

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Service de Recherches de Métallurgie Physique
CEA Saclay

THÈSE présentée par :
Caroline BAROUH

soutenue le : **09 novembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

**Modélisation multi-échelle de l'interaction
entre les éléments d'alliages et les lacunes
dans les aciers ferritiques**

THÈSE dirigée par :
Marie-France BARTHE

RAPPORTEURS :
Charlotte BECQUART
Pär OLSSON

JURY :

Charlotte BECQUART	Rapporteur
Pär OLSSON	Rapporteur
Jean-Louis BOUTARD	Examinateur
Fabienne RIBIERO	Examinatrice
Robin SCHAUBLIN	Examinateur
Chu Chun FU	Encadrante
Marie-France BARTHE	Directrice de thèse

Remerciements

Ce mémoire est l'aboutissement d'un travail effectué au sein du Service de Recherche de Métallurgie Physique (SRMP) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Saclay. Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Pascal Yvon et François Willaime respectivement chef de département et de service de m'avoir accueillie et donné les moyens de réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Marie-France Barthe et Chu Chun Fu pour m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse et surtout pour le soutien indéfectible qu'elles m'ont apporté tout au long de ces travaux qu'elles ont respectivement dirigés et encadrés. Marie-France Barthe a été pour moi une directrice de thèse à l'écoute et disponible malgré ses nombreuses activités et la distance. Ses conseils et ses encouragements ont été très utiles et profitables. Chu Chun Fu m'a supervisée au sein du SRMP. Au quotidien, son exigence, sa rigueur, sa pédagogie et ses compétences scientifiques ont été les moteurs de mon travail de chercheur et je lui en suis tout particulièrement reconnaissante. Je les remercie de m'avoir offert la chance de présenter les résultats de nos travaux à des conférences à plusieurs reprises. Grâce à elles, j'ai eu la chance de beaucoup apprendre au cours de ces trois ans de travail à leurs côtés d'un point de vue professionnel mais aussi personnel.

Je remercie également tout particulièrement Thomas Jourdan pour sa très grande contribution à ces travaux, mais surtout sa pédagogie et sa gentillesse.

Je tiens également à remercier Jean-Louis Boutard, Fabienne Ribiero, Robin Schaublin pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse, et particulièrement Charlotte Becquart et Pär Olsson qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Leurs remarques ont été particulièrement constructives.

Je remercie le programme CPR ODISSEE (Oxide Dispersion Strengthening StEels) financé par AREVA, CEA, CNRS, EDF et Mécachrome sous le contrat n°070551 qui a soutenu ces travaux.

Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude à Maylise Nastar et Chenwei He pour leur collaboration à ces travaux.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'équipe du SRMP, passée et présente, pour leur accueil et leur gentillesse. Je remercie notamment Bernard Legrand pour sa bonne humeur constante et son aide à tous les moments clés de ces trois ans. Merci à Patricia Matysiak, notre maman à tous, pour son aide pour tous les tracas du quotidien. Je remercie également sincèrement à tous les compères du café (ou du thé), en particulier Olivier Leseigneur, Patrick Bonnaillie, Sylvie Poissonnet, Renaud Domenger et Manuel Athènes, pour leur sympathie, leur humour, les débats où l'on refait le monde et l'animation mots-croisés.

Un grand merci aux tendrement nommés « précaires » du SRMP pour leurs conseils, leur bonne humeur et tous les moments agréables passés en leurs compagnies. Un immense merci notamment à Arun Bhattacharya, Shradha Agarwal, Abdullah Shukri, Erin Hayward, Orianne Senninger, Sofia Gorondy Novak, Céline Varvenne, Rebecca Alexander, Sandra Moll, Daniel Brimbal, Bérengère Lüthi, Maeva Cottura, Mickaël Payet, Olivier Mackain, Aurore Holande. Spéciale dédicace également à Lei Zhang (Jiejie de DFT), Nermine Chaari, Lucile Dézerald et Thomas Schuler : je ne saurais citer tout ce que vous m'avez apporté, de la palette de code rgb différentiable en noir et blanc, au soutien avant d'importantes conférences, en passant par la motivation pour aller au sport. Thomas, mon cher co-bureau du 108, un énorme merci pour toutes ces discussions sur le vide qui ont paradoxalement beaucoup rempli le tableau blanc (plus trop blanc selon les moments), pour cette formidable collaboration, et pour les petits fredonnements de Led Zeppelin (dixit Bobby) sans lesquels ces travaux de thèse ne seraient pas ce qu'ils sont.

"Last but not least", je remercie infiniment ma famille qui me soutient au quotidien depuis toujours et participe à chacune de mes aventures. Merci à mes grands-parents de m'avoir tenu le pouce tout au long de ces trois ans et jusqu'au jour J, merci à David, Sabine et Anna de m'avoir écouté parler de mes problèmes obscurs de thèse, merci à mes parents d'être toujours à mes côtés, pour les bons ou les moins bons moments, et merci à Nathalie pour cet extraordinaire coaching de thèse ! Comme dirait l'autre, quel beau travail d'équipe !

Table des matières

Liste des abréviations	1
Introduction générale	1
I Étude bibliographique	5
I.1 Les réacteurs nucléaires du futur	5
I.1.1 Le contexte nucléaire	5
I.1.2 Sollicitations des matériaux de structure des réacteurs nucléaires .	7
I.1.3 Sollicitations spécifiques des matériaux de structure pour les ré- acteurs du futur	8
I.2 Les aciers ODS	10
I.2.1 Historique des aciers ODS	10
I.2.2 Composition des aciers ODS	11
I.2.3 Élaboration des aciers ODS	14
I.2.4 Propriétés des aciers ODS.	16
I.2.5 Formation des nano-oxydes	17
I.3 Interactions entre les lacunes et les solutés dans le fer α	23
I.3.1 Amas de lacunes pures	24
I.3.2 Amas lacunes-solutés interstitiels (C, N et O).	26
I.3.3 Amas lacunes-solutés substitutionnels (Y et Ti)	29
I.4 Conclusions	31
II Méthodes	33
II.1 Démarche	33
II.2 Calculs <i>ab initio</i>	34
II.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	34
II.2.2 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	36
II.2.3 Pseudo-potentiels	37
II.2.4 Bases de fonctions d'ondes	38
II.2.5 Description des approximations choisies pour les calculs <i>ab initio</i> . .	39

II.2.6	Détermination des propriétés du système	41
II.3	Simulation en dynamique d'amas	50
III	Étude <i>ab initio</i> des propriétés énergétiques des amas lacunes-solutés interstitiels (C, N et O) dans le fer α	55
III.1	Propriétés de mise en solution des solutés interstitiels	56
III.1.1	Sites interstitiels	58
III.1.2	Sites substitutionnel et délocalisé	63
III.2	Analyse des interactions soluté-soluté interstitiels	68
III.3	Description des amas lacunes-solutés interstitiels	71
III.3.1	Amas contenant des solutés d'une même espèce	71
III.3.2	Amas contenant des solutés de différentes espèces	75
III.4	Conclusion	79
IV	Étude <i>ab initio</i> de la mobilité des amas lacunes-solutés interstitiels (C, N et O) dans le fer α	81
IV.1	Évaluation de la barrière de migration des solutés interstitiels	82
IV.2	Mécanismes de migration de la paire O_2	84
IV.3	Description des mécanismes de migration des paires lacune-soluté interstitiel	85
IV.4	Description des mécanismes de migration de l'amas VX_2	90
IV.5	Description des mécanismes de migration des amas V_2X	95
IV.6	Description des mécanismes de migration des amas V_3X	98
IV.7	Conclusion	103
V	Étude par dynamique d'amas de l'effet des petits amas mobiles lacunes-oxygène dans le fer α	105
V.1	Description des données d'entrée du modèle lacunes-oxygène en dynamique d'amas	106
V.2	Mise en évidence de l'influence de petits amas mobiles lacunes-oxygène via des simulations en dynamique d'amas	109
V.3	Conclusion	119
VI	Étude <i>ab initio</i> des propriétés énergétiques et cinétiques des amas constitués de solutés substitutionnels (Y et Ti) dans le fer α	121
VI.1	Propriétés des solutés substitutionnels dans la matrice de fer α	122
VI.2	Description des amas soluté substitutionnel-oxygène	126

VI.3	Étude des propriétés des amas lacunes-solutés substitutionnels dans la matrice de fer α	128
VI.3.1	Description des amas lacunes-solutés substitutionnels	128
VI.3.2	Mécanismes de diffusion du titane et de l'yttrium	132
VI.4	Conclusion	147
VII	Étude du rôle des lacunes et de l'oxygène dans les propriétés d'agglomération et de diffusion pour un système Y-Ti-O-V dans le fer α	149
VII.1	Stabilité des amas avec la température	150
VII.2	Hierarchie des mobilités	155
VII.3	Compétition entre les différents éléments lors de l'agglomération des amas	161
VII.4	Conclusion	166
		169
	Publications issues de ces travaux de thèse	175
	Références	177

Introduction générale

L'énergie nucléaire pourrait aider à faire face aux défis énergétiques résultant de la demande croissante en énergie. Les réserves en énergie fossile s'appauvrissent et la production en gaz à effet de serre augmente. L'énergie atomique ne produit pas de gaz à effet de serre et permet d'assurer une production d'électricité massive et régulière. À ce jour, les réserves d'uranium nécessaires pour alimenter les centrales existantes sont estimées à une centaine d'années. De plus, même si la gestion des déchets produits par les centrales est assurée par les meilleures technologies disponibles, il est encore possible de diminuer leur volume et leur toxicité. Enfin, les solutions innovantes en matière de technologie nucléaire exigent de garantir la sûreté et la compétitivité économique des réacteurs. Ce sont les objectifs principaux du développement des réacteurs du futur : les réacteurs de génération IV (GEN IV) et ceux basés sur la fusion thermonucléaire. Ils devraient fonctionner dans des conditions de température et d'irradiation supérieures à celles auxquelles sont soumis les réacteurs actuellement en service. Pour cela, il est nécessaire de disposer de matériaux capables de résister à ces conditions extrêmes. Parmi les candidats potentiels pour les matériaux de structure de ces réacteurs figurent les aciers ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*), aciers ferritiques/martensitiques renforcés par dispersion de nano-oxydes. C'est la présence de ces nano-oxydes, contenant généralement de l'yttrium et du titane, qui confère à ces aciers les propriétés de résistance à haute température et sous haut niveau d'irradiation. Cependant, la nature de ces nano-précipités et les mécanismes par lesquels ils se forment, en particulier les plus petits d'entre eux, sont mal connus. Expérimentalement, il est en effet difficile de caractériser ces nano-oxydes à cause des limites de résolution des méthodes d'observation. C'est pourquoi des modélisations, par exemple de type *ab initio*, complètent les études expérimentales afin de préciser la composition et la structure des plus petites nanoparticules.

En particulier, Fu *et al.* ont révélé l'importance de l'interaction lacune-oxygène dans le fer α à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Or,

des lacunes sont créées en excès durant le broyage, première étape d'élaboration des aciers ODS. Murali *et al.* ont également mis en évidence par des calculs similaires de type *ab initio* la forte interaction entre une lacune et des atomes d'yttrium ou de titane [2]. La conclusion de ces études est que les lacunes pourraient aider à favoriser la stabilisation des nanoparticules. En outre, Jiang *et al.* ont étudié les propriétés des interactions entre les atomes d'oxygène, de titane et d'yttrium dans le fer α en utilisant également la méthode DFT [3]. Ils ont démontré que des amas contenant des solutés peuvent être énergétiquement stables en l'absence de lacunes. Ils en ont ainsi conclu que les lacunes n'étaient pas nécessaires à la formation des petits complexes de solutés, mais l'étaient certainement dans leur mécanisme de formation. Cependant, ces études DFT n'ont pas fait l'objet d'un examen d'amas constitués de plus de deux lacunes d'une part, et de trois atomes d'oxygène d'autre part.

Par ailleurs, la simulation de la formation d'amas constitués de plusieurs composants nécessite le développement de modèles reproduisant leurs caractéristiques. Des simulations de type Monte Carlo ont notamment été utilisées pour reproduire l'agglomération des nanoparticules [4, 5, 6]. Elles sont généralement paramétrées sur des modèles de paires, qui sont parfois déjà insuffisants pour décrire des amas binaires. Plusieurs études ont par ailleurs déjà caractérisé les principales énergies de liaison entre les constituants fondamentaux des nano-oxydes deux à deux [3, 2, 7]. D'autres études ont en plus déterminé les configurations et les énergies de petits amas ayant la même stœchiométrie que les nano-oxydes [3, 8]. Néanmoins, une étude systématique des petits amas constitués des principaux solutés est nécessaire pour comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules en se basant sur les propriétés de migration des amas, en particulier en présence de lacunes. Ainsi, la composition des nanoparticules pourrait être prédite, tout comme le rôle potentiel des lacunes dans leur stabilité.

L'ensemble de ces résultats justifie ces travaux de thèse. Ils consistent à mettre en évidence les interactions entre les lacunes et les éléments d'alliage d'un acier ODS modèle composé d'atomes d'oxygène, d'yttrium, de titane, ainsi que de lacunes dans le fer α à partir de modélisations multi-échelles basées sur des calculs *ab initio*.

La démarche a consisté dans un premier temps à étudier la stabilité des amas constitués de lacunes et d'atomes d'oxygène. Nous avons fait le choix de systématiquement comparer les propriétés concernant l'oxygène à celles du carbone et de l'azote. En effet, ces trois éléments sont des solutés interstitiels toujours présents

dans le fer α . Pour cela, les configurations des amas lacunes-solutés interstitiels de basses énergies ont été caractérisées pour mettre en évidence les effets des lacunes sur l’agglomération des solutés.

L’objectif suivant a consisté à déterminer si ces amas lacunes-solutés interstitiels V_nX_m étaient mobiles. Pour cela, nous avons mis en évidence les mécanismes de migration les plus probables pour les amas VX et VX_2 , amas dominants en termes de concentration dans les solutions solides à l’équilibre, et des amas qui pourraient se former en présence de lacunes en excès, XV_2 et XV_3 , car les bi-lacunes et tri-lacunes sont plus mobiles que les mono-lacunes dans le fer α .

Puis, l’ensemble des énergies de liaison et de migration obtenues par calculs *ab initio* sur les amas lacunes-oxygène ont constitué les données d’entrée d’un modèle en dynamique d’amas. Ces simulations ont mis en exergue l’effet des petits amas mobiles.

Après avoir étudié la stabilité et la mobilité des amas lacunes-solutés interstitiels, nos travaux se sont consacrés aux amas constitués de lacunes et solutés substitutionnels, à savoir les atomes d’yttrium et de titane, qui sont généralement des composants des nano-oxydes. La stabilité des amas lacunes-solutés substitutionnels V_nZ_m a été examinée pour comprendre la façon dont les lacunes s’agglomèrent avec ces deux solutés. Puis, les propriétés cinétiques des amas V_nZ , n variant de 2 à 4, ont été évaluées.

À ce stade de la démarche, les mécanismes de formation et de migration des amas lacunes-solutés ont été évalués séparément. L’ensemble des résultats a été réuni afin de comparer les propriétés de stabilité et de migration de tous ces amas. Puis, le rôle potentiel des lacunes et de l’oxygène dans les premières étapes d’agglomération des amas a été examiné en prenant en compte les différents solutés et les lacunes dans un modèle à l’échelle mésoscopique.

Ce manuscrit comporte sept chapitres. Le premier est une étude bibliographique dans laquelle, d’une part, les propriétés et les modes de fabrication des aciers ODS sont introduits et, d’autre part, un bilan de l’état des connaissances sur les interactions entre les solutés et les lacunes dans le fer α est établi. Le deuxième chapitre décrit les méthodes utilisées pour les calculs *ab initio* et les simulations en dynamique d’amas, ainsi que les définitions des notations et grandeurs employées au cours de ces travaux. Les troisième et quatrième chapitres concernent les propriétés de formation et de migration des amas lacunes-solutés interstitiels par méthode *ab initio*. Le cinquième regroupe les résultats en dynamique d’amas mettant en évidence l’effet des petits amas lacunes-oxygène mobiles. Puis, le sixième rapporte les propriétés de

formation et de migration des amas lacunes-solutés substitutionnels par méthode *ab initio*. Enfin, la dernière partie se focalise sur la stabilité et la migration des amas lacunes-solutés en se basant sur l'ensemble des résultats obtenus dans ces travaux de thèse, ainsi que sur le rôle des lacunes et de l'oxygène dans l'agglomération des nanoparticules pour un système Y-Ti-O-V. En conclusion de ce document seront rappelés les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux. Les perspectives d'études qui en découlent seront proposées.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1 Les réacteurs nucléaires du futur

I.1.1 Le contexte nucléaire

Les besoins énergétiques actuels sont importants et leur croissance semble inéluctable dans les prochaines décennies : l'Agence internationale de l'énergie (AIE) prévoit une augmentation de la consommation d'énergie au niveau mondial de 37 % d'ici 2040 [9]. En parallèle, les réserves d'énergies fossiles s'appauvrissent et les tensions géopolitiques compliquent l'approvisionnement énergétique. La lutte contre le réchauffement climatique impose de veiller en particulier à limiter les rejets de dioxyde de carbone dans l'environnement. La filière nucléaire ne produisant pas de gaz à effet de serre et étant capable d'assurer une production d'électricité massive et régulière pourrait contribuer à faire face à cette situation. L'industrie nucléaire a cependant elle aussi des défis à relever. S'il est vrai que les réserves en pétrole et en gaz s'appauvrissent et sont soumises aux aléas géopolitiques, il en va de même pour l'uranium. Il est prévu l'épuisement de tous les gisements d'uranium d'ici une centaine d'années [10].

Les réacteurs actuels, de génération II, n'offrent pas de solution totalement satisfaisante quant à la gestion des déchets, même si elle met en œuvre les meilleures technologies disponibles à ce jour. Le parc actuel est vieillissant, des réacteurs de génération III devraient les relayer petit à petit. Plus sûrs que les précédents, ils ne répondent pas totalement à la problématique des ressources en combustible et du traitement des déchets ultimes.

Une nouvelle génération de réacteurs nucléaires est donc en cours de développement. Six concepts de réacteurs ont été sélectionnés par le Forum international génération IV (GIF) afin de satisfaire cinq critères principaux [11] : sûreté, écono-

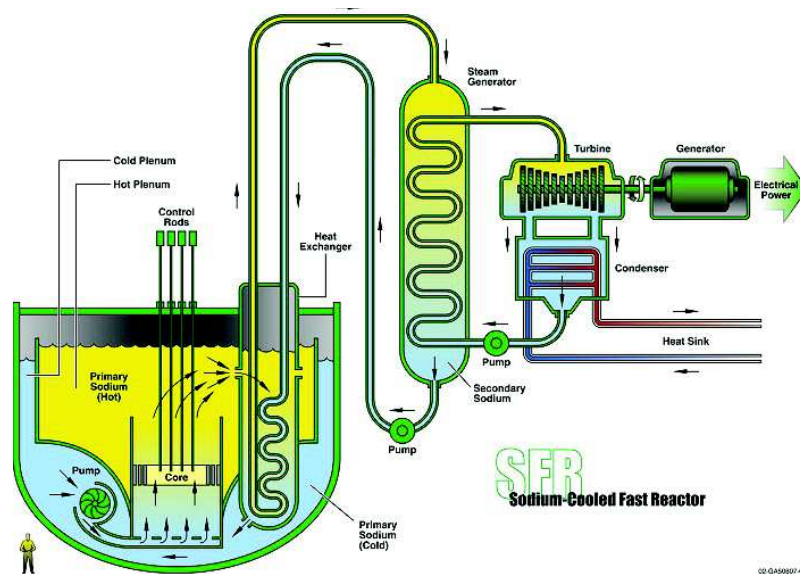


FIGURE I.1 – Réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (*Sodium-Cooled Fast Reactor* (SFR)). Figure issue de la référence [11].

mie, optimisation des ressources naturelles en uranium, amélioration de la gestion des déchets et résistance à la prolifération. Parmi les réacteurs retenus, trois sont des réacteurs à neutrons rapides (RNR) refroidis au sodium, au gaz ou plomb et, trois sont des réacteurs à neutrons thermiques (le réacteur à très haute température, le réacteur à eau supercritique et le réacteur à sels fondus).

La France a choisi de développer la filière des réacteurs à neutrons rapides pour leurs nombreux avantages. En premier lieu, ce type de système consomme tout type d'uranium, *i.e.* non seulement l'uranium enrichi, mais aussi l'uranium appauvri et naturel. Ainsi, pour une même quantité d'uranium, les RNR peuvent produire 50 à 100 fois plus d'électricité que les réacteurs actuels tout en consommant l'uranium appauvri issu des procédés d'enrichissement du combustible du parc nucléaire actuel. De plus, les réacteurs à neutrons rapides permettent de multi-recycler le plutonium et donc de garantir sa non-prolifération. Finalement, le volume et la durée de vie des déchets ultimes sont réduits ; les neutrons rapides transmutent les actinides mineurs, ils transforment ainsi ces isotopes radioactifs à vie longue en isotopes à vie courte.

Compte tenu de sa grande expérience acquise avec les réacteurs Rapsodie, Phénix et Superphénix, la France a décidé de privilégier les études des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium pour ses réacteurs du futur (Figure I.1). La construction d'un prototype d'un RNR refroidi au sodium du nom d'ASTRID (*Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration*) est prévue en France pour 2030. Il permettra en particulier de tester les matériaux de cœur en conditions réelles.

I.1.2 Sollicitations des matériaux de structure des réacteurs nucléaires

Les matériaux de structure utilisés dans les réacteurs nucléaires sont soumis à des conditions de fonctionnement très sévères, en particulier ceux situés à proximité du cœur du réacteur. L'irradiation, les très hautes températures et l'environnement chimique corrosif provoquent divers endommagements ayant pour origine différents mécanismes.

L'irradiation dégrade le matériau de plusieurs façons. Il peut tout d'abord être activé par transmutation en entrant en contact avec un flux neutronique : la capture de neutrons transforme les atomes en un nouvel élément qui peut être radioactif. Des réactions nucléaires de type (n, α) ont également lieu conduisant à la formation d'hélium. De petits défauts lacunaires peuvent piéger cet hélium les rendant plus stables. Le surplus d'hélium peut ainsi mener à la formation de bulles dans le matériau provoquant son gonflement. Un neutron en entrant en contact avec le matériau peut également créer soit une paire de Frenkel, constituée d'une lacune et d'un auto-interstitiel, soit encore une cascade de déplacements, selon la quantité d'énergie transmise au système. La notion de déplacement par atome (dpa) est utilisée pour quantifier les effets de l'énergie cinétique transmise au matériau par le neutron en comptabilisant le nombre de fois où les atomes ont été éjectés de leur site sous l'effet des collisions élastiques. Ce mécanisme étant sensible à la vitesse à laquelle les défauts sont créés, le taux de dommage (dpa/s) est également défini.

La concentration de défauts ponctuels augmente la formation de boucles de dislocations ou de cavités. La présence d'amas de défauts ponctuels (boucles de dislocations, cavités, *etc.*) bloque le mouvement des dislocations, ce qui conduit au durcissement et à la fragilisation du matériau. La présence de ces défauts peut également accélérer la diffusion atomique, et par conséquent aussi la précipitation ou la dissolution de phases stables. Le fluage d'irradiation engendre aussi une déformation plastique.

À certaines températures et d'après le diagramme de phase du matériau, des phases non désirées précipitent ou au contraire celles souhaitées se dissolvent. À températures élevées et soumis à une contrainte inférieure à sa limite élastique, le matériau peut également se déformer lentement de manière permanente : c'est le phénomène de fluage thermique.

De plus, les matériaux de cœur sont en contact avec le caloporteur et le combustible. Ils doivent donc résister à la corrosion de ces deux milieux chimiques agressifs.

La zone la plus sollicitée par ces conditions sévères est la gaine qui est la première

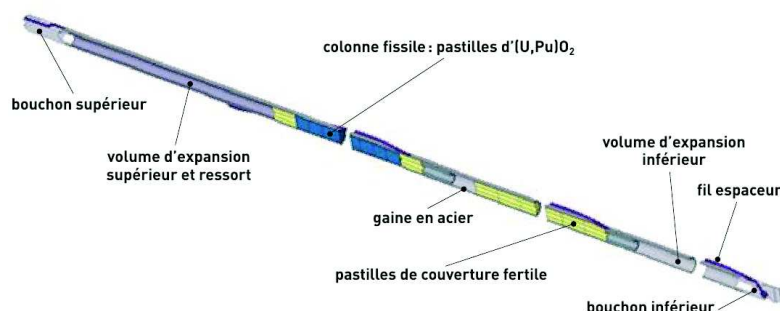


FIGURE I.2 – Schéma d'une gaine de combustible d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium. Figure issue de la référence [12] .

barrière de confinement du combustible. Dans les réacteurs de génération II, cette gaine est un tube de petit diamètre (de l'ordre du centimètre) de faible épaisseur (inférieure au millimètre) et de plusieurs mètres de long. Elle contient le combustible sous forme de pastilles empilées les unes sur les autres (Figure I.2). Elle est actuellement constituée d'un alliage de zirconium qui résiste à toutes les sollicitations présentées dans cette section. De nouvelles spécifications ont été formulées dans le cahier des charges des réacteurs nucléaires de génération IV. Le choix des matériaux de structure s'en trouve donc modifié.

I.1.3 Sollicitations spécifiques des matériaux de structure pour les réacteurs du futur

Les niveaux d'irradiation et les températures de fonctionnement des réacteurs de génération IV et des réacteurs de fusion thermonucléaire seront globalement supérieurs à ceux de génération II actuellement en service (Figure I.3). D'après nos connaissances actuelles sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, les matériaux de cœur devront résister à des températures comprises entre 400 et 600 °C (voire plus en cas d'accidents) et à des doses d'irradiation de 100-150 dpa. Pour les réacteurs basés sur la fusion nucléaire, les matériaux seront exposés à des températures d'au moins 500 °C et à des doses d'irradiation de 150-200 dpa. De plus, ces réacteurs nucléaires seront soumis à des neutrons de plus hautes énergies que ceux générés dans les réacteurs à fission. La production d'hélium et d'hydrogène par transmutation dans les matériaux de structure des réacteurs à fusion sera donc plus importante que pour les RNR.

Les matériaux de structure des réacteurs du futur devront donc être capables de supporter des conditions de fonctionnement sévères. Plusieurs gammes de matériaux de structure comme les alliages de zirconium et les aciers austénitiques ont déjà été employées, les premiers pour les gaines et les seconds pour les structures internes

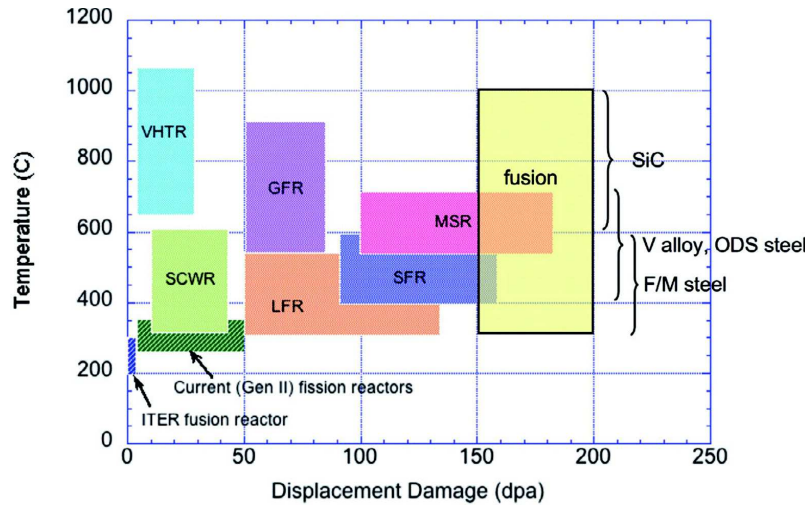


FIGURE I.3 – Doses d'irradiation (dpa) et températures de fonctionnement (°C) des réacteurs actuels (Gen II), de génération IV et des réacteurs à fusion thermonucléaire. Les six réacteurs de la génération IV sont les réacteurs à très haute température (VHTR), ceux à eau supercritique (SCWR), ceux à sels fondus (MSR), puis les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (GFR), au plomb (LFR), et au sodium (SFR). Figure issue de la référence [13].

des réacteurs de générations II et III. Cependant, les alliages de zirconium ne résistant pas à des températures supérieures à 400 °C, leur usage ne pourra pas être retenu dans les réacteurs du futur. De ce fait, les gaines du démonstrateur ASTRID seront constituées d'une nuance d'acier austénitique 15/15 Ti, cette nuance ayant déjà été expérimentée sur Superphénix et Phénix. Cependant, comme ces aciers présentent un gonflement important sous irradiation, il faudra les remplacer à terme par d'autres matériaux. Le choix du candidat s'est donc orienté vers les aciers ferritiques/martensitiques qui gonflent moins sous irradiation que les aciers austénitiques (Figure I.4) [14, 15]. En revanche, les aciers ferritiques/martensitiques ont une mauvaise tenue mécanique à haute température [16]. L'objectif est donc de développer une nouvelle gamme d'aciers ferritiques/martensitiques renforcés par dispersion de nano-oxydes (ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*)) alliant à la fois la résistance au gonflement de sa matrice ferritique/martensitique avec celle au fluage grâce aux nanopréciipités qui bloquent le déplacement des dislocations. Ces aciers ODS sont, non seulement, des candidats potentiels pour les gaines de certains réacteurs à fission de génération IV, mais aussi pour les couvertures des réacteurs à fusion.

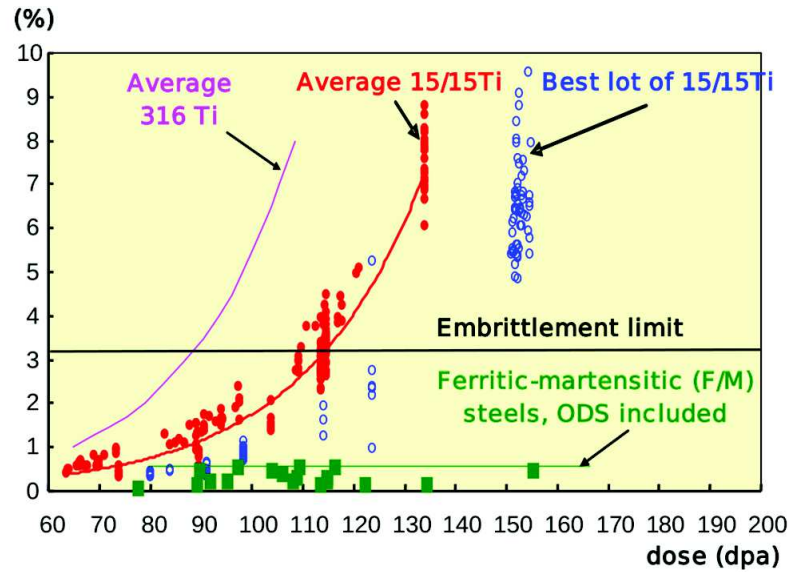


FIGURE I.4 – Gonflement (en %) des aciers austénitiques (316 Ti et 15/15 Ti) et ferritiques/martensitiques en fonction de la dose d'irradiation. Figure issue de la référence [17].

I.2 Les aciers ODS

I.2.1 Historique des aciers ODS

Les aciers ODS sont des aciers généralement constitués d'une matrice métallique renforcée par une dispersion de particules d'oxyde. En 1910, Coolidge utilisa pour la première fois ce procédé en ajoutant des particules inertes à une base tungstène afin de le rendre ductile à haute température [18]. En 1949, Irmann découvrit que des aciers à base d'aluminium formés par compression de poudres étaient plus résistants que des aciers coulés : ces nouveaux aciers furent nommés SAP (*Sintered Aluminium Powder*) [19]. Benjamin, en 1970, mit en place un processus de broyage mécanique permettant de synthétiser des alliages à base de nickel renforcés par une dispersion d'oxyde [20]. C'est ainsi que furent créés les aciers ODS.

Dans les années 1970, cette technique est appliquée pour la première fois pour renforcer des aciers ferritiques/martensitiques. L'objectif était de développer, pour des applications nucléaires, des matériaux constitués d'une base fer-chrome dans laquelle sont dispersés des nano-oxydes d'yttrium. Les deux premières nuances DY et DT sont élaborées par le CEN-SCK puis fabriquées par DOUR Métal en Belgique. La nuance DT est consolidée par des particules d'oxyde de titane et la DY par des particules d'oxyde d'yttrium. Ces précipités jouent alors un rôle à la fois de renforts mécaniques stables en température et de pièges pour les défauts d'irradiation.

D'autres aciers ODS commerciaux ont été ensuite créés tels que le MA957 (INCO Alloys aux États-Unis) et le PM2000 (Plansee en Allemagne). Ils constituent la première génération d'aciers ODS. De nombreuses autres nuances ont depuis lors été élaborées par des laboratoires et des industries au Japon (K1, K2, K3, K4, K5, M11, M93), aux États-Unis (14YWT) et en Europe (ODS Eurofer 97). C'est la deuxième génération d'acier ODS.

I.2.2 Composition des aciers ODS

L'étude de la grande diversité d'aciers ODS conçus depuis les années 1970 a permis de déterminer les tendances de composition à suivre (Tableau I.1).

Chaque composant utilisé dans la synthèse des aciers ODS remplit une fonction spécifique et doit être sélectionné avec soin.

Tableau I.1 – Composition nominale (pourcentage massique, balance fer) de différentes nuances d'aciers ODS.

Nuance	Cr	W	Ti	Y ₂ O ₃	Autres éléments
MA 957 [21]	14	-	0,9	0,25	0,3 Mo et traces d'Al
PM 2000 [22]	20	-	0,5	0,5	5,5 Al
K1 [23]	19	0,3	0,3	0,3	-
K3 [24]	16	1,8	0,28	0,37	4,6 Al
K4 [23]	19	2	0,3	0,3	4 Al
12 YWT [25]	12	3	0,4	0,25	-
14 YWT [26]	14	3	0,4	0,3	-
ODS Eurofer 97 [27]	8,9	1,1	-	0,3 ou 0,5	0,47 Mn, 0,2 V, 0,14 Ta et 0,11 C

I.2.2.1 Matrice des aciers ODS

Le choix de la matrice des aciers ODS s'est arrêté sur une matrice ferritique/martensitique qui possède une bien meilleure résistance au gonflement sous irradiation que celle des aciers austénitiques [14, 15]. En effet, la structure cubique centrée des aciers ferritiques et martensitiques limite la formation de cavités [28].

Une des raisons évoquées dans la littérature est le fait que la déformation due à l'insertion d'un auto-interstitiel de la matrice cubique centrée (cc) est supérieure à celle d'une matrice cubique à faces centrées (cfc) [29]. Ainsi, les auto-interstitiels ont moins tendance à s'agglomérer dans la matrice cubique centrée, et donc de limiter la distorsion de la structure. Par conséquent, la densité d'auto-interstitiels isolés est élevée rendant importante la probabilité de recombinaison avec les lacunes, et donc limitant la création de cavités. De plus, la lacune migre plus vite dans la matrice cubique centrée que dans celle cubique à faces centrées augmentant la possibilité de recombinaison avec les auto-interstitiels [29]. Enfin, les impuretés se lient fortement aux dislocations dans les aciers ferritiques/martensitiques [14, 15]. L'accumulation de solutés autour des dislocations rend ces dernières plus attractives aux lacunes, empêchant la croissance des cavités.

La structure martensitique est obtenue lors d'une trempe de la phase austénitique (γ) (Figure I.5). Cette transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ (cubique à faces centrées $\rightarrow$ cubique centrée) a lieu autour de 850 °C. Elle lui permet par ailleurs de retrouver une microstructure quasi-isotrope, ce qui a pour effet de corriger certains problèmes résultant de l'opération de filage (opération nécessaire lors de l'élaboration d'un acier ODS, cf. partie I.2.3). La transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ à l'inverse induit des variations dimensionnelles et des modifications des propriétés mécaniques (en particulier, concernant la résistance au gonflement) qui ne doivent pas avoir lieu lors du fonctionnement du réacteur. L'utilisation de ce type d'aciers est donc limitée à des températures inférieures à 800 °C. De plus, le retraitement du combustible actuel nécessite la dissolution de l'uranium et du plutonium par de l'acide nitrique pour le séparer de la gaine, qui doit donc résister à la corrosion [30]. Or, le taux de chrome relativement faible de ces aciers limite leur résistance à un environnement corrosif. Les aciers ferritiques sont donc également envisagés pour leur meilleure résistance à la corrosion [31, 32]. Pour les aciers dont la concentration en chrome est supérieure à 12 %, la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ n'est par ailleurs jamais atteignable ; la structure reste donc cubique centrée pour toutes les températures comprises entre la température ambiante et celle de fusion de l'acier. Les aciers ferritiques peuvent donc être utilisés à des températures supérieures à 1100 °C [33]. Leur mise en forme est néanmoins plus compliquée que celle des aciers martensitiques, car ils conservent une structure anisotrope acquise pendant le filage. La forme allongée des grains après filage diminue en effet fortement leur résistance à la rupture en fluage. Un traitement thermique de recristallisation à haute température permet de limiter en partie l'anisotropie des grains. Les aciers très concentrés en chrome sont de plus sujets à la fragilisation par vieillissement thermique via les processus de démixtion

α/α' et de précipitation de phase σ [34].

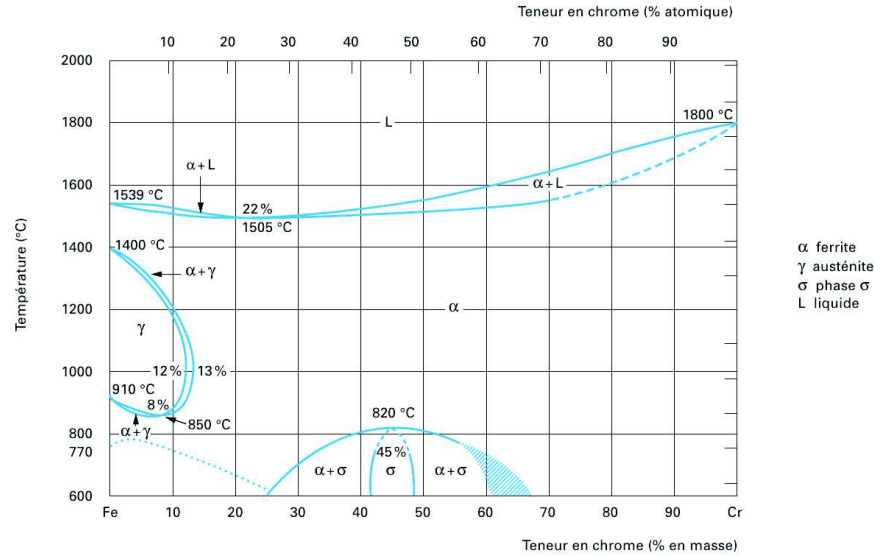


FIGURE I.5 – Diagramme de phase fer-chrome. Figure issue de la référence [35].

I.2.2.2 Oxydes d'yttrium et de titane

En raison de sa très forte stabilité, l'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 est un des premiers renforts ajouté dans le broyage de la matrice métallique pour l'élaboration des aciers ODS. Il possède une enthalpie standard de formation (variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation d'un corps à 1 bar et à 298 K à partir de corps simples sous leur forme moléculaire dans les mêmes conditions) extrêmement basse, autour de $-1,9$ kJ/mol [36], alors que celle du rutile TiO_2 , par exemple, est de $-0,9$ kJ/mol [37].

La présence d'une grande densité de nano-oxydes améliore la résistance au fluage des aciers mais en même temps diminue sa ductilité. Cette quantité de précipités doit donc être optimisée afin de trouver un compromis entre ces deux propriétés mécaniques. Benjamin *et al.*, puis Fischer ont étudié l'effet de la proportion d'oxydes Y_2O_3 sur les propriétés mécaniques à haute température. Ils ont montré que la fraction volumique d'oxydes optimale devait être comprise entre 1 et 2 % [38, 39].

L'apport de titane améliore également la résistance mécanique des aciers à haute température [39, 40]. Il permet en effet de former des oxydes mixtes composés d'yttrium et de titane [25, 40, 41, 42]. Cela a pour effet d'homogénéiser et d'affiner la dispersion des oxydes dans le matériau [40, 43, 44, 45]. Ukai *et al.* ont démontré en particulier que l'ajout de titane affine la dispersion des nanoparticules améliorant ainsi la résistance au fluage [40]. Ils ont également proposé une composition optimale

en éléments d'addition pour l'acier à 12Cr-2W, à savoir 0,3Ti-0,24Y₂O₃ pourcentage massique [46]. Aujourd'hui, ces rapports en oxydes d'yttrium et de titane sont encore les références pour les aciers ODS.

L'oxygène est également un élément introduit dans ces aciers en ajoutant de l'oxyde d'yttrium. Il s'avère que les teneurs en oxygène après fabrication sont supérieures à celles apportées initialement par les poudres d'oxyde, pouvant atteindre jusqu'à 0,10 % massique d'oxygène en excès dans le matériau (moyenne sur la matrice et les nano-oxydes) [26, 47]. Cette contamination peut être soit la conséquence d'un niveau de qualité insuffisant des poudres initiales, soit provenir du processus d'élaboration. Cette pollution en oxygène peut influencer négativement les propriétés mécaniques du matériau. Ohtsuka *et al.* ont en effet montré que la résistance mécanique à haute température des aciers ODS est supérieure en diminuant la concentration en oxygène [48]. Cette propriété est reliée à la distribution des particules d'oxydes qui est plus fine et dense lorsque l'excès en oxygène dans le matériau est réduit [48, 43]. La pollution en oxygène doit donc être limitée au maximum. Elle peut être fortement diminuée (excès d'oxygène ramené à 0,01 %) lors de l'étape de fabrication en effectuant le broyage (*c.f.* partie I.2.3) sous atmosphère contrôlée de gaz neutre, comme par exemple l'argon [48].

I.2.2.3 Éléments d'alliages

Comme dans tous les aciers, des éléments d'alliages sont ajoutés pour améliorer en particulier leur dureté. L'insertion des solutés dans la matrice métallique augmente sa limite d'élasticité en diminuant la mobilité des dislocations. C'est le tungstène qui est le plus souvent utilisé dans le cas des aciers ODS [41, 49]. L'apport d'aluminium permet d'améliorer la résistance à la corrosion [50]. Il peut cependant former des précipités complexes de tailles microniques non souhaités [23].

I.2.3 Élaboration des aciers ODS

Les procédés conventionnels d'élaboration des aciers basés sur la fusion puis coulée du métal ne permettent pas d'obtenir une dispersion fine d'oxydes, à l'origine des propriétés mécaniques des ODS à haute température. La mécanosynthèse est une technique issue de la métallurgie des poudres qui consiste à mélanger les différents constituants par broyage afin d'obtenir une poudre homogène. Le broyage à haute énergie est donc le moyen le plus efficace connu actuellement pour produire des aciers ODS.

Le principe d'élaboration des aciers ODS est représenté dans la figure I.6. Le

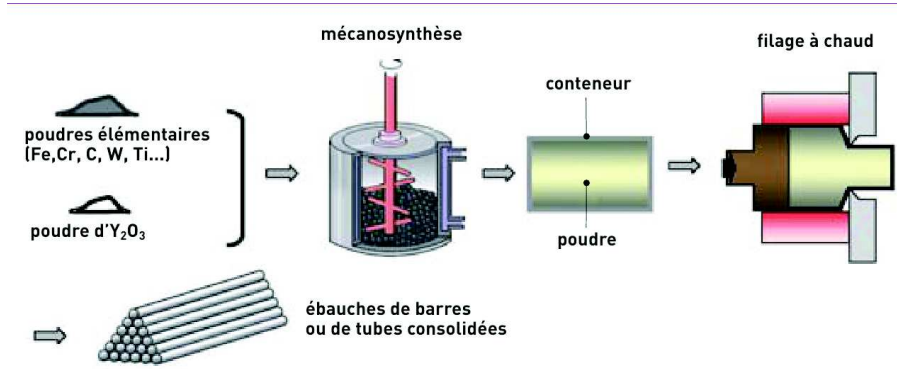


FIGURE I.6 – Schéma de l'élaboration des aciers ODS. Figure issue de la référence [12]

procédé consiste tout d'abord à mélanger une poudre d'oxyde d'yttrium nanométrique à des poudres métalliques pures ou pré-alliées (Fe, Cr, W, Ti principalement). Dans un broyeur à boulets ou un attriteur, les chocs mécaniques créés par les boulets ou les billes permettent à l'oxyde d'yttrium de se dissoudre dans la matrice ferritique/martensitique. Les différents constituants sont ainsi dispersés de manière homogène permettant d'assurer la meilleure qualité possible du matériau final [51]. La poudre ainsi obtenue est scellée dans un conteneur, préchauffée, puis consolidée à chaud, soit par filage, soit par compression isostatique. La plupart des travaux expérimentaux n'ont pas observé d'oxydes avant cette phase de préchauffe ou de consolidation [51, 22, 52, 53]. Cependant, Ratti *et al.* ont détecté des phases nanométriques après le broyage [42]. Par la suite, la même équipe a effectué une étude plus complète utilisant la diffraction aux neutrons et aux rayons X afin de suivre la dissolution et la précipitation des phases après le broyage et différents recuits [54]. La dissolution de Y_2O_3 semble être due à la combinaison de deux phénomènes. Le premier est la dissolution d'une petite quantité des particules d'oxydes d'yttrium dans la matrice formant une solution solide. Le second et le principal serait la fragmentation des particules Y_2O_3 conduisant à la formation de composés amorphes. Ces derniers devraient probablement recristalliser dans la matrice pendant les recuits. La présence de précipités métastables a été observée après l'étape de préchauffe par Couvrat *et al.* [55]. Par ailleurs, des phases amorphes ont également été détectées dès l'étape de broyage par Brocq *et al.* même en introduisant les éléments séparément (poudres de YFe_3 et Fe_2O_3) au lieu d'un apport direct de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 [56]. L'acier ODS final ainsi obtenu présente des propriétés spécifiques à haute température et sous irradiation.

I.2.4 Propriétés des aciers ODS

Les aciers ODS peuvent être retenus pour constituer la gaine du combustible, car ils possèdent des propriétés intéressantes à haute température et sous irradiation.

La microstructure des aciers ODS est stable aux températures de fonctionnement envisagées. Des essais de vieillissement ont montré que les grains de ferrite de la matrice restent stables, et que les nanoprécipités croissent très faiblement [57, 58]. D'après Miller *et al.*, la stabilité des nanoprécipités à très haute température serait due à une diffusion lente de l'yttrium et du titane dans le fer ainsi qu'à leur très forte affinité avec l'oxygène [59]. À haute température, les aciers ODS présentent des propriétés de résistance à la traction, au fluage et à la fatigue très intéressantes et supérieures à celles des aciers sans nanoparticules [60, 61, 47]. La distribution des précipités a une influence sur ces propriétés mécaniques : plus la dispersion est fine, meilleure est la tenue mécanique [62]. La contribution au durcissement des précipités est en effet inversement proportionnelle à la distance inter-particules. Le paramètre critique est donc la taille des particules pour une même quantité d'oxyde d'yttrium ajoutée à la matrice. Une distribution de nanoprécipités la plus fine et homogène possible est ainsi la caractéristique première pour fabriquer un acier ODS possédant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Le choix d'un acier à structure cubique centrée limite le gonflement sous irradiation mais pose un problème de transition ductile/fragile. Le matériau doit donc avoir une température de transition ductile/fragile inférieure à la température ambiante afin de présenter un comportement ductile quelle que soit sa phase d'utilisation (fonctionnement du réacteur, stockage du combustible). Par exemple, l'acier ODS 12YWT possède d'excellentes propriétés mécaniques mais sa température de transition de 102 °C est trop élevée [63]. Cette température de transition ductile/fragile est liée à la microstructure du matériau : plus la taille des grains est fine, plus la température de transition ductile/fragile est basse [64]. Le traitement thermique de recristallisation à haute température appliqué au matériau pour limiter l'anisotropie des grains entraîne une température de transition ductile/fragile trop élevée. C'est la raison pour laquelle une distribution de nanoprécipités la plus fine et homogène est indispensable afin de garantir la production d'un acier ODS ayant des caractéristiques mécaniques convenables.

La stabilité sous irradiation des nanoprécipités responsables des propriétés mécaniques des aciers ODS est essentielle. Les conclusions à ce sujet ne sont cependant pas définitivement établies malgré les nombreuses études effectuées. Pareige *et al.* ont par exemple montré que les nanoprécipités sont stables sous faibles doses d'irradiation [65]. Les caractéristiques géométriques (taille et forme) et chimiques des

nanoprécipités n'ont pas évolué sous plusieurs conditions d'irradiation [66, 67, 68]. Une diminution de la taille des nanoparticules a par ailleurs été mise en évidence après irradiation aux ions [69, 70]. Liu *et al.* ont rapporté que les nano-oxydes se dissolvent en partie après irradiation [71, 72]. Lescoat *et al.* ont suivi l'évolution de la taille et la densité des nanoprécipités par observation directe *in situ* du matériau avant et après irradiation [73]. Ils ont montré que les renforts de quelques nanomètres sont stables alors que les plus gros d'entre eux sont affectés après irradiation aux ions à 500 °C pour des doses allant jusqu'à 45 dpa. Malgré l'absence de conclusions précises au sujet de leur stabilité sous irradiation, les renforts conservent leur rôle d'obstacles aux mouvements des dislocations améliorant les propriétés mécaniques des aciers ODS [74]. La majorité des études d'irradiation aux neutrons et aux ions montrent que la résistance au fluage, la limite d'élasticité et l'allongement à la rupture restent élevés [75, 66, 76, 77, 78].

Lors des réactions nucléaires, de l'hélium est produit par transmutation. Les nanoprécipités peuvent aussi piéger ce type de défauts d'irradiation ralentissant ainsi la formation et le grossissement de bulles d'hélium qui conduisent au gonflement et à la fragilisation du matériau [79]. Henry *et al.* ont prouvé qu'un acier martensitique conventionnel possède un comportement mécanique moins résistant à l'irradiation qu'un acier ODS [80]. La propriété de piégeage de l'hélium est d'autant plus importante que la dispersion des particules est fine et dense [81, 24, 82].

Les nanoprécipités ont donc une importance capitale sur les propriétés de ces aciers. La suite du chapitre se focalise sur leurs propriétés.

I.2.5 Formation des nano-oxydes

I.2.5.1 Composition et structure des nanoprécipités

Même si la composition chimique initiale des aciers ODS est connue, il n'en va pas de même pour la composition et la structure des nano-oxydes. Selon le type d'analyses et la nuance d'acier ODS, les résultats sur la composition varient. Pour un même acier ODS, le 12 YWT caractérisé par Larson *et al.* et à deux reprises par Miller *et al.* [25, 58, 59], différentes compositions de nano-oxydes ont été trouvées. La concentration en fer dans les renforts en particulier varie de 4,1 à 78,2 % entre les trois études. Ces différences peuvent être causées par le procédé de synthèse ou par les incertitudes résultant de la technique d'analyse. Dans les trois cas cités, les mesures ont été faites au moyen d'une sonde atomique tomographique (SAT). Cette technique consiste à appliquer un potentiel électrique sur une pointe très fine découpée dans l'échantillon [83]. Les atomes de la pointe s'évaporent par effet de champ

et sont projetés vers un détecteur plan, sensible en espace et en temps (Figure I.7). La nature chimique de l'atome se déduit du temps de vol. Il est alors possible de reconstruire le volume analysé en trois dimensions grâce à la position finale des atomes sur le détecteur. Les incertitudes issues de cette technique sont élevées. Les amas étant petits, les compositions sont donc calculées à partir de quelques atomes non représentatifs d'un point de vue statistique. De plus, si le matériau contient plusieurs phases qui possèdent des champs d'évaporation différents, les aberrations de trajectoires peuvent devenir importantes et introduire des artefacts dans la reconstruction.

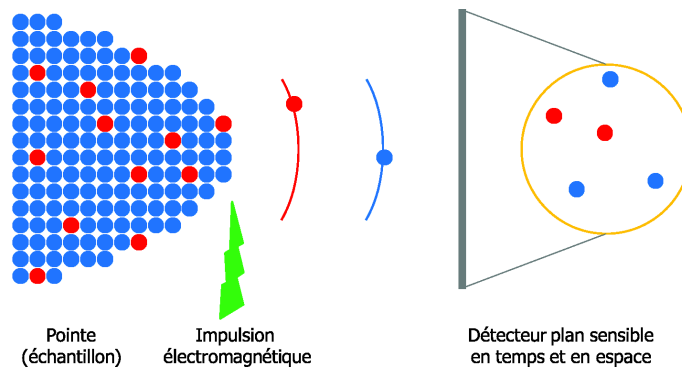


FIGURE I.7 – Principe de la sonde atomique tomographique.

La caractérisation de plusieurs aciers ODS par diverses techniques a mené à l'observation de toute une zoologie de nano-oxydes. Des phases cubiques Y_2O_3 et $Y_2Ti_2O_7$ mesurant entre 5 et 40 nm ont été mises en évidence dans les aciers ODS Eurofer 97 [84] et K1 [23] par microscope électronique à transmission (MET). Des oxydes de 1 à 2 nm enrichis en Y, Ti et O ont en revanche été détectés par SAT dans les aciers MA 957 [21], 12 YWT [58, 25] et 14 YWT [26].

Sakasegawa *et al.* ont proposé une explication à cette dispersion de type d'oxydes en montrant que leur composition dépend de leur taille (Figure I.8 (a)) [85]. Les plus petits qui ont été observés (de 2 à 15 nm) sont de type non-stœchiométriques $Y_xTi_yO_z$. Pour les tailles comprises entre 15 à 35 nm, les amas sont des oxydes stœchiométriques de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Des amas supérieurs à 40 nm sont des oxydes de titane, comme le TiO_2 .

Une structure cœur/coquille est également observée pour certains oxydes. Marquis a mis en évidence cette structure par SAT dans les aciers ODS MA 957, ODS Eurofer ainsi que dans un acier modèle composé d'une matrice de FeCr et de renforts Y_2O_3 [86]. Une couronne riche en chrome est présente autour d'un cœur lui-même enrichi en yttrium (Figure I.9). Marquis suggère que la formation de ce type de structure soit liée aux énergies d'interfaces entre l'oxyde et la matrice. L'oxyde d'yt-

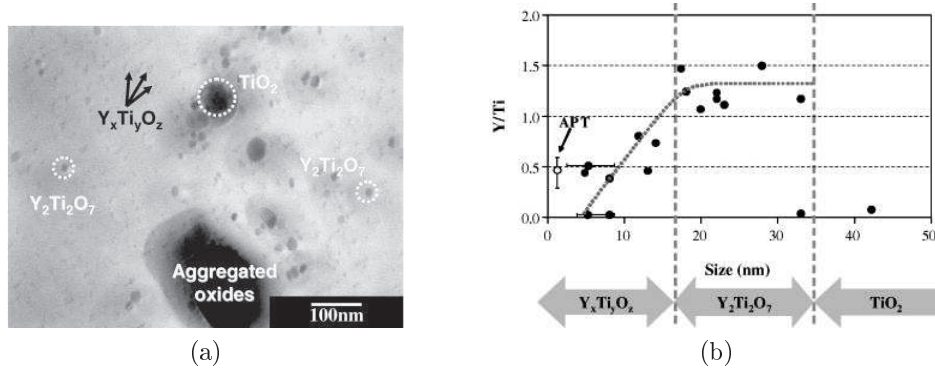


FIGURE I.8 – (a) Image des différents types de nano-oxydes obtenue par microscopie électronique à transmission et (b) composition des nano-oxydes en fonction de leurs tailles. Figures issues de la référence [85].

trium est en effet très stable mais pourrait avoir une barrière de germination élevée. La coquille favoriserait sa germination en diminuant son énergie d'interface avec la matrice. Cette structure cœur/coquille a également été observée dans d'autres aciers ODS [87, 88, 89, 90].

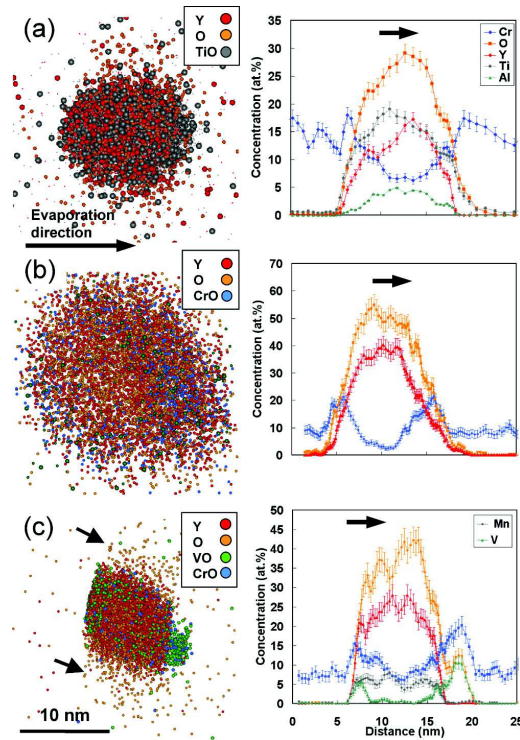


FIGURE I.9 – Reconstruction 3D (à gauche) et profils de concentrations (à droite) des nano-oxydes par sonde atomique tomographique (a) de l'acier ODS MA 957, (b) d'un acier ODS modèle FeCr renforcé par de l'oxyde Y_2O_3 et (c) de l'acier ODS Eurofer. Figures issues de la référence [86]

La composition et la structure des plus petits des nano-oxydes sont caractérisées

de manière plus précise à partir de méthodes de calculs DFT. Barnard *et al.* ont recherché des amas stables composés de titane, d'yttrium et d'oxygène dans du fer α de deux manières : d'une part, des amas qui sont cohérents avec la matrice de fer cubique centrée, d'autre part, des amas dont la structure est analogue à celle des oxydes de titane ou d'yttrium (TiO_2 et Y_2O_3) [8]. Ils ont démontré que ces derniers sont plus stables que ceux dont les éléments sont cohérents avec la matrice de fer cubique centrée : les nano-particules les plus stables seraient donc probablement des oxydes plutôt que ces amas cohérents.

Les calculs DFT sont également utilisés pour paramétrer des modèles à plus grandes échelles. Posselt *et al.* ont par exemple développé un modèle d'interaction sur réseau pour un système contenant des atomes d'oxygène, d'yttrium, de titane et de chrome ainsi que des lacunes [6]. Ce modèle a été utilisé dans des simulations de type Monte Carlo atomique afin d'analyser la structure et la composition des nanoparticules en fonction de la température. Il ont ainsi montré que les amas sont stabilisés par la présence de titane et de lacunes. De plus, il est apparu que les amas présentent des structures planaires en l'absence de lacunes. Pour finir, leurs simulations ont démontré que les nanoparticules seraient des oxydes non-stœchiométriques cohérents avec la matrice de fer-chrome.

À la lumière de l'ensemble de ces études, la structure et la composition des nano-oxydes sont encore peu connues, en particulier pour les plus petits d'entre eux.

I.2.5.2 Mécanismes de formation des nanoprecipités

Les différentes structures révélées suggèrent des mécanismes de formation pour les nanoprecipités. Sakasegawa *et al.* ont examiné la stabilité et l'évolution des particules d'oxydes pendant un recuit d'une heure à 1473 K [91]. D'après leurs résultats, la diffusion de l'yttrium aurait un rôle important dans l'évolution des oxydes. En effet, la concentration en yttrium dans les nano-oxydes semble augmenter en même temps qu'ils grossissent. Ils ont également observé que les oxydes de titane présentent une coquille enrichie en yttrium. La croissance de cette coquille serait due à la diffusion de l'yttrium et permettrait aux oxydes de titane de croître. Ces mécanismes sont résumés dans la Figure I.10.

Hsiung *et al.* ont suggéré un mécanisme de formation à partir des observations de nano-oxydes cœur/coquille par microscopie électronique à transmission à haute résolution [90, 92, 93]. Ce mécanisme se résume en trois étapes (Figure I.11 (a)). Tout d'abord, les oxydes d'yttrium Y_2O_3 se fractionnent au début du broyage mécanique. Ces fragments ensuite s'agglomèrent et s'amorphisent en se mélangeant avec les autres constituants de la matrice métallique à la fin du broyage. L'apparition des

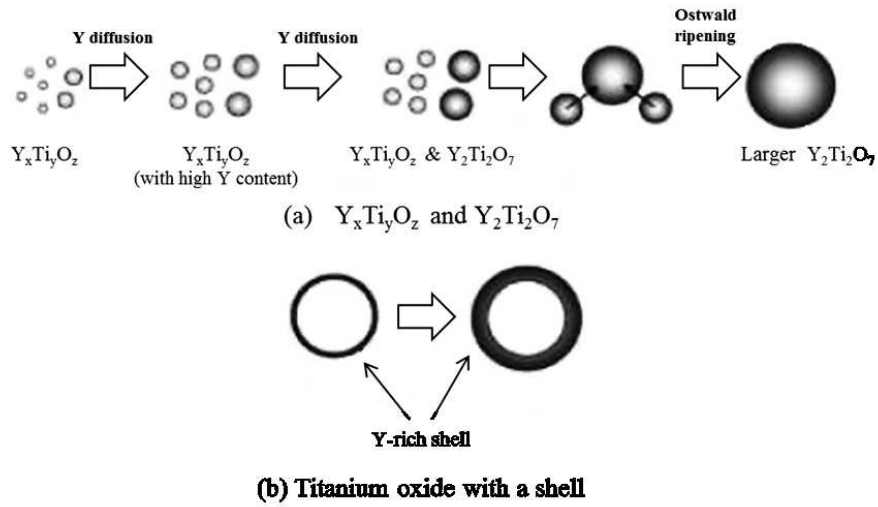


FIGURE I.10 – Scénario de formation de nano-oxydes de titane de grandes tailles. Figure issue de la référence [91].

premiers amas constitués d'yttrium, d'oxygène et d'autres éléments d'alliage a lieu lors de cette étape. Les oxydes amorphes enfin cristallisent conduisant à la formation d'oxydes de tailles nanométriques avec une structure cœur/coquille. Les oxydes amorphes d'une taille inférieure à 2 nm environ le restent (Figure I.11 (b)).

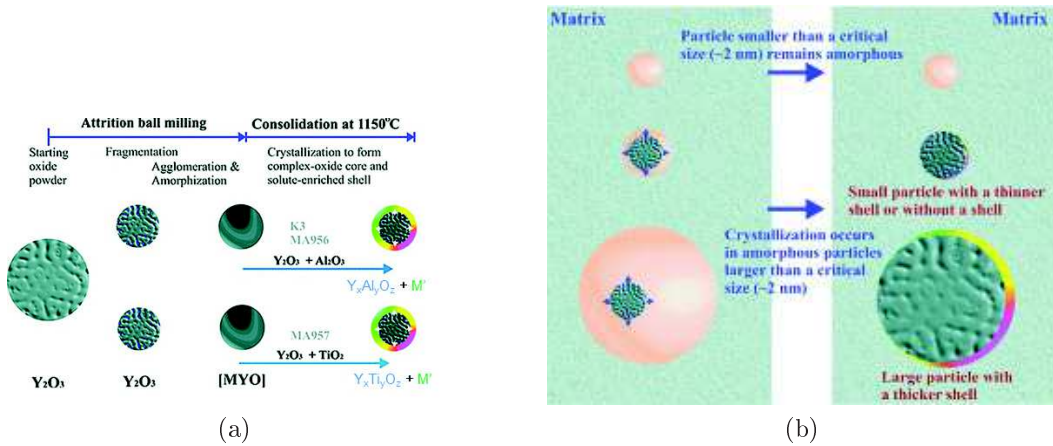


FIGURE I.11 – (a) Scénario de formation de nano-oxydes qui présentent une structure cœur/coquille et (b) Effet de la taille des particules sur la création de la structure cœur/coquille. Figures issues de la référence [93].

