

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



www.cea.fr

Modélisation atomique du vieillissement des aciers

Frédéric Soisson

CEA Saclay, Service de Recherches de Métallurgie Physique

C.-C. Fu, E. Martinez (LANL), M. Nastar, J.-B. Piochaud (UMET),

O. Senninger

Transformations diffusive dans les aciers

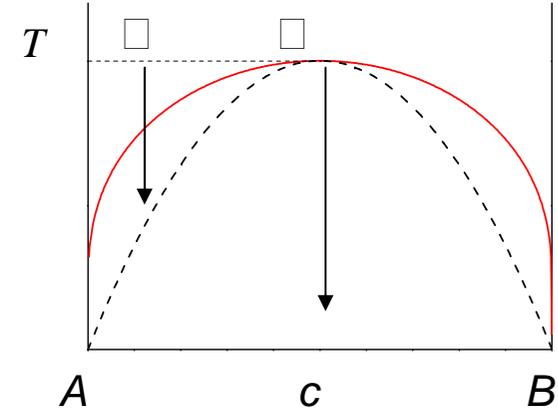
- Transformations de phases diffusives dans les alliages : précipitation d'une seconde phase dans une solution solide, mise en ordre, ségrégation aux surfaces, joints de grains, etc...
 - vieillissements thermiques (recuits isothermes)
 - alliages sous irradiation (système « forcé »)
- « Diffusives » : contrôlées par la migration thermiquement activée des atomes, généralement par des mécanismes impliquant des défauts ponctuels.
- La question centrale : quel est le chemin cinétique ?
 - où va-t-on ? vers quel état final : équilibre thermodynamique ?
état-stationnaire (système forcés) ?
 - en passant par où ? par quelles configurations intermédiaires ?
 - en combien de temps ?
- Applications : quelques études de cas dans les aciers ferritiques (cc)
 - Précipitation du cuivre dans la fer
 - Précipitation du chrome dans le fer
 - Particularité du fer: rôle des interstitiels directs (C, N, O), rôle du magnétisme
 - Alliages sous irradiation

- De nombreux modèles phénoménologiques
Germination-croissance, coalescence, décomposition spinodale
Cinétiques de mise en ordre
Modèles de ségrégation (thermodynamiques et cinétiques)
- Démarche alternative : une description atomique (du saut des atomes et des défauts ponctuels à l'évolution de la microstructure)
simulations AKMC (Atomistic Kinetic Monte Carlo)
à l'échelle nanométrique → $(50 \text{ nm})^3$
- Couplage avec d'autres méthodes
en amont: paramétrage sur calculs *ab initio*, potentiels semi-empiriques, données expérimentales (thermodynamiques et diffusion)
en aval : - modèles mésoscopiques (dynamique d'amas, O-KMC, champ de phase)
- modèles plasticité, de comportements mécaniques

Modèles cinétiques classiques

- Précipitation d'une phase secondaire dans une solution solide $A_{1-c}B_c$
 Enthalpie libre de mélange : g_m

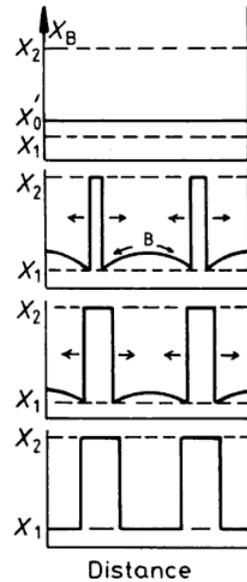
Deux modes de précipitation (ou deux régimes cinétiques):



