est capable de caractériser la distribution en taille des objets nanométriques induits par l'irradiation dans les alliages modèles et les aciers de cuve. Pour cela, un faisceau de neutrons est envoyé sur l'échantillon à analyser, et l'intensité et l'angle de diffusion après leurs interactions avec la matière sont mesurés. Pour des matériaux ferromagnétiques, l'intensité diffusée est composée d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique. 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. Cette technique permet de détecter des objets de taille ≥ 0,5 nm. Elle offre la possibilité de caractériser des volumes de quelques dizaines de mm^3 dans lesquels quelques millions d'objets peuvent être analysés. Par ailleurs, elle permet d'obtenir des informations sur la composition moyenne des amas en utilisant le ratio entre les contributions magnétique et nucléaire. Grâce à la faible absorption des neutrons dans les métaux, la méthode est non destructive et applicable à des échantillons massifs. La taille des objets détectés permet l'analyse d'objets, non accessibles par MET, par exemple. 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. D'autre part, la DNPA ne fournit aucune information fiable sur la nature du dommage matriciel. Ainsi, les boucles de dislocations, par exemple, sont mal détectées par cette méthode.

IV. La Microscopie Electronique en Transmission

La MET [Edington65] [Jenkins01] est une technique capable de détecter des amas de DP (lacunes et interstitiels) induits par l'irradiation, qui ont une taille ≥ 1,5 nm. Il s'agit d'une technique d'analyse permettant d'obtenir l'image projetée en deux dimensions de la structure interne d'un matériau préparé sous la forme d'une lame mince de quelques centaines de nm d'épaisseur. Pour cela, un faisceau d'électrons est envoyé sur la zone à analyser. Il est

transmis à travers l'´echantillon et/ou diffracté par les plans réticulaires proches ou en conditions de Bragg. Les images obtenues permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la densité et la taille des boucles de dislocation et des cavités.

Annexe 2 : Les interactions de paires lacune - solutés

$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Fe)}$	-0,611	$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-lac)}$	-0,163	$\varepsilon^{(1)}_{(lac-Cu)}$	-0,102	$\varepsilon^{(1)}_{(Cu-Mn)}$	-0,365
$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-Fe)}$	-0,611	$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-lac)}$	-0,163	$\varepsilon^{(2)}_{(lac-Cu)}$	-0,180	$\varepsilon^{(2)}_{(Cu-Mn)}$	-0,621
$\varepsilon^{(1)}_{(lac-lac)}$	0,126	$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Cu)}$	-0,480	$\varepsilon^{(1)}_{(lac-Ni)}$	-0,213	$\varepsilon^{(1)}_{(Cu-Si)}$	-0,611
$\varepsilon^{(2)}_{(lac-lac)}$	-0,014	$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-Cu)}$	-0,571	$\varepsilon^{(2)}_{(lac-Ni)}$	-0,193	$\varepsilon^{(2)}_{(Cu-Si)}$	-0,566
$\varepsilon^{(1)}_{(Cu-Cu)}$	-0,414	$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Ni)}$	-0,651	$\varepsilon^{(1)}_{(lac-Mn)}$	-0,038	$\varepsilon^{(1)}_{(Cu-Ni)}$	–0,540
$\varepsilon^{(2)}_{(Cu-Cu)}$	-0,611	$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-Ni)}$	-0,596	$\varepsilon^{(2)}_{(lac-Mn)}$	-0,203	$\varepsilon^{(2)}_{(Cu-Ni)}$	–0,576
$\varepsilon^{(1)}_{(Ni-Ni)}$	-0,626	$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Mn)}$	-0,446	$\varepsilon^{(1)}_{(lac-Si)}$	-0,344	$\varepsilon^{(1)}_{(Cu-P)}$	-0,695
$\varepsilon^{(2)}_{(Ni-Ni)}$	-0,611	$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-Mn)}$	-0,631	$\varepsilon^{(2)}_{(lac-Si)}$	-0,248	$\varepsilon^{(2)}_{(Cu-P)}$	-0,681
$\varepsilon^{(1)}_{(Mn-Mn)}$	-0,271	$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-Si)}$	-0,683	$\varepsilon^{(1)}_{(lac-P)}$	-0,398	$\varepsilon^{(1)}_{(Ni-Mn)}$	-0,366
$\varepsilon^{(2)}_{(Mn-Mn)}$	-0,611	$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-Si)}$	-0,656	$\varepsilon^{(2)}_{(lac-P)}$	-0,341	$\varepsilon^{(2)}_{(Ni-Mn)}$	-0,496
$\varepsilon^{(1)}_{(Si-Si)}$	-0,549	$\varepsilon^{(1)}_{(Fe-P)}$	-0,696			$\varepsilon^{(1)}_{(Ni-Si)}$	-0,723
$\varepsilon^{(2)}_{(Si-Si)}$	-0,611	$\varepsilon^{(2)}_{(Fe-P)}$	-0,651			$\varepsilon^{(2)}_{(Ni-Si)}$	-0,521
$\varepsilon^{(1)}_{(P-P)}$	-0,611					$\varepsilon^{(1)}_{(Ni-P)}$	-0,866
$\varepsilon^{(2)}_{(P-P)}$	-0,611					$\varepsilon^{(2)}_{(Ni-P)}$	-0,616
						$\varepsilon^{(1)}_{(Mn-Si)}$	-0,488
						$\varepsilon^{(2)}_{(Mn-Si)}$	-0,316
						$\varepsilon^{(1)}_{(Mn-P)}$	-0,681
						$\varepsilon^{(2)}_{(Mn-P)}$	-0,621
						$\varepsilon^{(1)}_{(Si-P)}$	-0,448
						$\varepsilon^{(2)}_{(Si-P)}$	-0,566

Tableau 2.1. Tableau récapitulatif des interactions de paires (en eV) utilisées dans ce travail pour déterminer l'énergie du système Fe – CuMnNiSiP avec des lacunes.

Annexe 3 : Etude paramétrique des énergies de liaison et de migration dumbbells - solutés

L'étude a été faite dans le fer pur et des alliages Fe – X (ou X représente un soluté modèle) irradiés jusqu'à une dose de $2{,}31 \times 10^{-4}$ dpa et recuit par paliers de 3 K toutes les 300 s. Nous avons étudié sept cas différents pour lesquels nous avons considéré toutes les interactions nulles à part l'interaction étudiée :

Cas 1 : Influence isolée de la formation d'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-X}}$ dont l'énergie de migration est identique à celle de l'interstitiel de fer. Il s'agit donc de l'étude de l'influence de l'interaction $E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$ et de la condition $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X = E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$.

Cas 2 : Influence isolée de la formation d'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-X}}$ dont l'énergie de migration est inférieure à celle de l'interstitiel de fer, c'est-à-dire l'étude de l'interaction $E_b^{mixed}(Fe^{dumb_i} - X^{dumb_i})$ et de la condition $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X < E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$.

Cas 3 : Influence isolée de la formation d'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-X}}$ dont l'énergie de migration est supérieure à celle de l'interstitiel de fer ($E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X > E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$).

Cas 4 : Influence isolée du piégeage d'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-X}}$ par un atome de soluté X situé sur un site en compression (interaction $E_b^{comp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeX})$).

Cas 5 : Influence isolée de la formation d'un hétéro-interstitiel mixte $\langle 110 \rangle_{\text{X-X}}$. représentée par le terme $E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - X^{dumb_i})$.

Cas 6 : Influence isolée du piégeage d'un dumbbell de fer par un atome de soluté X situé sur un site en compression, caractérisée par le paramètre $E_b^{comp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$.

Cas 7 : Influence isolée du piégeage d'un dumbbell de fer par un atome de soluté X situé sur un site en tension, soit le terme $E_b^{tens}(X^{1nnTens} - dumb_{FeFe})$.

Pour chaque cas, nous avons considéré six concentrations différentes du soluté X dans l'alliage : 0,005 %at. – 0,01 %at. – 0,04 %at. – 0,1 %at. – 1 %at. – 3 %at.

V. Formation du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-X}}$

V.A. Cas 1 : $E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-X = E_m^{\langle 110 \rangle} Fe-Fe$

Pour cette étude, nous avons considéré un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-X}}$ avec une énergie de liaison égale à 0,37 eV, comme la valeur de l'énergie de liaison du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-Mn}}$ obtenue par Vincent. Par ailleurs, le dumbbell mixte diffuse avec une énergie de migration égale à celle du dumbbell de fer, soit 0,31 eV. La Figure 3.1 présente les spectres de recuit isochrone obtenus.

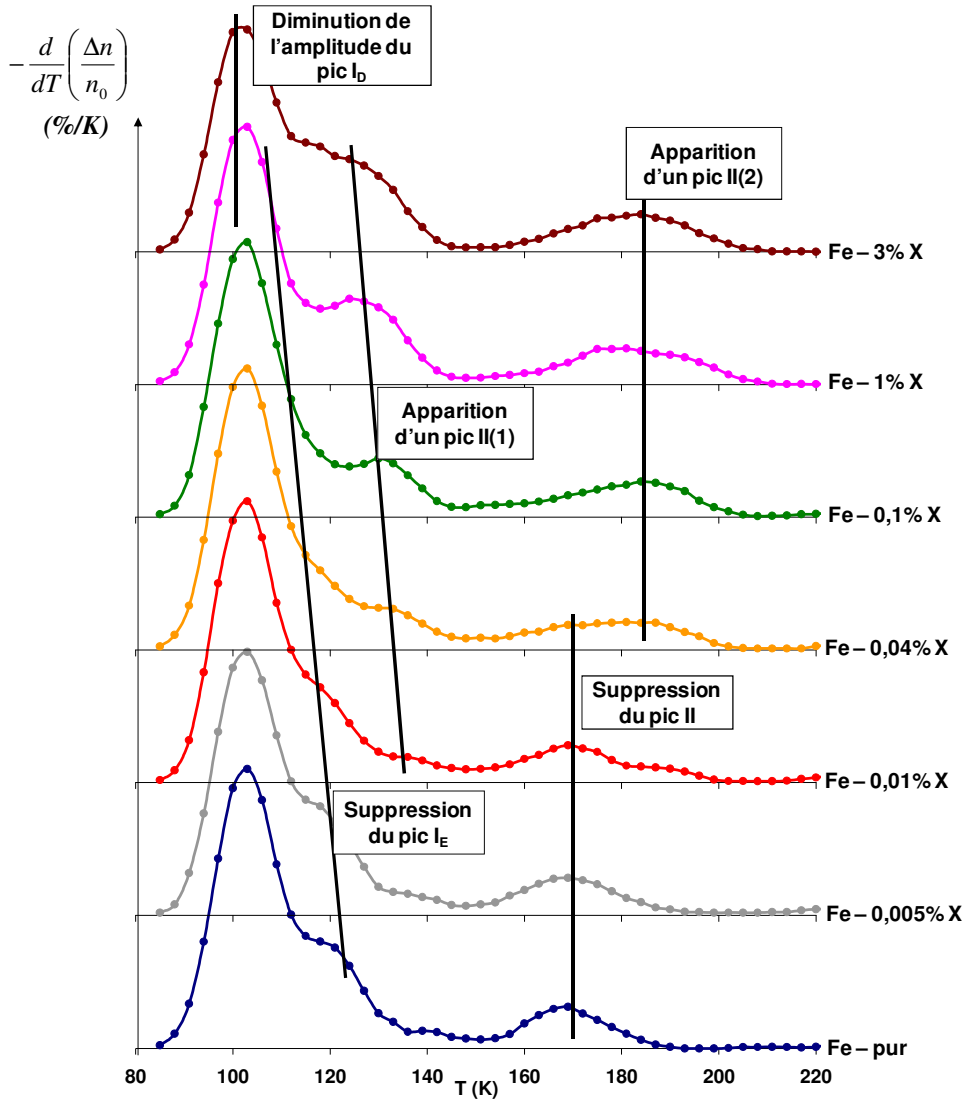


Figure 3.1. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence de la formation de dumbbells mixtes ⟨110⟩$_{Fe\text{-}X}$ qui diffusent avec une énergie de migration identique à celle de l'interstitiel de fer. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

Elle montre que, lorsqu'un dumbbell mixte est stable et diffuse avec une énergie de migration identique à celle de l'interstitiel de fer, plusieurs effets sur les pics des niveaux I et II sont envisageables :

- La diminution de l'amplitude du pic I_D pour les alliages 1 et 3 %at.
- La suppression progressive du pic I_E à concentration croissante du soluté X dans l'alliage.
- La suppression du pic I_E est directement suivie par la formation du pic appelé II(1) sur la figure. Ce pic se déplace vers les basses températures et son amplitude augmente lorsque la concentration de soluté augmente.
- La disparition du pic II dès 0,04 %at. de soluté et l'apparition à une température 100 K plus élevée d'un pic, que nous avons appelé II(2), qui n'est pas influencé par la concentration de soluté dans l'alliage.

V.B. Cas 2 : $E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X < E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$

Nous avons considéré dans cette étude un dumbbell mixte qui diffuse avec une énergie de migration égale à 0,21 eV, une valeur inférieure de 0,1 eV à l'énergie de migration de l'interstitiel de fer. Les spectres de la Figure 3.2 montrent que cette condition n'a que deux effets : on observe une augmentation sensible de l'amplitude du pic I_D pour les alliages Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X, et la suppression progressive du pic I_E à partir de 0,01 %at. de soluté dans l'alliage.

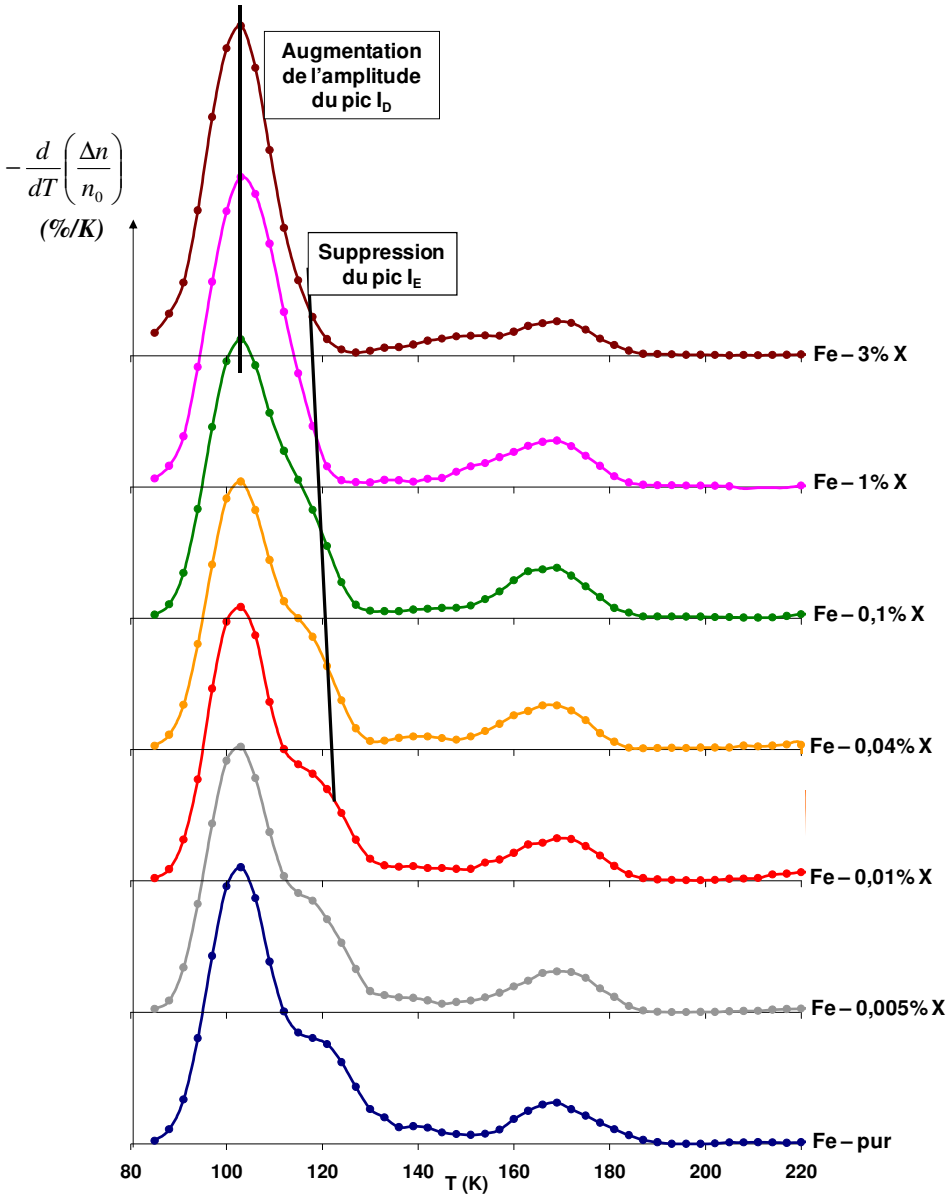


Figure 3.2. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence de la formation de dumbbells mixtes $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}X}$ qui diffusent avec une énergie de migration inférieure à celle de l'interstitiel de fer. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

V.C. Cas 3 : $E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X > E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$

Nous avons choisi pour cette étude le même dumbbell mixte que dans les deux précédents cas, qui diffuse cette fois avec une énergie de migration égale à 0,41 eV.

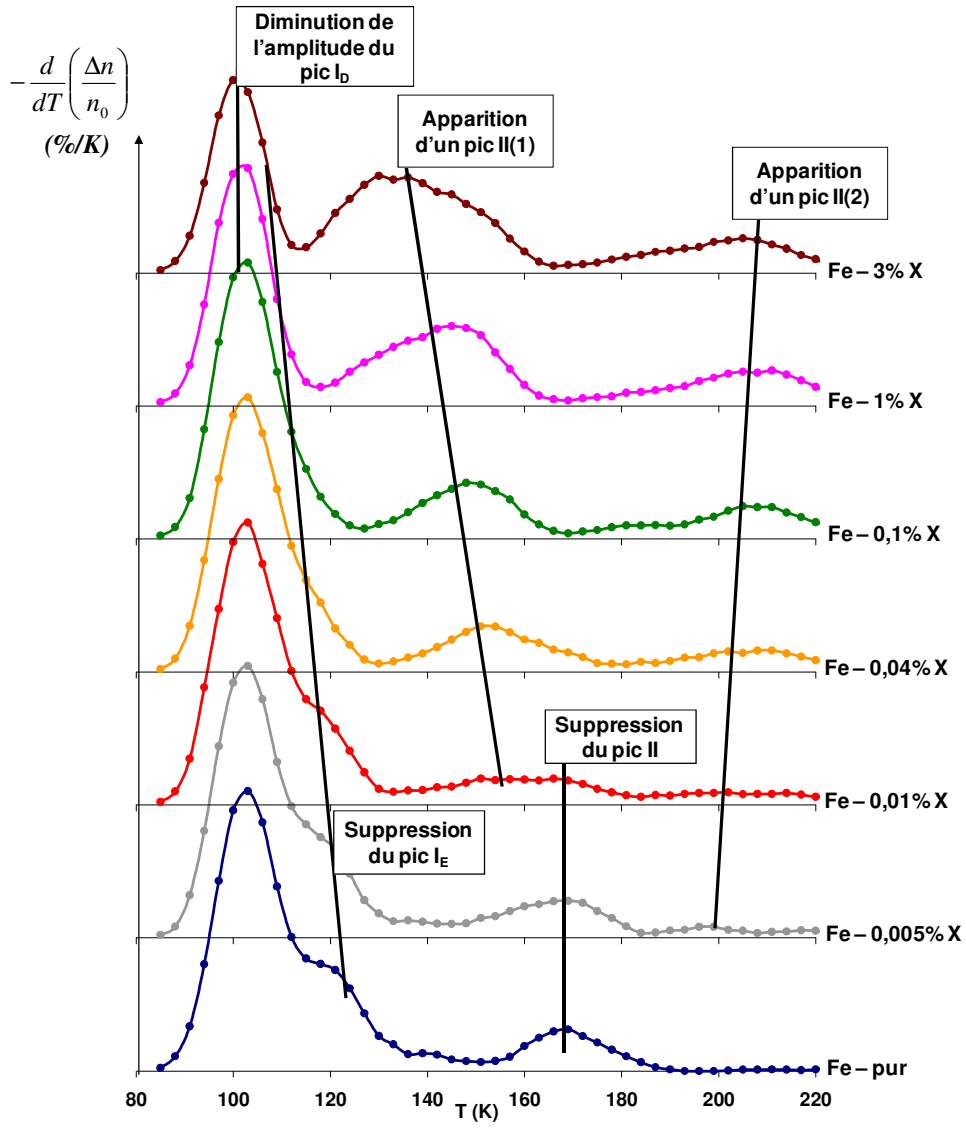


Figure 3.3. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence de la formation de dumbbells mixtes $\langle 110\rangle_{Fe\text{-}X}$ qui diffusent avec une énergie de migration supérieure à celle de l'interstitiel de fer. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

La Figure 3.3 met en évidence les effets qui en résultent sur les pics des niveaux I et II :

- Au niveau I, on observe une diminution de l'amplitude du pic I_D pour les alliages Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X, et la suppression progressive du pic I_E lorsque la concentration de soluté augmente dans l'alliage.

➢ Au niveau II, on observe la suppression totale du pic II à partir de 0,04 %at. de soluté et l'apparition de deux pics appelés II(1) et II(2) sur la Figure 2.3. A concentration croissante de soluté, l'amplitude de ces deux pics augmente, mais par contre, ils se déplacent dans des directions opposées, le pic II(1) vers les basses températures et le pic II(2) vers les températures élevées.

VI. Cas 4 : Piégeage du dumbbell mixte ⟨110⟩$_{Fe-X}$ par le soluté X sur un site en compression

Après avoir étudié l'influence de l'énergie de migration du dumbbell mixte, nous nous intéressons dans cette section à l'influence de son piégeage par un soluté sur un site en compression. Nous avons considéré que le dumbbell mixte a une énergie de liaison égale à 0,37 eV, une énergie de migration égale à 0,36 eV, et une énergie de piégeage de 0,15 eV.