D'autres mécanismes de formation des nanopréciptés sont également mis en avant par des travaux théoriques. Des simulations Monte Carlo ont été effectuées afin de comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules Y-Ti-O à l'échelle atomique [4, 94, 5]. Hin *et al.* ont examiné la précipitation des systèmes Fe-Y-O [4, 94] et Fe-Ti-O [94] au cours d'un traitement thermique. Dans ces deux cas, l'oxygène

diffusant plus vite que l'yttrium et le titane, c'est un oxyde métastable de type Fe_2O_3 qui est formé en premier. La précipitation de l'oxyde d'yttrium et de titane a ensuite lieu à partir de cet oxyde métastable. Les résultats *ab initio* de Fu *et al.* sur la stabilité et l'agglomération des nano-oxydes dans le fer α ont en particulier mis en évidence un mécanisme de formation des premiers amas via les lacunes [1]. Ces lacunes sont par ailleurs créées en excès par le broyage mécanique [95]. Fu *et al.* ont en effet calculé que l'interaction lacune-oxygène est très forte [1]. Ils ont également montré que la formation d'une paire lacune-oxygène ne nécessite presque pas d'énergie si les lacunes sont déjà présentes dans le fer. La forte attraction lacune-oxygène est d'ailleurs une des explications à la sursaturation en oxygène mesurée dans la matrice métallique des aciers ODS [82, 25, 58, 59, 26]. Jiang *et al.* ont proposé de leur côté des conclusions différentes à partir d'une étude *ab initio* similaire [3]. Pour eux, les lacunes n'ont aucun rôle prédominant dans la stabilisation des nanoprécipités, car elles seraient éliminées de la solution solide par des puits (dislocations, cavités, *etc.*) avant la formation des amas. En effet, ils ont démontré que des amas stables contenant du titane, de l'yttrium et de l'oxygène peuvent se former sans lacunes grâce aux interactions attractives O-O, O-Ti et O-Y. Ils ont ainsi construit des petits amas de solutés Y-Ti-O qui peuvent constituer les premières étapes de la formation des nano-oxydes. Le plus grand amas stable dont la configuration a été déterminée avec ce type de calculs est du type Y_2TiO_3 .

Ces conclusions concernant les études *ab initio* sur le rôle des lacunes dans la création des complexes d'oxydes sont donc contradictoires. Des études expérimentales basées sur la détermination des temps de vie des positons ont été menées en parallèle pour compléter les données sur le rôle des lacunes dans la formation des nano-oxydes [96, 97, 98, 99]. Ce type de technique permet de détecter la présence de lacunes dans un cristal non seulement sous forme de cavités microscopiques, mais aussi de petits amas lacunaires à l'échelle atomique [100]. Antiparticule de l'électron, le positon s'annihile quand il interagit avec les électrons des atomes. La probabilité d'annihilation des positons, ou encore son temps de vie, est donc directement liée au volume libre présent dans l'échantillon. Le temps de vie d'un positon se détermine en mesurant la durée qui s'écoule entre le moment où il rentre dans le solide et celui où il s'annihile. Cet instant est détecté grâce à la libération de l'énergie de deux photons gamma créés par l'annihilation de la paire électron-positon.

Dans une étude de mesure de temps de vie de positon, Xu *et al.* ont examiné la formation d'amas de lacunes dans deux types d'aciers : un acier ODS préparé par broyage contenant des nanoprécipités et un acier de même composition chimique mais préparé par fonderie ne possédant pas d'amas [97]. Des amas de lacunes n'ont

été détectés que dans le cas de l'acier ODS. Leurs conclusions sont en accord avec celles de Fu *et al* : les lacunes sont nécessaires à la stabilisation des nanoprécipités formés dans l'acier ODS. Toutefois, Ortega *et al.* ont non seulement observé des amas de lacunes, mais aussi des cavités de tailles nanométriques [96]. Ces cavités seraient stabilisées par la présence des nanoprécipités à haute température : des cavités associées à des nano-oxydes subsistent pendant un recuit jusqu'à 1523 K à la différence des autres qui disparaissent au-delà de 1373 K. Leurs conclusions rejoignent le point de vue de Jiang *et al.* : les lacunes s'agglomèrent en grosses cavités au lieu d'aider à la stabilisation des nanoprécipités.

Les lacunes pourraient donc jouer un rôle sur la formation et la stabilisation des nano-oxydes. Nous nous intéresserons donc dans la suite de ce chapitre plus particulièrement aux interactions entre les lacunes et les solutés.

I.3 Interactions entre les lacunes et les solutés dans le fer α

Les énergies d'interaction de paires entre les trois solutés yttrium, titane et oxygène, et la lacune ont été déterminées par calculs *ab initio* dans les configurations premier et second plus proche voisin (*nn* (*nearest-neighbor*), *cf.* Figure II.5 pour la description des distances) (Tableau I.2). Les atomes d'yttrium et de titane sont répulsifs dans la matrice de fer α [7, 3]. Ils sont par ailleurs fortement attirés à la fois par un atome d'oxygène et par une lacune. Les atomes d'oxygène et les lacunes permettent donc potentiellement aux oxydes Y-Ti-O de se stabiliser d'un point de vue thermodynamique. Les atomes d'yttrium interagissent néanmoins nettement moins avec un atome d'oxygène qu'avec une lacune. Claisse *et al.* ont en effet montré que la présence de lacunes augmente considérablement les énergies de liaison des amas Y-Ti-O [7]. Les interactions entre les solutés et les lacunes sont donc les propriétés développées dans la suite de cette section. Les caractéristiques des amas de lacunes pures sont d'abord présentées suivies de celles des amas lacunes-solutés. Les solutés considérés peuvent être classés selon leur site préférentiel de mise en solution dans le fer α : interstitiel ou substitutionnel. Dans notre cas, le soluté interstitiel principal est l'oxygène (O). Cependant, nous avons fait le choix de comparer ses propriétés à celles du carbone (C) et de l'azote (N) qui sont eux aussi des solutés interstitiels dans le fer α toujours présents dans les aciers. Les solutés substitutionnels de notre étude sont l'yttrium (Y) et le titane (Ti).

Tableau I.2 – Énergies de liaison (eV) des paires soluté-soluté et lacune-soluté (*cf.* Figure II.5). Une énergie de liaison positive signifie que la paire est attractive.

E^b (eV)	1 ^{re} nn	2 ^e nn
Y-Y	-0,20 [3] ; -0,05 [7]	0,00 [3] ; 0,05 [7]
Ti-Ti	-0,29 [3]	-0,15 [3]
O-O	-0,66 [6]	-0,44 [6]
Y-Ti	-0,28 [3]	-0,15 [3]
O-Y	-0,28 [3]	0,85 [3]
O-Ti	0,27 [3]	0,55 [3]
V-Y	1,45 [2]	0,26 [2]
V-Ti	0,26 [2]	0,16 [2]
V-O	1,45 [1]	0,60 [1]

I.3.1 Amas de lacunes pures

Des petits amas stables de lacunes V_n peuvent se former dans le fer α conduisant à la création de cavités. La configuration de ces amas a été déterminée de manière théorique [101, 102, 103, 104, 105]. Leurs énergies de liaison et leurs mécanismes de migration ont également été déterminés par calculs *ab initio* [103, 104, 105, 106]. Les énergies de migration des petits amas de lacunes sont inférieures ou égales à celle de la mono-lacune [104]. Les énergies de migration des amas lacunaires V_n sont en effet respectivement 0,69, 0,70, 0,25 et 0,47 eV pour $n = 1, 2, 3$ et 4 [106]. La grande mobilité de l'amas V_3 est particulièrement intéressante, car elle est non seulement très inférieure à celle de la mono-lacune, mais son chemin de migration ne comporte qu'une seule barrière contrairement à V_2 et V_4 qui nécessitent deux étapes [104] (Figure I.12).

Ces données *ab initio* sont en accord avec les interprétations des expériences de recuit de résistivité après irradiation aux électrons [107, 108]. Takaki *et al.* ont en effet irradié aux électrons un échantillon de fer de haute pureté créant ainsi des défauts [108]. La technique du recuit de résistivité permet de révéler la présence de ces défauts. Des mécanismes de migration ou de dissociation peuvent s'activer en

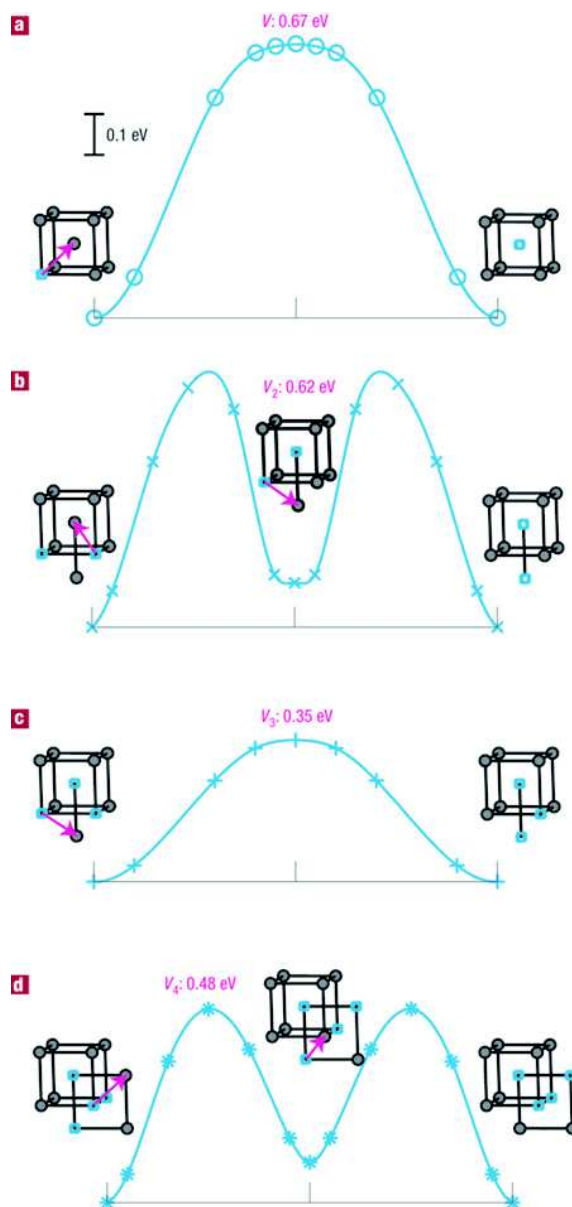


FIGURE I.12 – Barrières de migration de (a) V , (b) V_2 , (c) V_3 et (d) V_4 . Figure issue de la référence [104].

augmentant la température. Takaki *et al.* ont de cette manière déduit que l'énergie de migration de la mono-lacune est d'environ 0,55 eV correspondant à une température d'activation autour de 220 K. Cette température d'activation est également en accord avec des expériences de recuit d'échantillon de fer de pureté élevée effectuées par analyse de temps de vie de positon [109].

Le fait que la migration des amas V_2 et V_3 ait lieu autour de la même température que la mono-lacune V (généralement désignée par le terme de stade III dans les expériences de recuit) est également confirmé par des mesures de traînage magnétique [110]. En effet, les expériences de ce type effectuées par Schwendemann *et al.* ont révélé la migration de défauts dont la symétrie est inférieure à celle du réseau durant ce stade III, configurations compatibles avec la bi- et tri-lacune [111]. Compte tenu de la température de migration de la mono-lacune ($T > 220$ K), ces petits amas lacunaires ($V_n, n \leq 4$) peuvent se former et également migrer à température ambiante dans le fer α , leurs énergies de migration étant similaires ou inférieures à celle de la mono-lacune.

I.3.2 Amas lacunes-solutés interstitiels (C, N et O)

Les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone sont des solutés interstitiels toujours présents dans les matériaux à base de fer. Ils sont soit sous forme d'impuretés, même dans des métaux de haute pureté, soit comme éléments d'alliage. En effet, ils peuvent précipiter sous forme d'oxydes (le cas des ODS), de nitrures ou de carbures avec pour conséquence l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages. Ces solutés peuvent par ailleurs avoir des répercussions sur les propriétés thermodynamiques et cinétiques des lacunes même à très faibles concentrations (de l'ordre de quelques parties par million en atome (appm)). Plusieurs expériences ont révélé en particulier leur influence sur la diffusion de la lacune [112, 107, 108]. Irmer *et al.* ont par exemple mesuré le coefficient d'auto-diffusion dans du fer α de différentes gammes de pureté [112]. Il a été ainsi montré que le coefficient d'auto-diffusion est dépendant de la présence d'atomes d'oxygène et de carbone interstitiels qui se lient fortement avec les lacunes : le préfacteur du coefficient de diffusion est fortement affecté à la différence de l'énergie d'activation. Vehanen *et al.* et Takaki *et al.* ont également étudié l'impact du carbone sur la migration des lacunes lors de recuits en comparant des échantillons de fer α de haute pureté avec des échantillons dopés en carbone après irradiation aux électrons [107, 108]. Vehanen *et al.* ont suivi l'évolution des lacunes en mesurant le temps de vie de positon alors que Takaki *et al.* ont évalué la résistivité de l'échantillon. Dans les deux études, la présence du carbone agit sur la migration des lacunes en les piégeant dans des amas lacunes-carbone. L'interaction

attractive entre la lacune et chacun de ces solutés interstitiels explique la création de ce type d'amas. Des calculs théoriques ont par la suite confirmé les prédictions expérimentales. L'interaction lacune-soluté a été ainsi largement examinée via des calculs *ab initio* [113, 1, 3, 114, 115, 116, 117, 7]. Tous ont révélé que cette interaction est attractive pour les trois solutés considérés. Les propriétés des amas contenant plusieurs lacunes et plusieurs solutés ont également été étudiées. Celles sur les amas contenant de l'azote et plus encore du carbone ont été largement analysées compte tenu de la grande quantité de résultats expérimentaux présents dans la littérature à leurs sujets. L'accent a été en particulier mis sur l'amas VC_2 qui est très stable d'un point de vue énergétique [113, 114, 115, 116, 117] (Figure I.13).

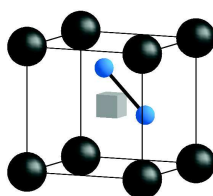


FIGURE I.13 – Configuration la plus stable de l'amas VC_2 . Les sphères bleues et noires représentent respectivement les atomes de carbone et de fer, et le cube gris la lacune.

Ainsi, une forte liaison covalente entre les deux atomes de carbone se crée dans cet amas alors que la paire carbone-carbone est fortement répulsive à courte distance, et présente de très faibles énergies de liaison à plus longue distance dans le fer en l'absence d'une lacune [113, 114, 117]. Les énergies de liaisons des amas lacunes-solutés V_nC_m ont été déterminées par Först *et al.* [115] pour n valant 1 et 2 et, m variant de 1 à 6, puis ensuite par Jourdan *et al.* pour n et m variant de 1 à 4 [118]. Une analyse approfondie des interactions à l'échelle électronique entre la lacune et les éléments carbone et azote a été effectuée par Domain *et al.* [113] et Ohnuma *et al.* [116]. Ils ont révélé des similitudes dans le comportement du carbone et de l'azote dans le fer α parfait et à proximité d'une lacune. Leurs recherches se sont cependant focalisées sur des amas ne contenant qu'une lacune et plusieurs solutés (jusqu'à deux solutés pour Domain *et al.* [113] et six pour Ohnuma *et al.* [116]). Cette analyse systématique a été généralisée à l'oxygène par Fu *et al.* [1]. Ils ont montré que l'oxygène présente un comportement différent du carbone et de l'azote en présence d'une lacune en ce qui concerne ses interactions avec les atomes de fer. Ils ont également identifié des amas lacunes-oxygène énergétiquement stables, à savoir les amas V_2O et VO_2 . En comparant les trois énergies de liaison $V-X$ pour les trois solutés, la liaison $V-O$ s'est avérée beaucoup plus forte que $V-C$ et

V-N. Les calculs *ab initio* sont précis mais également coûteux en temps de calcul. Des calculs ont été effectués à partir des potentiels empiriques pour obtenir une description des amas plus grands tout en limitant le temps de calcul. Les analyses des amas lacunes-carbone ont ici aussi été privilégiées [119, 101, 120, 121, 122, 123]. Terentyev *et al.*, par exemple, ont combiné trois potentiels empiriques différents de Fe-C [120, 101, 122] pour étudier l'impact du carbone sur la stabilité et la mobilité des amas lacunaires. Ce type de calculs ne donne pas toujours les mêmes résultats pour les énergies des amas que ceux obtenus avec des calculs *ab initio* : la liaison covalente carbone-carbone de l'amas VC_2 est très souvent mal décrite.

Compte tenu de la forte attraction entre les lacunes et les atomes d'oxygène, les travaux de thèse de He ont récemment consisté à effectuer une étude expérimentale sur leurs interactions dans le fer α [124]. Sa démarche a été de combiner la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*)) à la spectroscopie d'annihilation des positons pour analyser des échantillons de fer après implantation en oxygène. Les mesures par SIMS permettent d'obtenir le profil en profondeur de la composition en solutés alors que celles par spectroscopie d'annihilation des positons fournissent une description en taille des amas lacunaires. Les résultats ont montré que des amas stables lacunes-oxygène se forment.

L'ensemble de ces études confirment donc bien la formation d'amas lacunes-solutés stables dans le fer α . La deuxième propriété intéressante concerne leur mobilité.

Ces solutés interstitiels peuvent diffuser à travers la matrice de fer cubique centrée sans l'aide de lacunes (mécanisme interstitiel), à la différence des solutés substitutionnels (mécanisme lacunaire). Cependant, la forte interaction avec les lacunes peut également changer les propriétés de diffusion des solutés interstitiels. A l'échelle atomique, les énergies de migration des solutés isolés et certaines barrières de migration des paires lacune-soluté ont été calculées dans le cas du carbone, de l'azote et de l'oxygène via des calculs *ab initio* [113, 1, 125, 126, 127]. Fu *et al* ont par exemple déterminé que l'énergie de migration totale de la paire lacune-oxygène est de 1,55 eV alors que celle de l'atome d'oxygène isolé est seulement de 0,60 eV [1]. De la même manière, Liu *et al.* ont trouvé une énergie de migration totale pour la paire lacune-carbone de 1,60 eV au lieu de 0,91 eV [113] pour le soluté isolé [126]. Tous ces travaux mettent en évidence que l'énergie de migration des solutés interstitiels augmente globalement lorsqu'ils sont proches d'une lacune. Par ailleurs, les résultats *ab initio* sur le cas particulier du mouvement de cage indiquent que les solutés peuvent être localement accélérés à proximité d'une lacune, sans que cela conduise néanmoins à la diffusion du soluté à longue portée [113, 125]. Ces résultats confirment le fait

que traditionnellement dans les interprétations d'expériences [107, 108, 128] ou dans les études théoriques [129, 118], seuls les monomères de solutés et les mono-lacunes sont considérés mobiles et les amas V_nX_m sont immobiles. Les récents résultats des travaux de thèse de He sur les recuits des échantillons implantés en oxygène ont néanmoins révélé que des amas lacunes-oxygène pourraient être mobiles à température ambiante [124]. Les implantations ont été effectuées à faible (de l'ordre de 10^{-14} cm $^{-2}$) et forte fluence (de l'ordre de 10^{-15} cm $^{-2}$), puis les échantillons ont été stockés à température ambiante pendant une durée de 236 jours. Les profils des défauts lacunaires et de l'oxygène ont été suivis en parallèle par spectroscopie d'annihilation des positons et par mesures SIMS. Les deux profils ont évolué seulement dans le cas de l'implantation à forte fluence : la taille et la concentration des défauts lacunaires ont augmenté alors que le pic maximal de l'oxygène s'est étalé et déplacé vers la surface (Figure I.14). D'ailleurs, la surface de l'échantillon s'oxyde à la différence des échantillons implantés à faible fluence.

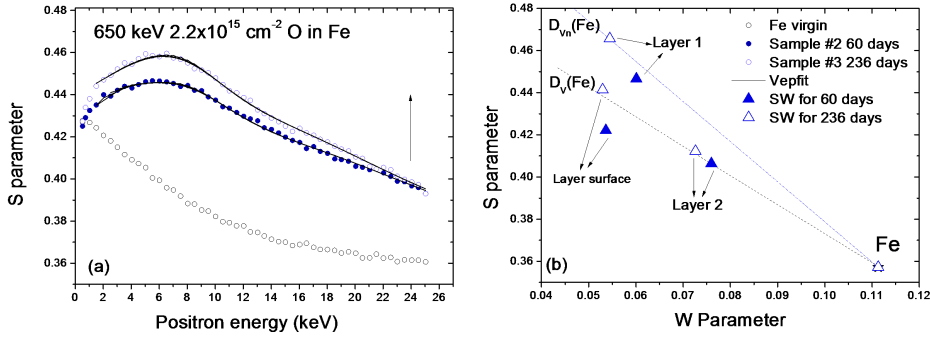


FIGURE I.14 – Évolution des fractions d'annihilations électrons-positons de faible moment S et de fort moment W en fonction du temps de stockage. Le fait que $S(E)$ croît et $S(W)$ se rapproche de la ligne correspondant au amas V_n avec le temps de stockage indiquent que la concentration et la taille amas lacunaires ont augmenté. Figure issue de la référence [124].

Les fortes interactions entre les lacunes et solutés interstitiels (C, N et O) peuvent donc conduire à la formation d'amas stables dans le fer α ralentissant globalement la migration à la fois des lacunes et des solutés.

I.3.3 Amas lacunes-solutés substitutionnels (Y et Ti)

Les atomes de titane et d'yttrium sont des solutés substitutionnels dans le fer α [3, 2]. Des travaux expérimentaux [130, 124, 131] et théoriques [2, 132, 7] ont mis en évidence que ces deux solutés interagissent avec la lacune, l'yttrium beaucoup plus que le titane (Tableau I.2). Les interactions lacune-yttrium et lacune-titane

ont en particulier été étudiées de la même manière que l'interaction lacune-oxygène dans le fer α par He *et al.* [131, 124]. Des implantations yttrium et titane ont été indépendamment effectuées sur des échantillons de fer α . Des amas lacunaires ont été détectés dans les deux cas. Le signal positon dans le cas de l'yttrium semble cependant moins élevé que celui du titane pour une concentration de solutés équivalente suggérant que les amas sont plus gros pour ce dernier. Les lacunes sont préférentiellement piégées par l'yttrium que par le titane. L'yttrium attire plus les lacunes que le titane, résultat en accord avec les calculs théoriques (Tableau I.2). D'ailleurs, l'atome d'yttrium interagit tellement avec les lacunes qu'il est instable dans sa position substitutionnelle initiale lorsqu'il est premier voisin d'une lacune. Ainsi, l'atome d'yttrium se retrouve au milieu de deux lacunes premières voisines (Figure I.15) [2, 7].

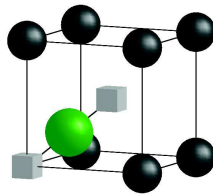


FIGURE I.15 – Configuration décentrée de l'atome d'yttrium situé en position 1^{re} *nn* d'une lacune. Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium et de fer, et les cubes gris les lacunes.

Le coefficient de diffusion du titane a été mesuré expérimentalement par Klugkist [133] : il est 10^5 plus rapide que celui de l'auto-diffusion du fer dans une fenêtre de température comprise entre 948 et 1174 K. Par ailleurs, aucune donnée expérimentale n'existe en ce qui concerne l'yttrium à notre connaissance, sa valeur étant *a priori* très faible. Hin *et al.* l'ont donc évaluée en paramétrant un modèle classique de nucléation sur des données de diffusion aux rayons X aux petits angles [134, 4] afin de l'utiliser dans des simulations de type Monte Carlo. Il a été ainsi proposé que l'yttrium diffuse moins vite que le titane. Ces deux solutés étant substitutionnels, leur diffusion passe par un mécanisme lacunaire. Le modèle Le Claire à neuf fréquences [135] a pu donc être utilisé pour calculer leur coefficient de diffusion. Les valeurs obtenues par Murali *et al.* de cette manière sont cependant trois ordres de grandeurs au-dessus de celles mesurées expérimentalement [132]. C'est dans ce contexte que He *et al.* ont effectué des recuits d'échantillons implantés en yttrium [131, 124]. Leurs résultats ont démontré que l'yttrium ne diffuse pas jusqu'à 500 °C alors que des amas lacunes-yttrium sont encore détectés. Le mécanisme de diffusion lacunaire standard ne semble donc pas convenir au cas de l'yttrium.

I.4 Conclusions

Les aciers ODS sont donc des matériaux qui présentent des caractéristiques prometteuses pour les réacteurs nucléaires du futur. Cependant, la nature, la composition et les mécanismes d'agglomération des nanoparticules d'oxyde sont encore mal connus à ce jour. Le rôle des lacunes sur la formation et la stabilisation des nano-oxydes est en particulier une question importante qui reste à élucider. Des études théoriques sont donc nécessaires pour compléter les recherches expérimentales. Composé de nombreux éléments d'alliage, l'acier ODS est très complexe, il faut donc limiter dans un premier temps le champ d'investigation à un acier modèle. Par conséquent, l'objectif de ces travaux de thèse a consisté à analyser d'un point de vue théorique les interactions entre les lacunes et les principaux solutés dont sont composés les nano-oxydes dans un acier modèle constitué d'une matrice de fer α contenant des atomes d'oxygène, de titane et d'yttrium, ainsi que des lacunes.

Chapitre II

Méthodes

II.1 Démarche

La démarche adoptée lors de ces travaux de thèse a consisté à examiner un acier ODS simplifié constitué d'une matrice de fer α contenant de l'oxygène, du titane, de l'yttrium et des lacunes à différentes échelles. Dans un premier temps, le système a été considéré à l'échelle électronique à l'aide de calculs *ab initio* permettant de décrire les caractéristiques fondamentales du système :

- les interactions entre les défauts lacunaires et différentes espèces de solutés ont été examinées,
- les configurations de basses énergies de divers amas ont été recherchées,
- des chemins de migration favorables de différents amas ont été déterminés.

Les calculs *ab initio* sont coûteux en termes de temps de calcul. Ils ont néanmoins été préférés à d'autres techniques telles que les potentiels empiriques qui sont plus efficaces en temps de calcul mais qui sont compliqués à paramétrer pour des systèmes à plusieurs éléments.

Ces données *ab initio* ont ensuite été utilisées pour le paramétrage de modèles afin de prédire le comportement de systèmes multi-composés à des échelles temporelles et spatiales supérieures. Le choix s'est porté sur la simulation de dynamique d'amas, méthode de champ moyen qui ne prend pas en compte les corrélations spatiales. Elles permettent ainsi de modéliser l'évolution de la concentration des amas dans le temps sans prendre en compte les informations sur leurs positions. Cette simplification rend les calculs beaucoup moins coûteux que ceux résultants de simulations basées sur la méthode Monte Carlo, autre approche permettant de suivre la formation d'amas en fonction du temps. Les simulations en dynamique d'amas peuvent être directement paramétrées sur les données *ab initio*, contrairement à celles réalisées suivant la méthode Monte Carlo atomique cinétique qui nécessitent

le développement de modèles d'interaction. Elles explorent ainsi à l'échelle mésoscopique les prédictions des calculs à l'échelle électronique. En plus des lacunes, elles peuvent également prendre en compte plusieurs espèces de solutés. Les simulations en dynamique d'amas sont donc adaptées aux systèmes étudiés.

Ces méthodes *ab initio* et de dynamique d'amas sont décrites plus en détail dans les sections suivantes.

II.2 Calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* permettent d'étudier une grande variété de propriétés des matériaux à l'échelle atomique et électronique. Ils procurent des informations sur les défauts ponctuels (lacune ou soluté) auxquelles même les méthodes expérimentales les plus avancées ne peuvent accéder. Ces calculs sont uniquement basés sur la résolution des équations de la mécanique quantique, sans paramètre ajustable, *i.e.* ils ne prennent en compte en données d'entrée que le type d'atome et la structure du cristal considéré. Néanmoins, des approximations, qui seront détaillées par la suite, sont nécessaires pour résoudre ces équations.

II.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'équation fondamentale de la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, indépendante du temps :

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (\text{II.1})$$

où E représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde ψ et, $\hat{H}$ l'hamiltonien qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}, \quad (\text{II.2})$$

où $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_N$ correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, et $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{eN}$ et $\hat{V}_{NN}$ représentent respectivement les potentiels d'interaction entre électrons, entre électrons et noyaux et entre noyaux.

Cependant, la solution de ce problème à N électrons ne peut pas être obtenue de manière exacte pour un système contenant plus d'un électron. Des approximations sont donc indispensables à la résolution de ces équations. La première d'entre elles est l'approximation de Born-Oppenheimer, ou approximation adiabatique [136]. Elle permet de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel en s'appuyant sur le fait que les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que ceux

des électrons compte tenu de la grande différence de masse entre ces deux types d'entités. La relaxation électronique est par conséquent instantanée par rapport aux mouvements du noyau qui est donc considéré comme fixe. L'énergie cinétique du noyau $\hat{T}_N$ est ainsi nulle, et l'énergie d'interaction noyau-noyau est une constante que l'on notera E_{NN} . L'équation (II.2) devient alors :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + E_{NN}. \quad (\text{II.3})$$

Malgré cette première simplification du problème, la résolution de cette équation dans le cas d'un système à N électrons en présence de leurs noyaux reste impossible. C'est dans ce contexte qu'en 1964 Hohenberg et Kohn ont introduit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT (*Density Functional Theory*)) [137]. Elle permet de reformuler un problème à N corps, insoluble, en celui à une variable unique : la densité électronique notée $n(\vec{r})$. Elle est basée sur deux théorèmes :

- On considère un système constitué de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Ce potentiel est relié à la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$ de manière biunivoque.
Les fonctions d'ondes de tous les états électroniques, dont l'état fondamental, peuvent donc être déterminées puisque l'hamiltonien est connu. Déterminer la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$ permet ainsi d'accéder à toutes les propriétés du système.
- L'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\vec{r})$ quel que soit le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, la fonctionnelle de l'énergie de l'état fondamental du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $n(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$.

Par la suite, en 1965, Kohn et Sham développèrent une théorie permettant de résoudre les équations de Schrödinger grâce au formalisme de Hohenberg et Kohn [138]. Le système d'électrons en interaction est remplacé par des électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe de même densité électronique. Le système se limite finalement donc à un électron en interaction avec un potentiel effectif extérieur noté $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. L'énergie de ce nouveau système est une fonctionnelle de la densité $E_{\text{KS}}[n]$ qui se décompose de la manière suivante :

$$E_{\text{KS}}[n] = T_{\text{S}}[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{\text{xc}}[n] + E_{\text{NN}}, \quad (\text{II.4})$$

où $T_{\text{S}}[n]$ correspond à l'énergie cinétique de l'électron isolé, E_{xc} est la fonction-

nelle d'échange et de corrélation, et $E_{\text{Hartree}}[n]$ provient de l'interaction coulombienne entre les densités électroniques en $\vec{r}$ et $\vec{r}'$ telle que :

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (\text{II.5})$$

La DFT permet donc de déterminer la valeur de cette énergie $E_{\text{KS}}[n_0]$. Elle est en pratique obtenue grâce à une méthode de minimisation auto-cohérente. À partir d'une approximation initiale de la densité électronique, un potentiel effectif extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est calculé, puis une nouvelle densité électronique est alors déterminée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte : la densité électronique et le potentiel extérieur finals sont similaires respectivement à la valeur précédente dans la limite d'un critère de convergence fixé. L'énergie du système $E_{\text{KS}}[n]$ est ainsi minimisée, et l'état fondamental électronique de la structure étudiée est déterminé.

À ce stade, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est la seule à ne pas être précisément connue. Elle est donc approximée par une fonctionnelle de densité dont le choix est primordial.

II.2.2 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les deux formulations de fonctionnelle d'échange et de corrélation les plus employées sont l'approximation de la densité locale (LDA (*Local Density Approximation*)) et l'approximation du gradient généralisé (GGA (*Generalized Gradient Approximation*)). À l'origine, le formalisme développé par Kohn et Sham utilisait la LDA qui est définie telle que :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{\text{xc}}[n] d^3\vec{r}, \quad (\text{II.6})$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron du gaz homogène d'électrons de densité uniforme. Dans cette approche, la densité électronique est constante en tout point. Sa valeur est celle de la densité électronique au point où le calcul est effectué. Les résultats obtenus en utilisant la LDA sont corrects à condition que les variations de la densité électronique ne soient pas trop importantes. Dans le cas contraire, la fonctionnelle GGA peut être employée. Cette fonctionnelle est en effet fonction du gradient de la densité électronique permettant de prendre en compte les effets de changements spatiaux de la densité électronique :

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{\text{xc}}[n, \nabla n] d^3\vec{r}. \quad (\text{II.7})$$

La GGA devrait donc donner en théorie des résultats plus précis que la LDA. Selon l'application de l'une ou l'autre fonctionnelle d'échange et de corrélation, différents résultats peuvent être obtenus. C'est le cas pour la lacune. Ce défaut conduit à de fortes variations de la distribution électronique. La GGA semble donc être la mieux appropriée à ce type de défaut. Cependant, même si la GGA est plus efficace que la LDA pour décrire les propriétés du réseau, elle sous-estime son énergie de formation [139]. Dans certains cas, les résultats obtenus selon le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation peuvent même être opposés à ceux de l'expérience. La LDA prévoit par exemple que l'état fondamental du fer est la structure hexagonale compacte non magnétique alors qu'en GGA c'est la structure cubique centrée ferromagnétique qui est la plus stable, résultat en adéquation avec les observations expérimentales [140]. Dans le cadre de ces travaux de thèse dans lesquels les lacunes ont une place essentielle, l'utilisation de la LDA pourrait être privilégiée. Cependant, l'étude des propriétés du fer nécessite l'emploi de la fonctionnelle GGA, qui a donc été retenue.

II.2.3 Pseudo-potentiels

Les électrons de cœur des atomes peuvent être remplacés par des pseudo-potentiels dans l'approche DFT. Ils permettent d'accélérer les calculs en ne traitant que les électrons de valence contrairement à ceux utilisant l'approche « tous électrons » plus précis mais aussi beaucoup plus coûteux en temps. Les électrons de cœur sont en effet très liés au noyau et participent peu aux liaisons chimiques. Bien traiter uniquement les électrons de valence suffit généralement à étudier les propriétés d'une structure cristallographique. L'objectif ici est donc de substituer les électrons de cœur par un potentiel effectif, dit doux, dans un rayon nommé rayon de coupure r_C .

Les atomes de cœur peuvent être décrits par différents critères selon le type de pseudo-potentiel employé. Tout d'abord, l'utilisation des pseudo-potentiels à normes conservées permettent de répondre aux critères de Hamann *et al.* [141] : les valeurs propres obtenues à l'aide du pseudo-potentiel sont identiques à celles obtenues par le calcul « tous électrons », les pseudo-fonctions d'ondes sont égales à celles issues du calcul « tous électrons » pour $r > r_C$, et la charge dans la zone $r < r_C$ est la même dans les calculs « tous électrons » et dans ceux utilisant les pseudo-potentiels.

Des pseudo-potentiels ultradoux (US (*ultrasoft*)) qui ne conservent pas la norme peuvent également être employés afin de rendre plus douces les pseudo-fonctions d'ondes dans un rayon inférieur à r_C [142]. Ils permettent d'accélérer les calculs par rapport aux pseudo-potentiels à normes conservées.

Une autre méthode nommée PAW (*Projector Augmented Wave*) allie l'approche

pseudo-potentiel aux avantages des calculs « tous électrons » [143]. Comme pour un pseudo-potentiel classique, l'espace est divisé en deux zones limitées par un rayon de coupure r_C où la zone proche du noyau est appelée zone d'augmentation. Dans cette dernière, la pseudo-fonction d'onde est issue de la transformation linéaire de la fonction d'onde « tous électrons ». La fonction d'onde « tous électrons » peut donc être reconstruite à tout moment à partir de la PAW. Cette méthode est ainsi plus rapide et presque aussi précise que celle des calculs « tous électrons ». Elle est cependant plus coûteuse en temps que les approches utilisant les pseudo-potentiels ultradoux.

II.2.4 Bases de fonctions d'ondes

Les fonctions d'ondes $|\psi_i\rangle$ sont projetées dans une base de fonctions $|a_i\rangle$ telles que :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^n b_{i,j} |a_i\rangle, \quad (\text{II.8})$$

où $b_{i,j}$ sont les coefficients de la projection. Deux types de bases sont généralement employées : des bases localisées (par exemple dans les codes SIESTA [144], Seq-Quest [145] et CRISTAL [146]) ou des bases d'ondes planes (par exemple dans les codes VASP [147], Abinit [148] et PWSCF [149]).

Les bases localisées peuvent être composées d'orbitales pseudo-atomiques qui représentent les orbitales d'un atome isolé. La fonction d'onde est donc construite par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)). Les bases localisées permettent cependant de décrire chaque atome avec un faible nombre de fonctions de base réduisant de manière conséquente le temps de calcul. L'optimisation de ce type de base ne peut néanmoins pas se faire facilement : l'ajout de fonctions de base n'améliore pas toujours la précision des calculs. Les bases localisées ne forment pas une base complète d'un point de vue mathématique. Les fonctions de ces bases tendent vers zéro à partir d'un certain rayon de coupure contrairement aux bases d'ondes planes.

Les fonctions d'ondes peuvent donc également être développées dans une base d'ondes planes. Ces bases sont particulièrement appropriées pour modéliser des systèmes périodiques, car leur utilisation simplifie l'implémentation des algorithmes nécessaires aux calculs. Les bases d'ondes planes doivent être en théorie infinies. En pratique, la taille de la base est limitée et fixée par un rayon de coupure qui assure la précision des calculs. Leur convergence est donc facilement vérifiable. Le temps de calcul est cependant fortement impacté par le nombre d'ondes planes utilisées. Un compromis doit donc être fait entre la précision du résultat et le temps de calcul.

II.2.5 Description des approximations choisies pour les calculs *ab initio*

Le code SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) a été choisi pour cette étude [144]. SIESTA est à la fois une méthode de calcul et un code qui effectue des calculs de structure électronique. Son efficacité réside dans l'utilisation d'une base de projection réduite. Cette méthode a été appliquée avec succès pour étudier en particulier les propriétés de défauts ponctuels et d'impuretés dans le fer [150, 151, 152, 153, 154, 114, 155, 156]. Les propriétés sont en effet semblables à celles trouvées avec d'autres types de code DFT pour la matrice de fer (paramètre de maille, module de compression, moment magnétique, *etc.*) mais également pour les lacunes et les solutés situés dans le fer. SIESTA donne donc des résultats similaires aux codes basés sur l'utilisation des ondes planes tout en optimisant le temps de calcul. L'utilisation de bases localisées est en plus très appropriée aux métaux 3d comme le fer dont les orbitales sont en effet très localisées.

Les paramètres choisis pour les calculs DFT ont été pour la plupart déjà testés dans des précédentes études dans le fer [114, 106].

L'énergie d'échange et de corrélation a été calculée avec l'approximation GGA de type Perdew-Burke-Ernzerhof [157] (*cf.* partie II.2.2). Le fer est un métal ferromagnétique, les calculs sont donc polarisés en spin et utilisent l'approche colinéaire.

Des pseudo-potentiels à norme conservée représentent les électrons de cœur. Ceux de valence sont décrits par une combinaison linéaire de bases localisées. Les pseudo-potentiels du fer ont un rayon de coupure de 1,15 Å et sa base est constituée de dix fonctions localisées par atome [106]. Le rayon de coupure du pseudo-potential du carbone, de l'azote et de l'oxygène est respectivement fixé à 0,66, 0,60, et 0,60 Å. La base pour chaque atome de ces éléments inclut deux fonctions de base pour la sous-couche 2s et six pour celle 2p. Les rayons de coupure sont respectivement 2,22 et 2,64 Å pour les sous-couches s et p du carbone, et 2,95 et 3,09 Å à la fois pour l'azote et l'oxygène. Cinq fonctions pour l'orbitale 3d de polarisation sont également ajoutées pour augmenter la flexibilité angulaire. Les pseudo-potentiels de l'yttrium ont un rayon de coupure au maximum de 1,37 Å pour la sous-couche 5s. Sa base pour chaque atome est composée de deux fonctions de bases pour la sous-couche 5s, trois pour la 4p et cinq pour la 4d. Leurs rayons de coupure sont respectivement 4,13, 2,74 et 3,65 Å. Les pseudo-potentiels du titane ont, quant à eux, un rayon de coupure au maximum de 1,26 Å pour la sous-couche 4s. Sa base pour chaque atome est constituée de deux fonctions de base pour la sous-couche 4s, trois pour la 3p et 5 pour la 3d. Leurs rayons de coupure sont respectivement 4,27, 2,67 et 3,58 Å. De

plus, trois fonctions pour les orbitales $5p$ et $4p$ de polarisation sont respectivement rajoutées pour l'yttrium et le titane. La densité de charge est représentée sur une grille régulière de $0,067 \text{ \AA}$ de largeur dans l'espace réel.

Une méthode d'élargissement de type Methfessel-Paxton a été employée afin de rendre plus douce la fonction d'occupation autour du niveau de Fermi en introduisant un effet de température électronique [158]. Cet élargissement est fixé à $0,30 \text{ eV}$.

Les conditions de bords périodiques sont imposées. Une taille de boîte de simulation finie est ainsi utilisée afin de reproduire le système étudié par duplication dans les trois directions de l'espace. La convergence de la taille de la supercellule a été étudiée en fonction du nombre de défauts inclus dans le système afin de limiter les effets de taille de boîte (*i.e.* les interactions entre les défauts et leurs images par réplication). Trois tailles de supercellule ont été testées contenant 128, 250 et 432 atomes de fer correspondant respectivement à une cellule unité cubique répliquée 4, 5 et 6 fois dans les trois directions. Les calculs ont été considérés convergés par rapport à la taille de la supercellule lorsque l'énergie de liaison correspondant à la réaction $X_{n-1} + X \rightarrow X_n$ (Équation (II.16)) et l'énergie de liaison totale du système (Équation (II.15)) diffèrent au maximum de $0,05 \text{ eV}$ entre deux tailles successives. Les amas O_n et VO_n nous ont servi de référence pour fixer la taille des boîtes de tous les amas lacunes-solutés V_nX_m étudiés, X étant un soluté interstitiel. Une partie des valeurs obtenues pour les amas O_n et VO_n est répertoriée dans la figure II.1. À la lumière des résultats obtenus, le choix s'est arrêté sur une supercellule de 128 atomes pour les amas contenant au maximum une lacune et deux solutés interstitiels, une de 250 pour les amas contenant au maximum une lacune et cinq solutés interstitiels, et une de 432 atomes pour les autres. Pour ce qui est du cas des solutés substitutionnels, nous avons fait le choix de ne pas utiliser du tout la supercellule de 128 atomes. En effet, les effets de taille n'auraient pas pu être évités, car dans cette étude les solutés substitutionnels sont généralement plus éloignés les uns des autres que dans le cas des solutés interstitiels. Par conséquent, une supercellule de 250 atomes a été utilisée pour les amas contenant au maximum cinq solutés et neuf lacunes, et une de 432 au-delà.

L'espace réciproque est échantillonné dans ces calculs par une grille nommée grille de point k . La convergence de la grille de point k a été entre autres étudiée dans la thèse de Soulairol [156] : une grille minimale de $12 \times 12 \times 12$ points k est nécessaire pour une structure cubique centrée de fer parfaite. Pour le cas des supercellules, la densité de points k est inversement proportionnelle à la taille de la supercellule. Ainsi, une grille de $3 \times 3 \times 3$, $2 \times 2 \times 2$ et $2 \times 2 \times 2$ points k est respectivement définie pour les supercellules de 128, 250 et 432 atomes. Le paramètre de maille de la cellule de

fer cubique centré pour ces conditions de calcul vaut 5,44 bohr (2,88 Å).

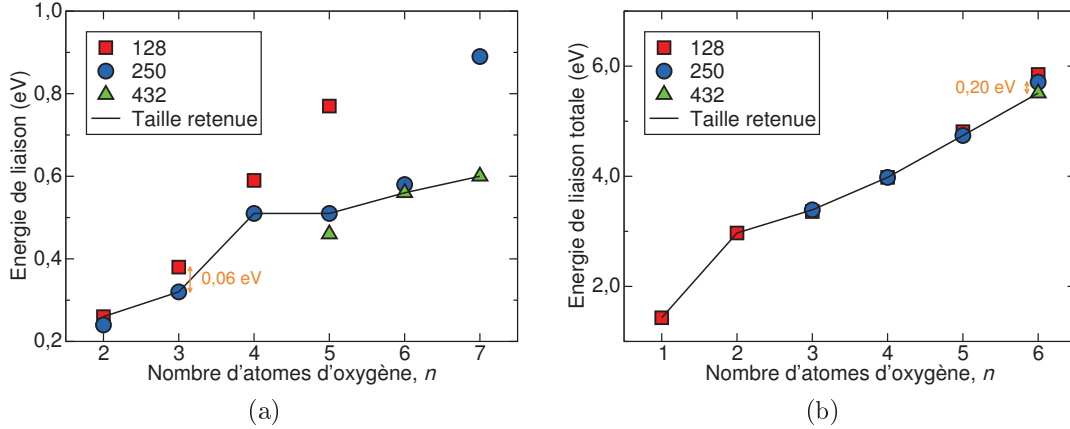


FIGURE II.1 – (a) Énergie de liaison correspondant à la réaction $O_{n-1} + O \rightarrow O_n$ et (b) énergie de liaison totale de VO_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène n contenus dans l'amas (eV). Les énergies pour les tailles de boîte de simulation de 128 (carrés rouges), 250 (cercles bleus) et 432 (triangles verts) atomes de fer sont représentées.

Les positions des atomes du système peuvent être relaxées au cours de la simulation. Après chaque minimisation de l'énergie par la procédure auto-cohérente, les atomes peuvent être déplacés selon les forces et les contraintes appliquées sur ces derniers. L'optimisation structurale de ces calculs est faite suivant la méthode du gradient conjugué. Selon le type de propriétés examinées, la relaxation des positions des atomes est réalisée soit à volume constant, soit à pression constante nulle. Dans le premier cas, le volume délimité par la boîte de simulation est fixé à celui du réseau parfait, *i.e.* le système ne se déforme pas. Cependant, si un soluté ou une lacune est ajouté au système, comme le volume étudié est petit, les contraintes induites par ces défauts peuvent devenir importantes. Le système modélisé se trouve donc sous contrainte. Dans le second cas, une contrainte nulle sur le volume du système est imposée, *i.e.* aucune contrainte ne s'applique sur le système. La boîte de simulation peut se déformer afin de relaxer les forces sur les atomes et les contraintes. Les critères de convergence sont de 0,04 eV/Å sur les forces et de 5 kbar sur les contraintes résiduelles.

II.2.6 Détermination des propriétés du système

II.2.6.1 Calculs de forces et de contraintes

Les forces exercées sur les atomes et les contraintes appliquées sur le système peuvent être calculées à partir de la valeur de l'énergie totale [159]. La force exercée

sur un atome en $\vec{r}$ est par définition la dérivée de l'énergie totale :

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{\partial E_{\text{KS}}}{\partial \vec{r}}. \quad (\text{II.9})$$

D'après le théorème d'Hellmann-Feynman, la dérivée de l'énergie totale, et donc la force, est donnée par la valeur moyenne de la dérivée de l'hamiltonien dans son état fondamental de telle sorte que :

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\langle \psi_0(\vec{r}) | \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \vec{r}} | \psi_0(\vec{r}) \rangle. \quad (\text{II.10})$$

Le tenseur des contraintes σ_{ij} quant à lui est défini par la relation suivante :

$$\sigma_{ij} = -\frac{\partial E_{\text{KS}}}{\partial \epsilon_{ij}}, \quad (\text{II.11})$$

où ϵ_{ij} est la déformation appliquée au système telle que $\vec{r}_i = (\delta_{ij} + \epsilon_{ij})\vec{r}_j$, $\vec{r}$ représentant un atome quelconque et δ_{ij} un déplacement infinitésimal. De la même manière que pour les forces, le tenseur des contraintes peut s'exprimer à partir de la valeur moyenne de la dérivée par rapport à la déformation de l'hamiltonien [160, 161] :

$$\sigma_{ij} = -\langle \psi_0 | \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \epsilon_{ij}} | \psi_0 \rangle. \quad (\text{II.12})$$

II.2.6.2 Moment magnétique local et volume de Voronoï

Le moment magnétique local est calculé à partir des densités électroniques totales des spins *up* et *down*. Cette densité est projetée sur les bases localisées. La charge totale et le moment magnétique atomique sont ensuite déterminés. L'utilisation de la base localisée a comme avantage de pouvoir calculer directement le moment magnétique de chaque atome. L'analyse de la population de Mulliken est un critère qui permet d'obtenir des informations sur la distribution des charges par projection de la densité électronique sur chacune des orbitales pseudo-atomiques [162]. Les éléments non-diagonaux de la matrice de Mulliken représentent l'accumulation de charges entre les atomes alors que les diagonaux donnent les charges des atomes. Les éléments non-diagonaux de cette matrice sont proportionnels à l'ordre de liaison (*bond order*) et donc à la force des liaisons entre les atomes [163].

Le volume de Voronoï est une propriété directement calculée à partir des configurations atomiques. La cellule de Voronoï d'un point P est définie comme étant l'ensemble des points du plan plus proches de P que de tout autre point S appartenant à l'ensemble des sites cristallins. Le volume de Voronoï représente donc

concrètement le volume libre autour d'un atome dans la structure. Après relaxation de la structure, il contient donc les informations non seulement sur la taille des solutés mais aussi sur leurs interactions avec les atomes de la matrice. Il est calculé à l'aide du logiciel voro++ [164].

II.2.6.3 Définition des énergies essentielles à ces travaux de thèse

Plusieurs énergies correspondant à différentes propriétés des défauts (lacune et soluté) dans la matrice de fer sont accessibles à partir des énergies totales des structures déterminées par la méthode de calcul DFT.

L'énergie de mise en solution d'un soluté X dans une matrice de fer α est définie par :

$$E^f(X) = E(N\text{Fe} + X) - E(X) - NE(\text{Fe}), \quad (\text{II.13})$$

où $E(N\text{Fe} + X)$ est l'énergie d'un système qui contient N atomes de fer et un atome X , $E(\text{Fe})$ est l'énergie d'un atome de fer contenu dans une phase de fer α , et $E(X)$ est l'énergie de l'atome isolé dans le vide. Dans cette étude, l'atome isolé a été arbitrairement choisi comme référence pour le soluté, car il donne directement des informations sur les interactions entre les atomes de fer et le soluté. D'autres états de référence peuvent cependant être retenus selon la propriété examinée.

L'énergie de formation d'un amas V_nX_m est définie de manière similaire :

$$E^f(V_nX_m) = E((N - n)\text{Fe} + nV + mX) - mE(X) - (N - n)E(\text{Fe}), \quad (\text{II.14})$$

où $E((N - n)\text{Fe} + nV + mX)$ est l'énergie d'un système qui contient $N - n$ atomes de fer α et un amas V_nX_m . L'absence d'un atome peut cependant conduire à des erreurs systématiques sur l'énergie totale du système [165]. Cette erreur se compense dans les énergies de liaison mais pas dans les énergies de formation. Afin d'y remédier, la correction de « l'état fantôme » (*ghost state*) est appliquée : on soustrait à l'énergie totale la différence énergétique entre une supercellule contenant une lacune en prenant en compte la correction de « l'état fantôme » et une autre sans cette correction. Dans notre cas, ce calcul conduit à une valeur de 0,0722 eV.

L'énergie totale d'un amas permet d'évaluer la différence d'énergie entre un système qui contient des solutés et des lacunes formant un amas V_nX_m et un autre qui contient les mêmes éléments infiniment éloignés les uns des autres :

$$E^{bt}(V_nX_m) = nE^f(V) + mE^f(X) - E^f(V_nX_m). \quad (\text{II.15})$$

L'énergie de liaison correspondant à la réaction $V_nX_m + V_pX_q \rightarrow V_{n+p}X_{m+q}$

peut se définir de la manière suivante :

$$E^b(V_{n+p}X_{m+q}) = E(V_nX_m) + E(V_pX_q) - E(V_{n+p}X_{m+q}) - NE(\text{Fe}), \quad (\text{II.16})$$

où $E(V_{n+p}X_{m+q})$, $E(V_nX_m)$ et $E(V_pX_q)$ sont les énergies totales des systèmes contenant respectivement les amas $V_{n+p}X_{m+q}$, V_nX_m et V_pX_q dans une matrice de fer α , et $NE(\text{Fe})$ correspond à l'énergie d'une supercellule de fer cubique centrée parfaite de N atomes. Selon cette définition, si l'énergie de liaison est positive, la réaction est exothermique, ou encore l'interaction entre V_nX_m et V_pX_q est attractive.

L'énergie de distorsion du réseau contenant N atomes de fer due à l'insertion d'un amas V_nX_m peut être estimée de la manière suivante [166] :

$$E^{\text{dist}}(V_nX_m) = E^{\text{non relax}}((N-n)Fe) - (N-n)E(Fe). \quad (\text{II.17})$$

$E^{\text{non relax}}((N-n)Fe)$ est l'énergie du système relaxé qui contient l'amas V_nX_m auquel l'amas a été enlevé sans effectuer aucune relaxation.

Il est possible de relier le coefficient de diffusion macroscopique D avec les propriétés des défauts atomiques :

$$D = a_0^2 \omega, \quad (\text{II.18})$$

avec a_0^2 le paramètre de maille et ω est la fréquence de saut du défaut.

Le mouvement des atomes dans un cristal peut être généralement considéré comme un processus thermo-activé composé d'une série de sauts d'un site dans lequel l'énergie présente un minimum à un autre. La description de ces sauts individuels est donnée par la théorie de l'état de transition (*Transition State Theory*) [167, 168]. Dans l'approche de Vineyard, le chemin du processus peut être vu comme un paysage énergétique caractérisé par la différence entre l'énergie libre du point col et celui de l'état fondamental F^{mig} qui peut se décomposer par :

$$F^{\text{mig}} = E^{\text{mig}} - TS^{\text{mig}}, \quad (\text{II.19})$$

où E^{mig} représente l'énergie de migration et S^{mig} l'entropie de migration. Vineyard a démontré que la fréquence du saut ω peut s'écrire [168] :

$$\omega = \nu_0 \exp\left(-\frac{F^{\text{mig}}}{k_B T}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{S^{\text{mig}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E^{\text{mig}}}{k_B T}\right), \quad (\text{II.20})$$

où ν_0 est la fréquence d'attaque qui est généralement du même ordre de grandeur que la fréquence de Debye. Elle représente la fréquence de vibration du défaut autour

de sa position d'équilibre mais dans la direction du chemin de migration. L'entropie de migration correspond aux changements des vibrations du réseau correspondant au déplacement de l'atome depuis sa position d'équilibre vers le point col. Dans l'approximation quasi-harmonique, elle est définie par [168] :

$$S^{\text{mig}} = k_B \ln \frac{\prod_{i=0}^{3N-3} \nu_i^{\text{eq}}}{\prod_{i=0}^{3N-4} \nu_i^{\text{col}}}, \quad (\text{II.21})$$

avec ν_i^{eq} et ν_i^{col} respectivement les fréquences de vibrations autour de la position d'équilibre et du point col. Dans le cadre de cette étude, l'entropie de migration est négligée.

Finalement, l'expression du coefficient de diffusion D peut être décrite par la loi d'Arrhénius :

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E^a}{k_B T}\right), \quad (\text{II.22})$$

où D^0 est le préfacteur et E^a l'énergie d'activation du coefficient de diffusion avec :

$$D^0 = a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S^{\text{mig}}}{k_B}\right), \quad (\text{II.23})$$

$$E^a = E^{\text{mig}}. \quad (\text{II.24})$$

Les points cols et le chemin de migration de plus basse énergie entre deux configurations stables peuvent être déterminés soit avec la méthode « drag », soit avec la méthode NEB (pour *Nudged Elastic Band*) [169].

La méthode « drag » consiste à optimiser le chemin de migration sur un certain nombre d'états intermédiaires. L'ensemble $\{\vec{X}\}$ est constitué des états intermédiaires entre l'état initial $\vec{I}$ et final $\vec{F}$ représentés par des vecteurs dans l'espace de dimensions $3N-3$, N étant le nombre total d'atomes dans le système. Chaque état intermédiaire $\vec{X}_i$ est défini par une variable unique α qui est la coordonnée de réaction telle que :

$$\vec{X}_i = (1 - \alpha)\vec{I} + \alpha\vec{F} \quad (\text{II.25})$$

La configuration de plus basse énergie est déterminée pour chaque état intermédiaire : les positions atomiques sont contraintes de relaxer dans un hyperplan, perpendiculaire au vecteur $\vec{X}_i$ (Figure II.2). Le chemin de migration de plus basse énergie est reconstitué en appliquant cette méthode pour différentes coordonnées de réaction α . Dans certains cas, cette méthode ne permet pas de trouver le point

col [170]. Cela n'a néanmoins jamais été constaté au cours de ces travaux de thèse. Théoriquement, si un tel cas se présentait, la méthode NEB pourrait être utilisée. Dans cette méthode, les hyperplans sont reliés par des ressorts et sont donc relaxés les uns par rapport aux autres.

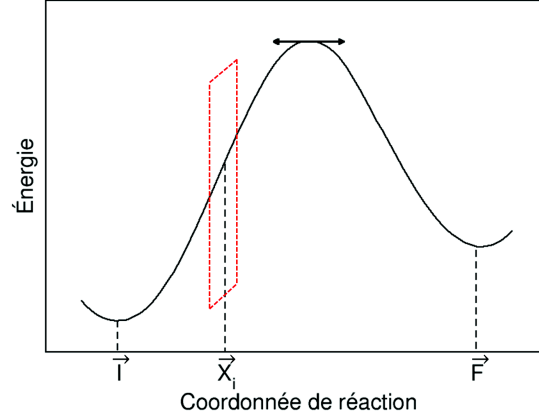


FIGURE II.2 – Principe de la méthode « drag ». Ce chemin de migration présente deux minima, l'état initial $\vec{I}$ et final $\vec{F}$, et un maximum symbolisé par une tangente horizontale. Le plan en rouge représente l'hyperplan perpendiculaire à $\vec{F} - \vec{I}$ pour une coordonnée de réaction donnée $\vec{X}_i$.

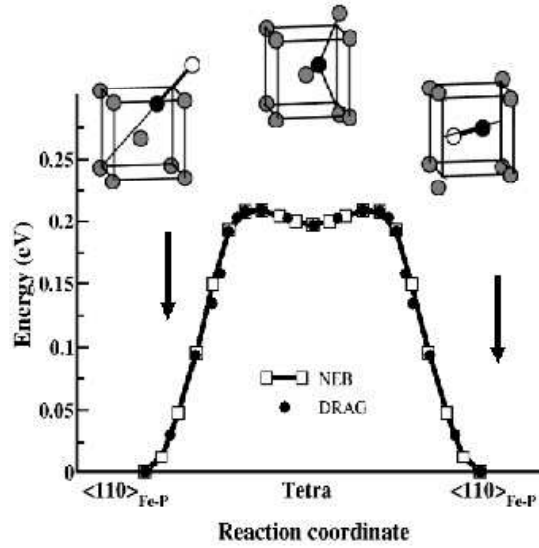


FIGURE II.3 – Barrière énergétique *ab initio* du saut d'un dumbbell mixte $\langle 110 \rangle$ fer-potassium dans une matrice de fer cubique centré. La barrière a été obtenue par la méthode NEB (carrés blancs) et la méthode « drag » (ronds noirs) [171].

La méthode « drag » est plus simple à implémenter et souvent la moins coûteuse en termes de temps de calcul. Chaque état intermédiaire est en effet relaxé indépendamment à la différence de la NEB. Les résultats obtenus par la méthode

« drag » sont semblables à la NEB pour les défauts ponctuels et les impuretés dans le fer (Figure II.3) [153, 154, 172, 173] et dans d'autres matériaux [174, 175]. La méthode « drag » a donc prouvé son efficacité pour les types de calculs nécessaires à ces travaux de thèse.

L'énergie de migration d'un élément ou d'un amas correspond à la différence entre l'énergie du point col et l'énergie de l'état initial. Si le chemin de migration d'un amas est composé de plusieurs barrières, alors on définit l'énergie globale de migration de l'amas comme étant la plus haute barrière du chemin, c'est-à-dire la différence entre l'état fondamental et le point col de plus haute énergie. La validité de cette approximation très souvent employée est démontrée dans le paragraphe suivant.

Démonstration. On considère le chemin de diffusion décrit dans la figure II.4 comme étant le chemin d'énergie minimum, c'est-à-dire le plus favorable de tous les chemins considérés.

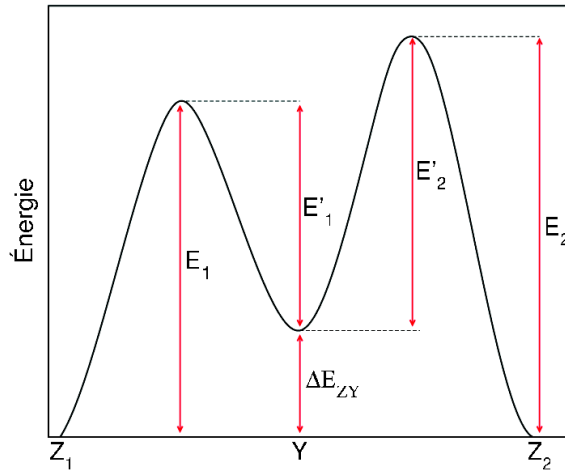


FIGURE II.4 – Exemple de chemin de migration. Les points Z_1 et Z_2 représentent l'état fondamental. Y est un point métastable intermédiaire entre les deux barrières du chemin. La différence d'énergie entre l'état fondamental et les points de col sont E_1 et E_2 respectivement pour la barrière entre Z_1 et Y , et celle entre Y et Z_2 . ΔE_{ZY} est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état métastable intermédiaire Y .

La fréquence de saut du chemin entier est définie par :

$$\omega = \nu_0 \exp \left(-\frac{E^{\text{mig}}}{k_B T} \right). \quad (\text{II.26})$$

On compare deux trajectoires : une allant de Z_1 vers Z_2 et une de Z_1 qui arrive sur Y et repart vers Z_1 . La probabilité de saut de Z_1 vers Z_2 est le produit des

probabilités pour passer la première puis la seconde barrière sans retourner vers Z_1 :

$$\omega = \omega_1 \frac{\omega'_2}{\omega'_1 + \omega'_2}. \quad (\text{II.27})$$

Deux cas se présentent : soit $E'_1 \leq E'_2$, soit $E'_1 \geq E'_2$.

Dans un premier temps, si l'énergie pour aller de Y vers Z_1 est plus faible que celle pour aller vers Z_2 , alors l'équation (II.27) s'écrit :

$$\omega = \alpha \frac{\omega_1 \omega'_2}{\omega'_1}, \quad \text{avec } \alpha = \frac{1}{1 + \frac{\omega'_{0,2}}{\omega'_{0,1}} \exp\left(-\frac{E'_2 - E'_1}{kT}\right)}. \quad (\text{II.28})$$

Quelle que soit la valeur exacte du terme $E'_2 - E'_1$, comme $E'_1 \leq E'_2$, le terme α est compris entre 1 et $\frac{1}{1 + \frac{\omega'_{0,2}}{\omega'_{0,1}}}$. Par conséquent, la variation de ω avec la température est principalement liée à l'autre terme. ω peut ainsi s'écrire de la manière suivante :

$$\omega \simeq \omega_0 \exp\left(-\frac{E_1 + E'_2 - E'_1}{k_B T}\right). \quad (\text{II.29})$$

Et comme $E_1 = E'_1 + \Delta E_{ZY}$, on a donc :

$$E^{\text{mig}} \simeq E'_2 + \Delta E_{ZY} = E_2, \quad (\text{II.30})$$

qui prouve bien que l'énergie globale de migration correspond à la barrière la plus haute.

Dans le deuxième cas, si $E'_1 \geq E'_2$, alors on obtient de manière similaire :

$$\omega = \frac{\omega_1}{1 + \frac{\omega'_{0,1}}{\omega'_{0,2}} \exp\left(-\frac{E'_1 - E'_2}{k_B T}\right)}. \quad (\text{II.31})$$

L'argument avancé précédemment est valable aussi dans ce cas. On obtient ainsi :

$$E^{\text{mig}} \simeq E_1. \quad (\text{II.32})$$

□

La recherche des énergies de point col se déroule en optimisant la structure à volume constant uniquement. Étant donné que les positions initiales des états intermédiaires sont calculées à partir de celles des états initial et final, il est nécessaire que la taille de la boîte de calcul soit identique le long du chemin de migration.

Nous avons estimé l'erreur systématique effectuée en appliquant cette approximation plutôt que celle à pression constante nulle. Pour cela, les énergies de migration des amas VO_2 et V_3O ont été déterminées, à titre d'exemple, en fixant la taille du système de telle sorte que la pression résiduelle soit inférieure à 5 kbar. Les énergies de migration dans ce cas diffèrent de moins de 0,10 eV pour ces deux amas. Néanmoins, les propriétés qualitatives du paysage énergétique du chemin de migration restent les mêmes.