Germination-croissance / Décomposition spinodale

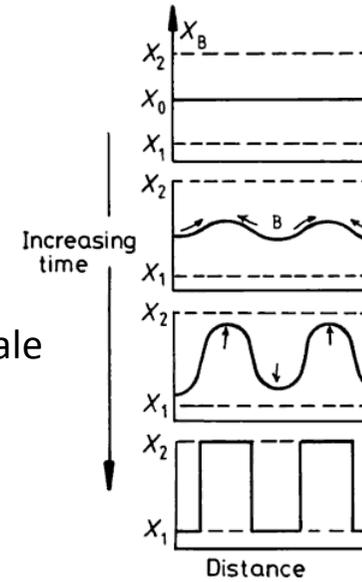
$$\frac{\partial^2 \Delta g_m}{\partial c^2} > 0$$

germination-croissance



$$\frac{\partial^2 \Delta g_m}{\partial c^2} < 0$$

décomposition spinodale



Modèles classiques : Germination-croissance

- **Germination** : enthalpie libre de formation d'un précipité

$$\Delta G(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_p + 4 \pi R^2 \gamma$$

γ : énergie libre d'interface

$\Delta G_p \propto -k_B T \ln(c_0^\alpha / c_{eq}^\alpha)$: force motrice

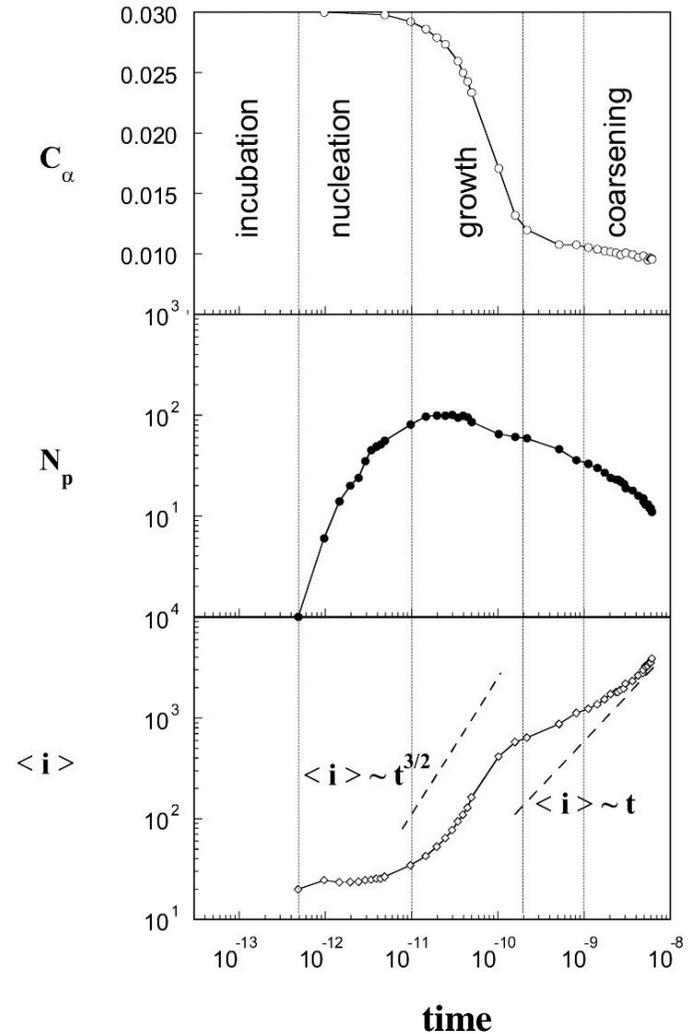
Rayon critique: $R^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_p}$ Barrière: $\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_p)^2}$

Taux de germination: $J = \frac{dN_p}{dt} \propto 4\pi R^* D_B C_B \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$

- **Croissance** $R - R_0 \propto \sqrt{2D_B t \frac{c_0^\alpha - c_{eq}^\alpha}{c_{eq}^\beta - c_{eq}^\alpha}}$

- **Coalescence** $R^3 - R_0^3 = \frac{8D_B V_{at} c_{eq}^\alpha \gamma}{9k_B T} t$