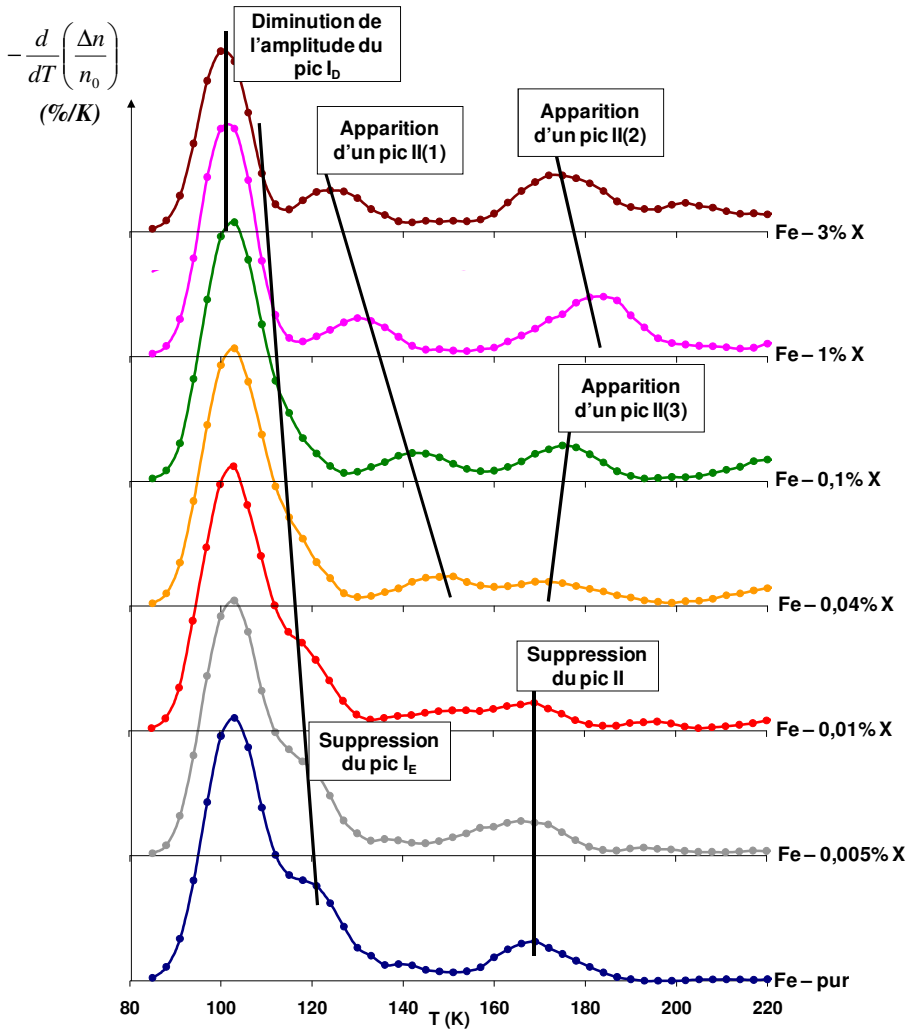


Figure 3.4. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence du piégeage des dumbbells mixtes ⟨110⟩$_{Fe-X}$ par les atomes de soluté X situés sur des sites en compression pour les dumbbells. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

Pour ces conditions, la Figure 3.4 met en évidence au niveau I des comportements déjà observés précédemment :

- La diminution de l'amplitude du pic I_D pour les deux alliages les plus concentrés en soluté et la disparition progressive du pic I_E lorsque la concentration de soluté augmente dans l'alliage.
- Le niveau II est caractérisé par la disparition du pic II dès 0,04 %at. soluté, et l'apparition de trois pics que nous avons appelés II(1), II(2), et II(3). Le pic II(1), qui est observé à partir de 0,04 %at. de soluté dans l'alliage, se déplace vers les basses températures et son amplitude augmente à concentration croissante de soluté. Le pic II(2) a le même comportement que le pic II(1) (au moins en ce qui concerne sa l'évolution de sa position), et n'est observé qu'à partir de 1 %at. de soluté dans l'alliage. Le pic II(3) qui n'est observé que dans les alliages Fe – 0,04 %at. X et Fe – 0,1 %at. X semble être un pic de transition entre deux comportements entre les alliages dilués et les alliages concentrés.

VII. Cas 5 : Formation de l'hétéro-interstitiel mixte ⟨110⟩x-x

La formation d'un hétéro-interstitiel mixte $\langle 110 \rangle_{X\text{-}X}$ est envisageable lorsqu'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}X}$, au préalable formé, rencontre pendant sa diffusion un autre atome du soluté X. Nous avons donc pour cette étude favoriser la formation de dumbbells mixtes stables (avec une énergie d'interaction égale à 0,37 eV) qui diffusent avec une énergie de migration de 0,36 eV, et peuvent former des hétéro-interstitiels stables avec une énergie d'interaction égale à 0,47 eV (comme dans le cas du Mn).
La Figure 3.5 montre que ces conditions influencent aussi les spectres du recuit isochrone des alliages binaires. On observe principalement :

- La diminution de l'amplitude du pic I_D pour les alliages Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X.
- La suppression progressive du pic I_E à concentration croissante de soluté dans l'alliage.
- La disparition du pic II à partir de 0,04 %at. de soluté dans l'alliage au niveau II, et l'apparition de trois nouveaux pics appelés II(1), II(2), et II(3) sur la Figure 2.5. Le pic II(1), qui n'est visible que sur les spectres des alliages Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X, se déplace vers les basses températures. Les pics II(2) et II(3), même s'ils ne sont pas observés dans les mêmes intervalles de températures, ont le même comportement : ils sont observés à partir de 0,01 %at. de soluté, se déplacent vers les températures élevées et leur amplitude augmente avec le pourcentage de soluté dans l'alliage.

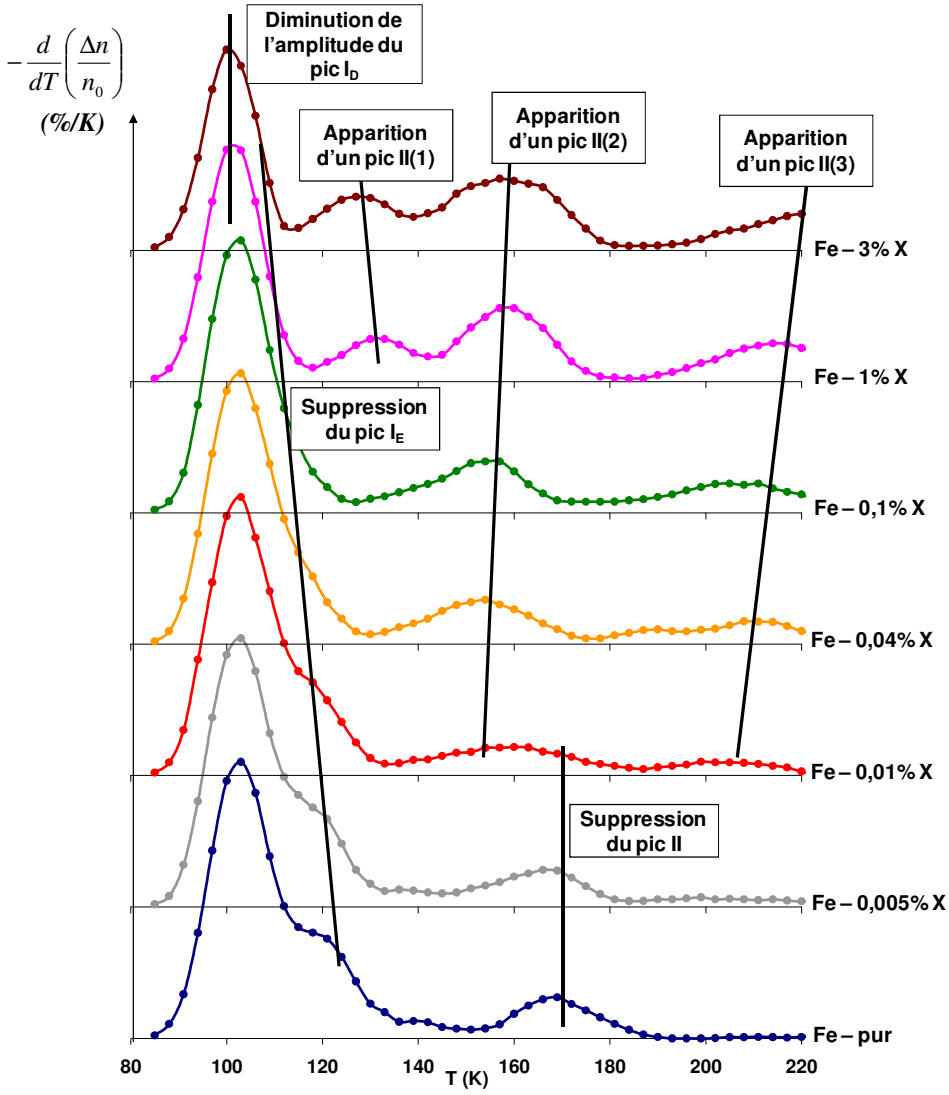


Figure 3.5. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence de la formation des hétéro-interstitiels mixtes ⟨110⟩X-X. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

VIII. Cas 6 : Piégeage du dumbbell de fer par le soluté X sur un site en compression

D'après le Tableau III.1, trois solutés peuvent piéger le dumbbell de fer lorsqu'ils sont situés sur un site en compression : le Si, le Mn, et le Ni par ordre décroissant de la valeur de l'énergie de liaison. Nous avons considéré pour cette étude un dumbbell de fer qui interagit avec le soluté X selon une énergie de liaison de 0,15 eV. Cette valeur est plus faible que les valeurs prédites pour le Si, et le Mn (pour les « propriétés d'entrée *ab initio* » de cette étude), et plus élevée que les valeurs prédites dans le cas du Ni. Les spectres de recuit isochrone obtenus sont présentés sur la Figure 3.6.

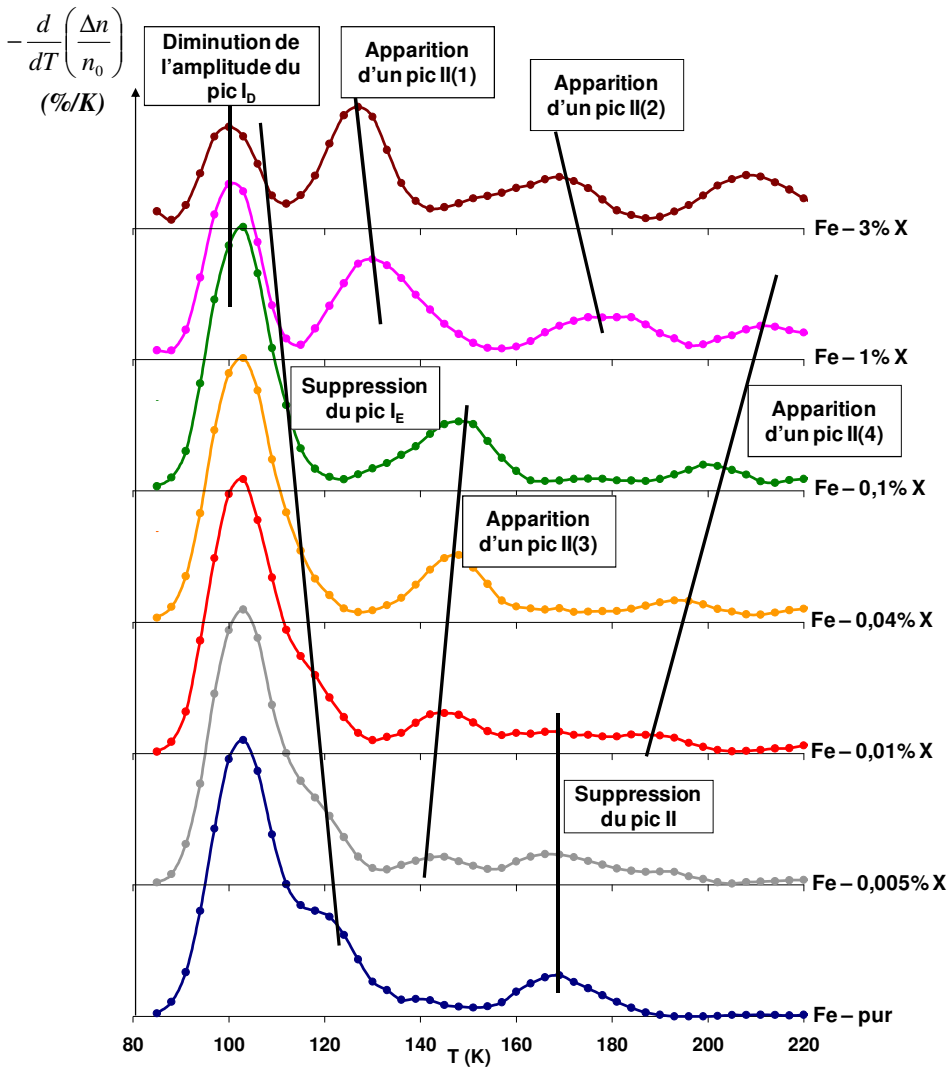


Figure 3.6. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence du piégeage des interstitiels de fer par les atomes de soluté X situés sur des sites en compression. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

Les résultats montrent que l'interaction $E_b^{comp}(X^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$ a une influence considérable sur tous les pics des deux niveaux de restitution :

- Au niveau I, le piégeage du dumbbell de fer par le soluté X est responsable de la diminution de l'amplitude du pic I_D pour les alliages Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X, et entraîne la suppression progressive du pic I_E lorsque la concentration du soluté augmente dans l'alliage.

- Au niveau II, on observe la disparition du pic II du fer dès 0,01 %at. de soluté, et l'apparition de quatre nouveaux pics que nous avons appelés II(1), II(2), II(3), et II(4). Les pics II(1) et II(2) sont observés uniquement sur les spectres des alliages Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X. A concentration croissante du soluté dans l'alliage, ils se déplacent vers les basses températures et ne montrent aucune évolution sensible de leur amplitude. Les pics II(3) et II(4) ne sont observés que dans les quatre autres alliages (Fe – 0,005 %at. X, Fe – 0,01 %at. X, Fe – 0,04 %at. X, et Fe – 0,1 %at. X). Contrairement aux pics II(1) et II(2), ils se déplacent vers les températures élevées et leur amplitude augmentent lorsque la concentration du soluté croît dans l'alliage.

IX. Cas 7 : Piégeage du dumbbell de fer par le soluté X sur un site en tension

Les résultats du Tableau III.1 montrent que le Cu est le seul soluté qui, situé sur un site en tension, peut piéger le dumbbell de fer avec une énergie de liaison égale à 0,07 eV d'après les résultats obtenus par Vincent ou 0,19 eV selon les résultats de notre étude. Nous avons considéré pour cette étude la valeur intermédiaire de 0,15 eV pour l'interaction $E_b^{comp}(X^{1nnTens} - dumb_{FeFe})$. Nous avons fait ce choix dans le but de comparer le piégeage du dumbbell par le soluté sur un site en tension au piégeage par le soluté sur un site en compression étudié dans la précédente section.
Les résultats obtenus montrent que les deux piégeages ont une influence identique sur les spectres de recuit isochrone, puisque les comportements observés sur la Figure 3.7 aux niveaux I et II sont identiques à ceux de la Figure 3.6, décrits précédemment.

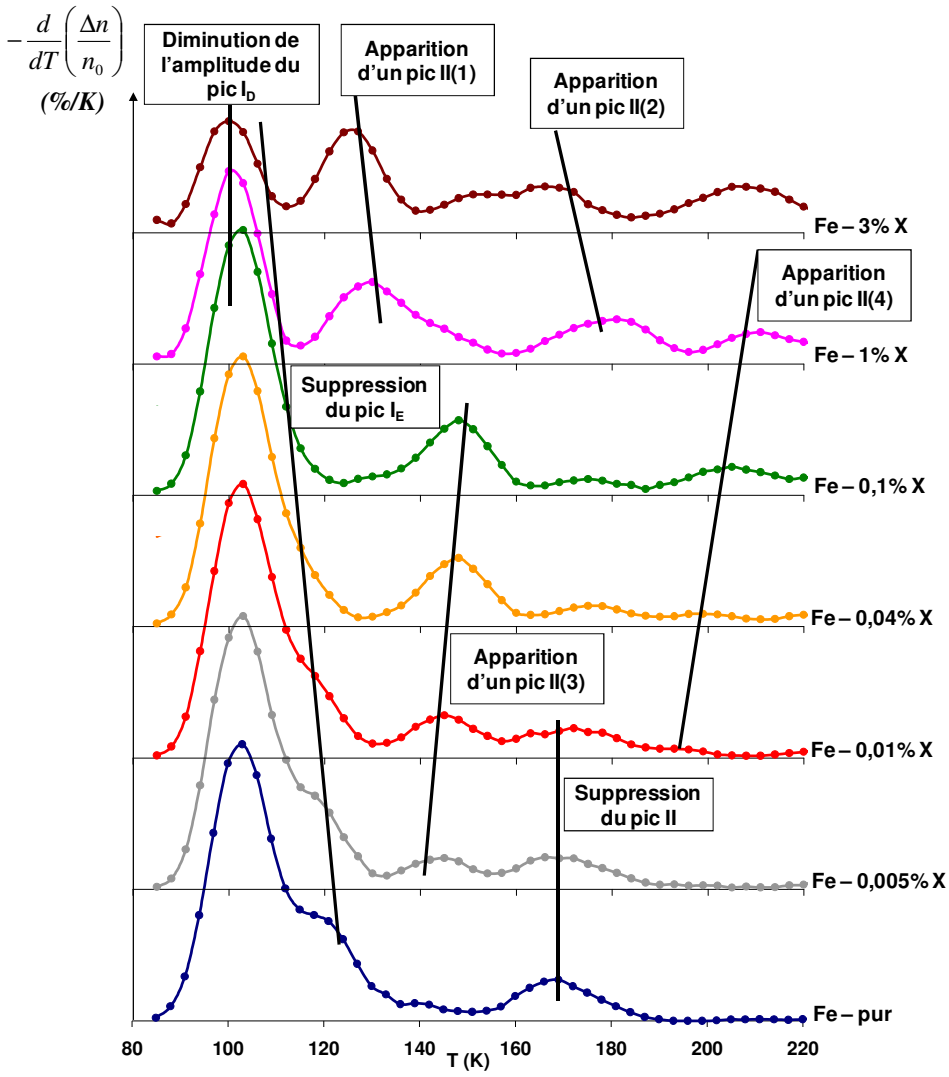


Figure 3.7. Spectres simulés du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – X : étude de l'influence du piégeage des interstitiels de fer par les atomes de soluté X situés sur des sites en tension. Les spectres ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,36 × 10^{-4} dpa (290 PF introduites dans la boite).

X. Synthèse des résultats

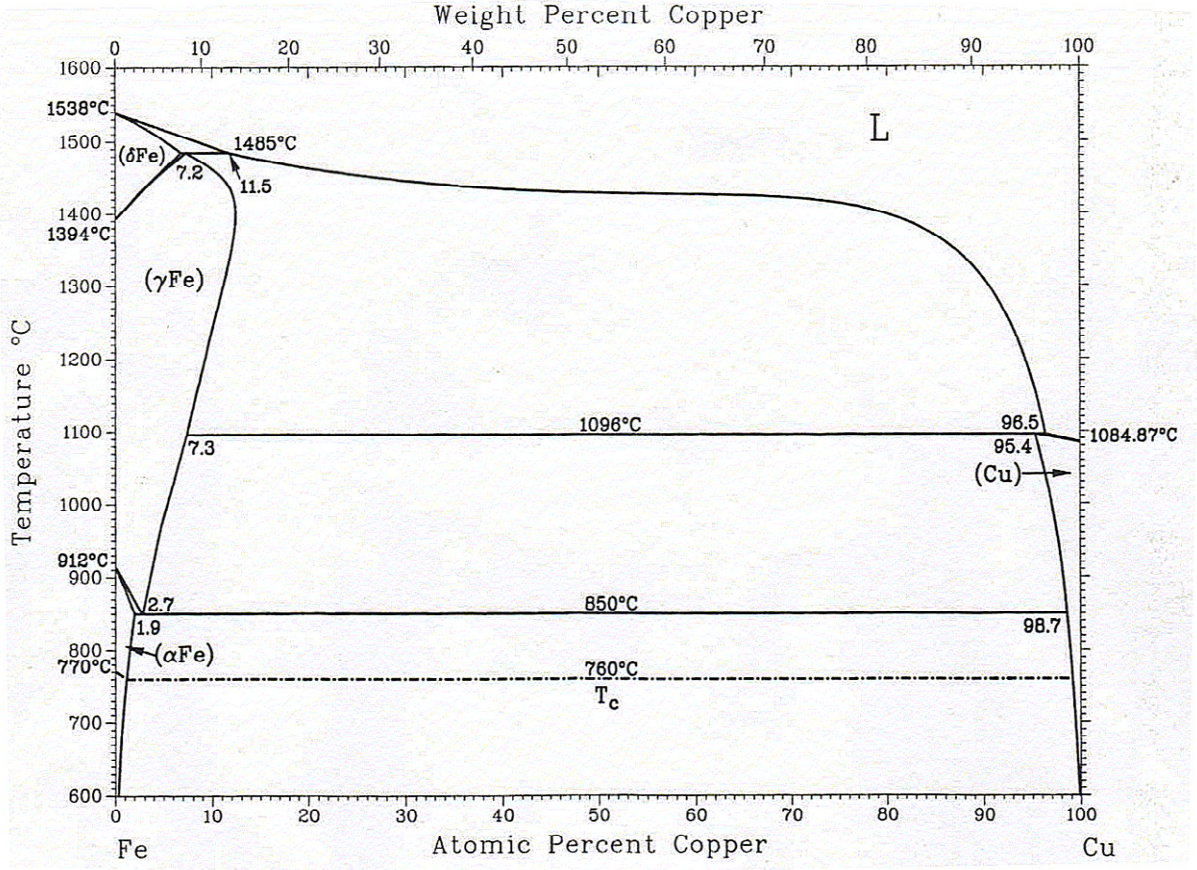
L'étude paramétrique montre que chaque paramètre du Tableau III.1, indépendamment des autres, a une influence plus ou moins considérable sur les niveaux I et II des spectres de recuit isochrone. Plusieurs tendances ressortent de ces résultats :

- Dans tous les cas étudiés, on observe une influence des paramètres sur le pic I_D uniquement dans les deux alliages les plus concentrés (Fe – 1 %at. X et Fe – 3 %at. X). A l'exception du cas 2 ($E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X < E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$) pour lequel l'amplitude du pic I_D est plus importante dans les alliages concentrés que dilués, les autres cas montrent une diminution plus ou moins importante de l'amplitude.

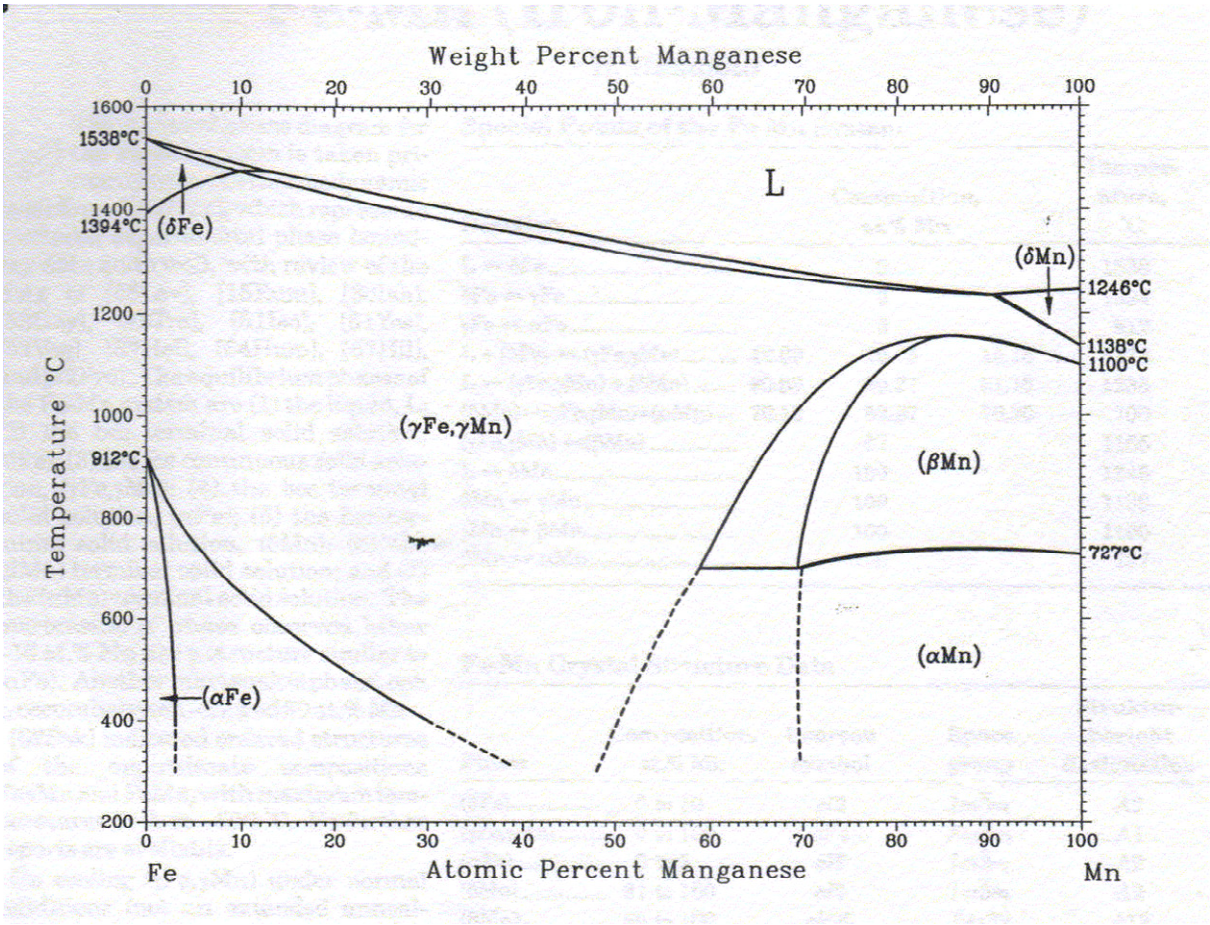
- Tous les cas étudiés mettent en évidence la suppression progressive du pic I_E. Le modèle prédit ainsi que la recombinaison des mono-interstititiels avec les lacunes, qui est le mécanisme à l'origine de ce pic, est limitée dans les alliages binaires très dilués et absente dans les alliages plus concentrés. La synthèse des résultats expérimentaux du Tableau I.4 indique que cette interprétation est correcte, puisqu'il ressort de ce tableau que, quelque soit l'alliage binaire étudié, le pic I_E disparaît progressivement lorsque la concentration du soluté concerné augmente dans l'alliage.
- A l'exception du cas $E_m^{\langle 110\rangle} Fe-X < E_m^{\langle 110\rangle} Fe-Fe$, le niveau II est caractérisé par la disparition du pic II de la migration des di-interstitiels et l'apparition d'une série de deux, trois, ou quatre pics selon les cas.
- Enfin, les résultats de l'influence du piégeage de l'interstitiel de fer semblent indiquer qu'il est le même indépendamment de la position en tension ou en compression du soluté qui piège, puisque les spectres obtenus présentent les mêmes caractéristiques à tous les niveaux.