L'énergie de dissociation est définie comme étant la somme de l'énergie de liaison entre V_nX_m et V_pX_q et l'énergie de migration de l'amas le plus rapide V_pX_q :

$$E^{\text{disso}}(V_{n+p}X_{m+q}) = E^{\text{b}}(V_{n+p}X_{m+q}) + E^{\text{mig}}(V_pX_q). \quad (\text{II.33})$$

II.2.6.4 Description de la mesure des distances

Les configurations des amas sont décrites par rapport à la distance entre les éléments situés sur les sites du réseau (octaédriques et substitutionnels). Ces distances sont définies en termes de plus proche voisin noté *nn* (*nearest-neighbor*) qui sont décrites dans la figure II.5.

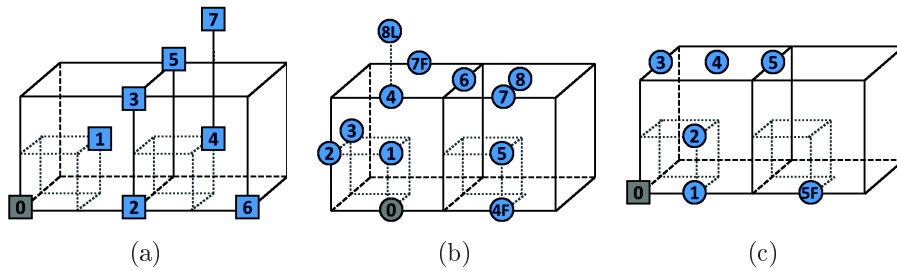


FIGURE II.5 – Liste des numéros de sites en termes de proche voisin (*nn*) (a) entre deux sites substitutionnels, (b) deux sites octaédriques et (c) un site substitutionnel et un octaédrique dans une matrice de fer cubique centré. Les sites octaédriques et substitutionnels sont respectivement représentés par des cercles et des carrés. Il est à noter qu'il existe deux configurations non-équivalentes pour lesquelles deux sites octaédriques sont 4^e (4 et 4F) et 7^e (7 et 7F) *nn* et pour lesquelles un site substitutionnel et un octaédrique sont 5^e (5 et 5F) *nn*.

En résumé, le code SIESTA a été retenu pour réaliser les calculs *ab initio* de ces travaux de thèse. Les principales approximations employées sont :

- fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBE ;
- pseudo-potentiels à norme conservée ;
- bases localisées ;
- spin polarisé ;
- recherche de point col avec la méthode « drag » ;
- supercellule cubique de fer α de taille variable selon le nombre de solutés et de lacunes introduits dans le système ;
- relaxation structurale à pression constante, excepté pour la détermination des énergies et configurations de col.

II.3 Simulation en dynamique d'amas

Les simulations en dynamique d'amas (DA) visent à modéliser l'évolution dans le temps d'une population d'amas de défauts dans un matériau. Contrairement aux simulations basées sur la méthode de Monte Carlo cinétique, les positions des amas ne sont pas prises en compte. Le problème se résume donc à résoudre des équations de type cinétique chimique homogène portant sur les concentrations des amas de défauts. Le système peut être considéré comme un gaz d'objets présents dans un milieu effectif où les phénomènes physiques se produisent de façon homogène dans l'espace et dans le temps.

Les simulations en dynamique d'amas permettent de reproduire des longues périodes de temps à la différence de celles réalisées selon la méthode Monte Carlo cinétique atomique où tous les atomes sont pris en compte. De plus, elles sont plus performantes en termes de temps de calcul que celles faites selon la méthode Monte Carlo cinétique sur objets où l'échelle de temps est fixée par les événements dont la fréquence est élevée. Les modèles en dynamique d'amas permettent par conséquent de simuler efficacement des phénomènes tels que la précipitation homogène dans une solution solide ou l'évolution des amas de défauts ponctuels sous irradiation [176, 177, 178, 179, 180, 181, 182]. Mathon *et al.* ont par exemple développé un modèle en dynamique d'amas pour reproduire des cinétiques de précipitation dans des alliages fer-cuivre sous irradiation [176]. Hardouin Duparc *et al.* en ont également employé un pour modéliser la croissance de défauts interstitiels et lacunaires sous irradiation [181]. Christien et Barbu ont par la suite amélioré le modèle de Mathon *et al.* qui permettait déjà de traiter la précipitation homogène accélérée par l'irradiation en ajoutant la possibilité de prendre en compte l'agglomération des

défauts ponctuels sous irradiation [182].

Les simulations en dynamique d'amas sont ainsi très adaptées aux systèmes hors équilibre pour prendre en compte les défauts créés dans des conditions extrêmes, en particulier l'irradiation et les mettre en parallèle avec les expériences. En effet, elles permettent soit de comparer les distributions d'amas, soit d'extraire des quantités telles que les densités et les rayons moyens d'amas, ces dernières pouvant être déterminées expérimentalement.

Les simulations en dynamique d'amas ont été effectuées avec le code CRESCENDO (CRESC. pour *Chemical Rate Equations for the Simulation of Clustering*) [183]. Elles permettent de suivre l'évolution de la concentration d'amas en fonction du temps. Dans la suite, nous considérons le modèle de CRESCENDO qui permet de simuler des amas contenant des auto-défauts (lacune et auto-interstitiel) et un type de soluté. Ce modèle permet de traiter un grand nombre d'équations de manière efficace. Un autre modèle permet de simuler des amas avec un nombre arbitraire de solutés. Il sera employé dans le chapitre VII. Dans tous les cas, les auto-interstitiels sont négligés dans ces travaux de thèse, car nous nous sommes principalement intéressés aux interactions entre les lacunes et les solutés.

L'équation maîtresse qui régit la variation de la concentration $C_{(n,m)}$ d'un amas immobile $V_n X_m$, noté (n,m) par simplicité, s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{(n,m)}}{dt} = & \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}_\nu} J_{(n-p,m-q) \leftrightarrow (n,m)} - \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}} J_{(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)} \\ & + G_{(n,m)}, \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

où le couple (p,q) représente un autre amas $V_p X_q$, $G_{(n,m)}$ est le terme source pour les amas (n,m) , et $J_{(n-p,m-q) \leftrightarrow (n,m)}$ est le flux net d'amas dû à la réaction entre les amas $(n-p, m-q)$ et (p,q) du fait de la migration de ce dernier. L'ensemble $\mathcal{M}$ contient seulement les amas mobiles, et $\mathcal{M}_\nu$ est un sous-ensemble du précédent qui assure que les amas impliqués dans le flux $J_{(n-p,m-q) \rightarrow (n,m)}$ existent bien dans la simulation (*i.e.* $n-p$ et $m-q \geq 0$).

Si l'amas $V_n X_m$ est également mobile, un terme de flux net entre les classes d'amas dû à la migration de ces derniers ainsi qu'un terme d'élimination aux puits

sont ajoutés à l'équation (II.39) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{(n,m)}}{dt} = & \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}_\nu} J_{(n-p,m-q) \leftrightarrow (n,m)} - \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}} J_{(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)} \\ & - \sum_{(p,q) \in \Omega} J_{(p,q) \leftrightarrow (n+p,m+q)} \\ & - \sum_i k_{i,(n,m)}^2 D_{(n,m)} (C_{(n,m)} - C_{i,(n,m)}^{sink}) + G_{(n,m)}. \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

Dans cette équation, l'ensemble Ω contient tous les amas et $D_{(n,m)}$ est le coefficient de diffusion de l'amas (n,m) . La force du puits i (typiquement des dislocations ou des joints de grains) avec l'amas (n,m) est fixée par le terme $k_{i,(n,m)}^2$. La concentration $C_{i,(n,m)}^{sink}$ est celle de l'amas $V_n X_m$ dans la matrice proche du puits. Pour les auto-défauts, en particulier la lacune, cette concentration correspond à celle à l'équilibre thermique $C_{i,(n,m)}^{eq}$. Dans le cas de l'interaction entre un atome de soluté et une dislocation, dans la limite diluée, on obtient :

$$C_{d,(0,1)}^{sink} = C_{d,(0,1)} K_d, \quad (\text{II.36})$$

$$K_d = \frac{b}{V_{at}} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (\text{II.37})$$

où b est le vecteur de Burgers, $C_{d,(0,1)}$ la concentration linéique du soluté dans la dislocation (en m^{-1}), E_d l'énergie d'interaction d'un soluté avec une dislocation, V_{at} le volume atomique du fer, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La force du puits $k_{d,(n,m)}^2$ pour la dislocation est définie par :

$$k_{d,(n,m)}^2 = \rho_d Z_{(n,m)}, \quad (\text{II.38})$$

où ρ_d est la densité de dislocations et $Z_{(n,m)}$ un facteur d'efficacité lié aux effets élastiques, considéré constant dans notre cas.

La variation de la concentration de ces amas peut être due à des réactions entre les amas, aux interactions des amas avec les puits (dislocations, joints de grains) et à un terme source (dû à l'irradiation, à la déformation plastique, au broyage, *etc.*). Seules les réactions entre les amas sont considérées dans la majeure partie de cette thèse. Par conséquent, l'équation (II.34) contrôlant la variation de la concentration d'un amas immobile (n,m) devient :

$$\frac{dC_{(n,m)}}{dt} = \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}_\nu} J_{(n-p,m-q) \leftrightarrow (n,m)} - \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}} J_{(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)}. \quad (\text{II.39})$$

L'équation (II.35) se simplifie également :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{(n,m)}}{dt} = & \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}_\nu} J_{(n-p,m-q) \leftrightarrow (n,m)} - \sum_{(p,q) \in \mathcal{M}} J_{(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)} \\ & - \sum_{(p,q) \in \Omega} J_{(p,q) \leftrightarrow (n+p,m+q)}. \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

Le flux net d'amas dû à la réaction $(n, m) + (p, q) \leftrightarrow (n+p, m+q)$ s'écrit :

$$J_{(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)} = \beta_{(n,m),(p,q)} C_{(n,m)} C_{(p,q)} - \alpha_{(n+p,m+q),(p,q)} C_{(n+p,m+q)}, \quad (\text{II.41})$$

où $\beta_{(n,m),(p,q)}$ et $\alpha_{(n+p,m+q),(p,q)}$ sont respectivement les taux d'absorption d'un amas (p,q) par (n,m) et d'émission d'un amas (p,q) par $(n+p, m+q)$, en considérant que seul (p,q) migre.

Le taux d'absorption d'un amas (p,q) par (n,m) est déduit en résolvant l'équation de diffusion en régime stationnaire pour un amas sphérique [184, 185] :

$$\beta_{(n,m),(p,q)} = 4\pi(r_{(n,m)} + r_{(p,q)})D_{(p,q)}, \quad (\text{II.42})$$

où $D_{(p,q)}$ est le coefficient de diffusion de l'amas (p,q) . Il s'écrit :

$$D_{(p,q)} = D_{(p,q)}^0 \exp(-E^{\text{mig}}(V_p X_q)/k_B T), \quad (\text{II.43})$$

où $E^{\text{mig}}(V_p X_q)$ est l'énergie de migration de l'amas (p,q) , $D_{(p,q)}^0$ le préfacteur de diffusion. La distance $r_{(n,m)}$ est le rayon effectif de l'amas $V_n X_m$. Comme les amas sont supposés être sphériques, cette distance peut être calculée à partir du volume atomique du fer en émettant l'hypothèse que les solutés et les lacunes occupent le même volume, de telle sorte que :

$$\frac{4}{3}\pi r_{(n,m)}^3 = (n+m)V_{\text{at}}. \quad (\text{II.44})$$

Le taux d'émission est quant à lui obtenu à partir de la condition vérifiée à l'équilibre $J_{(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)} = 0$ [186] :

$$\alpha_{(n+p,m+q),(p,q)} = \frac{\beta_{(n,m),(p,q)}}{V_{\text{at}}} \exp\left(-\frac{E^{\text{b}}(V_{n+p} X_{m+q})}{k_B T}\right), \quad (\text{II.45})$$

où $E^b(V_{n+p}X_{m+q})$ est l'énergie de liaison correspondant à la réaction $(n,m) \leftrightarrow (n+p,m+q)$. En toute rigueur, le taux d'émission devrait dépendre de l'énergie libre de liaison de l'amas, et non de l'énergie de liaison. Néanmoins, les effets de température sont négligés dans notre cas, sauf mention contraire dans le manuscrit.

Le modèle peut utiliser plusieurs types de données d'entrée pour simuler au mieux les systèmes étudiés : les données du matériau (le volume atomique, la taille des grains, *etc.*), les données expérimentales (densité de dislocations, température, *etc.*) ou encore celles issues de calculs théoriques (énergies de liaison, de migration). L'objectif de ces simulations en dynamique d'amas est d'explorer les prévisions des données *ab initio* à l'échelle mésoscopique. Ils nous serviront en particulier de valeurs d'entrée pour nos simulations en dynamique d'amas. Le paramétrage des modèles sera décrit respectivement dans les chapitres V et VII.

Chapitre III

Étude *ab initio* des propriétés énergétiques des amas lacunes-solutés interstitiels (C, N et O) dans le fer α

Les aciers ODS contiennent par définition des atomes d'oxygène. Ces solutés se trouvent en excès dans les nanoparticules mais également dans la matrice de fer. Ils peuvent interagir avec les lacunes (V) qui se forment en excès pendant le broyage. L'interaction lacune-oxygène est en effet très forte (de l'ordre de 1,40-1,70 eV [1, 7]). Des amas contenant plusieurs lacunes et atomes d'oxygène sont ainsi capables de se créer. Fu *et al.* ont en effet montré que les amas VO , V_2O et VO_2 sont énergétiquement stables [1]. La formation de tels amas pourrait en l'occurrence constituer une des premières étapes de la précipitation des nano-oxydes. La présence des lacunes expliquerait également la sursaturation en oxygène (0,10 % atomique au maximum), mesurée dans la matrice métallique des aciers ODS [82, 25, 58, 59, 26] : une partie des atomes d'oxygène serait piégée dans le fer sous forme de petits amas lacunes-oxygène V_nO_m [1]. Seuls quelques amas V_nO_m ont été examinés à l'heure actuelle. L'étude des propriétés des amas lacunes-oxygène plus gros qui pourraient se former ou pourraient constituer les premiers stades de la formation des nano-oxydes constitue le premier objectif de ce chapitre.

L'état de l'art est relativement pauvre en analyses traitant du comportement de l'oxygène en présence de lacunes dans le fer α . En revanche, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées sur les interactions entre les lacunes et les atomes de carbone et d'azote. En effet, la limite de solubilité de l'oxygène est très faible par rapport à celle du carbone et de l'azote dans le fer α : $C_C^{sol} \leq 100$ appm [187,

188, 189] et $C_N^{sol} \leq 1000$ appm [190] à $T > 500$ K, alors que $C_O^{sol} \simeq 2-3$ appm à 1154 K [191]. Il est donc difficile de fixer la concentration en oxygène en dessous de la limite de solubilité. Ainsi, les effets du carbone et de l'azote en présence de lacunes ont donc pu être contrôlés en faisant varier leur concentration respective et observés à la différence de ceux de l'oxygène. Le carbone, l'azote et l'oxygène sont également tous les trois des solutés interstitiels toujours présents dans les échantillons de fer α , même de très haute pureté. Voisins dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, ils ont fait l'objet d'études comparatives dont les principales concernent le carbone et l'azote [113, 1, 116]. Elles ont mis en évidence certains comportements similaires pour ces trois éléments dans le fer α en présence ou non d'une lacune. Cette analyse systématique s'est cependant limitée à des amas contenant une seule lacune et plusieurs solutés. En conséquence, le deuxième objectif de ce chapitre est de procéder à une étude comparative systématique des propriétés énergétiques des amas lacunes-solutés pour les éléments oxygène (O), carbone (C) et azote (N) dans le fer α .

La démarche suivie pour déterminer les propriétés énergétiques des amas lacunes-solutés a été la suivante :

- les propriétés de mise en solution des solutés ont été examinées pour mettre en évidence le comportement des solutés isolés dans la matrice de fer α ,
- les paires lacune-soluté et soluté-soluté ont ensuite été analysées afin de comprendre les interactions qui sont à l'origine de la formation des amas lacunes-solutés,
- les configurations et les énergies de liaison des amas composés de plusieurs lacunes et solutés ont finalement été étudiées.

III.1 Propriétés de mise en solution des solutés interstitiels

La stabilité des solutés X avec $X = \text{C, N et O}$ a été comparée entre différents sites de mise en solution dans le fer α . Les sites examinés sont représentés dans la figure III.1 : deux sites interstitiels (octaédrique et tétraédrique) et deux sites qui impliquent une lacune (substitutionnel et celui nommé décentré). Les énergies de formation des solutés dans ces sites ont tout d'abord été calculées suivant l'équation (II.13). Comme expliqué dans la partie II.2.6.3, le choix de l'état de référence pour calculer l'énergie de formation est arbitraire. Afin de pouvoir comparer les interactions $X\text{-Fe}$ entre les trois solutés, l'atome isolé a été retenu dans cette étude.

Le tableau III.1 récapitule les énergies de mise en solution des trois solutés dans

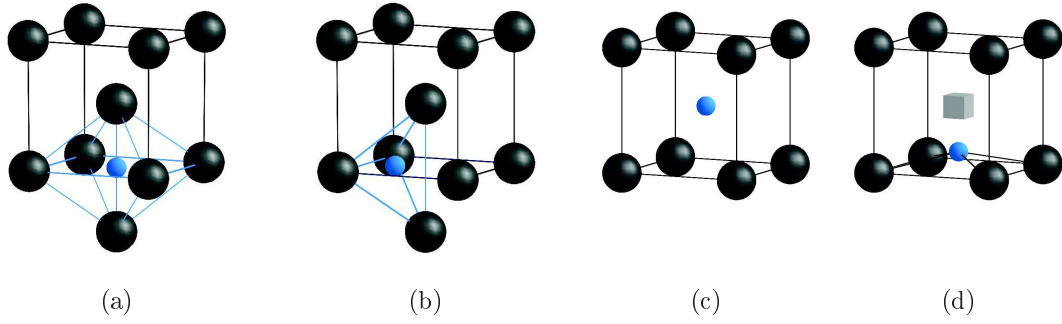


FIGURE III.1 – Représentation schématique des solutés dans le site (a) octaédrique, (b) tétraédrique, (c) substitutionnel et (d) décentré. Les sphères bleues et les noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

les quatre sites différents. Celle du site octaédrique est la plus basse pour les trois solutés : -7,93, -4,78 et -3,75 eV respectivement pour C, N et O. Il est donc le plus stable. Ce résultat pour le carbone est en accord avec une étude expérimentale effectuée par Williamson *et al.* [192]. Ils ont en effet montré que la majorité des atomes de carbone (au moins 85%) occupent un site octaédrique dans le fer α à partir d'une méthode basée sur la diffraction des rayons X. Des études DFT ont également montré que le site octaédrique est le plus stable [113, 1, 3, 193, 115, 7]. Domain *et al.* et Fu *et al.* ont par exemple comparé les énergies de mises en solution des solutés dans plusieurs sites d'insertion montrant ainsi que la plus basse correspond au site octaédrique [113, 1].

Tableau III.1 – Énergie de formation de C, N et O par rapport à l'atome isolé dans différents sites de mise en solution représentés dans la figure III.1.

$E^f(X)$ (eV)	C	N	O
Octaédrique	-7,93	-4,78	-3,75
Tétraédrique	-7,06	-4,14	-3,19
Substitutionnel	instable	-1,99	-2,31
Décentré	-6,16	-3,40	-3,07

Les propriétés des solutés dans chacun des sites sont détaillées dans les deux sous-sections suivantes. La première se focalise sur les sites interstitiels et la seconde sur ceux qui nécessitent la présence d'une lacune.

III.1.1 Sites interstitiels

III.1.1.1 Site octaédrique

Le choix du premier site traité s'est porté sur l'octaédrique puisqu'il est le plus stable pour les trois solutés considérés. L'énergie de formation des solutés dans ce site augmente dans l'ordre suivant : C (-7.93 eV), N (-4.78 eV) puis O (-3.95 eV) (Tableau III.1). Cette évolution est similaire à la position des éléments dans le tableau périodique, et est en accord avec les calculs de Fu *et al.* [1]. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette tendance : les effets de volume et ceux des liaisons chimiques. En effet, d'une part la présence d'un soluté induit une distorsion du réseau de fer α , d'autant plus lorsqu'il réside préférentiellement dans un site interstitiel. Par conséquent, plus le volume occupé par le soluté est faible, moins la matrice est désordonnée et donc, plus leur énergie de mise en solution est faible. D'autre part, les interactions avec les atomes environnants peuvent aussi influencer la stabilité d'un système : plus le soluté interagit avec les atomes de la matrice, plus cela compense les ruptures de liaison entre les atomes de la matrice, et donc plus leur énergie de mise en solution est faible.

Pour mettre en évidence ces phénomènes, l'objectif dans un premier temps est de corrélérer la stabilité des solutés avec le volume qu'ils occupent. Les propriétés volumiques sont donc caractérisées (Tableau III.2). Les rayons des solutés obtenus par calculs diffèrent selon le type de rayon (atomique ou covalent). L'évolution des rayons des solutés est cependant identique dans les deux cas : ils décroissent de C (0,67-0,76 Å) vers O (0,48-0,66 Å) [194, 195]. Cette tendance est l'inverse de celle de l'énergie de formation : l'oxygène qui a le rayon le plus petit possède l'énergie de formation la plus élevée des trois éléments. Néanmoins, la taille des éléments ne représente pas une propriété intrinsèque, car elle dépend des atomes environnants avec lesquels ils interagissent. Or, ces rayons ont été calculés en considérant les solutés soit sous forme de molécules, soit d'atomes isolés dans le vide. L'environnement métallique doit donc être pris en compte pour obtenir une valeur pertinente. La taille des solutés dans la matrice de fer a ainsi été calculée via le volume de Voronoï relatif à chaque atome (*cf.* partie II.2.6.2). L'atome d'oxygène possède le plus grand volume de Voronoï des trois atomes dans le site octaédrique (7,80 Å³ contre 7,25 et 7,28 Å³ pour C et N). Un atome dans un site octaédrique au sein d'une structure de fer cubique centrée parfaite (avant la relaxation atomique) a un volume de Voronoï de 5,96 Å³, bien inférieur à celui mesuré après la relaxation. Cette augmentation avant-après relaxation est d'ailleurs plus importante pour O que pour N et C.

Pour estimer cette déformation, l'énergie de distorsion du réseau due à l'insertion

d'un soluté interstitiel a été calculée suivant l'équation (II.17). En site octaédrique, elle vaut respectivement 0,98 eV, 0,99 eV et 1,39 eV pour C, N et O. Alors que ce dernier présente les plus petits rayons atomique et covalent, il possède le plus grand volume effectif des trois éléments dans le fer α , et a donc la plus forte capacité à déformer la matrice métallique. Le volume occupé par les solutés dans la matrice dépend ainsi de leurs interactions avec les atomes de fer. Elles sont par conséquent analysées afin de comprendre les origines du grand volume effectif de l'oxygène dans le fer.

Tableau III.2 – Rayon atomique, rayon covalent et volume de Voronoï (après relaxation) dans le fer α de C, N et O.

		C	N	O
Rayon atomique calculé [194] (Å)		0,67	0,56	0,48
Rayon covalent [195] (Å)		0,76	0,71	0,66
Volume de Voronoï (Å ³)	Octaédrique	7,25	7,28	7,80
	Tetraédrique	7,74	7,74	8,23
	Substitutionnel	instable	10,85	11,20
	Décentré	9,85	9,62	10,42

D'après l'énergie de formation calculée à partir de l'atome isolé comme référence (Tableau III.1), l'interaction O-Fe est la plus faible alors que celle C-Fe est la plus forte. Comme mentionné par Fu *et al.* dans une étude DFT comparant les interactions X -Fe pour $X = \text{C, N et O}$, cette tendance est directement liée au remplissage de la bande électronique $2p$ [1]. En effet, l'électronégativité augmente du carbone vers l'oxygène en suivant l'ordre du tableau périodique des éléments [196]. La tendance à former des liaisons covalentes est donc plus forte pour l'atome de carbone que pour celui d'azote et est la plus faible pour l'oxygène.

Les différences entre les diverses interactions X -Fe sont clairement visibles sur les densités de charge différentielles de la figure III.2 qui représentent la différence entre la densité de charge de la structure métallique contenant un soluté et la superposition des densités de charge atomique. Dans le cas du carbone, les charges sont fortement accumulées le long de la liaison C-Fe dans la direction $[001]$, ce qui est représentatif du fort caractère covalent de C avec les atomes de fer 1^{er} *nn*. À l'opposé, la distribution des charges de O est concentrée autour de ce dernier de

manière sphérique. De plus, la distribution des charges semble légèrement diminuer pour les atomes de fer 1^{er} *nn* de l'oxygène indiquant qu'un transfert de charge a lieu des atomes de fer vers l'oxygène. L'oxygène présente ainsi un comportement plutôt ionique. L'azote, quant à lui, possède un comportement intermédiaire à celui du carbone et de l'oxygène.

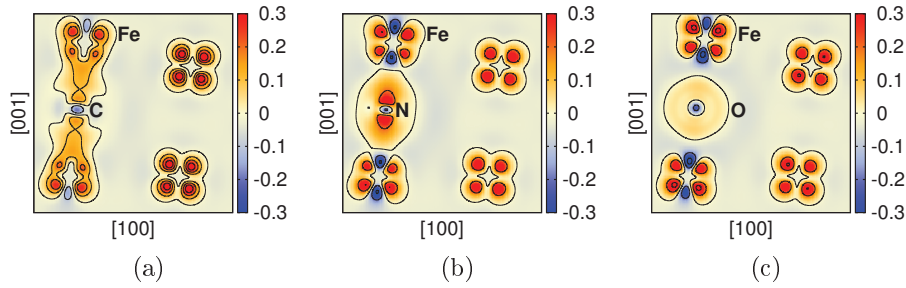


FIGURE III.2 – Carte de densité de charge différentielles ($\text{eV}/\text{\AA}^3$) pour (a) C, (b) N et (c) O en site octédrique dans le plan (010). Les distributions des charges des solutés et des atomes de fer 1^{er} *nn* sont visibles.

Ces observations sont quantifiées par l'analyse de la population de Mulliken (*cf.* partie II.2.6.2). La moyenne des éléments non-diagonaux correspondant aux liaisons $X\text{-Fe}$ 1^{er} *nn* et 2^e *nn* vaut respectivement 0,23, 0,14 et 0,05 e^- pour $X = \text{C}, \text{N}$ et O. La force de liaison (*bond order*) de C-Fe est donc plus importante que celles de N-Fe ou O-Fe : ce résultat corrobore les observations des cartes de densité de charge. D'autre part, le transfert de charge vers O et N est respectivement de 0,83 et 0,58 e^- alors qu'à l'inverse C perd seulement 0,11 e^- . Ces résultats confirment à nouveau le comportement à la fois covalent et ionique de l'azote.

Les densités d'états électroniques projetées (PDOS (*projected density of states*)) sont également nécessaires pour obtenir des informations complémentaires sur les interactions $X\text{-Fe}$. Les densités d'états projetées des solutés et leurs atomes respectifs de fer 1^{er} *nn* sont représentées dans la figure III.3. Les pics 2*s* et 2*p* sont bien distincts pour les trois solutés. Les positions énergétiques de ces pics décroissent de C vers O. De plus, le carbone présente une forte hybridation entre les orbitales des solutés (principalement la 2*p*) et les orbitales 3*d* des atomes de fer 1^{er} *nn*. Cette hybridation, caractéristique de l'interaction entre les atomes de fer et le soluté, est beaucoup moins visible dans le cas de N et O.

En conclusion, l'oxygène occupe un plus grand volume effectif dans la matrice ferritique par rapport au carbone et à l'azote en raison de sa plus faible interaction avec les atomes de fer.

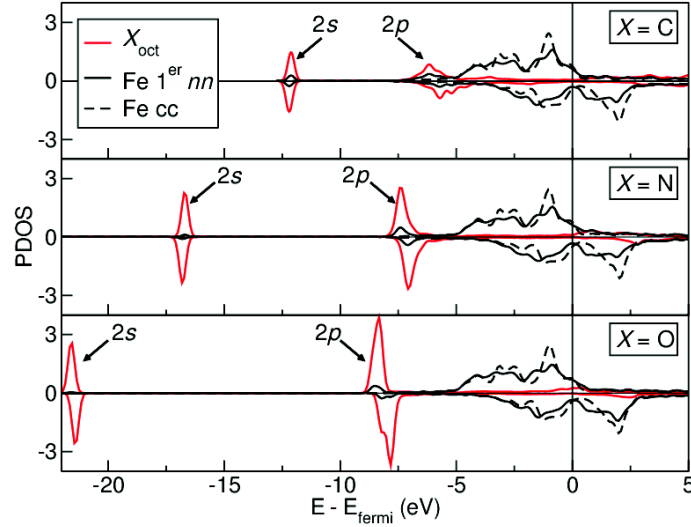


FIGURE III.3 – Densités d'états projetées (PDOS) d'un soluté X dans un site octaédrique (courbe rouge) pour $X = \text{C}, \text{N}$ et O , d'un atome de fer 1^{er} nn d'un soluté (courbe noire) et d'un atome de fer contenu dans la matrice parfaite (courbe noire en pointillé).

III.1.1.2 Comparaison des sites octaédrique et tétraédrique

La comparaison des propriétés des solutés dans les deux sites interstitiels fait l'objet de cette partie. Il est intéressant de noter qu'avant la relaxation des atomes les solutés dans le site tétraédrique ont une énergie plus faible que dans celui octaédrique (Tableau III.3). L'énergie de formation vaut respectivement -3,04, -0,27 et 2,06 eV pour C, N et O en site octaédrique, alors qu'en site tétraédrique elle vaut -3,06, -1,63 et -0,08 eV. Ce résultat s'explique par le fait que le volume disponible (en termes de volume de Voronoï) dans le site tétraédrique ($6,10 \text{ \AA}^3$) est supérieur à celui du site octaédrique ($5,96 \text{ \AA}^3$) avant relaxation.

Tableau III.3 – Énergie de formation (eV) de C, N et O par rapport à l'atome isolé dans les site octaédrique et tétraédrique avant relaxation atomique.

$E^f(X)$ (eV)	C	N	O
Octaédrique	-3,04	-0,27	2,06
Tétraédrique	-3,06	-1,63	-0,08

La relaxation de la structure conduit cependant à une augmentation du volume occupé par les solutés. La variation du volume de Voronoï avant-après relaxation vaut respectivement 1,29, 1,32 et $2,04 \text{ \AA}^3$ pour C, N et O en site octaédrique alors qu'en site tétraédrique elle vaut 1,64, 1,64 et $2,13 \text{ \AA}^3$. L'expansion du volume est

donc plus importante pour le site tétraédrique que pour l'octaédrique. Finalement, pour les trois éléments, le plus petit volume effectif des solutés, et donc l'énergie de formation la plus basse, correspond aux solutés dans le site octaédrique. La différence énergétique entre ces deux sites est respectivement 0,87, 0,64 et 0,56 eV pour C, N et O. Ces résultats sont cohérents avec des précédentes études DFT. Domain *et al.* ont obtenu respectivement 0,90 eV et 0,77 eV pour les cas de C et N [113]. Pour l'oxygène, Fu *et al.* ont calculé 0,60 eV [1].

La déformation du réseau après la relaxation est examinée en premier lieu pour comprendre les origines de la stabilité relative entre ces deux sites interstitiels. Ainsi, le calcul de l'énergie de distorsion du réseau a été réalisé (Équation (II.17)). Les résultats donnent respectivement 1,04, 0,90 et 1,29 eV pour C, N et O en site tétraédrique. Ils sont équivalents à ceux du site octaédrique (écart inférieur ou égal à $\pm 0,10$ eV). L'énergie de distorsion est en effet supérieure d'environ 0,10 eV pour l'azote et l'oxygène en site tétraédrique alors qu'elle est 0,06 eV plus petite pour le carbone en site octaédrique. La déformation de la matrice de fer uniquement ne peut donc pas expliquer la stabilité relative entre ces deux sites interstitiels. À ce stade de l'étude, nous constatons donc que l'effet de volume seul ne détermine pas le site préférentiel des solutés. En effet, il paraîtrait naturel que ces solutés interstitiels tendent à occuper préférentiellement le site dont le volume disponible est le plus grand, à savoir le site tétraédrique, comme c'est d'ailleurs le cas pour l'hélium dans le fer α [153, 197]. Mais, à la différence de l'hélium, les solutés considérés interagissent avec les atomes de fer voisins. Un deuxième phénomène doit donc être pris en compte, à savoir l'effet des liaisons chimiques avec les atomes de fer. Des variations locales sont donc recherchées entre les interactions Fe- X_{oct} et Fe- X_{tet} .

La population de Mulliken est tout d'abord comparée entre les deux configurations. L'oxygène et l'azote ayant un comportement plutôt ionique, les quantités de charge transférées par les atomes de fer 1^{er} *nn* sont calculées. Elles valent respectivement 0,83, 0,71, 0,58 et 0,41 e^- pour O_{oct} , O_{tet} , N_{oct} et N_{tet} . Les transferts de charge vers le soluté sont toujours plus importants lorsqu'il se trouve dans un site octaédrique. Comme l'interaction C-Fe est covalente, les termes non-diagonaux de la matrice de Mulliken sont calculés. Les valeurs moyennes pour les interactions entre les atomes de fer 1^{er} et 2^e *nn* et un atome de carbone en site octaédrique et tétraédrique sont respectivement 0,23 e^- et 0,17 e^- .

Le site octaédrique favorise donc d'une part le comportement plutôt ionique de l'oxygène et de l'azote, et d'autre part le comportement covalent du carbone dans le fer.

En conclusion :

- l'oxygène a le volume effectif le plus important entre les trois solutés étudiés ;
- les interactions Fe- X sont favorisées lorsque le soluté est dans un site octaédrique, ce qui conduit à la stabilité relative des solutés dans ce site au détriment du site tétraédrique.

III.1.2 Sites substitutionnel et délocalisé

Après avoir décrit les caractéristiques des solutés dans la matrice de fer, la suite consiste à évaluer le comportement de ces derniers dans des sites qui nécessitent la création d'une lacune. Les propriétés des solutés au sein de deux sites de mise en solution dans lesquels une lacune est formée font l'objet d'une étude comparative. Dans le site substitutionnel, le soluté se situe exactement dans la lacune, alors que, dans le site dit décentré, le soluté se positionne entre la lacune et un site octaédrique parfait 1^{er} nn de la lacune (Figure III.1). Il est à noter que la lacune n'est pas considérée comme pré-existante dans la matrice, *i.e.* l'énergie de formation de la lacune est également prise en compte dans le calcul des énergies de mise en solution.

Cette analyse des énergies de mise en solution démontre que le site décentré est énergétiquement plus stable que le substitutionnel pour les trois éléments (Tableau III.1). En particulier, le carbone en site substitutionnel est instable et se déplace spontanément vers la configuration décentrée pendant la relaxation de la structure atomique. Le résultat de ce calcul concorde avec les mesures de temps de vie de positon obtenues par Vehanen *et al.* dans un système de Fe-C irradié avec des électrons qui ont démontré que les atomes de carbone ne sont pas situés au centre de la lacune [107]. Néanmoins, ceci peut sembler *a priori* contre-intuitif : le soluté pourrait en toute logique se placer au centre de la lacune afin d'occuper le maximum de volume libre de la lacune. D'ailleurs, le volume de Voronoï des solutés dans le site substitutionnel est bien supérieur à celui dans le site décentré (Tableau III.2). De la même manière que pour le cas des sites interstitiels, le volume libre dont dispose le soluté dans la matrice de fer n'est pas la propriété fondamentale qui contrôle sa stabilité. En réalité, le site décentré permet au soluté d'occuper partiellement le volume libre de la lacune et en même temps de conserver ses interactions avec les atomes de fer voisins.

Au vu de ces premières conclusions, les interactions X -Fe sont examinées dans le cas de la configuration décentrée. La carte de densité de charge (Figure III.4 (c)) met en évidence l'accumulation des charges le long des liaisons C-Fe avec les atomes de fer 1^{er} nn et 2^e nn , preuve du fort caractère covalent de ces dernières. Les moyennes

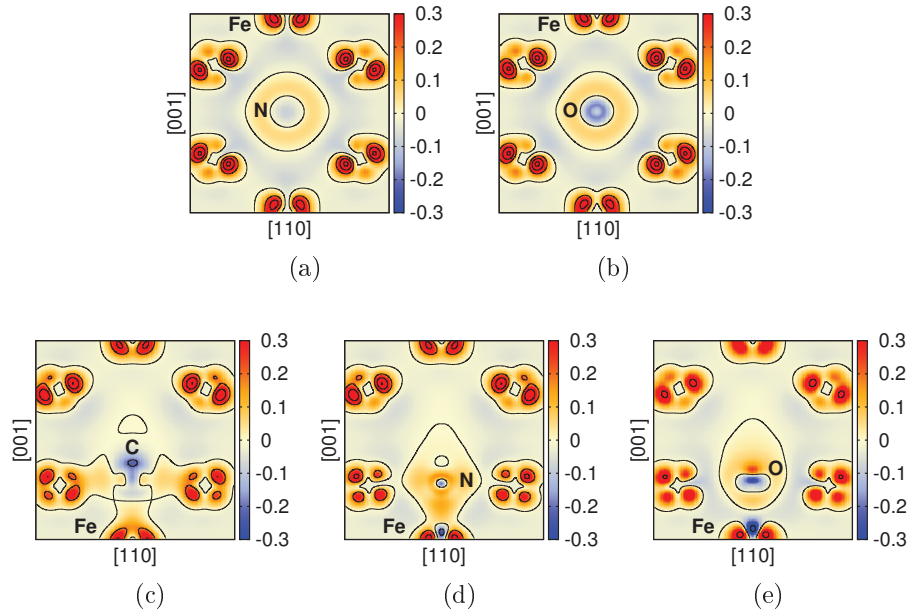


FIGURE III.4 – Carte de densité de charge différentielles ($\text{eV}/\text{\AA}^3$) pour (a) N et (b) O en site substitutionnel, (c) VC, (d) VN et (e) VO dans le plan (110). Les distributions des charges des solutés, des atomes de fer 1^{er} *nn* sont visibles.

des termes non-diagonaux de la matrice de Mulliken sont respectivement 0,21 et 0,25 e^- pour les interactions $X\text{-Fe}$ 1^{er} et 2^e *nn*. Le carbone dans le site octaédrique parfait présente des caractéristiques similaires. En outre, les distributions de charges des atomes d'azote et d'oxygène dans les deux configurations considérées sont mises en parallèle. Les charges des atomes d'azote et d'oxygène sont relativement localisées et sphériques lorsque les solutés sont dans un site substitutionnel (Figures III.4 (a) et (b)). Lorsqu'ils sont présents dans le site décentré, les charges sont situées à proximité des atomes de fer voisins (Figures III.4 (d) et (e)). Les charges de l'atome d'oxygène et de ses atomes de fer 1^{er} *nn* sont en particulier polarisées. L'analyse de la population de Mulliken révèle en effet que le transfert de charge des atomes de fer vers l'oxygène décentré et substitutionnel vaut respectivement 0,75 et 0,57 e^- . Une fois de plus, la figure III.4 (d) souligne le comportement intermédiaire de l'azote entre la forte covalence de C-Fe et le caractère ionique de O-Fe.

La configuration décentrée peut être également assimilée à une paire lacune-soluté. L'énergie d'interaction de cette dernière a été calculée en faisant varier la distance entre le soluté et la lacune jusqu'à la position 5^e *nn* (Figure III.5).

Pour une même configuration, les paires VO sont toujours les plus stables, suivies de VN puis VC. L'énergie de liaison $V\text{-X}$ augmente donc avec le volume de Voronoï du soluté (Tableau III.2). La configuration la plus stable énergétiquement est celle 1^{er} *nn* (*i.e.* la configuration décentrée). Les énergies de liaison correspondantes sont

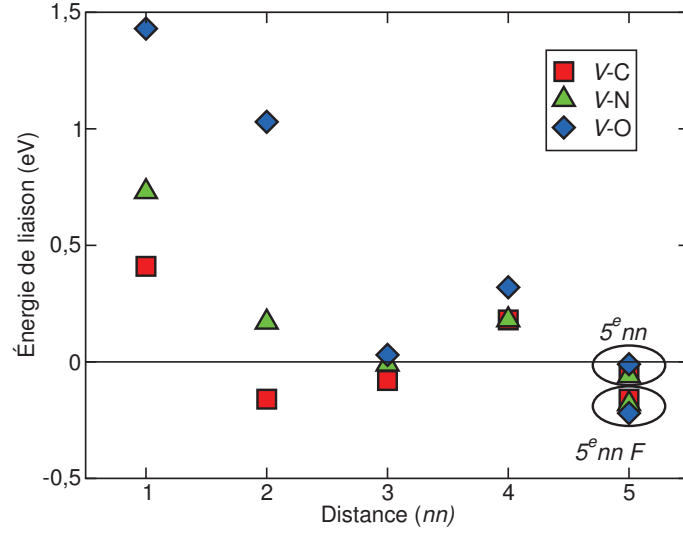


FIGURE III.5 – Énergie de liaison (eV) de la paire VX en fonction de la distance nn entre X et V pour $X = C$ (carrés rouges), N (triangles verts) et O (losanges bleus). Une énergie de liaison positive signifie que l'interaction est attractive. Il est à noter que deux configurations non-équivalentes existent pour la distance 5^e nn (Figure II.5).

respectivement 1,43 eV, 0,73 eV et 0,41 eV pour O , N et C . Elles sont compatibles avec la majorité des résultats *ab initio* précédents [113, 1, 197, 7] : $E^b(VO)$ varie entre 1,45 et 1,69 eV, $E^b(VN)$ entre 0,71 et 0,92 eV, et $E^b(VC)$ entre 0,41 et 0,65 eV. Ces valeurs varient d'environ 0,20 eV suivant la méthode de calcul utilisée. Domain *et al.* et Becquart *et al.* ont par exemple obtenu avec le code VASP une énergie de liaison de 0,47 et 0,65 eV pour la paire VC en utilisant respectivement un pseudopotentiel ultradoux (supercellule de 128 atomes) et une approche PAW (supercellule de 250 atomes) [113, 197]. Fu *et al.* ont également mis en évidence la dispersion de 0,10-0,20 eV des énergies de liaison $V-C$ selon les codes employés en utilisant une même taille de supercellule [114].

Ces valeurs ont aussi pu être estimées via des procédés expérimentaux. Les données de recuits de résistivité électrique permettent d'extraire une énergie de liaison. En effet, la mesure de la résistivité électrique est directement reliée à la concentration en défauts. La présence d'un pic de résistivité dans un domaine de température de recuit indique la disparition rapide de ces défauts soit par recombinaison, soit par annihilation. Ces mécanismes peuvent avoir lieu à la suite de l'émission ou de la migration des défauts. L'énergie de dissociation de la paire VX peut être ainsi estimée à partir de la mesure de la température à laquelle ce mécanisme a lieu. L'énergie de liaison est ainsi déduite en considérant que l'énergie de dissociation est la somme des énergies de liaison de la paire et de migration de l'espèce la plus rapide (Équation (II.33)). Les données expérimentales présentes dans la littérature

concernent principalement le carbone, quelques-unes rapportent des résultats sur l'azote. En effet, la limite de solubilité de l'oxygène est très faible contrairement à celles du carbone et de l'azote dans le fer α [187, 188, 189, 190, 191, 198]. Il est très difficile de fabriquer un matériau dans lequel la concentration en oxygène serait inférieure à sa limite de solubilité. Ainsi, les concentrations totales en carbone et en azote ont pu être choisies et contrôlées à la différence de celle de l'oxygène afin de mettre en évidence leur effet sur les lacunes. Vehanen *et al.* ont estimé une énergie de liaison pour la paire VC de 0,85 eV en considérant la lacune comme étant l'élément migrant avec une énergie de migration expérimentale de 0,55 eV [107]. Avec la même méthode, Nikolaev *et al.* ont récemment confirmé ce résultat en mesurant une énergie de liaison de 0,90 eV [128]. Cependant, les deux interprétations négligent la dissociation d'amas plus grands, tel que VC₂. Arndt *et al.* ont évalué par calorimétrie une énergie de liaison de 0,41 eV pour V-C [199]. Par ailleurs, Terentyev *et al.* ont paramétré un modèle Monte Carlo cinétique sur objets à partir de données DFT afin de reproduire les expériences de recuits de résistivité sur des échantillons de fer implantés au carbone [200]. Ils ont démontré qu'une énergie de liaison de l'ordre de 0,65 eV est la plus adaptée pour expliquer entre autres les observations de Vehanen *et al.*, en utilisant comme référence l'énergie de migration de la lacune expérimentale (0,55 eV). Cette énergie de migration diffère néanmoins de 0,10 eV avec celle calculée par DFT (0,65-0,67 eV [201, 104]). L'interprétation de ces expériences n'est en effet pas unique en fonction de la valeur de référence utilisée pour la migration de la lacune. De plus, concernant la valeur de l'énergie de liaison de la paire VN, des désaccords résident entre les données DFT (0,73 eV selon nos calculs et 0,71 eV selon Domain *et al.* [113]) et celles déduites d'expériences (entre 0,10 et 0,15 eV [128]). Nikolaev *et al.* ont aussi estimé l'énergie de dissociation de la paire VN à 0,65-0,70 eV par la technique de recuit de résistivité dans des échantillons de fer contenant du carbone et de l'azote [128]. Ils ont ainsi déduit l'énergie de liaison de la paire VN à 0,10-0,15 eV en prenant pour référence l'énergie de migration de la lacune expérimentale. Ce désaccord pourrait être dû au fait que cette énergie d'activation de 0,65-0,70 eV ne correspondrait pas à la dissociation de la paire VN mais à un autre mécanisme, comme par exemple la dissociation d'un amas V_nN_m de plus haute énergie. De plus, deux autres études expérimentales corroborent les conclusions de Nikolaev *et al.* en suggérant que l'interaction V-N serait moins forte que la V-C [202, 203]. Les origines des divergences des résultats expérimentaux et théoriques sur l'énergie d'interaction V-N sont donc encore méconnues.

À propos de la paire VO, son énergie de formation dans le cas où la lacune est déjà formée a également été calculée à partir de l'équation (II.13), en utilisant la

correction de « l'état fantôme » (*cf.* partie II.2.6.3). Les résultats montrent qu'elle est comparable à celle d'une lacune seule (2,03 eV et 2,12 eV respectivement). Par conséquent, la mise en solution d'un atome d'oxygène à côté d'une lacune déjà existante est quasiment nulle. Ce résultat concorde avec les conclusions avancées par Fu *et al.* [1] : si les lacunes sont déjà présentes, elles peuvent facilement stabiliser les atomes d'oxygène dans la matrice de fer grâce à la forte interaction V-O. Dans le cas des aciers ODS, les lacunes sont produites par le broyage, et donc n'ont pas besoin d'être créées. Elles pourraient donc permettre d'augmenter la concentration totale en oxygène présente dans la matrice expliquant ainsi la sursaturation mesurée expérimentalement [82, 25, 58, 59, 26]. Mais cette explication n'est valable qu'à condition que les lacunes soient toujours présentes dans la matrice de fer avant la formation de ces paires VO. En effet, Jiang *et al.* suggèrent que les lacunes aient été éliminées soit par les dislocations, soit en s'agglomérant en cavités lors des différentes phases de l'élaboration des aciers (broyage, filage, recuits à haute température) [3]. Inversement, l'interaction V-O peut avoir un effet sur l'énergie de formation de la lacune. En effet, ce type de problématique a été soulevé en particulier pour le carbone par McLellan et Wasz [204]. Ils n'avaient pas trouvé d'effet du carbone sur l'énergie de formation de la lacune en considérant une énergie de liaison V-C de 1,00 eV au maximum. Dans le cas de la paire VO, l'énergie de liaison étant bien plus importante, les conséquences sur les propriétés thermodynamiques de la lacune pourraient être plus significatives.

En conclusion, en présence d'une lacune :

- la configuration la plus stable pour les trois solutés est celle décentrée, car elle permet de concilier à la fois l'occupation de l'espace libre de la lacune et le maintien des liaisons X-Fe ;
- les trois solutés interagissent fortement avec la lacune. Leur énergie de liaison augmente suivant la taille effective des solutés dans le fer, *i.e.* l'interaction V-O est la plus forte ;
- si les lacunes sont pré-existantes, elles peuvent stabiliser les atomes d'oxygène avec une énergie quasiment nulle.

Dans la suite de l'étude, les solutés seront uniquement situés en site octaédrique, qui est leur site préférentiel dans le fer α parfait ou à proximité d'une lacune.

III.2 Analyse des interactions soluté-soluté interstitiels

Les analyses des interactions soluté-soluté sans la présence de lacunes précèdent celles des amas lacunes-solutés $V_n X_m$. La figure III.6 représente les énergies de liaison des paires X_2 en fonction de la distance entre les deux solutés. Les interactions $X-X$ sont répulsives si les deux solutés sont dans les positions 1^{er} et 2^e nn . La matrice de fer s'accommode en effet difficilement de la présence de deux solutés très proches l'un de l'autre. La paire N_2 est même instable lorsque les deux solutés sont 1^{er} nn . Il est intéressant de noter que la paire O_2 est moins répulsive que les paires N_2 et C_2 à courte distance alors que les atomes d'oxygène occupent un plus grand volume effectif dans la matrice de fer. À plus grande distance, les interactions C-C et N-N sont très faibles ($< 0,10$ eV), voire répulsives, alors que les O-O sont très clairement attractives pour les configurations 3^e et 4^e nn ($E^b(O_2, 3^e nn) = 0,19$ eV et $E^b(O_2, 4^e nn) = 0,24$ eV). Les atomes d'oxygène peuvent donc s'agglomérer dans le fer α en l'absence de lacunes contrairement aux atomes d'azote ou de carbone.

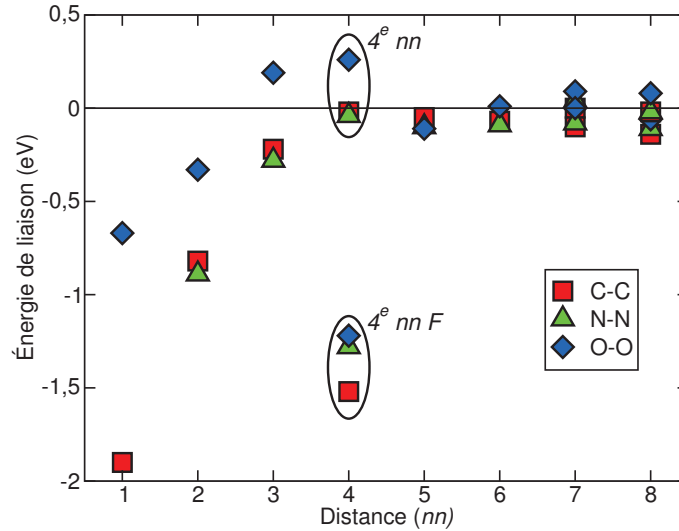


FIGURE III.6 – Énergies de liaison (eV) des paires X_2 en fonction de la distance nn entre les solutés (Figure II.5) pour $X = C$ (carrés rouges), N (triangles verts) et O (losanges bleus). Il est à noter qu'il existe deux configurations non équivalentes pour les distances 4^e et 8^e nn . Sur la figure, les deux cas 8^e nn ne sont pas différenciables.

L'évolution des énergies de liaison de la paire X_2 en fonction de la distance qui sépare les deux éléments suit la même tendance générale que celle des analyses DFT rapportées par Domain *et al.* (C et N) et Claisse *et al.* (O) [113, 7]. Néanmoins, un écart d'environ 0,10 eV est constaté pour la paire O_2 . En particulier, nos résultats

prévoient que la paire O_2 soit stable en 3^e nn à la différence de ceux de Claisse *et al.*. Cet écart pourrait s'expliquer par les différentes implémentations de code DFT utilisées (le code VASP, des pseudo-potentiels PAW-PBE, une supercellule de 250 atomes de fer, une grille de points k $3 \times 3 \times 3$, une relaxation structurale à volume constant dans le cas de Claisse *et al.*, et le code SIESTA, des pseudo-potentiels à normes conservées PBE, une supercellule de 128 atomes, une grille de points k $2 \times 2 \times 2$, une relaxation structurale à pression constante nulle dans le nôtre). Par conséquent, les configurations des amas de taille supérieure auront une géométrie différente dans nos deux études. En effet, le fait qu'il n'y ait que des attractions au niveau des atomes d'oxygène en position 4^e nn va limiter les amas de plus grandes tailles à des amas plans (Figure III.7 (b)) [7]. À l'opposé, les amas les plus stables sont plutôt constitués de deux plans séparés d'un demi-paramètre de maille dans le cas où la configuration 3^e nn O-O est attractive (Figure III.7 (a)).

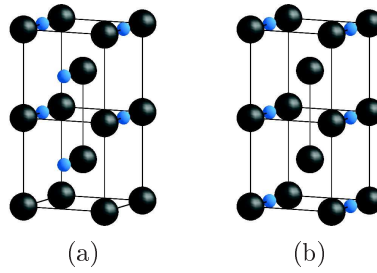


FIGURE III.7 – Représentation de l'amas O_6 (a) dans la configuration la plus stable obtenue dans cette étude et (b) dans celle conjecturée si la liaison O-O 3^e nn est répulsive. Dans le premier cas, les atomes s'agencent sous la forme de deux plaques séparées d'un demi paramètre de maille, alors que dans le second, ils ne forment qu'une seule plaque où les atomes d'oxygène sont toujours 4^e nn les uns des autres au minimum.

L'attraction entre deux atomes d'oxygène à courte distance, à la différence des deux autres solutés, est cohérente avec sa très faible limite de solubilité dans le fer : dès que deux atomes sont visibles, ils pourraient potentiellement conduire à la précipitation d'un oxyde de fer. En effet, l'oxygène a la limite de solubilité la plus faible des trois éléments, tellement faible qu'aucune valeur n'a pu être clairement estimée expérimentalement [205, 198]. Pour des températures supérieures à 500 K, elle a été mesurée expérimentalement à 100 appm au maximum pour le carbone [187, 188, 189] et 1000 appm pour l'azote [190]. Afin de comprendre les origines de l'attraction non négligeable qui peut exister entre les atomes d'oxygène, la configuration de la paire O_2 la plus stable est examinée : la configuration 4^e nn . Deux configurations 4^e nn non-équivalentes existent (Figure II.5) : dans l'une, un atome de fer est situé entre les deux solutés conduisant à un cas énergétiquement défavorable (4^e nn F), et, dans

l'autre, il n'y a aucun atome de fer entre les atomes d'oxygène. Cette dernière est la plus favorable de la paire O_2 (4^e nn).

Le point que nous cherchons à élucider par la suite est la raison pour laquelle la paire O_2 est attractive en position 4^e nn à la différence de C_2 et N_2 . Compte tenu du fort volume de l'oxygène dans le fer, la première hypothèse que nous souhaitons vérifier est de savoir si la paire O_2 4^e nn déforme le réseau métallique différemment des paires C_2 et N_2 , de telle sorte que le système total soit plus stable. Pour y répondre, l'énergie de distorsion du réseau a été calculée pour les trois paires C_2 , N_2 et O_2 . Elles valent pour la configuration 4^e nn respectivement 1,88 eV, 1,90 eV et 2,87 eV. L'énergie de distorsion la plus élevée est sans surprise celle de la paire O_2 , O ayant le plus grand volume effectif dans le fer. Pour mieux comprendre la spécificité de la position 4^e nn , l'énergie de distorsion a également été calculée pour les trois paires dans une configuration où les solutés sont assez éloignés de telle sorte que l'énergie de liaison de la paire X_2 soit négligeable : la configuration 6^e nn . Il s'avère que les énergies de distorsion sont semblables entre les configurations 4^e et 6^e nn . La variation la plus importante est observée dans le cas du carbone avec une différence d'énergie de 0,07 eV. La déformation du réseau de fer n'explique donc pas l'attraction importante de la paire O_2 dans la configuration 4^e nn . C'est pourquoi les modifications locales des propriétés des interactions X -Fe et X -X ont été étudiées.

Tableau III.4 – Volume de Voronoï ($\text{\AA}^3$) et moment magnétique (μ_B) des atomes de fer 1^{er} nn des solutés de la paire X_2 en position 4^e nn . Pour comparaison, le volume de Voronoï d'un atome de fer d'un réseau parfait vaut 11,93 $\text{\AA}^3$ et son moment magnétique est 2,32 μ_B .

	C	N	O
Volume de Voronoï ($\text{\AA}^3$)	10,94	10,97	11,27
Moment magnétique (μ_B)	1,78	1,71	2,18

Le volume de Voronoï des solutés de la paire X_2 en configuration 4^e nn ainsi que celui des atomes de fer 1^{er} nn de ces derniers ont été estimés. Le volume de Voronoï des solutés vaut respectivement 8,07, 7,33 et 7,21 $\text{\AA}^3$ pour O_2 , N_2 et C_2 . Le volume effectif des atomes d'oxygène est plus grand que celui des atomes d'azote et de carbone. Concernant les atomes de fer voisins de la paire X_2 , il est intéressant de constater que le volume de Voronoï de ceux au voisinage de O_2 est plus proche de celui d'un atome de fer de la matrice de fer α parfaite que celui situé à côté des paires N_2 et C_2 (Tableau III.4). En accord avec les effets magnéto-volumiques,

les moments magnétiques des atomes de fer autour de la paire O_2 sont moins atténués que ceux éloignés des solutés (Tableau III.4). Ce phénomène relie en effet le magnétisme aux changements volumiques du réseau [206]. Finalement, c'est l'atome d'oxygène qui altère le moins les propriétés locales des atomes de fer voisins. Les modifications locales des propriétés des atomes de fer voisins de la paire O_2 pourraient ainsi contribuer à rendre attractive cette paire de solutés.

En conclusion,

- les atomes de carbone et d'azote sont répulsifs entre eux dans la matrice de fer à courte distance. À l'inverse, sur une plus longue distance, leurs interactions sont soit quasiment nulles soit répulsives ;
- l'interaction O-O est attractive lorsque les solutés sont 3^e et 4^e *nn* avec une énergie de liaison d'environ 0,20 eV.

III.3 Description des amas lacunes-solutés interstitiels

III.3.1 Amas contenant des solutés d'une même espèce

Les configurations des amas lacunes-solutés V_nX_m de basses énergies ont été déterminées pour n et m variant de 1 à 4 et X représentant C, N ou O. Quelques-uns de ces amas sont représentés dans la figure III.8. Le schéma des configurations est similaire à celui observé dans la paire VX : les solutés occupent partiellement le volume libre des lacunes afin de relaxer les pressions locales tout en gardant au maximum les interactions avec les atomes de fer voisins.

L'étude de l'amas VX_2 est approfondie, car il est représentatif du comportement des plus grands amas. L'amas VC_2 (Figure III.8 (a)) diffère de VN_2 et VO_2 (Figure III.8 (b)). Le fort caractère covalent du carbone induit la formation d'un dimère C_2 autour de la lacune. À l'inverse, les deux atomes d'oxygène ou d'azote préfèrent être 4^e *nn* l'un de l'autre tout en occupant les sites 1^{re} *nn* de la lacune. Afin d'illustrer ces différences sont tracées les cartes de densité de charge correspondant aux amas VC_2 et VO_2 dans la configuration la plus stable (Figures III.8 (a) et (b) respectivement) dans le plan (010) (Figure III.9). Le résultat marquant est la présence d'une forte accumulation de charge entre les deux atomes de carbone de l'amas VC_2 dans l'état fondamental correspondant à une liaison covalente (Figure III.9 (a)). Cette liaison covalente a été particulièrement caractérisée dans des études DFT [113, 114, 117], car elle est difficile à reproduire dans les potentiels empiriques de type EAM (*Embedded*

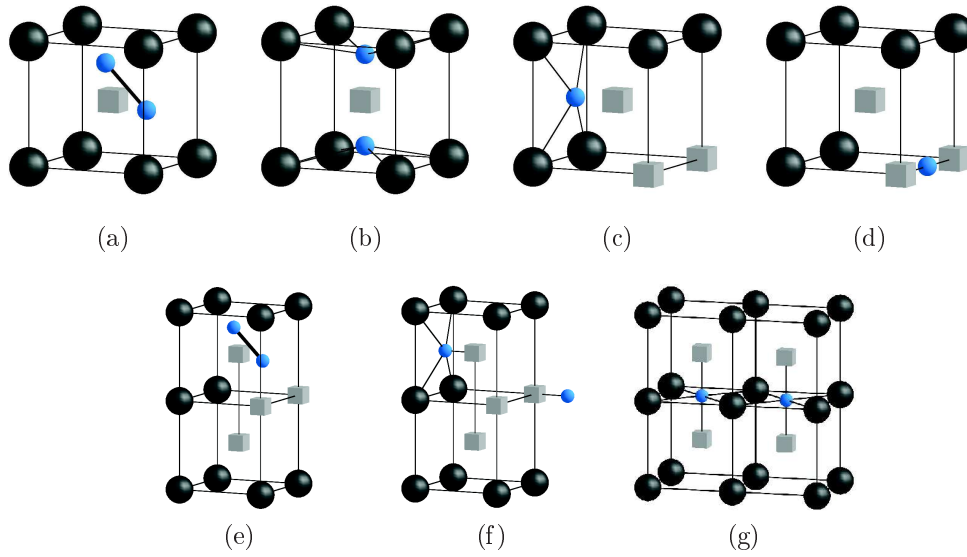


FIGURE III.8 – Représentation des amas de basses énergies de : (a) VC_2 , (b) VO_2 (and VN_2), (c) V_3C (and V_3N), (d) V_3O , (e) V_4C_2 , (f) V_4N_2 and (g) V_4O_2 . Les sphères bleues et noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

Atom Method). Hepburn et Ackland en ont développé un qui permet de décrire cette liaison, au détriment néanmoins d'autres propriétés [122]. La liaison covalente métallique est également complexe à reproduire à partir de modèles d'interaction uniquement définis en termes de paires, car l'interaction $VC-C$ n'est pas additive. Paxton *et al.* ont effectué une analyse détaillée du dimère C_2 afin de comprendre les causes de la stabilité de la configuration de ce dernier en présence d'une lacune (Figure III.9 (a)) [117]. Il est important de noter qu'une telle liaison covalente $C-C$ se forme uniquement si une lacune est située à côté des atomes de carbone.

En ce qui concerne l'oxygène, les deux atomes de solutés proches d'une lacune présentent le même comportement dans les deux configurations considérées : la configuration avec deux atomes d'oxygène 4^e *nn* à côté d'une lacune (état fondamental, représenté dans la figure III.8 (b)), et la configuration préférentielle de l'amas VC_2 (les atomes d'oxygène sont 2^e *nn* l'un de l'autre et 1^{er} *nn* de la lacune, représentée dans la figure III.8 (a)). Aucune liaison covalente ne se forme entre les deux atomes d'oxygène. En outre, la distribution des charges est plutôt localisée et polarisée autour des deux atomes d'oxygène dans les deux cas. La distribution des charges autour de l'amas VN_2 est similaire à celle de l'amas VO_2 .

Le cas des amas composés de quatre lacunes et de plusieurs atomes d'oxygène V_4O_m est également remarquable. Alors que la configuration de plus basse énergie de V_4 est compacte (Figure III.10 (a)), les lacunes tendent à se positionner dans un plan $\{001\}$ en présence d'un, deux ou trois atomes d'oxygène (Figure III.8 (g)).