Simulation Monte Carlo



Modèles classiques : Décomposition spinodale

- John Cahn (1963) :

$$\Delta G = \int_V \{g(c) - g(c_0) + K^* (\nabla c)^2\} dV$$

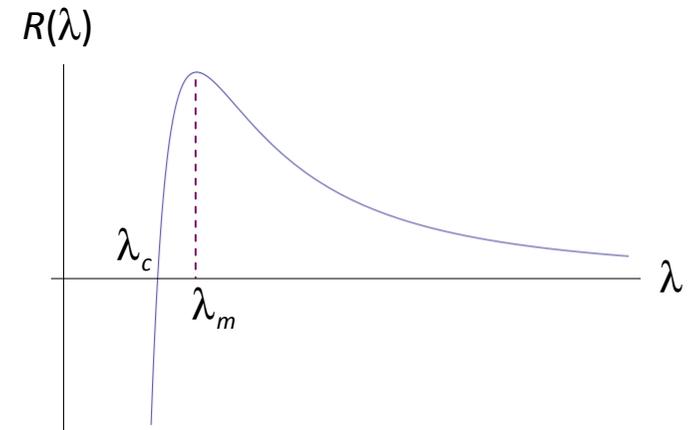
évolution d'un profil de composition sinusoidal de *faible amplitude* $c(x,t) = c_0 + A(t) \sin kx$ avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Équation de diffusion $\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } J$

→ taux de croissance exponentiel: $R(k) = M \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c=c_0} k^2 - 2K^* k^4 \right]$

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{\frac{2K^*}{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0}}}$$

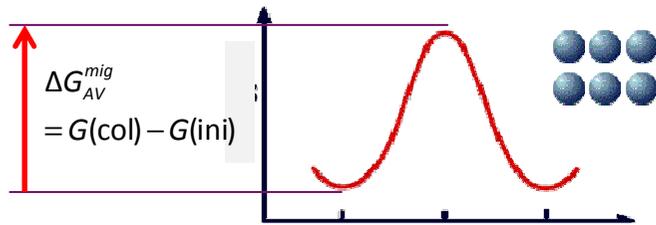
$$\lambda_m = \sqrt{2} \lambda_c$$



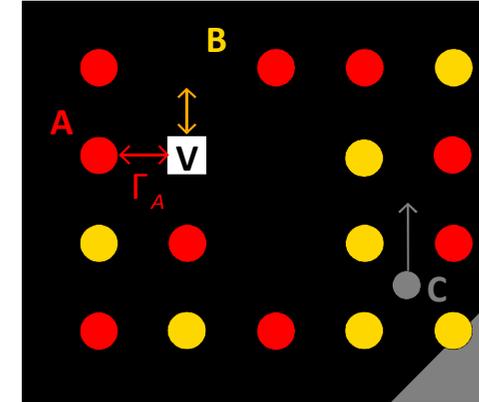
- Les modèles classiques ont des limites importantes mais:
 - ils sont beaucoup plus rapides que les méthodes atomiques, ils sont couramment utilisés dans les applications industrielles
 - ils mettent en évidence les propriétés, les paramètres qui contrôlent les chemins cinétiques force motrice, coefficients de diffusion, énergies d'interface

A l'échelle atomique, tout est plus simple :

- Quelques mécanismes de diffusion élémentaires :
sauts de lacunes (dans Fe: éléments substitutionnels Fe, Cu, Cr, Mn, Ni, ...)
sauts d'interstitiels directs (C, O, N dans le fer)
- Les fréquences de sauts thermiquement activées



$$\Gamma_{AV} = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} v_i}{\prod_{i=1}^{3N-4} v_i^{col}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{AV}^{mig}}{k_B T}\right) = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{AV}^{mig}}{k_B T}\right)$$



dépendent de l'environnement atomique local

- Peuvent être calculées à partir :
 - de méthodes *ab initio* (ΔH_{mig} à 0K, fréquences d'attaque)
 - de potentiels empiriques ou semi-empirique (EAM, MEAM, BOP...)
 - d'interactions effectives sur réseau rigide : interactions de paires $g_{AA}^{(n)}, g_{AB}^{(n)}, g_{BB}^{(n)}$ entre atomes ($n^{\text{ème}}$ voisins)
entre atomes et défauts $g_{AV}^{(n)}, g_{BV}^{(n)}$
interactions de multiplets ($g_{IJK}, g_{IJKL}, \text{etc...}$)