Annexe 4 : Diagrammes de phase des alliages binaires

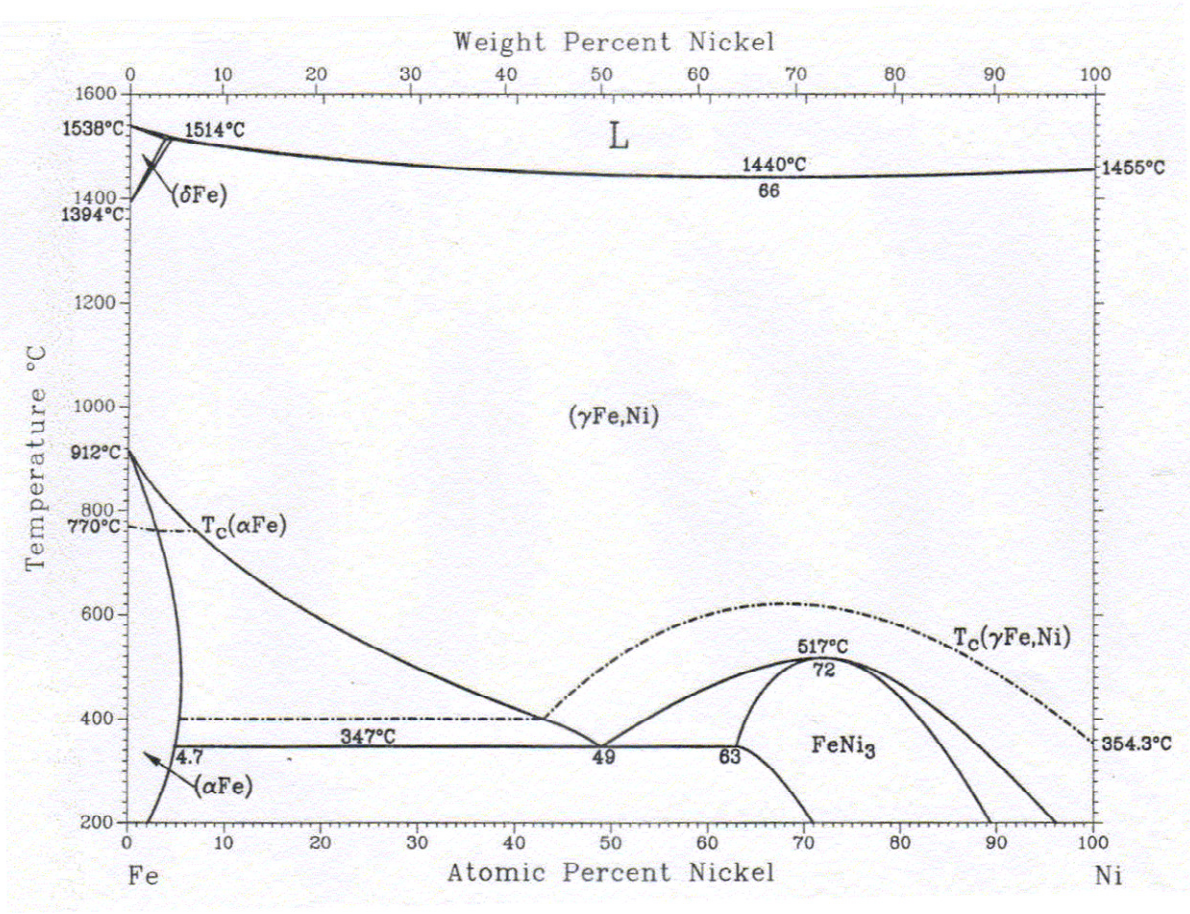
XI. Fe – Cu



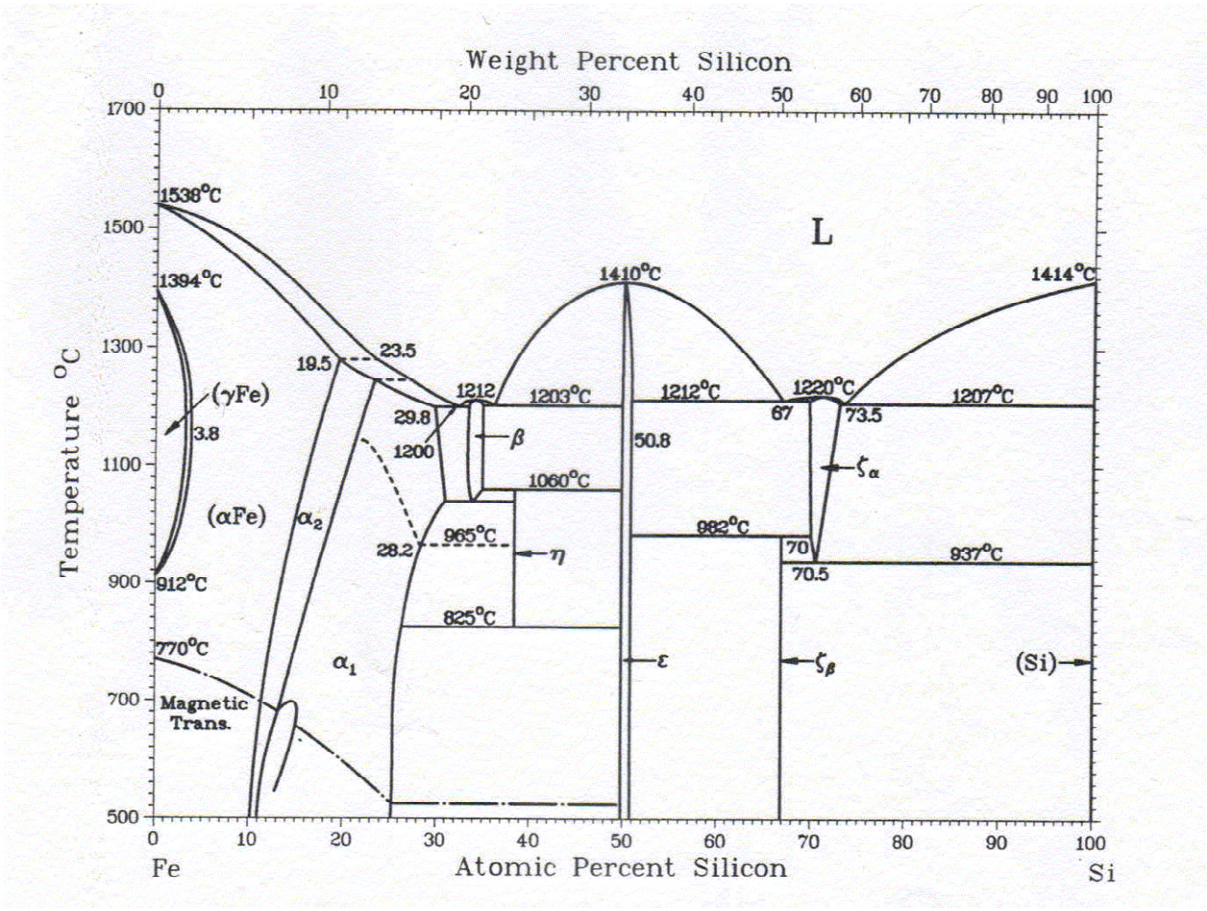
XII. Fe – Mn


Weight Percent Manganese
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1600
1538°C
1400
1394°C
(δFe)
L
(δMn)
1246°C
1200
1138°C
1100°C
1000
(γFe,γMn)
912°C
(βMn)
800
727°C
600
(αMn)
(αFe)
400
200
Temperature °C
Fe
Atomic Percent Manganese
Mn

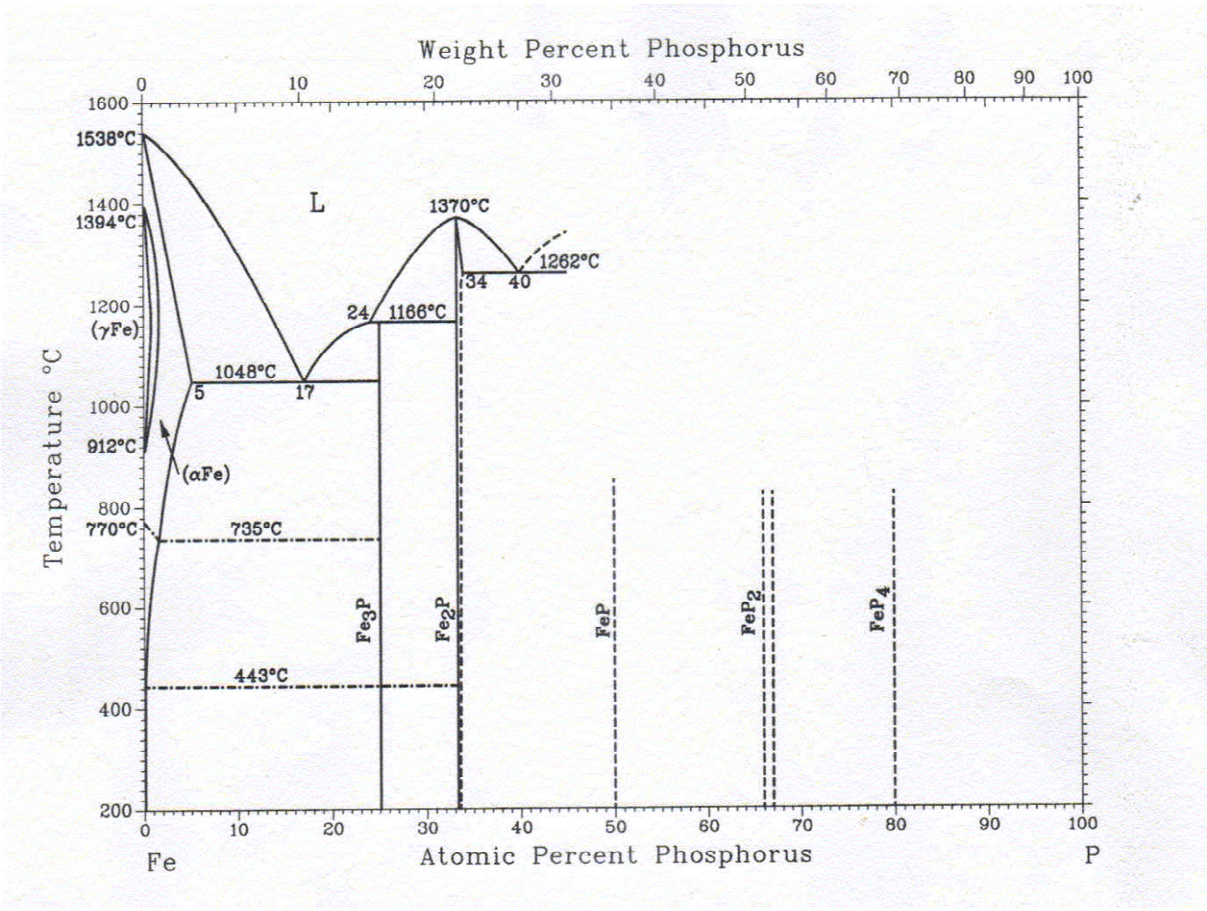
XIII. Fe – Ni


Weight Percent Nickel
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1600
1538°C
1514°C
L
1440°C
66
1455°C
1400
1394°C
(δFe)
1200
1000
(γFe,Ni)
912°C
800
770°C
Tc(αFe)
600
517°C
72
Tc(γFe,Ni)
400
347°C
354.3°C
4.7
49
63
FeNi3
(αFe)
200
Temperature °C
Fe
Atomic Percent Nickel
Ni

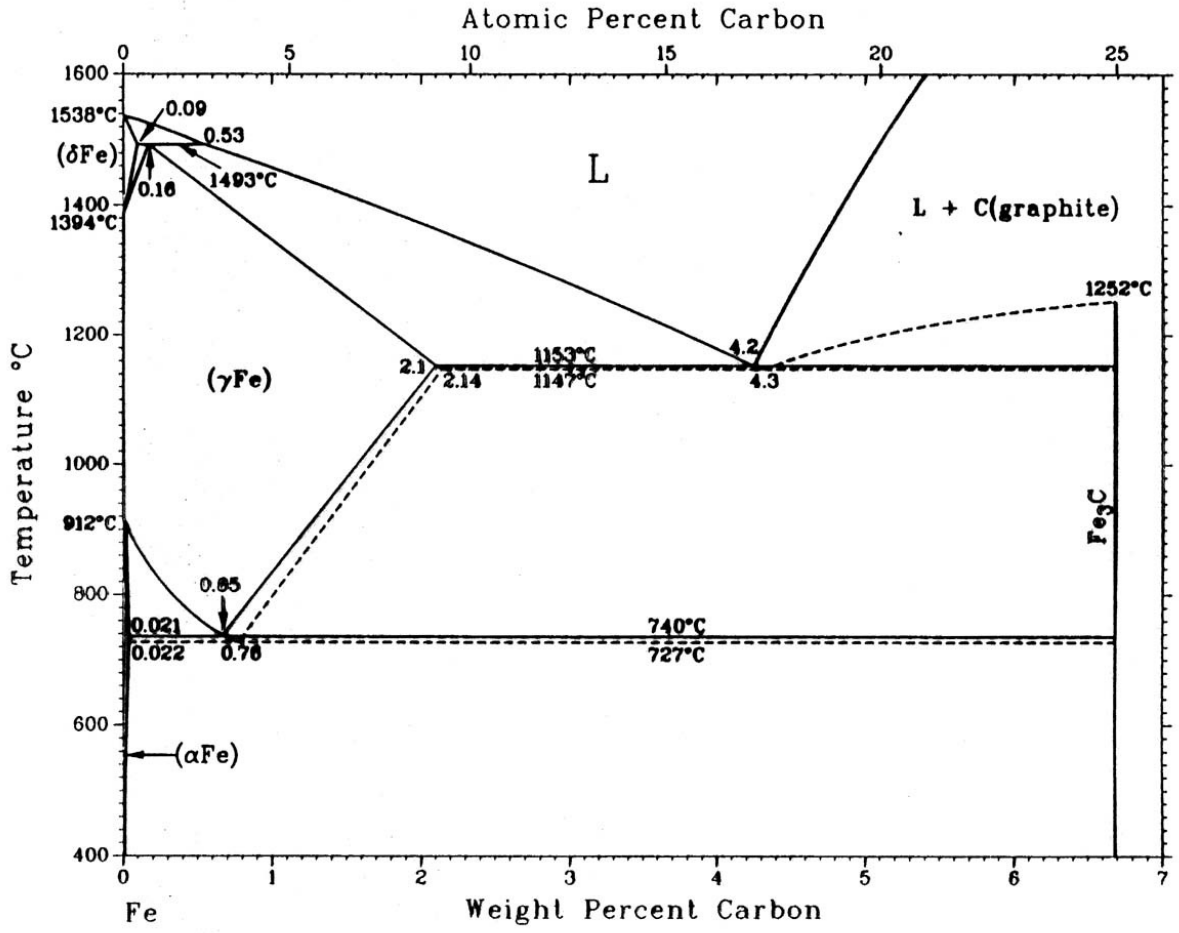
XIV. Fe – Si


Weight Percent Silicon
Temperature °C
Atomic Percent Silicon
Fe
Si
L
1538°C
1394°C
1410°C
1414°C
1212°C
1220°C
1207°C
1203°C
1212
1200
1060°C
982°C
965°C
937°C
912°C
825°C
770°C
Magnetic Trans.
(γFe)
(αFe)
α2
α1
β
η
ε
ζα
ζβ
(Si)
19.5
23.5
29.8
28.2
3.8
50.8
67
73.5
70
70.5

XV. Fe – P


Weight Percent Phosphorus
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1600
1538°C
1400
1394°C
L
1370°C
1262°C
34
40
1200
(γFe)
24
1166°C
1048°C
5
17
1000
912°C
(αFe)
800
770°C
735°C
600
Fe3P
Fe2P
FeP
FeP2
FeP4
443°C
400
200
Temperature °C
Fe
Atomic Percent Phosphorus
P

XVI. Fe – C


Atomic Percent Carbon
0
5
10
15
20
25
1600
1538°C
0.09
0.53
(δFe)
1493°C
0.16
1400
1394°C
L
L + C(graphite)
1252°C
1200
(γFe)
2.1
2.14
1153°C
1147°C
4.2
4.3
Temperature °C
1000
912°C
Fe3C
800
0.65
0.021
0.022
0.76
740°C
727°C
600
(αFe)
400
0
1
2
3
4
5
6
7
Fe
Weight Percent Carbon

Annexe 5 : Simulation du recuit isochrone des alliages binaires Fe – Cu, Fe – Ni, et Fe – Si

XVII. Alliages Fe – Cu

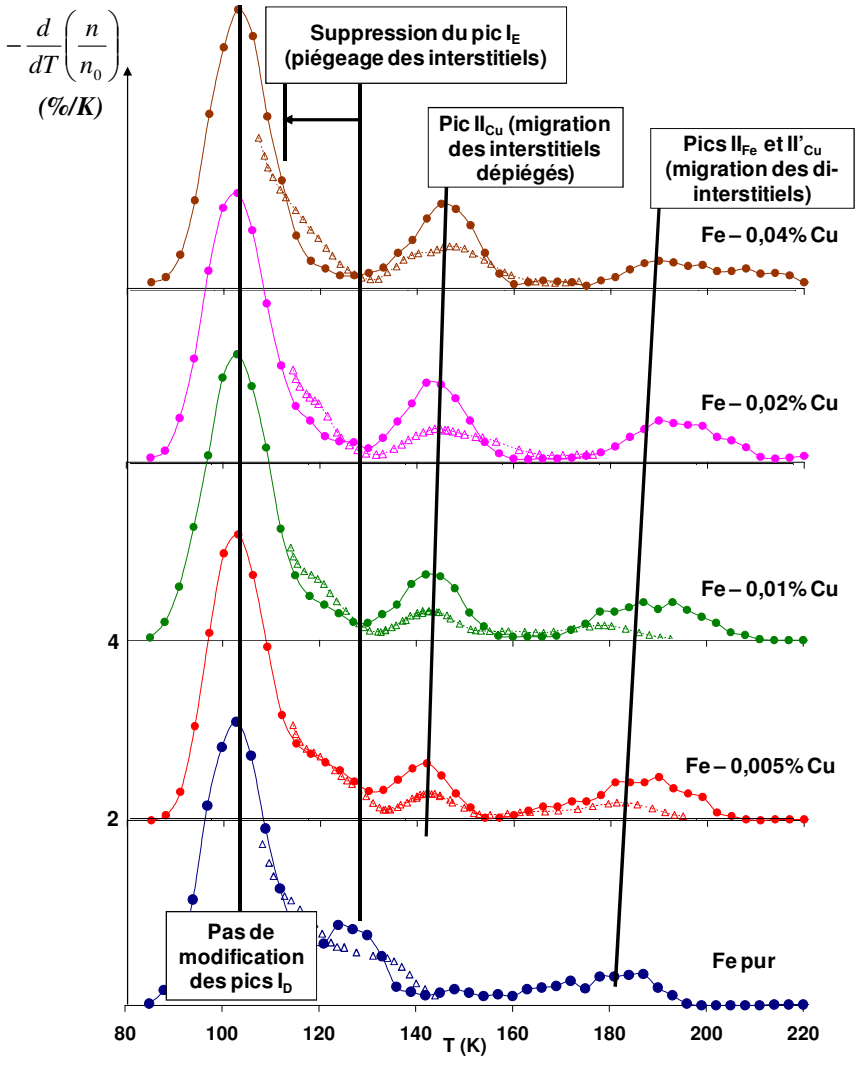


Figure 5.1. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Cu : étude de l'influence de concentration de Cu. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,2 × 10^{-5} dpa (284 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury90], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

Cette étude est basée sur les résultats expérimentaux de Maury *et al.* [Maury90] que nous avons présentés dans la Section III.B.3.a du Chapitre I. La Figure 5.1 présente les spectres simulés et expérimentaux des évolutions avec la température de la restitution de la résistivité dans le fer pur et des alliages avec différentes concentrations de Cu.
Pour les deux séries de résultats, les matériaux ont été irradiés aux électrons jusqu'à une dose de $4{,}2 \times 10^{-5}$ dpa puis recuits à la vitesse de 3 K / 300 s.

XVII.A. Niveau I de la restitution

Les résultats expérimentaux montrent que, jusqu'à 0,04 %at. Cu, l'addition du Cu n'a aucune influence sur les pics I_D : leur amplitude et leur position ne changent pas. Les spectres simulés reproduisent aussi correctement ce comportement, comme le montre la Figure 5.1.
La conséquence la plus visible sur les spectres expérimentaux de l'addition de Cu est la disparition progressive du pic I_E lorsque la concentration en Cu dans l'alliage augmente. Pour Maury et ses collaborateurs, cette disparition du pic I_E est due au piégeage des interstitiels par les atomes de Cu. Les résultats de nos calculs *ab initio* (Tableau III.1) confirment bien un piégeage plausible du dumbbell $\langle 110 \rangle_{\text{Fe-Fe}}$ par les atomes de Cu situés sur les sites en tension, via l'interaction $E_b^{tens}(Cu^{1nnTens} - dumb_{FeFe})$. Par ailleurs, dans le cas des résultats de simulation, les évolutions des populations de mono-interstitiels présentées sur la Figure 5.2 mettent bien en évidence une augmentation, dans l'intervalle de température du pic I_E, des mono-interstitiels piégés lorsque la concentration de Cu dans l'alliage croît, le piégeage étant illustré par la présence des paliers observés entre 120 et 140 K. Ces résultats confirment ainsi les interprétations proposées par Maury et ses collaborateurs pour expliquer la disparition du pic I_E. Le bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés de la Figure 5.1 a été obtenu en optimisant la valeur *ab initio* de l'énergie de piégeage pour une valeur égale à 0,13 eV.

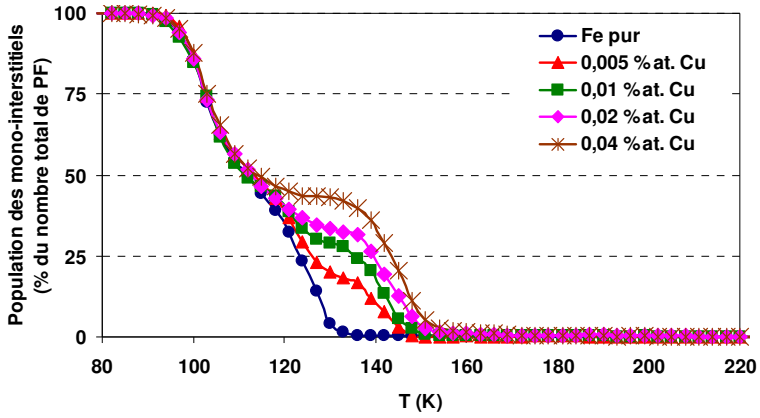


Figure 5.2. Evolution avec la température de recuit de la population de mono-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Cu ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de $4{,}2 \times 10^{-5}$ dpa.