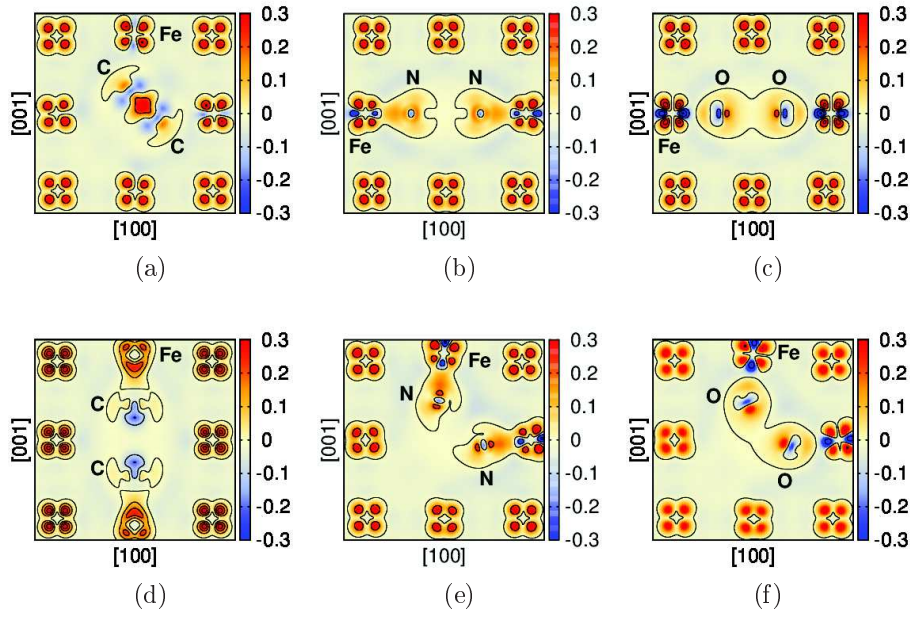


FIGURE III.9 – Carte de densité de charge différentielles ($\text{eV}/\text{\AA}^3$) dans le plan (010) de (a) VC_2 , (b) VN_2 et (c) VO_2 dans la configuration la plus stable et (d) VC_2 dans la configuration de plus basse énergie de VO_2 , et (e) VN_2 et (f) VO_2 dans la configuration de plus basse énergie de VC_2 .

Ce type de configuration permet à deux atomes d'oxygène d'être 1^{er} *nn* de deux lacunes, réduisant fortement la déformation du réseau.

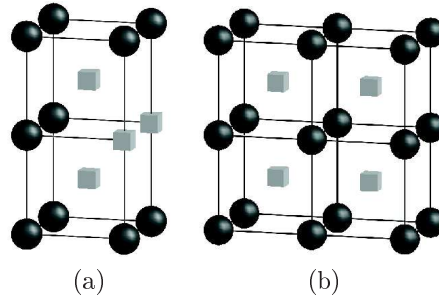


FIGURE III.10 – Représentation des amas V_4 (a) dans l'état fondamental et (b) dans une configuration plane. Les sphères noires représentent les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

Il est aussi apparu intéressant de vérifier la possibilité pour une molécule de dioxygène ou diazote de se former dans ce type d'amas lacunaire. Plusieurs configurations ont été testées en présence d'une, deux, voire six lacunes. Il s'est avéré que O_2 est instable dans V et V_2 : la molécule se dissocie. Dans V_6 , la molécule O_2 est métastable, mais beaucoup moins stable qu'une configuration où les deux atomes d'oxygène sont éloignés l'un de l'autre ($\Delta E = 3,91$ eV). La molécule N_2 quant à elle est métastable à la fois dans V et V_6 . Néanmoins, la différence énergétique entre

les configurations dissociées et celles sous la forme de molécules est élevée ($\Delta E = 1,38$ eV et $3,12$ eV respectivement pour V et V_6). Ce résultat concorde avec l'attraction des solutés pour les atomes de fer. Ce comportement a également été observé par Hayward *et al.* dans le cas des atomes d'hydrogène dans le fer qui ont démontré que les molécules H_2 sont instables dans des amas composés de 9 lacunes [106]. Au vu de ces résultats, nous pouvons supposer que, dans une cavité, les solutés étudiés ont tendance à tapisser sa surface plutôt que se placer en son milieu sous la forme de molécule ou de dimère.

La figure III.11 représente l'énergie de liaison correspondant aux réactions d'ajouts d'un soluté du type $V_nX_{m-1} + X \rightarrow V_nX_m$ en fonction du nombre de solutés contenus dans l'amas. À l'exception des amas VC_4 , VN_3 et VN_4 , les énergies de liaison sont positives et systématiquement supérieures aux énergies de liaison des réactions $X_{m-1} + X \rightarrow X_m$ correspondant au cas sans lacune. Par conséquent, la formation de ces amas par ajout d'un soluté est énergétiquement avantageuse. De plus, les lacunes favorisent la création d'amas de solutés.

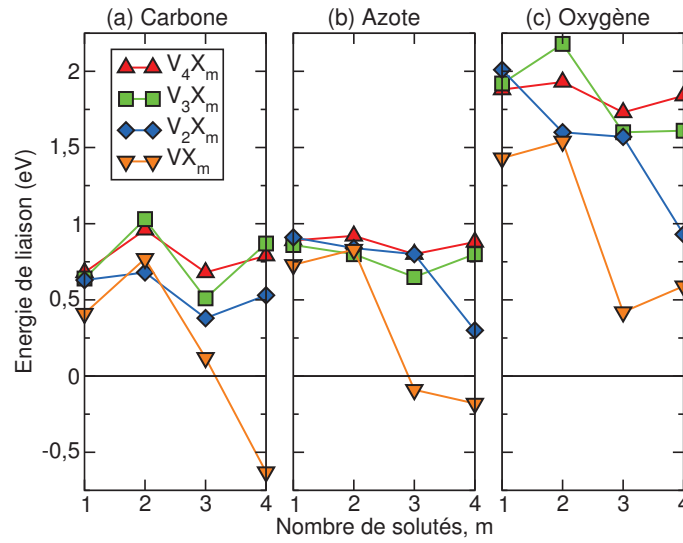


FIGURE III.11 – Énergie de liaison (eV) des réactions d'ajout d'un atome de soluté (réaction de type $V_nX_{m-1} + X \rightarrow V_nX_m$) pour $X = C, N$ et O et pour n et m allant jusqu'à 4. Les énergies de liaison positives indiquent que les réactions sont exothermiques.

La figure III.11 permet aussi de mettre en évidence deux régimes distincts : un régime dit « saturé » où il y a plus de solutés que de lacunes, et un dit « sous-saturé » où les lacunes sont en excès. Dans le régime « saturé », le volume libre disponible est le facteur limitant. C'est pourquoi l'énergie de liaison décroît rapidement quand le nombre de solutés contenus dans l'amas m augmente. C'est par exemple le cas des amas VX_3 , VX_4 ($X = C, N, O$), V_2N_4 et V_2O_4 . Dans le régime « sous-saturé »,

deux comportements distincts peuvent être observés selon le type de solutés C, N ou O. Les énergies de liaison correspondant aux réactions $V_nC_{m-1} + C \rightarrow V_nC_m$ présentent d'importantes oscillations. Elles augmentent fortement quand le nombre d'atomes de carbone dans l'amas m est pair. C'est en effet la conséquence de la formation d'un dimère de carbone très stable (Figure III.8). En outre, l'énergie d'ajout d'un atome d'azote à l'amas V_nN_m est relativement constante en fonction du nombre d'atomes d'azote, et est d'ailleurs équivalente à la valeur de $E^b(VN) = 0,73$ eV. En effet, quand un atome d'azote est ajouté à un amas, l'énergie d'ajout est principalement due à la création de l'interaction V-N. Tous les atomes d'azote sont au moins 4^e *nn* les uns des autres ; l'interaction N-N dans les amas est de ce fait négligeable. Pour les amas V_nO_m , non seulement la paire VO a une énergie de liaison importante, mais les atomes d'oxygène interagissent entre eux lorsqu'ils sont 3^e et 4^e *nn* l'un de l'autre. C'est pourquoi l'énergie d'ajout des amas est systématiquement supérieure de 1 eV à celle des amas V_nN_m et V_nC_m (Figure III.11).

En conclusion,

- les lacunes favorisent l'agglomération des solutés dans le fer α ;
- les amas V_nX_m , avec n et m variant de 1 à 4 et X étant C, N ou O, sont énergétiquement stables, exceptés les amas VC_4 , VN_3 et VN_4 ;
- les amas lacunes-oxygène sont plus stables que ceux composés d'atomes de carbone ou d'azote ;
- le comportement des amas dépend du type d'interaction entre le soluté et les atomes de fer (ionique ou covalent).

III.3.2 Amas contenant des solutés de différentes espèces

Les trois solutés C, N et O sont toujours présents dans les aciers. Ces solutés peuvent donc potentiellement interagir entre eux et former des amas dénommés hétérogènes en présence ou non de lacunes. Les interactions entre deux solutés de différentes espèces dans la matrice de fer sont tout d'abord décrites. L'énergie de liaison d'une paire XZ (X et $Z = C, N$ or O) a été calculée dans différentes configurations (Tableau III.5). Quatre configurations seulement ont été retenues pour l'étude de ces amas : 3^e, 4^e, 5^e et 7^e *nn* qui correspondent aux configurations dans lesquelles au moins une énergie de liaison de la paire X_2 est positive ou nulle. La paire CN est toujours répulsive ou inexistante quelle que soit la configuration considérée, résultat en accord avec les valeurs DFT de You *et al.* [207]. Les paires CO et NO peuvent être au contraire attractives, même si leurs énergies de liaison sont faibles (de l'ordre de 0,10 eV). Des amas hétérogènes pourraient donc être présents

seulement à très basses températures.

Tableau III.5 – Énergie de liaison (eV) des paires XZ composées de deux solutés d'espèces différentes dans plusieurs positions nn (Figure II.5).

	CN	CO	NO
3 ^e nn	-0,23	-0,15	-0,14
4 ^e nn	0,01	0,05	0,12
5 ^e nn	-0,05	0,01	0,06
7 ^e nn F	0,05	0,10	0,10

Compte tenu de la forte interaction entre les solutés et les lacunes, il est apparu pertinent d'étudier l'interaction d'un soluté Z avec une paire VX déjà existante. Pour les trois amas, la configuration de plus basse énergie est celle représentée dans la figure III.8 (b) dans laquelle chaque soluté appartient à une espèce différente. La même configuration est obtenue par You *et al.* pour l'amas VCN le plus stable [207]. Les énergies de liaison totale des amas VXZ ont été calculées pour les trois amas suivant l'équation (II.15). Cette énergie représente le gain d'énergie quand les trois éléments interagissent par rapport au cas où ils sont isolés les uns des autres. Elle vaut respectivement 1,18, 1,88 et 2,26 eV pour VCN , VCO et VNO (Tableau III.6). La formation des amas VCN , VCO et VNO est donc toujours énergétiquement favorable. D'un point de vue quantitatif, l'énergie de liaison totale de l'amas VCN est 0,40 eV inférieure à celle calculée par You *et al.* avec le code CASTEP dans une supercellule de 128 atomes et en utilisant un pseudo-potentiel ultra-doux de type Vanderbilt [207]. Nos résultats sont également relativement différents des leurs dans les autres configurations de plus hautes énergies considérées. Il en est de même que pour les énergies de liaison totale des amas VC_2 et VN_2 . L'écart avec les énergies de liaison que nous avons calculées réside donc potentiellement dans les implémentations du code DFT utilisées. Néanmoins, l'amas hétérogène VCN est dans les deux cas énergétiquement moins stable que VN_2 . La principale différence est l'écart relatif d'énergie entre les trois amas : par exemple, entre les amas VC_2 et VCN , il est nul selon nos données, alors qu'il vaut 0,40 eV selon You *et al.*. Par conséquent, la distribution d'amas à l'équilibre pourrait être impactée et ainsi l'énergie de formation de la lacune par exemple [208].

La tendance à former des amas VXZ est comparée à celle des amas homogènes en termes d'énergie de liaison totale (Tableau III.6). L'amas VO_2 possède l'énergie

Tableau III.6 – Énergie de liaison totale (eV) des amas VX_2 et VXZ .

	VC_2	VN_2	VO_2	VCN	VCO	VNO
$E^{bt}(VXY)$	1.18	1.56	2.97	1.18	1.88	2.26

de liaison totale la plus élevée. Par ailleurs, les amas VCO , VNO sont plus stables que VC_2 et VN_2 , car la forte attraction $V-O$ permet de les stabiliser encore plus. De plus, à la différence des amas VX_2 , les énergies de liaison des amas VXZ sont additives, *i.e.* la somme des interactions de paires dont l'amas est constitué ($\sum$) vaut l'énergie de liaison totale de l'amas (Tableau III.7). Cependant, cela ne signifie pas que les amas plus gros de type $V_lX_nZ_m$ présentent les mêmes caractéristiques.

 Tableau III.7 – Énergie de liaison totale (eV) des amas VX_2 et VXZ comparée à la somme des interactions respectives qui apparaissent dans l'amas telle que $\sum = E^b(VX) + E^b(VZ) + E^b(XZ)$.

X	Z	$E^b(VX)$ (eV)	$E^b(VZ)$ (eV)	$E^b(XZ)$ (eV)	$\sum$ (eV)	$E^b(VXZ)$ (eV)
C	C	0.41	0.41	-0.81	0.01	1.18
N	N	0.73	0.73	-0.04	1.42	1.56
O	O	1.43	1.43	0.26	3.12	2.97
C	N	0.41	0.73	0.01	1.15	1.18
C	O	0.41	1.43	0.05	1.89	1.88
N	O	0.73	1.43	0.12	2.28	2.26

Comme pour les amas homogènes, la possibilité de créer des molécules CO et NO , ou un dimère CN a été vérifiée en présence d'une ou de six lacunes. Les conclusions sont identiques à celles précédentes : des molécules/dimères peuvent être métastables (CO dans V et V_6 , NO dans V_6 et CN dans V), mais sont énergétiquement beaucoup moins stables que les configurations dissociées ($\Delta E = 0,62$ eV et $0,89$ eV pour CO dans V et V_6 , $\Delta E = 2,54$ eV pour NO dans V_6 et $0,21$ eV pour CN dans V).

En conclusion,

- la formation d'amas hétérogènes XZ est très peu favorable d'un point de vue énergétique.
- des amas hétérogènes VXZ peuvent néanmoins être énergétiquement stables, voire plus stables que des amas homogènes.

De plus, l'analyse du comportement de ces amas homogènes en particulier indique que les modèles d'interaction de paires ne sont pas suffisants pour reproduire les énergies des amas. Dans le cas du carbone, la cause principale est la formation de la liaison covalente C-C. Pour l'azote et l'oxygène, l'origine du problème est plutôt due à la symétrie dans les modèles d'interaction. En effet, dans les calculs DFT, les atomes ont la possibilité de se relaxer pour trouver leurs configurations de plus basses énergies. Au contraire, dans les modèles d'interaction, les atomes sont réduits à occuper des sites parfaits d'un réseau. Or, il a précédemment été mis en évidence que, dans les paires VX , les solutés X ne sont pas dans un site octaédrique parfait alors que c'est le cas par exemple pour l'atome d'azote dans l'amas V_2N . La relaxation des solutés dans la matrice doit donc être également prise en compte dans les modèles d'interaction. Dans les travaux de thèse de Schuler, ces données DFT sur le comportement des petits amas ont été exploitées pour développer un modèle d'interaction sur réseau pour les systèmes contenant du carbone, de l'azote, de l'oxygène et des lacunes dans le fer [209]. Ces modèles sont non seulement basés sur des paires, mais aussi sur des triplés et des quadruplés afin de contraindre le système à reproduire les résultats obtenus à l'échelle électronique. Ils ont permis par exemple d'établir l'influence de l'oxygène sur les propriétés thermodynamiques de la lacune dans le fer α : même si sa concentration à l'équilibre est très faible, la forte interaction V-O conduit l'oxygène à avoir un effet significatif sur l'énergie de formation de la lacune, contrairement au carbone comme la littérature le suggère souvent [208]. Ces modèles permettent également de prévoir les énergies et les configurations des amas de plus grandes tailles. Un traitement statistique de ces configurations a été utilisé pour révéler le rôle des lacunes sur la limite de solubilité des solutés dans le fer grâce aux interactions $V-X$ non négligeables [210].

Finalement, les analyses effectuées au cours de ce chapitre sont non seulement importantes pour comprendre le comportement des solutés en présence de lacunes à l'échelle électronique mais également pour paramétrer des modèles à plus grande échelle qui mettent en évidence les conséquences thermodynamiques des propriétés atomiques. Néanmoins, il a été montré que des disparités plus ou moins significatives existent dans les résultats obtenus avec des implémentations différentes de la méthode DFT sur des propriétés clés telles que l'énergie de liaison de la paire VC ou

O₂. Il est donc important d'en tenir compte dans une étude de sensibilité des propriétés thermodynamiques afin d'estimer les potentiels impacts des barres d'erreurs des données *ab initio*.

III.4 Conclusion

L'étude systématique du comportement des solutés interstitiels C, N et O et de leurs interactions avec les lacunes dans le fer α a été réalisée à partir de calculs DFT. La stabilité des solutés dans le fer est conditionnée par le type d'interaction entre ces derniers et les atomes de fer. La force de cette interaction diminue de C vers O (covalent vers ionique) en suivant l'ordre du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Le volume de Voronoï permet ainsi de comprendre la stabilité relative du site octaédrique de ces éléments au détriment du site tétraédrique qui possède un plus grand volume libre. Le volume de Voronoï explique également les différences des énergies d'interaction entre les différents solutés et la lacune : plus ce volume est large, plus la liaison $V-X$ est forte.

Lorsqu'il se trouve proche d'une lacune, le soluté doit concilier le fait de maintenir des interactions avec les atomes de fer voisins tout en occupant une partie du volume libre de la lacune. Cet équilibre conduit le soluté à se situer dans une configuration décentrée entre la lacune et un site octaédrique parfait.

Les configurations des amas de basses énergies lacunes-solutés V_nX_m ont été examinées, n et m allant de 1 à 4. La présence des lacunes améliore l'agglomération des solutés. De plus, les configurations des amas diffèrent selon les caractéristiques électroniques des solutés. La formation de dimères de carbone est énergétiquement très favorable compte tenu de la forte liaison covalente C-C, contrairement aux cas de l'azote et de l'oxygène. Ce phénomène conduit à d'importantes oscillations dans l'énergie de liaison des réactions du type $V_nC_{m-1} + C \rightarrow V_nC_m$. Par ailleurs, l'énergie de liaison d'ajout d'un soluté d'azote dans un amas V_nX_{m-1} est pratiquement constante et vaut l'énergie de liaison de la paire VN. Finalement, grâce à la forte attraction lacune-oxygène les énergies de liaison des amas V_nO_m sont environ 1 eV plus élevées que celles correspondantes à C ou N.

Des petits amas hétérogènes VXY contenant des solutés de différentes espèces ont été étudiés. Les amas VOC et VON ont une énergie de liaison totale plus élevée que VC₂ et VN₂. L'amas VO₂ reste néanmoins le plus stable de tous les amas hétérogènes ou homogènes. Il est important de mentionner que la prédominance d'un amas hétérogène ou homogène dans une solution solide dépend aussi de la concentration respective de chacun des solutés et de la température.

De manière plus générale, la comparaison systématique des propriétés des amas lacunes-solutés $V_n X_m$ pour les trois solutés interstitiels C, N et O permet de mieux comprendre la tendance générale des propriétés des solutés interstitiels dans des métaux. Nous pourrions potentiellement élargir nos conclusions à d'autres matériaux de même structure tels que le tungstène, le molybdène ou le niobium. De plus, l'étude des petits amas permet de mettre en évidence les points importants qui régissent les propriétés des amas aux échelles supérieures. La prédiction des configurations et des énergies des amas de plus grandes tailles est ainsi possible. Enfin, l'ensemble de ces analyses sur le comportement de ces amas permet de révéler des propriétés à l'échelle électronique qui peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés thermodynamiques du matériau à plus grande échelle. En particulier, la forte interaction lacune-oxygène peut avoir un effet sur l'énergie de mise en solution de la lacune et sur la concentration totale d'oxygène dans le fer α .

Ainsi, des amas contenant des lacunes et des solutés interstitiels énergétiquement stables existent. Le chapitre IV est consacré à l'étude de leurs propriétés cinétiques.

Chapitre IV

Étude *ab initio* de la mobilité des amas lacunes-solutés interstitiels (C, N et O) dans le fer α

Les amas lacunes-solutés interstitiels V_nX_m sont généralement considérés comme immobiles par rapport aux monomères (V ou X) dans des études sur les propriétés cinétiques des solutés et des défauts ponctuels dans les métaux [107, 108, 129, 118, 128]. La formation de ce type d'amas a pour conséquence de ralentir la mobilité moyenne des défauts. D'une part, à la différence des solutés substitutionnels, les solutés interstitiels peuvent diffuser à travers les sites interstitiels du réseau sans l'aide de lacune. Or, l'énergie de migration des solutés interstitiels et certaines barrières de sauts du soluté contenu dans une paire lacune-soluté VX pour $X = \text{C, N et O}$ ont été calculées par des méthodes de type *ab initio* [113, 1, 125, 126, 114, 127]. Ces études ont révélé que les barrières des sauts des solutés (C, N et O) augmentent lorsqu'ils sont proches d'une lacune à cause de leur forte interaction [113, 1, 125, 126, 114, 127]. D'autre part, il a été montré expérimentalement que les solutés interstitiels, même en très faible concentration, influencent la diffusion de la lacune [112, 107, 108]

Cependant, Fu *et al.* ont démontré que les amas lacunaires purs V_2 et V_3 possèdent une énergie de migration semblable ou inférieure à celle de la mono-lacune V [104].

Fort de ce constat, il est apparu intéressant de caractériser les propriétés cinétiques des petits amas lacunes-solutés V_nX_m énergétiquement stables dans le fer α auxquelles ce chapitre est consacré. Deux types d'amas ont été analysés : les amas dominants à l'équilibre thermique (VX et VX_2) [114, 118, 209] et ceux qui sont les plus petits amas V_nX_m susceptibles de se former en présence de lacunes en excès, comme dans le cas du broyage ou sous irradiation (V_2X et V_3X). Plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu après la formation de l'amas : (i) la diffusion de l'amas :

il migre sans se dissocier, et son centre de masse se déplace dans le réseau ; (ii) sa dissociation : une partie de l'amas (généralement un monomère X ou V) est émis de l'amas, puis s'éloigne de ce dernier ; (iii) le mouvement de cage : des éléments de l'amas peuvent bouger autour de ce dernier mais sans translation de son centre de masse. L'exemple le plus simple est le cas d'un soluté qui tourne autour d'une lacune. Ces trois mécanismes sont analysés dans ce chapitre, même si seuls les deux premiers peuvent conduire à la diffusion à longue portée des éléments constituant l'amas.

Cette approche couplée à la comparaison systématique du carbone, de l'azote et de l'oxygène a également comme ambition de mettre en évidence une tendance potentielle des propriétés cinétiques des solutés interstitiels.

L'objectif a été enfin de compléter notre connaissance sur la mobilité des solutés interstitiels en présence de lacunes afin de mieux interpréter et modéliser les études expérimentales.

La démarche suivie pour déterminer les propriétés cinétiques des amas lacunes-solutés a été la suivante :

- les barrières de migration des solutés interstitiels ont été évaluées pour servir de référence afin de les comparer à la mobilité des amas lacunes-solutés,
- les configurations intermédiaires des amas lacunes-solutés considérés ont été méthodiquement explorées aux environs de celle de plus basse énergie,
- les barrières des sauts du soluté et de la lacune ont été systématiquement évaluées entre la configuration de plus basse énergie et celles de plus haute énergie dans ses environs,
- les chemins de migration de plus basse énergie ont été déterminés à partir de l'ensemble de ces barrières.

IV.1 Évaluation de la barrière de migration des solutés interstitiels

Nous venons de redémontrer dans le chapitre III que le site octaédrique est le plus stable pour le carbone, l'azote et l'oxygène dans la matrice de fer α . Ces solutés interstitiels ont la possibilité de migrer entre différents sites octaédriques dans le réseau, sans le support de lacunes. La configuration du point col ainsi que son énergie ont été évaluées à l'aide de la méthode « drag », décrite dans la partie II.2.6.3. Il a été ainsi montré que le point col est le site tétraédrique pour les trois éléments. Le fait que ce site soit un point col et non une position métastable concorde avec de précédents résultats DFT [113, 7], et a été confirmé par une analyse des modes de

vibrations du réseau. Les phonons ont été calculés par la méthode des différences finies implémentée dans le code SIESTA dans l'approximation quasi-harmonique. La matrice Hessienne a été déterminée en déplaçant chaque atome de 0,04 bohr dans six directions. Les critères de convergence sont plus sévères pour ce type de calcul, et valent 0,0015 eV/Å sur les forces et 2,5 kbar sur les contraintes. Étant donné que le site tétraédrique est le point col du chemin de migration du soluté isolé, l'énergie de migration correspond donc à la différence d'énergie du système où le soluté est en site octaédrique et celui où il est en site tétraédrique (Figure IV.1). Elle vaut respectivement 0,85, 0,64 et 0,56 eV pour C, N et O. Ces énergies de migration sont cohérentes avec celles rapportées par Domain *et al.* (C : 0,90 eV, N : 0,77 eV [113]), par Fu *et al.* (O : 0,60 eV [1]), par Claisse *et al.* (O : 0,48 eV [7]), par Bialon *et al.* (C : 0,89 eV, N : 0,72 eV, O : 0,47 eV [125]), et par Shang *et al.* (O : 0,50 eV [127]), ainsi qu'avec celles obtenues expérimentalement pour le carbone par Takaki *et al.* (C : 0,88 eV [108]) et Da Silva *et al.* (C : 0,81 eV [211]).

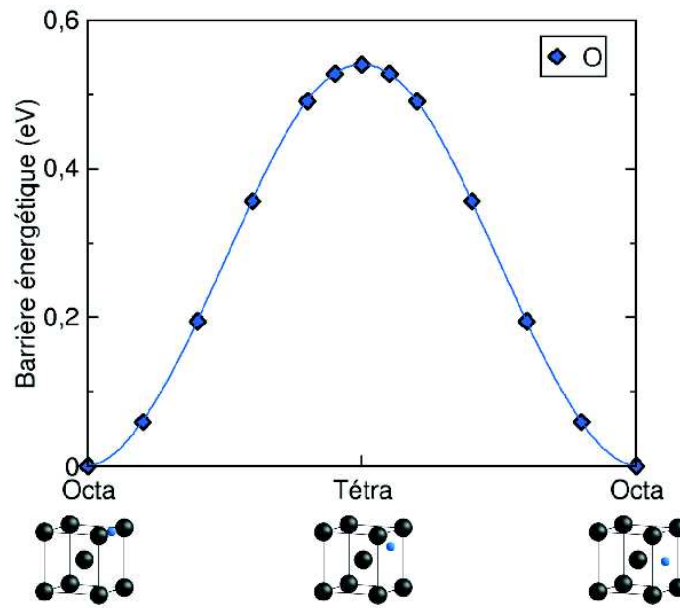


FIGURE IV.1 – Chemin de diffusion de l'atome d'oxygène de plus basse énergie.

Les énergies de migration décroissent de C vers O suivant leur position dans le tableau périodique de Mendeleïv. Cette tendance est analogue à la variation de la nature de l'interaction X-Fe (covalence/ionicité) décrite dans le chapitre III. En effet, le carbone forme de fortes liaisons covalentes très directionnelles avec les atomes de fer voisins. Le paysage énergétique autour de l'atome de carbone peut donc présenter des variations plus importantes que celui autour de l'atome d'oxygène, pour lequel son interaction avec les atomes de fer est isotrope.

Finalement, les énergies de migration des solutés interstitiels sont comparées avec

celle de la mono-lacune. Expérimentalement, la mono-lacune diffuse avec une énergie de migration de 0,55 eV [108] alors que les calculs DFT donnent des valeurs de l'ordre de 0,60-0,70 eV [201, 197]. Nos calculs conduisent à une énergie de migration de 0,69 eV. Ainsi, l'oxygène est plus mobile que la mono-lacune. *A contrario* pour le carbone, sa barrière de migration est supérieure à celle de la mono-lacune. Enfin, celle de l'azote est du même ordre de grandeur que celle de la mono-lacune.

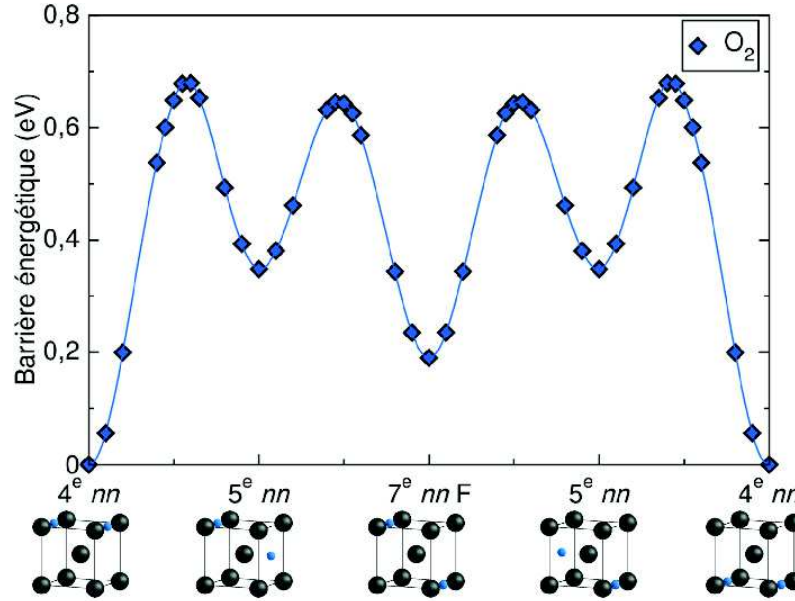
En conclusion,

- le carbone, l'azote et l'oxygène migrent dans la matrice de fer α via le mécanisme interstitiel en passant par le site tétraédrique ;
- les énergies de migration décroissent de C vers O suivant leur position dans le tableau périodique de Mendeleïv et la variation de la nature de l'interaction X -Fe ;
- l'oxygène a une énergie de migration (0,56 eV) plus basse que la mono-lacune (0,69 eV) alors que celle du carbone est plus élevée (0,85 eV) et celle de l'azote (0,64 eV) est du même ordre de grandeur que celle de la lacune.

IV.2 Mécanismes de migration de la paire O_2

La paire O_2 est la seule énergétiquement assez stable pour exister dans la matrice de fer α sans lacune (énergie de liaison de 0,26 eV). Étudier les mécanismes de migration de cette paire est donc également nécessaire à notre étude. Les deux atomes d'oxygène sont en position 4^e *nn* l'un de l'autre dans le cas le plus stable. La paire se déplace par sauts successifs des deux atomes d'oxygène (Figure IV.2) : un des deux atomes d'oxygène migre en position 5^e *nn*, puis 7^e *nn* F (une des configurations de la position 7^e *nn*) de l'autre atome d'oxygène. Puis, ce dernier effectue le chemin symétrique pour rejoindre le premier atome d'oxygène. Dans la configuration 5^e *nn*, la paire est considérée dissociée, l'énergie de liaison étant nulle. Le chemin complet de migration correspond donc à un mécanisme de dissociation et ré-association alternée. La barrière de migration globale de la paire O_2 vaut 0,68 eV, et est supérieure à celle du monomère d'oxygène (0,56 eV). L'énergie de dissociation totale de la paire vaut 0,80 eV. Ces deux dernières valeurs indiquent que la probabilité que la paire migre sans se dissocier complètement est non nulle.

En conclusion, la paire O_2 peut migrer sans présence de lacunes par un mécanisme de dissociation et ré-association alterné, avec une énergie de migration (0,68 eV) supérieure à celle de l'atome d'oxygène isolé (0,56 eV).

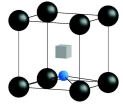
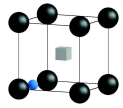
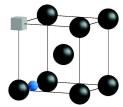
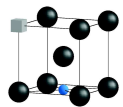
FIGURE IV.2 – Chemin de diffusion de la paire O_2 de plus basse énergie trouvé.

IV.3 Description des mécanismes de migration des paires lacune-soluté interstitiel

Les propriétés cinétiques de l'amas lacunes-solutés le plus élémentaire, à savoir la paire VX , sont examinées, pour $X = C, N$ et O . La configuration de plus basse énergie (la configuration 1^{re} nn représentée dans le tableau IV.1) est celle nommée décentrée (*cf.* Chapitre III) : le soluté est situé entre un site octaédrique parfait 1^{er} nn de la lacune et la lacune ($\simeq \frac{3}{8}a_0[001]$ de la lacune). Le soluté et la lacune sont donc très proches l'un de l'autre, les empêchant de se déplacer simultanément vers une configuration équivalente. Les chemins de migration de la paire VX nécessitent donc plusieurs étapes de sauts successives du soluté et/ou de la lacune.

Les barrières ont été calculées pour des sauts entre la configuration de plus basse énergie et celles dans son proche voisinage. L'ensemble de ces barrières des sauts du soluté et de la lacune ont permis d'identifier le chemin de migration le plus favorable, *i.e.* dont les barrières sont les plus faibles. Les configurations métastables intermédiaires examinées sont représentées dans le tableau IV.1. Elles sont désignées par la distance séparant le soluté à la lacune (Figure II.5). L'étude s'est limitée à des sauts allant jusqu'à la configuration 4^e nn . Au-delà, les éléments n'interagissent quasiment plus : on considère la paire complètement dissociée. Les barrières des sauts entre deux configurations sont évaluées dans les sens aller et retour (Tableau IV.2). Certaines de ces barrières ont été calculées par des méthodes DFT [113, 127] et potentiels empiriques [129]. La majorité d'entre elles concordent avec celles déter-

Tableau IV.1 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de la paire VX pour $X = \text{C}, \text{N}$ et O , respectivement associées à leur énergie de liaison relative à l'état fondamental (eV). Les énergies de liaison entre le soluté X et la lacune V à l'état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères bleues et noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

ΔE^b (eV)		C	N	O
1 ^{re} nn		0,00 (0,47)	0,00 (0,78)	0,00 (1,52)
2 ^e nn		0,58	0,58	0,94
3 ^e nn		0,49	0,77	1,47
4 ^e nn		0,24	0,58	1,17

minées dans nos travaux (différence de 0,15 eV au maximum). Domain *et al.* ont déterminé pour C et N les barrières des sauts de solutés $1^{\text{re}} nn \leftrightarrow 1^{\text{re}} nn$ (C : 0,40 et N : 1,00 eV), $1^{\text{re}} nn \leftrightarrow 2^{\text{e}} nn$ (C : 0,60 (aller) et 0,10 eV (retour), N : 1,00 (aller) et 0,40 eV (retour)) [113]. Shang *et al.* ont déterminé pour O les barrières des sauts du soluté $1^{\text{re}} nn \rightarrow 2^{\text{e}} nn$ (O : 0,90 eV (aller)), et $2^{\text{e}} nn \rightarrow 3^{\text{e}} nn$ (O : 0,77 eV) [127].

Il est à noter que les énergies de liaison obtenues dans ce chapitre sont calculées à volume constant pour être cohérent avec les conditions de calculs des énergies de migration. Elles sont analogues à 0,10 eV près à celles obtenues par calculs à pression constante dans le chapitre III. L'erreur systématique sur les énergies de migration due à l'approximation volume constant vaut également 0,10 eV au maximum (*cf* partie II.2.6.3).

Dans le cas où la configuration initiale est de plus basse énergie que celle d'arrivée, les barrières de migration des atomes d'azote et d'oxygène placés à côté d'une lacune sont égales ou supérieures à celles du soluté isolé. C'est le cas pour les sauts $1^{\text{re}} nn \rightarrow 2^{\text{e}} nn$, $2^{\text{e}} nn \rightarrow 3^{\text{e}} nn$ et $4^{\text{e}} nn \rightarrow 3^{\text{e}} nn$. Par ailleurs, les sauts de l'atome de carbone situé à côté d'une lacune (les sauts $1^{\text{re}} nn \rightarrow 2^{\text{e}} nn$, $2^{\text{e}} nn \leftrightarrow 3^{\text{e}} nn$ et $3^{\text{e}} nn \leftrightarrow 4^{\text{e}} nn$) ont une barrière de migration inférieure ou égale à celle du carbone isolé. Cependant, ces barrières de basses énergies ne conduisent pas nécessairement à la migration à longue portée de la paire VC .

La lacune proche d'un atome de soluté possède localement une barrière de migration semblable ou supérieure à celle de la lacune isolée qui vaut 0,69 eV, sauf dans le cas du saut $4^{\text{e}} nn \rightarrow 1^{\text{e}} nn$ qui ramène la lacune vers le soluté. De plus, pour la paire VC, l'énergie du saut de la lacune $1^{\text{e}} nn \rightarrow 4^{\text{e}} nn$ est 0,14 eV plus basse que celle de la mono-lacune isolée. Il est à noter que le saut de la lacune $1^{\text{e}} nn \leftrightarrow 2^{\text{e}} nn$ n'est pas décrit, car il n'est pas favorable d'un point de vue énergétique : la distance entre l'atome de fer migrant et le soluté devient faible rendant la barrière de migration très élevée par rapport à l'énergie de dissociation estimée dans l'équation (II.33). Néanmoins, Domain *et al.* ont pu déterminer les barrières de ces sauts pour le carbone et l'azote [113]. Cependant, nous supposons que les chemins de diffusion n'ont pas été déterminés entièrement. Les barrières qu'ils proposent correspondraient probablement à l'énergie du point intermédiaire entre les deux positions initiale et finale. D'après nos calculs, cette configuration ne correspond pas au point col du saut considéré mais est un minimum local intermédiaire.

Tableau IV.2 – Barrières des sauts pertinents pour la migration de la paire VX (eV) du soluté au voisinage de la lacune et de la lacune au voisinage du soluté, avec $X = \text{C, N et O}$.

Barrières énergétiques (eV)	C		N		O	
Saut de X	aller	retour	retour	retour	aller	retour
$1^{\text{e}} nn \leftrightarrow 1^{\text{e}} nn$	0,50	0,50	0,83	0,83	0,40	0,40
$1^{\text{e}} nn \leftrightarrow 2^{\text{e}} nn$	0,70	0,11	0,86	0,25	0,94	0,00
$2^{\text{e}} nn \leftrightarrow 3^{\text{e}} nn$	0,66	0,76	0,61	0,41	0,76	0,23
$3^{\text{e}} nn \leftrightarrow 4^{\text{e}} nn$	0,67	0,92	0,52	0,71	0,43	0,73
Saut de V	aller	retour	aller	retour	aller	retour
$1^{\text{e}} nn \leftrightarrow 4^{\text{e}} nn$	0,55	0,31	0,74	0,16	1,17	0,00
$2^{\text{e}} nn \leftrightarrow 3^{\text{e}} nn$	0,67	0,77	0,87	0,67	-	-
$3^{\text{e}} nn \leftrightarrow 4^{\text{e}} nn$	0,63	0,88	0,67	0,86	0,66	0,96

D'après nos résultats sur les barrières, la présence des paires VX dans une solution solide (pour au moins $X = \text{N et O}$) devrait ralentir en moyenne la diffusion des solutés. À partir de l'état fondamental de la paire VX , en considérant tous les

sauts possibles du soluté et de la lacune, il est possible de prévoir des chemins de migration énergétiquement favorables. Prenons comme exemple le cas de la paire VN. Une fois que cette dernière est formée, deux déplacements sont possibles : soit celui de la lacune, soit celui du soluté. La barrière nécessaire pour que la lacune puisse s'éloigner du soluté (*i.e.* $1^{\text{re}} nn \leftrightarrow 4^{\text{e}} nn$) est plus faible que celle permettant au soluté de s'écarter de la lacune (*i.e.* $1^{\text{re}} nn \leftrightarrow 2^{\text{e}} nn$). La lacune se déplace donc en position $4^{\text{e}} nn$ du soluté. Après cette étape, le phénomène le plus avantageux est le déplacement de l'atome d'azote dans la configuration $3^{\text{e}} nn$. Dans cette position, nous considérons la paire dissociée, car l'énergie de liaison est quasi-nulle ($E^b(\text{VN}, 3^{\text{e}} nn) = 0,01 \text{ eV}$). À partir de ce stade, deux alternatives décrites dans la figure IV.3 s'offrent à la paire : (i) l'atome d'azote est de nouveau piégé par la lacune, ce qui conduit à la translation du centre de masse de VN complétant ainsi le chemin de migration de la paire ; (ii) l'atome d'azote et/ou la lacune s'éloigne l'un de l'autre conduisant à la dissociation complète de la paire. Les barrières de migration correspondantes au cas (i) sont plus faibles que dans le cas (ii). Par conséquent, le chemin de diffusion (i) est énergétiquement plus favorable (et donc plus probable) comparé à celui du (ii) qui induit à la dissociation. Les chemins de migration des paires VC et VO ont été déterminés de la même manière. Considérant les chemins de migration complets les plus favorables obtenus, l'énergie de migration globale des paires VX dans leur état fondamental peut être approximée par la plus haute barrière du chemin (*cf.* partie II.2.6.3). Elles valent respectivement 1,25, 1,29 et 1,90 eV pour $X = \text{C}, \text{N}$ et O . Par ailleurs, les énergies de dissociation globales (Équation (II.33)) sont respectivement 1,16, 1,47 et 2,08 eV. L'énergie de dissociation des paires VN et VO est 0,18 eV supérieure à celle de diffusion, alors qu'elle est plus faible dans le cas de la paire VC. La migration des paires VN et VO est plus probable que leur dissociation, alors que la paire VC aurait plus tendance à se dissocier. Il est à noter que ces conclusions sont exactes dans la limite de l'approximation de la plus haute barrière, en comparant les termes énergétiques. En effet, les termes entropiques augmentant à haute température ne sont pas pris en compte dans cette étude.

De plus, il existe le mouvement de cage, mécanisme ne conduisant ni à la diffusion du soluté ni à celle de la lacune. Dans le cas simple de la paire VX dans son état fondamental, le mouvement de cage de plus basse énergie est constitué du saut second voisin du soluté autour de la lacune, menant à une configuration équivalente. Cette barrière correspondant au saut $1^{\text{re}} nn \leftrightarrow 1^{\text{re}} nn$ dans le tableau IV.2 (Figure IV.4). Le point col de cette barrière est une configuration où le soluté est situé très près de la lacune (le soluté est $\frac{1}{6}a_0[101]$ de la lacune). Les barrières de

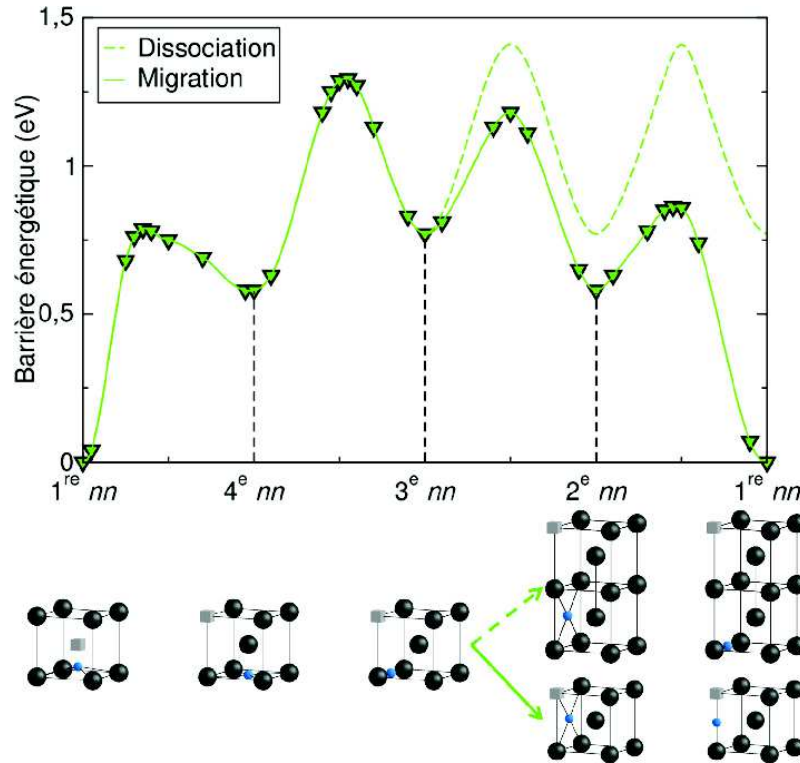


FIGURE IV.3 – Chemin de diffusion (courbe continue) et de dissociation (courbe en pointillée) de la paire lacune-azote VN de plus basse énergie trouvé.

migration de ce mouvement sont respectivement 0,50 eV, 0,83 eV et 0,40 eV pour le carbone, l'azote et l'oxygène. Le mouvement de cage de VN est également possible via la configuration 2^e nn. Dans ce cas, la barrière est constituée d'une double bosse. La barrière énergétique et la configuration du point col du chemin à double bosse sont cependant proches de celles à simple bosse (la différence vaut 0,03 eV). Les deux mécanismes sont représentés dans la figure IV.4.

La barrière énergétique du mouvement de cage de N autour de V est supérieure à celles de l'azote isolé et de la paire VN. Au contraire, les barrières du mouvement de cage des atomes de carbone et d'oxygène sont très faibles par rapport à celle de l'atome isolé et celles menant à la migration de la paire VX. Ce processus est donc fortement plus probable que les autres : une fois le soluté piégé par une lacune, il peut tourner autour cette dernière plusieurs fois avant d'effectuer des sauts qui peuvent mener à la diffusion ou la dissociation de la paire.

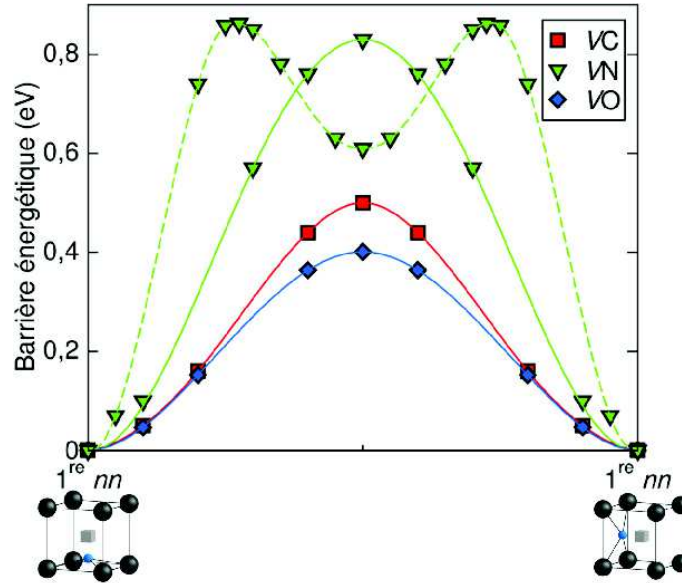


FIGURE IV.4 – Barrières énergétiques correspondant au mouvement de cage de la paire VX pour $X = C$ (courbe rouge), N (courbes vertes) et O (courbe bleue). Les deux chemins à une (courbe pleine) et deux (courbe en pointillé) étapes sont représentés pour le cas de l'azote.

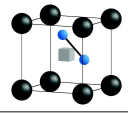
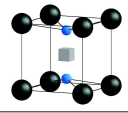
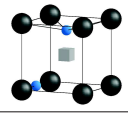
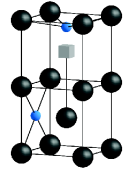
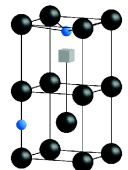
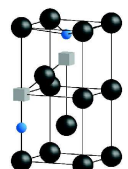
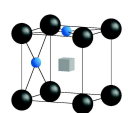
En conclusion,

- la présence d'une lacune peut accélérer localement la migration des solutés (*e.g.* mouvement de cage), mais ces mécanismes ne peuvent cependant pas conduire à une diffusion à longue portée du soluté ou de la lacune ;
- la migration des paires VX , X étant C, N ou O, implique toujours la dissociation partielle des paires ;
- pour les trois éléments, la diffusion de la paire VX est toujours composée de sauts successifs de la lacune et du soluté : le saut simultané de deux constituants de la paire est impossible.
- le mécanisme de diffusion des paires VN et VO par dissociation et ré-association pourrait être plus probable que sa dissociation définitive, alors que la paire VC aurait plus tendance à se dissocier.

IV.4 Description des mécanismes de migration de l'amas VX_2

À l'équilibre thermique, en plus des paires VX , les amas VX_2 sont formés en grande quantité [114, 118, 209, 210]. En effet, la réaction d'ajout d'un soluté à une paire VX est exothermique. Par conséquent, les propriétés de diffusion des

Tableau IV.3 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de l'amas VX_2 pour $X = C, N$ et O , respectivement associées à leur énergie de liaison relative à l'état fondamental (eV). Les énergies de liaison correspondant à l'ajout d'un soluté X à une paire VX dans son état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères bleues et noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

ΔE^b (eV)	C	N	O
A 	0,00 (0,83)	-	-
B 	0,41	0,00 (0,87)	0,00 (1,60)
C 	0,93	0,60	0,88
D 	0,85	0,85	1,54
E 	0,68	0,82	1,42
F 	0,54	0,86	1,16
G 	-	1,04	1,01

solutés et des lacunes peuvent aussi être influencées par la présence des amas VX_2 . La migration des amas VX_2 pour $X = \text{C, N et O}$ est caractérisée à partir des configurations représentées dans le tableau IV.3. Il est à noter que, pour des raisons de commodité, les configurations des amas V_nX_m examinées sont notées avec des lettres MAJUSCULE (A, B, C...).

Tableau IV.4 – Barrières des sauts (eV) du soluté et de la lacune pertinents pour la migration de l'amas VX_2 , avec $X = \text{C, N et O}$.

Barrières énergétiques (eV)	C		N		O	
Saut de X	aller	retour	aller	retour	aller	retour
A $\leftrightarrow$ B	0,63	0,21	-	-	-	-
B $\leftrightarrow$ C	0,83	0,31	0,90	0,31	0,89	0,01
C $\leftrightarrow$ D	0,62	0,70	0,61	0,36	0,84	0,18
D $\leftrightarrow$ E	0,75	0,92	0,64	0,67	0,52	0,63
Saut de V	aller	retour	aller	retour	aller	retour
E $\leftrightarrow$ F	0,02	0,15	0,16	0,12	0,01	0,26

Dans la configuration fondamentale des amas VX_2 , les deux solutés sont très proches de la lacune : l'amas VC_2 est composé d'un dimère C_2 situé à côté d'une lacune (configuration A (Tableau IV.3)) alors que les deux solutés dans les amas VN_2 et VO_2 sont distants l'un de l'autre d'un paramètre de maille environ, tout en étant 1^{re} *nn* de la lacune (configuration B (Tableau IV.3)). D'après notre analyse sur la migration de la paire VX , il apparaît logique que les amas VX_2 ne puissent diffuser en restant liés que par des sauts successifs de la lacune et des solutés. Afin de trouver les chemins de migration énergétiquement les plus favorables, les minima locaux doivent être de basse énergie. Par conséquent, les configurations intermédiaires examinées sont seulement celles dont au moins un des solutés est 1^{re} *nn* de la lacune. En effet, les interactions soluté-soluté sont négligeables par rapport à celles lacune-soluté (*cf.* chapitre III). Au vu de ces considérations, un des solutés doit s'éloigner, voire se dissocier partiellement, de la paire VX afin de permettre la migration de cette dernière. Ensuite, le mécanisme de la paire VX espacée du soluté X est identique à celui décrit dans la partie IV.3. Les barrières de migration des sauts de V et X qui mènent à la migration de VX_2 sont indiquées dans le tableau IV.4. La

majorité des barrières correspondantes aux sauts des solutés dans le cas de l'amas VX_2 sont équivalentes à celles de la paire VX . Les faibles différences (inférieures à 0,15 eV, sauf pour le saut $C \rightarrow B$) sont causées par les interactions résiduelles entre les deux solutés pendant la migration.

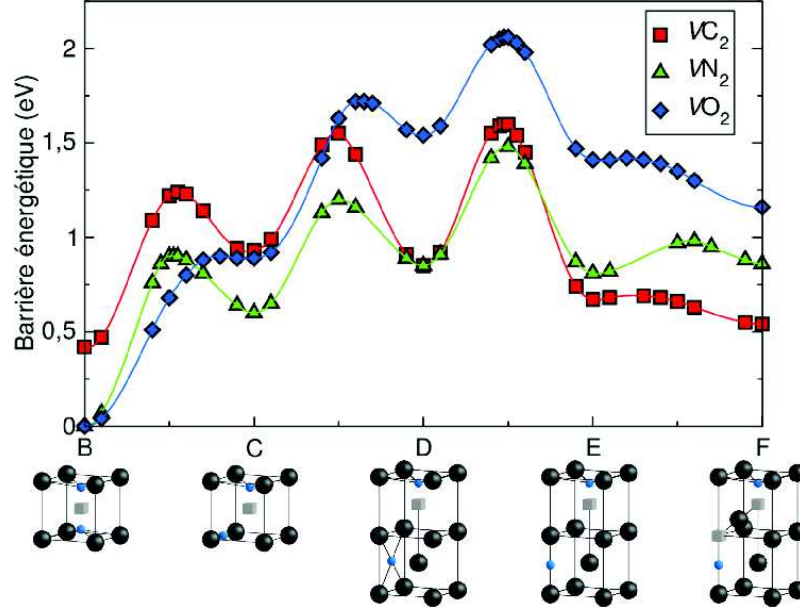


FIGURE IV.5 – Première moitié du chemin de migration de basse énergie pour les amas VX_2 avec $X = C$ (courbe rouge), N (courbe verte) et O (courbe bleue). La seconde moitié du chemin n'est pas tracée, car elle est l'exacte symétrique de la moitié tracée.

Le chemin de diffusion de plus basse énergie pour les trois amas VX_2 est décrit dans le paragraphe suivant. Tout d'abord, notons que l'amas VC_2 peut migrer si et seulement si le dimère C_2 se sépare afin de permettre à l'un des atomes de carbone de s'éloigner de la lacune. Une fois ce dimère dissocié, la configuration la plus stable dans laquelle se trouve l'amas est la configuration B (Tableau IV.3), état fondamental des amas VN_2 et VO_2 . À partir de ce stade, les prochains sauts sont identiques pour les trois amas (Figure IV.5). D'abord, un des solutés migre pas à pas, s'éloignant de la lacune (de la configuration B à la E). Au fur et à mesure de ces étapes, les interactions entre les deux solutés deviennent de plus en plus faibles (*cf.* chapitre III). Les mécanismes de migration de X à proximité de la paire VX sont ainsi identiques à ceux de X aux environs de V (*cf.* partie IV.3). Dans la position D, le premier soluté est dissocié de la paire VX ; l'énergie de liaison qui correspond à l'ajout de X à la paire VX est nulle. À partir de ce stade, deux mécanismes peuvent avoir lieu, identiques à ceux décrits dans la partie IV.3 : (i) le premier soluté s'éloigne de la lacune, puis cette dernière le suit. Pour compléter le chemin de diffusion de l'amas, le deuxième soluté doit rejoindre la paire VX nouvellement

formée de manière symétrique ; (ii) le soluté continue de s'éloigner de la lacune complétant ainsi le chemin de dissociation de l'amas. Les barrières de dissociation des amas VX_2 sont respectivement 1,68, 1,51 et 2,16 eV pour C, N et O alors que celles qui correspondent à la diffusion globale sont de 1,60, 1,48 et 2,06 eV. L'énergie de dissociation est environ 0,10 eV plus élevée que celle de diffusion globale pour les amas VC_2 et VO_2 , alors qu'elles sont analogues pour l'amas VN_2 . Il est donc peu probable que ces trois amas migrent sans se décomposer.

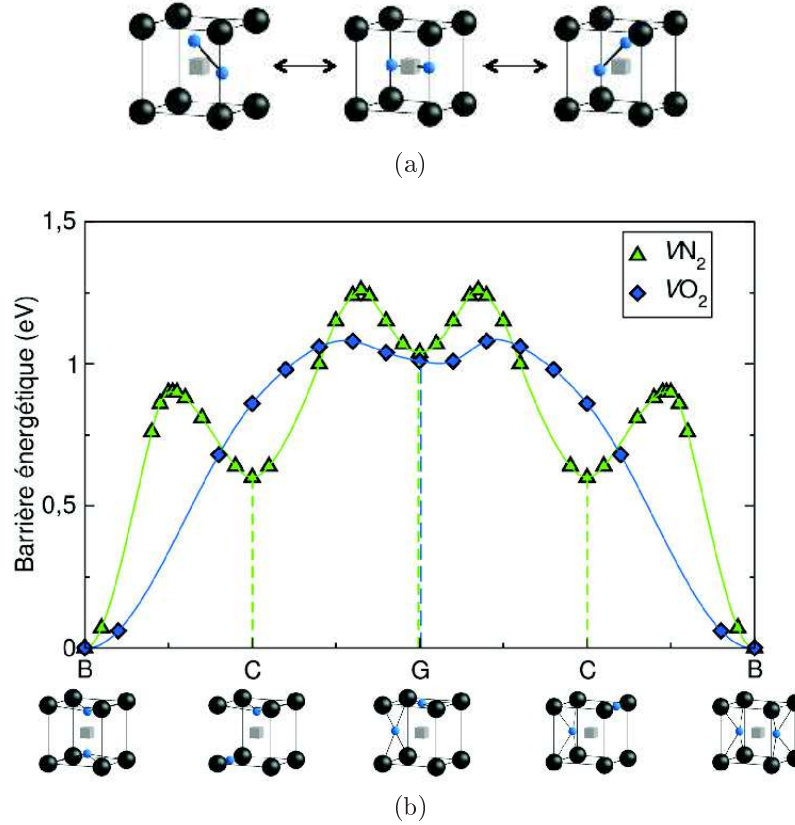


FIGURE IV.6 – (a) Configurations stables et métastables impliquées dans le mouvement de cage de l'amas VC_2 où les barrières de migration sont négligeables. (b) Barrières énergétiques correspondant aux mouvements de cage des amas VN_2 et VO_2 . Les sphères bleues et noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

En complément de cette analyse, le mécanisme du mouvement de cage est également étudié pour l'amas VX_2 . La configuration de l'amas VC_2 permet la rotation du dimère C_2 d'un bloc autour de la lacune. Ce mouvement passe par des états dégénérés en énergie décrits dans la figure IV.6 (a). La différence énergétique entre ces états est de l'ordre de 0,03 eV, valeur inférieure à la limite d'incertitude de nos calculs DFT. Puisque le paysage énergétique est très plat, les sauts entre ces configurations sont pratiquement athermiques, *i.e.* les barrières de migration sont

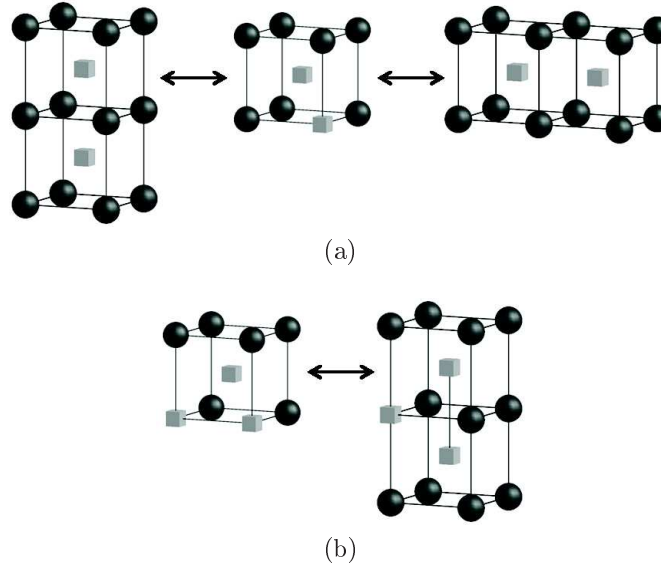


FIGURE IV.7 – Chemin de migration de (a) V_2 et de (b) V_3 dans le fer α [104]. Les énergies de migration globale sont respectivement 0,70 eV et 0,25 eV [106]. Les sphères noires représentent les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

quasiment nulles. À l'inverse, concernant les amas VN_2 et VO_2 , les solutés tournent autour de la lacune nécessitant des barrières énergétiques beaucoup plus hautes que celles de l'amas VC_2 (respectivement 1,24 et 1,08 eV) (Figure IV.6 (b)). Les énergies associées à ce mouvement sont plus basses que celles conduisant à la migration globale de l'amas. En terme de probabilité, ce mécanisme pourrait être privilégié par rapport à la diffusion complète de l'amas. Par conséquent, le mouvement de cage pourrait fortement diminuer sa diffusion à longue portée.

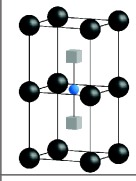
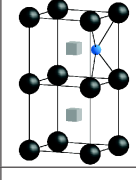
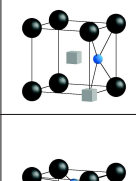
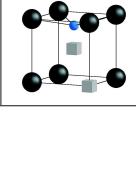
En conclusion,

- les amas VX_2 ne diffuseraient pas à longue distance sans se dissocier complètement,
- le mouvement de cage des amas possède une barrière inférieure par rapport à leur énergie de migration globale, en particulier dans le cas de l'amas VC_2 .

IV.5 Description des mécanismes de migration des amas V_2X

La configuration de plus basse énergie de l'amas V_2 dans le fer α est composée de deux lacunes séparées d'un paramètre de maille le long de la direction (100). À partir de son état fondamental, sa migration nécessite deux sauts consécutifs 1^{re} nn

Tableau IV.5 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de l’amas V_2X pour $X = \text{C}, \text{N}$ et O , respectivement associées à leur énergie de liaison relative à l’état fondamental (eV). Les énergies de liaison correspondant à l’ajout d’une lacune V à une paire VX dans son état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères bleues et noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

ΔE^b (eV)		C	N	O
H		0.00 (0.48)	0.00 (0.49)	0.00 (0.82)
I		0.21	0.25	0.53
J		0.67	0.46	0.47
K		0.24	0.28	0.63

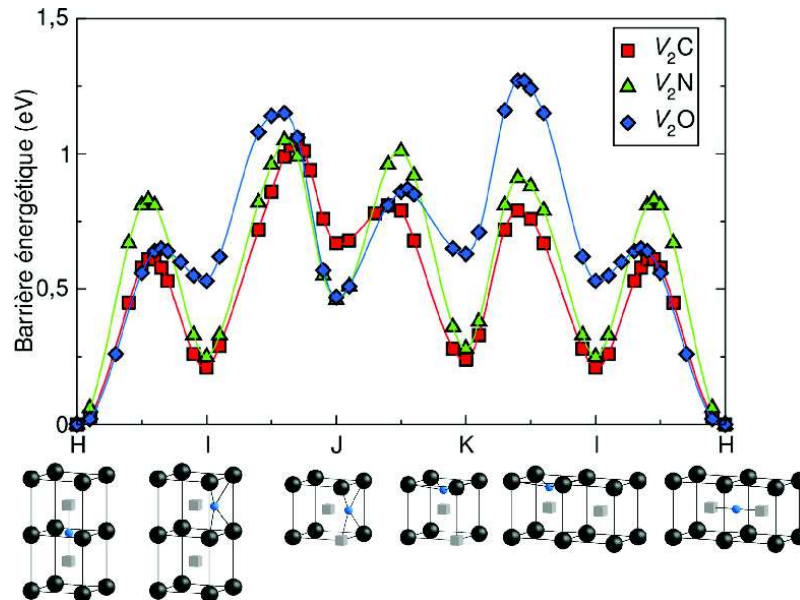
de la lacune ayant une barrière de 0,70 eV, pour atteindre une nouvelle configuration équivalente [104, 106] (Figure IV.7 (a)).

La configuration de plus basse énergie des amas V_2X est comparable à celle de V_2 , et elle est identique pour les trois éléments : le soluté se positionne en 1^{re} *nn* des deux lacunes (configuration H dans le tableau IV.5). Par conséquent, en présence d’un soluté, les lacunes doivent réaliser les mêmes sauts que dans le cas de V_2 , entrecoupés par le réarrangement du soluté afin de conduire à la diffusion complète de l’amas. Les barrières de migration des lacunes dépendent naturellement de la position des solutés. Les barrières de migration aller et retour identifiées pour la migration des amas V_2X (Tableau IV.6) permettent d’obtenir un chemin de diffusion complet de l’amas décrit dans la suite.

À partir de la configuration de plus basse énergie (configuration H), soit le soluté ($\text{H} \leftrightarrow \text{I}$), soit la lacune suivie du soluté ($\text{H} \leftrightarrow \text{J}$) peuvent migrer. Autrement dit, soit le soluté se déplace pour faciliter le saut de la lacune, soit le soluté et la lacune se déplacent simultanément. La barrière énergétique du premier mécanisme

Tableau IV.6 – Barrières des sauts (eV) du soluté et de la lacune pertinents pour la migration de l'amas V_2X , avec $X = C, N$ et O

Barrières énergétiques (eV)	C		N		O	
Saut de X	aller	retour	aller	retour	aller	retour
$H \leftrightarrow I$	0.61	0.40	0.83	0.58	0.65	0.12
$J \leftrightarrow K$	0.14	0.57	0.55	0.73	0.40	0.24
Saut de V	aller	retour	aller	retour	aller	retour
$H \leftrightarrow J$	1.34	0.67	1.42	0.96	1.34	0.87
$I \leftrightarrow J$	0.84	0.38	0.80	0.59	0.62	0.68
$K \leftrightarrow I$	0.55	0.58	0.63	0.66	0.64	0.74


 FIGURE IV.8 – Chemins de basse énergie obtenus pour la diffusion des amas V_2X pour $X = C$ (courbe rouge), N (courbe verte) et O (courbe bleue).

est beaucoup plus faible que celle du second pour les trois éléments. Le chemin de diffusion des amas dans leur ensemble est composé en effet de sauts consécutifs et alternés du soluté et des lacunes (Figure IV.8). Il faut noter que, à la différence des amas précédemment étudiés (VX et VX_2), la lacune et le soluté sont toujours liés au reste de l'amas pendant la migration de ce dernier. L'énergie de migration globale de l'amas V_2X est respectivement 1,05, 1,05 et 1,27 eV pour les cas du C, N et O. Ces amas peuvent donc diffuser avec des énergies de migration plus faibles que celles de VX et VX_2 . Le chemin de plus basse énergie menant à la dissociation complète de l'amas V_2X correspond à l'émission de l'une des lacunes. Les barrières énergétiques qui correspondent à ce mécanisme sont respectivement 1,17, 1,18 et 1,51 eV pour C, N et O. Elles sont toutes au moins 0,12 eV supérieures aux barrières correspondantes à la migration de l'amas.