- Dynamique moléculaire: pas de temps fixé par les vibrations du réseau → trop lent (< 1 ns)
- **Méthodes Monte Carlo atomiques** : on suit tous les atomes, évènement élémentaire : saut d'un défaut
Typiquement: systèmes de quelques 10^6 - 10^7 atomes
 10^{11} à 10^{13} sauts de défauts -> temps physique très variable
- Méthodes Monte Carlo mésoscopiques (Object-KMC, Event-KMC): on suit certains objets
évènement élémentaire: réaction entre objets
- Dynamique d'amas: idem, sans corrélation spatiale
- Méthodes de champs de phases : évolution du champ de concentration (ou d'un autre paramètre d'ordre)

$$J_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j$$

Le chemin cinétique dépend...

- des fréquences de sauts

barrières de migration:

$$\Delta G_{AV}^{mig} = G(SP) - G(initial) = \underbrace{\sum_i \tilde{g}_{Ai}^{(n)}}_{\text{SP position}} - \underbrace{\sum_j g_{Aj}^{(n)} - \sum_k g_{kV}^{(n)}}_{\text{broken bonds (initial position)}}$$

Propriétés cinétiques
(coefficients de diffusion)

Propriétés d'équilibre
(diagrammes de phase, énergies d'interface)

- des concentration en défauts ponctuels

- simulations Monte Carlo avec un nombre de défauts constants (e.g. $N_V=1$)
nécessitent une mise à l'échelle du temps :

$$t_{MC} = \frac{1}{\sum_i \Gamma_i} \quad \rightarrow \quad t = t_{MC} \frac{\bar{c}_V^{MC}}{\bar{c}_V^{eq}}$$



\bar{c}_V^{eq} évolue au cours de la transformation de phases

- simulations Monte Carlo avec les mécanismes de formation et d'élimination des défauts

Physical time scale and point defect concentrations

- The kinetic pathways depends on the migration barriers but also on the point defect concentrations : simulations with a constant number of point defects (e.g. $N_V = 1$) require a time rescaling

$$t = t_{MC} \frac{\bar{C}_V^{MC}}{\bar{C}_V^{eq}} \quad \text{with} \quad \bar{C}_V^{MC} = N_V / N$$

The time correction factor *is not constant*

\bar{C}_V^{eq} usually evolves during the phase transformations

- For any local environment (α) : $t = t_{MC} \frac{C_V^{MC}(\alpha)}{C_V^{eq}(\alpha)}$ with $C_V^{eq}(\alpha) = \exp\left(-\frac{E_V^{for}(\alpha)}{kT}\right)$

also provides an estimation of $\bar{C}_V^{eq} = \bar{C}_V^{MC} \frac{C_V^{eq}(\alpha)}{C_V^{MC}(\alpha)}$ during the phase transformation

- A convenient choice for phase separation : pure A or pure B

$$E_V^{for}(\text{pure A}) = -\frac{z}{2}\epsilon_{AA} + z\epsilon_{AV}$$

- Only valid when vacancy concentration remains at equilibrium.