Même si le modèle de MCC reproduit qualitativement bien les principaux comportements expérimentaux observés pour les pics I_D et I_E, deux différences qualitatives peuvent être observées sur la Figure 5.1 : premièrement un décalage de 8 K, déjà discuté dans la Section I.A du Chapitre III, entre la position du pic I_E du spectre simulé et du spectre expérimental du fer pur. Deuxièmement, lorsque la concentration en Cu dans l'alliage augmente, la

suppression du pic I_E est plus marquée sur les spectres simulés. Il n'est pas évident de donner la cause exacte de cet effet que nous pensons être probablement dû à la combinaison de plusieurs sources d'erreurs comme par exemple la surestimation de l'efficacité de piégeage du Cu dans ces alliages, ou le fait d'avoir négligé d'autres contributions à la restitution de la résistivité, voire même d'autres causes plus complexes.

XVII.B. Niveau II de la restitution

D'après les résultats de Maury *et al.*, la disparition du pic I_E est suivie par l'apparition de deux nouveaux pics appelés II_{Cu} (pour le pic autour de 145 K) et II'_{Cu} (pour le pic autour de 160 K), qui caractérisent respectivement la migration des interstitiels dépiégés et la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Cu}$. Les auteurs rapportent aussi l'apparition d'un pic dans l'intervalle de température 170 – 200 K qu'ils ont attribué aux impuretés résiduelles dans les alliages.
Les spectres simulés de la Figure 5.1 mettent en évidence un pic avec le comportement du pic II_{Cu} observé par Maury et ses collaborateurs. Une analyse fine de l'évolution de la population des mono-interstitiels dans l'intervalle de température du pic nous a conduit à une interprétation de son comportement en accord avec l'interprétation expérimentale. Celui-ci est bien dû à la migration des interstitiels piégés au niveau I_E. Par ailleurs, à partir des résultats de MCC, nous proposons une explication plus affinée du comportement de ce pic, qui se base sur la population croissante d'interstitiels piégés au niveau I_E. Sachant que l'amplitude d'un pic est reliée au nombre de défauts restitués, il apparaît logique que l'alliage possédant le plus grand nombre de défauts dépiégés possède le pic de plus haute amplitude, ce qui est observé sur les spectres expérimentaux et simulés. Concernant le décalage du pic II_{Cu} vers les températures élevées, il peut être attribué à une énergie « effective » de dépiégeage qui augmente avec le nombre d'interstitiels piégés dans l'alliage, même si le processus de dépiégeage est activé à la même température dans tous les alliages.
Les résultats de nos calculs *ab initio* du Tableau III.1 ne prédisent pas la formation de dumbbells mixtes stables $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Cu}$. Cependant, étant donné que les spectres simulés présentent des pics semblables aux pics expérimentaux, nous proposons une nouvelle interprétation des événements observés dans l'intervalle de température après les pics II_{Cu}. Tout d'abord, si nous supposons comme Maury *et al.* que les pics observés dans l'intervalle de température 170 – 200 K sont dus aux impuretés résiduelles, il devient logique de douter de la consistance de tous les pics qui ont une amplitude inférieure, comme les pics II'_{Cu}. Par ailleurs, des pics semblables aux pics II'_{Cu} n'ayant pas été clairement observés sur les spectres simulés, nous pensons que la caractéristique la plus importante commune aux deux séries de spectres est, comme le montre la Figure 5.3, la remarquable asymétrie présentée par le pic II_{Cu}, c'est-à-dire l'étirement de sa moitié droite lorsque la concentration en Cu dans l'alliage augmente. Nous attribuons ce comportement à un processus de « re-piégeage temporaire » des interstitiels dépiégés, étant donné qu'ils rencontrent à nouveau des atomes de Cu pendant leur migration. Le phénomène serait donc plus prononcé pour l'alliage avec la concentration en Cu la plus élevée, ce qui est effectivement observé. Nous utilisons le terme « re-piégeage temporaire » parce qu'il s'agit plutôt d'un ralentissement des interstitiels et non d'un piégeage au sens propre, étant donné que l'énergie thermique au niveau II_{Cu} est suffisante pour libérer les interstitiels piégés par les atomes de Cu.

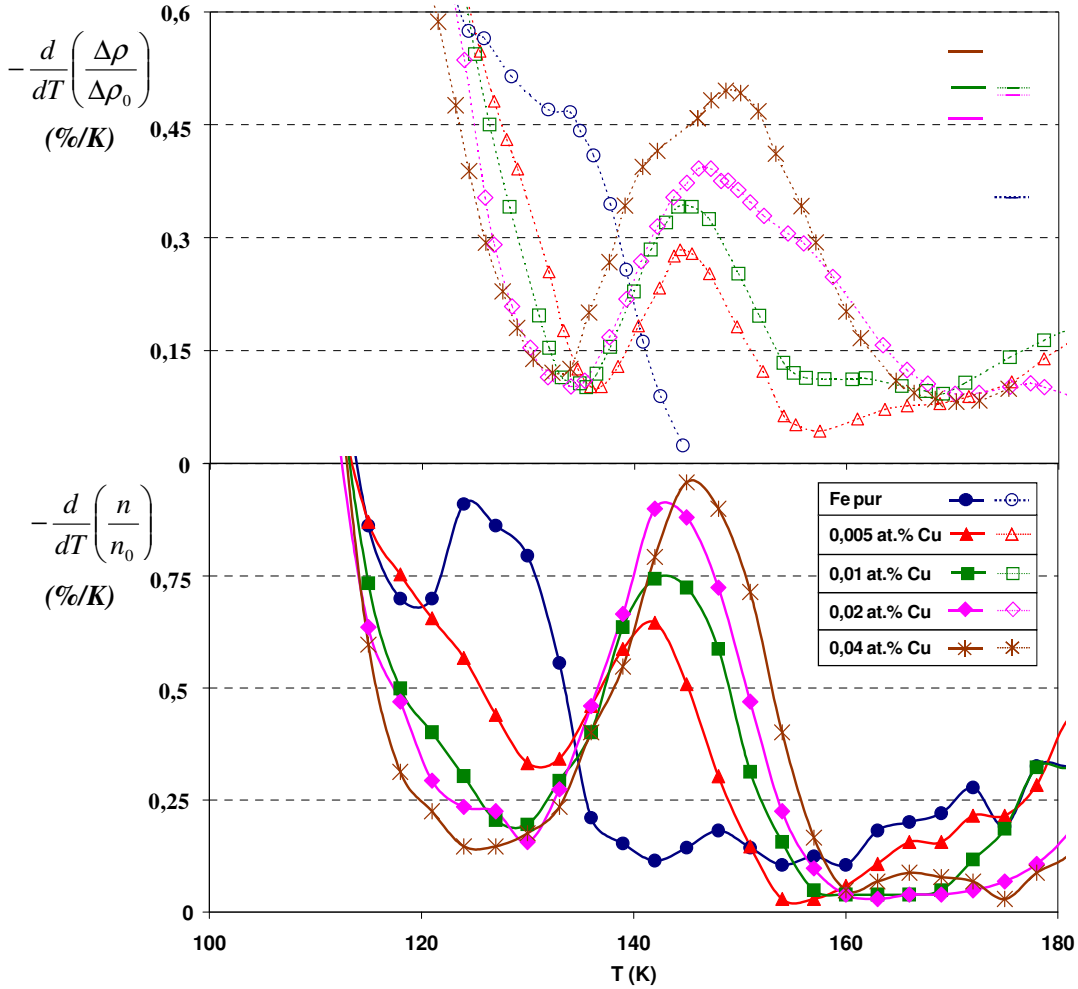


Figure 5.3. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Cu : étude de l'influence de la concentration de Cu. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,2 × 10^{-5} dpa (284 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury90], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

Les spectres simulés de la Figure 5.3 mettent en évidence des pics dans l'intervalle de température des pics attribués par Maury et ses collaborateurs aux impuretés résiduelles. Nous proposons aussi pour ces pics une nouvelle interprétation, basée sur les résultats de simulation. Ces pics, que nous avons appelés II''$_{Cu}$ sur la Figure 5.3, sont les pics II de la migration des di-interstitiels. Ils apparaissent à des températures plus élevées que les pics II du fer pur parce que les di-interstitiels formés pendant la migration des interstitiels au niveau II$_{Cu}$ ont aussi été piégés par les atomes de Cu et leur dépiégeage n'intervient qu'à des températures plus élevées, comme le montre la Figure 5.4 qui présente les évolutions de la population des di-interstitiels dans tous les alliages.

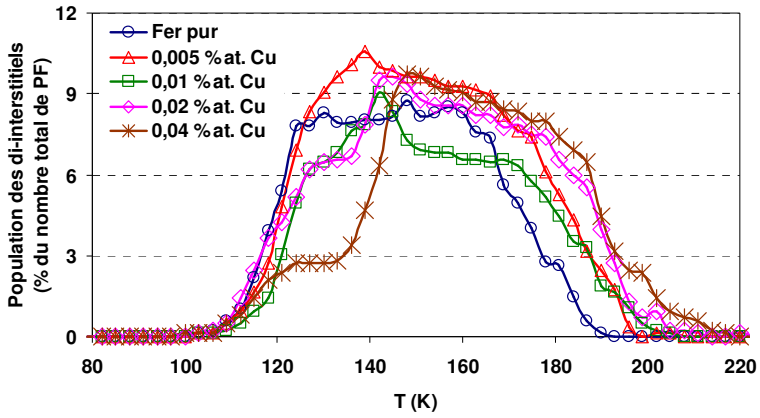


Figure 5.4. Evolution avec la température de recuit de la population de di-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Cu ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de $4{,}2 \times 10^{-5}$ dpa.

XVIII. Alliages Fe – Ni

Nous avons présenté dans la Section II.B.3.c du Chapitre I les résultats expérimentaux de Maury *et al.* [Maury86] [Maury90]. Nous avons utilisé pour notre étude les résultats de la référence [Maury90] en simulant le recuit isochrone du fer pur et de quatre alliages Fe – Ni (0,01 %at. Ni – 0,1 %at. Ni – 1 %at. Ni et 3 %at. Ni), irradiés jusqu'à une dose de 4.2×10^{-5} dpa puis recuits par paliers de 3 K toutes les 300 s. La Figure 5.5 présente les spectres simulés et expérimentaux des évolutions avec la température de la restitution de la résistivité pour tous les matériaux étudiés.

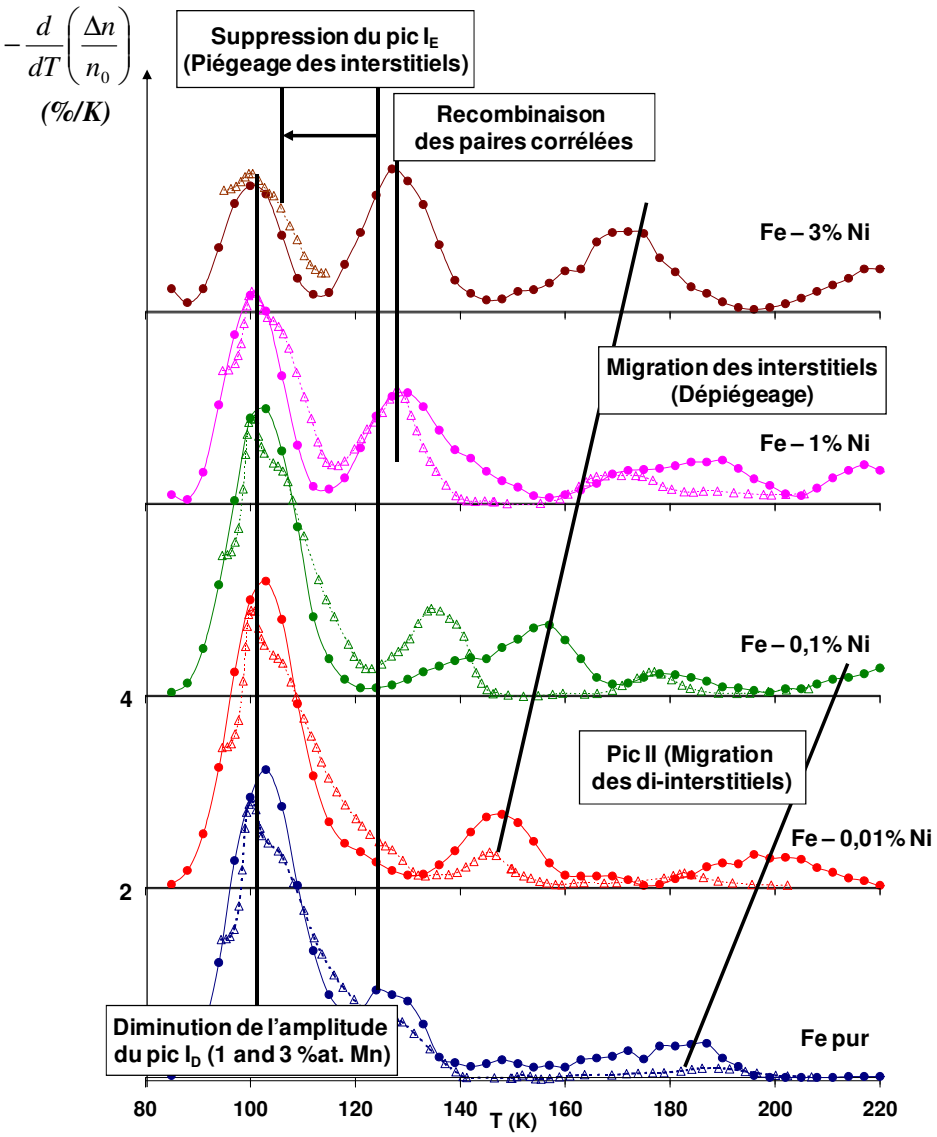


Figure 5.5. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Ni : étude de l'influence de la concentration de Ni. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 4,2 × 10^{-5} dpa (284 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury90], obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

XVIII.A. Niveau I de la restitution

Les spectres expérimentaux de la Figure 5.5 montrent que l'addition du Ni dans l'alliage produit les mêmes effets sur les pics I_D et I_E que ceux observés sur les spectres expérimentaux des alliages Fe – Mn : le pic I_E disparaît progressivement lorsque le pourcentage en Ni dans l'alliage augmente et on observe une forte diminution de l'amplitude du pic I_D pour les alliages Fe – 1 %at. Ni et Fe – 3 %at. Ni. Selon Maury *et al.*, la diminution de l'amplitude du pic I_D est due à un phénomène qui empêche la recombinaison des paires corrélées. Quant au pic I_E, ces auteurs expliquent sa suppression par le piégeage des interstitiels par les atomes de Ni.

Sur la Figure 5.5, les spectres obtenus par simulation reproduisent les deux phénomènes observés expérimentalement, pour le pic I_E qui est supprimé dès 0,01 %at. Ni et pour le pic I_D dont l'amplitude a fortement diminué pour les alliages Fe – 1 %at. Ni et Fe – 3 %at. Ni. Les résultats des calculs *ab initio* du Tableau III.1 prédisent l'éventualité du piégeage des interstitiels de fer par les atomes de Ni lorsque ces derniers sont sur des sites en compression, par l'interaction $E_b^{comp}(Ni^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$. En accord avec les interprétations de Maury et ses collaborateurs, l'étude de l'évolution de la population des interstitiels présentée sur la Figure 5.6 confirme bien que le piégeage de ces derniers par les atomes de Ni est à l'origine de la suppression du pic I_E. De plus, la Figure 5.6 met en évidence, pour les alliages Fe – 1 %at. Ni et Fe – 3 %at. Ni, un piégeage des interstitiels qui est déjà observé dans l'intervalle de température du niveau I_D, empêchant progressivement aussi la recombinaison des paires corrélées, phénomène à l'origine de la diminution de l'amplitude du pic I_D pour ces alliages. Les spectres simulés de la Figure 5.5 ont été obtenus en optimisant la valeur de l'énergie de piégeage (nous avons choisi la valeur 0,15 eV) pour un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

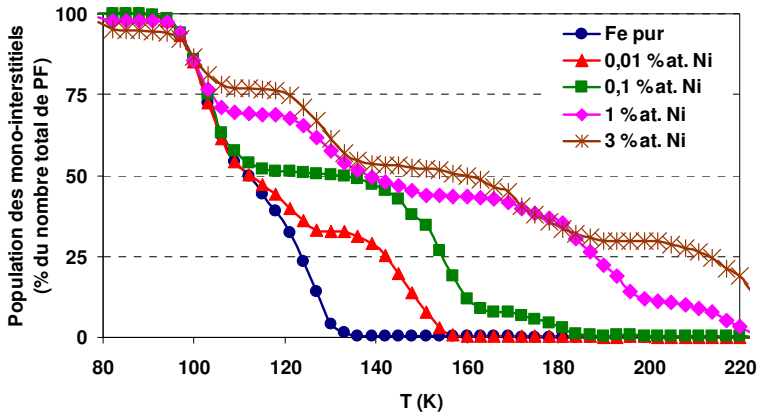


Figure 5.6. Evolution avec la température de recuit de la population de mono-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Ni ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de 4,2 × 10^{-5} dpa.

XVIII.B. Niveau II de la restitution

Selon Maury *et al.*, l'intervalle de température du niveau II est caractérisé par l'apparition de deux pics : un pic II_{Ni} observé entre 130 et 150 K et dû à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Ni}$, et un pic II'_{Ni} à la fin du niveau II, dû à la migration des amas de dumbbells mixtes. Les spectres simulés de la Figure 5.5 mettent en évidence, pour chaque alliage, une série de pics dont le comportement dépend de la concentration de Ni. A l'exception de l'alliage Fe – 0,1 %at. Ni, on observe une bonne reproduction des pics et des comportements expérimentaux. Cependant, il nous apparaît difficile de regrouper les pics observés selon les deux séries II_{Ni} et II'_{Ni} comme l'ont proposé Maury et ses collaborateurs, car les résultats de nos calculs *ab initio* (Tableau III.1) ne prédisent pas la formation de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Ni}$ stables. La formation de ces pics doit donc être liée à d'autres phénomènes. Afin d'identifier ceux-ci et proposer de nouvelles interprétations, nous avons réalisé une analyse qualitative des évolutions des populations d'interstitiels des résultats de simulation.

Sur les spectres simulés des alliages Fe – 1 %at. Ni et Fe – 3 %at. Ni, un pic apparaît à la fin du niveau I_E, vers 130 K. Son amplitude est plus importante dans l'alliage le plus concentré et on n'observe aucune évolution sensible de sa position. D'après notre analyse, ce pic est dû à la recombinaison des paires corrélées dont l'interstitiel avait été instantanément piégé par les atomes de Ni au niveau I_D, d'où le nom I_{DNi} que nous lui avons donné. C'est donc ce piégeage des paires corrélées qui cause la réduction de l'amplitude du pic I_D.
La deuxième série de pics, que nous avons appelés II_{Ni} sur les spectres simulés, est observée entre 140 et 180 K. L'amplitude de ces pics augmente avec la concentration de Ni et ils se décalent vers les températures élevées. Ce comportement, déjà commenté dans le cas des alliages Fe – Cu (Section XVII.B), caractérise un phénomène de dépiégeage comme le montre la Figure 5.6, en l'occurrence celui des interstitiels piégés au niveau I_E par les atomes de Ni. Cependant, nous avons observé ce qui nous apparaît comme deux anomalies par rapport aux spectres expérimentaux : un décalage de 15 à 20 K entre le pic expérimental et le pic des spectres simulés pour l'alliage Fe – 0,1 %at Ni, et l'amplitude du pic pour l'alliage Fe – 1 %at Ni compensée par son large étalement. Nous n'avons aucune explication physique pour interpréter cet étalement plutôt inattendu, et pensons par ailleurs que le décalage observé pour l'alliage Fe – 0,1 %at Ni montre l'existence d'un seuil de concentration qui caractérise la limite entre les comportements dans les alliages plus dilués et les alliages plus concentrés. Ce seuil serait autour de ~ 0,1 %at. Ni, ce qui expliquerait l'incertitude observée sur la position du pic pour cet alliage.
La troisième série de pics, observée dans le fer pur et les alliages jusqu'à 0,01 %at. Ni, est due à la migration des di-interstitiels de fer, comme l'indique la Figure 5.7. La raison de son décalage vers les températures élevées à concentration croissante de Ni a déjà été commentée dans le cas des alliages Fe – Cu (Section XVII.B).
Nous avons enfin observé des pics, qui apparaissent typiquement directement après le pic II_{Ni}, soit avant le pic de la migration des amas d'interstitiels. Nous attribuons ces pics à la recombinaison des interstitiels qui étaient piégés par plusieurs atomes de Ni simultanément, ce qui a eu pour effet d'augmenter « l'énergie de piégeage effective ».

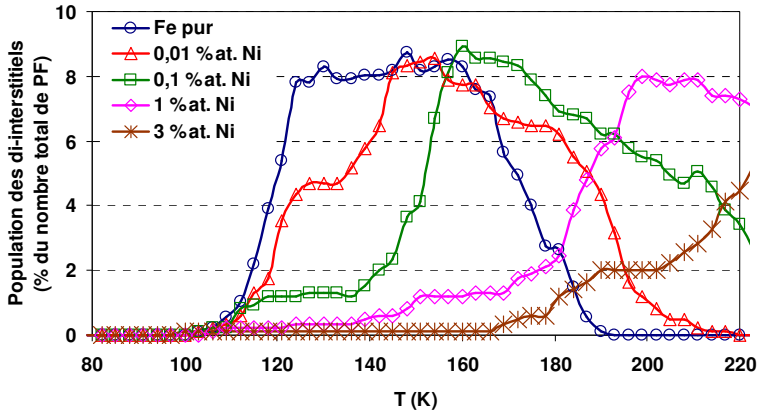


Figure 5.7. Evolution avec la température de recuit de la population de di-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Ni ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s, après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à la dose de 4,2 × 10^{-5} dpa.

Revenons finalement aux interprétations des spectres expérimentaux proposées par Maury et ses collaborateurs qui évoquent un piégeage des interstitiels par les atomes de Ni au niveau I_E (et voir I_D), et la migration de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Ni}$. Le piégeage dont parlent les auteurs devrait être suivi par une phase de dépiégeage une fois que la température aurait été

suffisamment élevée pour libérer les interstitiels. Or aucun pic attribué au dépiégeage n'est observé sur les spectres expérimentaux.

XIX. Alliages Fe – Si

Pour les alliages Fe – Si, nous avons basé notre étude sur les résultats des travaux de Maury *et al.* [Maury85] et Abe *et al.* [Abe99] pour deux raisons : d'une part la combinaison des deux études permet d'explorer un spectre d'alliages plus large (entre 0,005 %at. Si et 0,4 %at. Si), et d'autre part nous pourrons étudier le recuit isochrone des alliages Fe – Si irradiés à des doses proches mais recuits dans deux conditions différentes (3 K / 300 s [Maury85] et 3 K / 180 s [Abe99]).

XIX.A. Niveau I de la restitution

La Figure 5.8 présente, dans l'intervalle de température du niveau I, les spectres simulés et expérimentaux du recuit isochrone dans les deux expériences. En accord avec les résultats expérimentaux, les spectres simulés ne montrent aucune modification importante du pic I_D, même si une légère diminution de son amplitude est observée sur le spectre de l'alliage Fe – 0,4 %at. Si.