En conclusion,

- la migration des amas V_2X est généralement plus probable que sa dissociation,
- leurs barrières de migration sont plus faibles que celles des amas VX et VX_2 .

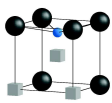
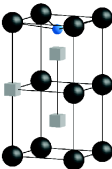
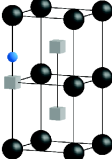
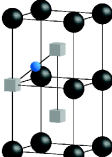
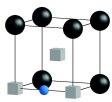
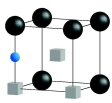
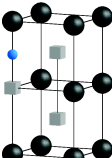
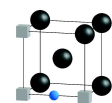
IV.6 Description des mécanismes de migration des amas V_3X

La tri-lacune V_3 migre plus vite que la mono-lacune et que d'autres amas lacunaires [104] : les énergies de migration de V_3 et V sont respectivement 0,25 et 0,69 eV [106]. En effet, la tri-lacune V_3 est le plus petit amas lacunaire capable de garder sa configuration la plus stable en migrant [104] (Figure IV.7 (b)). Il est donc apparu particulièrement opportun de caractériser la diffusion des amas V_3X .

La configuration de plus basse énergie des amas V_3C et V_3N est différente de celle de V_3O . Pour C et N, le soluté est à « l'extérieur » de l'amas lacunaire : il est situé en position 1^{re} *nn* d'une des lacunes et 4^e *nn* des deux autres lacunes (configuration L (Tableau IV.7)). À l'opposé, l'oxygène a tendance à se positionner dans la tri-lacune : le soluté est 1^{re} *nn* des deux lacunes 2^e *nn* à la fois (configuration P (Tableau IV.7)). Cette différence est fonction du large volume effectif qu'occupe l'oxygène dans la matrice de fer (*cf.* chapitre III).

Le chemin de migration de plus basse énergie obtenu pour V_3C et V_3N est composé du saut premier voisin d'une lacune (identique à la migration de V_3), suivi du saut du soluté afin qu'il retrouve sa position la plus favorable (Figure IV.9 (a)). Pour

Tableau IV.7 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de l'amas V_3X pour $X = C, N$ et O , respectivement associées à leur énergie de liaison relative à l'état fondamental (eV). Les énergies de liaison correspondant à l'ajout d'une lacune V à un amas V_2X dans son état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères bleues et noires représentent respectivement les solutés et les atomes de fer, et les cubes gris les lacunes.

ΔE^b (eV)		C	N	O
L		0,00 (0,37)	0,00 (0,29)	-
M		0,13	0,13	-
N		0,49	0,22	-
O		0,38	-	0,38
P		-	-	0,00 (0,26)
Q		-	-	0,20
R		-	-	0,18
S		-	-	0,01

l'amas V_3O , l'atome d'oxygène a tout d'abord besoin de sortir de la bi-lacune pour permettre la migration de la tri-lacune. Ensuite, les étapes sont similaires aux amas V_3C et V_3N (Figure IV.9 (b)).

Tableau IV.8 – Barrières des sauts (eV) du soluté et de la lacune pertinents pour la migration de l'amas V_3X , avec $X = C, N$ et O .

Barrières énergétiques (eV)	C		N		O	
Saut de X	aller	retour	aller	retour	aller	retour
$M \leftrightarrow N$	0,39	0,05	0,73	0,64	-	-
$N \leftrightarrow L$	0,10	0,59	0,51	0,73	-	-
$P \leftrightarrow Q$	-	-	-	-	0,44	0,24
$R \leftrightarrow P$	-	-	-	-	0,27	0,45
Saut de V	aller	retour	aller	retour	aller	retour
$L \leftrightarrow M$	0,36	0,23	0,41	0,28	-	-
$Q \leftrightarrow R$	-	-	-	-	0,33	0,35
$P \leftrightarrow S$	-	-	-	-	0,69	0,68

Nous noterons également que l'amas V_3O possède une configuration dégénérée (configuration S dans le tableau IV.7), où l'amas tri-lacunaire est moins compact : les trois lacunes se trouvent dans un même plan $\{001\}$. En terme de probabilité, l'amas V_3O devrait apparaître en proportion non négligeable sous cette forme. Il est donc apparu important de déterminer le mécanisme de migration de l'amas V_3O à partir de cette configuration dégénérée. Le chemin le plus favorable est constitué des phases suivantes : la lacune la plus éloignée du soluté doit se déplacer pour atteindre la configuration P. À partir de cette étape, l'amas peut migrer de la même façon que décrite précédemment.

Dans les trois cas, pendant la migration, le soluté est toujours au moins 1^{re} *nn* d'une lacune, permettant à l'amas V_3X de rester très stable. Ce phénomène est d'autant plus important dans ce cas que dans celui de V_2X . Par conséquent, toutes les barrières impliquées dans la diffusion des amas sont très basses (Tableau IV.8). Elles conduisent à une énergie de migration globale de 0,59, 0,86 et 0,58 eV respectivement pour les amas V_3C , V_3N et V_3O . Dans le cas de la dissociation des amas, comme

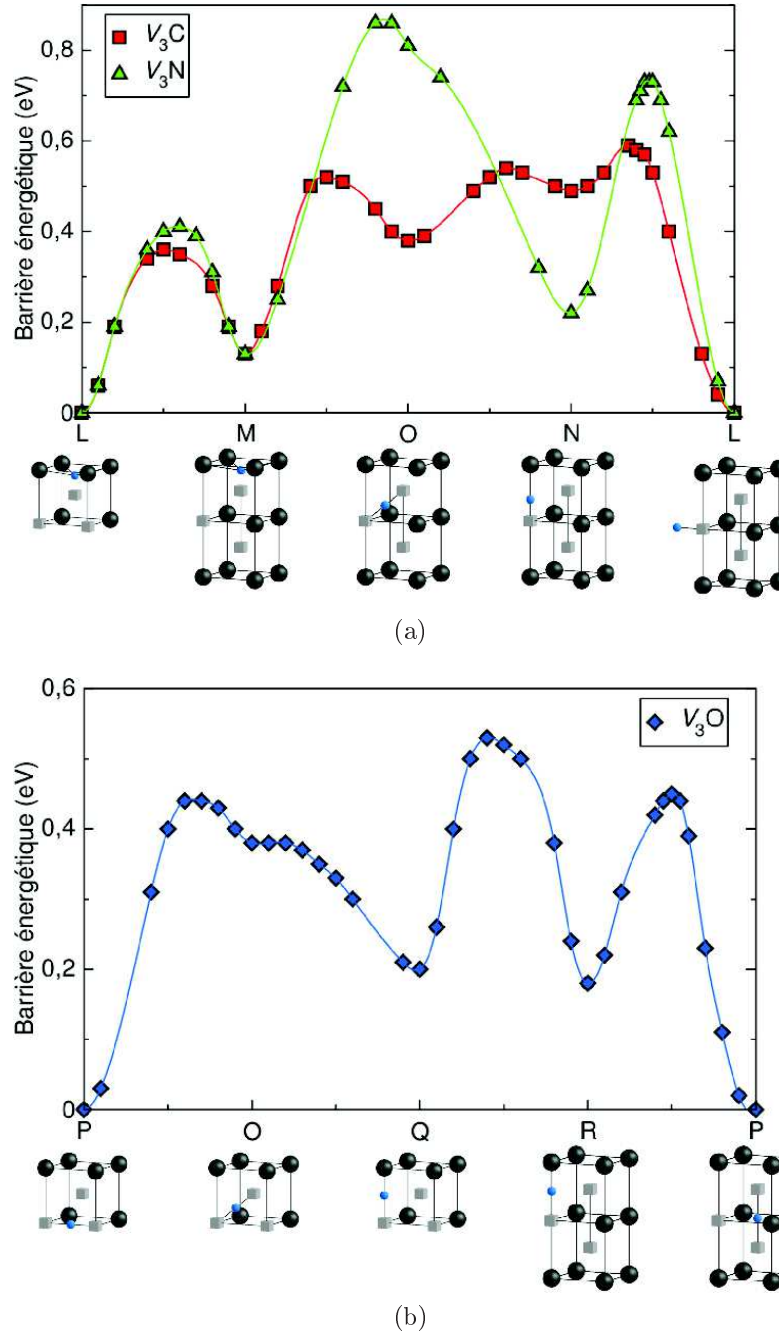


FIGURE IV.9 – Chemins de migration de plus basse énergie obtenus pour les amas (a) V_3C (courbe rouge) et V_3N (courbe verte), et pour (b) V_3O .

l'interaction lacune-soluté est très forte, le mécanisme nécessitant le moins d'énergie est l'émission d'une lacune pour l'azote et de l'oxygène. Les énergies de dissociation résultantes sont respectivement 0,98 et 0,95 eV pour V_3N et V_3O . Pour le cas du carbone, l'émission du soluté est plus favorable avec une énergie de dissociation de 0,97 eV (et une énergie de liaison correspondante de 0,72 eV). Pour les cas du carbone et de l'oxygène, les énergies de dissociation sont fortement plus élevées que

celles de diffusion, rendant ainsi la diffusion à longue distance de l'amas V_3X plus probable que sa dissociation.

En comparant toutes les énergies de migration globale, les amas V_3X se révèlent être systématiquement plus mobiles que les amas VX , VX_2 et V_2X pour les trois solutés. Ce résultat a aussi été rapporté dans le cas de l'hydrogène dans le fer α par Hayward *et al.* [106]. Cette caractéristique est reliée à la forte mobilité de l'amas tri-lacunaire dans une matrice cubique centrée : le soluté peut suivre le mouvement efficace de la tri-lacune par des sauts successifs tout en restant très lié à l'amas. Par conséquent, la forte mobilité des amas V_3X peut être attendue pour une grande variété de solutés interstitiels dans une matrice cubique centrée, à la condition où l'amas est suffisamment stable par rapport à sa dissociation. En particulier, l'amas V_3O s'avère être aussi mobile que l'atome oxygène isolé, et l'amas V_3C a une barrière plus faible que celle de l'atome de carbone isolé. La forte mobilité de ces amas suggère que les solutés interstitiels ne seraient pas nécessairement ralentis lorsqu'ils sont piégés par des lacunes. Par conséquent, les coefficients de diffusion effectifs des solutés pourraient être affectés par la présence de ces amas. En ce sens, ils pourraient aussi modifier les profils de ségrégation des solutés vers des puits tels que les dislocations ou les joints de grains. La prise en compte de ces petits amas mobiles pourraient également fournir une meilleure compréhension de certains phénomènes, comme par exemple, la formation des nano-oxydes ou les mécanismes de corrosion.

L'étude des propriétés cinétiques des petits amas V_nX_m permet de généraliser certaines propriétés sur la mobilité des plus gros amas. Tout d'abord, le mouvement des amas s'effectue par sauts successifs des lacunes et des solutés. De plus, les amas VX_2 étant moins mobiles que les paires VX à cause de la présence d'un second soluté, il apparaît clairement que les amas VX_n peuvent être considérés comme immobiles par rapport à ces derniers. Enfin, il est apparu que la grande mobilité des amas V_3X est reliée à celle de V_3 . Or, les amas V_n , n étant inférieur ou égal à 4, ont une énergie de migration globale supérieure à celle de V_3 [104, 106]. Ainsi, les amas V_nX , avec $n \geq 4$, ne peuvent pas *a priori* être plus mobiles que V_3X . Par extension, les amas V_3X semblent être les plus mobiles des amas V_nX_m pour $X = \text{C, N et O}$.

En conclusion,

- les amas V_3X peuvent migrer sans se dissocier et sont les plus mobiles des amas considérés pour les trois solutés ;
- l'amas V_3O possède une énergie de migration équivalente à celle de l'oxygène isolé, et l'amas V_3C en possède même une plus faible que celle de l'atome de carbone isolé ;
- les solutés interstitiels ne seraient donc pas nécessairement ralentis lorsqu'ils sont liés à des lacunes.

IV.7 Conclusion

Les barrières des sauts de la lacune V et du soluté X , pour $X = C, N$ et O , ont été systématiquement déterminées entre la configuration de plus basse énergie d'un amas V_nX_m et celles environnantes de plus haute énergie dans le fer α . La comparaison de l'ensemble de ces sauts a mis en évidence l'influence significative de l'environnement local (interactions avec des atomes de soluté ou des lacunes) sur les barrières de migration du monomère (V ou X) par rapport à celle où il est isolé dans la matrice. Ces résultats ont également permis de prédire des mécanismes de diffusion favorables pour les petits amas V_nX_m ($n = 1-3$, et $m = 1$ ou 2).

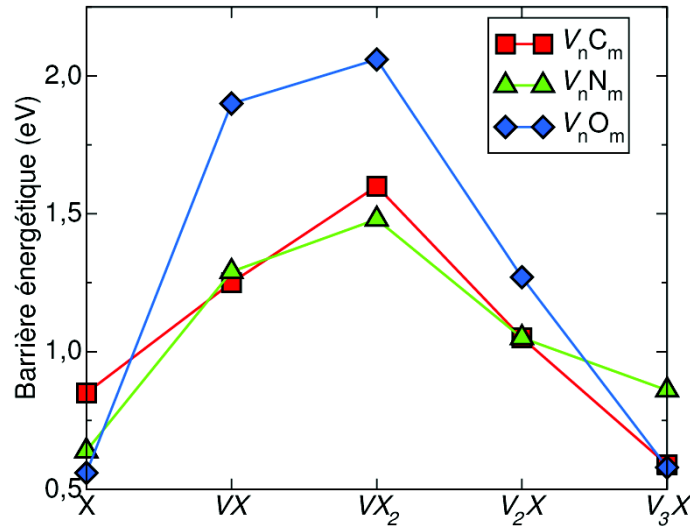


FIGURE IV.10 – Énergies de migration globales de V_nC_m (carrés rouges), V_nN_m (triangles verts) et V_nO_m (losanges bleus).

Les trois solutés présentent des caractéristiques de diffusion similaires (Figure IV.10). Les amas dominants à l'équilibre thermique, à savoir les amas VX et VX_2 , sont beaucoup moins mobiles que le soluté isolé X . Ils ne peuvent diffuser que par un

mécanisme de dissociation et ré-association. À l’opposé, les amas V_2X et V_3X sont largement plus mobiles par rapport aux amas VX et VX_2 . Cette caractéristique est due au fait que les amas V_nX peuvent diffuser sans se dissocier. L’amas V_3X s’est révélé être le plus mobile des amas V_nX_m examinés pour les trois solutés. Par ailleurs, cette singularité a également été mise en évidence pour l’hydrogène dans le fer α dans une étude similaire [106]. Ainsi, il est possible de prédire un comportement similaire pour d’autres solutés interstitiels dans n’importe quel métal présentant une structure cubique centrée, pourvu que l’amas soit stable par rapport à la dissociation.

De plus, il a été montré que l’amas V_3O a une énergie de migration similaire à celle de l’oxygène isolé, alors que celle de l’amas V_3C est même plus faible que celle de l’atome de carbone isolé. La présence de lacunes ne ralentirait donc pas nécessairement la mobilité des solutés interstitiels, et voire même l’accélérer.

La démarche adoptée pour étudier les propriétés cinétiques des petits amas V_nX_m nous a permis également de prédire celles de plus gros amas. Les amas migrent par sauts successifs des lacunes et des solutés. De plus, la mobilité d’un amas est systématiquement ralentie lorsque m augmente. Par contre, nous nous attendons à ce qu’elle soit accélérée en augmentant n . En effet, lorsque le nombre de solutés m contenus dans l’amas V_nX_m est très petit par rapport au nombre de lacunes, le mouvement de cet amas se résume à la migration de l’amas lacunaire pur V_n , suivi du réarrangement des solutés qui suivent l’amas.

La considération de la mobilité des petits amas mobiles mise en évidence dans ce travail pourrait donc permettre de mieux reproduire et comprendre certaines situations présentant une sursaturation en lacunes, comme le broyage, l’irradiation ou encore la corrosion. C’est pourquoi, les effets potentiels des petits amas mobiles V_nX_m sur les propriétés de diffusion des solutés seront examinés dans le chapitre V.

Chapitre V

Étude par dynamique d'amas de l'effet des petits amas mobiles lacunes-oxygène dans le fer α

Dans le chapitre IV, nous avons mis en évidence que des amas énergétiquement stables lacunes-solutés interstitiels pouvaient être mobiles. Ils pourraient par conséquent avoir un effet sur les propriétés de transport des solutés, voire sur l'évolution de la microstructure, à condition qu'ils existent en quantité suffisante dans le matériau. Pour le vérifier, il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode permettant de combiner à la fois les propriétés de formation, de dissociation et de migration de ces amas. C'est la raison pour laquelle des simulations à l'échelle mésoscopique ont été effectuées en dynamique d'amas (*cf.* partie II.3). Elles permettent de simuler l'évolution d'amas sous l'effet de leur agglomération et de leur dissociation sur des durées comparables à celles mises en œuvre expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous nous focalisons uniquement sur le cas de l'oxygène. En effet, dans le fer α parfait et en présence de lacunes, nous avons démontré dans le chapitre III que le carbone, l'azote et l'oxygène ont un comportement énergétique semblable. De plus, dans le chapitre IV, nous avons montré que ces trois solutés possèdent des propriétés cinétiques analogues en présence de lacunes. Or, le carbone et l'azote interagissent moins avec la lacune que l'oxygène (*cf.* chapitre III). Par conséquent, nous nous attendons *a priori* à ce que l'effet potentiel des lacunes sur les propriétés de diffusion soit le plus visible en présence d'oxygène.

Dans la première partie de ce chapitre est présenté le modèle utilisé pour décrire le système lacunes-oxygène dans le fer α . Par la suite, ce modèle en dynamique d'amas sera exploité afin d'examiner les conséquences des prévisions des calculs réalisés en DFT à une plus grande échelle de temps et d'espace. En particulier,

nous nous intéresserons au transport des solutés interstitiels et à l'évolution de la microstructure.

V.1 Description des données d'entrée du modèle lacunes-oxygène en dynamique d'amas

Les propriétés des amas lacunes-oxygène considérés dans le modèle que nous proposons en dynamique d'amas sont essentiellement basées sur les résultats obtenus en DFT (Figure V.1). D'une part, les petits amas (V_n , n variant de 1 à 6, et V_nO_m , n et m variant de 1 à 4) ont été directement paramétrés à partir des valeurs obtenues *ab initio*. Les énergies de liaison et de migration des amas lacunaires V_n avec n variant de 1 à 6 proviennent des études DFT de Hayward et Fu [106]. Concernant les petits amas V_nO_m , n et m variant de 1 à 4 au maximum, les énergies de liaison et de migration globales sont celles déterminées dans les deux précédents chapitres. D'autre part, les amas de plus grandes tailles ont été décrits au moyen d'un modèle d'interaction sur réseau paramétré à partir des données des petits amas obtenues dans le chapitre III. Ce dernier a été construit par Schuler dans le cadre de ses travaux de thèse [209] à partir d'un ensemble de configurations d'amas V_nO_m qui sont non seulement les configurations de plus basses énergies, mais aussi celles métastables obtenues lors de notre étude DFT décrites dans le chapitre III. Le modèle développé par Schuler reproduit correctement les énergies de tous ces amas à partir d'interactions à n -corps (paires, triplets et quadruplés). Il permet également de prédire les configurations stables et les énergies des plus gros amas. Cet ensemble de configurations d'amas a été obtenu par une méthode d'exploration de l'espace configurationnel également développée par Schuler [209, 210]. Cette méthode d'exploration de configurations pour un amas V_nX_m repose sur celles trouvées pour les amas $V_{n-1}X_{m-1}$. Par conséquent, le temps de calcul total de l'ensemble de l'espace des configurations augmente fortement avec le nombre de constituants de l'amas le plus gros recherché. Ainsi, l'ensemble des plus gros amas simulés est limité par leur taille : le nombre total des constituants est égal au maximum à 100 ($n + m = 100$). Dans le cadre de ce modèle (Figure V.1), les amas riches en lacunes ($\frac{n}{m} \gtrsim 3$) sont des cavités décorées par les atomes d'oxygène. À l'opposé, lorsque les atomes d'oxygène sont en excès ($\frac{n}{m} \lesssim 0,3$), les amas correspondent à des pseudo-plaques d'atomes d'oxygène. Pour les cas intermédiaires $0,3 \lesssim \frac{n}{m} \lesssim 3$, les configurations les plus stables représentent des arrangements ordonnés de lacunes et d'atomes d'oxygène que nous pouvons apparenter à des germes potentiels d'oxydes de fer reproduits sur réseau. En effet, la structure des oxydes de fer n'est pas une structure cubique

centrée, mais peut être cubique type NaCl (la wustite FeO), cubique type spinelle (Fe_3O_4), ou encore rhomboédrique type corindon (Fe_2O_3) [212]. Imaginons maintenant une matrice de fer α parfaite à une température donnée. Si nous ajoutons de l'oxygène au delà de sa limite de solubilité, un oxyde de fer va se former. Mais avant de prendre la structure finale de l'oxyde, il est probable qu'il forme un amas cohérent avec la matrice cubique centrée. Il est également connu de la littérature que certains précipités présentent un écart à leur stœchiométrie « idéale ». Pour le cas de la wustite, dans des conditions normales de pression, il n'existe pas de composition stœchiométrique de FeO, mais elle présente une structure Fe_{1-x}O qui résulte de la présence de lacunes [213, 212]. Le même phénomène est donc très probable dans les premières étapes de la formation de ces oxydes. Nous avons conscience que ces configurations ne sont pas réalistes à partir d'une certaine taille d'amas. Néanmoins, nous considérons ces hypothèses acceptables en première approximation dans l'ensemble des amas $V_n\text{O}_m$ avec $n + m \leq 100$.

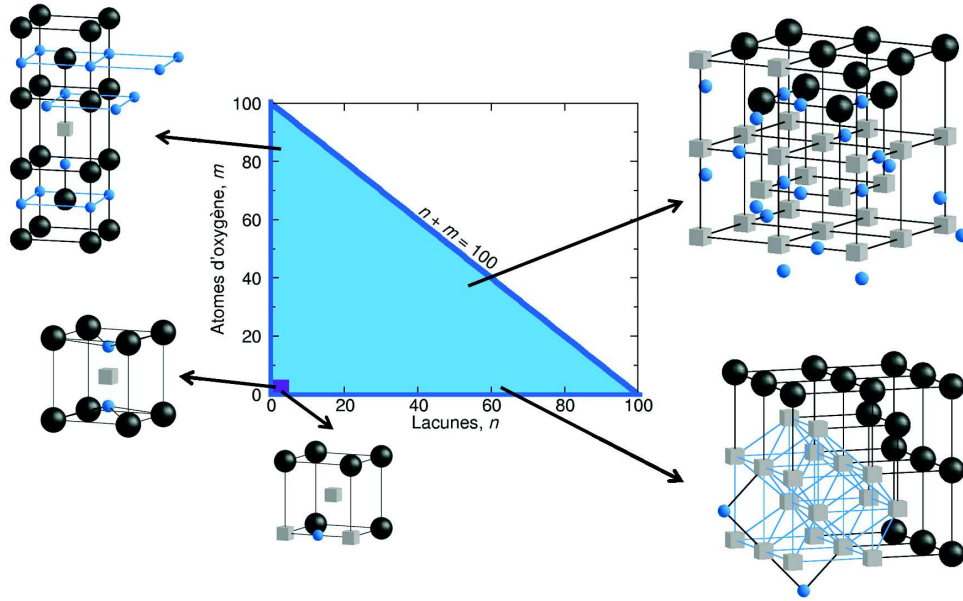


FIGURE V.1 – Ensemble des amas considérés dans le modèle. Les petits amas (V_n avec n variant de 1 à 6 et $V_n\text{O}_m$ avec n et m variant de 1 à 4) paramétrés directement sur les données DFT sont représentés dans la zone violette. Les plus gros amas (V_n avec n strictement supérieur à 6 et $V_n\text{O}_m$ avec n et m strictement supérieurs à 4), paramétrés sur un modèle d'interaction sur réseau, lui-même basé sur les données DFT, sont représentés dans la zone bleue. Des structures typiques d'amas avec différentes proportions d'atomes d'oxygène et de lacunes sont représentées. Sur ces représentations, les sphères bleues et noires représentent respectivement les atomes d'oxygène et de fer, et les cubes gris les lacunes.

Ces amas de tailles supérieures à V_n avec n strictement supérieurs à 6 et, $V_n\text{O}_m$

avec n et m strictement supérieurs à 4, sont systématiquement considérés comme immobiles. Les coefficients de diffusion des amas mobiles notés (n,m) sont décrits par la relation d'Arrhénius :

$$D_{(n,m)} = D_{(n,m)}^0 \exp\left(-\frac{E^{\text{mig}}(V_n X_m)}{k_B T}\right), \quad (\text{V.1})$$

où $E^{\text{mig}}(V_n X_m)$ est l'énergie de migration globale de l'amas (n,m) estimée comme la différence entre l'énergie de col la plus élevée et celle de l'état fondamental (*cf.* partie II.2.6.3). Nous avons émis l'hypothèse que tous les amas ont le même préfacteur $D_{(n,m)}^0$ que celui de la mono-lacune supposé être à $8,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [183]. L'étude DFT du chapitre IV a mis en évidence que la migration et la dissociation des amas sont constituées de sauts successifs de la lacune ou du soluté. Les données expérimentales dans le fer montrent que le préfacteur du carbone, l'élément le plus léger des trois précédemment considérés, est compris entre $6,2 \times 10^{-7}$ et $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ environ [214, 211]. Pour l'oxygène, il est estimé à $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [215]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que le préfacteur de la mono-lacune utilisé. Par conséquent, considérer que tous les amas ont un préfacteur similaire à celui de la mono-lacune est une approximation acceptable. En principe, la valeur exacte du préfacteur de chaque amas pourrait être déterminée à partir de calculs DFT. Pour cela, les fréquences d'attaques de tous les sauts qui peuvent avoir lieu doivent être calculées. Néanmoins, compte tenu du nombre important de configurations considérées dans ces travaux de thèse, nous nous sommes limités aux calculs des quantités énergétiques. De plus, il n'est pas habituel que les contributions entropiques soient estimées via des calculs DFT [216], car les valeurs des fréquences sont très sensibles aux différentes approximations DFT employées.

L'impact de la présence de plusieurs étapes dans les chemins de migration sur le préfacteur du coefficient de diffusion a été examiné. Dans le cas d'un chemin à plusieurs étapes, le préfacteur devrait être plus faible que dans le cas d'une simple barrière : il est en effet réduit d'un facteur dit de corrélation. Ce préfacteur a été estimé pour le chemin de migration de l'amas V_3O le plus favorable obtenu dans le précédent chapitre (méthode décrite dans la démonstration de la partie II.2.6.3). Sa valeur est au plus divisée par six à 600 K, température maximale considérée dans ce chapitre. En considérant cette réduction sur la valeur du préfacteur, la barrière de migration globale de l'amas est diminuée de 0,08 eV. La faible influence de l'entropie sur le préfacteur nous permet de le négliger dans notre étude.

V.2 Mise en évidence de l'influence de petits amas mobiles lacunes-oxygène via des simulations en dynamique d'amas

Nous cherchons à mettre en évidence le rôle des petits amas lacunes-oxygène mobiles sur la microstructure. Pour cela, deux jeux de paramètres pour les énergies de migration ont été utilisés. Dans le premier cas, seuls les atomes d'oxygène isolés et les amas V_n sont mobiles (paramétrage 1) : $\mathcal{M}_1 = \{\text{O}, V_n \leq 6\}$. Dans le second cas, la mobilité des petits amas $V_n\text{O}_m$ est en plus prise en compte (paramétrage 2) : $\mathcal{M}_2 = \{\text{O}, V_n \leq 6, V\text{O}, V_2\text{O}, V_3\text{O}, V\text{O}_2\}$.

Dans ces deux conditions, les simulations sont effectuées à des températures comprises entre 300 et 600 K. Au-delà, les bornes de l'ensemble des amas représentés ($n + m = 100$) sont atteintes dans des temps très courts (< 1 s). En effet, les simulations sont arrêtées dès que la concentration d'un amas $V_n\text{O}_m$ tel que $n + m = 100$ devient supérieure ou égale à 10^{14} m^{-3} afin de ne pas perturber la distribution d'amas par les conditions de flux nul imposées en $n + m = 100$.

Nous considérons un cas modèle dans lequel le système contient seulement des monomères de lacunes et d'atomes d'oxygène à l'état initial. La finalité de ces simulations étant de représenter le système à la fin du broyage (*i.e.* après la formation de lacunes en excès et la dissolution de l'oxygène dans la matrice), les termes sources, dus au broyage ou à l'irradiation, ne sont pas pris en compte ni pour les défauts ponctuels ni pour les solutés. Par ailleurs, le broyage ne produisant pas d'auto-interstitiels, il n'y a pas lieu de les prendre en compte dans le modèle. Dans un premier temps, les puits de lacunes et d'oxygène (dislocations, joints de grains) ne sont pas intégrés dans le modèle.

Plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier la concentration totale d'oxygène (de 10^{21} à 10^{24} m^{-3}) et le ratio $\frac{C_V}{C_O}$ (de 0,1 à 100) dans la même fenêtre de température (300-600 K). La méthode a consisté à faire varier différents paramètres, afin de mettre en évidence les tendances de phénomènes significatifs selon les concentrations relatives lacunes/oxygène. Dans tous les cas, les lacunes sont en excès par rapport à l'équilibre thermique afin de se rapprocher des conditions du broyage. De plus, la concentration totale en oxygène est supérieure à sa limite de solubilité dans le fer pour toutes les températures examinées dans cette étude [191, 209, 210]. La sursaturation en oxygène est aussi représentative de l'état des aciers ODS en fin de fabrication dans lesquels la concentration en oxygène contenue dans la matrice métallique peut atteindre des valeurs de près de 0,10 % atomique (soit environ

10^{26} m^{-3}) [59, 47], ou encore dans des cas d'oxydation ou de corrosion d'un acier.

L'ensemble des résultats met en exergue deux régimes distincts : le premier dans lequel la concentration totale en lacunes est supérieure ou égale à celle en oxygène, et le second dans lequel les atomes d'oxygène sont en excès par rapport aux lacunes. Pour illustrer le premier régime, nous faisons tout d'abord le choix de décrire en détail un cas particulier : les concentrations totales en lacunes et en oxygène sont égales ($\frac{C_V}{C_O} = 1$) et valent 10^{24} m^{-3} .

Dans un premier temps, nous avons caractérisé l'évolution des petits amas mobiles en fonction du temps à différentes températures afin de révéler leur rôle potentiel dans le transport de l'oxygène. Elles sont similaires pour toutes les températures considérées : plus la température est élevée, plus l'apparition des phénomènes est rapide dans le temps (Figures V.2 et V.3). Par exemple, la concentration de V_3O chute une première fois à $t = 10^{-2} \text{ s}$ à 500 K alors qu'à 400 et 300 K, la diminution a lieu respectivement à $t = 1 \text{ s}$ et $t = 1000 \text{ s}$ environ. C'est pourquoi les résultats décrits sont seulement ceux obtenus à 500 K (Figure V.2). Pour les deux paramétrages, la concentration des amas croît, puis décroît ou se stabilise. Les concentrations des amas VO , VO_2 et V_3O baissent considérablement à environ $t = 10^{-2} \text{ s}$ pour les paramétrages 1 et 2. Pour le paramétrage 2 ($O, V_n \leq 6, VO, V_2O, V_3O, VO_2$ mobiles), une deuxième diminution est clairement visible après 100 s pour les amas V_3O , V_2O et VO .

En regardant plus en détail cette évolution des concentrations des amas en fonction du temps, il apparaît que la première augmentation des concentrations des amas V_nO_m est due à la migration des amas V , V_2 et V_3 . Puis, autour de $t = 10^{-4} \text{ s}$, les amas VO et VO_2 se dissocient plus qu'ils ne se forment en raison de l'épuisement de la concentration en mono-lacune due à la formation des plus gros amas. Par conséquent, après avoir atteint leurs valeurs maximales à $t = 10^{-4} \text{ s}$, les concentrations des amas VO et VO_2 diminuent jusqu'à atteindre la même concentration que l'amas V_2O à $t = 10^{-2} \text{ s}$.

Les mécanismes de disparition des amas V_3O sont différents pour les paramétrages 1 et 2. Une analyse des flux, à savoir les termes de création et de disparition dans l'équation (II.41), montre qu'avec le paramétrage 1 la diminution de la concentration des amas V_3O provient essentiellement de leur dissociation. Avec le paramétrage 2 ($O, V_n \leq 6, VO, V_2O, V_3O, VO_2$ mobiles), la disparition des amas V_3O s'explique non seulement par leur dissociation mais aussi par leur agglomération avec d'autres amas V_nO_m causée par leur migration. La diminution de la concentration de l'amas V_3O se déroule plus tôt ($t = 10^{-3} \text{ s}$ au lieu de $t = 10^{-2} \text{ s}$) lorsque la migration des petits amas est permise (paramétrage 2) du fait de la présence de ce terme d'éli-

mination qui n'apparaît pas dans le paramétrage 1. De plus, pour des températures plus élevées, le rapport du flux de dissociation sur celui de migration de l'amas V_3O est plus important. En effet, le rapport de ces deux flux est directement proportionnel à $\exp(-[E^{\text{disso}}(V_3O) - E^{\text{mig}}(V_3O)]/kT)$, avec $E^{\text{disso}}(V_3O) > E^{\text{mig}}(V_3O)$.

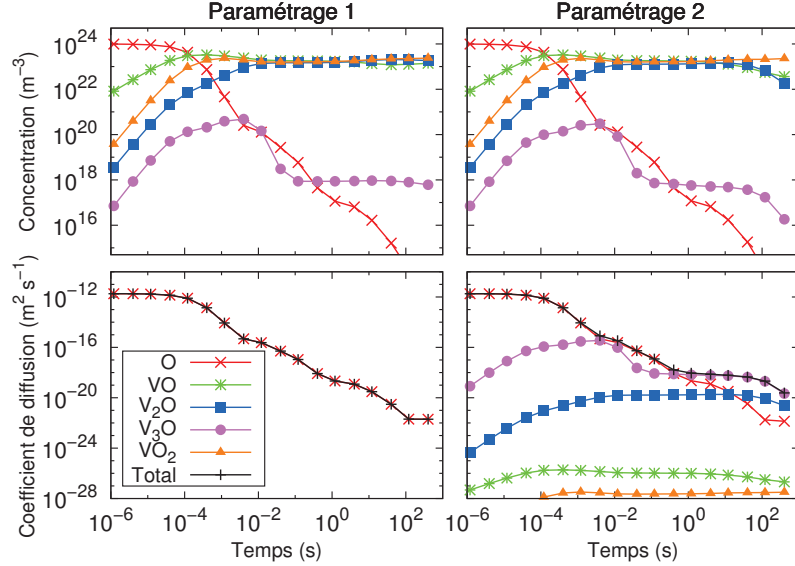


FIGURE V.2 – Évolution de la concentration des petits amas V_nO_m (graphiques supérieurs) et la contribution de chaque amas au coefficient de diffusion effectif de l'oxygène (graphiques inférieurs) pour le paramétrage 1, où seuls les monomères d'oxygène sont mobiles (graphiques de gauche) et le paramétrage 2, où les petits amas V_nO_m sont mobiles (graphiques de droite). Les simulations ont été réalisées à 500 K avec $C_O = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_O} = 1$.

Une seconde diminution des concentrations des amas VO , V_2O et V_3O est visible avec le paramétrage 2 à $t \simeq 100 \text{ s}$. La diminution de VO et V_2O se justifie simplement par la formation de plus gros amas avec ce paramétrage. Ces derniers sont plus stables et produisent moins d'amas VO , V_2O et V par dissociation. Deux facteurs expliquent cette diminution pour l'amas V_3O . D'une part, la faible concentration des amas V , VO et V_2O conduit à un taux de création plus faible pour l'amas V_3O . D'autre part, la mobilité de l'amas V_3O est responsable de son absorption par des amas plus gros.

Dans un deuxième temps, l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène a été évaluée pour les deux paramétrages. La contribution des lacunes au transport de l'oxygène peut être déterminée d'une manière quantitative en définissant un coefficient de diffusion effectif par :

$$D^{\text{eff}}(O) = \sum_{(n,m) \in \mathcal{M}_{i=1,2}} D_{(n,m)} \frac{C_{(n,m)}}{C_O^{\text{tot}}}, \quad (\text{V.2})$$

où C_O^{tot} est la concentration totale en oxygène.

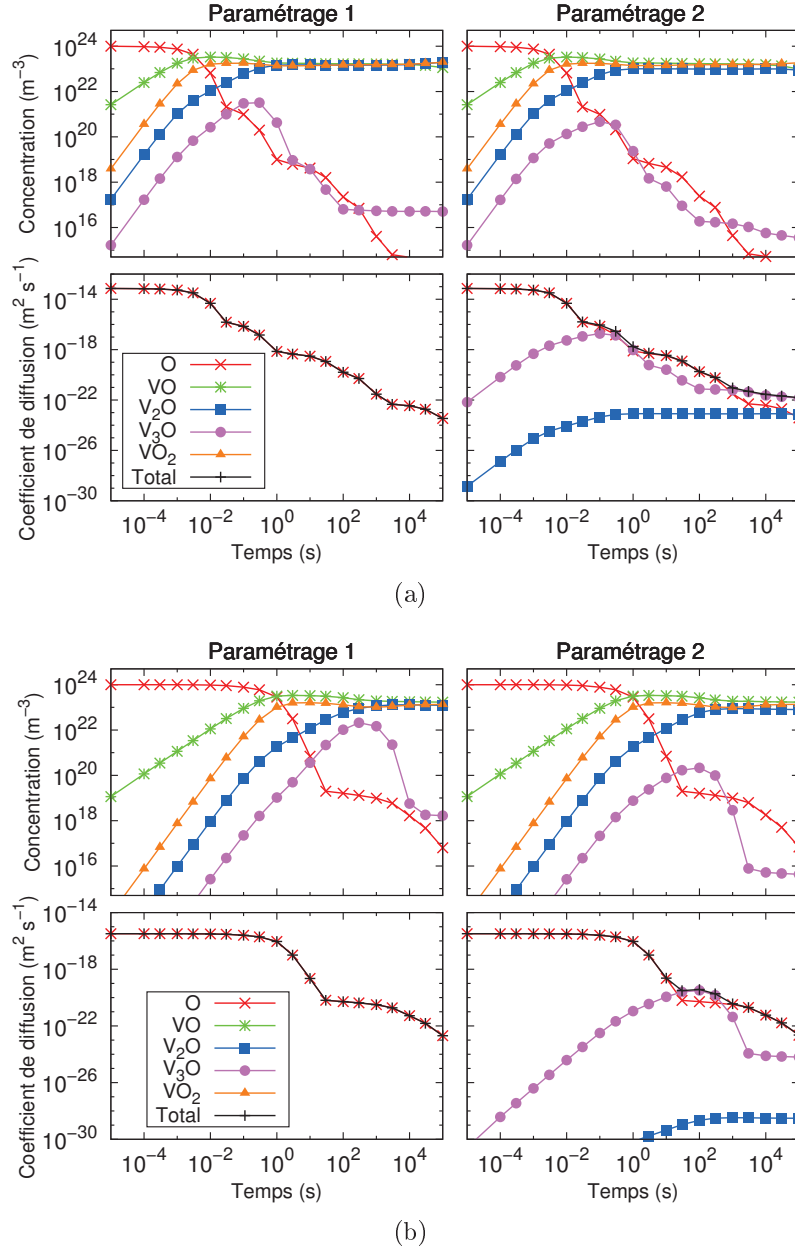


FIGURE V.3 – Évolution de la concentration des petits amas V_nO_m (graphiques supérieurs) et la contribution de chaque amas au coefficient de diffusion effectif de l'oxygène (graphiques inférieurs) pour le paramétrage 1, où seuls les monomères d'oxygène sont mobiles (graphiques de gauche) et le paramétrage 2, où les petits amas V_nO_m sont mobiles (graphiques de droite). Les simulations ont été réalisées à (a) 400 K et (b) 300 K avec $C_O = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_O} = 1$.

Une fois encore, nous nous focalisons sur les simulations effectuées à 500 K (Figure V.2). Avec le paramétrage 1, le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène est identique à celui du monomère d'oxygène. Lorsque les petits amas sont mobiles (paramétrage 2), l'évolution de $D^{\text{eff}}(\text{O})$ suit de près celle de la concentration du

monomère d'oxygène jusqu'à ce que sa concentration devienne inférieure à celle de V_3O . La contribution de ce dernier ne peut pas être négligée par rapport à celle du monomère dans ce cas-ci, car leurs énergies de migration globale sont similaires. Il faut souligner que les amas V_2O et VO , très peu mobiles, n'ont pratiquement pas d'influence sur la diffusion effective de l'oxygène alors que leurs concentrations sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celle de l'amas V_3O .

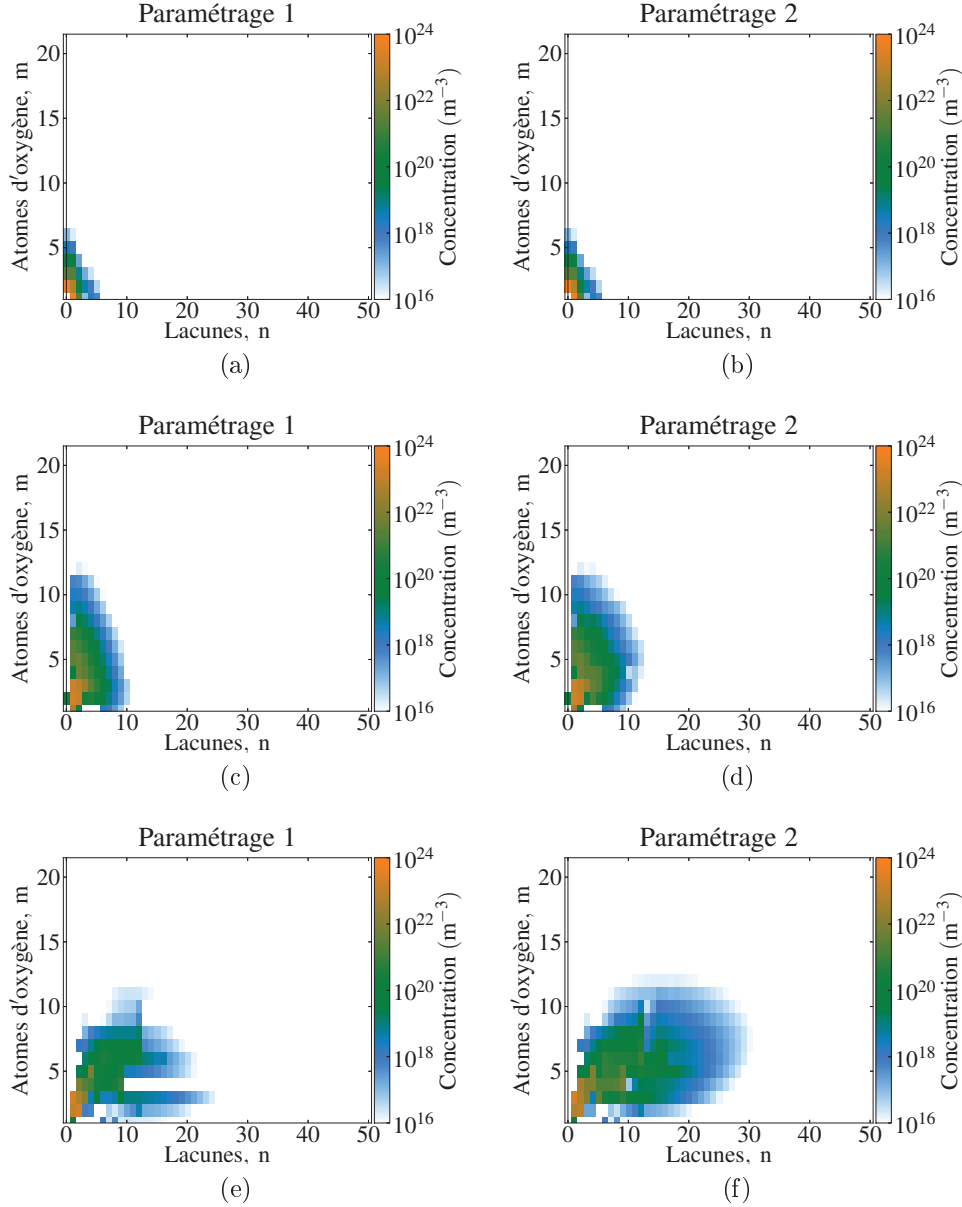


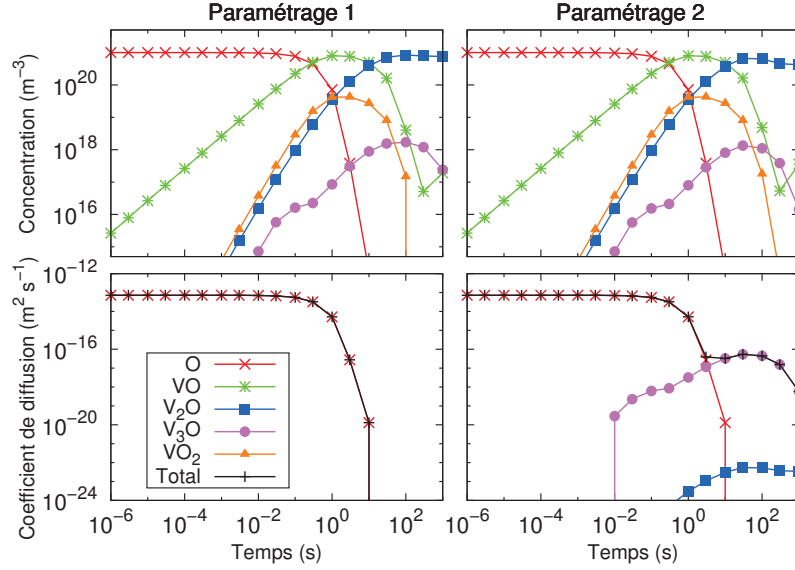
FIGURE V.4 – Distributions d'amas à 500 K avec le paramétrage 1, quand seulement les amas O et $V_{n \leq 6}$ sont mobiles (figures de gauche) et avec le paramétrage 2, quand la mobilité des petits amas V_nO_m est prise en compte (figures de droite) (a) et (b) à 10^{-5} s, (c) et (d) à 10^{-2} s et, (e) et (f) à 100 s. Les simulations sont effectuées à 500 K avec $C_O = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_O} = 1$.

Pour finir, il nous a également paru intéressant d'examiner l'effet potentiel de la mobilité des petits amas sur la distribution des amas. Celles calculées pour les simulations à 500 K avec les deux différents jeux de paramètres sont comparées à différents instants (Figure V.4). Au tout début de la simulation (Figures V.4 (a) et (b)), les distributions sont indiscernables pour les deux jeux de paramètres considérés. En effet, les mêmes mécanismes sont responsables de l'évolution des amas à ce stade de la simulation, à savoir la migration des amas V , V_2 , V_3 et O . À l'issue d'une période plus longue (10^{-2} s dans ce cas) (Figures V.4 (c), (d), (e) et (f)), la distribution des amas est différente selon les conditions choisies : des amas plus gros se forment quand la mobilité des petits amas est incluse dans la simulation. En réalité, en activant uniquement la mobilité de l'amas V_3O , les distributions d'amas sont identiques à celles obtenues lorsque tous les petits amas mobiles sont également inclus. Par conséquent, l'amas V_3O est le seul responsable de l'accélération de la formation des plus gros amas. Ainsi, même si la concentration en V_3O est faible, son effet sur la microstructure ne doit pas être négligé.

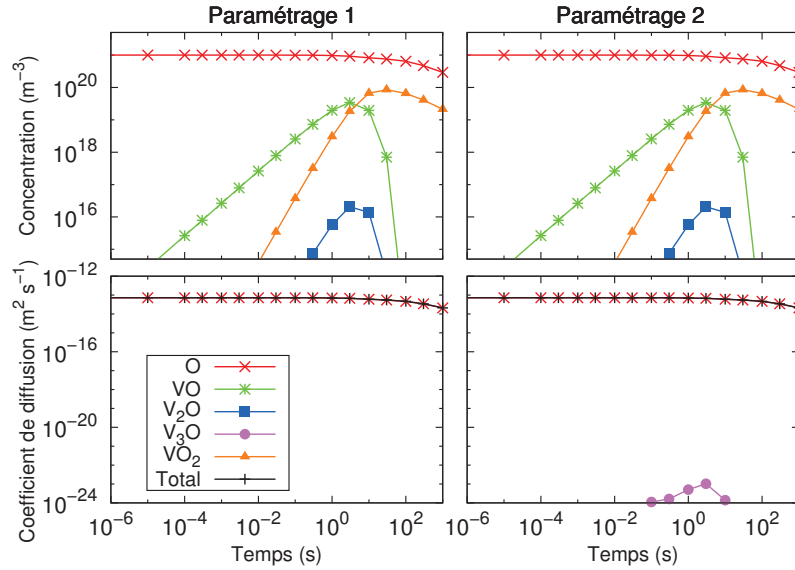
Finalement, l'ensemble des simulations se plaçant dans le régime de lacunes en excès par rapport à l'oxygène montre que l'amas V_3O peut avoir une influence sur le coefficient de diffusion de l'oxygène pendant un intervalle de temps significatif par rapport à la durée totale des simulations, et cela même à très faible concentration en oxygène (10^{21} m $^{-3}$ au maximum). En effet, lorsque la concentration en lacunes est supérieure à celle en oxygène, les amas du type V_nO_m se forment en quantité importante, notamment l'amas V_3O qui peut contrôler le coefficient de diffusion de l'oxygène pendant une période significative (Figure V.5 (a)). D'ailleurs, la distribution des amas à la fin des simulations suggère que cette période soit plus longue que celle visible dans nos calculs, qui sont limités dans le temps à cause des bornes de l'espace des configurations.

À l'inverse, dans un régime où les atomes d'oxygène sont en excès par rapport aux lacunes, des amas de type plaque (VO_m) se forment en majorité au détriment des amas de type V_nO (Figure V.1). Ces amas de type plaque devraient être examinés plus en détail par des méthodes *ab initio*. Les petits complexes mobiles dominants en concentration sont O et VO_2 alors que les plus mobiles, VO , V_2O et V_3O , n'apparaissent qu'en très faible quantité (Figure V.5 (b)). Ainsi, leur effet sur le coefficient de diffusion de l'oxygène est négligeable.

En définitive, les conclusions mises en évidence dans cette étude pourraient s'appliquer à un système contenant des lacunes en excès, qui peuvent se créer non seulement lors d'un broyage mais également lors de divers phénomènes tels que l'irradiation, la corrosion ou la déformation plastique.



(a)



(b)

FIGURE V.5 – Évolution de la concentration des petits amas mobiles V_nO_m (graphiques supérieurs) et la contribution de chaque amas au coefficient de diffusion effectif de l'oxygène (graphiques inférieurs) pour le paramétrage 1, où seulement les monomères d'oxygène sont mobiles (graphiques de gauche) et le paramétrage 2, où les petits amas V_nO_m sont mobiles (graphiques de droite). Les simulations ont été réalisées à 400 K avec $C_O = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ et (a) $C_V/C_O = 10$, et (b) $C_V/C_O = 0.10$.

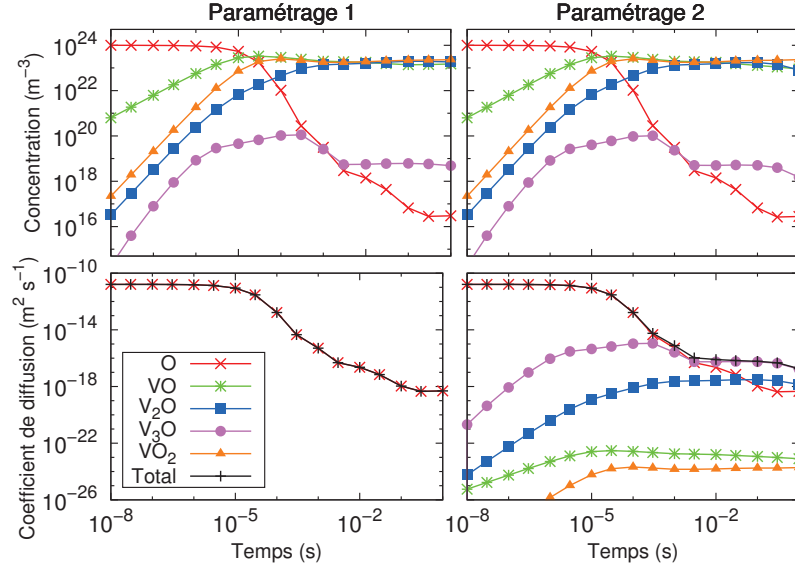
Nous avons souhaité valider nos conclusions quant à l'effet de l'entropie configurationnelle des amas. La méthode d'exploration de l'espace des configurations couplée au modèle d'interaction a été employée pour déterminer les configurations et les énergies de formation des amas les plus stables. Elle a permis également d'identifier les configurations des états métastables, ainsi que leur dégénérescence [210, 209]. L'énergie libre de formation de chaque amas $F^f(V_nO_m)$ a été déterminée en prenant en compte la contribution de l'entropie configurationnelle des états stables et métastables :

$$F^f(V_nO_m) = -k_B T \ln(Z), \quad (V.3)$$

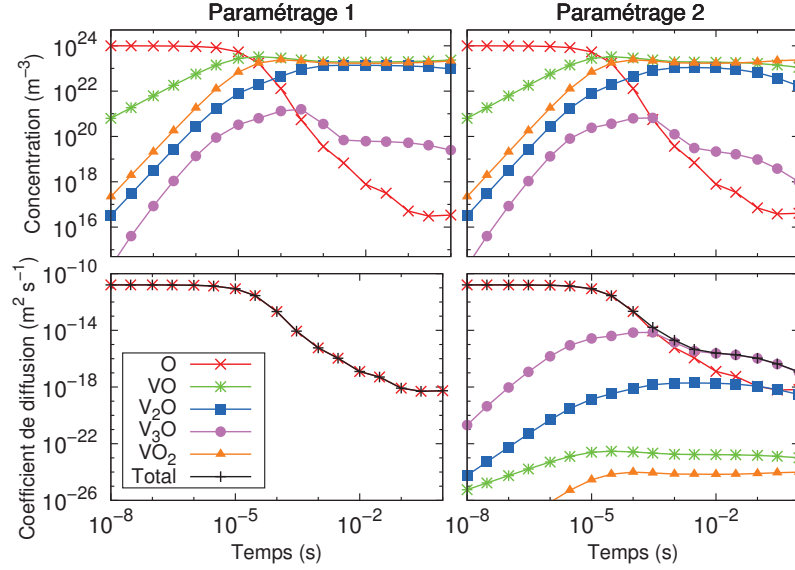
avec $Z = \sum_l \exp(-\frac{E_l}{k_B T})$ où E_l est l'énergie d'une configuration l d'un amas V_nO_m .

Des simulations supplémentaires en dynamique d'amas ont été réalisées avec ces nouvelles valeurs à 600 K où l'effet de l'entropie est le plus fort. Dans le premier cas, les énergies de formation des amas ont été calculées à 0 K (Figure V.6 (a)) alors que, dans le second cas, elles l'ont été à 600 K en prenant en compte l'entropie de configuration (Figure V.6 (b)). L'évolution dans le temps de la distribution des amas diffère légèrement entre les deux conditions. Néanmoins, dans les deux cas, l'amas V_3O contrôle la diffusion de l'oxygène pendant une période significative de la simulation avec le paramétrage 2. Il est également intéressant de noter que la différence d'énergie entre la configuration la plus stable des amas mobiles et celle métastable dont l'énergie est la plus proche de l'état fondamental vaut respectivement 0,94, 0,88 et 0,47 eV pour les amas VO , VO_2 , V_2O (Tableaux IV.1, IV.3 et IV.5). Pour l'amas V_3O , il existe deux configurations dégénérées. La troisième configuration la plus stable d'un point de vue énergétique présente une différence de 0,18 eV (Tableau IV.7). Comme présenté dans la partie IV.6, les barrières globales de migration sont pratiquement les mêmes pour les deux états dégénérés. Par conséquent, il est raisonnable de négliger en première approximation les chemins de migration des amas métastables dans la fenêtre de température examinée (300-600 K).

L'effet des dislocations a été analysé afin de compléter notre étude paramétrique. Les densités de dislocations testées sont 10^{12} , 10^{14} et 10^{16} m^{-2} . Nous avons fixé l'énergie de ségrégation d'un atome d'oxygène à une dislocation à 0,50 eV (la valeur de 0,50 eV est celle obtenue par des calculs *ab initio* effectuée par Luthi *et al.* (communication privée)). Les distributions d'amas et les contributions des coefficients de diffusion avec les densités de dislocations 10^{12} et 10^{14} m^{-2} restent relativement similaires aux cas sans dislocations (Figure V.7 (a)). En revanche, avec la densité de dislocation 10^{16} m^{-2} , les lacunes sont essentiellement éliminées par les puits (Figure V.7 (b)) Nous nous retrouvons ainsi dans un cas sursaturé en solutés, où les amas



(a)



(b)

FIGURE V.6 – Évolution de la concentration des petits amas V_nO_m (graphiques supérieurs) et la contribution de chaque amas au coefficient de diffusion effectif de l'oxygène (graphiques inférieurs) pour le paramétrage 1, où seuls les monomères d'oxygène sont mobiles (graphiques de gauche) et le paramétrage 2, où les petits amas V_nO_m sont mobiles (graphiques de droite). Les énergies de formation des amas ont été calculées (a) à 0 K et (b) à 600 K en prenant en compte l'entropie de configuration. Les simulations ont été réalisées à 600 K avec $C_O = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_O} = 1$.

V_nO_m ont un effet négligeable sur le coefficient de diffusion de l'oxygène.

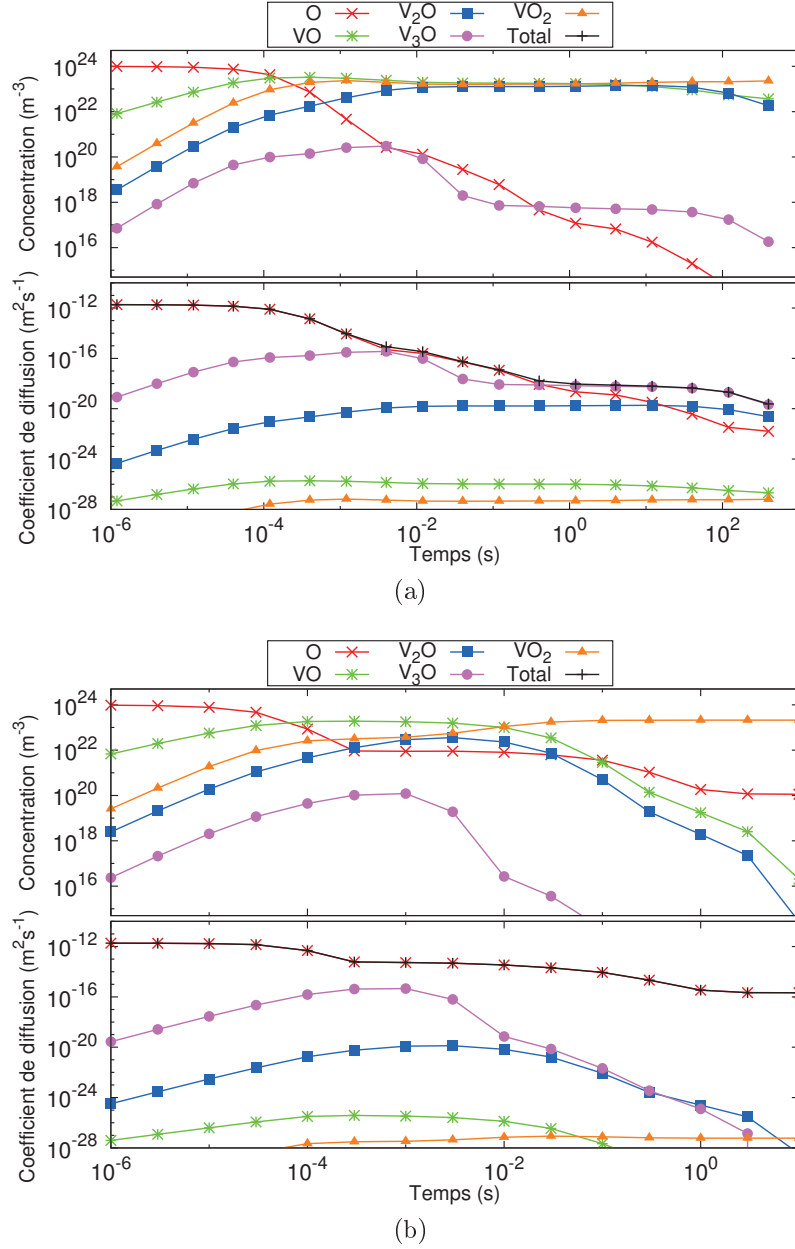


FIGURE V.7 – Évolution de la concentration des petits amas V_nO_m (graphiques supérieurs) et la contribution de chaque amas au coefficient de diffusion effectif de l'oxygène (graphiques inférieurs) où la mobilité des petits amas V_nO_m est prise en compte. La densité de dislocation est fixée à (a) $10^{12} m^{-2}$ et (b) $10^{16} m^{-2}$. Les simulations ont été réalisées à 500 K avec $C_O = 10^{24} m^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_O} = 1$.

Plusieurs études expérimentales sur des matériaux irradiés semblent corroborer nos résultats théoriques. Lapuerta *et al.* ont par exemple examiné l'effet de l'irradiation aux protons sur les profils de corrosion du fer et en ont déduit les coefficients de diffusion de l'oxygène dans ces conditions [217]. En comparant ces coefficients de

diffusion avec celui à l'équilibre thermique, il apparaît que le coefficient de diffusion de l'oxygène peut être augmenté de six ordres de grandeur à 300 K dans ces conditions d'irradiation. Dans nos simulations, l'effet constaté n'est pas aussi fort mais va dans le même sens. Par ailleurs, dans le cadre de ses travaux de thèse, He a étudié des échantillons de fer pur implantés en oxygène à faible (de l'ordre de 10^{-14} cm $^{-2}$) et forte fluence (de l'ordre de 10^{-15} cm $^{-2}$) [124]. Les échantillons ont été stockés à température ambiante pendant une durée de 236 jours. Au cours de cette période, les profils des défauts lacunaires et de l'oxygène ont été mesurés en parallèle en spectroscopie d'annihilation des positons par élargissement Doppler et par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Les deux profils ont évolué seulement après implantation à forte fluence. D'une part, le pic d'implantation de l'oxygène s'est déplacé vers la surface et cette dernière a été oxydée. D'autre part, la taille et la concentration des défauts lacunaires ont augmenté. Il est important de noter que ces deux phénomènes ne sont pas visibles après implantation à faible fluence. L'ensemble de ces observations suggère que des amas lacunes-oxygène existent et soient mobiles à 300 K. La comparaison plus précise de nos résultats avec ceux de ces expériences, en particulier la stabilité en température de ces amas, sera discutée dans le chapitre VII. Il est important de rappeler que ces deux études se situent bien dans des conditions où les lacunes sont sursaturées, mais où également des auto-interstitiels sont créés, défauts qui ne sont pas considérés dans nos simulations. Pour les prendre en compte et reproduire plus précisément ces expériences, des données complètes sur le dommage primaire d'irradiation sont nécessaires (cascades de déplacements, interstitiels et lacunes créés). De plus, un modèle énergétique pour les amas de grande taille ($n + m > 100$) est nécessaire pour atteindre des durées plus longues dans toutes les conditions explorées. Une extrapolation des énergies des amas V_nO_m serait intéressante à partir de celles produites par le modèle d'interaction développé dans la thèse de Schuler.