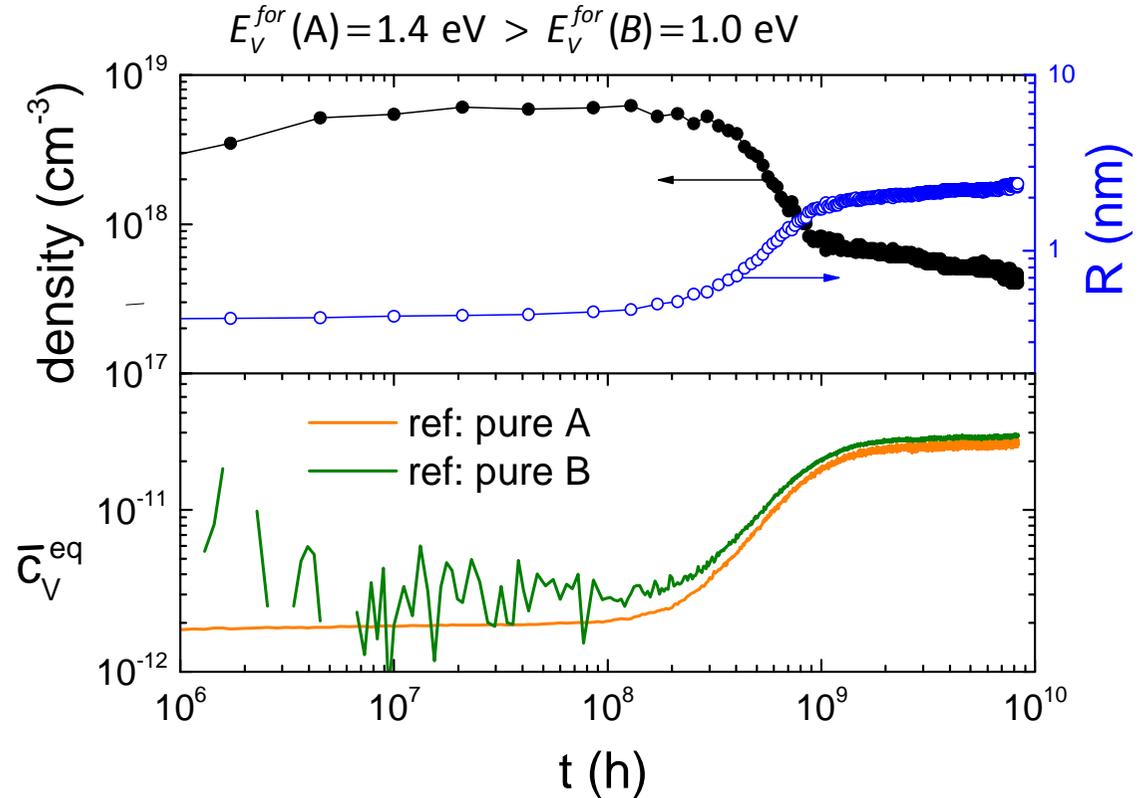
Alternative approach : AKMC with formation and annihilation mechanisms (sources/sinks)

One simple example

- Phase separation in an $A_{95}B_5$ alloy :

AKMC simulation
with 1 vacancy
 $T = 573 \text{ K} (0.6 T_c)$

$$\bar{C}_V^{eq} = \bar{C}_V^{MC} \frac{C_V^{eq}(A)}{C_V^{MC}(A)} = \bar{C}_V^{MC} \frac{C_V^{eq}(B)}{C_V^{MC}(B)}$$



- Strong variation of the time rescaling factor
- Gibbs-Thomson effect : $\langle C_V^{eq} \rangle$ with ref. A slightly \geq $\langle C_V^{eq} \rangle$ with ref. B
- Application: vacancy concentration in non-ideal concentrated solid solutions (Mean-Field models, M. Nastar)

- Système dans des configurations (i), d'énergies E_i
à l'équilibre thermodynamique (ensemble canonique NVT), la probabilité
d'une configuration i est :

$$p_i^{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \text{fonction de partition : } Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

- La valeur moyenne d'une grandeur A est donnée par :

$$\text{Valeur moyenne : } \langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

- Si on connaît Z , on peut calculer tout les potentiels d'équilibre thermodynamique
par exemple l'énergie libre : $F = -k_B T \ln Z$
- Problème : sauf dans des cas très particuliers, on ne sait pas calculer exactement Z ...