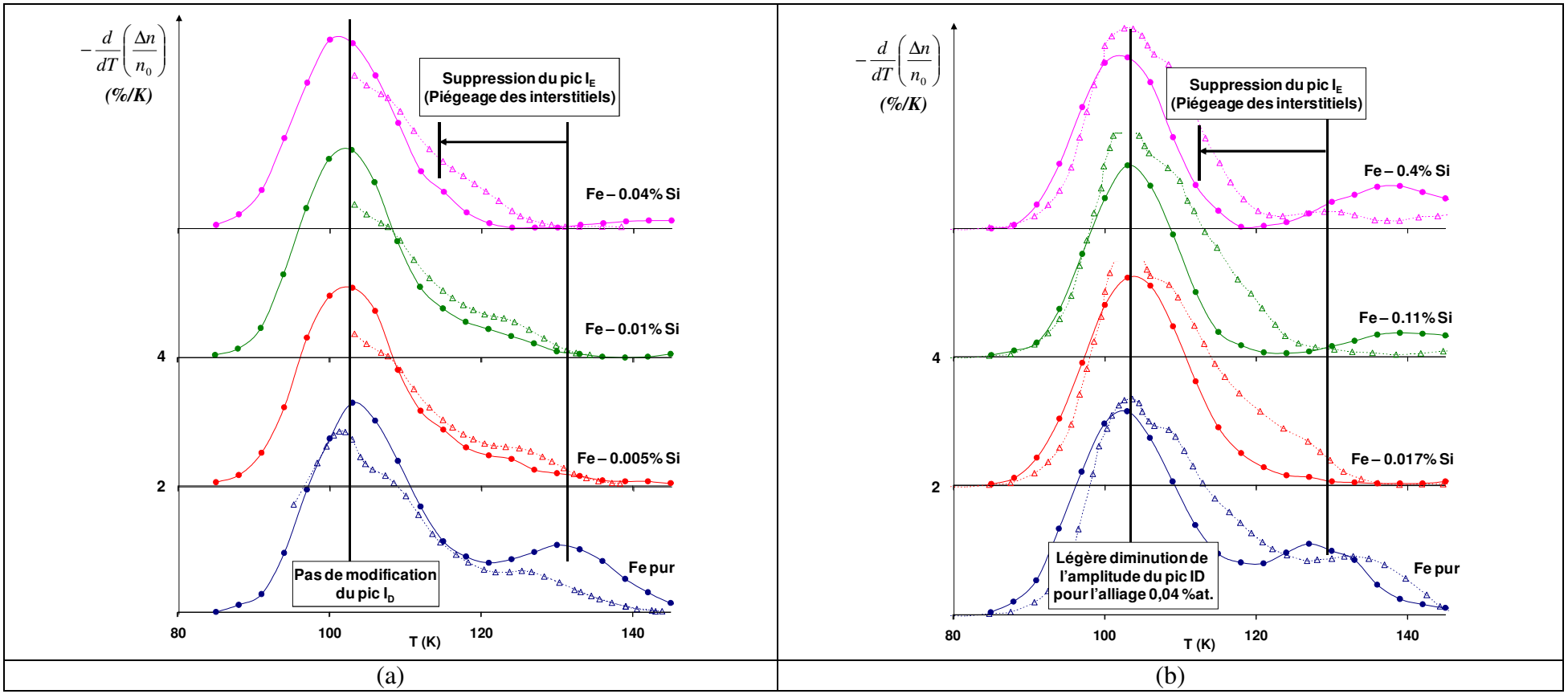


Figure 5.8. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Si : étude de l'influence de la concentration de Si. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s (a) et de 3 K / 180 s (b) dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,5 × 10^{-5} dpa (200 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury85] (a) et de Abe *et al.* [Abe99] (b), obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés.

En ce qui concerne le pic I_E, l'addition du Si dans l'alliage entraîne sa suppression. Cette suppression est progressive sur les spectres de l'expérience de Maury *et al*. alors qu'elle est complète dès 0,017 %at. Si dans l'expérience de Abe *et al*. Les interprétations proposées par les deux groupes d'auteurs pour expliquer le comportement du pic I_E sont différentes : Maury *et al.* pensent que la disparition du pic I_E est due au piégeage des interstitiels par les atomes de Si, et Abe *et al.* pensent qu'elle est due à la formation des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$. La suppression du pic I_E en accord avec les résultats des deux groupes d'auteurs est aussi reproduite par simulation, et nous savons à partir des résultats obtenus précédemment dans les alliages Fe – Mn ou Fe – Ni et Fe – Cu que cette suppression peut effectivement être due à la formation des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$ ou au piégeage des interstitiels. Le Tableau III.1 montre que, en accord avec Maury et ses collaborateurs, la disparition est liée au piégeage des interstitiels par les atomes de Si situés sur des sites en compression puisque la valeur de l'interaction $E_b^{comp}(Si^{1nnComp} - dumb_{FeFe})$ est très élevée, tandis que la formation de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$ stables est peu plausible. Ce piégeage est clairement illustré sur la Figure 5.9 qui présente l'évolution de la population de mono-interstitiels dans les deux expériences. Nous avons légèrement diminué l'énergie de piégeage et avons utilisé une énergie optimisée de 0,19 eV, pour assurer le bon accord avec les résultats expérimentaux.

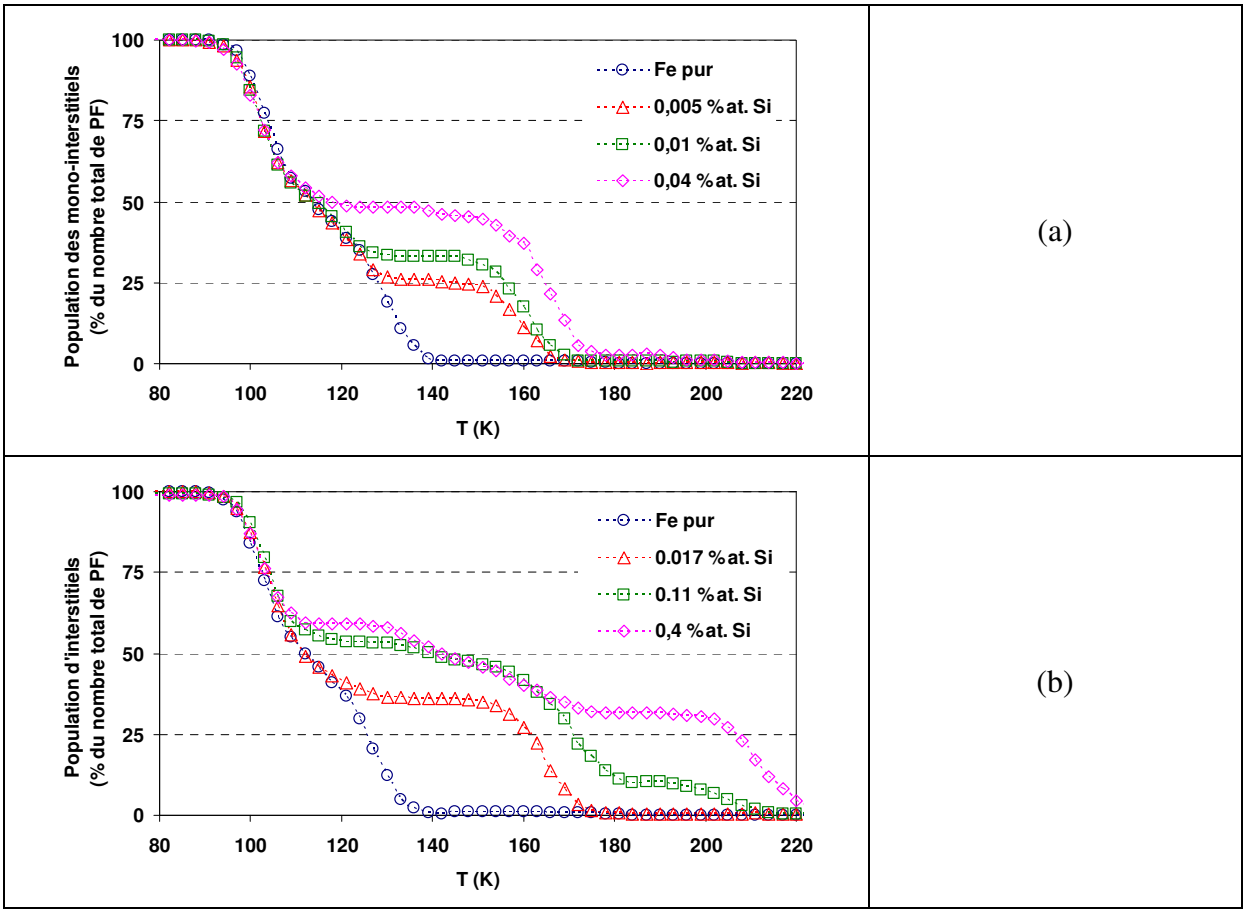
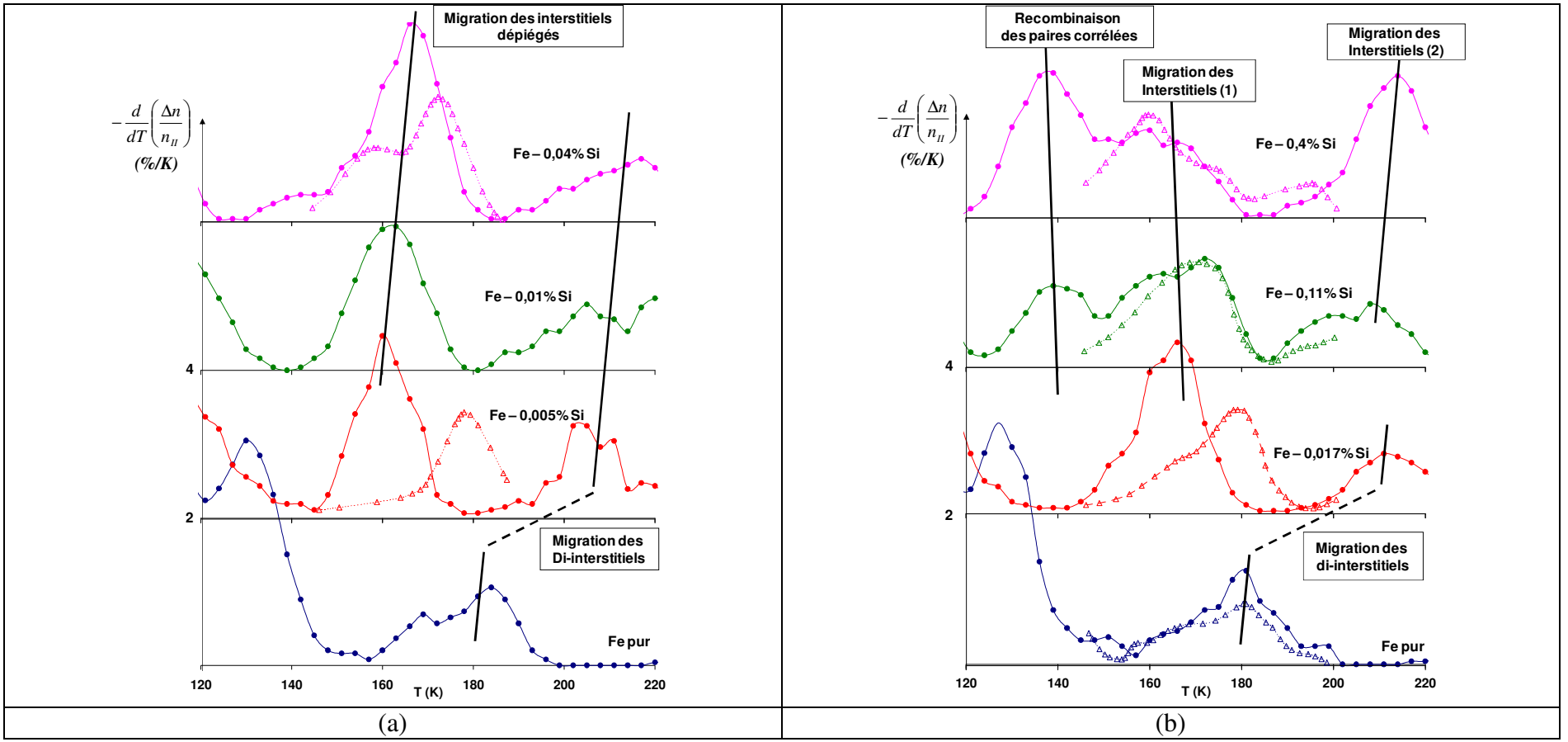


Figure 5.9. Evolution avec la température de recuit de la population de mono-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Si ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s (a) et 3 K / 180 s (b), après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à des doses proches de 2,5 × 10^{-5} dpa.

XIX.B. Niveau II de la restitution

La Figure 5.10 présente, pour les deux expériences, les spectres simulés et expérimentaux du recuit isochrone dans l'intervalle de température du niveau II. Pour mieux mettre en évidence les pics formés, nous avons normalisé les résultats par le nombre de DP encore présents au début du niveau II du fer pur (n_{II}) et non par le nombre initial de DP introduits (n_0).

Quelque soit l'expérience, les spectres expérimentaux mettent en évidence deux séries de pics dans l'intervalle de température du niveau II. Nous avons rapporté dans la Section II.B.3.d du Chapitre I les interprétations données par les différents groupes pour expliquer les comportements observés. Maury et ses collaborateurs les attribuent l'un à des phénomènes liés à la présence du Si, et l'autre à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$. Abe et ses collaborateurs n'ont certes pas fait explicitement allusion à la présence de deux pics (n'évoquant qu'un pic apparaissant vers 180 K), mais une observation fine des spectres expérimentaux de la Figure 5.10 montrent bien la présence de pics qui apparaissent comme des épaulements avant ou après les pics principaux selon les cas. Les auteurs ont attribué le pic à 180 K à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$.
Sur les spectres simulés, nous avons observé la formation, selon la concentration de Si dans l'alliage, de deux séries de pics avec des comportements différents. Ces pics sont effectivement tous liés à la présence de Si mais d'après les résultats de nos calculs *ab intio* (Tableau III.1) nous ne pouvons expliquer aucun d'eux par la présence de dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$. Nous proposons donc une nouvelle interprétation des comportements observés sur la base de l'étude de l'évolution des populations des mono-interstitiels de la Figure 5.9 et des populations de di-interstitiels de la Figure 5.11.



(a) (b)

Figure 5.10. Spectres du recuit isochrone du fer pur et d'alliages dilués Fe – Si : étude de l'influence de la concentration de Si. Les spectres simulés (en traits et symboles pleins) ont été obtenus en simulant le recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s (a) et de 3 K / 300 s (b) dans des boites de taille 150 × 150 × 150 mailles cc préalablement irradiées aux électrons jusqu'à 2,5 × 10^{-5} dpa (200 PF dans la boite). Pour comparaison, les spectres expérimentaux (traits en pointillés et symboles vides) de Maury *et al.* [Maury85] (a) et de Abe *et al.* [Abe99] (b), obtenus pour des conditions d'irradiation et de recuit identiques, sont aussi présentés. Tous les spectres ont été normalisés par la population de DP à la fin du niveau I_E.

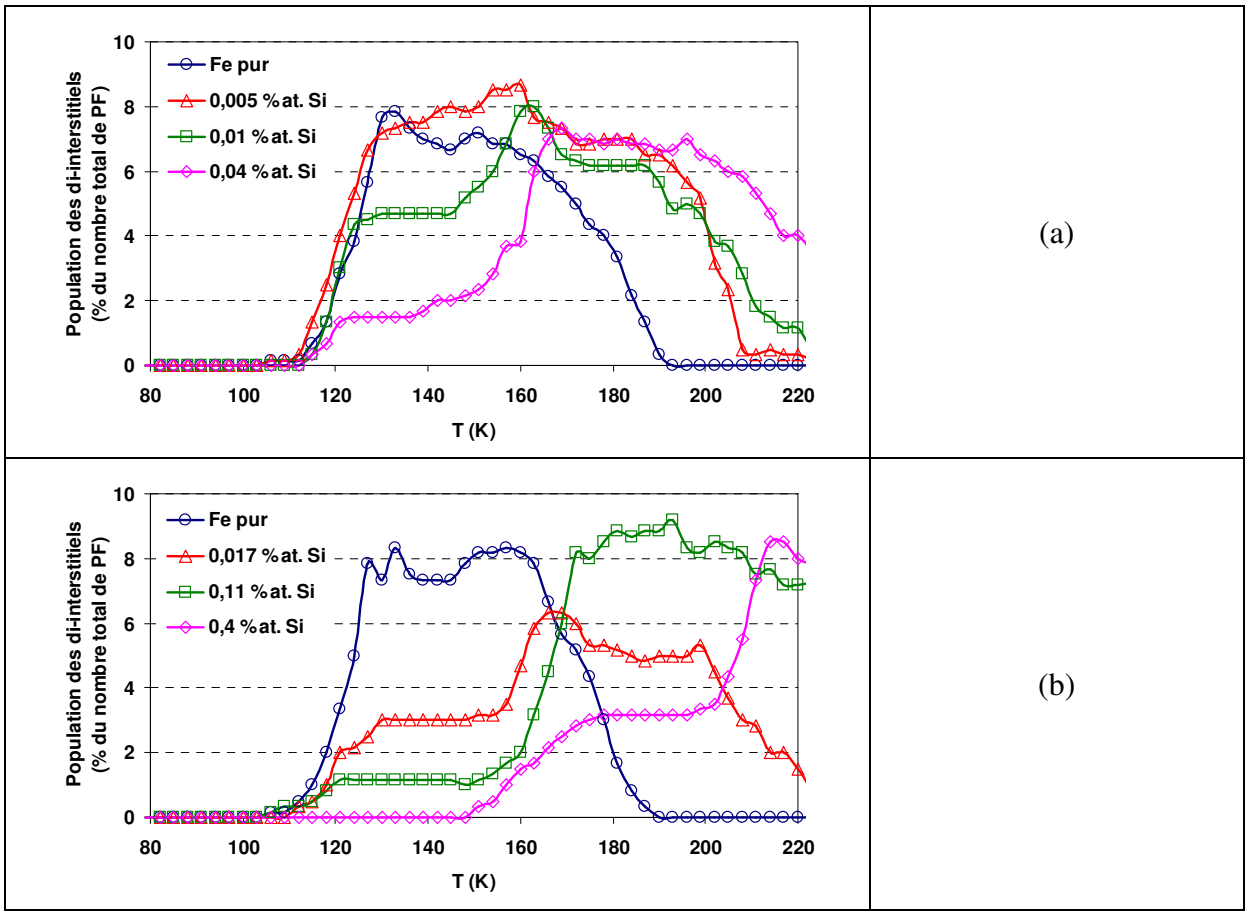


Figure 5.11. Evolution avec la température de recuit de la population de di-interstitiels dans le fer pur et des alliages dilués Fe – Si ayant subi un recuit isochrone à la vitesse de 3 K / 300 s (a) et 3 K / 180 s (b), après avoir été irradiés aux électrons jusqu'à des doses proches de 2,5 × 10^{-5} dpa.

Comme dans le cas des alliages Fe – Ni, le premier pic est dû à la recombinaison des paires corrélées dont l'interstitiel a été piégé par des atomes de Si au niveau I_D. Ce phénomène ne devient important que pour des concentrations élevées du soluté dans l'alliage, raison pour laquelle ce pic n'est pas observé pour les alliages Fe – 0,005 %at. Si et Fe – 0,01 %at. Si des expériences de Maury *et al.*, et commence à être observé vers 145 K sur le spectre de l'alliage Fe – 0,04 %at. Si, comme un épaulement du pic principal qui apparaît autour de 160 K. Les alliages étudiés par Abe *et al.* étant plus concentrés en Si, ce pic est visible dès 0,11 %at. Si dans l'alliage, et apparaît même comme pic principal sur le spectre de l'alliage Fe – 0,4 %at. Si. L'amplitude de ce pic augmente donc avec la concentration en Si dans l'alliage, du fait d'un piégeage d'un nombre de plus en plus important d'interstitiels.

Le deuxième pic est présent dans tous les alliages étudiés. Nos résultats indiquent qu'il est dû à la migration des interstitiels piégés au niveau I, et non à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$. Cette interprétation se base sur les arguments que nous avons déjà évoqués dans le cas des alliages Fe – Ni. Par ailleurs, si ce pic était effectivement relié à la migration des dumbbells mixtes $\langle 110 \rangle_{Fe\text{-}Si}$, on aurait dû observer un décalage plus important de ce pic (comme le décalage de 40 K observé dans le cas des alliages Fe – Mn), et non le très faible décalage (inférieur à 10 K) observé dans les deux expériences. Concernant l'amplitude de ce pic, les spectres simulés de la Figure 5.10 montrent qu'elle diminue pour les alliages dont la concentration en Si est la plus importante (Fe – 0,11 %at. Si et Fe – 0,4 %at. Si), et qu'un troisième pic tend à se former à la suite. Ce pic peut être dû à plusieurs phénomènes : la

migration des interstitiels piégés par plusieurs atomes de Si (comme nous l'avons évoqué dans le cas des alliages Fe – Ni) ou une nouvelle phase de dépiégeage des interstitiels, qui ont été re-piégés pendant leur migration par les atomes de Si (rappelons que la valeur de l'énergie de piégeage, 0,19 eV, est très élevée). Enfin, dans le cas du fer pur et des alliages faiblement concentrés en Si (de 0,005 %at. Si à 0,04 %at. Si), les pics apparaissant à la fin du niveau II sont dus à la migration des amas de di-interstitiels, comme le montre les évolutions de leurs populations présentées sur la Figure 5.11.

Annexe 6 : Alliages et conditions d'irradiation étudiés

Familles d'alliage		Composition (%at.)	Flux (dpa/s)	T(°C)	Dose maximale atteinte (mdpa)				
					Simu 1	Simu 2	Simu 3	Simu 4	Simu 5
Fe pur			$2,31 \times 10^{-8}$	300	7,74	7,74	7,74	7,74	7,74
			$2,31 \times 10^{-5}$	300	3,48	3,48	5,34	7,43	8,82
				200	3,48	5,34	6,96	9,51	11,37
				400	18,78	25,97	26,44	26,67	27,84
			$9,95 \times 10^{-6}$	70	6,50				
Binaires	Fe-Cu	0,1Cu	$5,79 \times 10^{-6}$		3,03	4,91	10,07	10,30	11,70
			$2,31 \times 10^{-5}$		5,09	5,09	5,32	6,71	7,41
		0,12Cu	$5,79 \times 10^{-6}$	400	22,94				
			$2,31 \times 10^{-5}$	300	3,72				
		0,15Cu	$2,31 \times 10^{-8}$	300	21,34				
			$2,31 \times 10^{-5}$		4,88				
		0,18Cu	$2,31 \times 10^{-5}$	300	6,26				
				400	16,47				
				500	33,40				
		0,2Cu	$2,31 \times 10^{-5}$	300	1,62				
		0,25Cu	$2,31 \times 10^{-5}$	300	1,16				
		0,3Cu	$2,31 \times 10^{-5}$	300	5,11				
		0,8Cu	$2,31 \times 10^{-8}$	300	1,78	14,78	17,78	17,78	
			$2,31 \times 10^{-5}$		6,26	7,88	8,58	9,97	11,36
		0,9Cu	$2,31 \times 10^{-5}$	300	4,17	7,19	9,97	11,82	
		1,34Cu	$5,79 \times 10^{-6}$	300	5,84	5,84	7,47	13,52	17,94
	Fe-Mn	1,2Mn	$2,31 \times 10^{-5}$	300	8,12	14,84	15,78		
	Fe-Ni	0,7Ni	$5,79 \times 10^{-5}$	300	11,12				
	Fe-Si	0,43Si	$5,79 \times 10^{-6}$	300	3,97	4,44			
	Fe-P	0,03P	$2,31 \times 10^{-5}$	300	2,32	2,55	2,78		
Ternaires	Fe-CuMn	0,9Cu1,0Mn	$2,31 \times 10^{-5}$	300	5,80	11,60	13,69	17,18	
	Fe-CuNi	0,9Cu0,7Ni	$2,31 \times 10^{-5}$	300	8,81	10,44			
	Fe-CuP	0,9Cu0,03P	$2,31 \times 10^{-5}$	300	3,25	4,64	4,64		
	Fe-CuSi	0,9Cu0,43Si	$2,31 \times 10^{-5}$	300	5,33				
		1,2Mn0,7Ni	$5,79 \times 10^{-6}$		15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
			$2,31 \times 10^{-5}$	300	19,50	25,99	30,62	33,63	
		1,2Mn1,2Ni	$5,79 \times 10^{-6}$		6,05	9,08	10,95	15,13	15,13
Quaternaires		0,15Cu1,2Mn0,7Ni	$2,31 \times 10^{-5}$	300	18,32				
		0,18Cu1,2Mn0,7Ni	$2,31 \times 10^{-5}$		8,35				
Complexes	Fe-CuMnNiSiP	0,55Cu1,31Mn0,69Ni0,43Si0,02P	$5,79 \times 10^{-5}$	300	5,33	6,49			
		0,1Cu1,31Mn0,69Ni0,43Si0,02P	$5,79 \times 10^{-5}$	300	4,86	5,79	8,11		
		0,15Cu1,31Mn0,69Ni0,43Si0,02P	$5,79 \times 10^{-5}$	300	7,18				
		0,18Cu1,31Mn0,69Ni0,43Si0,02P	$5,79 \times 10^{-5}$	300	2,32	7,19			
		0,18Cu1,38Mn0,68Ni0,47Si0,01P	5.79×10^{-5}	300	5,56	14,36	19,69		
			5.79×10^{-4}		9,03	11,11	15,05		

Tableau 6.1. Tableau récapitulatif des alliages et des conditions d'irradiation (température, flux, dose) simulées dans ce travail pour l'étude de l'évolution nanostructurale sous irradiation.