V.3 Conclusion

Des simulations en dynamique d'amas ont été menées en utilisant comme paramètres d'entrée principalement les données DFT des amas V_nO_m . Les propriétés de formation et de diffusion de ces amas ont pu être ainsi combinées afin d'explorer les impacts des prévisions DFT sur la microstructure. En particulier, l'influence des petits amas V_nO_m mobiles a été mise en évidence sur le transport de l'oxygène dans le fer, ainsi que sur la distribution des amas, en présence de lacunes en excès. La présence d'amas très mobiles conduit dans certaines conditions à l'augmentation du

coefficient de diffusion de l'oxygène. L'observation de ce phénomène a d'ailleurs été faite expérimentalement après irradiation aux protons ou implantation d'oxygène dans du fer. Les petits amas mobiles peuvent également favoriser la formation des amas de grandes tailles. Par conséquent, la mobilité des amas lacunes-solutés ne devrait pas être négligée pour comprendre et interpréter les données expérimentales, en particulier lorsque le matériau se trouve dans des conditions extrêmes créant une sursaturation de lacunes.

À ce niveau de notre étude, nous avons mis en évidence les propriétés énergétiques et cinétiques des amas lacunes-oxygène. Or, les aciers ODS sont pour la plupart constitués d'oxydes d'yttrium et de titane. Le chapitre suivant est consacré à l'étude des propriétés d'amas contenant également de l'yttrium ou du titane.

Chapitre VI

Étude *ab initio* des propriétés énergétiques et cinétiques des amas constitués de solutés substitutionnels (Y et Ti) dans le fer α

Les aciers ODS sont généralement constitués d'oxydes d'yttrium et de titane. Les chapitres précédents ont été consacrés uniquement à l'étude de l'oxygène en présence de lacunes dans le fer α . Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à analyser les propriétés des amas contenant de l'yttrium et du titane. L'interaction entre ces deux solutés est répulsive [3, 7], les amas yttrium-titane ne peuvent donc pas se former sans la présence d'autres éléments, en particulier l'oxygène. Les interactions attractives entre ces deux solutés et les atomes d'oxygène permettent de former des amas de type Y-Ti-O. Jiang *et al.* et Claisse *et al.* ont par exemple déterminé des configurations d'amas stables du type Y_2TiO_3 . [3, 7]. Tout comme l'oxygène, les atomes d'yttrium et de titane sont également attirés par les lacunes qui peuvent se former en excès lors du broyage : la forte interaction de la paire lacune-yttrium est de l'ordre de 1,20-1,50 eV, et celle de la paire lacune-titane, plus faible, vaut environ 0,25 eV [2, 7]. Ces interactions attractives permettent la formation d'amas du type V_nY_m et V_nTi_m , phénomènes examinés dans les travaux expérimentaux de la thèse de He [131, 124]. Les lacunes pourraient par conséquent contribuer également à la stabilisation des oxydes d'yttrium et de titane. Fu *et al.* ont en effet montré que la paire lacune-oxygène peut se lier avec ces deux éléments [1]. Des amas du type V-Y-Ti-O pourraient ainsi se construire. Cependant, au delà des paires lacune-yttrium et lacune-titane, les amas V_nY_m et V_nTi_m ont été relativement peu étudiés jusqu'à présent. Le premier objectif de ce chapitre est donc de caractériser les propriétés des

amas lacunes-yttrium et lacunes-titane.

Pour permettre aux amas de se constituer, non seulement les atomes d'oxygène peuvent migrer vers ceux de titane et d'yttrium, mais le phénomène inverse est possible lui aussi, à savoir la migration du titane et de l'yttrium vers l'oxygène. Ces solutés occupant préférentiellement des sites substitutionnels dans le fer α , ils migrent dans la matrice via un mécanisme lacunaire. Expérimentalement, il a été établi que le coefficient de diffusion du titane est 10^5 plus rapide que celui de l'auto-diffusion du fer dans une fenêtre de température comprise entre 948 et 1174 K [133]. Concernant celui de l'yttrium, il n'existe aucune donnée à notre connaissance. Les estimations des coefficients de diffusion de l'yttrium et du titane par un modèle classique de nucléation ajusté sur des données expérimentales [4, 94] ont montré que la diffusion de l'yttrium est plus faible que celle du titane. De plus, ces résultats mettent en évidence que ces deux espèces diffusent plus lentement que l'oxygène dans le fer. Par ailleurs, Murali *et al.* ont calculé les coefficients de diffusion de l'yttrium et du titane à l'aide du modèle Le Claire [132]. Ils ont ainsi obtenu des résultats qui divergent avec ceux paramétrés sur des données expérimentales et ont révélé que l'yttrium diffuse plus vite que le titane. Ils en ont conclu que le mécanisme de diffusion lacunaire standard ne peut pas expliquer la diffusion de l'yttrium. Par conséquent, des études théoriques sur les propriétés cinétiques des amas lacunes-solutés substitutionnels sont nécessaires. Il s'agit là du deuxième objectif de ce chapitre.

La démarche suivie pour traiter ces deux points a été la suivante :

- les propriétés des solutés ont été évaluées pour avoir une référence dans la matrice de fer α ,
- les configurations des amas composés de plusieurs atomes d'oxygène et d'un atome de soluté substitutionnel ont été examinées pour comprendre les interactions à la base de la stabilisation des amas Y-Ti-O,
- les configurations des amas lacunes-solutés ont ensuite été analysées afin d'expliquer les origines de la formation des amas lacunes-solutés,
- les mécanismes de migration des amas composés de plusieurs lacunes et solutés ont finalement été caractérisés.

VI.1 Propriétés des solutés substitutionnels dans la matrice de fer α

Les atomes de titane et d'yttrium sont des solutés substitutionnels dans la matrice de fer α [3, 2, 7]. La stabilité relative de ces éléments entre ce site et deux sites interstitiels (octaédrique et tétraédrique) a été évaluée afin d'estimer la pro-

bilité pour qu'ils occupent un site interstitiel. Les énergies de mise en solution des solutés ont été calculées en prenant comme référence les métaux purs, *i.e.* Y et Ti hexagonaux compacts (Tableau VI.1). Cette énergie est bien la plus faible lorsque les solutés sont en site substitutionnel : les atomes de titane et d'yttrium occupent donc préférentiellement ce site dans la matrice de fer α , comme rapporté par des études DFT antérieures [3, 2, 7]. De plus, qu'il s'agisse de l'yttrium ou du titane, l'énergie de mise en solution est beaucoup plus basse lorsqu'ils se trouvent dans un site substitutionnel que dans un site interstitiel. La différence est de 5,50 eV au minimum. Par ailleurs, pour calculer l'énergie de mise en solution dans le site substitutionnel, nous considérons que la lacune n'est pas formée au préalable. Ainsi, l'énergie de formation de la lacune est aussi comptabilisée dans l'énergie à fournir pour mettre en solution ces solutés. Si nous émettons l'hypothèse que la lacune a déjà été créée (par exemple, par le mécanisme de broyage), dans ce cas là, l'énergie de mise en solution de l'yttrium et du titane dans le site substitutionnel diminue de la valeur de l'énergie de formation de la lacune, soit 2,12 eV. Dans ces conditions, l'énergie de mise en solution dans le site substitutionnel est encore plus faible que celles nécessaires pour les sites interstitiels. Il est donc très peu probable que l'yttrium et le titane occupent des sites interstitiels.

Tableau VI.1 – Énergie de formation de Y et Ti par rapport aux métaux purs Y et Ti hexagonaux compacts. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer.

$E^f(Z)$ (eV)	Y	Ti
Substitutionnel	1,65	-0,76
Octaédrique	7,68	4,88
Tétraédrique	7,13	4,31

Les effets de taille de ces solutés sont principalement à l'origine de leur prédilection pour le site substitutionnel. En effet, ces éléments sont plus volumineux que l'atome de fer : le rayon atomique calculé du fer vaut 1,56 Å alors que ceux du titane et de l'yttrium sont respectivement 1,76 et 2,12 Å [194]. Les effets de volume ont donc un rôle prédominant sur la stabilité de l'yttrium et du titane dans le fer, à la différence des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone. Pour ces derniers, un équilibre existe entre les effets de taille et d'interaction avec les atomes de fer voisins (*cf.* chapitre III). De plus, nous remarquons que l'énergie de mise en solution du titane est négative (-0,76 eV) : il en découle que la réaction de sa mise en solution

est exothermique.

Dans la suite de l'étude, les atomes d'yttrium et de titane seront uniquement considérés comme des solutés substitutionnels, *i.e.* une lacune est créée pendant que le soluté est inséré dans la matrice de fer. C'est pour cela que nous avons choisi de noter un soluté en site substitutionnel comme un complexe VZ .

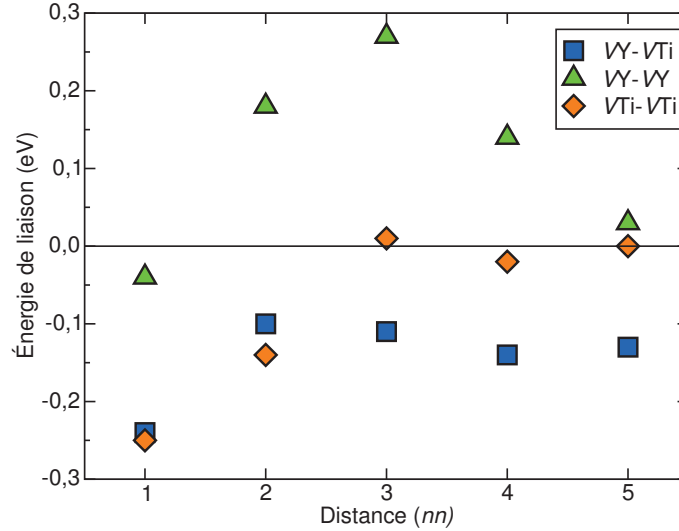


FIGURE VI.1 – Énergies de liaison (eV) de VY-VTi (carrés bleus), VY-VY (triangles verts) et VTi-VTi (losanges orange) en fonction de la distance nn entre les deux complexes. Une énergie de liaison positive signifie que l'interaction est attractive. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer.

Nous souhaitons déterminer si les paires de solutés peuvent constituer une première étape de la formation d'amas, qui eux-mêmes pourraient être à l'origine des nano-oxydes. Les interactions entre les solutés ont ainsi été examinées. La figure VI.1 représente les interactions VY-VY, VTi-VTi et VY-VTi en fonction de la distance qui sépare les deux complexes. Les interactions VY-VTi et VTi-VTi sont répulsives quelle que soit la distance à laquelle les complexes se trouvent l'un de l'autre, exceptée l'interaction VTi-VTi en position 3^e nn qui est légèrement attractive. Par contre, deux atomes d'yttrium sont toujours attractifs sauf dans le cas où ils sont très proches l'un de l'autre (position 1^{re} nn). Seul le complexe VY-VY peut donc être à l'origine de la formation d'amas plus gros. Nos résultats sont dans l'ensemble proches de ceux obtenus par les analyses DFT de Jiang *et al.* et Claisse *et al.* [3, 7]. L'interaction VY-VY est cependant une exception, car les énergies de liaison rapportées par Claisse *et al.* sont systématiquement inférieures de 0,15 eV environ aux nôtres. Ainsi, l'interaction VY-VY en configuration 4^e nn est stable selon nos cal-

culs alors qu'elle a une interaction légèrement répulsive d'après les leurs. Cet écart a également été constaté dans le cas de la paire O_2 et pourrait s'expliquer par les différentes implémentations DFT employées (*cf.* partie III.2). Par ailleurs, l'interaction attractive de VY - VY est en adéquation avec la faible limite de solubilité de l'yttrium dans le fer (estimée comme étant inférieure à 1,00 % massique [218]) par rapport à celle du titane qui est plus élevée (respectivement 1,88, 1,94, 2,52 et 3,08 % atomique à 600, 700, 800 et 900 °C [218]).

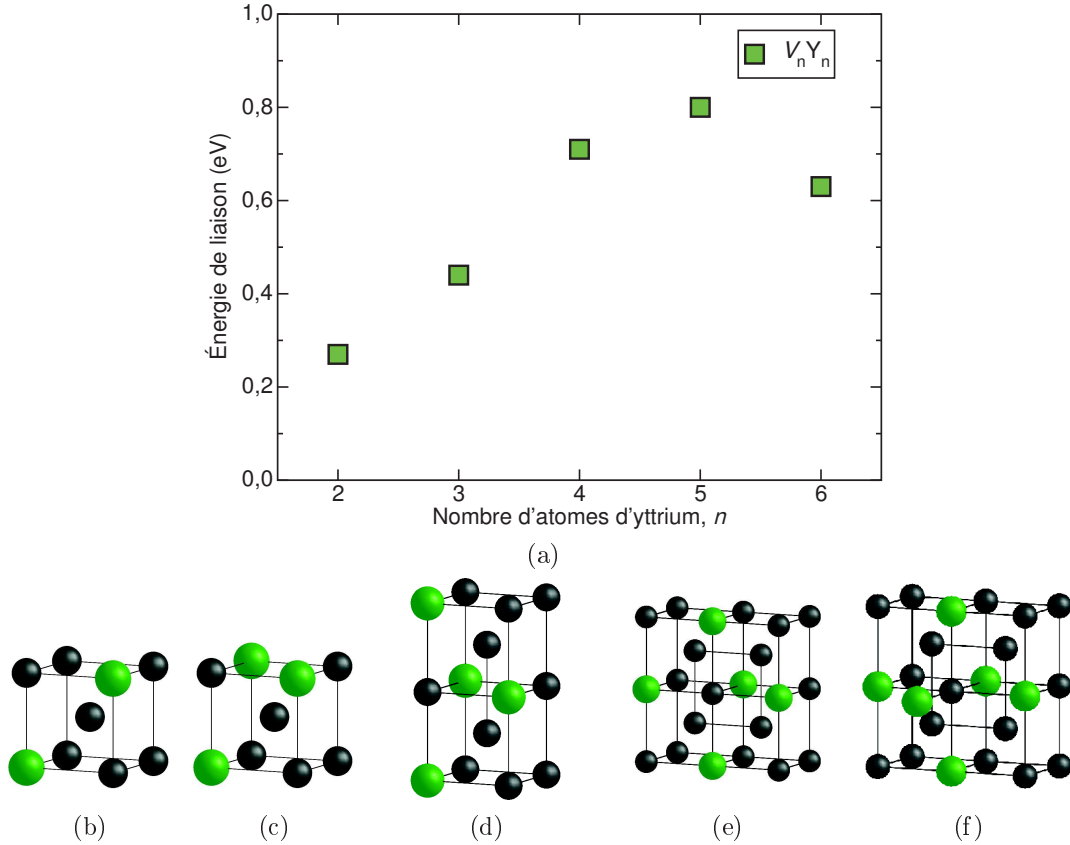


FIGURE VI.2 – (a) Énergies de liaison (eV) correspondant aux réactions $V_{n-1}Y_{n-1} + VY \rightarrow V_nY_n$. Les énergies de liaison positives indiquent que les réactions sont exothermiques. Configurations de plus basses énergies obtenues pour les amas (b) V_2Y_2 , (c) V_3Y_3 , (d) V_4Y_4 , (e) V_5Y_5 et (f) V_6Y_6 . Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium et de fer. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer pour $n \leq 5$ et une de 432 atomes pour $n = 6$.

Compte tenu des valeurs des interactions VY - VY , nous supposons que la formation d'amas V_nY_n énergétiquement stables est possible. Pour le vérifier, les configurations de basses énergies ont été recherchées. Pour cela, plusieurs d'entre elles ont été testées en optimisant les interactions entre les atomes d'yttrium. Celles de plus basses énergies obtenues sont représentées dans la figure VI.2. Elles indiquent que les atomes d'yttrium peuvent s'agglomérer en formant des amas non compacts consti-

tués d'atomes de fer et d'yttrium. Ces amas pourraient donc constituer les premières étapes de la précipitation de l'yttrium dans le fer du type Fe_nY_m présente dans le diagramme de phase Fe-Y [219]. En effet, il existe des phases du type Fe_2Y (structure cubique type C_{15}), Fe_{17}Y_2 (structure hexagonale type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ à haute température et rhomboédrique type $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ à basse température), Fe_{23}Y_6 (structure cubique face centrée type $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$) et Fe_3Y (isomorphe avec PuNi_3). De plus, les énergies de liaison associées aux réactions $V_{n-1}\text{Y}_{n-1} + \text{VY} \rightarrow V_n\text{Y}_n$ ont été calculées pour les amas de plus basses énergies. Ces dernières sont toujours positives (Figure VI.2) : les réactions d'agglomération des atomes d'yttrium sont exothermiques. Les amas $V_n\text{Y}_n$ peuvent donc se former dans la matrice de fer α .

En conclusion,

- les interactions VY-VTi et VTi-VTi sont toujours répulsives ou nulles dans le fer α ,
- les interactions VY-VY sont attractives dans les positions 2^e, 3^e, 4^e et 5^e nn ,
- les amas $V_n\text{Y}_n$ sont énergétiquement stables et peuvent donner lieu à la précipitation de l'yttrium dans le fer.

VI.2 Description des amas soluté substitutionnel-oxygène

Un des objectifs majeurs de ce travail de thèse étant de mieux comprendre la formation de nanoparticules d'oxydes dans les aciers ODS, nous avons analysé les interactions des solutés avec les atomes d'oxygène. Les énergies de liaison des complexes VTi-O et VY-O ont été calculées pour plusieurs distances séparant le complexe VZ et l'atome d'oxygène (Figure VI.3). Globalement, les interactions VZ-O augmentent et atteignent leur valeur maximale en 2^e nn position (respectivement 0,56 et 0,95 eV pour VTi-O et VY-O). Puis, elles diminuent et finalement s'annulent en position 4^e nn . Aucune d'entre elles n'est répulsive. L'ensemble de ces résultats coïncide qualitativement avec ceux de Jiang *et al.* et Claisse *et al.* [3, 7]. Néanmoins, une fois encore, des écarts sont apparus entre les valeurs des énergies de liaison que nous avons déterminées et celles calculées avec d'autres implémentations DFT (code, grille de point k, *etc.*). Les complexes VZO , avec $Z = \text{Y}$ ou Ti sont donc énergétiquement stables. Le fait que ces complexes soient les plus stables dans la position 2^e nn est relié aux effets de volume. En effet, la distorsion due à l'ajout d'un atome d'oxygène de la matrice de fer α contenant un soluté substitutionnel a été

évaluée à partir de l'équation (II.17) dans différentes positions. Elle est minimisée dans la position 2^e nn pour les deux complexes VYO et $VTiO$. Cette configuration permet donc de limiter la déformation du réseau même en présence de solutés dans le réseau.

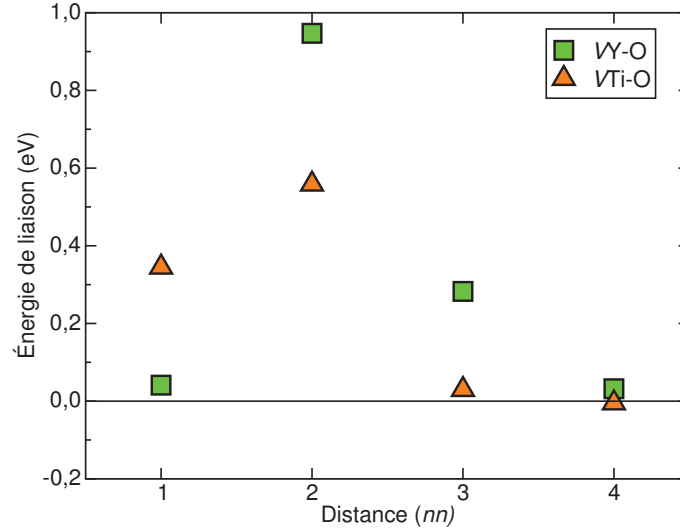


FIGURE VI.3 – Énergies de liaison (eV) de $VY-O$ (carrés verts) et $VTi-O$ (triangles orange) en fonction de la distance nn entre les deux complexes. Une énergie de liaison positive signifie que l'interaction est attractive. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer.

Les amas VZO étant énergétiquement stables, nous avons également examiné la création potentielle d'amas stables du type VZO_n . Pour cela, la même démarche que celle des amas V_nZ_n a été employée : plusieurs configurations ont été testées en conservant au maximum les interactions $VZ-O$ attractives dans l'amas. Les énergies de liaison correspondant aux réactions $VZO_{n-1} + O \rightarrow VZO_n$ pour $Z = Y$ et Ti ainsi qu'aux réactions $O_{n-1} + O \rightarrow O_n$ ont été calculées pour les amas de plus basses énergies obtenus (Figure VI.4). Celles associées à la formation des amas VZO_n sont supérieures à celles des amas O_n pour tous les cas considérés, sauf pour $n = 6$. Par conséquent, l'yttrium et le titane favorisent l'agglomération des atomes d'oxygène dans le fer α . De plus, les énergies de liaison des amas VYO_n sont supérieures à celles de $VTiO_n$, excepté pour $n = 5$ et 6 . Les deux cas $n = 5$ et 6 correspondent à des configurations où les interactions $O-O$ et $VZ-O$ ne sont pas les plus stables, à savoir $O-O$ en position 4^e nn et $VZ-O$ en position 2^e nn . En effet, des interactions $O-O$ en position 2^e nn (répulsives) sont créées dans les amas VYO_5 et VYO_6 , ainsi que des interactions $VTi-O$ en position 1^{er} nn et $O-O$ en position 3^e nn dans les amas $VTiO_5$ et $VTiO_6$. Néanmoins, l'yttrium stabilise en moyenne plus les atomes d'oxygène que le titane dans le fer α . Ce résultat découle directement de la relation

$$E^b(VY - O) > E^b(VTi - O).$$

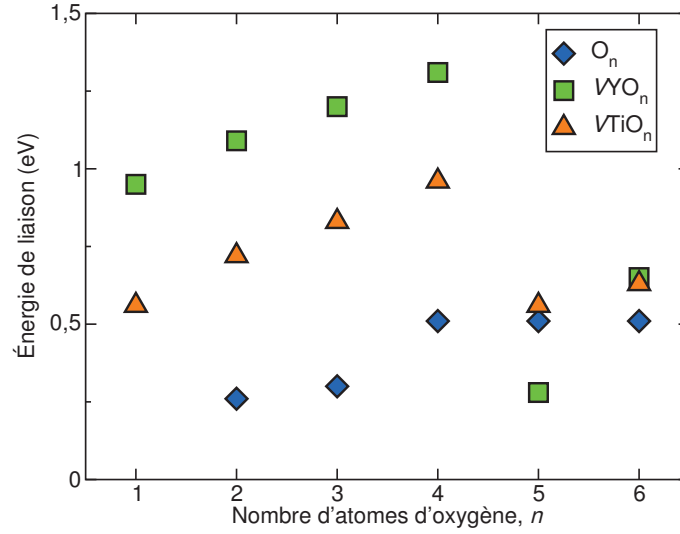


FIGURE VI.4 – Énergies de liaison (eV) associées aux réactions $VZO_{n-1} + O \rightarrow VZO_n$ pour $Z = Y$ (carrés verts) et Ti (triangles orange), et $O_{n-1} + O \rightarrow O_n$ (losanges bleus). Les énergies de liaison positives indiquent que les réactions sont exothermiques. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer pour $n \leq 4$ et une de 432 atomes pour $n > 5$.

En conclusion, les atomes de titane mais surtout d'yttrium favorisent l'agglomération des atomes d'oxygène dans la matrice de fer α .

VI.3 Étude des propriétés des amas lacunes-solutés substitutionnels dans la matrice de fer α

VI.3.1 Description des amas lacunes-solutés substitutionnels

Les propriétés des solutés substitutionnels Y et Ti dans la matrice de fer α et leurs interactions avec l'oxygène ayant été précédemment étudiées, la suite aborde l'analyse des interactions des solutés substitutionnels avec les lacunes. Les énergies de liaison ont été évaluées entre une lacune et respectivement les atomes d'yttrium et de titane en fonction de la distance qui les séparent (Figure VI.5). Les énergies de liaison des deux interactions $V-VZ$ sont positives en position 1^{re} *nn*. Au-delà, elles sont quasi-nulles, sauf pour l'interaction $V-VTi$ en 2^e *nn* qui est répulsive et les énergies de liaison de $V-VY$ en 3^e et 5^e *nn* qui sont attractives (respectivement 0,15 et 0,24 eV). Dans les deux cas, les complexes les plus stables sont ceux pour lesquels les solutés sont 1^{re} *nn* de la lacune. L'énergie de liaison de l'interaction $V-VY$ est

très élevée ($E^b(V - VY) = 1,20$ eV) par rapport à celle de l'interaction $V-VTi$ ($E^b(V - VTi) = 0,25$ eV). Les résultats de ces calculs sont analogues à ceux de précédentes études DFT [2, 7]. De plus, le fait que le complexe V_2Y soit plus stable que celui V_2Ti se recoupe avec les travaux expérimentaux de He *et al.* [131, 124]. En effet, ils ont effectué des implantations d'yttrium et de titane indépendamment sur des échantillons de fer α . Des analyses de spectroscopie d'annihilation des positons ont montré que des amas lacunaires ont été détectés dans les deux cas. Le signal positon est néanmoins plus élevé dans le cas du titane que dans celui de l'yttrium pour une concentration de solutés équivalente : cela suggère que le titane capture moins de lacunes que l'yttrium, celles-ci étant disponibles pour la formation d'amas de lacunes purs. Par ailleurs, en comparant avec d'autres éléments substitutionnels dans le fer, il apparaît que l'yttrium est un élément à part. En effet, les énergies d'interaction entre une lacune et des éléments substitutionnels (Al, Cu, Ni, Si, Mn par exemple) sont globalement de l'ordre de 0,20-0,30 eV au maximum [220, 221]. Cette exception est directement reliée au volume qu'occupent les solutés. Le volume effectif de l'atome d'yttrium en site substitutionnel dans la matrice de fer α est en effet plus élevé que celui du titane : leurs volumes de Voronoï valent respectivement 13,78 et 12,41 Å³. La grande taille de l'atome d'yttrium conduit également à la configuration spécifique de l'amas V_2Y la plus stable ($V-VY$ en configuration 1^{re} nn) : initialement en site substitutionnel, l'atome d'yttrium se relaxe vers la lacune de telle façon que l'yttrium se positionne entre deux lacunes 3^e nn (Figure VI.6a). En effet, à proximité d'une lacune, l'yttrium en site substitutionnel est instable. À l'inverse, l'atome de titane, même proche de la lacune, demeure en position substitutionnelle (Figure VI.6b).

En comparant les énergies de liaison de $VZ-V$ et de $VZ-O$ pour $Z = Y$ et Ti , il s'avère que l'atome d'yttrium en site substitutionnel se lie plus avec une lacune qu'avec un atome d'oxygène ($E^b(V - VY) = 1,20$ eV et $E^b(VY - O) = 0,95$ eV) alors que le phénomène inverse est observé pour VTi ($E^b(V - VTi) = 0,25$ eV et $E^b(VTi - O) = 0,56$ eV).

Après avoir étudié la stabilité de quelques amas VZO_n dans la partie VI.2, nous nous intéressons à celles des amas V_nZ_m .

Les amas de plus basses énergies V_nZ_m avec $Z = Y$ et Ti ont été déterminés pour $n = 9$ et $m = 4$ au maximum. Les configurations de plus basses énergies de quelques-uns de ces amas sont données dans la figure VI.6. Il est intéressant de noter que l'atome d'yttrium se positionne toujours au milieu de l'amas lacunaire. Le titane présente un comportement similaire à celui de l'yttrium lorsqu'il se trouve à proximité de plus de trois lacunes. De plus, lorsqu'au moins deux atomes substitutionnels

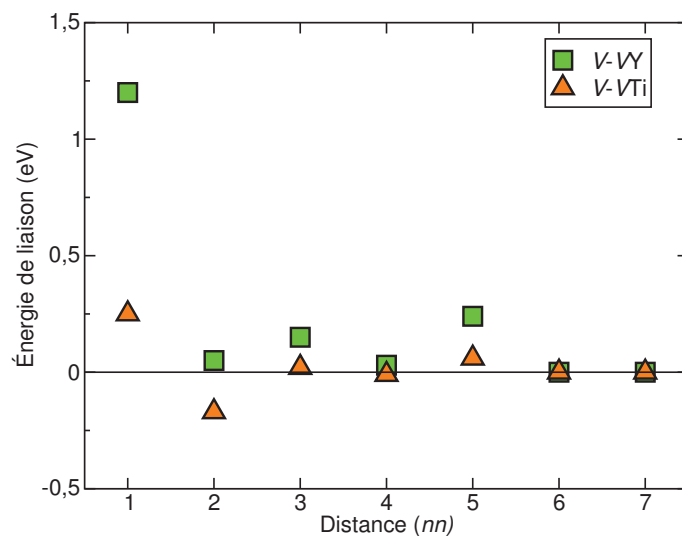


FIGURE VI.5 – Énergies de liaison (eV) des complexes $V-VY$ (carrés verts) et $V-VTi$ (triangles orange) en fonction de la distance nn entre les deux éléments. Une énergie de liaison positive signifie que l'interaction est attractive. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer.

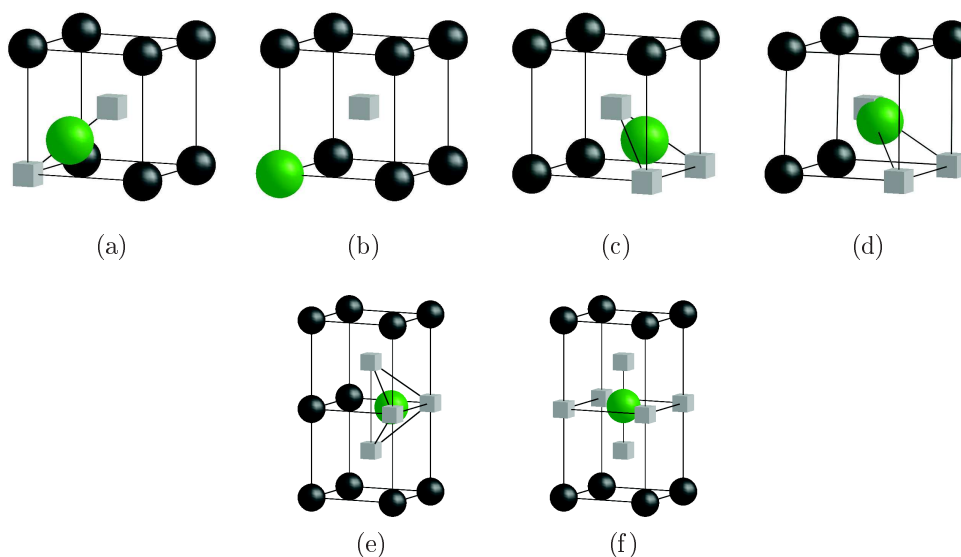


FIGURE VI.6 – Représentation des amas de basses énergies de (a) V_2Y , (b) V_2Ti , (c) V_3Y , (d) V_3Ti , (e) V_4Z et (f) V_6Z avec $Z = Y$ et Ti . Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium (ou de titane) et de fer, et les cubes gris les lacunes.

(yttrium ou titane) sont présents dans l'amas, ces deux solutés se positionnent au milieu de l'amas lacunaire de telle manière qu'ils ne soient pas trop proches l'un de l'autre. Dans ce cas là, un équilibre s'établit entre les effets de volume et les interactions VZ - VZ .

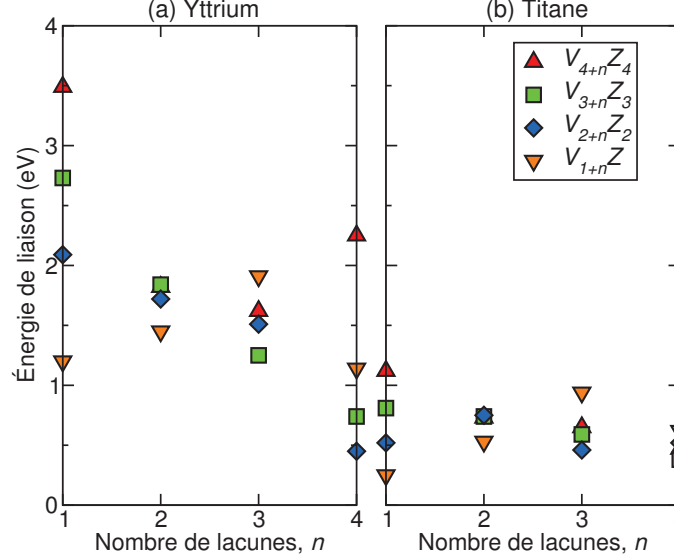


FIGURE VI.7 – Énergies de liaison (eV) associées aux réactions $V_{n+m-1}Z_m + V \rightarrow V_{n+m}Z_m$ pour $Z = Y$ et Ti , et pour m variant de 1 à 4. Les énergies de liaison positives indiquent que les réactions sont exothermiques. Les calculs ont été réalisés avec une supercellule de 250 atomes de fer.

Les énergies de liaison associées aux réactions $V_{n+m-1}Z_m + V \rightarrow V_{n+m}Z_m$ ont été calculées pour n et m allant jusqu'à 4 au maximum afin d'évaluer la stabilité de ces amas (Figure VI.7). Les énergies de liaison des amas V_nZ_m sont supérieures à celles des amas en l'absence de lacunes. En particulier, les amas V_nTi_n énergétiquement très peu stables sont stabilisés par la présence de lacunes. Ces dernières améliorent donc l'agglomération des solutés $Z = Y$ et Ti . Toutes les énergies sont de plus toutes positives : tous les amas considérés sont énergétiquement stables. De plus, les énergies de liaison sont systématiquement plus faibles pour les complexes contenant du titane comparé à l'yttrium. Ils peuvent également constituer la première phase dans la création d'amas du type Y-Ti-O.

Au vu de nos résultats concernant les interactions entre les complexes VY et VTi , et celles entre ces complexes et une lacune ou un atome d'oxygène, nous avons voulu examiner les configurations des amas qui permettent de réunir les espèces titane et yttrium. Les configurations les plus stables des amas V_3YTi et V_2YTiO , les plus simples associant les différentes entités, ont été recherchées de telle manière que les interactions V - VZ et VZ - O soient optimisées. Les configurations des amas dont l'énergie de liaison totale est la plus basse sont représentées dans la figure VI.8. Les

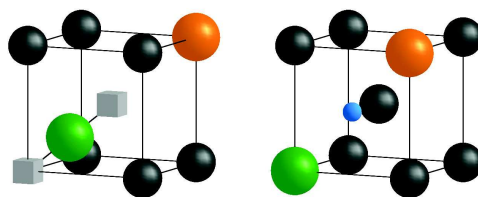


FIGURE VI.8 – Configurations des amas V_3YTi et V_2YTiO de plus basses énergies déterminées. Les sphères bleues, vertes, orange et noires représentent respectivement les atomes d'oxygènes, d'yttrium, de titane et de fer, et les cubes gris les lacunes.

énergies de liaison correspondant respectivement aux réactions $V_2YTi + V \rightarrow V_3YTi$ et $V_2YTi + O \rightarrow V_2YTiO$ valent 1,41 et 1,34 eV. Par conséquent, la lacune stabilise plus les amas contenant de l'yttrium et du titane que l'oxygène. De plus, ces amas pourraient constituer les briques élémentaires pour prévoir la configuration et les énergies de liaison d'amas plus gros.

En conclusion,

- des amas V_nZ_m avec $Z = Ti$ et Y peuvent être énergétiquement stables dans la matrice de fer α ,
- les lacunes et les atomes d'oxygène se lient plus fortement avec les atomes d'yttrium qu'avec ceux de titane,
- les lacunes stabilisent plus les amas contenant du titane et de l'yttrium que les atomes d'oxygène,
- compte tenu de la taille de ces solutés par rapport à celle du fer, ils ont tendance à se délocaliser vers le centre des amas lacunaires.

VI.3.2 Mécanismes de diffusion du titane et de l'yttrium

VI.3.2.1 Mécanisme de migration lacunaire du titane et de l'yttrium

Les atomes de titane et d'yttrium sont des solutés substitutionnels dans le fer α . Ils migrent dans le réseau par un mécanisme lacunaire. Le coefficient de diffusion de ces solutés peut être déterminé à partir du modèle de type Le Claire à neuf fréquences [135]. Il dépend des différentes fréquences des sauts qui correspondent aux échanges de la lacune avec soit le soluté, soit les atomes de fer proches du soluté (Figure VI.9).

Dans ce modèle, il est supposé que le soluté en site substitutionnel se trouve dans un réseau parfait et que les énergies de liaison lacune-soluté sont négligeables au delà de la position $2^e\ nn$. Une lacune se place en position $1^re\ nn$ du soluté avec lequel elle permute (ω_2) : ce saut permet la diffusion effective du soluté dans la matrice. La

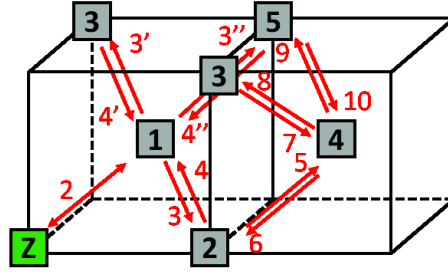


FIGURE VI.9 – Différents sauts de la lacune contrôlant le coefficient de diffusion du soluté dans une matrice cubique centrée d'après le modèle Le Claire [135]. Le carré vert représente le soluté Z et les gris les lacunes dans différentes positions en terme de distance nn par rapport au soluté.

lacune a ensuite plusieurs possibilités de sauts dont les fréquences ω_i sont définies par :

$$\omega_i = \omega_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i^{\text{mig}}}{k_B T}\right), \quad (\text{VI.1})$$

où $\omega_{0,i}$ est la fréquence d'attaque de la lacune.

La probabilité que le soluté retourne à la position initiale, *i.e.* la lacune permute à nouveau avec le soluté (ω_2), peut être très forte par rapport à celle où le soluté reste dans cette position, *i.e.* la lacune s'éloigne du soluté (ω_3 , $\omega_{3'}$ ou $\omega_{3''}$). Les directions de sauts du soluté sont donc corrélées, ce qui a pour conséquence de diminuer la fréquence moyenne des sauts efficaces d'un facteur f , appelé facteur de corrélation, et donc de ralentir la diffusion. Les valeurs du facteur de corrélation sont en effet comprises entre 0 et 1. Un facteur de corrélation proche de 1 signifie que tous les sauts sont équiprobables. Au contraire, s'il est proche de 0, cela signifie que les sauts sont très corrélés.

Le facteur de corrélation f pour un mécanisme lacunaire est estimé par [135] :

$$f = \frac{1 + t_1}{1 - t_1}, \quad (\text{VI.2})$$

où le terme t_1 est évalué dans le cas d'une matrice cubique centrée par :

$$t_1 = \frac{-\omega_2}{\omega_2 + 3\omega_3 + 3\omega_{3'} + \omega_{3''} - \frac{\omega_3\omega_4}{\omega_4 + F\omega_5} - \frac{2\omega_{3'}\omega_{4'}}{\omega_{4'} + 3F\omega_0} - \frac{\omega_{3''}\omega_{4''}}{\omega_{4''} + 7F\omega_0}}, \quad (\text{VI.3})$$

où F est la fraction de lacune qui se dissocie du soluté et qui ne revient pas à sa position initiale. La valeur de F est déduite en appliquant la relation précédente à l'auto-diffusion, *i.e.* en affectant la valeur de ω_0 à tous les ω_i : nous obtenons $F = 0,512$ [135].

Finalement, le coefficient de diffusion d'un soluté s'écrit [135] :

$$D_Z = a_0^2 f \omega_2 C_{V,1^{er}nn}, \quad (VI.4)$$

où a_0 est le paramètre de maille du fer α , ω_2 est la fréquence d'échange lacune-soluté, et $C_{V,1^{er}nn}$ est la probabilité qu'une lacune se trouve en position 1^{er} nn du soluté. À l'équilibre thermique, elle peut s'exprimer par :

$$C_{V,1^{er}nn} = \exp\left(-\frac{E^b(V - VZ, 1^{er}nn)}{k_B T}\right) C_V^{eq} \quad (VI.5)$$

$$= \exp\left(-\frac{E^b(V - VZ, 1^{er}nn)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E^f(V)}{k_B T}\right), \quad (VI.6)$$

où C_V^{eq} est la concentration de mono-lacune à l'équilibre thermique, $E^b(V - VZ, 1^{er}nn)$ est l'énergie d'interaction du complexe $V - VZ$ dans la position 1^{er} nn .

Le modèle Le Claire peut être appliqué au cas du titane dans le fer α , car il se trouve bien en position substitutionnelle et les énergies de liaison V -VTi sont très faibles au-delà de la position 2^e nn (Figure VI.5). Les différentes barrières énergétiques des sauts nécessaires au modèle Le Claire pour ce soluté ont été calculées à partir des méthodes *ab initio* (Tableau VI.2). Nous émettons l'hypothèse que toutes les fréquences d'attaque $\omega_{0,i}$ sont identiques à la fréquence de Debye, à savoir 10^{13} s^{-1} . Le coefficient de diffusion a ainsi été déterminé pour le titane en utilisant ce modèle dans une fenêtre de température comprise entre 500 et 1000 K (Figure VI.10). Le coefficient de diffusion obtenu pourrait en principe présenter un comportement non-arrhénien, mais il est tout de même possible d'ajuster nos résultats par une loi d'Arrhénus. L'application de cette loi d'Arrhénus nous permet d'obtenir une expression du coefficient de diffusion du titane de la forme :

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E^a}{k_B T}\right), \quad (VI.7)$$

où D^0 est le préfacteur et E^a est l'énergie d'activation du coefficient de diffusion. Nous obtenons ainsi les valeurs 2,56 eV pour l'énergie d'activation et $6,42 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour le préfacteur. Nos données d'entrée issues des calculs *ab initio* sont similaires à celles obtenues par Murali *et al.*, qui ont également appliqué le modèle Le Claire [132]. Par conséquent, les coefficients de diffusion évalués dans notre étude sont pratiquement identiques à ceux déterminés par ces auteurs. Toutefois, ils sont plus faibles de trois ordres de grandeur que ceux mesurés expérimentalement à hautes températures (948-1174 K) [133]. Cette différence peut être due au fait que l'entropie ne soit pas prise en compte de façon complète. En particulier, l'entropie de formation

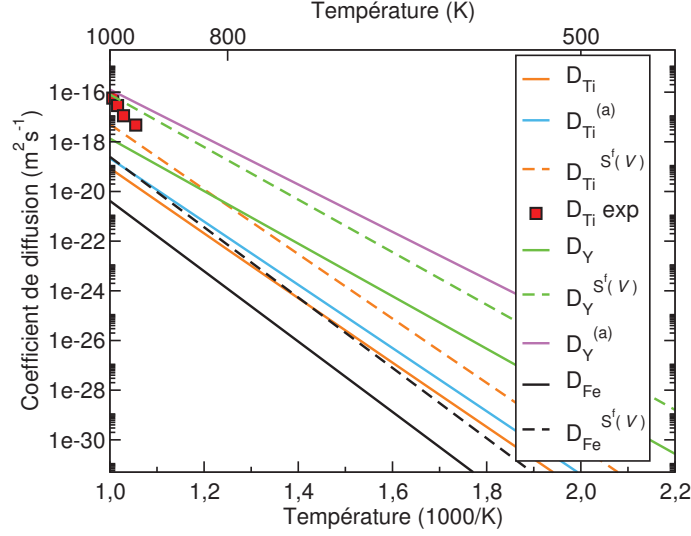


FIGURE VI.10 – Coefficients de diffusion du titane (courbes orange) comparés à ceux obtenus expérimentalement (carrés rouges) [133], de l'yttrium (courbes vertes) et de l'autodiffusion du fer (courbes noires) dans le fer α . Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de modèles type Le Claire. La concentration de lacunes a été calculée soit à partir de l'énergie de formation (courbes pleines), soit à partir de l'énergie libre de formation de la lacune (courbes en pointillé). Les coefficients de diffusion obtenus par Murali *et al.* pour le titane (courbe bleue) et pour l'yttrium (courbe violette) sont également reportés sur le graphe [132].

de la mono-lacune s'avère avoir une valeur élevée, à savoir $4,08 k_B$ [222]. Elle peut donc avoir un impact important surtout à hautes températures.

Ainsi, nous avons effectué le même calcul pour déterminer le coefficient de diffusion en tenant compte en plus de la contribution de l'entropie de formation de la lacune dans l'expression de la concentration de lacune C_V^{eq} telle que :

$$C_V^{eq} = \exp\left(-\frac{E^f(V) - S^f(V)T}{k_B T}\right). \quad (\text{VI.8})$$

En prenant la valeur de $4,08 k_B$ [222] pour l'entropie de formation de la lacune, le coefficient de diffusion du titane est augmenté de près de deux ordres de grandeur. Dans ces conditions, nos valeurs se rapprochent des valeurs expérimentales. De plus, il est important de noter que dans les expériences de Klugkist et Herzig, les températures explorées pour mesurer le coefficient de diffusion du titane sont très élevées (948-1174 K) [133] : elles sont situées autour de la température de Curie (1043 K), température de transition entre la phase ferromagnétique et paramagnétique. En effet, d'après des observations pour des températures supérieures à la température de Curie, les effets de transition magnétique perturbent la diffusion du titane. Par conséquent, ce phénomène pourrait également avoir un effet non négligeable à des

Tableau VI.2 – Barrières (eV) des sauts nécessaires à la diffusion du titane et de l'yttrium.

Barrières (ω_i) (eV)	Titane	Yttrium	Barrières (ω_i) (eV)	Titane	Yttrium
$1^{\text{er}} nn \rightarrow 1^{\text{er}} nn (\omega_2)$	0,34	-	réseau (ω_0)	0,69	0,69
$1^{\text{er}} nn \rightarrow 2^{\text{e}} nn (\omega_3)$	1,05	2,00	$2^{\text{e}} nn \rightarrow 1^{\text{er}} nn (\omega_4)$	0,63	0,89
$1^{\text{er}} nn \rightarrow 3^{\text{e}} nn (\omega_{3'})$	0,68	1,22	$3^{\text{e}} nn \rightarrow 1^{\text{er}} nn (\omega_{4'})$	0,45	0,16
$1^{\text{er}} nn \rightarrow 5^{\text{e}} nn (\omega_{3''})$	0,66	1,02	$5^{\text{e}} nn \rightarrow 1^{\text{er}} nn (\omega_{4''})$	0,47	0,05
$2^{\text{e}} nn \rightarrow 4^{\text{e}} nn (\omega_5)$	0,60	0,69	$4^{\text{e}} nn \rightarrow 2^{\text{e}} nn (\omega_6)$	0,77	0,61
$3^{\text{e}} nn \rightarrow 4^{\text{e}} nn (\omega_7)$	-	0,79	$4^{\text{e}} nn \rightarrow 3^{\text{e}} nn (\omega_8)$	-	0,66
$4^{\text{e}} nn \rightarrow 5^{\text{e}} nn (\omega_9)$	-	0,69	$5^{\text{e}} nn \rightarrow 4^{\text{e}} nn (\omega_{10})$	-	0,91

températures situées autour de cette dernière.

Enfin, quelles que soient les approximations employées pour évaluer le coefficient de diffusion, le coefficient de l'auto-diffusion du fer est toujours plus faible que celui du titane, et cela en accord avec les expériences de Klugkist et Herzic [133]. En effet, ces derniers ont mesuré que la diffusion du titane est environ cinq fois plus rapide que celle du fer, alors que nos résultats montrent que le coefficient de diffusion du titane est augmenté d'un facteur de 0,5 par rapport à celui du fer.

L'atome d'yttrium situé en site substitutionnel est instable lorsqu'il se trouve en position substitutionnelle $1^{\text{er}} nn$ d'une lacune : le soluté se place au milieu des deux lacunes $1^{\text{re}} nn$ l'une de l'autre. La position décentrée de l'yttrium dans le complexe V-VY en position $1^{\text{re}} nn$ ne permet pas en principe d'appliquer le modèle Le Claire à ce soluté. En effet, le saut correspondant à l'échange lacune-soluté (ω_2) ne peut pas être défini dans ce cas : il y a plutôt une relaxation entre l'yttrium initialement en site substitutionnel et sa position finale entre les deux lacunes. Ainsi, le coefficient de diffusion a été estimé d'une autre manière pour l'yttrium. Dans ce cas, il n'y a pas un seul saut pour permettre la diffusion effective de l'yttrium (le saut ω_2 dans le cas standard) mais trois chemins sont possibles via les positions 2^{e} , 3^{e} et $5^{\text{e}} nn$ (respectivement ω_3 , $\omega_{3'}$ et $\omega_{3''}$) (Figure VI.11).

La barrière énergétique la plus basse entre ces trois sauts correspond au saut $1^{\text{er}} nn \rightarrow 5^{\text{e}} nn (\omega_{3''})$. Or, la probabilité de retour vers la position initiale (saut $5^{\text{e}} nn \rightarrow 1^{\text{er}} nn$, barrière $\omega_{4''}$) est très élevée. En effet, la fréquence de saut $\omega_{4''}$ est

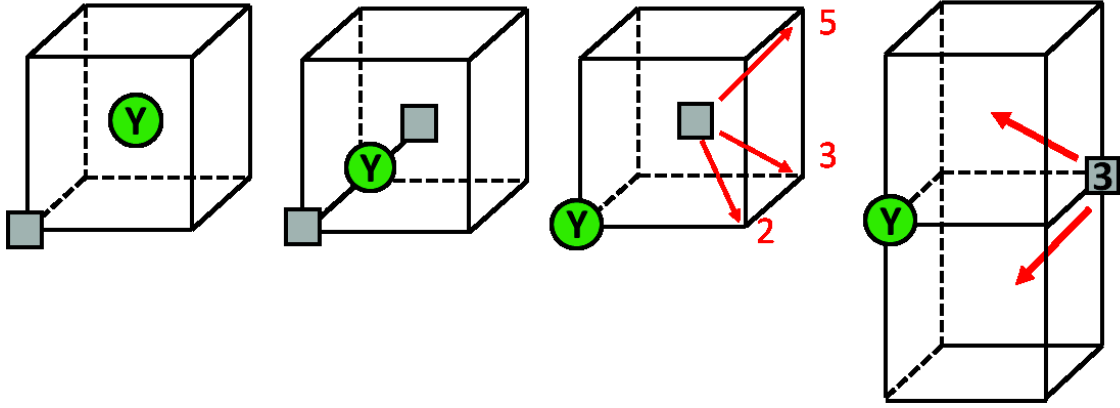


FIGURE VI.11 – Différents sauts de la lacune permettant la diffusion effective de l'yttrium dans une matrice cubique centrée pour le chemin où la lacune passe soit par la position 2^e nn , 3^e nn et 5^e nn . Le carré vert représente l'atome d'yttrium et les gris les lacunes dans différentes positions en termes de distance nn par rapport au soluté.

très élevée par rapport aux fréquences de sauts accessibles à partir de la position 5^e nn (ω_{10} et ω_0 en première approximation). Ce chemin est donc négligeable par rapport à deux autres identifiés au préalable.

À l'inverse de la précédente, la barrière énergétique correspondante au saut 1^{er} $nn \rightarrow 2^e$ nn (ω_3) est la plus élevée des trois sauts spécifiés auparavant. Ce saut est donc beaucoup moins probable que les deux autres. Finalement, le saut 1^{er} $nn \rightarrow 3^e$ nn est le plus probable pour aboutir à la diffusion effective de l'yttrium.

Si on considère à présent la lacune en position 3^e nn de l'atome d'yttrium, elle a le choix entre s'éloigner du soluté en migrant dans le réseau (ω_0) et migrer vers une position 1^e nn du soluté ($\omega_{4'}$). La fréquence de saut $\omega_{4'}$ est plus élevée que celle dans le réseau ω_0 . Le saut 3^e $nn \rightarrow 1^e$ nn est donc le plus probable entre les deux possibilités. En définitive, deux cas sont envisageables : soit la lacune revient à sa position initiale, et l'atome d'yttrium aussi, soit la lacune se déplace dans une position opposée à celle à l'origine, et uniquement dans ce cas l'atome d'yttrium aura effectivement migré. Avec cette vision, le facteur de corrélation f correspondant à la diffusion effective du soluté peut être estimé à la probabilité d'effectuer ce saut, soit une chance sur deux ($f \simeq 0,5$).

Ainsi, le coefficient de diffusion de l'yttrium est estimé par :

$$D_Y = a_0^2 f C_V^{eq} \omega_{3'}. \quad (\text{VI.9})$$

Les coefficients de diffusion de l'yttrium ont pu être calculés pour des températures comprises entre 500 et 1000 K (Figure VI.10). Le coefficient de diffusion est

approximé par une loi d'Arrhénius. Nous obtenons ainsi une expression de ce dernier où D^0 vaut $5,21 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et l'énergie d'activation 2,10 eV. Le préfacteur du coefficient de diffusion évalué de cette manière est plus faible que celui obtenu par Murali *et al.* ($8,00 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). De plus, l'énergie d'activation déterminée par ces auteurs diffère de 0,16 eV avec nos résultats. Ainsi, les valeurs de ces deux coefficients de diffusion pour l'yttrium ont tendance à diverger, en particulier à basses températures. Nous avons également examiné l'effet de l'entropie de formation de la lacune dans l'expression de la concentration de lacune C_V^{eq} sur le coefficient de diffusion de l'yttrium. Il a également augmenté, comme pour le titane. En comparant ce coefficient de diffusion de l'yttrium à celui de l'auto-diffusion du fer, il apparaît que l'yttrium diffuse près de 300 fois plus vite que le fer à 1000 K.

Le coefficient de diffusion de l'yttrium est donc toujours supérieur à celui du titane pour toute la gamme de température examinée (Figure VI.10). Or, la barrière énergétique du saut responsable de la diffusion effective du soluté dans le cas de l'yttrium ($E_3(Y) = 1,22 \text{ eV}$) est très supérieure à celle équivalente pour le titane ($E_2(Ti) = 0,34 \text{ eV}$). En réalité, la forte interaction entre le complexe $V-VY$ augmente la concentration des lacunes premières voisines de l'atome d'yttrium, faisant ainsi croître l'énergie d'activation du coefficient de diffusion, et donc le coefficient de diffusion de l'yttrium.

Pour finir, nous avons voulu évaluer l'effet du facteur de corrélation sur la diffusion de ces deux solutés afin de compléter notre comparaison entre les propriétés de l'yttrium et du titane. Dans les deux cas, l'effet des corrélations n'est pas négligeable : à 1000 K par exemple, le coefficient de diffusion sans corrélation de l'yttrium est supérieur d'un facteur 2 et celui du titane d'un facteur 100 environ par rapport à celui calculé en prenant en compte le facteur de corrélation. Il s'avère que le coefficient de diffusion du titane est beaucoup plus affecté par les corrélations que l'yttrium (Tableau VI.3) : l'énergie d'activation sans corrélation paramétrée sur une loi de type Arrhénius est plus faible que celle en tenant compte des corrélations de 0,35 eV pour le titane alors qu'elle est identique pour l'yttrium. Ce phénomène s'explique du fait que l'énergie de liaison de $V-VY$ à partir de la position 2^e nn est négligeable par rapport à celle en 1^{er} nn , alors que celle de $V-VTi$ est répulsive en 2^e nn . Ainsi, la barrière du saut pour rejoindre cette position (ω_3) est élevée par rapport à celle qui permet la diffusion effective du titane (ω_3).

Il est à noter que le coefficient de diffusion de l'yttrium estimé dans cette étude est bien entendu une première approximation. Néanmoins, ce coefficient de diffusion, et en particulier le facteur de corrélation correspondant, ont été calculés de manière précise dans une étude dépassant le cadre de ce travail de thèse (communication

privée avec Dr Jean-Louis Bocquet). Les résultats obtenus sont remarquablement proches de ceux estimés avec notre méthode. Il semblerait que le fait d’avoir négligé le saut 1^{er} $nn \rightarrow 5^e nn$ ($\omega_{3''}$), qui présente la plus basse barrière énergétique mais également contribue le plus à la diminution du facteur de corrélation, soit la raison de la similitude entre ces deux approches.

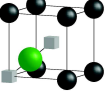
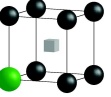
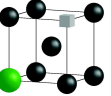
Tableau VI.3 – Énergie effective (eV) et préfacteur (m^2s^{-1}) des coefficients de diffusion du titane et de l’yttrium. Ceux de l’auto-diffusion sont également inclus pour comparaison.

Élément	Conditions	D_0 (m^2s^{-1})	E^{eff} (eV)
Titane	Sans corrélation	$8,35 \times 10^{-7}$	2,21
Titane	Avec corrélation	$6,42 \times 10^{-7}$	2,56
Titane	Avec corrélation et $S^f(V)$	$3,80 \times 10^{-5}$	2,56
Yttrium	Sans corrélation	$1,04 \times 10^{-7}$	2,10
Yttrium	Avec corrélation	$5,21 \times 10^{-8}$	2,10
Yttrium	Avec corrélation et $S^f(V)$	$3,00 \times 10^{-6}$	2,10
Fer	Sans corrélation	$8,35 \times 10^{-7}$	2,81
Fer	Avec corrélation	$6,07 \times 10^{-7}$	2,81

La hiérarchie de la mobilité entre ces deux solutés est différente de celle annoncée par Hin *et al.* [4]. En effet, à 1000 K par exemple, le coefficient de diffusion de l’yttrium déterminé par ces derniers est environ trois ordres de grandeur plus faible que celui de l’yttrium estimé en première approximation, et environ deux ordres de grandeur plus faible que celui du titane déterminé par le modèle Le Claire. Cependant, l’expression du coefficient de diffusion pour l’yttrium a été paramétrée sur un modèle classique de nucléation à partir de données issues d’expériences de diffusion aux rayons X aux petits angles effectuées par Alinger [134]. N’ayant pas eu accès à ces données originales, nous ne connaissons pas les conditions expérimentales exactes dans lesquelles elles ont été obtenues. Or, les résultats sur le coefficient de diffusion pourraient dépendre de ces conditions.

En conclusion, à l’équilibre thermique, l’yttrium diffuse plus vite que le titane grâce à sa forte interaction avec la lacune.

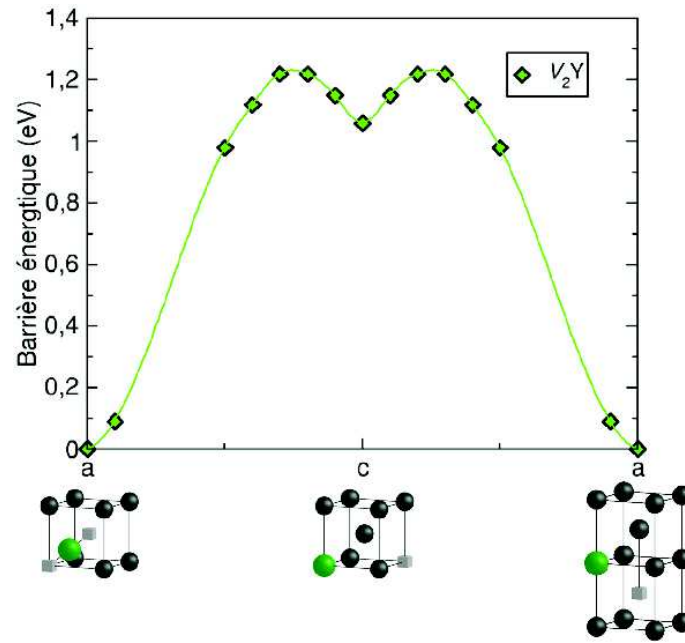
Tableau VI.4 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de l’amas V_2Z , pour $Z = \text{Ti}$ et Y, associées à leur énergie de liaison relative à l’état fondamental (eV). Les énergies de liaison des interactions $V-VZ$ dans leur état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d’yttrium (ou de titane) et de fer, et les cubes gris les lacunes.

ΔE^b (eV)		V_2Y	V_2Ti
a ($1^{\text{er}} nn$)		0,00 (1.24)	-
b ($1^{\text{er}} nn$)		-	0,00 (0,24)
c ($3^{\text{e}} nn$)		1,06	0,23

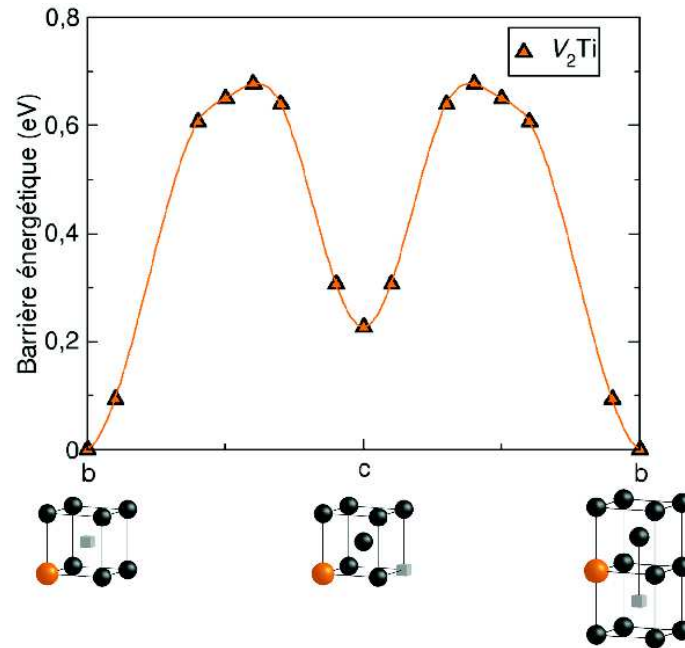
VI.3.2.2 Mise en évidence des mécanismes de migration des amas lacunes-solutés substitutionnels

Le mécanisme de migration lacunaire standard a été précédemment examiné. Nous avons montré que des amas V_nZ_m , avec $Z = \text{Y}$ et Ti, peuvent être énergétiquement stables, c’est pourquoi nous avons également étudié leur mécanisme de migration. Compte tenu de nos conclusions du chapitre IV, à savoir que les solutés interstitiels peuvent être entraînés par des petits amas lacunaires mobiles, nous nous sommes concentrés sur les amas V_nZ avec $n = 2, 4$.

Les barrières de migration des amas V_2Y et V_2Ti ont tout d’abord été calculées entre des configurations de basses énergies récapitulées dans le tableau VI.4. En somme, elles correspondent aux valeurs des barrières des sauts évaluées pour calculer le coefficient de diffusion du titane et de l’yttrium à partir des méthodes de type Le Claire ou une expression simplifiée du coefficient de diffusion (Tableau VI.2). Il convient de mentionner que, pour des raisons de commodité, les configurations dans cette partie sont notées en lettres minuscules (a, b, c...). Pour le cas de l’yttrium, dans la configuration la plus stable de l’amas V_2Y (configuration a), le soluté se situe au centre des deux lacunes $1^{\text{e}} nn$ l’une de l’autre. Pour diffuser complètement, une des lacunes doit s’éloigner, obligeant l’atome d’yttrium à se positionner à nouveau dans un site substitutionnel parfait. Or, quand l’atome d’yttrium se trouve dans une lacune, il est quasiment dissocié de la seconde lorsqu’elle se trouve au delà de la position $2^{\text{e}} nn$. La lacune va donc migrer sans pratiquement être influencée par l’atome d’yttrium. Par la suite, elle peut soit continuer à migrer seule achevant la



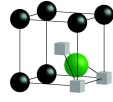
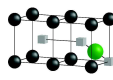
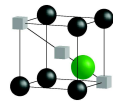
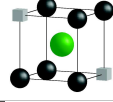
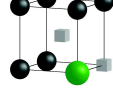
(a)



(b)

FIGURE VI.12 – Chemins de plus basse énergie obtenus pour la diffusion de l'amas V_2Z pour (a) $Z = Y$ et (b) Ti . Les sphères vertes, orange et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium, de titane et de fer, et les cubes gris les lacunes.

Tableau VI.5 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de l’amas V_3Z pour $Z = Y$ et Ti associées à leur énergie de liaison relative à l’état fondamental (eV). Les énergies de liaison correspondant à la réaction $V_2Z + V \rightarrow V_3Z$ dans leur état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d’yttrium (ou de titane) et de fer, et les cubes gris les lacunes.