Monte Carlo par échantillonnage direct

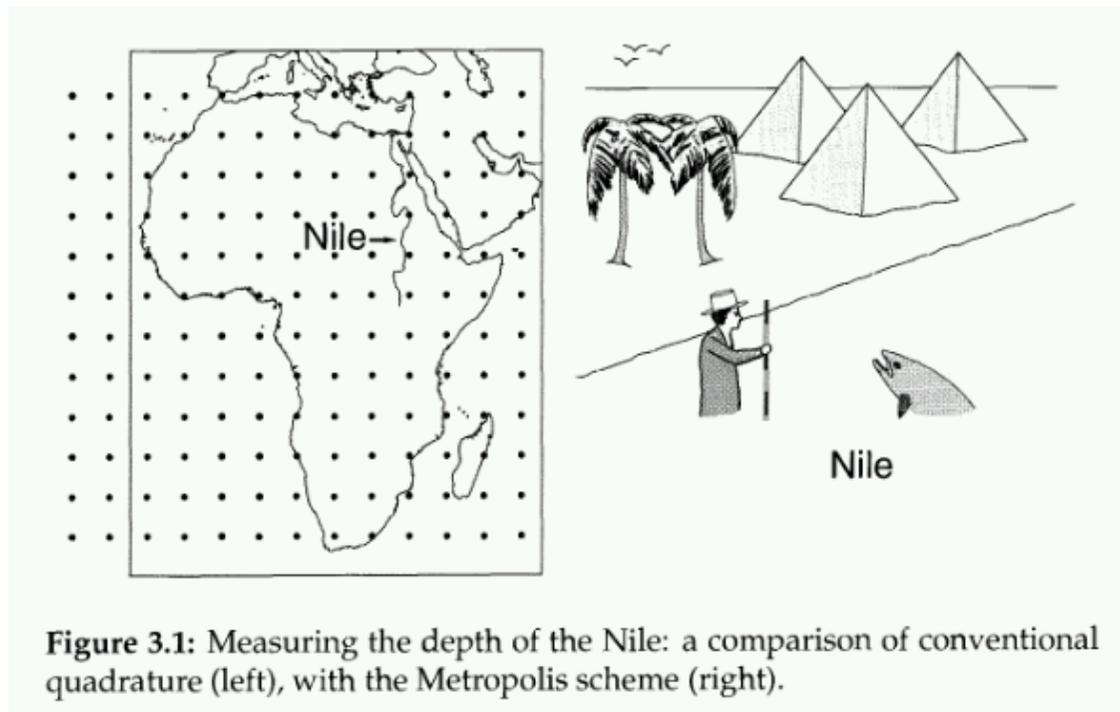
- Méthodes Monte Carlo: échantillonnage statistique sur un nombre fini de configurations (i)
- Échantillonnage direct: N configurations (i) choisies aléatoirement et estimation directe des moyennes:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1,N} A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1,N} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

- En général il existe un nombre gigantesque de configurations et seule une petite proportion ont un poids non négligeable : cette méthode est complètement inefficace...

Echantillonnage par importance (« Importance Sampling »)

- Tirage des configurations avec une probabilité proportionnelle à leur poids de Boltzmann P_i^{eq} (« Importance Sampling »)
- Dans ce cas, sur N configurations générées : $\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1, N} A_i$



- La méthode la plus courante est celle de Metropolis. On peut en donner une interprétation dynamique, à partir de *l'équation pilote*.

Interprétation Dynamique - Equation pilote

- Un système parcourt son espace des phases : configurations i , probabilités de transitions par unité de temps W_{ij}
- L' équation pilote donne l'évolution des probabilités d'occupation des différentes configurations

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j [-W_{ij}P_i(t) + W_{ji}P_j(t)]$$

On parle de « processus Markoviens »: les probabilités W_{ij} ne dépendent que de i et j (pas de mémoire)

- Si le processus est ergodique (toutes configurations accessibles) et vérifie la condition de *bilan détaillé* :

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_j^{eq}}{P_i^{eq}} = \exp\left(\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right)$$

le système évolue vers son état équilibre thermodynamique:

$$P_i(t) \rightarrow P_i^{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Equation pilote: remarques

- Dans les systèmes forcés (sous irradiation, fatigue, broyage, etc...) certaines transitions ne vérifient pas la condition du bilan détaillé: le système n'évolue pas vers un état d'équilibre thermodynamique
- Pour étudier *les propriétés d'équilibre* thermodynamique, on peut choisir n'importe quel mécanisme de transitions $i \rightarrow j$ avec W_{ij} vérifiant le bilan détaillé.

En pratique on peut choisir celui qui converge en un minimum de temps de calcul (exemples: échanges entre deux atomes éloignés, échanges entre groupes d'atomes, etc...).