Annexe 7 :

Journal of Nuclear Materials 407 (2010) 16–28

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnucmat

Isochronal annealing of electron-irradiated dilute Fe alloys modelled by an *ab initio* based AKMC method: Influence of solute–interstitial cluster properties

R. Ngayam-Happy [a,b,c], P. Olsson [a,c], C.S. Becquart [b,c,*], C. Domain [a,b,c]

[a] EDF-R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC), Les Renardières, F-77818 Moret sur Loing Cedex, France
[b] Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207, Université de Lille 1, ENSCL, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
[c] Laboratoire commun EDF-CNRS Etude et Modélisation des Microstructures pour le Vieillissement des Matériaux (EM2VM), France

A B S T R A C T

The evolution of the microstructure of dilute Fe alloys under irradiation has been modelled using a multiscale approach based on *ab initio* and atomistic kinetic Monte Carlo simulations. In these simulations, both self interstitials and vacancies, isolated or in clusters, are considered. Isochronal annealing after electron irradiation experiments have been simulated in pure Fe, Fe–Cu and Fe–Mn dilute alloys, focusing on recovery stages I and II. The parameters regarding the self interstitial – solute atom interactions are based on *ab initio* predictions and some of these interactions have been slightly adjusted, without modifying the interaction character, on isochronal annealing experimental data. The different recovery peaks are globally well reproduced. These simulations allow interpreting the different recovery peaks as well as the effect of varying solute concentration. For some peaks, these simulations have allowed to revisit and re-interpret the experimental data. In Fe–Cu, the trapping of self interstitials by Cu atoms allows experimental results to be reproduced, although no mixed dumbbells are formed, contrary to the former interpretations. Whereas, in Fe–Mn, the favorable formation of mixed dumbbell plays an important role in the Mn effect.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In nuclear power plants, reactor materials may undergo degradation in physical and mechanical properties due to severe in-service irradiation. However, understanding how microstructures and thus the mechanical properties evolve under irradiation is a challenging task as the materials are maintained in nonequilibrium conditions, for which the existing theoretical frameworks are not yet fully established as the situations are very complex. In particular, in the irradiated pressure vessel steels, weakly alloyed, the formation of clusters enriched in Cu, Ni, Mn and Si [1,2] under neutron irradiation is an intriguing phenomenon with significant consequences in terms of the observed hardening.

To tackle this problem, we use an Atomic Kinetic Monte Carlo (AKMC) model based on the diffusion of point defects. Its aim is to simulate the medium term formation of the Cu–Ni–Mn–Si enriched clusters under irradiation. The model has as a first step been parameterized on thermal ageing experiments of alloys of growing complexity [3,4]. This first step insured that the interactions between vacancies and solute atoms were correctly treated. As a second step, we introduce interstitials in the model and here present the procedure adopted to assess the validity of the AKMC parameters related to these interstitials. The method consists in the simulation of isochronal annealing of dilute Fe model alloys for which detailed experiments exist as points of comparison.

In the first part, the AKMC model is presented. The second part recalls the basic ingredients of isochronal annealing experiments. In the third part, the AKMC modelling of recovery experiments are presented for Fe, dilute Fe–Cu then dilute Fe–Mn alloys. Based on these results, we then discuss the validity of the model and the possible reinterpretations of the experimental results from the literature.

2. The Monte Carlo model

The Monte Carlo code, LAKIMOCA, developed at EDF [5], has been improved to treat complex alloys (Fe–CuNiMnSi) as well as interstitials that are introduced in a large amount during irradiation [6]. The motive for introducing interstitials in the vacancy AKMC was twofold: first of all, interstitials, formed under irradiation, move very quickly and can recombine with vacancies, decreasing the amount of vacancies available for diffusion. Second, solute atoms interact with interstitials, e.g. *ab initio* results indicate that Mn is very likely to be able to diffuse via mechanisms involving interstitials [7] as well as vacancies, while the other solutes (Cu, Ni and Si), which establish strong bonds with vacancies, are more likely to diffuse via vacancies only [8]. Previous calculations [7] indicate that even when a solute lies in the vicinity of a dumbbell,

* Corresponding author.
E-mail address: charlotte.becquart@univ-lille1.fr (C.S. Becquart).

0022-3115/$ - see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.004

the dumbbell remains oriented along the ⟨1 1 0⟩ direction. Thus, only ⟨1 1 0⟩ dumbbells are treated in our code.

The model is based on the residence time algorithm [9]. Both vacancy and interstitial diffusion is determined by the calculation of the probabilities to jump to a first nearest neighbour site. This probability is obtained for each solute atom X as follows:

$$\Gamma_X = \nu \exp\left(-\frac{E_a^X}{kT}\right) \quad (1)$$

where ν is the attempt frequency, chosen equal to $6 \times 10^{12}\ s^{-1}$ (a value close to the atomic vibration frequency of $1 \times 10^{13}\ s^{-1}$), and E_a^X is the activation energy of the jump.

The activation energy E_a^X is obtained using an environment-dependent model, which satisfies the detailed balance rule:

$$E_a^X = E_a^0 + \frac{E_f - E_i}{2} \quad (2)$$

where E_i and E_f are the system energies, respectively, before and after the jump of the vacancy or of the interstitial. Recombination between an interstitial and a vacancy takes place as soon as they become second nearest neighbours.

The reference activation energy E_a^0 depends only on the type of the migrating atom: it is equal to

- the *ab initio* vacancy migration energy in pure Fe when a vacancy jumps towards an Fe atom (0.62 eV);
- the *ab initio* solute migration energy in pure Fe when a vacancy jumps towards a solute atom (0.54 eV for Cu and 1.03 eV for Mn);
- the *ab initio* migration-60° rotation energy of the migrating atom in pure Fe when a dumbbell migrates (0.31 eV).

E_i and E_f are determined using pair interactions, according to the following equation:

$$E = \sum_{i=1,2} \sum_{j<k} \varepsilon^{(i)}(S_j - S_k) + E_{\text{dumb}} \quad (3)$$

where i equals 1 or 2 and corresponds respectively to first or second nearest neighbour interactions, j and k to the lattice sites and S_j (resp. S_k) is the species occupying site j (resp. k): S_j in {X, V} where X = Fe, Cu, or Mn.

When the mobile element is a vacancy, the interactions due to the interstitials are not taken into account, and E_{dumb} is taken as 0. When an interstitial jumps,

$$E_{\text{dumb}} = N_{\text{dumb}} E_{\text{for}}^{\langle 110\rangle} + \sum_{\text{dumb}_i} \begin{pmatrix} \sum_j E_b^{1\text{nnComp}}(X^{\text{dumb}_i} - X_j^{1\text{nncomp}}) + \sum_j E_b^{1\text{nnTens}}(\text{dumb}_{\text{Fe-Fe}} - X_j^{1\text{nnTens}}) \\ E_b^{\text{mixed}}(X^{\text{dumb}_i} - Y^{\text{dumb}_i}) + \sum_{j<i} E_b(\text{dumb}_i - \text{dumb}_j) \end{pmatrix} \quad (4)$$

where X_i, X_j et X_k can be Fe, Cu, or Mn. $E_{\text{for}}^{\langle 110\rangle}$ is the ⟨1 1 0⟩ dumbbell formation energy in pure Fe. The meaning of the terms in Eq. (4) is represented in Fig. 1.

The interactions between two dumbbells E_b(dumb–dumb) are taken into account for 1st and 2nd nearest neighbours and are considered identical whatever the dumbbell orientation is. This choice in the AKMC model is motivated by the fact that nor our *ab initio* calculations, nor literature results on interstitial clusters have revealed a clear influence of dumbbell orientation on the binding energy. The interaction values are chosen to be 0.7 eV and 0.48 eV when the two dumbbells are 1st or 2nd nearest neighbours, respectively. We assume furthermore that the type of the two dumbbells (⟨1 1 0⟩$_{\text{Fe-Fe}}$ or mixed ⟨1 1 0⟩$_{\text{Fe-X}}$ dumbbells) does not influence either 1st or 2nd nearest neighbour interaction values. In the KMC model, the migration of the di-interstitial, described in Fig. 2, is achieved by successive jumps of the two dumbbells, which go through a configuration where they are 2nd nearest neighbours. These considerations about di-interstitial interaction and migration do not mean that, in the model, a di-interstitial containing ⟨1 1 0⟩$_{\text{Fe-X}}$ mixed dumbbells migrates with the same energy as a di-interstitial containing only ⟨1 1 0⟩$_{\text{Fe-Fe}}$ dumbbells. Fig. 2 and Eq. (2) indicate that a difference in activation energies would arise from the term E_a^0 even if the cohesive term $\frac{E_f - E_i}{2}$ is the same in both cases. With the interaction data described above and using Eq. (2), the activation barrier to overcome is 0.41 eV, which is in good agreement with the *ab initio* barrier calculated by Fu et al. (0.42 eV) [10]. Moreover with this model for interstitials, interstitial clusters of size ranging from three to six are also mobile.

The pair interactions $\varepsilon^{(i)}(S_j - S_k)$ necessary to determine E_i and E_f, have been obtained using a set of equations relating properties such as mixing, cohesive, surface energies and so on, that take into account first and second neighbour pair interactions. The energies used in this set of equations have been determined using *ab initio* calculations [4,7,8,11]. However, because *ab initio* calculations do have limitations and uncertainties, the *ab initio* values used in the parameterisation were compared to experiments or thermodynamical data, when they were available, and sometimes readjusted accordingly. This adjustment was made by simulating age hardening of binaries, ternaries and more complex alloys and comparing the obtained results with experimental ones. A detailed description of the parameterisation of the Fe–Cu system can be found in [12]. During this procedure some of the values obtained *ab initio* had to be slightly modified so as to obtain a set of values more in agreement with experiments and phase diagrams as well as with other *ab initio* data. The energy difference between the original *ab initio* data and the adjusted data was less than 0.1 eV which corresponds roughly to the *ab initio* uncertainty. The final values of the pair interaction parameters $\varepsilon^{(i)}(S_j - S_k)$ after the adjustments can be found in [6]. In [6], the data related to the motion of the SIA, thus used to determine E_{dumb} in Eq. (4), were *ab initio* data (no adjustment of these data has been made).

In the next paragraph, we present the procedure adopted to check the validity of these parameters, which consists in the simulation of isochronal annealing experiments of dilute Fe model alloys.

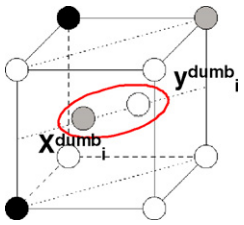
3. Isochronal annealing experiments of pure Fe and dilute Fe model alloys

In this kind of experiments, the materials are first irradiated at very low temperatures. Most of the time, the irradiations carried out are electronic, limiting the damage to simple Frenkel Pairs (FP). The irradiated materials are then isochronally annealed at a specific rate and their recovery is analysed either by electrical resistivity, magnetic after-effect or internal friction measurements.

In the case of pure Fe, the recovery experiments of Takaki et al. [13] are often cited as reference. The authors analysed by electrical resistivity the recovery of high-purity electron-irradiated Fe with irradiation doses ranging from 5.6×10^{-11} to $588.9 \times 10^{-11}\ \Omega\,m$, corresponding to doses close to $2\text{–}200 \times 10^{-6}$ in displacements per atom (dpa).

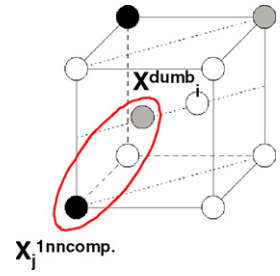
For dilute binary Fe alloys, Maury et al. [14–16] electron-irradiated Fe–X (X = Cu, Ni, Mn and Si) binary alloys that they analysed by electrical resistivity measurements. Abe and Kuramoto [17] made the same experiments for the Fe–Si binary alloys. Hasiguti [18] neutron-irradiated Fe–Ni binary alloys and analysed them using internal friction techniques. Blythe et al. [19] electron and/or neutron-irradiated Fe–X (X = Cu, Mn, Ni, Si, Co, and Au) binary alloys that were examined by magnetic after-effect measurements.

In the present work, we demonstrate the validity of the *ab initio* based KMC model by simulating recovery experiments of Fe, Fe–Cu



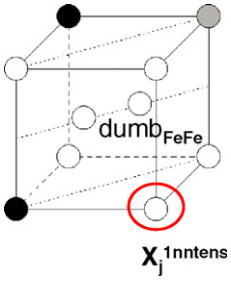
$E_b^{mixed}(X^{dumb_i} - Y^{dumb_i})$

Binding energy of a mixed dumbbell



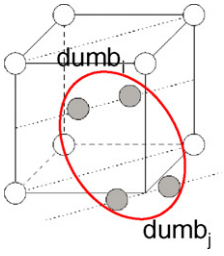
$E_b^{1nnComp}(X^{dumb_i} - X_j^{1nncomp.})$

Binding energy of the dumbbell with an atom positioned in the plane containing the dumbbell (compressive position). The type of the dumbbell atom the closest to the atom in the matrix is taken into account.



$E_b^{1nnTens}(X_j^{1nntens.} - dumb_{FeFe})$

Binding energy of the dumbbell with an atom positioned in the plane perpendicular to the dumbbell (tensile position).The dumbbell is considered as being a pure Fe dumbbell, only the type of solute in the tensile position is taken into account.



$E_b(dumb_i - dumb_j)$

Binding energy between two dumbbells. The interaction depends only on the separation distance between the two dumbbells. The interaction values are chosen to be 0.7 or 0.48 eV when the two dumbbells are respectively 1st or 2nd nearest neighbours

Fig. 1. Schematic description of the interaction terms taken into account in the activation energy determination when the moving object is a dumbbell.

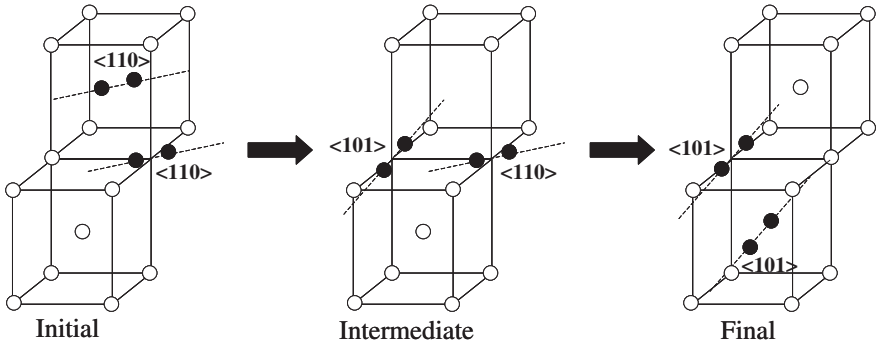


Fig. 2. Schematic representation of the migration path of a di-SIA in the KMC model by successive jumps of the two dumbbells. The di-SIA passes through an intermediate configuration for which the two dumbbells are 2nd nearest neighbours.

and Fe–Mn dilute alloys. The experimental results of Takaki et al. [13] have been used to investigate the model for pure Fe. For the Fe–Cu and Fe–Mn model alloys, we have used the results of Maury et al. [14,15]. These authors irradiated with 3 MeV electrons six dilute Fe–Mn model alloys (with compositions ranging from 0.01 at.% Mn to 3 at.% Mn) as well as four dilute Fe–Cu alloys (with compositions ranging from 0.005 at.% Cu to 0.04 at.% Cu). They analysed the recovery of the materials by electrical resistivity.

During isochronal annealing experiments, the pertinent property is the evolution of the differential isochronal resistivity recovery $-\frac{d}{dT}(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0})$ (with $\Delta\rho$ the difference $\rho - \rho_0$ between the resistivity measured at a given temperature and the residual resistivity of the material and $\Delta\rho_0$ the difference between the measured resistivity after irradiation and the residual resistivity) versus temperature. The spectra obtained exhibit a certain number of peaks, which can be associated with several processes, implicating the different point defects and their clusters. As the SIA migration energy is much lower than the vacancy migration energy, the events taking place at low temperatures (below 200 K) are associated with events involving only interstitial-type defects and their clusters.

These events have been classified into two main stages: stage I which, for pure Fe, ranges from 20 to 150 K, and stage II, which covers the range from 150 to 200 K. Fig. 3 represents the isochronal annealing spectra of pure Fe. In this figure, both KMC simulated spectra (in full lines and solid symbols) and Takaki et al. [13] experimental data (in dashed lines and open symbols) for two different doses are presented. An examination of the experimental spectra indicates that stage I consists of several peaks, three of which are relevant: I_{D1}, I_{D2} and I_E. The I_{D1} and I_{D2} peaks are experimentally observed at 101 and 108 K. They are attributed by the authors to close-pair recovery and to the correlated recombination of FP, respectively (SIAs and vacancies from the same FP). This event thus takes place after a short-range migration of the SIA. The I_E peak position ranges from 123 K for the highest dose (2.36×10^{-4} dpa) to 135 K for the lowest dose (4.27×10^{-5} dpa). This peak corresponds to the uncorrelated recombination of FP due to long-range migration of SIAs that generally recombine with a vacancy from another FP. Stage II consists of a single peak, denoted II, which, because it is also dose dependent, can be observed in a temperature range from 164 K (highest dose) to 175 K (lowest dose). Peak II is attributed to the migration of di-SIAs that are formed during the long-range migration of SIAs. In the case of dilute alloys, stage II may reveal several other peaks than the peak II of pure Fe. These peaks are generally related to processes due to the presence of solute atoms.

4. Kinetic Monte Carlo simulations of recovery experiments

The KMC simulations start by introducing a fixed number of FP in a 7.9×10^4 nm^3 box ($150 \times 150 \times 150$ bcc lattice units) with periodic boundary conditions applied in all directions. This step is equivalent to the experimental irradiation step, and the initial irradiation damage depends on the number of FP introduced.

To take into account the space correlation between the *V* and SIA of a given FP produced by a single electron (I_{D2} peak), the two elements are introduced in the simulation box within a certain distance range from each other. Furthermore, because there are no close-pairs introduced in the simulation box, the recovery stages from 0 K to I_{D1} due to close-pair recombination do not appear in the simulated spectra. We found that by choosing a distance between 3 and 6 Å, the characteristics of the defect population recovery for both close-pairs and correlated FP are well reproduced, i.e., the total recovery at the end of the simulated I_D peak falls in the 50–70% recovery range observed experimentally at the end of the I_{D2} peak.

All the isochronal annealing simulations have been carried out by increasing the temperature by steps of 3 K every 300 s. As the evolution of the electrical resistivity is correlated to the evolution of the defect population, the recovery has been analysed by following the evolution of all point defect populations and their clusters. In this scheme, we assume that each point defect (isolated or in cluster) has the same contribution to the electrical resistivity. Therefore the experimental differential isochronal resistivity recovery, $-\frac{d}{dT}(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0})$, has been replaced for the simulated spectra by the differential isochronal recovery of the total number of defects introduced in the simulation boxes, i.e., $-\frac{d}{dT}(\frac{n}{n_0})$, where n is the total number of FP remaining in the simulation box at a given temperature and n_0 is the initial number of FP introduced in the box.

The derivative at each temperature of the number of defects was obtained using a sliding average in order to smooth out possible short-term fluctuations with a constant subset size of four temperature steps (±6 K). Finally, all the simulated spectra presented

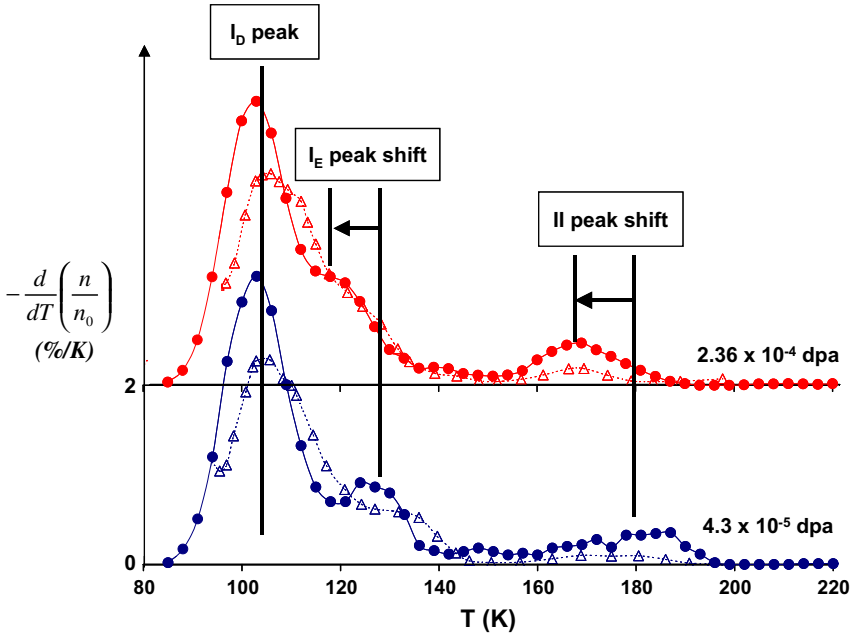


Fig. 3. Differential isochronal recovery spectra of pure Fe: influence of irradiation dose. The simulated results (full lines and solid symbols) were obtained for $150 \times 150 \times 150$ (in lattice units) simulation boxes, irradiated at 4.3×10^{-5} dpa (290 FP in the simulation box) and 2.36×10^{-4} dpa (1593 FP in the simulation box), which were then isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s. For comparison, the corresponding experimental results (dashed lines and open symbols) of Takaki et al. [13], obtained for identical annealing conditions and dose, are also shown.

in the next sections are averaged spectra on three different simulations obtained with different random seeds. We have investigated the statistical error arising from the use of only three seeds and the results have shown that this consideration is enough to cancel statistical disturbances since the error generated with three and a higher number of replicas (between 4 and 10) lies between 0% and 6%.

4.1. AKMC recovery in pure Fe

This section presents the AKMC simulation recovery results obtained in pure Fe. Their consistency has been investigated in several steps. After the correct reproduction of the experimental stages was checked, a qualitative and quantitative analysis of the results was carried out, followed by a study of dose effect.

The simulated isochronal recovery spectra displayed in Fig. 3 exhibit three distinct stages with the same features as the experimentally observed I_D, I_E, and II stages described above. Moreover, as demonstrated in Fig. 4, the evolution of the different populations of point defects at each stage is in good agreement with Takaki and co-workers [13] interpretation of the corresponding experimental data.