ΔE^b (eV)		V_3Y	V_3Ti
d		0,00 (1,41)	0,00 (0,53)
e		1,17	-
f		1,32	-
g		1,32	-
h		2,20	0,39

dissociation de la paire, soit rejoindre l’atome d’yttrium pour compléter la diffusion de l’amas V_2Y . L’amas V_2Y peut donc diffuser complètement par une succession de mécanismes de dissociations et ré-associations (Figure VI.12 (a)). Pour des raisons équivalentes, la diffusion complète de la paire V_2Ti peut se produire sur le même schéma (Figure VI.12 (b)). Les chemins de plus basse énergie obtenus pour V_2Y et V_2Ti présentent respectivement une énergie de migration globale de 1,22 et 0,68 eV. L’énergie de migration globale dans le cas de l’yttrium est donc bien plus élevée que celle calculée dans le cas du titane. En effet, l’atome d’yttrium situé dans l’état fondamental au milieu de deux lacunes est très stable. Les barrières pour qu’une des deux lacunes s’éloigne du soluté, ainsi que l’énergie du point col sont donc élevées. À l’inverse, le titane reste en position substitutionnelle et est très peu lié à la lacune. Par conséquent, l’amas V_2Ti migre comme une lacune libre et son énergie de migration globale coïncide à celle de la mono-lacune. De plus, l’énergie de dissociation par émission d’une lacune vaut 1,94 eV pour l’amas V_2Y et 0,93 eV pour l’amas V_2Ti . Ces énergies sont supérieures à celles de migration globale ; la possibilité que l’amas V_2Z migre est plus forte que celle qu’il se dissocie.

Les mécanismes de migration de l’amas V_3Z ont aussi été évalués. Pour l’yttrium,

deux chemins conduisant à la diffusion complète de l'amas ont été trouvés à partir des configurations de basses énergies répertoriées dans le tableau VI.5. Le premier ne comporte qu'une barrière dont l'énergie vaut 2,14 eV : l'amas migre en conservant sa configuration de plus basse énergie (configuration d). Au contraire, le second est constitué des différentes étapes décrites par la suite. Tout d'abord, l'yttrium initialement au centre d'une tri-lacune se stabilise entre les deux lacunes effectives restantes pendant que la troisième s'éloigne de l'atome d'yttrium ($d \leftrightarrow e$). Puis, cette dernière se place dans l'alignement des deux autres lacunes, dans la direction $[111]$ ($e \leftrightarrow f$). L'arrangement des lacunes permet au soluté de se déplacer ensuite vers la lacune qui vient de migrer et de se positionner de nouveau entre deux lacunes 1^{re} nn entre elles ($f \leftrightarrow g \leftrightarrow f$). Le chemin de migration sera complet lorsque des sauts équivalents à ($f \leftrightarrow e$) et ($e \leftrightarrow d$) auront été effectués. Finalement, ce chemin complet a une énergie de migration globale de 1,80 eV (Figure VI.13 (a)). En ce qui concerne l'amas V_3Ti , le chemin de plus basse énergie correspond au premier chemin de migration mis en évidence pour l'amas V_3Y , excepté que le mouvement se déroule en deux étapes : le titane se déplace ($d \leftrightarrow h$), puis la lacune le rejoint ($h \leftrightarrow d$). L'énergie de migration globale de ce chemin vaut 1,24 eV (Figure VI.13 (b)). L'énergie de dissociation de l'amas V_3Z par émission d'une lacune est estimée à 2,10 eV pour $Z = Y$ et 1,22 pour $Z = Ti$. L'énergie de migration globale de V_3Y est donc inférieure à celle de dissociation alors qu'elles sont analogues pour V_3Ti ; il est donc possible que l'amas V_3Y puisse migrer sans se dissocier complètement. Cependant, les énergies de migration globales restent élevées par rapport à celles de l'amas V_2Z .

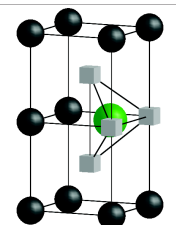
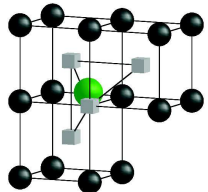
Nous avons également étudié le mécanisme de migration de V_4Z afin de parfaire l'analyse systématique des mécanismes de migration des amas V_nZ_m . Le chemin de plus basse énergie obtenu pour les deux espèces est composé de deux sauts (Tableau VI.8) : une des lacunes s'éloigne du soluté ($m \leftrightarrow n$), puis une seconde la rejoint pendant que le soluté suit le mouvement de l'amas lacunaire ($n \leftrightarrow m$). L'énergie de migration globale de ce chemin vaut respectivement 2,09 et 1,30 eV pour V_4Y et V_4Ti (Figure VI.14). En comparaison, leur énergie de dissociation vaut respectivement 2,62 et 1,69 eV. Cette dernière est donc supérieure à l'énergie de migration : la probabilité que les amas migrent est donc plus grande que celle de leur dissociation.

Finalement, en soustrayant des énergies d'activation calculées par le modèle de type Le Claire ou avec l'expression simplifiée du coefficient de diffusion, les énergies de formation de la lacune ainsi que celle de liaison de $VZ-V$, nous retrouvons les valeurs des énergies de migration globale des amas V_2Z . La mobilité des plus gros amas (V_3Z et V_4Z) n'interviennent pas dans le coefficient de diffusion à l'équilibre

Tableau VI.6 – Barrières des sauts (eV) pertinents pour la migration des amas V_3Z pour $Z = Y$ et Ti.

Barrières énergétiques (eV)	V_3Y		V_3Ti	
Saut de V	aller	retour	aller	retour
$d \leftrightarrow d$	2,14	2,14	-	-
$d \leftrightarrow e$	1,34	0,17	-	-
$d \leftrightarrow h$	-	-	1,24	0,85
$i \leftrightarrow f$	0,63	0,44	-	-
Saut de Z	aller	retour	aller	retour
$h \leftrightarrow h$	-	-	0,43	0,04
$j \leftrightarrow g$	0,05	0,05	-	-

Tableau VI.7 – Configurations stables et métastables pertinentes pour la migration de l'amas V_4Z pour $Z = Y$ et Ti associées à leur énergie de liaison relative à l'état fondamental (eV). Les énergies de liaison correspondant à la réaction $V_3Z + V \rightarrow V_4Z$ dans leur état fondamental sont précisées entre parenthèses. Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium (ou de titane) et de fer, et les cubes gris les lacunes.

	ΔE^b (eV)	V_4Y	V_4Ti
i		0,00 (1,93)	0,00 (0,93)
j		1,26	0,57

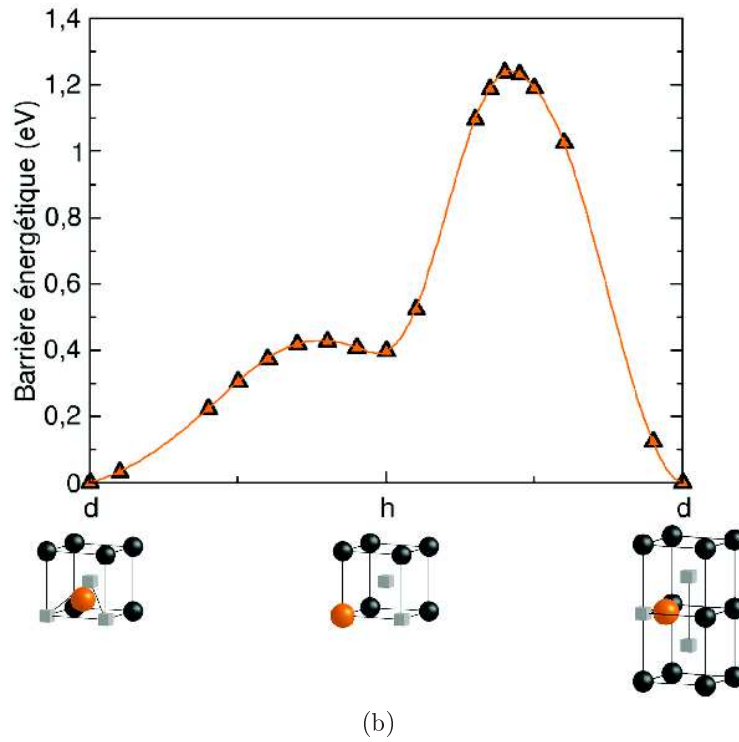
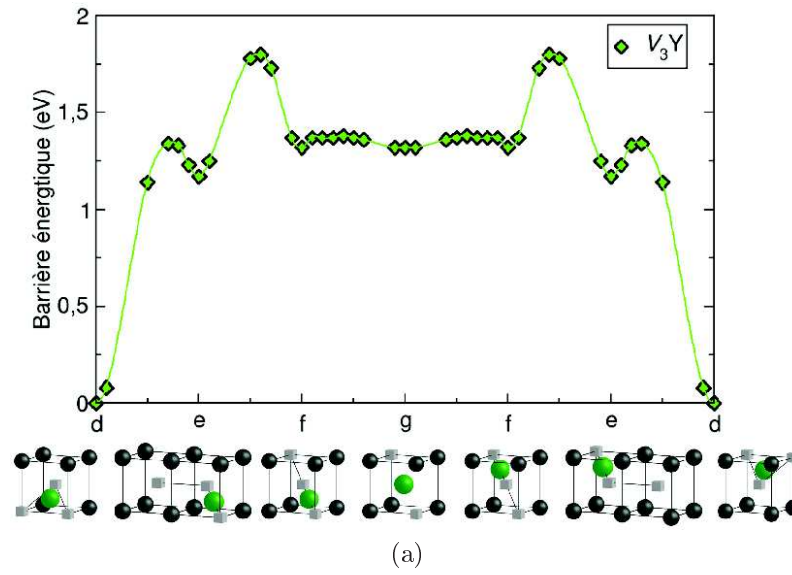


FIGURE VI.13 – Chemins de plus basse énergie obtenus pour la diffusion de l'amas V_3Z pour (a) $Z = Y$ et (b) Ti. Les sphères vertes, orange et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium, de titane et de fer, et les cubes gris les lacunes.

Tableau VI.8 – Barrières de migration (eV) pertinentes pour la migration des amas V_4Z pour $Z = Y$ et Ti.

Barrières énergétiques (eV)	V_4Y		V_4Ti	
Saut de V	aller	retour	aller	retour
$i \leftrightarrow j$	2,09	0,83	1,30	0,73

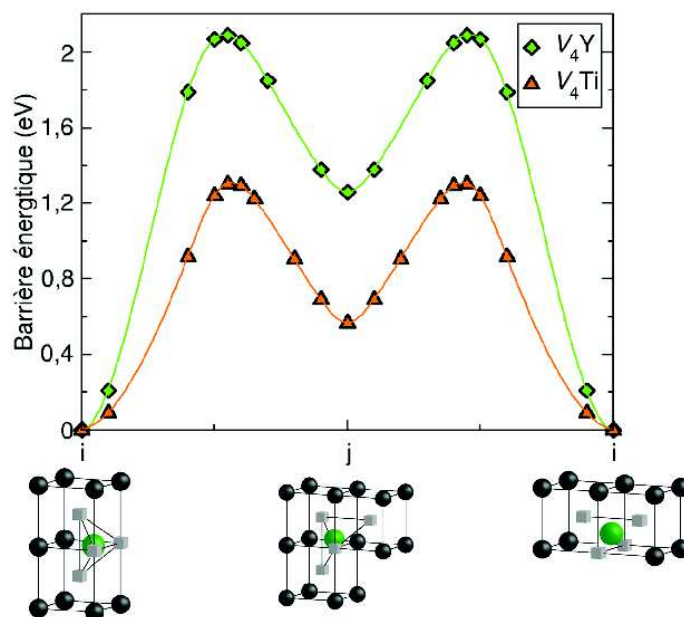


FIGURE VI.14 – Chemins de plus basse énergie obtenus pour la diffusion de l'amas V_4Z pour $Z = Y$ (courbe verte) et Ti (courbe orange). Les sphères vertes et noires représentent respectivement les atomes d'yttrium (ou de titane) et de fer, et les cubes gris les lacunes.

thermique. En effet, ces amas sont tout d'abord beaucoup moins mobiles que l'amas V_2Z comme nous l'avons démontré précédemment. De plus, à l'équilibre thermique, il se forme très peu d'amas du type V_3Z et V_4Z par rapport à V_2Z . Par exemple, pour l'yttrium, le ratio de la concentration d'amas V_3Y sur celle de V_2Y vaut environ 10^{-7} à 500 K. La somme de ces deux propriétés explique que seul les amas V_2Z agissent dans le coefficient de diffusion à l'équilibre thermique.

En conclusion,

- l'énergie de migration globale des amas $V_n\text{Ti}$ est systématiquement plus faible que celle des amas V_nY ,
- l'énergie de migration globale des amas V_nZ augmente avec le nombre de lacunes n contenues dans l'amas.

VI.4 Conclusion

Le comportement des solutés substitutionnels Y et Ti a fait l'objet d'une étude systématique en présence de lacunes et d'atomes d'oxygène dans le fer α à partir de calculs DFT. Ces deux solutés étant répulsifs entre eux, le seul moyen de former des amas contenant les deux solutés consiste à interagir via des lacunes ou des atomes d'oxygène.

Les interactions attractives $VZ\text{-O}$ ont été mises en évidence pour $Z = Y$ et Ti. Elles permettent de former des amas VZO_n énergétiquement stables. L'étude des énergies de liaison de ces amas a révélé que les atomes de titane et d'yttrium favorisent l'agglomération des atomes d'oxygène.

En parallèle, les configurations des amas de basses énergies V_nZ_m ont été systématiquement examinées. Les amas V_nZ_m avec $Z = \text{Ti}$ et Y et n et m allant jusqu'à 4 sont énergétiquement stables. Les lacunes permettent aussi d'agglomérer les solutés substitutionnels. En particulier, de part leur taille dans la matrice de fer α , les atomes d'yttrium se lient plus avec les lacunes que les atomes de titane. Pour la même raison, ces solutés ont tendance à se positionner au centre des amas lacunaires.

Les deux types d'amas VZ_nO_m et V_nZ_m peuvent donc servir de base à la formation des amas. Pour compléter notre compréhension de ce phénomène, les mécanismes de diffusion de l'yttrium et du titane ont été étudiés. Tout d'abord, leurs coefficients de diffusion ont été évalués en utilisant un modèle de type Le Claire pour le titane et une expression approximée pour l'yttrium, l'yttrium se relaxant du site substitutionnel lorsqu'il se trouve en position 1^{re} nn de la lacune. Ces résultats ont montré qu'en présence de lacunes thermiques, l'yttrium diffuse plus vite que le titane grâce à sa forte interaction avec la lacune. Puis, les mécanismes de diffusion

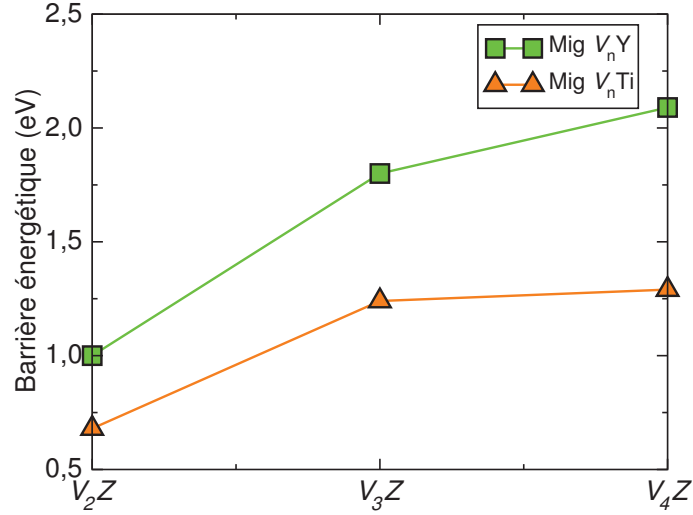


FIGURE VI.15 – Énergies de migration globales de V_nY (carrés verts) et V_nTi (triangles orange).

favorables pour des petits amas V_nZ ont été examinés. Pour cela, les barrières des sauts d'un soluté à proximité d'une ou plusieurs lacunes, et des lacunes à proximité d'un soluté, ont été calculées à partir de calculs DFT. Les mécanismes de diffusion de l'yttrium et du titane sont semblables du fait que les solutés se situent majoritairement au centre des amas lacunaires. Les amas V_nY ont des énergies de migration globales supérieures à celles de V_nTi (Figure VI.15). De plus, l'énergie de migration des amas V_nZ augmente avec le nombre de lacunes n impliquées. La présence de lacunes n'a donc pas la même influence sur la mobilité des solutés substitutionnels que sur les interstitiels.

À présent, nous avons mis en évidence les propriétés énergétiques et cinétiques de plusieurs types d'amas binaires contenant des lacunes, des atomes d'oxygène, d'yttrium et de titane à l'échelle électronique et atomique. L'objectif par la suite est de confronter simultanément l'ensemble de ces données. Le chapitre suivant s'efforce de donner des éléments de réponse sur les mécanismes de formation des amas du type V-Y-Ti-O.

Chapitre VII

Étude du rôle des lacunes et de l'oxygène dans les propriétés d'agglomération et de diffusion pour un système Y-Ti-O-V dans le fer α

Le but de ce dernier chapitre est d'apporter des éléments de réponse concernant les mécanismes de formation des nanoparticules au vu de l'ensemble des résultats rapportés dans les chapitres précédents.

Dans un premier temps, nous nous focalisons sur la stabilité en température des différents amas étudiés. En effet, nous avons mis en évidence que des amas V_nO_m et V_nZ_m pour $Z = \text{Y}$ et Ti sont énergétiquement stables (*i.e.* $E^b(V_nX_m)$ et $E^b(V_nZ_m)$ positives à 0 K, *cf.* chapitres III et VI). Mais qu'en est-il à température finie ? S'ils se forment, jusqu'à quelle température peuvent-ils survivre sans se dissocier ?

Le deuxième objectif est de comparer les différentes mobilités des solutés afin de prévoir une chronologie dans l'agglomération des éléments en nanoparticules. En effet, dans les chapitres IV, V et VI, nous avons révélé différents mécanismes de diffusion pour les solutés dans la matrice : soit par des mécanismes simples (interstitiel ou lacunaire respectivement pour les solutés interstitiels X ou substitutionnels Z), soit par migration des amas V_nO_m et V_nZ_m . La prise en compte de tous ces mécanismes pourrait améliorer notre compréhension de la formation des nano-oxydes.

Enfin, le troisième objectif est de réunir les données sur la formation et la migration des amas déterminées dans l'ensemble des études DFT de ces travaux de thèse dans un modèle en dynamique d'amas. Nous souhaitons de cette manière caractériser le rôle des lacunes et des atomes d'oxygène dans les mécanismes de formation des nanoparticules.

VII.1 Stabilité des amas avec la température

Nous avons démontré à l'aide de méthodes DFT que des amas V_nO_m et V_nZ_m pour $Z = Y$ et Ti sont énergétiquement stables (*cf.* chapitres III et VI). D'un point de vue thermodynamique, leur formation est donc exothermique. Le fait que certaines de ces énergies de liaison soient élevées suggère que les amas lacunes-solutés soient très stables vis-à-vis de la dissociation. Par ailleurs, la formation et la stabilité en fonction de la température de ces amas ont été tout particulièrement étudiées dans les travaux de thèse expérimentale de He après implantation séparée de ces trois solutés (O, Ti et Y) dans des échantillons de fer [124]. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) associée à la spectroscopie d'annihilation des positons a permis de détecter des amas V_nO_m et V_nY_m . Des recuits ont ensuite été réalisés sur ces échantillons permettant de caractériser leur stabilité en température. Nous cherchons donc à déterminer les températures de dissociation de ces amas afin de les comparer à ces expériences de recuit.

Le modèle simple de dissociation du premier ordre a été utilisé pour calculer ces températures [223, 224, 225] :

$$\frac{dC_{V_nZ_m}}{dt} = -C_{V_nZ_m}\nu_0 \exp\left(-\frac{E^{\text{disso}}}{k_B T}\right), \quad (\text{VII.1})$$

où $C_{V_nZ_m}$ est la concentration de l'amas V_nZ_m , E^{disso} son énergie de dissociation, ν_0 la fréquence d'attaque, k_B la constante de Boltzmann et T la température. L'énergie de dissociation est déterminée par l'équation (II.33) : elle est estimée par la somme de l'énergie de liaison correspondant à la réaction $V_nZ_m \rightarrow V_{n-p}Z_{m-q} + V_pZ_q$ et de l'énergie de migration de l'amas le plus rapide V_pZ_q .

La température de dissociation T^{disso} de l'amas V_nZ_m est atteinte lorsque $\frac{d^2C_{V_nZ_m}}{dt dT} = 0$. En considérant que la vitesse d'élévation de la température du recuit θ est constante, *i.e.* $\frac{dT}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = 0$ l'équation (VII.1) s'écrit :

$$\ln\left(\frac{\theta}{T^{\text{disso}2}}\right) = -\frac{E^{\text{disso}}}{k_B T^{\text{disso}}} + \ln\left(\frac{\nu_0 k_B}{E^{\text{disso}}}\right). \quad (\text{VII.2})$$

Les températures de dissociation des amas ont été déterminées en estimant la fréquence d'attaque à 10^{13} s^{-1} , et en prenant la valeur expérimentale de la vitesse des recuits ($\theta = 2,80 \text{ K/s}$) [131, 124]. Compte tenu de l'incertitude des énergies de dissociation et de migration, celle de la température de dissociation est estimée à environ $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les énergies de dissociation des amas ont été évaluées pour les amas V_nO_m de plus basse énergie obtenues par la méthode DFT (*cf.* chapitre III). La majorité

d'entre elles correspond à la dissociation par émission d'une lacune ou d'un monomère d'oxygène. Néanmoins, l'émission d'une bi-lacune V_2 est plus avantageuse d'un point de vue énergétique pour l'amas V_4O_2 , l'amas V_4O émettant préférentiellement un amas V_3O . La résolution de l'équation (VII.2) donne les valeurs des températures de dissociation de chaque amas (Figure VII.1). Tous les amas semblent stables à température ambiante. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température, des amas se décomposent petit à petit. Les premiers amas à se dissocier avant d'avoir atteint les 150 °C sont des amas qui contiennent plus de lacunes que de solutés ($\frac{n}{m} > 1$) (V_2 , V_3 , V_3O , V_4O , V_4O_2 et V_4O_3) ou des amas qui contiennent plus de solutés que de lacunes ($\frac{n}{m} < 1$) (VO_3 et VO_4) : les amas tels que $\frac{n}{m} \simeq 1$ sont les plus stables. Ces différents régimes ont été mis en évidence dans les chapitres III et V. Ce résultat confirme l'effet stabilisant mutuel des lacunes et des atomes d'oxygène. Il est intéressant de noter que l'amas V_3O ne se dissocie qu'à partir de 100 °C : il peut donc potentiellement exister à température ambiante et avoir un effet sur la diffusion de l'oxygène (*cf.* chapitre IV). Puis, au-delà de 450 °C environ, seuls subsistent les amas VO , VO_2 , V_2O_3 et V_3O_4 .

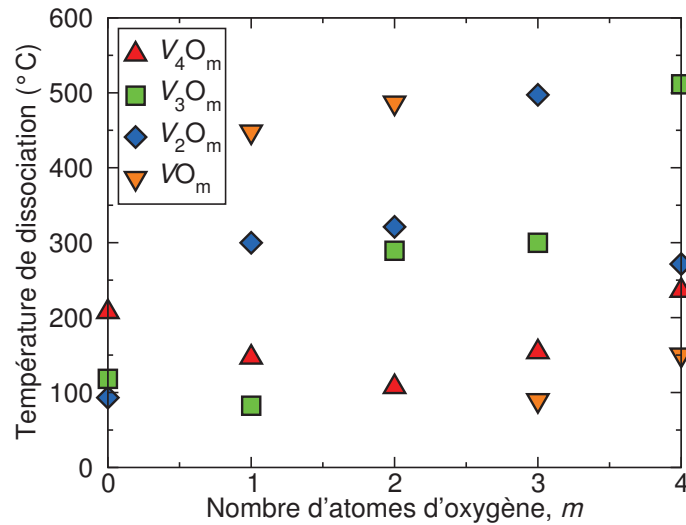


FIGURE VII.1 – Température de dissociation (°C) des amas V_n , n variant de 1 à 4, et V_nO_m , pour n et m variant de 1 à 4, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène contenus dans l'amas.

Dans le but de confirmer nos conclusions sur les amas lacunes-oxygène, nous avons déterminé les températures de dissociation des amas de plus grandes tailles ($n + m \leq 100$) dont les énergies ont été déterminées par le modèle d'interaction sur réseau construit par Schuler à partir de nos résultats *ab initio* [209]. La description de ces amas a été effectuée dans le chapitre V. Il est important de rappeler que les configurations déterminées via ce modèle d'interaction sur réseau néces-

sitent un examen plus approfondi, en particulier lorsque les atomes d'oxygène sont en excès ($\frac{n}{m} \lesssim 0,3$), zone dans laquelle les amas correspondent à des pseudo-plaques d'atomes d'oxygène. Néanmoins, il nous est apparu intéressant d'examiner ces données en première approximation. Les tendances des propriétés de dissociation des amas par rapport au ratio $\frac{n}{m}$ semblent valables pour les amas plus gros (Figure VII.2). En effet, les résultats montrent qu'en moyenne les amas qui se dissocient à plus haute température sont ceux dont le ratio $\frac{n}{m}$ est proche de 1.

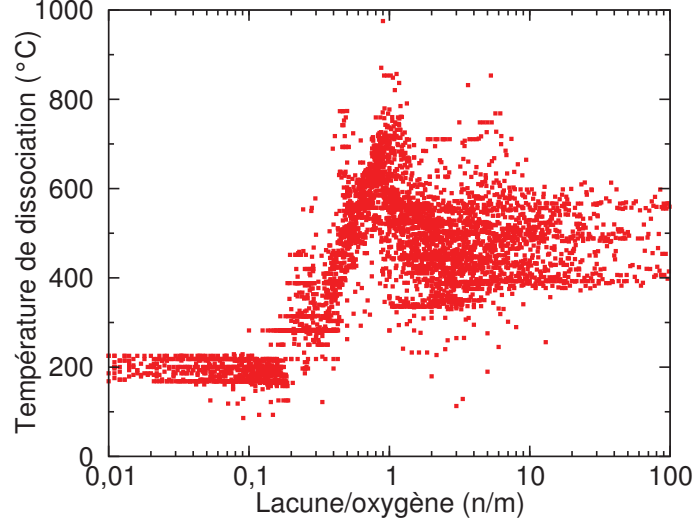


FIGURE VII.2 – Température de dissociation (°C) des amas V_nO_m pour $n + m \leq 100$ en fonction du ratio $\frac{n}{m}$. Les énergies de ces amas ont été calculées à partir du modèle d'interaction sur réseau paramétré sur des résultats *ab initio* construit par Schuler [209]. L'ensemble des amas obtenus a été décrit dans le chapitre V.

Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la fraction de positons d'annihilations avec des électrons de faible moment S en fonction de la température de recuit mise en évidence par He [124] (Figure VII.3) : en dessous de 150 °C, le paramètre S évolue très peu par rapport à la température ambiante. À partir de 150 °C, une partie des amas V_nO_m commence à se dissocier : une diminution importante du paramètre S est visible. Puis, la majorité des amas disparaît au-delà de 450 °C. Un scénario pourrait rendre compatible les résultats théoriques avec ceux obtenus expérimentalement : (i) la concentration des amas V_nO_m peu visibles par les positons, dont le ratio $\frac{n}{m} \leq 1$ (par exemple, VO_3 ou VO_4), est dominante par rapport à celles des autres amas qui se dissocient avant 150 °C. Ainsi, lorsque ces amas se dissocient, le paramètre S est peu modifié par rapport à l'état initial. (ii) quand la température est supérieure à 150 °C, les amas qui disparaissent en plus grande quantité sont ceux qui sont plus détectables par les positons, $\frac{n}{m} \geq 1$ (par exemple V_4 et V_4O).

De la même manière, les températures de dissociation des amas V_nY_m ont été

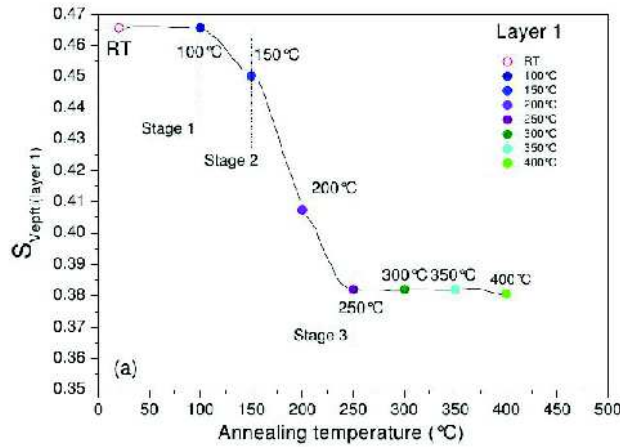


FIGURE VII.3 – Évolutions de la caractéristique d'annihilation S en fonction de la température de recuit (jusqu'à 550 °C) d'un échantillon de fer implanté en oxygène 650 keV à une fluence de $2,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Figure issue de la référence [124].

évaluées. Les énergies de dissociation de chaque amas $V_n Y_m$ ont été calculées pour la configuration la plus stable énergétiquement caractérisée à partir de méthodes DFT dans le chapitre VI. Elles correspondent toutes à l'émission d'une lacune. Puis, les températures de dissociation associées à chaque amas ont été estimées en résolvant l'équation VII.2 (Figure VII.4). La majorité d'entre elles apparaît entre 400 et 700 °C : les amas $V_n Y_m$ sont donc globalement plus stables vis-à-vis de la température de dissociation que les amas $V_n O_m$.

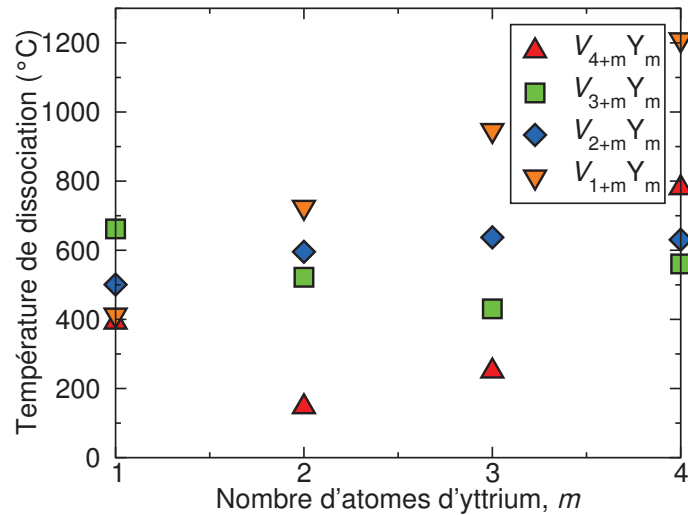


FIGURE VII.4 – Température de dissociation des amas $V_n Y_m$ pour n et m variant de 1 à 4 en fonction du nombre d'atomes d'yttrium contenus dans l'amas.

Nos conclusions coïncident avec celles résultant des expériences. En effet, les recuits des échantillons implantés en yttrium dans le fer réalisés par He *et al.* ont

montré que le profil de l'yttrium ne change pas pour des températures inférieures ou égales à 550 °C alors que des amas lacunes-yttrium sont encore détectés [124]. Ces observations suggèrent que des amas V_nY_m ne se dissocient pas pour des températures allant jusqu'à 550 °C.

La même démarche a également été suivie pour calculer les températures de dissociation des amas V_nTi_m . Les énergies de dissociation ont été évaluées pour les amas de plus basse énergie V_nTi_m présentés dans le chapitre VI. Le mécanisme de dissociation nécessitant le moins d'énergie pour chaque amas correspond à l'émission d'une lacune. Ainsi, les températures de dissociation ont été calculées pour chaque amas (Figure VII.5). Elles oscillent entre 75 et 400 °C : vis-à-vis de la température, les amas V_nTi_m sont donc globalement les plus instables des amas lacunes-solutés examinés dans cette partie.

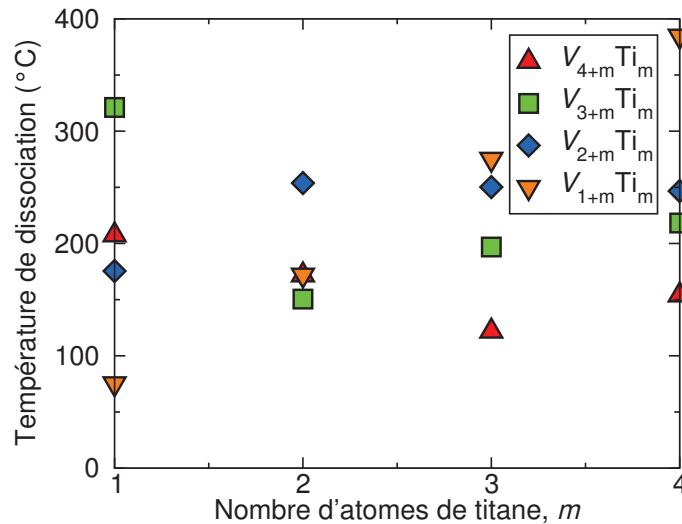


FIGURE VII.5 – Température de dissociation des amas V_nTi_m pour n et m variant de 1 à 4 en fonction du nombre d'atomes de titane contenus dans l'amas.

De plus, il a été procédé à l'examen des mécanismes de dissociation des amas VZO_n , avec $Z = Y$ ou Ti , pour lesquels les énergies de liaison ont été déterminées dans le chapitre VI. Ces amas émettent préférentiellement un atome d'oxygène. Les températures de dissociation ont été analysées pour chacun d'entre eux (Figure VII.6). Elles oscillent entre 150 et 300 °C pour les amas $VTiO_n$, alors que celles des amas VYO_n sont comprises entre 40 et 400 °C. Les amas VYO_n résistent à plus haute température que les amas $VTiO_n$, sauf pour $n = 5$ et 6, en accord avec leurs énergies de liaison. En effet, les énergies de liaison des amas VYO_n sont supérieures à celles de $VTiO_n$, excepté pour $n = 5$ et 6. Les amas contenant 5 et 6 atomes d'oxygène présentent des configurations dans lesquelles ces derniers sont dans des positions moins stables par rapport à celles des autres atomes d'oxygène, d'yttrium, de titane

(cf. chapitre VI). Mais, le fait qu'un atome d'oxygène se lie plus avec le complexe VY plutôt qu'avec VTi conduit à ce que les amas VYO_n résistent en moyenne à plus haute température que les amas $VTiO_n$ (plus de 100 °C de différence).

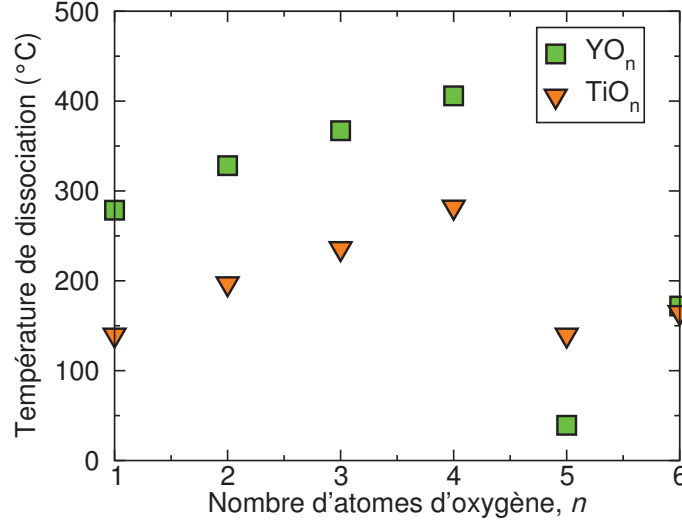


FIGURE VII.6 – Température de dissociation des amas VYO_n et $VTiO_n$ pour n variant de 1 à 6 en fonction du nombre d'atomes d'oxygène contenus dans l'amas.

Finalement, l'ensemble de ces résultats indique que la probabilité de dissociation est plus élevée pour les amas $VTiO_n$ et VYO_n , viennent ensuite les amas V_nTi_m et V_nO_m et enfin V_nY_m .

En conclusion, les amas les plus stables concernant le phénomène de dissociation sont les amas V_nY_m , suivis des amas V_nO_m et enfin des amas VYO_n , V_nTi_m , et $VTiO_n$.

VII.2 Hiérarchie des mobilités

Après avoir déterminé les fenêtres de température pour lesquelles les amas lacunes-solutés survivent, l'objectif de cette partie est de comparer, à l'équilibre thermique et en sursaturation de lacunes, les mobilités des différentes espèces en fonction de la température.

Dans un premier temps, nous nous plaçons à l'équilibre thermique en ne prenant pas en compte les contributions des amas. D'une part, l'oxygène migre via un mécanisme interstitiel, d'un site octaédrique à un autre. Son coefficient de diffusion s'écrit de la manière suivante :

$$D_O = \frac{a_0^2}{6} \nu_0 \exp \left(-\frac{E^{\text{mig}}(O)}{k_B T} \right). \quad (\text{VII.3})$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène calculé est supérieur de plus d'un ou trois ordres de grandeur à ceux mesurés expérimentalement [226, 227] (Figure VII.7). En effet, il y a un écart non seulement entre le préfacteur utilisé dans nos calculs et ceux déterminés à partir des expériences ($1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [227] et $0,40 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [226] au lieu de $1,39 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ d'après l'équation (VII.3)), mais également entre l'énergie d'activation théorique et celles mesurées (0,88 eV [227] et 1,73 eV [226] au lieu de 0,56 eV d'après nos résultats *ab initio*). Dans les deux cas, cette différence pourrait s'expliquer en particulier par le fait que les mesures ont été effectuées dans du fer contenant des impuretés substitutionnelles (Si ou Al) en quantité non négligeable.

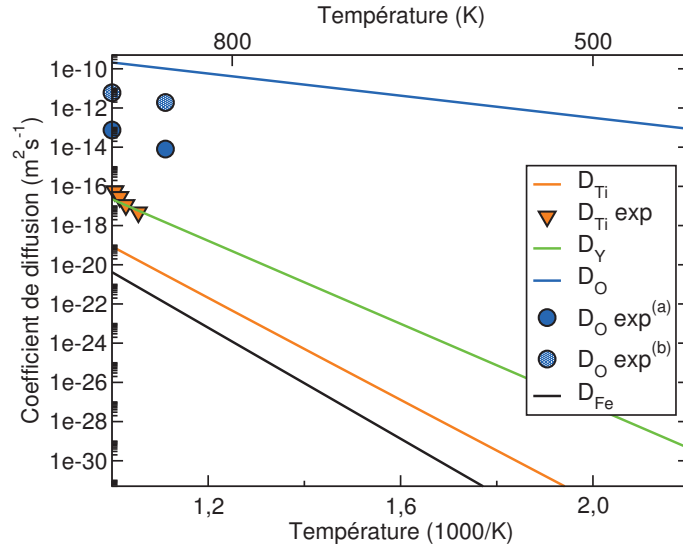


FIGURE VII.7 – Coefficients de diffusion de l'oxygène (courbe bleue), de l'yttrium (courbe verte) et du titane (courbe orange) dans le fer à l'équilibre thermique. Les données expérimentales du coefficient de diffusion de l'oxygène sont représentées par les sphères bleues ((a) [226] et (b) [227]) et celles du titane par des triangles orange [133]. Le coefficient d'auto-diffusion du fer est également représenté pour comparaison (courbe noire).

D'autre part, les atomes d'yttrium et de titane migrent via des mécanismes lacunaires. Par conséquent, l'expression du coefficient de diffusion pour $Z = \text{Y}$ ou Ti est :

$$D_Z = a_0^2 \nu_0 f C_{V,1^{\text{er}}nn} \exp\left(-\frac{E^{\text{mig}}(VZ)}{k_B T}\right), \quad (\text{VII.4})$$

où f est le facteur de corrélation évalué dans la partie VI.3.2.1 et $C_{V,1^{\text{er}}nn}$ est la fraction de lacunes premier voisin du complexe VZ . À l'équilibre thermique, $C_{V,1^{\text{er}}nn}$ vaut :

$$C_{V,1^{\text{er}}nn} = \exp\left(-\frac{E^f(V)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E^b(V - VZ, 1^{\text{er}}nn)}{k_B T}\right). \quad (\text{VII.5})$$

La comparaison des coefficients de diffusion montre qu'à l'équilibre thermique, l'oxygène est l'espèce la plus mobile des trois éléments, suivie de l'yttrium et enfin du titane (Figure VII.7).

Dans un second temps, nous considérons une situation présentant une sursaturation en lacunes. Lorsque les lacunes sont en excès, si la concentration en lacunes est supérieure à celle en oxygène, la mobilité de l'oxygène peut être augmentée grâce à l'amas V_3O . Par contre, dans le cas contraire, le transport de l'oxygène peut être ralenti par les amas V_nO_m moins mobiles que l'atome isolé (*cf.* chapitre IV).

Afin de mettre en évidence les mécanismes de diffusion de l'yttrium et du titane en présence de lacunes en excès, nous avons procédé de la même façon que pour l'oxygène : les données issues de nos calculs *ab initio* ont été exploitées dans un modèle en dynamique d'amas. Le but de ces simulations est de déterminer le coefficient de diffusion effective de l'yttrium et du titane en fonction de la concentration totale en lacunes. Les modèles lacunes-yttrium et lacunes-titane utilisés sont décrits par l'ensemble des amas suivant : V_n , $n \leq 6$ et V_nZ_m avec $m \leq 4$ et $n - m \leq 4$ où les amas V_2Z , V_3Z , V_4Z sont considérés mobiles, Z étant Y ou Ti. Les paramètres cinétiques des amas V_nZ sont basés sur les énergies de migration des amas calculées par des méthodes *ab initio* (chapitre VI). En ce qui concerne les énergies de migration des amas V_2Z , elles correspondent à celles déterminées par les méthodes de type Le Claire en ne tenant pas compte de la fraction de lacunes présentes à proximité du soluté. Il est à noter que les solutés isolés en site substitutionnel (VZ) sont considérés immobiles.

Le nombre et la taille des amas reproduits par les modèles lacunes-yttrium et lacunes-titane sont ainsi beaucoup plus petits que dans le modèle lacunes-oxygène. En effet, aucun modèle d'interaction n'a encore été développé pour les amas V_nY_m et V_nTi_m . Pour vérifier si l'effet des bornes a un impact sur le coefficient de diffusion, nous avons réduit la taille de l'ensemble des amas reproduits dans le modèle lacunes-oxygène en dynamique d'amas à celle des modèles lacunes-yttrium et lacunes-titane. Les résultats obtenus à partir du modèle dont la taille des amas est réduite et ceux prenant en compte des amas de plus grandes tailles ($n + m \leq 100$) ont été confrontés pour des températures comprises entre 300 et 600 K. Il est apparu que les évolutions des distributions d'amas diffèrent en fonction du temps. Mais nous retiendrons que le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène est quasiment inchangé dans les deux cas. Ce résultat justifie donc l'utilisation de ces modèles dont la taille des amas est réduite par rapport à celui de l'oxygène pour cette étude.

Dans les conditions initiales de ces simulations, nous considérons que le système

est constitué uniquement de mono-lacunes et d'atomes de solutés substitutionnels (complexe VZ). Ni les sources, ni les puits pour les lacunes ou les solutés ne sont pris en compte dans ces simulations. C'est la raison pour laquelle dans ces conditions de sursaturation en lacunes, nous nous trouvons dans un cas où la concentration totale en lacunes est maintenue constante, à la différence de l'équilibre thermique, où la concentration en mono-lacune est fixe à chaque température. Les simulations dans lesquelles la concentration totale de lacunes est constante sont représentatives de situations où elle est importante par rapport à la quantité de lacunes thermiques.

Nous avons montré qu'à l'équilibre thermique, l'yttrium diffuse plus vite que le titane alors que l'énergie de migration de l'amas V_2Y est plus élevée que celle de V_2Ti . Ce phénomène est dû à la forte interaction lacune-yttrium. Par conséquent, la concentration en lacunes par rapport au soluté pourrait influencer la mobilité des solutés. Nous avons donc fait varier la concentration totale en lacunes par rapport à celle du soluté entre 10^{-3} et 10.

Le coefficient de diffusion effectif de $Z = Y$ ou Ti est défini par la somme des contributions de chaque amas mobile :

$$D^{\text{eff}}(Z) = D_{V_2Z} \frac{C_{V_2Z}}{C_Z^{\text{tot}}} + D_{V_3Z} \frac{C_{V_3Z}}{C_Z^{\text{tot}}} + D_{V_4Z} \frac{C_{V_4Z}}{C_Z^{\text{tot}}}. \quad (\text{VII.6})$$

Il est à noter que dans ce calcul, nous ne prenons pas en compte les corrélations.

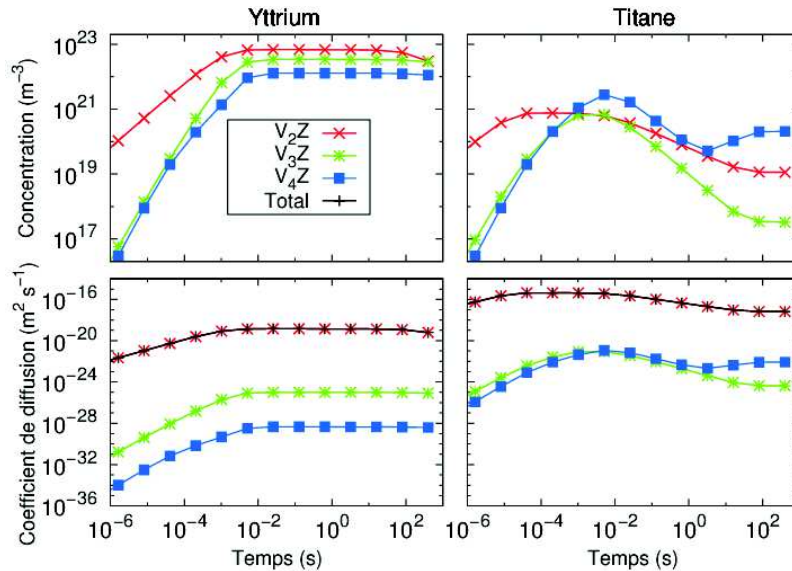


FIGURE VII.8 – Évolution de la concentration des amas V_nZ (graphiques supérieurs) et la contribution de chaque amas au coefficient de diffusion effectif de l'espèce Z (graphiques inférieurs), Z étant l'yttrium (graphiques de gauche) ou le titane (graphiques de droite). Les simulations ont été réalisées à 500 K avec $C_Z = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_Z} = 1$.

Dans un premier temps, nous souhaitons connaître l'influence de chaque amas mobile sur le coefficient de diffusion effectif des solutés. Quelle que soit la concentration totale en lacunes considérée, l'amas V_2Z contrôle totalement la mobilité de l'espèce Z , avec $Z = Y$ ou Ti : la contribution de l'amas V_2Z superpose pratiquement le coefficient de diffusion effectif de Z . Le cas à 500 K avec $\frac{C_V}{C_Z} = 1$ est représenté en guise d'exemple dans la figure VII.8. En effet, les amas V_3Z et V_4Z sont moins mobiles que l'amas V_2Z . Ce phénomène a pour conséquence de compenser le fait que la concentration des autres amas mobiles considérés soit supérieure à celle de l'amas V_2Z dans certaines conditions. Par exemple, la concentration de l'amas V_4Ti atteint au maximum une valeur supérieure à dix fois celle de l'amas V_2Ti lorsque la concentration totale en lacunes est identique à celle en soluté ($\frac{C_V}{C_Z} = 1$). Néanmoins, la contribution de l'amas V_2Z reste dominante par rapport à celle de l'amas V_4Z .

Ensuite, il nous a paru intéressant de comparer les coefficients de diffusion des deux espèces selon la concentration totale de lacunes (Figure VII.9). Il s'avère que le titane diffuse toujours plus vite que l'yttrium. Ce phénomène s'explique de la manière suivante. La fraction d'amas V_2Y créée est en moyenne supérieure à celle en amas V_2Ti . Par exemple, il y a 1000 fois plus d'amas V_2Y que de V_2Ti à la fin de la simulation ($t = 10^3$ s) lorsque la concentration totale en lacunes est identique à celle en solutés. Mais cet écart de concentration d'amas ne compense pas le fait que l'amas V_2Ti a une énergie de migration globale (0,68 eV) inférieure à celle de V_2Y (1,22 eV).

Enfin, nous voulons comprendre l'impact de la concentration totale de lacunes sur la diffusion effective des solutés. Il s'avère que deux régimes se distinguent. Lorsque le ratio $\frac{C_V}{C_Z}$ est inférieur ou égal à 1, plus la concentration totale en lacunes est élevée, plus les amas V_2Z se forment. Ainsi, le coefficient de diffusion effectif des solutés augmente. Par contre, si le ratio $\frac{C_V}{C_Z}$ est supérieur à 1, la concentration relative des amas V_2Z responsable de la mobilité de l'espèce Z diminue vis-à-vis de la concentration totale des amas V_nZ_m . En effet, des amas plus gros et immobiles vont se former en plus grande quantité. Par conséquent, le coefficient de diffusion effectif diminue. Finalement, selon le ratio $\frac{C_V}{C_Z}$, l'effet de la lacune peut soit accélérer, soit ralentir la diffusion des solutés.

Les résultats sur l'yttrium - relatif au titane - sont cohérents avec ceux des travaux de thèse de He [131, 124]. En effet, des recuits ont été réalisés sur des échantillons de fer α implantés en yttrium dans lesquels des amas lacunes-yttrium ont été détectés. Dans ces conditions, la concentration totale en lacunes dans les échantillons est supérieure à celle à l'équilibre thermique, car l'implantation crée des lacunes en excès. Il a été montré que le profil de l'yttrium ne change pas pour

des températures inférieures ou égales à 550 °C alors que des amas lacunes-yttrium sont encore détectés suggérant que la mobilité de l'yttrium est limitée en présence d'une sursaturation de lacunes.

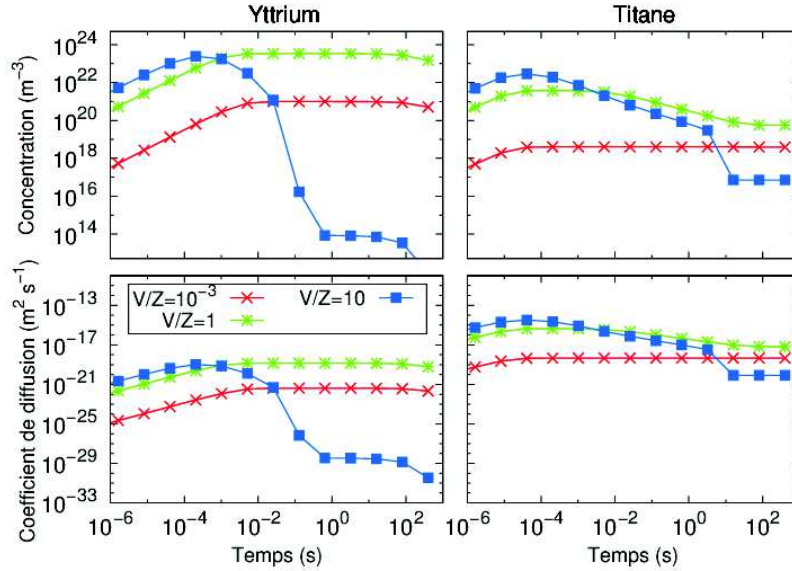


FIGURE VII.9 – Évolution de la concentration de l'amas V_2Z (graphiques supérieurs) et du coefficient de diffusion effectif de l'espèce Z (graphiques inférieurs), Z étant l'yttrium (graphiques de gauche) ou le titane (graphiques de droite). Les simulations ont été réalisées à 500 K avec $C_Z = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et $\frac{C_V}{C_Z} = 10^{-3}$ (courbes rouges), 1 (courbes vertes), 10 (courbe bleues).

Les coefficients de diffusion obtenus pour l'oxygène (*cf.* chapitre IV) ont été comparés avec ceux de l'yttrium et du titane en sursaturation de lacunes. Lorsqu'il y a plus de lacunes que d'atomes de solutés, il apparaît que l'oxygène est toujours très mobile. Par contre, son coefficient de diffusion peut parfois être similaire à celui du titane.

En conclusion,

- à l'équilibre thermique, l'espèce la plus mobile est l'oxygène, suivie de l'yttrium et du titane ;
- en sursaturation de lacunes, si la concentration totale en lacunes est supérieure à celle en solutés, alors la lacune peut accélérer la diffusion de l'oxygène et ralentir celle de l'yttrium et du titane, et inversement ;
- le titane est plus mobile que l'yttrium lorsque la concentration en lacunes est sursaturée.

VII.3 Compétition entre les différents éléments lors de l'agglomération des amas

Après avoir mis en exergue les propriétés de dissociation et de migration des amas en fonction de la température, nous souhaitons regrouper l'ensemble de ces résultats pour répondre à la question du rôle des lacunes et des atomes d'oxygène dans les premières étapes de formation des petites nanoparticules. Quelles sont les forces motrices initiales ? C'est la raison pour laquelle les premières étapes d'agglomération des amas ont été examinées dans un système contenant des atomes d'oxygène, d'yttrium, de titane ainsi que des lacunes.

L'ensemble des données obtenues par des méthodes *ab initio* a été exploité dans un modèle en dynamique d'amas. Ainsi, les amas pris en compte dans nos simulations sont les suivants :

- V_n , $n \leq 6$;
- O_m , $m \leq 6$; V_nO , $n \leq 6$; VO_m , $m \leq 6$; V_nO_m , $n, m \leq 4$;
- V_nY_m , $m \leq 4$ et $n - m \leq 4$;
- V_nTi_m , $m \leq 4$ et $n - m \leq 4$;
- VYO_m , $m \leq 6$; $VTiO_m$, $m \leq 6$;
- V_2YTi ; V_2YTiO ; V_3YTi .

Les espèces mobiles considérées sont :

- V_n , $n \leq 6$;
- O , VO , V_2O , V_3O , O_2 , VO_2 ;
- V_2Y , V_3Y , V_4Y ;
- V_2Ti , V_3Ti , V_4Ti .

Dans cette partie, le modèle multi-composants du code CRESCENDO a été employé pour prendre en compte ce système complexe.

Les concentrations relatives entre les différents solutés sont fixées par rapport aux données expérimentales (Tableau I.1). La quantité en Y_2O_3 vaut généralement 0,30 % ; la concentration en oxygène est donc fixée à 0,19 % atomique, et celle en yttrium à 0,13 % atomique. La quantité de titane est variable selon les nuances ; elle est arbitrairement fixée à 0,26 % atomique (nuance 14YWT par exemple). Ne connaissant pas exactement la quantité de lacunes, cette dernière a été maintenue à une concentration relative à celle en oxygène ($\frac{C_V}{C_O}$ vaut 0,1, 1 et 10). Pour la température, nous considérons les cas intermédiaires entre deux conditions : juste après le broyage à température ambiante (environ 300 K), et pendant la phase de dégazage avant le filage (environ 600 K).

Le premier but est d'évaluer dans ces différentes conditions les coefficients de

diffusion des différents solutés considérés dans cette étude. Comme dans le chapitre V, le coefficient effectif de chaque espèce Z est déterminé comme étant la somme des contributions de chaque amas mobile :

$$D^{\text{eff}}(Z) = \sum_{\mu \in \mathcal{M}_Z} D_{\mu} \frac{C_{\mu}}{C_Z^{\text{tot}}}, \quad (\text{VII.7})$$

où C_Z^{tot} est la concentration totale en espèce Z . L'ensemble des amas mobiles de l'oxygène $\mathcal{M}_O$ contient les amas O, VO, V_2O , V_3O , VO_2 et O_2 , celui de l'yttrium $\mathcal{M}_Y$ les amas V_2Y , V_3Y et V_4Y , enfin celui du titane $\mathcal{M}_{Ti}$ les amas V_2Ti , V_3Ti et V_4Ti .

Quelle que soit la concentration totale en lacunes considérée (0,1, 1 ou 10), la première espèce à se mouvoir est l'oxygène conduisant à la formation d'amas VO_n , $VTiO_n$ et VYO_n (Figure VII.10). Puis, la lacune migre permettant l'agglomération des amas V_nO_m , V_nTi_m et V_nY_m . La lacune permet également de former au fur et à mesure des amas mobiles V_nO , V_nTi et V_nY . Ensuite, la quantité d'amas V_2Ti et V_2Y qui migre devient importante activant ainsi la diffusion du titane et de l'yttrium. Mais, comme l'énergie de migration des amas V_2Ti est plus faible que celle des amas V_2Y , la migration est plus rapide pour le titane que pour l'yttrium.

Selon le ratio $\frac{C_V}{C_O}$ utilisé comme variable, plusieurs comportements apparaissent en ce qui concerne la diffusion du titane par rapport à celle de l'yttrium. Lorsque le ratio $\frac{C_V}{C_O}$ est inférieur ou égal à 1, le coefficient de diffusion de l'yttrium est supérieur à celui du titane (Figures VII.10 (a) et (b)). En effet, la fraction d'amas V_2Ti sur l'ensemble des amas contenant du titane est très faible par rapport à celle de l'amas V_2Y sur la concentration totale d'amas contenant de l'yttrium. Ainsi, la fraction d'amas mobiles est importante pour l'yttrium. Par contre, si le ratio $\frac{C_V}{C_O}$ est supérieur à 1, le coefficient de diffusion du titane est supérieur à celui de l'yttrium (Figure VII.10 (c)). Dans ce cas, les amas V_nY mobiles disparaissent au détriment de la formation d'amas V_nY_m plus gros et immobiles, alors que les amas V_nTi mobiles survivent en grande quantité par rapport à l'ensemble des amas V_nTi_m . Il est à noter que l'oxygène a également un rôle sur la migration de l'yttrium et du titane. En effet, l'oxygène diminue la formation des amas V_2Z en utilisant les lacunes dans des amas V_nO_m . Ce phénomène est plus important pour l'yttrium que pour le titane.

Le second objectif est de quantifier le rôle des lacunes pour former des amas immobiles, potentiels noyaux d'agglomération pour former des nanoparticules. La concentration d'amas immobiles a été évaluée en distinguant la fraction d'amas immobiles contenant des lacunes $C_{V \in \text{amas}}^{\text{immobile}}$ et celle n'en contenant pas $C_{V \notin \text{amas}}^{\text{immobile}}$ telles

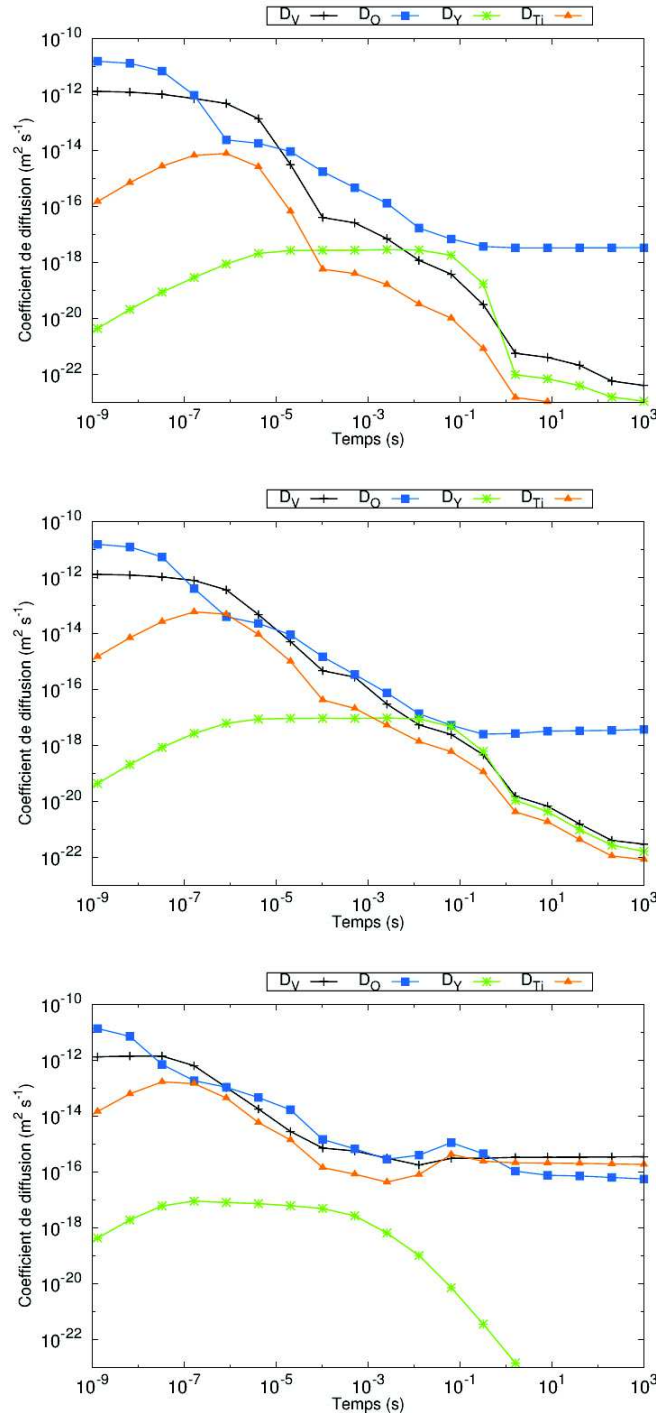


FIGURE VII.10 – Évolution des coefficients de diffusion de la lacune (courbe noire), de l'oxygène (courbe bleue), de l'yttrium (courbe verte) et du titane (courbe orange). Les simulations ont été réalisées à 600 K avec (a) $\frac{C_V}{C_O} = 1$, (b) $\frac{C_V}{C_O} = 0,1$ et (c) $\frac{C_V}{C_O} = 10$.

que :

$$C_{V \in \text{amas}}^{\text{immobile}} = \sum_{(n \neq 0, m) \in \Omega \setminus \mathcal{M}} \frac{C_{(n,m)}}{C^{\text{immobile}}}, \quad (\text{VII.8})$$

$$C_{V \notin \text{amas}}^{\text{immobile}} = 1 - C_{V \in \text{amas}}^{\text{immobile}}. \quad (\text{VII.9})$$

avec $\Omega \setminus \mathcal{M}$ est l'ensemble des amas immobiles inclus dans le modèle.

La fraction d'amas immobiles contenant des lacunes dépend fortement de la concentration totale de ce défaut (Figure VII.11). Si les atomes d'oxygène sont en excès par rapport aux lacunes, *eg.* $\frac{C_V}{C_O} = 0,1$, les amas sans lacune sont toujours majoritaires. Ils sont constitués des amas VZO_n créés par migration de O. Puis, les amas V_nO_n , V_nY_n et V_nTi_n commencent à se former grâce à la migration de la lacune.

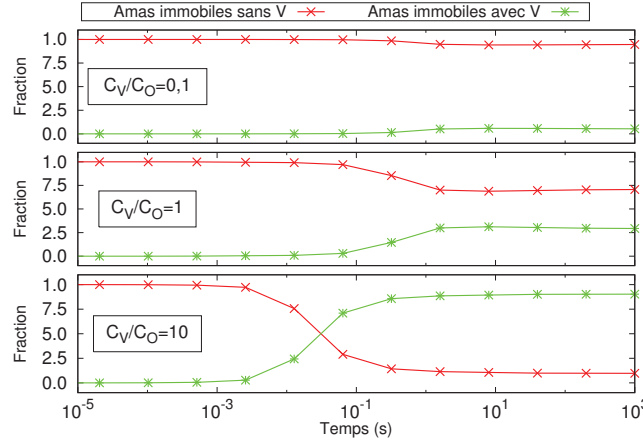


FIGURE VII.11 – Évolution de la fraction d'amas contenant des lacunes (courbe rouge) et celle des amas n'en contenant pas (courbe verte) par rapport à la concentration totale d'amas immobiles. Les simulations ont été réalisées à 300 K avec $\frac{C_V}{C_O} = 0,1$, $\frac{C_V}{C_O} = 1$ et $\frac{C_V}{C_O} = 10$.

Quand il y a autant de lacunes que d'atomes d'oxygène ($\frac{C_V}{C_O} = 1$), les amas sans lacune sont également prépondérants dans un premier temps. Mais les atomes d'yttrium et de titane vont avoir tendance à former plus d'amas comportant des lacunes que d'oxygène. Ainsi, au bout d'un certain temps dans la simulation ($t = 1$ s dans ce cas), la fraction d'amas immobiles contenant des lacunes va devenir non négligeable (25%).

Enfin, lorsque les lacunes sont en excès par rapport à l'oxygène, *eg.* le ratio $\frac{C_V}{C_O}$ vaut 10, les amas immobiles contenant des lacunes deviennent même majoritaires (après quelques dizaines de secondes dans ce cas). Par conséquent, selon leur concentration, la densité d'amas contenant des lacunes peut être élevée.