- Pour simuler *le chemin cinétique* et pour *les états stationnaires des systèmes forcés*, les mécanismes de transition et les probabilités W_{ij} correspondantes doivent être aussi réalistes que possible

exemple: sauts de lacunes avec une barrière de migration réaliste, d'interstitiels avec une configuration et un mécanisme de diffusion réaliste, mécanismes de mélange balistique

Algorithme de Metropolis (1953)

- (1) Configuration initiale (i)
- (2) Choix d'une transition $i \rightarrow j$ et calcul de ΔE $W_{ij} = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$
- (3) Tirage d'un nombre aléatoire $0 \leq \text{RND} < 1$
- (4) Si $\Delta E \leq 0$: réalisation de la transition
Si $\Delta E > 0$: réalisation de la transition si $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) > \text{RND}$

- Pour les *propriétés d'équilibre* (par exemple pour construire un diagramme de phase), on peut choisir des échanges directs entre atomes et

$$\Delta E = E_j - E_i \quad (\text{énergie finale} - \text{initiale})$$

- Pour *une cinétique* avec diffusion, il faut choisir un mécanisme réaliste (par exemple des sauts de lacunes) avec :

$$\Delta E = E_{col} - E_i \quad (\text{barrière de migration})$$

- Principal inconvénient: avec $\Delta E \sim 0.5$ à 1 eV, la plupart des transitions sont rejetées à basse température (< 1000 K)

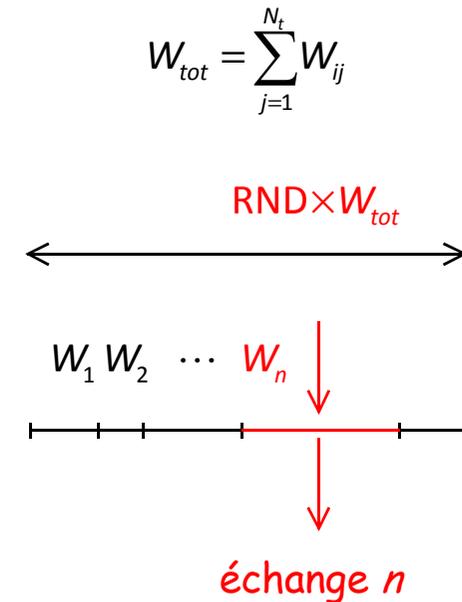
(Young et Elcock 1966, Bortz-Kalos-Lebowitz 1975)

- (1) Configuration initiale (i)
- (2) Calcul des ΔE pour les N_t transitions $i \rightarrow j$ possibles
- (3) Temps de résidence moyen dans la configuration (i)

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^{N_t} W_{ij}}$$

- (4) Tirage d'un nombre aléatoire $0 \leq \text{RND} < 1$
et choix de la transition $i \rightarrow k$

$$\sum_{j=1}^{k-1} W_{ij} \leq \text{RND} \times \sum_{j=1}^{N_t} W_{ij} < \sum_{j=1}^k W_{ij}$$



Nécessite le calcul de toutes les W_{ij} , mais une transition est réalisée à chaque pas
Avantageux quand N_t est petit (ex: diffusion par défauts ponctuels)

Précipitation du cuivre dans le fer

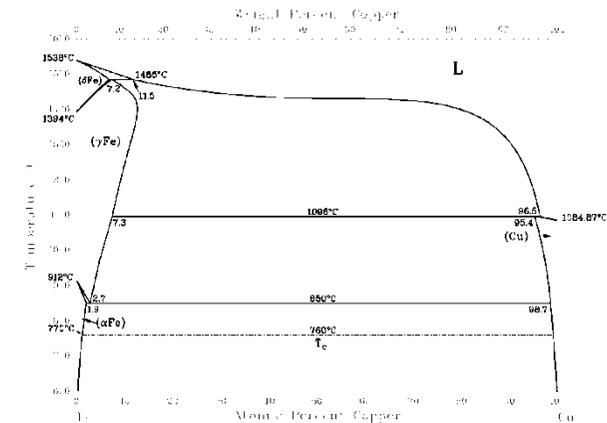
- Le cuivre est peu soluble dans le fer- α ($< 2\%$ à 850°C)
 - précipitation
 - durcissement
 Problème pour les aciers de cuve des centrales nucléaires