The I_D peak appears in the simulated spectra for both doses around 105 K, 2.5 K below the experimental I_{D2} peak and is due to correlated recombinations of FP. A corresponding recovery of ~55% of the initial number of FP is observed in simulated spectra at the end of stage I_D. On the highest dose spectrum, the peak observed at 121 K (against 123 K experimentally) is the I_E peak which is due to the migration of SIAs, as shown in Fig. 4. This temperature difference is more pronounced for the lowest dose case, as the simulated I_E peak is observed 6 K below the experimental peak. This observation may suggest that there is an increasing quantitative limitation of the AKMC model with decreasing dose in reproducing the temperature of appearance of I_E peak. This can be due to the fact that very low doses imply introducing a very small amount of FP in the simulation box, which may be nonrepresentative to simulate an isochronal annealing experiment. However for the dose range of Fig. 3 this discrepancy still remains very low. The good agreement observed for peaks I_D and I_E has been obtained by lowering the *ab initio* value of the SIA migration energy from 0.37 eV to 0.31 eV, which agrees not only with the value deduced by the authors from the experimental spectra (0.27 ± 0.04 eV), but also with the results of *ab initio* calculations [10,20]. The last peak, which appears around 165 K for the highest dose case, corresponds to the peak II experimentally observed by Takaki and co-workers at 164 K. It is indeed due to the di-SIAs, formed during the long-range migration of SIAs, that migrate with an activation energy of 0.41 eV.

Another quantitative dissimilarity between simulated and experimental results is about the amplitude of I_D, I_E, and II peaks which appears generally to be higher for the simulated spectra than the experimental ones. This may come from the assumption we have made by equating electrical resistivity and defect populations. As we have demonstrated, this assumption is certainly worth it, since we have been able to reproduce qualitatively all the characteristics of experimental peaks. However, neglecting all the other contributions to electrical resistivity has probably led to an over estimation of the recovery.

A little shoulder can be observed in the simulated spectra at the end of the I_E peak. This peak is due to the migration of tri-SIAs formed during stage I_E (Fig. 4), since they have the same activation energy as the SIAs in our AKMC model.

The AKMC model for pure Fe was further validated by investigating the dose effect on the isochronal annealing spectra as this study is available in [13]. The experiments indicate that no modifications of the I_D peaks appear with the dose; these peaks are thus dose-independent. Contrary to the I_D peaks, the I_E and II peaks are dose dependent and shift towards lower temperatures when the irradiation dose increases. As can be seen in Fig. 3, the dose effect is correctly reproduced, since the experimentally observed shifts of the I_E and II peaks and absence of dose dependence for the I_D peak have also been observed on simulated spectra.

4.2. AKMC recovery of dilute Fe–Cu alloys

The experimental [15] and simulated spectra of the evolution with temperature of the differential isochronal recovery in dilute Fe–Cu alloys are represented in Figs. 5a and 5b. Both results were obtained in pure Fe and alloys isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s after being initially irradiated at a dose of 4.2×10^{-5} dpa. The consistency of the KMC results was studied by checking for the reproduction of experimental peaks, the effect of the addition of Cu, and the qualitative and quantitative worth of these results.

4.2.1. Stage I

The experimental spectra indicate that the addition of Cu up to 0.04 at.% has no influence on I_D peaks whose amplitude and position do not change. This issue is also well reproduced by the spectra obtained in KMC simulations. The most significant effect of the addition of Cu experimentally observed in stage I is the gradual

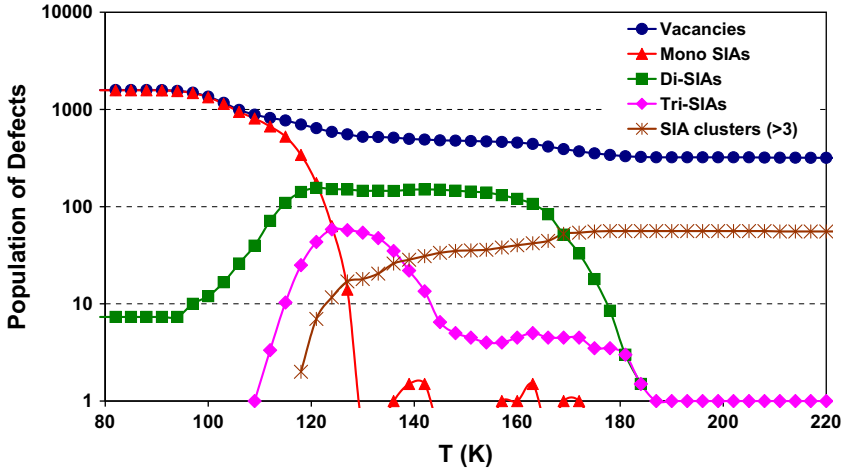


Fig. 4. Defect population evolution with annealing temperature for pure Fe isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s after being electron-irradiated at 2.36×10^{-4} dpa.

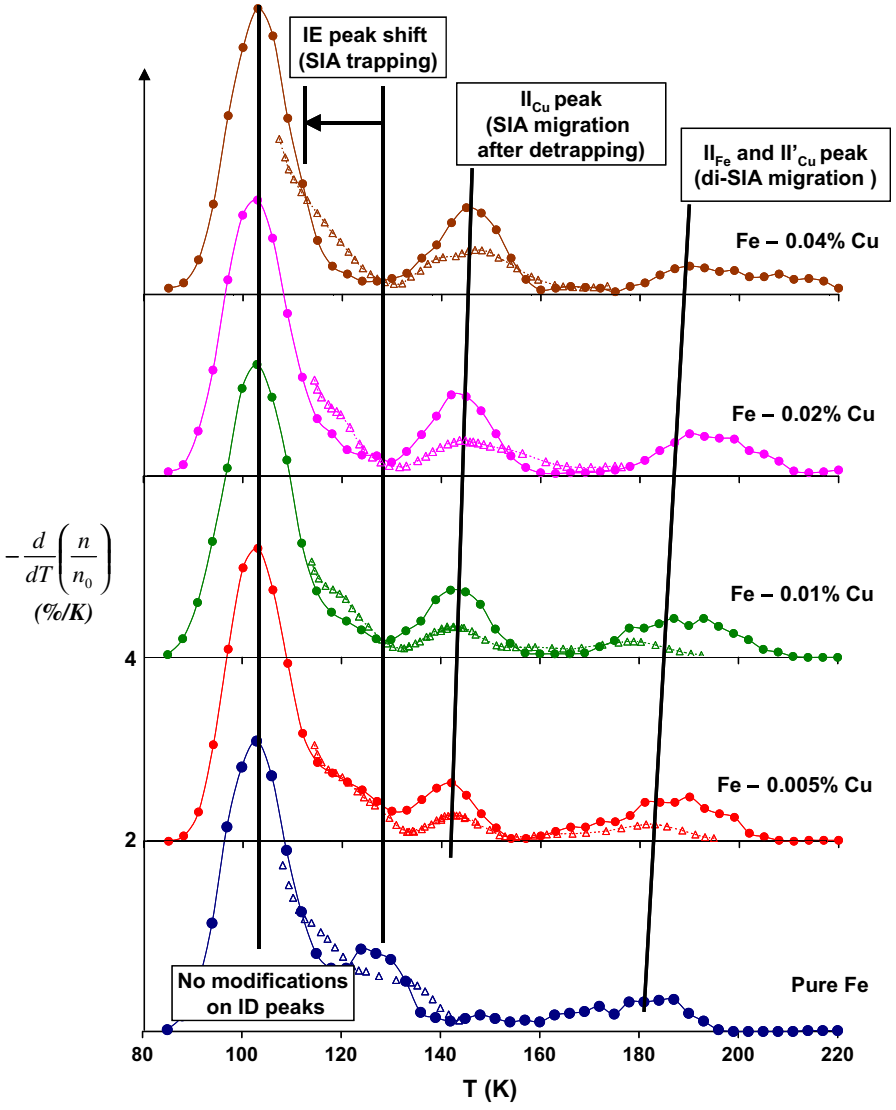


Fig. 5a. Differential isochronal recovery spectra of Fe and Fe–Cu alloys: influence of Cu content. The simulated results (full lines and solid symbols) were obtained for $150 \times 150 \times 150$ (in lattice units) simulation boxes, initially containing 284 FP (corresponding to an initial irradiation dose of 4.2×10^{-5} dpa), which were isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s. For comparison, experimental results (dashed lines and open symbols) of Maury et al. [15], obtained for identical conditions, are also shown.

suppression of the I_E peak with increasing concentration of solute atoms. According to Maury and co-workers, this disappearance of peak I_E is due to an efficient trapping of SIAs by the Cu atoms. The set of *ab initio* data used to parameterise the KMC model indicates that a Cu atom in a tensile position can indeed trap a $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$ dumbbell [21]. Moreover, the study of the evolution of the population of SIAs with annealing temperature (Fig. 6) clearly shows an increasing amount of trapped SIAs with increasing Cu concentration in the temperature range of peak I_E. The KMC results confirm therefore the explanation of Maury and co-workers to account for the suppression of the I_E peak. Note that a slight increase in the value of $X1nn^{Tens}_\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$ (from the *ab initio* value of 0.07 eV to the adjusted value of 0.13 eV, see Table 1) is enough to obtain a good agreement between the simulated and experimental spectra.

Although the main features of stage I are qualitatively well reproduced by the model, two quantitative differences with the experimental results have to be mentioned. In pure Fe first of all, a 8 K shift from the experimental position is observed for the simulated I_E peak. This peculiarity, due to some AKMC limitations at very low doses, has been commented on previously in the pure Fe section. Second of all, with increasing amount of Cu, the suppression of I_E peak is more marked on the simulated spectra. It is not obvious to give an accurate explanation of this effect since it may originate from a combination of different sources of errors including for instance an over estimation of the trapping efficiency of Cu in these alloys, the neglect in the model of other contributions to the isochronal recovery, the statistical distribution of Cu atoms in the simulation box, or other complex cases.

4.2.2. Stage II

According to Maury and co-workers, the suppression of the I_E peak is followed by the appearance of two new peaks labelled II_{Cu} for the peak around 145 K, and II'_{Cu} for the one around 160 K. The authors have also observed the appearance of a peak situated between 170 and 200 K, which they attributed to residual impurities.

With increasing concentration of Cu in the alloy, the II_{Cu} peak shifts slightly towards higher temperatures and its amplitude increases. According to Maury and co-workers, this behaviour, typical of de-trapping, is due to the migration of the SIAs previously trapped. The KMC spectra also show a peak with the same features, and a close analysis of the SIAs population results in an interpreta-

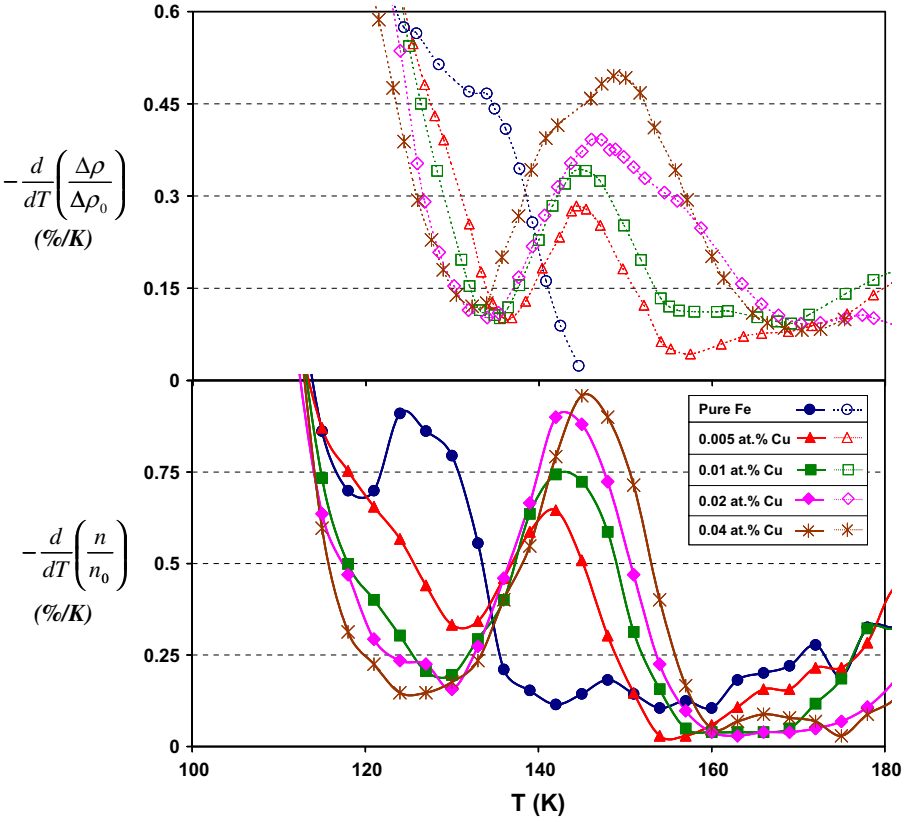


Fig. 5b. Zoom of Fig. 5a.

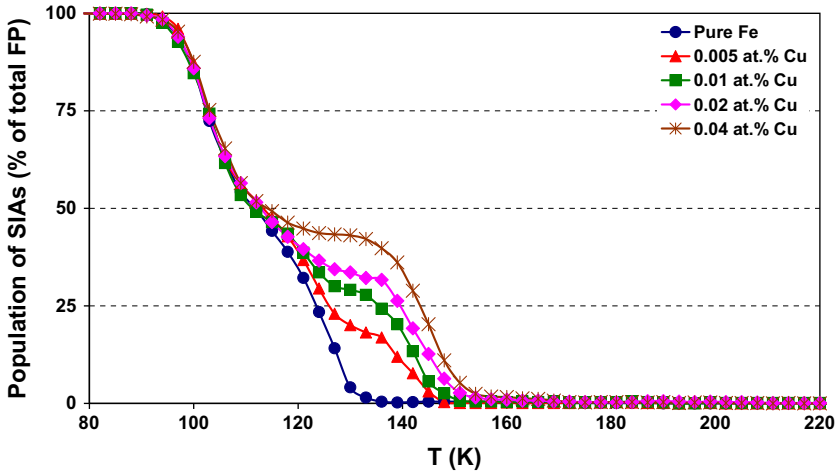
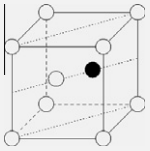
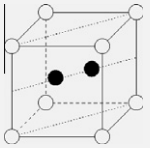
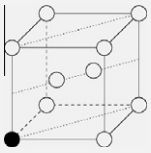
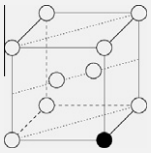
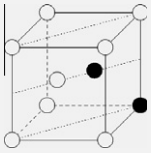


Fig. 6. SIA population evolution with temperature for pure Fe and Fe–Cu alloys isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s after being electron-irradiated at 4.2×10^{-5} dpa. The results are represented in percentage of the 284 FP initially introduced in the simulation box.

tion in agreement with experiment. Moreover, an attempt to build a more refined explanation of the behaviour of this peak can be done, based on the results provided by the KMC simulations. Indeed, the simulations indicate that an increasing amount of trapped SIAs is enough to account for this behaviour. As the amplitude of a peak is related to the amount of defects recovered, it appears straightforward that the alloy with the greatest concentration of de-trapped SIAs would have the highest amplitude, which is what is observed for both experimental and simulated recovery spectra. The shift of the II_{Cu} peak to higher temperatures can be attributed to an increasing "effective" de-trapping energy with increasing concentration of trapped SIAs, even if the de-trapping process is activated at the same temperature for all the alloys.

Concerning the II'_{Cu} peak observed by Maury and co-workers, the evolution of its height is similar to that of II_{Cu}, but contrary to II_{Cu}, this peak shifts to low temperatures when the Cu content increases. According to these authors, this behaviour is characteristic of the migration of mixed Fe–Cu dumbbells that have formed during stage I_E. However, *ab initio* calculations do not predict the formation of stable mixed dumbbells in dilute Fe–Cu alloys [21], therefore we propose a different explanation for the events occurring in the temperature range after stage II_{Cu}.

Table 1
Summary of the changes in the energies used to calculate E_{dumb} (Eq. (4)). The *ab initio* calculations were performed within density functional theory using ultra soft pseudo-potentials and the Generalized Gradient Approximation approach with the VASP code [6].

		Cu		Mn	
		Ab initio value (eV)	Adjusted value (eV)	*Ab initio* value (eV)	Adjusted value (eV)
$E^{mig}_{\langle 110\rangle_{Fe-X}}$		0.32	–	0.34	0.38
$E^{bind}_{\langle 110\rangle_{Fe-X}}$		−0.46	–	0.37	0.39
$E^{bind}_{\langle 110\rangle_{X-X}}$		−0.36	–	0.47	0.41
$X1nn^{Tens}_\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$		0.07	0.13	−0.36	–
$X1nn^{Comp}_\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$		−0.01	–	0.10	0.02
$X1nn^{Comp}_\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-X}$		−0.28	–	−0.08	–

First of all, if we assume like Maury that the peaks observed between 170 and 200 K are due to residual impurities, the relevance of any smaller peak, like II'_{Cu} would be dubious. Moreover, because such a peak has not been clearly identified in the simulated spectra, we think that the most important feature, common to both simulated and experimental spectra, is the remarkable asymmetry observed for the II_{Cu} peak as the Cu concentration increases (shift of the right part of the peak to higher temperature as observed in Fig. 5b). This is due to a "temporary" re-trapping process of the migrating SIAs as they can still encounter Cu atoms. This phenomenon would then be more pronounced for the alloy with the highest Cu concentration, which is what is observed. The term temporary is used here because the re-trapping process should rather be considered as a slowing-down process for the migrating SIAs, as the temperature is enough to overcome the trapping of Cu atoms.

Second, the simulated spectra point out the formation of recovery peaks in the temperature range of the peaks Maury et al. attributed to residual impurities. On the basis of the simulated results,

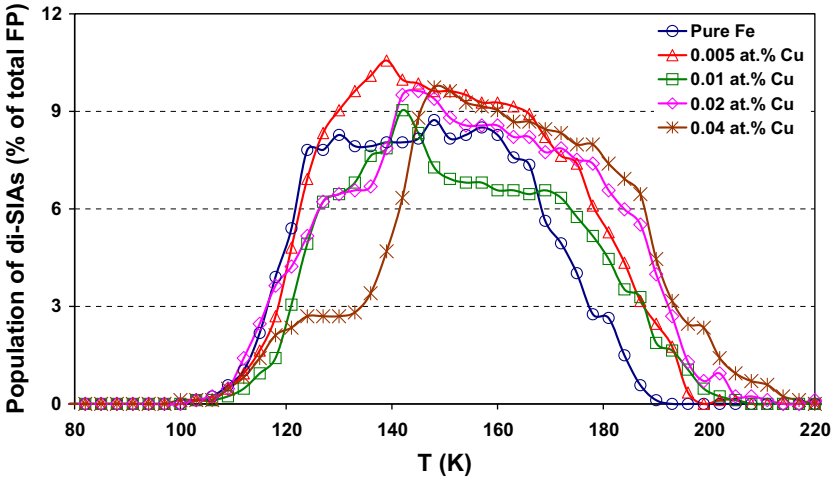


Fig. 7. Di-SIA population evolution with temperature for pure Fe and Fe–Cu alloys isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s after being electron-irradiated at 4.2×10^{-5} dpa. The results are represented in percentage of the 284 FP initially introduced in the simulation box.

another explanation related to the Cu atoms is proposed. These peaks, that we have labelled II''_{Cu} on Fig. 5a, are connected to the stage II peak (like in pure Fe) due to the migration of di-SIAs. As the activation energy for di-interstitial is higher than the activation energy for mono-interstitial, these peaks appear at higher temperatures, compared to peak II for pure Fe, simply because the di-SIAs that formed during the free migration of SIAs are also trapped by Cu atoms and only overcome the trapping in this temperature range, as indicated by the di-SIAs population evolution in Fig. 7.

To conclude on this section on Cu, the higher amplitude observed for the simulated peaks may be attributed, like previously discussed in the pure Fe section, to an over estimation of the recovery.

4.3. AKMC recovery of dilute Fe–Mn alloys

The experimental [14,15] and simulated spectra of the evolution with temperature of the differential isochronal recovery in dilute Fe–Mn alloys are represented in Fig. 8a. They both result from the isochronal annealing, at a rate of 3 K/300 s, of pure Fe and alloys irradiated at 4.2×10^{-5} dpa. The consistency of the results was analysed in the same way described above for Cu.

4.3.1. Stage I

The addition of Mn has a similar influence as Cu on the I_E peak: it disappears when the Mn content of the alloy increases. Another important effect of Mn is the decrease in height of the I_D peak for the highest Mn concentrations in the alloy (1 and 3 at.% Mn alloys).

Maury et al. propose that the suppression of the I_E peak is due to the formation of stable mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells during the migration of the SIAs. The higher the Mn content, the earlier the formation of these mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells. Furthermore, according to the authors, these mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells are more mobile than the SIAs, and as soon as they form, they annihilate with vacancies or form mixed poly-interstitials and particularly mixed di-$\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$, which are the only species left above stage I, meaning that no single-interstitial (SIAs or mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells) has survived.

Concerning the decrease of the height of the I_D peak, Maury and co-workers proposed that this can be related to some phase trans-

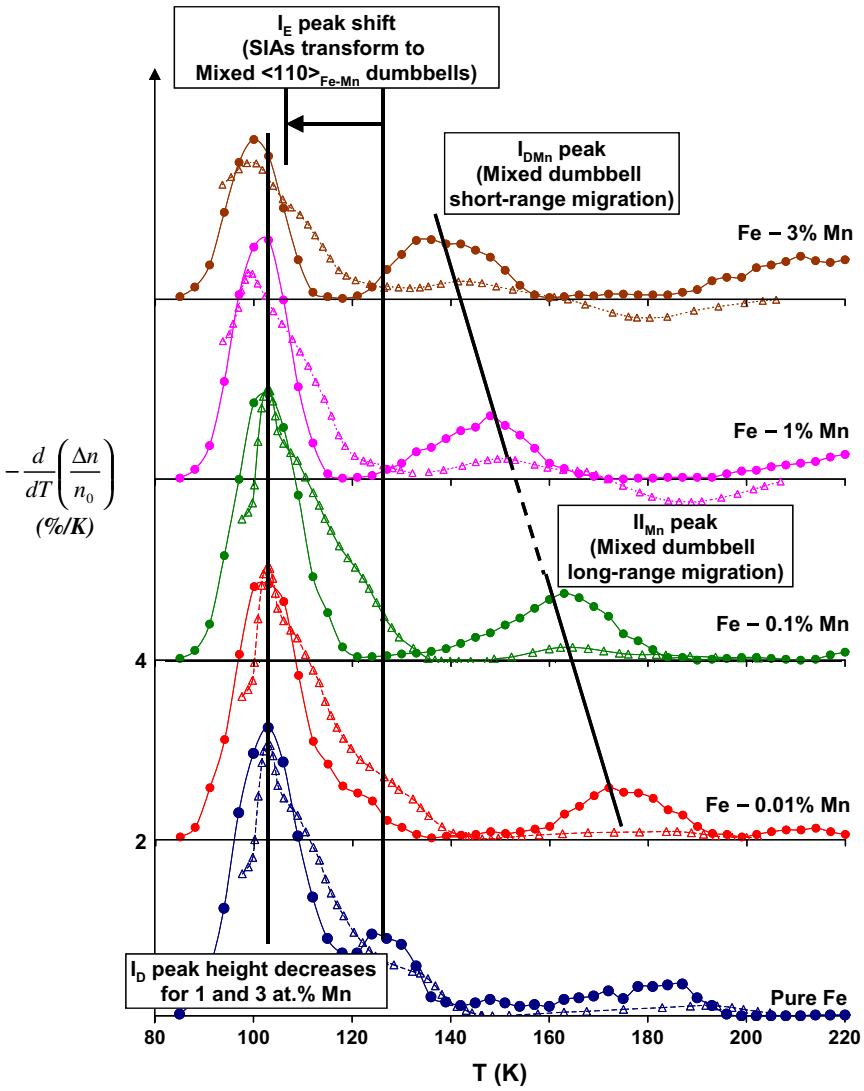


Fig. 8a. Differential isochronal recovery spectra of Fe and Fe–Mn alloys: influence of Mn content. The simulated results (full lines and solid symbols) were obtained for $150 \times 150 \times 150$ (in lattice units) simulation boxes, initially containing 284 FP (corresponding to an initial irradiation dose of 4.2×10^{-4} dpa), that were isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s. For comparison, experimental results (dashed lines and open symbols) of Maury et al. [15], obtained for identical conditions, are also shown. An enlargement factor of 3 has been applied to the experimental spectra in (b) to point out the behaviours observed in stage II.