Compte tenu de ce résultat, il nous a paru intéressant de quantifier la concentration totale d'amas immobiles selon la concentration totale de lacunes à une température donnée (Figure VII.12). En somme, cette concentration représente le nombre de sites possibles d'agglomération selon la concentration totale de lacunes. Les résultats des simulations effectuées à 300 K sont représentés pour illustrer un exemple. Lorsque la concentration totale de lacunes est identique à celle d'atomes d'oxygènes ($\frac{C_V}{C_O} = 1$), la concentration en amas immobiles vaut environ $1,2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ à $t = 10^3 \text{ s}$. Si la concentration en lacunes est plus faible que celle en oxygène ($\frac{C_V}{C_O} < 1$), alors la concentration totale en amas immobiles est relativement similaire au cas précédent ($1,1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ à $t = 10^3 \text{ s}$). En revanche, au cours des simulations dans lesquelles la concentration totale en lacunes est supérieure à celle en oxygène ($\frac{C_V}{C_O} > 1$), la concentration totale en amas immobiles devient beaucoup plus importante que celles des deux cas précédents : elle est doublée. Par conséquent, si la concentration totale en lacunes est importante par rapport à celle des solutés, il y a plus de petits amas immobiles créés qui pourraient potentiellement servir de noyaux aux nanoparticules. Or, un point essentiel pour obtenir un acier ODS ayant des propriétés satisfaisantes à haute température et sous irradiation est que la distribution des nanoparticules dans le matériau soit fine. Ainsi, il est possible d'imaginer que les lacunes pourraient être un paramètre à contrôler pour optimiser la fabrication de ces aciers.

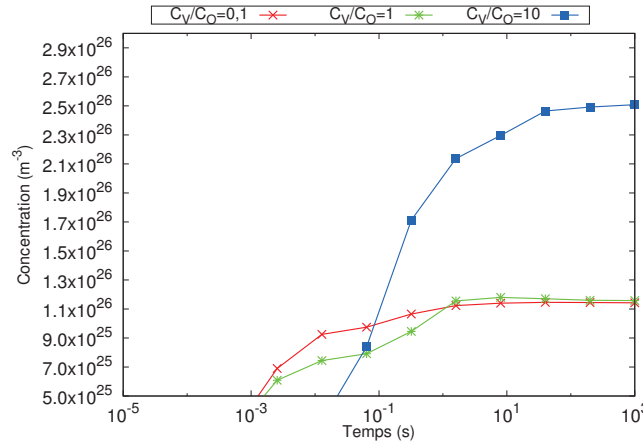


FIGURE VII.12 – Évolution de la concentration totale d'amas immobiles en fonction du temps. Les simulations ont été réalisées à 300 K avec $\frac{C_V}{C_O} = 0,1$ (courbe rouge), $\frac{C_V}{C_O} = 1$ (courbe verte) et $\frac{C_V}{C_O} = 10$ (courbe bleue).

Il est important de mentionner que les conclusions produites à l'aide de ce modèle préliminaire en dynamique d'amas sont valables dans la limite de la taille des amas examinés. En effet, très peu d'amas ternaires ont été pris en compte, et les amas de grandes tailles ne l'ont pas été. Il faudrait donc augmenter la base de données de ce modèle afin de compléter notre étude. De plus, les puits de lacunes (dislocations,

joints de grains *etc.*) ont été négligés dans cette étude en considérant un système fermé. En présence de ces puits, la concentration totale en lacunes diminue par rapport à celle que nous avons imposé dans ces simulations. Ainsi, il est possible que le système se trouvant initialement dans les conditions où la concentration totale de lacunes est plus faible que celle en soluté présente finalement des conditions opposées.

En conclusion, des comportements différents sur la diffusion du titane et de l'yttrium, ainsi que sur la concentration d'amas immobiles sont observés selon les conditions de concentration totale de lacunes par rapport à celle en oxygène :

- l'yttrium diffuse plus vite que le titane si la concentration totale en lacunes est inférieure ou égale à celle en oxygène,
- la formation d'amas immobiles est favorisée si la concentration totale en lacunes est supérieure à celle en oxygène.

VII.4 Conclusion

Les rôles des lacunes et de l'oxygène dans les propriétés d'agglomération et de diffusion pour un système Y-Ti-O-V dans le fer α ont été examinés afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules au vu de l'ensemble des résultats rapportés dans les chapitres précédents.

La première étape a consisté à évaluer la stabilité des amas analysés au cours de ces travaux de thèse vis-à-vis de la dissociation. Pour cela, un modèle simple de dissociation du premier ordre a été utilisé pour calculer les températures de dissociation des amas. Ces résultats ont montré que les amas qui ont la possibilité de survivre aux plus hautes températures sont les amas V_nY_m , suivis des amas V_nO_m et enfin des amas VYO_n , V_nTi_m , et $VTiO_n$.

Dans la deuxième partie, nous avons comparé les propriétés de diffusion des solutés à l'équilibre thermique et dans des conditions de sursaturation de lacunes. Dans tous les cas, l'oxygène est l'espèce la plus mobile. Par contre, l'yttrium diffuse plus vite que le titane à l'équilibre thermique, alors que le phénomène inverse est observé en sursaturation de lacunes. En effet, à l'équilibre thermique, l'origine de ce classement est due à la forte énergie de liaison entre le complexe VY et V qui augmente la probabilité de trouver une lacune en position 1^{re} *nn* du complexe VY, et donc sa mobilité. Par contre, alors qu'à l'équilibre thermique la mobilité des amas n'est pas prise en compte, en présence d'une sursaturation de lacunes, l'amas V_2Z contrôle la diffusion de l'espèce Z, l'amas V_2Y ayant une énergie de migration plus élevée que celui V_2Ti .

Pour finir, l'ensemble des données relatives aux propriétés de formation et de

migration des amas obtenues par des méthodes *ab initio* au cours de ces travaux de thèse ont été rassemblées dans un modèle multi-composants en dynamique d'amas. Ce modèle a été exploité afin de mettre en évidence le rôle des lacunes et des atomes d'oxygène dans les mécanismes de diffusion et d'agglomération des espèces lorsqu'elles sont toutes présentes en même temps. Pour cela, la concentration totale de lacunes a été fixée à différents niveaux par rapport à celle en oxygène. Dans tous les cas, les premières espèces à migrer dans le système sont les monomères d'oxygène. Puis, si la concentration totale en lacunes est supérieure à celle en oxygène, le titane diffuse plus vite que l'yttrium, et inversement. De plus, il est apparu que le nombre de petits amas immobiles potentiellement capables de jouer le rôle de noyaux dans l'agglomération des nanoparticules augmente avec la concentration totale en lacunes. Par conséquent, la tendance porte à croire que plus la concentration totale en lacunes est grande, plus la distribution des nanoparticules dans le matériau est fine.

Finalement, la lacune pourrait avoir une influence importante dans les premières étapes de la formation des nanoparticules. La clef de voûte manquante à cette étude est de connaître plus en détail la concentration des lacunes présentes dans le matériau, ce qui nécessite des études plus poussées pour tenir compte en particulier de l'évolution de la microstructure complète des aciers ODS au cours de leur fabrication (densité de dislocations, de joints de grains).

À la suite de ce chapitre, nous allons conclure sur l'ensemble de ces travaux.

Conclusions générales et perspectives

Les aciers ODS sont des aciers renforcés par dispersion de nano-oxydes composés généralement d'yttrium et de titane. Ils ont été sélectionnés, car ils présentent des propriétés de tenue aux hautes températures et sous irradiation nécessaires pour résister aux conditions de fonctionnement auxquelles seront soumis les réacteurs nucléaires du futur. Ces caractéristiques sont principalement attribuées à la présence d'une distribution de précipités nanométriques qui conjuguent à la fois le rôle de renfort mécanique et de piège pour les défauts d'irradiation. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons tenté de mettre en évidence les phénomènes à l'origine de leurs formations, et en particulier les interactions entre les lacunes et les éléments d'alliage d'un acier ODS modèle composé d'atomes d'oxygène, d'yttrium, de titane, ainsi que de lacunes dans le fer α .

Dans la première partie de ces travaux de thèses, nous avons étudié d'une manière systématique les propriétés des amas contenant des solutés interstitiels C, N ou O et les lacunes dans le fer α à partir de calculs de type *ab initio*. En effet, du fait de la présence dans le fer α de ces trois solutés interstitiels, nous avons fait le choix de comparer les propriétés de l'oxygène à celles des deux autres éléments.

Nos résultats ont permis de confirmer que l'agglomération de chacun de ces trois solutés est favorisée par la présence de lacunes. En particulier, nous avons mis en évidence que les amas lacunes-oxygène sont beaucoup plus stables que ceux lacunes-azote ou lacunes-carbone. Ce constat est lié à la plus forte attraction de la lacune avec l'atome d'oxygène par rapport à celles avec les autres solutés. La caractéristique que nous avons révélée résulte du fait que dans le fer α , le volume effectif de l'oxygène est plus gros que celui du carbone alors que le rayon atomique du carbone est plus grand que celui de l'atome d'oxygène. Il s'est avéré que ce phénomène découle du type d'interaction entre le soluté et les atomes de fer environnants : la force de cette interaction décroît du carbone vers l'oxygène (covalent vers ionique) en suivant

l'ordre du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. De plus, nous avons noté que les configurations des amas diffèrent selon les caractéristiques électroniques des solutés. Il a été vérifié que la formation de dimères de carbone est énergétiquement très favorable en raison de la forte liaison covalente carbone-carbone, contrairement aux cas de l'azote et de l'oxygène. En plus de compléter notre compréhension du comportement des solutés interstitiels dans les matériaux à structure cubique centrée, cette analyse systématique des propriétés des amas lacunes-solutés pour les trois éléments C, N et O nous a permis de mettre en évidence des points clés contrôlant les propriétés des amas aux échelles supérieures. Il a ainsi été possible de paramétrer des modèles d'interaction sur réseau pour les systèmes contenant du carbone, de l'azote, de l'oxygène et des lacunes dans le fer α [209]. Ces modèles à plus grande échelle ont démontré les conséquences thermodynamiques de certaines propriétés atomiques marquantes. En particulier, nos résultats ont montré que la forte interaction entre une lacune et un atome d'oxygène pouvait conduire ce dernier à avoir un effet significatif sur l'énergie de formation de la lacune ainsi que sur la concentration totale en oxygène et en lacunes dans la matrice de fer, ce qui a été par la suite établi par l'application de ces modèles [210, 208].

Après avoir mis en évidence que des amas contenant des lacunes (V) et des solutés interstitiels (X) sont énergétiquement stables, la deuxième partie de nos travaux a consisté à analyser leurs propriétés cinétiques afin de savoir si ces amas lacunes-solutés interstitiels pouvaient être mobiles. Pour le vérifier, nous avons examiné les mécanismes possibles de migration de deux types d'amas : les amas dominants en terme de concentration dans les solutions solides à l'équilibre, à savoir VX et VX_2 , et les amas qui pourraient se former en sursaturation de lacunes, XV_2 et XV_3 , car les bi-lacunes et tri-lacunes sont plus mobiles que les mono-lacunes dans le fer α .

Les mécanismes de diffusion possibles ont été déterminés pour les amas VX , VX_2 , XV_2 et XV_3 . Nous avons ainsi démontré que trois solutés interstitiels ont également des comportements similaires d'un point de vue de la diffusion : (i) les amas dominants à l'équilibre thermique (VX et VX_2) sont beaucoup moins mobiles que le soluté isolé ; (ii) les amas qui pourraient se former en présence de lacunes en excès (V_2X et V_3X) sont très mobiles par rapport aux amas VX et VX_2 . Il est à noter que la forte mobilité des amas V_nX est due au fait qu'ils peuvent migrer sans se dissocier complètement. Le résultat remarquable de cette étude est que l'amas V_3X est le plus mobile de tous les amas V_nX_m examinés pour les trois solutés. En ce qui concerne le cas de l'oxygène, il a été établi qu'il possède une énergie de migration similaire à celle de l'atome isolé, alors que celle de l'amas V_3C est même plus faible

que celle de l'atome de carbone isolé. Nous avons pu en conclure que les lacunes ne ralentiraient pas nécessairement la mobilité des solutés interstitiels, et pourraient même l'accélérer.

À ce stade, le résultat le plus significatif réside dans la forte mobilité des amas V_3X . Dans ce contexte, nous avons ainsi voulu évaluer l'influence de ces petits amas mobiles sur l'évolution de la microstructure. Pour cela, un modèle en dynamique d'amas a été élaboré en utilisant principalement en données d'entrée l'ensemble des énergies de liaison et de migration que nous avons obtenues par calculs *ab initio* sur les amas lacunes-oxygène. Nous avons ainsi démontré qu'en présence de lacunes en excès, les petits amas V_nO_m mobiles peuvent avoir un impact à la fois sur le transport de l'oxygène dans le fer ainsi que sur la distribution des amas. La présence des amas V_3O très mobiles mène même dans certains cas à une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène, phénomène par ailleurs expérimentalement observé après irradiation aux protons ou implantation d'oxygène dans du fer. Il a donc été prouvé que la mobilité des amas lacunes-solutés est une propriété essentielle, en particulier lorsque le matériau se trouve dans des conditions extrêmes créant une sursaturation de lacunes.

Après avoir focalisé notre attention sur les interactions entre les lacunes et les solutés interstitiels, nous avons examiné celles entre les lacunes et les solutés substitutionnels de notre système d'étude, à savoir les atomes d'yttrium et de titane. Ces deux solutés se repoussant, la formation d'amas composés à la fois d'atomes d'yttrium et de titane est uniquement possible via des lacunes ou des atomes d'oxygène avec lesquels ils forment des interactions attractives. C'est la raison pour laquelle les propriétés des solutés substitutionnels Y et Ti ont été étudiées en présence de lacunes et d'atomes d'oxygène dans le fer α à partir de calculs *ab initio*. Il a de plus été confirmé que ces solutés favorisent l'agglomération des atomes d'oxygène et des lacunes. En particulier, il a été démontré que ces atomes substitutionnels ont tendance à se positionner au centre des amas lacunaires. En ce qui concerne l'yttrium, cette caractéristique a été constatée dès qu'il est proche d'une lacune, alors que le titane nécessite la présence d'au moins deux lacunes.

Notre étude a ensuite consisté à examiner les mobilités de l'yttrium et du titane pour compléter notre connaissance sur les mécanismes de formation des nanoparticules. Dans un premier temps, l'utilisation de modèle de type Le Claire nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion du titane. Une expression simplifiée du coefficient de diffusion de l'yttrium a été utilisée, car il n'est pas stable dans le

site substitutionnel lorsqu'il est premier voisin d'une lacune. Nos calculs ont ainsi permis de mettre en évidence qu'à l'équilibre thermique, l'yttrium diffuse plus vite que le titane dans le fer α grâce à sa forte interaction avec la lacune. D'autre part, au vu de nos précédents résultats sur les amas lacunes-solutés interstitiels, les possibilités de mécanismes de diffusion ont été examinées pour des petits amas V_nZ . Nous en avons déduit que la mobilité des amas $V_n\text{Ti}$ est supérieure à celles de V_nY . Par ailleurs, nous avons révélé qu'elle diminue avec le nombre de lacunes contenues dans l'amas pour les deux solutés. Nous avons ainsi prouvé qu'à l'inverse des solutés interstitiels, la mobilité des solutés substitutionnels ne serait pas nécessairement accélérée en présence de lacunes.

Dans la dernière partie de nos travaux, nous avons souhaité expliquer une partie des mécanismes de formation des amas potentiellement à l'origine des nanoparticules à partir de l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces travaux. Dans un premier temps, nous avons étudié la stabilité des amas considérés par rapport à la dissociation afin de les comparer à des résultats expérimentaux. Il a été ainsi démontré que les amas qui ont la possibilité de survivre aux plus hautes températures sont les amas V_nY_m , suivis des amas V_nO_m et enfin des amas VYO_n , $V_n\text{Ti}_m$, et VTiO_n . Nous avons de plus constaté des analogies marquantes entre nos conclusions et celles obtenues à partir d'expériences réalisées sur des échantillons de fer implantés avec de l'yttrium et de l'oxygène.

Dans un deuxième temps, les propriétés de diffusion des solutés ont été comparées à l'équilibre thermique et dans des conditions de sursaturation de lacunes. Nous avons prouvé qu'à l'équilibre thermique, l'oxygène est l'espèce la plus mobile, suivie de l'yttrium et du titane. Par ailleurs, en présence de lacunes en excès, il a été démontré que le transport des solutés est dépendant de la concentration totale de lacunes par rapport à celle en solutés : la mobilité de l'oxygène peut être accélérée s'il y a plus de lacunes que d'atomes d'oxygène dans le système, alors que celles de l'yttrium et du titane peuvent être au contraire ralenties. En particulier, en ce qui concerne la mobilité relative des espèces yttrium et titane, des conclusions différentes ont été obtenues selon le régime de concentration de lacunes ; (i) l'yttrium diffuse plus vite que le titane à l'équilibre thermique, car la forte énergie de liaison de l'yttrium avec la lacune augmente la possibilité qu'une lacune se situe en position 1^{re} nn du soluté ; (ii) la mobilité du titane est plus élevée que celle de l'yttrium en sursaturation de lacunes. L'amas V_2Y a une énergie de migration plus élevée que l'amas $V_2\text{Ti}$ et la fraction d'amas V_2Z qui contrôle la diffusion de ces éléments n'est pas suffisamment élevée dans le cas de l'yttrium par rapport au titane à cause de la

formation de plus gros amas $V_n Y_m$.

Finalement, un modèle multi-composants préliminaire en dynamique d'amas basé sur les résultats *ab initio* de ces travaux de thèse a été utilisé pour examiner les effets collectifs des différentes espèces dans leurs mécanismes de diffusion et d'agglomération pour un système Y-Ti-O-V. Nous avons pour cela souhaité illustrer les tendances des propriétés de diffusion et d'agglomération en fonction de la concentration totale de lacunes par rapport à celle en oxygène. En ce qui concerne la diffusion, il a été prouvé que l'oxygène est la première espèce à migrer quelle que soit la concentration totale en lacunes. Puis, le titane diffuse plus vite que l'yttrium si la concentration totale en lacunes est supérieure à celle en oxygène, et inversement. Nous avons de plus examiné le nombre de petits amas immobiles qui se forment et qui pourraient potentiellement jouer le rôle de noyaux dans l'agglomération des nanoparticules. Il a été constaté que ce nombre croît fortement lorsque la concentration totale en lacunes est supérieure à celle en oxygène. Par conséquent, nous en avons déduit qu'il serait possible d'imaginer que les lacunes pourraient être un paramètre à contrôler pour optimiser la fabrication des aciers ODS pour lesquels une distribution fine des nanoparticules dans le matériau représente une caractéristique fondamentale lui permettant d'avoir les critères requis à haute température et sous irradiation.

Cependant, si nos résultats ont dans l'ensemble clairement montré l'importance des lacunes dans les premières étapes de la formation des nanoparticules, la connaissance précise de la concentration en lacunes présentes dans le matériau fait défaut. En effet, la microstructure de ces matériaux au cours de leur fabrication est complexe (dislocations, joints de grains, *etc.*). Ce modèle constitue donc une étape préliminaire, en particulier par rapport à la quantité d'amas ternaires considérés. Les configurations et les énergies des amas de plus grandes tailles pourraient en particulier être prédites à partir des résultats sur le comportement de ceux de petites tailles. Notons enfin que l'effet du chrome qui est un des constituants principaux de la matrice des aciers ODS n'a pas été examiné dans ces travaux. Il est probable que les principales propriétés des amas examinés changent en se plaçant dans un réseau fer-chrome à la place du fer α parfait. La prise en compte de ces éléments pourrait donc changer les conclusions de cette dernière partie. Il serait ainsi utile de réaliser des études théoriques à partir de modèles qui reproduisent plus précisément la microstructure des aciers ODS dans les différents stades de leur élaboration.

Néanmoins, notre travail permet de compléter les études actuelles utilisant des modèles multi-composants à une plus grande échelle basés sur les données *ab initio* pour répondre en particulier aux questions concernant la contribution des lacunes par rapport à l'oxygène dans les mécanismes de formation des nanoparticules dans

les aciers ODS. En effet, des simulations Monte Carlo atomique basées sur des modèles d'interaction sur réseau, paramétrés sur des résultats *ab initio*, avaient déjà été utilisées pour déterminer les structures et la composition des nanoparticules en fonction de la température en particulier. Une des contributions de notre travail par rapport à ces derniers est principalement la prise en compte de la mobilité des amas dans le système grâce à une étude détaillée de type *ab initio* sur les propriétés de migration des amas lacunes-solutés. De plus, il est possible à terme de pouvoir comparer nos résultats à des expériences avec des matériaux modèles sur des propriétés macroscopiques. Paramétrer ce modèle multi-composants en dynamique d'amas avec un modèle d'interaction prenant en compte tous les éléments présents dans les aciers ODS pourrait faire l'objet de travaux à venir, comme il a été fait dans le système composé de lacunes et d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène dans le fer α en se basant sur nos résultats *ab initio* [210, 209].

Publications issues de ces travaux de thèse

- C. Barouh, T. Schuler, C.-C. Fu and M. Nastar. Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N and O) in α -Fe : from electronic structures to thermodynamics. Phys. Rev. B 90, 054112 (2014)
- C. Barouh, T. Schuler, C.-C. Fu and T. Jourdan. Predicting vacancy-mediated diffusion of interstitial solutes in α -Fe. Phys. Rev. B 92, 104102 (2015)
- T. Schuler, C. Barouh, M. Nastar and C.-C. Fu and M. Nastar. Equilibrium vacancy concentration driven by undetectable impurities . Phys. Rev. Lett. 115, 015501 (2015)
- J.-L. Boutard, V. Badjeck, L. Barguet, C. Barouh, A. Bhattacharya, Y. Collignon, C. Hatzoglou, M. Loyer-Prost, A. L. Rouffié, N. Sallez, H. Salmon-Legagneur and T. Schuler. Oxide dispersion strengthened ferritic steels : a basic research joint program in France. J. Nucl. Mater. 455, 605-611 (2014)
- C. He, C. Barouh, F. Jomard, P. Desgardin, C. Ortiz, C. -C Fu, M.-F Barthe. Stable configuration and mobility of oxygen-vacancy complexes in alpha-iron - en préparation

Références

- [1] C. L. Fu, M. Krčmar, G. S. Painter, and X. Q. Chen. Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe. *Phys. Rev. Lett.*, 99(22), 2007.
- [2] D. Murali, B. K. Panigrahi, M. C. Valsakumar, S. Chandra, C. S. Sundar, and B. Raj. The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoclusters in nanostructured ferritic alloys : An ab initio study. *J. Nucl. Mat.*, 403(1-3) :113–116, 2010.
- [3] Y. Jiang, J. R. Smith, and G. R. Odette. Formation of Y-Ti-O nanoclusters in nanostructured ferritic alloys : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 79(6), 2009.
- [4] C. Hin, B. D. Wirth, and J. B. Neaton. Formation of Y_2O_3 nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during isothermal and anisothermal heat treatment : A kinetic Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, 80 :134118, 2009.
- [5] P. Jegadeesan, D. Murali, B. K. Panigrahi, M. C. Valsakumar, and C. S. Sundar. Lattice kinetic monte carlo simulation of Y-Ti-O nanocluster formation in BCC Fe. *Int. J. Nanosci.*, 10 :973–7, 2011.
- [6] M. Posselt, D. Murali, and B. K. Panigrahi. Energetics, structure and composition of nanoclusters in oxide dispersion strengthened Fe-Cr alloys. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 22(8) :085003, 2014.
- [7] A. Claisse and P. Olsson. First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 303(0) :18 – 22, 2013.
- [8] L. Barnard, G. R. Odette, I. Szlufarska, and D. Morgan. An ab initio study of ti-y-o nanocluster energetics in nanostructured ferritic alloys. *Acta Mater.*, 60(3) :935–947, 2012.
- [9] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook, 2014.
- [10] Organization for Economic Co-operation, Development (OECD), and International Atomic Energy Agency (IAEA). Uranium 2011 : Resources, Production and Demand, 2012.
- [11] Forum International GEN IV. https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9260/public. Page consultée en juin 2015.
- [12] Les systèmes nucléaires du futur - Génération IV. *Clefs CEA*, 55, 2007.
- [13] S. J. Zinkle and J. T. Busby. Structural materials for fission & fusion energy. *Mater. Today*, 12(11) :12–19, 2009.
- [14] E. A. Little. Void-swelling in irons and ferritic steels : I. Mechanisms of swelling suppression. *J. Nucl. Mater.*, 87(1) :11–24, 1979.

- [15] E. A. Little and D. A. Stow. Void-swelling in irons and ferritic steels : II. an experimental survey of materials irradiated in a fast reactor. *J. Nucl. Mater.*, 87(1) :25–39, 1979.
- [16] D. Peckner and I. M. Bernstein. *Mechanical properties of stainless steels at elevated temperatures*. Company editor, 1977.
- [17] P. Yvon and F. Carré. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *J. Nucl. Mater.*, 385(2) :217 – 222, 2009.
- [18] W. D. Coolidge. Ductile tungsten. *American Institute of Electrical Engineers, Transactions of the*, XXIX(2) :961–965, 1910.
- [19] R. Irmann. *Tech. Rundsch.*, 41, 1949.
- [20] J. S. Benjamin. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, 1(10), 1970.
- [21] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik, and K. F. Russell. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957. *J. Nucl. Mat.*, 329(Part A) :338–341, 2004.
- [22] M. J. Alinger, G. R. Odette, and D. T. Hoelzer. The development and stability of Y-Ti-O nanoclusters in mechanically alloyed Fe-Cr based ferritic alloys. *J. Nucl. Mat.*, 329(Part a) :382–386, 2004.
- [23] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H. S. Cho, H. Kishimoto, and A. Kimura. Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :222 – 228, 2007.
- [24] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada, and A. Kimura. Evaluation of helium effects on swelling behavior of oxide dispersion strengthened ferritic steels under ion irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :423 – 427, 2007.
- [25] D. J. Larson, P. J. Maziasz, I-S. Kim, and K. Miyahara. Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti+Y₂O₃ ferritic alloy. *Scr. Mater.*, 44(2) :359–364, 2001.
- [26] M. K. Miller, K. F. Russell, and D. T. Hoelzer. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. *J. Nucl. Mat.*, 351(1-3) :261 – 268, 2006.
- [27] R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spätig, N. Baluc, and M. Victoria. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels. *J. Nucl. Mater.*, 307-311, Part 1 :778 – 782, 2002.
- [28] B. Raj and M. Vijayalakshmi. 4.03 - Ferritic Steels and Advanced Ferritic-Martensitic Steels. In Rudy J.M. Konings, editor, *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 97 – 121. Elsevier, Oxford, 2012.
- [29] G. S. Was. Irradiation hardening and deformation. In *Fundamentals of Radiation Materials Science*, pages 581–642. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [30] B. Gwinner, M. Auroy, D. Mas, A. Saint-Jevin, and S. Pasquier-Tilliette. Impact of the use of the ferritic/martensitic ODS steels cladding on the fuel reprocessing PUREX process. *J. Nucl. Mater.*, 428(1-3) :110 – 116, 2012.
- [31] B. A. Pint and I. G. Wright. Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics. *J. Nucl. Mater.*, 307-311, Part 1(0) :763 – 768, 2002.
- [32] P. Hosemann, H. T. Thau, A. L. Johnson, S. A. Maloy, and N. Li. Corrosion of ODS steels in lead-bismuth eutectic. *J. Nucl. Mater.*, 373(1-3) :246 – 253, 2008.

- [33] Y. de Carlan, J.-L. Bechade, P. Dubuisson, J.-L. Seran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozika, S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond, and M. H. Mathon. CEA developments of new ferritic ODS alloys for nuclear applications. *J. Nucl. Mat.*, 386-88 :430–432, 2009.
- [34] J. S. Lee, C. H. Jang, I.-S. Kim, and A. Kimura. Embrittlement and hardening during thermal aging of high Cr oxide dispersion strengthened alloys. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :229 – 233, 2007.
- [35] J.-P. Cunat. Aciers inoxydables critères de choix et structure. *Techniques de l'ingénieur Aciers inoxydables, aciers réfractaires et aciers résistant au fluage*, base documentaire : TIB346DUO.(ref. article : m4540), 2000.
- [36] E. G. Lavut and N. V. Chelovskaya. Enthalpy of formation of diyttrium trioxide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 22(9) :817 – 820, 1990.
- [37] D. R. Stull and H. Prophet. *JANAF Thermochemical Tables - Second Edition*. 1971.
- [38] J. S. Benjamin and M. J. Bomford. Effect of yttrium oxide volume fraction and particle size on elevated temperature strength of a dispersic strengthened superalloy. *Metallurgical Transactions*, 5(3) :615–621, 1974.
- [39] J. J. Fischer. Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors. US 4075010, 1976.
- [40] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, and M. Fujiwara. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. *J. Nucl. Mater.*, 204 :65–73, 1993.
- [41] I.-S. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz, and K. Miyahara. Effect of Ti and W on the mechanical properties and microstructure of 12% Cr base mechanical-alloyed nano-sized ODS ferritic alloys. *ISIJ Int.*, 43(10) :1640–1646, 2003.
- [42] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, and Y. de Carlan. Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials. *J. Nucl. Mat.*, 386 - 388 :540 – 543, 2009.
- [43] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, and H. Kitazawa. A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel. *Acta Mater.*, 57(18) :5571 – 5581, 2009.
- [44] P. He, M. Klimenkov, R. Lindau, and A. Möslang. Characterization of precipitates in nano structured 14% cr ODS alloys for fusion application. *J. Nucl. Mater.*, 428(1-3) :131 – 138, 2012.
- [45] P. Dou, A. Kimura, R. Kasada, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, and F. Abe. Effects of titanium concentration and tungsten addition on the nanomesoscopic structure of high-Cr oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels. *J. Nucl. Mater.*, 442(1-3, Supplement 1) :S95 – S100, 2013.
- [46] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, and T. Kobayashi. Development of 9Cr-ODS martensitic steel claddings for fuel pins by means of ferrite to austenite phase transformation. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 39(7) :778–788, 2002.
- [47] S. Ukai and S. Ohtsuka. Low cycle fatigue properties of ODS ferritic-martensitic steels at high temperature. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :234 – 238, 2007.
- [48] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, and T. Narita. Nano-structure control in ODS martensitic steels by means of selecting titanium and oxygen contents. *J. Phys. Chem. Solids*, 66(2-4) :571 – 575, 2005.

- [49] T. Narita, S. Ukai, S. Ohtsuka, and M. Inoue. Effect of tungsten addition on microstructure and high temperature strength of 9crODS ferritic steel. *J. Nucl. Mater.*, 417(1-3) :158 – 161, 2011.
- [50] J. Isselin, R. Kasada, and A. Kimura. Effects of aluminum on the corrosion behavior of 16%Cr ODS ferritic steels in a nitric acid solution. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48(2) :169–171, 2011.
- [51] T. Okuda and M. Fujiwara. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel. *J. Mater. Sci. Lett.*, 14(22) :1600–1603, 1995.
- [52] C. Cayron, E. Rath, I. Chu, and S. Launois. Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing. *J. Nucl. Mater.*, 335(1) :83 – 102, 2004.
- [53] M. J. Alinger, G. R. Odette, and D. T. Hoelzer. On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostuctured ferritic alloys. *Acta Mater.*, 57(2) :392–406, 2009.
- [54] L. Toulabi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, and Y. de Carlan. Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials. *J. Nucl. Mater.*, 417(1-3) :225 – 228, 2011.
- [55] M. Couvrat, L. Chaffron, D. Nunes, P. Bonnaillie, M. Hélène Mathon, and M. Perrot. Microstructure evolution of mechanically alloyed ODS ferritic steels during hot extrusion. *Solid State Phenomena*, 172174 :721–726, 2011.
- [56] M. Brocq, B. Radiguet, J.-M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige, and F. Legendre. Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe- Y_2O_3 model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing. *Acta Mater.*, 58(5) :1806 – 1814, 2010.
- [57] P. Miao, G. R. Odette, T. Yamamoto, M. Alinger, and D. Klingensmith. Thermal stability of nano-structured ferritic alloy. *J. Nucl. Mater.*, 377(1) :59 – 64, 2008.
- [58] M. K. Miller, E. A. Kenik, K. F. Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, and P. J. Maziasz. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys. *Mater. Sci. Eng., A*, 353(1-2) :140–145, 2003.
- [59] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik, and K. F. Russell. Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures. *Intermetallics*, 13(3-4) :387 – 392, 2005.
- [60] R. L. Klueh, P. J. Maziasz, I.-S. Kim, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, N. Hashimoto, E. A. Kenik, and K. Miyahara. Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel. *J. Nucl. Mater.*, 307-311, Part 1 :773 – 777, 2002.
- [61] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, and M. H. Mathon. Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications. *J. Nucl. Mat.*, 329-333, Part A :333 – 337, 2004.
- [62] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, and D. T. Hoelzer. Oxide dispersion-strengthened steels : A comparison of some commercial and experimental alloys. *J. Nucl. Mat.*, 341(2-3) :103–114, 2005.
- [63] M. A. Sokolov, D. T. Hoelzer, R. E. Stoller, and D. A. McClintock. Fracture toughness and tensile properties of nano-structured ferritic steel 12YWT. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :213 – 216, 2007.
- [64] C. Lemaignan. *La rupture des matériaux*. EDP Sciences, 2003.

- [65] P. Pareige, M. K. Miller, R. E. Stoller, D. T. Hoelzer, E. Cadel, and B. Radiguet. Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions. *J. Nucl. Mater.*, 360(2) :136 – 142, 2007.
- [66] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, and A. Kimura. Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :179 – 184, 2007.
- [67] H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashitomi, and A. Kimura. Stability of Y-Ti complex oxides in Fe-16Cr-0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 386-388 :533 – 536, 2009.
- [68] A. Kimura, R. Kasada, A. Kohyama, H. Tanigawa, T. Hirose, K. Shiba, S. Jitsukawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, M. A. Sokolov, R.L. Klueh, T. Yamamoto, and G. R. Odette. Recent progress in US-Japan collaborative research on ferritic steels R&D. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :60 – 67, 2007.
- [69] A. G. Certain, K. G. Field, T. R. Allen, M. K. Miller, J. Bentley, and J. T. Busby. Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1dpa , 525°C proton irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 407(1) :2 – 9, 2010.
- [70] M. A. Pouchon, J. Chen, M. Döbeli, and W. Hoffelner. Oxide dispersion strengthened steel irradiation with helium ions. *J. Nucl. Mater.*, 352(1-3) :57 – 61, 2006.
- [71] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M. O. Ruault, O. Kaĩtasov, and B. Jouffrey. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *J. Nucl. Mater.*, 335(3) :311 – 321, 2004.
- [72] C. Liu, C. Yu, N. Hashimoto, S. Ohnuki, M. Ando, K. Shiba, and S. Jitsukawa. Micro-structure and micro-hardness of ODS steels after ion irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 417(1-3) :270 – 273, 2011.
- [73] M.-L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaĩtasov, Y. de Carlan, and A. Legris. In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 428(1-3) :176 – 182, 2012.
- [74] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, and S. Ohnuki. Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (ma957) at elevated temperature. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :202 – 207, 2007.
- [75] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai, and S. Ohnuki. Formation of nanoscale complex oxide particles in mechanically alloyed ferritic steel. *Philos. Mag. Lett.*, 84(8) :525–529, 2004.
- [76] A. Alamo, J. L. Bertin, V. K. Shamardin, and P. Wident. Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325°C up to 42 dpa. *J. Nucl. Mat.*, 367-370, Part A :54 – 59, 2007.
- [77] D. A. McClintock, D. T. Hoelzer, M. A. Sokolov, and R. K. Nanstad. Mechanical properties of neutron irradiated nanostructured ferritic alloy 14YWT. *J. Nucl. Mater.*, 386-388 :307 – 311, 2009.
- [78] T. Kaito, S. Ohtsuka, M. Inoue, T. Asayama, T. Uwaba, S. Mizuta, S. Ukai, T. Furukawa, C. Ito, E. Kagota, R. Kitamura, T. Aoyama, and T. Inoue. In-pile creep rupture properties of ODS ferritic steel claddings. *J. Nucl. Mater.*, 386-388(0) :294 – 298, 2009.
- [79] A. Kimura, R. Sugano, Y. Matsushita, and S. Ukai. Thermal helium desorption behavior in advanced ferritic steels. *J. Phys. Chem. Solids*, 66(2-4) :504 – 508, 2005.

- [80] J. Henry, X. Averty, Y. Dai, J.-P. Pizzanelli, and J. J. Espinas. Tensile properties of ODS-14%Cr ferritic alloy irradiated in a spallation environment. *J. Nucl. Mater.*, 386-388(0) :345 – 348, 2009.
- [81] J. Chen, M. A. Pouchon, A. Kimura, P. Jung, and W. Höffelner. Irradiation creep and microstructural changes in an advanced ODS ferritic steel during helium implantation under stress. *J. Nucl. Mater.*, 386-388(0) :143 – 146, 2009.
- [82] I.-S. Kim, J. D. Hunn, N. Hashimoto, D. L. Larson, P. J. Maziasz, K. Miyahara, and E. H. Lee. Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe⁺ ion irradiation with simultaneous helium injection. *J. Nucl. Mat.*, 280(3) :264 – 274, 2000.
- [83] M. K. Miller. *Atom Probe Tomography : Analysis at the Atomic Level*. 2000.
- [84] A. Ramar, N. Baluc, and R. Schäublin. On the lattice coherency of oxide particles dispersed in EUROFER97. *J. Nucl. Mater.*, 386-388 :515 – 519, 2009.
- [85] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, and Y. de Carlan. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *J. Nucl. Mat.*, 384(2) :115 – 118, 2009.
- [86] E. A. Marquis. Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe-Cr alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 93(18), 2008.
- [87] M. Klimenkov, R. Lindau, and A. Möslang. New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy. *J. Nucl. Mater.*, 386-388 :553 – 556, 2009.
- [88] C. A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G. D. W. Smith, and E. A. Marquis. The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing. *Acta Mater.*, 61(6) :2219–2235, 2013.
- [89] V. de Castro, P. Rodrigo, E.A. Marquis, and S. Lozano-Perez. Oxide dispersion strengthened Fe-12Cr steel in three dimensions : An electron tomography study. *J. Nucl. Mater.*, 444(1-3) :416 – 420, 2014.
- [90] L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, B. Choi, A. Kimura, F. Willaime, and Y. Serruys. HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance. *J. Nucl. Mater.*, 409(2) :72 – 79, 2011.
- [91] H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, and Y. de Carlan. Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy. *J. Nucl. Mat.*, 417(1-3) :229–232, 2011.
- [92] L. L. Hsiung, M. J. Fluss, and A. Kimura. Structure of oxide nanoparticles in Fe-16Cr MA/ODS ferritic steel. *Mater. Lett.*, 64(16) :1782 – 1785, 2010.
- [93] Luke L. Hsiung, Michael J. Fluss, Scott J. Tumey, B. William Choi, Yves Serruys, Francois Willaime, and Akihiko Kimura. Formation mechanism and the role of nanoparticles in fe-cr ods steels developed for radiation tolerance. *Phys. Rev. B*, 82 :184103, 2010.
- [94] C. Hin and B.D. Wirth. Formation of oxide nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during anisothermal heat treatment : A kinetic Monte Carlo study. *Materials Science and Engineering : A*, 528(4-5) :2056 – 2061, 2011.
- [95] B. Q. Zhang, L. Lu, and M. O. Lai. Evolution of vacancy densities in powder particles during mechanical milling. *Physica B*, 325(1-4) :120–129, 2003.
- [96] Y. Ortega, V. de Castro, M. A. Monge, A. Muñoz, T. Leguey, and R. Pareja. Positron annihilation characteristics of ODS and non-ODS EUROFER isochronally annealed. *J. Nucl. Mat.*, 376(2) :222 – 228, 2008.

- [97] J. Xu, C. T. Liu, M. K. Miller, and H. Chen. Nanocluster-associated vacancies in nanocluster-strengthened ferritic steel as seen via positron-lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 79(2), 2009.
- [98] M. J. Alinger, S. C. Glade, B. D. Wirth, G. R. Odette, T. Toyama, Y. Nagai, and M. Hasegawa. Positron annihilation characterization of nanostructured ferritic alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 518(1-2) :150 – 157, 2009.
- [99] V. Krsjak, Z. Szaraz, and P. Hähner. Positron annihilation lifetime study of oxide dispersion strengthened steels. *J. Nucl. Mat.*, 428(1-3) :160 – 164, 2012.
- [100] G. Blondiaux, M.-F. Barthe, and C. Corbel. Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons. *Techniques de l'ingénieur Méthodes nucléaires d'analyse*, (ref. article : p2610), 2003.
- [101] R. A. Johnson. Interstitials and vacancies in α iron. *Phys. Rev.*, 134 :A1329–A1336, 1964.
- [102] J. R. Beeler and R. A. Johnson. Vacancy clusters in α -iron. *Phys. Rev.*, 156(3) :677–&, 1967.
- [103] C. S. Becquart and C. Domain. *Ab initio* contribution to the study of complexes formed during dilute FeCu alloys radiation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 202(0) :44 – 50, 2003.
- [104] C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, and A. Barbu. Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron. *Nature Mater.*, 4(1) :68–74, 2005.
- [105] D. Kandaskalov, C. Mijoule, and D. Connetable. Study of multivacancies in alpha fe. *J. Nucl. Mat.*, 441(1-3) :168–177, 2013.
- [106] E. Hayward and C. C. Fu. Interplay between hydrogen and vacancies in α -Fe. *Phys. Rev. B*, 87 :174103, 2013.
- [107] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, and P. Moser. Vacancies and carbon impurities in alpha-iron : Electron irradiation. *Phys. Rev. B*, 25 :762–780, 1982.
- [108] S. Takaki, J. Fuss, H. Kuglers, U. Dedek, and H. Schultz. The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation. *Radiation Effects*, 79(1-4) :87–122, 1983.
- [109] P. Hautojärvi, T. Judin, A. Vehanen, J. Yli-Kauppila, J. Johansson, J. Verdone, and P. Moser. Annealing of vacancies in electron-irradiated α -iron. *Solid State Commun.*, 29(12) :855 – 858, 1979.
- [110] Pierre Brissonneau. Le trainage magnétique. *Journal de Physique et le Radium*, 19(4) :490–504, 1958.
- [111] B. Schwendemann, H. Kronmuller, and F. Walz. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mater.* 11, 1, 11(1), 1985.
- [112] V. Irmer and M. Fellerkn. Influence of impurity atoms on self-diffusion in α -iron single-crystals. *Phil. Mag.*, 25(6) :1345–&, 1972.
- [113] C. Domain, C. S. Becquart, and J. Foct. *Ab initio* study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -fe. *Phys. Rev. B*, 69 :144112, 2004.
- [114] C. C. Fu, E. Meslin, A. Barbu, F. Willaime, and V. Oison. Effect of C on vacancy migration in α -iron. volume 139 of *Solid State Phenom.*, pages 157–164. Mat Res Soc, 2008.

- [115] C. J. Först, J. Slycke, K. J. Van Vliet, and S. Yip. Point defect concentrations in metastable Fe-C alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :175501, 2006.
- [116] T. Ohnuma, N. Soneda, and M. Iwasawa. First-principles calculations of vacancy-solute element interactions in body-centered cubic iron. *Acta Mater.*, 57(20) :5947–5955, 2009.
- [117] A. T. Paxton and C. Elsasser. Analysis of a carbon dimer bound to a vacancy in iron using density functional theory and a tight binding model. *Phys. Rev. B*, 87 :224110, 2013.
- [118] T. Jourdan, C. C. Fu, L. Joly, J.-L. Bocquet, M. J. Caturla, and F. Willaime. Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped α -iron. *Phys. Scr.*, T145, 2011.
- [119] R. A. Johnson, A. C. Damask, and G. J. Dienes. Calculations of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium. *Acta Metall.*, 12(11) :1215, 1964.
- [120] C. S. Becquart, J.-M. Raulot, G. Bencteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, and H. Nguyen. Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C. *Computational Materials Science*, 40(1) :119 – 129, 2007.
- [121] T.T. Lau, C.J. Först, J.D. Gale, S. Yip, and K.J. Van Vliet. Many-body potential for point defect clusters in fe-c alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :215501, 2007.
- [122] D. J. Hepburn and G. J. Ackland. Metallic-covalent interatomic potential for carbon in iron. *Phys. Rev. B*, 78 :165115, 2008.
- [123] D. Terentyev, N. Anento, A. Serra, V. Jansson, H. Khater, and G. Bonny. Interaction of carbon with vacancy and self-interstitial atom clusters in α -iron studied using metallic-covalent interatomic potential. *J. Nucl. Mat.*, 408 :272–284, 2011.
- [124] C. W. He. *Experimental study of the interaction of vacancy defects with Y, O and Ti solutes to better understand their roles in the nanoparticles formation in ODS steels*. Thèse de doctorat, 2014.
- [125] A. F. Bialon, T. Hammerschmidt, and R. Drautz. *Ab initio* study of boron in α -iron : Migration barriers and interaction with point defects. *Phys. Rev. B*, 87(10), 2013.
- [126] P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, and X.-Q. Chen. Effects of dilute substitutional solutes on interstitial carbon in alpha-fe : Interactions and associated carbon diffusion from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 90(2), 2014.
- [127] S. L. Shang, H. Z. Fang, J. Wang, C. P. Guo, Y. Wang, P. D. Jablonski, Y. Du, and Z. K. Liu. Vacancy mechanism of oxygen diffusivity in bcc Fe : A first-principles study. *Corros. Sci.*, 83 :94 – 102, 2014.
- [128] A. L. Nikolaev and T. E. Kurennikh. On the interaction between radiation-induced defects and foreign interstitial atoms in α -iron. *J. Nucl. Mat.*, 414(3) :374–381, 2011.
- [129] K. Tapasa, A. Barashev, D. Bacon, and Y. Osetsky. Computer simulation of carbon diffusion and vacancy-carbon interaction in α -iron. *Acta Mater.*, 55(1) :1–11, 2007.
- [130] W. Trifthauser, H. Matter, and J. Winter. Vacancy-impurity interaction in dilute iron-alloys by positron-annihilation. *Appl. Phys. A*, 28(3) :179–187, 1982.
- [131] C. W. He, M.-F. Barthe, P. Desgardin, S. Akhmadaliev, M. Behar, and F. Jomard. Positron studies of interaction between yttrium atoms and vacancies in bcc iron with relevance for ODS nanoparticles formation. *J. Nucl. Mater.*, 455(1-3) :398 – 401, 2014.

- [132] D. Murali, B. K. Panigrahi, M. C. Valsakumar, and C. S. Sundar. Diffusion of Y and Ti/Zr in bcc iron : A first principles study. *J. Nucl. Mat.*, 419(1-3) :208 – 212, 2011.
- [133] P. Klugkist and C. Herzig. Tracer diffusion of titanium in α -iron. *physica status solidi (a)*, 148(2) :413–421, 1995.
- [134] M. J. Alinger. *On the Formation and Stability of Nanometer Scale Precipitates in Ferritic Alloys During Processing and High Temperature Service*. Thèse de doctorat, 2004.
- [135] A. D. Le Claire. Correlation effects in diffusion in solids. In D. Henderson H. Eyring and W. Jost, editors, *Physical Chemistry : an Advanced Treatise*, volume 10, chapter 5. Academic Press, New York, 1970.
- [136] M. Born and J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Annalen der Physik*, 84 :457, 1927.
- [137] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [138] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [139] Karin Carling, Göran Wahnström, Thomas R. Mattsson, Ann E. Mattsson, Nils Sandberg, and Göran Grimvall. Vacancies in metals : From first-principles calculations to experimental data. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :3862–3865, 2000.
- [140] R. Soulaïrol, C. C. Fu, and C. Barreteau. Structure and magnetism of bulk fe and cr : from plane waves to LCAO methods. *J. Phys. Condens. Matter.*, 22(29), 2010.
- [141] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, 1979.
- [142] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [143] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, 1994.
- [144] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J. Phys. : Cond. Matter*, 14(11) :2745–2779, 2002.
- [145] R. P. K. Vedula, G. Bechtol, B. P. Haley, and A. Strachan. nanoMATERIALS SeqQuest DFT, <https://nanohub.org/resources/3982>. 2010.
- [146] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, Claudio M. Z.-W., B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D’Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rêrat, and B. Kirtman. Crystal14 : A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.*, 114(19) :1287–1317, 2014.
- [147] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561, 1993.
- [148] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, and J.W. Zwanziger. ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.*, 180(12) :2582–2615, dec 2009.

- [149] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21(39) :395502 (19pp), 2009.
- [150] P. Ordejón. Linear scaling ab initio calculations in nanoscale materials with SIESTA. *physica status solidi (b)*, 217(1) :335–356, 2000.
- [151] J. Izquierdo, A. Vega, L. C. Balbás, D. Sánchez-Portal, J. Junquera, E. Artacho, Jose M. Soler, and P. Ordejón. Systematic *ab initio* study of the electronic and magnetic properties of different pure and mixed iron systems. *Phys. Rev. B*, 61 :13639–13646, 2000.
- [152] C. C. Fu, F. Willaime, and P. Ordejón. Stability and Mobility of Mono- and Di-Interstitials in α -Fe. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :175503, 2004.
- [153] C. C. Fu and F. Willaime. *Ab initio* study of helium in α -Fe : Dissolution, migration, and clustering with vacancies. *Phys. Rev. B*, 72 :064117, 2005.
- [154] E. Meslin, C. C. Fu, A. Barbu, F. Gao, and F. Willaime. Theoretical study of atomic transport via interstitials in dilute Fe-P alloys. *Phys. Rev. B*, 75 :094303, 2007.
- [155] C. J. Ortiz, M. J. Caturla, C. C. Fu, and F. Willaime. Influence of carbon on the kinetics of he migration and clustering in alpha-fe from first principles. *Phys. Rev. B*, 80 :134109, 2009.
- [156] R. Soulaïrol. *Étude théorique de la corrélation entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans le fer, le chrome et leurs alliages*. Thèse de doctorat, 2011.
- [157] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [158] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40(6) :3616–3621, aug 1989.
- [159] R. M. Martin. *Electronic Structure : Basic theory and Practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [160] O. H. Nielsen and Richard M. Martin. First-principles calculation of stress. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :697–700, 1983.
- [161] O. H. Nielsen and Richard M. Martin. Quantum-mechanical theory of stress and force. *Phys. Rev. B*, 32 :3780–3791, 1985.
- [162] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10) :1833–1840, 1955.
- [163] D. G. Pettifor. *Bonding and Structure in Molecules and Solid*. Oxford University Press, 1995.
- [164] C. H. Rycroft. Voro++ : a three-dimensional voronoi cell library in C++. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, Paper No. LBNL-1430E, 2009.
- [165] X. Gonze, P. Käckell, and M. Scheffler. Ghost states for separable, norm-conserving, *ab initio* pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41 :12264–12267, 1990.
- [166] L. Zhang, C.-C. Fu, and G.-H. Lu. Energetic landscape and diffusion of he in α -fe grain boundaries from first principles. *Phys. Rev. B*, 87 :134107, 2013.

- [167] C. A. Wert. Diffusion coefficient of C in α -iron. *Phys. Rev.*, 79 :601–605, 1950.
- [168] G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *J. Phys. Chem. Solids*, 3(1-2) :121 – 127, 1957.
- [169] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, chapter 16, pages 385–404.
- [170] G. Henkelman and H. Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :9978–9985, 2000.
- [171] E. Machado-Charry and C.-C. Fu. Implementation of nudge elastic band method in SIESTA and comparison with drag method. *Rapport annuel SRMP*, 2009.
- [172] F. Djurabekova, L. Malerba, R.C. Pasianot, P. Olsson, and K. Nordlund. Kinetics versus thermodynamics in materials modeling : The case of the di-vacancy in iron. *Philos. Mag.*, 90(19) :2585–2595, 2010.
- [173] E. Martinez, O. Senninger, C. C. Fu, and F. Soisson. Decomposition kinetics of Fe-Cr solid solutions during thermal aging. *Phys. Rev. B*, 86 :224109, 2012.
- [174] A. V. Krashennnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, and R. M. Nieminen. Bending the rules : Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 418(1-3) :132 – 136, 2006.
- [175] N. Juslin and K. Nordlund. Pair potential for fe-he. *J. Nucl. Mater.*, 382(2-3) :143 – 146, 2008.
- [176] M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion. Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys. *J. Nucl. Mater.*, 245(2-3) :224 – 237, 1997.
- [177] N. Yoshida, M. Kiritani, and F. E. Fujita. Electron radiation damage of iron in high voltage electron microscope. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 39(1) :170–179, 1975.
- [178] N. M. Ghoniem and G. Kulcinski. A rate theory approach to time dependent microstructural development during irradiation. *Radiation Effects*, 39(1) :47–56, 1978.
- [179] R. E. Stoller and G. R. Odette. A composite model of microstructural evolution in austenitic stainless steel under fast neutron irradiation. In *Radiation-Induced Changes in Microstructure : 13th International Symposium (Part I)*, pages 371–371–22. ASTM International, jan 1987.
- [180] S. I. Golubov, A. Serra, Y. N. Osetsky, and A. V. Barashev. On the validity of the cluster model to describe the evolution of cu precipitates in fe-cu alloys. *J. Nucl. Mater.*, 277(1) :113 – 115, 2000.
- [181] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky de Grande, and A. Barbu. Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1 MeV electron irradiations. *J. Nucl. Mater.*, 302(2-3) :143 – 155, 2002.
- [182] F. Christien and A. Barbu. Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 324(2-3) :90 – 96, 2004.
- [183] T. Jourdan, G. Bencteux, and G. Adjanor. Efficient simulation of kinetics of radiation induced defects : A cluster dynamics approach. *J. Nucl. Mater.*, 444(1-3) :298 – 313, 2014.
- [184] T. R. Waite. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. *Phys. Rev.*, 107 :463–470, Jul 1957.

- [185] F. A. Nichols. On the estimation of sink-absorption terms in reaction-rate-theory analysis of radiation damage. *J. Nucl. Mater.*, 75(1) :32 – 41, 1978.
- [186] K.C Russell. Nucleation of voids in irradiated metals. *Acta Metall.*, 19(8) :753 – 758, 1971.
- [187] J. Chipman. Thermodynamics and phase-diagram of fe-c system. *Metall. Trans.*, 3(1) :55–&, 1972.
- [188] P. Gustafson. A thermodynamic evaluation of the fe-c system. *Scand. J. Metall.*, 14 :259–267, 1985.
- [189] J. Merlin, P. Merle, S. Garnier, M. Bouzekri, and M. Soler. Experimental determination of the carbon solubility limit in ferritic steels. *Metall. Mater. Trans. A*, 35 :1655–1661, 2004.
- [190] H. A Wriedt. The fe-n system. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 8 :355–377, 1987.
- [191] J. H. Swisher and E. T. Turkdogan. Solubility, permeability and diffusivity of oxygen in solid iron. *T. Metall. Soc. AIME*, 239 :426–431, 1967.
- [192] G. K. Williamson and R. E. Smallman. X-ray evidence for the interstitial position of Carbon in α -iron. *Acta Crystallogr.*, 6(4) :361–362, 1953.
- [193] D. E. Jiang and Emily A. Carter. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Phys. Rev. B*, 67 :214103, 2003.
- [194] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt. Atomic screening constants from SCF functions. II. atoms with 37 to 86 electrons. *J. Chem. Phys.*, 47(4) :1300–1307, 1967.
- [195] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, and S. Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, pages 2832–2838, 2008.
- [196] A. L. Allred. Electronegativity values from thermochemical data. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17(3-4) :215 – 221, 1961.
- [197] C. S. Becquart and C. Domain. Solute-point defect interactions in bcc systems : Focus on first principles modelling in W and RPV steels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 16(3) :115 – 125, 2012.
- [198] H. A. Wriedt. The fe-o system. *J. Phase Equilib.*, 12 :170–200, 1991.
- [199] R. A. Arndt and A. C. Damask. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron-3. calorimetry. *Acta Metall.*, 12(4) :341–&, 1964.
- [200] D. Terentyev, G. Bonny, A. Bakaev, and D. Van Neck. On the thermal stability of vacancy-carbon complexes in alpha iron. *J. Phys. : Cond. Matter*, 24 :385401, 2012.
- [201] C. Domain and C. S. Becquart. Ab initio calculations of defects in fe and dilute fe-cu alloys. *Phys. Rev. B*, 65 :024103, 2001.
- [202] M. Wuttig, J. T. Stanley, and H. K. Beirnbau. Interstitial solute trapping in irradiated and quenched iron. *Phys. Status Solidi*, 27 :701–712, 1968.
- [203] M. Mondino and A. Seeger. On the interaction of foreign interstitial atoms with vacancies in α -Fe and group-V transition metals. *Scr. Metall.*, 11(9) :817 – 823, 1977.
- [204] R. B. McLellan and Margot L. Wasz. Carbon-vacancy interactions in b.c.c. iron. *physica status solidi (a)*, 110(2) :421–427, 1988.
- [205] B. Sundman. An assessment of the Fe-O system. *J. Phase Equilib.*, 12 :127–140, 1991.

- [206] Y. Takahashi. *Magneto Volume Effect*, volume 253 of *Springer Tracts in Modern Physics*, pages 131–177. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [207] Y. You, M. F. Yan, and H. T. Chen. Interactions of carbon-nitrogen and carbon-nitrogen-vacancy in α -Fe from first-principles calculations. *Computational Materials Science*, 67 :222 – 228, 2013.
- [208] T. Schuler, C. Barouh, M. Nastar, and C. C. Fu. Equilibrium vacancy concentration driven by undetectable impurities. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :015501, 2015.
- [209] T. Schuler. *Influence des amas lacunes-solutés sur le vieillissement des solutions solides de Fer- α* . Thèse de doctorat, 2015.
- [210] C. Barouh, T. Schuler, C. C. Fu, and M. Nastar. Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N, and O) in α -Fe : From electronic structure to thermodynamics. *Phys. Rev. B*, 90 :054112, 2014.
- [211] J. R. G. da Silva and R. B. McLellan. Diffusion of carbon and nitrogen in b.c.c. iron. *Materials Science and Engineering*, 26(1) :83 – 87, 1976.
- [212] G. Henry et G. Sanz G. Béranger, editor. *Le livre de l’acier*. 1994.
- [213] F. Koch and J. B. Cohen. The defect structure of Fe_{1-x}O . *Acta Crystallographica Section B*, 25(2) :275–287, Feb 1969.
- [214] E. A. Brandes, editor. *Smithells Metals Reference Book*. Butterworths, United Kingdom, 1983.
- [215] Landolt and Bornstein. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Springer-Verlag, 1990.
- [216] L. Messina, M. Nastar, T. Garnier, C. Domain, and P. Olsson. Exact ab initio transport coefficients in bcc Fe-X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys. *Phys. Rev. B*, 90(10), 2014.
- [217] S. Lapuerta, N. Moncoffre, N. Millard-Pinard, H. Jaffrézic, N. Bérerd, and D. Crusset. Role of proton irradiation and relative air humidity on iron corrosion. *J. Nucl. Mater.*, 352(1-3) :174 – 181, 2006.
- [218] O. Kubaschewski von Goldbeck. *IRON-Binary Phase Diagrams*. Springer Science+Business Media, 1982.
- [219] W. Zhang, G. Liu, and K. Han. The Fe-Y system. *J. Phase Equilib.*, 13(3) :304–308, 1992.
- [220] H. Amara, C. C. Fu, F. Soisson, and P. Maugis. Aluminum and vacancies in alpha-iron : Dissolution, diffusion, and clustering. *Phys. Rev. B*, 81 :174101, 2010.
- [221] P. Olsson, T. P. C. Klaver, and C. Domain. Ab initio study of solute transition-metal interactions with point defects in bcc Fe. *Phys. Rev. B*, 81 :054102, 2010.
- [222] G. Lucas and R. Schaublin. Vibrational contributions to the stability of point defects in bcc iron : A first-principles study. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 267(18) :3009 – 3012, 2009.
- [223] A. V. Fedorov. *Evolution of Point defect custers during ion irradiation and thermal annealing*. Thèse de doctorat, 2000.
- [224] K. Morishita, R. Sugano, H. Iwakiri, N. Yoshida, and A. Kimura. Thermal helium desorption from alpha-iron. In S Hanada, Z Zhong, SW Nam, and RN Wright, editors, *PRICM 4 : Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Vols I and II*, pages 1395–1398, 2001.
- [225] K. Morishita, R. Sugano, B.D. Wirth, and T. Diaz de la Rubia. Thermal stability of helium-vacancy clusters in iron. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 202 :76 – 81, 2003.

RÉFÉRENCES

- [226] R. Barlow and P. J. Grundy. Determination of diffusion constants of oxygen in nickel and alpha-iron by an internal oxidation method. *J. Mater. Sci.*, 4(9) :797–8, 1969.
- [227] J. Takada, S. Yamamoto, S. Kikuchi, and M. Adachi. Internal oxidation of Fe-Al alloys in the α -phase region. *Oxid. Met.*, 25(1-2) :93–105, 1986.

Caroline BAROUH

Modélisation multi-échelle de l'interaction entre les éléments d'alliages et les lacunes dans les aciers ferritiques

Résumé :

Cette thèse est consacrée à l'étude des interactions entre les lacunes et les éléments d'alliages d'un acier renforcé par une dispersion de nano-oxydes (ODS (Oxide Dispersion Strengthened)), matériau de structure envisagé pour les réacteurs nucléaires du futur. Ces travaux ont été réalisés pour un système simplifié constitué d'une matrice de fer α contenant de l'oxygène, de l'yttrium, du titane et des lacunes à partir de modélisations multi-échelles. Nous nous sommes attachés en particulier au rôle des lacunes formées en excès au cours de l'élaboration de ces aciers. La stabilité et la mobilité des amas lacunes-solutés ont été examinées à partir de calculs *ab initio*, d'une part, pour l'oxygène qui a été comparé au carbone et à l'azote, solutés interstitiels également présents dans les aciers, et d'autre part, pour le titane et l'yttrium, solutés substitutionnels. Les trois solutés interstitiels ont révélé un comportement très analogue. L'impact de la mobilité des amas lacunes-solutés a été établi en utilisant un modèle en dynamique d'amas paramétré sur nos résultats *ab initio*. Il a été ainsi démontré que, en sursaturation de lacunes, la diffusion des solutés interstitiels peut être accélérée, alors que celle des solutés substitutionnels ne l'est pas forcément. Ces conclusions se sont avérées cohérentes avec des observations expérimentales existantes. L'ensemble de ces résultats ont ensuite été exploité pour améliorer notre compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules. Il est apparu que la diffusion relative de l'yttrium et du titane, ainsi que le nombre de noyaux potentiels pour former des nanoparticules dépendent de la concentration en lacunes dans le système.

Mots clés : modélisation multi-échelle, *ab initio*, acier ODS, amas lacunes-solutés, mobilité

Multiscale modeling of interactions between vacancies and alloying elements in ferritic alloys.

Abstract:

This PhD thesis is devoted to the study of interactions between vacancies and alloying elements in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels, which are promising candidate materials for future nuclear reactors. This work is based on multiscale modeling of a simplified system composed by oxygen, yttrium and titanium atoms and vacancies in an α -iron lattice. We particularly focused on the role of vacancies which are created in excess during the fabrication of these steels. The stability and mobility of vacancy-solute clusters have been examined using *ab initio* calculations for oxygen, on one hand, which has been systematically compared to carbon and nitrogen, interstitial solutes frequently present in iron-based materials, and, on the other hand, for substitutional solutes : titanium and yttrium. The three interstitial solutes show very similar energetic and kinetic behaviors. The impact of small mobile vacancy-solute clusters has been verified using a cluster dynamics model based on our *ab initio* results. It has been thus demonstrated that with oversaturation of vacancies, diffusion of interstitial solutes may be accelerated, while substitutional solutes do not become necessarily faster. These conclusions are consistent with existing experimental observations. All these results have been then used to complete our understanding of nanoclusters formation mechanisms. It appeared that the relative mobility of yttrium and titanium, as well as the number of potential nuclei to form nanoparticles strongly depend on the total vacancy concentration in the system.

Keywords: multiscale modeling, *ab initio*, ODS steels, vacancies-solutes clusters, diffusion



CEA Saclay DEN/DANS/DMN/SRMP
Service de Recherches de Métallurgie
Physique