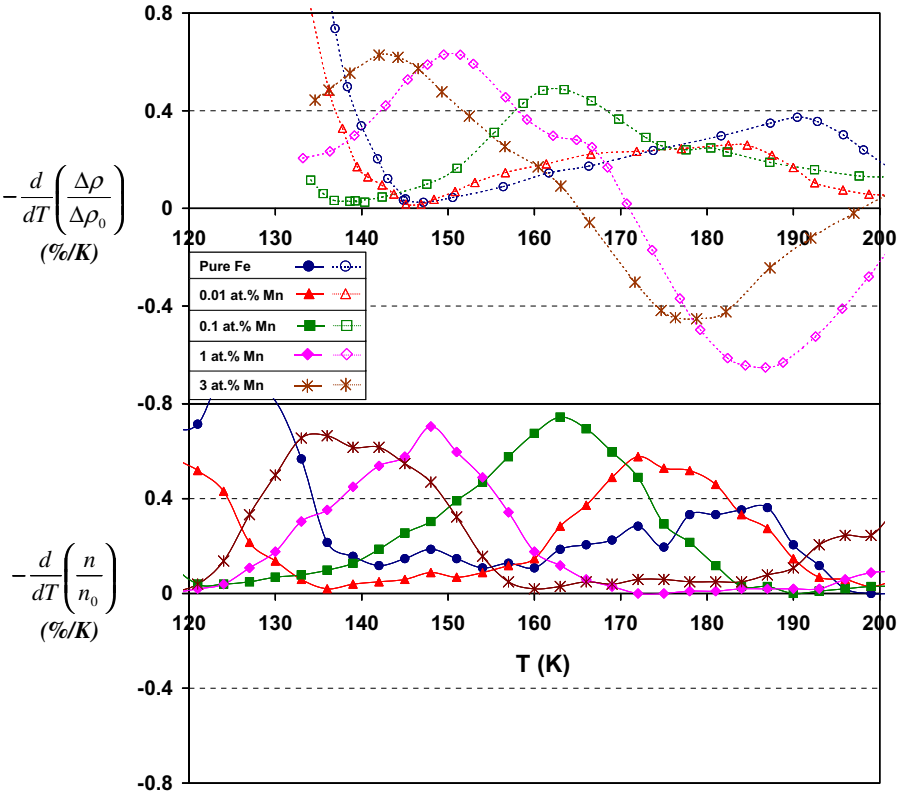


Fig. 8b. Zoom of Fig. 8a.

formations, i.e., to Mn atoms in a crystallographic environment different from the α-phase of the dilute alloys.

Both modifications on I_D and I_E peaks with increasing Mn content have been observed in the simulated spectra. Moreover, *ab initio* calculations [8] do indeed predict that mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells may form and are stable in Fe–Mn alloys. Fig. 9 shows that in the temperature range of stage I_E, more and more mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells appear in the simulation box when the Mn content increases, concurrently with a decrease in the number of pure $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$ SIAs. A slight increase of the value of the binding energy of the mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells from 0.37 to 0.39 eV was enough to insure a good agreement with experimental results as can be seen in Fig. 8a. Another change with respect to the *ab initio* data was the limitation of the trapping possibility of $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$ SIAs by Mn atoms, by lowering the value of $X1nn^{Comp}_\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Fe}$ to 0.02 eV instead of the initial *ab initio* value of 0.10 eV. Concerning the I_D peak modification, as our KMC simulations are performed on a rigid lattice, we cannot test the hypothesis of Maury and co-workers that it is due to an $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transformation. However, we propose an alternative explanation on the basis of the evolution of the defect population observed in the simulations. At these concentrations (1–3 at.%), the density of Mn atoms is such

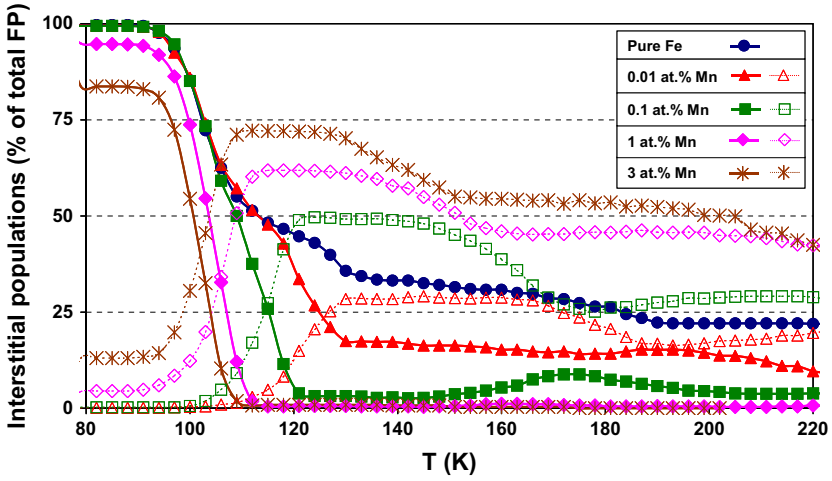


Fig. 9. SIA (full lines and solid symbols) and mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbell (dashed lines and open symbols) population evolution with temperature for pure Fe and Fe–Mn alloys isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s after being electron-irradiated at 4.2×10^{-5} dpa. The results are represented in percentage of the 284 FP initially introduced in the simulation box.

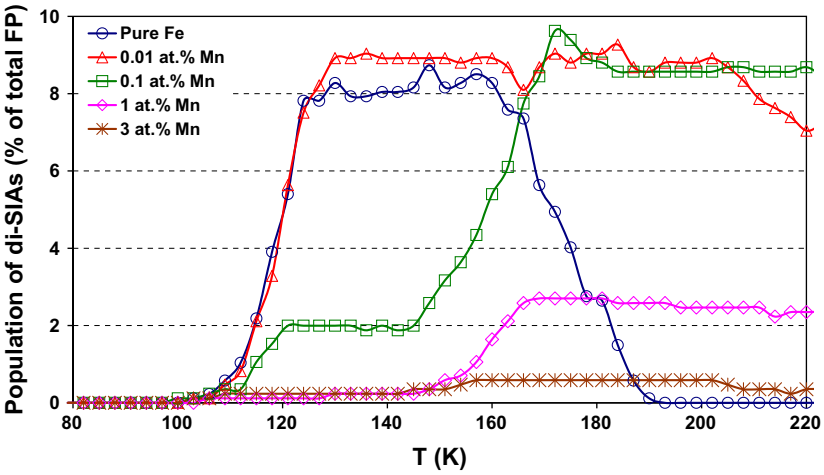


Fig. 10. Di-interstitial defect (di-SIA and/or mixed di-$\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbell) population evolution with temperature for pure Fe and Fe–Mn alloys isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s after being electron-irradiated at 4.2×10^{-5} dpa. The results are represented in percentage of the 284 FP initially introduced in the simulation box.

that there is a very high probability for the SIAs to have Mn atoms at the closest neighbouring sites. The probability of correlated recombination is thus lowered since, during their short-range migration, the SIAs have more chances to encounter Mn atoms and form mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells in the high content Mn alloys rather than to meet a vacancy. Since the migration energy of these mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells is higher than the migration energy of the SIAs, the mixed dumbbells will perform fewer jumps than the SIAs would have done in the same amount of time. Fig. 9 indicates indeed that for the highest Mn content (1 and 3 at.%), all the interstitial-type defects are mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells after 110 K.

4.3.2. Stage II

At the scale of Fig. 8a, the observation of the recovery in the temperature range of stage II is not obvious on experimental spectra. An enlargement factor of 3 has therefore been applied to these spectra in Fig. 8b to better highlight the recovery peaks formed.

The experimental spectra show the appearance of a new peak in the temperature range 145–175 K, whose amplitude increases and position shifts to lower temperatures with increasing Mn content. Maury et al. attributed this peak to the migration of di-mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells that were formed in stage I. They also observed a stage of negative recovery for the 1 and 3 at.% alloys which, similarly for the case of the I_D peak, they explained by crystallographic phase change issues.

As illustrated in Fig. 8b, a peak with the same features is also visible in the simulated spectra. A good agreement on the temperatures of appearance of this peak with the Mn content is obtained for all the Mn content investigated. This agreement has been obtained after a slight increase of the mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbell migration energy (from 0.34 eV to 0.38 eV). Nevertheless, a careful examination of the evolution of the defect populations in Figs. 9 and 10 is necessary to provide an interpretation of the experimental spectra based on simulated recovery results. For the 0.01 at.% Mn alloy, the concentration of mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells at the end of stage I_E is almost 10% higher than the number of remaining SIAs. We expect therefore the events taking place in stage II for this concentration to be related in majority to single mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells and their clusters and only to a smaller extent to SIAs.

For the 0.1 at.% Mn alloy, the proportion of mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells is much higher (there are 10 times more mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells than SIAs in the simulation box). This suggests that for this concentration, all events are related to mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells. For the 1 and 3 at.% Mn alloys, as was stated previously, the formation of mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells, which has started very early on (at the beginning of stage I_D), leads to the total disappearance of SIAs. The events occurring in the temperature range (110–200 K) are thus related to mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells and/or eventually their clusters as these are the only types of defects present in the simulation box.

At this point, we have identified several events that can occur in stage II, depending on the concentration of the alloy: migration of SIAs or di-SIAs for pure Fe and dilute Mn alloy (typically the 0.01 at.% Mn), formation and migration of mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells or their clusters already observed to a smaller extent in dilute alloy, and exclusively in more concentrated alloys (typically from 0.1 at.% Mn).

The recovery spectrum of pure Fe has been previously discussed. The peak observed around 185 K (190 K on the experimental spectrum) is related to the migration of di-SIAs formed during SIAs migration at stage I_E.

The recovery spectra of the dilute alloys exhibit a single peak. As stated previously, according to Fig. 9, this peak is most likely related to the motion of mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells principally, against the interpretation of Maury and co-workers. The interpretation of these authors is that mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells recombine with vacancies or aggregate as clusters as soon as they form, which means that stage II peak is due to mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells clusters exclusively. Furthermore in our analysis, we show that this peak corresponds to two kinds of events depending on the distance travelled by the mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells. For the 0.01 at.% Mn and 0.1 at.% Mn alloys, the peak, that we denoted II_{Mn} in Fig. 8a, stems from the long-range migration of the mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells. We attribute the shift observed to a decreasing "effective" migration energy with increasing concentration of mixed dumbbells in the alloy.

For the 1 and 3 at.% Mn alloys, the concentration of the mixed dumbbells at the end of I_E is so large that the "effective" energy necessary for their motion becomes very low and the probability of finding a vacancy at neighbouring sites is very high, which results in a shortening of the trajectory before recombination. The resulting peak has therefore been labelled I_{DMn} as we can attribute it to the short-range migration of the mixed $\langle 1\ 1\ 0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells.

To conclude on this section on Mn alloys, the simulation results highlight a good qualitative reproduction of the experimental

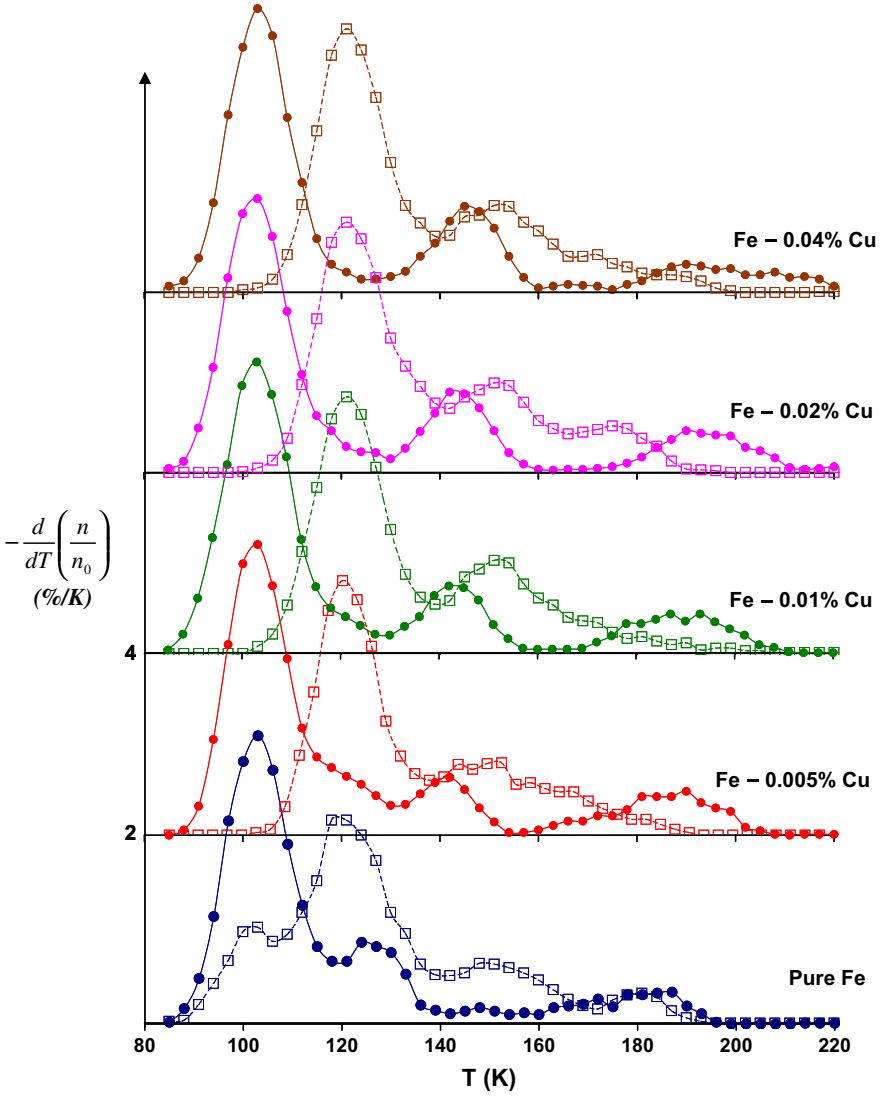


Fig. 11. Differential isochronal recovery spectra of Fe and Fe–Cu alloys: influence of Cu content. The simulated results were obtained for 150 × 150 × 150 (in lattice units) simulation boxes, initially containing 284 FP (corresponding to an initial irradiation dose of 4.2×10^{-5} dpa), which were isochronally annealed at a rate of 3 K/300 s. Spectra in full lines and solid symbols were obtained after adjustment; whereas spectra obtained with the raw *ab initio* data are represented in dashed lines and open symbols.

spectra, despite some quantitative differences already observed and discussed in the pure Fe and Cu alloys sections. We have also shown that it is possible to provide new tentative interpretations of the experimental observations. The model needs however to be further tested on simple irradiation cases.

4.4. Concluding remarks on the adjustment procedure

From the discussions presented in the previous three sections, we note that the parameterization of the AKMC model to reproduce experimental isochronal annealing results has been achieved trough the adjustment of some of the raw *ab initio* data in the model. These data are: the SIA migration energy, the di-SIA migration energy trough the adjustment of the 1st and 2nd nearest neighbour interaction energies of the two dumbbells, and finally the solute-dumbbell migration and interaction energies as summarized in Table 1. The adjustment concerns a total of eight *ab initio* data over the 15 involved: three for pure Fe, one for Fe–Cu, and four for Fe–Mn. The adjustment method was based on modifications, within the inherent ±0.1 eV range of uncertainty for *ab initio* calculations, that only preserve the original character of the data adjusted. The resulting changes range from 80% reduction (0.10 eV changed into 0.02 eV) to 86% increment (0.07 eV changed into 0.13 eV) of the original values, but this result has to be taken with caution for two main reasons: these uttermost changes concern only two data over the eight (the major changes ranging from 20% reduction to 5% increment) and the small values of the quantity involved explain the "large" impact caused by any change. Indeed going from 0.10 eV to 0.02 eV corresponds to a decrease of 0.08 eV only. Besides these quantitative aspects, we would like to emphasize how necessary the data adjustment was, and this is illustrated in Fig. 11. This figure presents, in the case of isochronal annealing simulations of Fe–Cu alloys, results obtained before (i.e., with the raw *ab initio* data) and after the adjustment. It shows the significant differences on the temperature of appearance as well as the behaviour of all the recovery peaks.

5. Conclusions

We have shown how *ab initio* based KMC simulations can realistically mimic isochronal resistivity recovery experiments of electron-irradiated materials considering simple but motivated

assumptions and using limited input parameters. The materials here considered were pure Fe and dilute Fe–Cu and Fe–Mn alloys. The model parameters were based on *ab initio* predictions, but had to be readjusted slightly to better reproduce the results of resistivity recovery experiments on similar materials and for similar conditions. The experimental results of Takaki et al. [13] for pure Fe and Maury et al. [14,15] for Fe–Cu and Fe–Mn alloys were used for comparison.

The resulting model describes qualitatively well the experimentally observed behaviour under isochronal annealing and allows for precise interpretations of the defect–solute interactions and defect activation energies. Most of the previous experimental interpretations of the recovery spectra were verified and confirmed. In the cases where *ab initio* predictions of simulated results were in disagreement with the interpretations in the literature, the here proposed model has been used to identify, with access to atomic detail, new interpretations of the mechanisms involved:

(i) Contrary to Maury and co-workers, we do not expect the formation of any stable mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Cu}$ dumbbells in Fe–Cu alloys. The efficient trapping of SIAs by Cu atoms is enough to account for the behaviour observed in the spectra.
(ii) The peak in Fe–Cu observed in the temperature range 170–200 K is not due to residual impurities but stems from the migration of di-SIAs previously trapped by Cu atoms.
(iii) We have been able to observe in the Fe–Mn spectra the decrease in height of the I_D peak for higher Mn content, which we relate to an earlier transformation of SIAs to mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells, instead of the crystallographic issues proposed by Maury and co-workers.
(iv) Contrary to these authors, we expect the behaviour observed in the temperature range of stage II in Fe–Mn to be essentially due to single-interstitial defects (SIAs and/or mixed $\langle 1\,1\,0\rangle_{Fe-Mn}$ dumbbells) and not exclusively mixed poly-interstitials.

On the other side, although the model is very satisfactory in reproducing qualitatively experimental recovery results, some limitations still remain. Nonetheless, we believe that these limitations are not strong enough to prevent the validation of this AKMC model which can now be used with confidence for simulations of medium term evolution of the microstructure under irradiation, such as the irradiation induced and/or accelerated precipitation of Cu and Mn in bcc Fe.

Acknowledgements

This work has been performed within the European PERFECT project (FI6O-CT-2003-508840) and has been partially financed by the European Commission FP7 project PERFORM-60, under grant agreement number 232612. This work is also a part of the research program of the EDF-CNRS joint laboratory EV2VM (Study and Modelling of the Microstructure for Ageing of Materials).

References

[1] J.T. Buswell, W.J. Phythian, R.J. McElroy, S. Dumbill, P.H.N. Ray, J. Mace, R.N. Sinclair, J. Nucl. Mater. 225 (1995) 196.
[2] P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, J. Nucl. Mater. 280 (2000) 331.
[3] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, J. Nucl. Mater. 351 (2006) 88.
[4] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 255 (2007) 78.
[5] C. Domain, C.S. Becquart, J.C. Van Duysen, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 650 (2001) R3.25.1.
[6] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, J. Nucl. Mater. 382 (2008) 154.
[7] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, J. Nucl. Mater. 359 (2006) 227.
[8] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 228 (2005) 137.
[9] W.M. Young, E.W. Elcock, Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 735.
[10] C.-C. Fu, F. Willaime, P. Ordejón, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 175503.
[11] C.S. Becquart, C. Domain, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. 202 (2003) 44.
[12] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Pareige, P. Pareige, C. Domain, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 387.
[13] S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek, H. Schultz, Radiat. Eff. 79 (1983) 87.
[14] F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser, Y. Loreaux, J. Phys. F16 (1986) 523.
[15] F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser, F. Faudot, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 9291.
[16] F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser, Y. Loreaux, J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 1465.
[17] H. Abe, E. Kuramoto, J. Nucl. Mater. 271–272 (1999) 209.
[18] R.R. Hasiguti, Nucl. Metall. 18 (1973) 1.
[19] H.J. Blythe, H. Kronmüller, A. Seeger, F. Walz, Phys. Status Solidi (a) 181 (2000) 233.
[20] P. Olsson, J. Nucl. Mater. 386–388 C (2009) 86.
[21] C. Domain, C.S. Becquart, Phys. Rev. B 65 (2001) 024103.

Prévisions de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques par simulations numériques à l'échelle atomique

Dans ce travail, nous avons amélioré un modèle de diffusion des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) en introduisant les hétéro-interstitiels. Ce modèle permet ainsi de simuler par Monte Carlo cinétique (MCC) la formation d'amas riches en solutés observés expérimentalement dans des alliages modèles ferritiques irradiés de type Fe – Cu MnNiSiP – C.
Des calculs de structure électronique nous ont permis de caractériser les interactions existant entre les interstitiels et les différents atomes de solutés et aussi le carbone. Le P interagit avec les lacunes et très fortement avec l'interstitiel, le Mn interagit également avec l'interstitiel pour former un dumbbell mixte. Le C, en position octaédrique, interagit fortement avec la lacune et plus faiblement 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 la littérature, de recuits isochrones d'alliages binaires préalablement irradiés aux électrons. Les simulations de recuit isochrone, en reproduisant les tendances observées expérimentalement, nous ont permis d'associer précisément un mécanisme à chacune des évolutions de la résistivité au cours du recuit. Par ailleurs, les limites de solubilité des différents éléments ont été déterminées par Monte Carlo Metropolis. Dans un second temps, nous avons simulé l'évolution à 300 °C de la microstructure sous irradiation dans des alliages de complexité croissante : fer pur, alliages binaires, ternaires, quaternaires, et enfin alliages complexes de compositions proches de celle de l'acier de cuve. L'ensemble des simulations montrent que le modèle reproduit globalement les tendances des résultats expérimentaux, ce qui a permis de proposer des mécanismes pour expliquer les différents comportements observés.

Mots clés : calculs *ab initio*, Monte Carlo Cinétique atomique, dommage d'irradiation, défauts ponctuels, recuit isochrone, irradiation aux neutrons, alliages de Fe

Previsions of the microstructural evolution of ferritic alloys under irradiation by numerical atomic scale simulations

In this work, we have improved a diffusion model for point defects (vacancies and self-interstitials) by introducing hetero-interstitials. The model has been used to simulate by Kinetic Monte Carlo (KMC) the formation of solute rich clusters that are observed experimentally in irradiated ferritic model alloys of type Fe – CuMnNiSiP – C.
Electronic structure calculations have been used to characterize the interactions between self-interstitials and all solute atoms, and also carbon. P interacts with vacancies and strongly with self-interstitials. Mn also interacts with self-interstitials to form mixed dumbbells. C, with occupies octahedral sites, interacts strongly with vacancies and less with self-interstitials. Binding and migration energies, as well as others atomic scale properties, obtained by *ab initio* calculations, have been used as parameters for the KMC code. Firstly, these parameters have been optimized over isochronal annealing experiments, in the literature, of binary alloys that have been electron-irradiated. Isochronal annealing simulations, by reproducing experimental results, have allowed us to link each mechanism to a single evolution of the resistivity during annealing. Moreover, solubility limits of all the elements have been determined by Metropolis Monte Carlo. Secondly, we have simulated the evolution at 300 °C of the microstructure under irradiation of different alloys of increasing complexity: pure Fe, binary alloys, ternaries, quaternaries, and finally complex alloys which compositions are close to those of pressure vessel steels. The results show that the model globally reproduces all the experimental tendencies, what has led us to propose mechanisms to explain the behaviours observed.

Key words: *ab initio* calculations, atomic Kinetic Monte Carlo, radiation damage, point defects, isochronal annealing, neutron irradiation, Fe alloys.