- Fer pur : cubique centré
- Cuivre pur : cubique à faces centrées

Séquence de précipitation

CC ($R < 2\text{ nm}$) \rightarrow 9R \rightarrow 3R \rightarrow FCC

- Les petits précipités ($R < 2\text{ nm}$) sont:
 - complètement cohérents
 - très riches en cuivre



Sonde atomique 3D

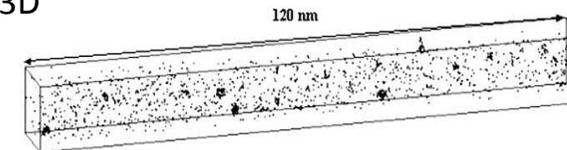
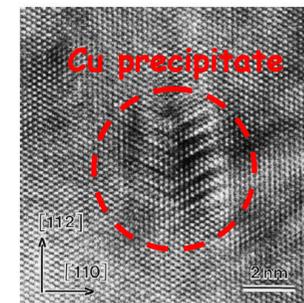


Fig. 4. Microstructure of the alloy after 840 s of iron ion irradiation. Only copper atoms are represented. A high number density of copper enriched clusters is observed.

METHR



Précipitation du cuivre dans le fer : calculs DFT

Propriétés des alliages fer-cuivre

Configurations CC riches en fer et en cuivre

- faible solubilité mutuelle $c_{\alpha}^{eq} \propto \exp\left(-\frac{E_{Cu}^{sol}(Fe)}{k_B T}\right)$
- forte différences pour les énergies de formation des lacunes (> 1 eV)
- forte attraction Cu-V (1^{ers} et 2^{èmes} voisins)

AKMC: interactions de paires sur réseau rigide

(1^{ers} et 2^{èmes} voisins)

- reproduit bien les propriétés des alliages dilués
- propriétés \underline{FeCu} and \underline{CuFe} symétriques
- sous-estime l'interaction Cu-V dans Fe

Code SIESTA

Density Functional Theory (DFT)

Generalized Gradient Approximation

Volume constant – 54 et 128 atomes

Energy (eV)	DFT		
AKMC			
$E_{Fe}^{coh} (*)$	4.280	4.280	
$E_{Cu}^{sol}(Fe)$	0.484	0.545	
$E_{CuCu}^{b(1)}(Fe)$	0.150	0.121	dans Fe
$E_{CuCu}^{b(2)}(Fe)$	0.032	0.021	
$E_{CuV}^{b(1)}(Fe)$	0.174	0.126	
$E_{CuV}^{b(2)}(Fe)$	0.185	0.139	
$E_V^{for}(Fe)$	2.179	2.179	
$E_{Cu}^{coh} (*)$	3.540	3.540	
$E_{Fe}^{sol}(Cu)$	0.768	0.545	
$E_{FeFe}^{b(1)}(Cu)$	0.399	0.121	dans Cu
$E_{FeFe}^{b(2)}(Cu)$	0.265	0.021	
$E_{FeV}^{b(1)}(Cu)$	-0.063	-0.118	
$E_{FeV}^{b(2)}(Cu)$	-0.047	-0.006	
$E_V^{for}(Cu)$	0.882	0.882	

(*) experimental values.

Coefficients de diffusion

Le passage des fréquences de sauts aux coefficients de diffusion n'est pas trivial, notamment à cause des effets de corrélation

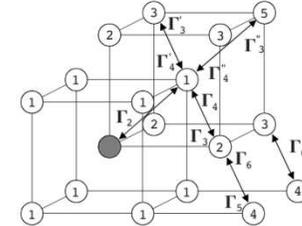
- Cas simples : des modèles fiables (théorie de la diffusion, M. Nastar)

- autodiffusion (Fe dans Fe) $D_{Fe^*}^{Fe} = a^2 f_0 C_V(Fe) \Gamma_0$
facteur de corrélation $f_0 \approx 0.727$ (CC)

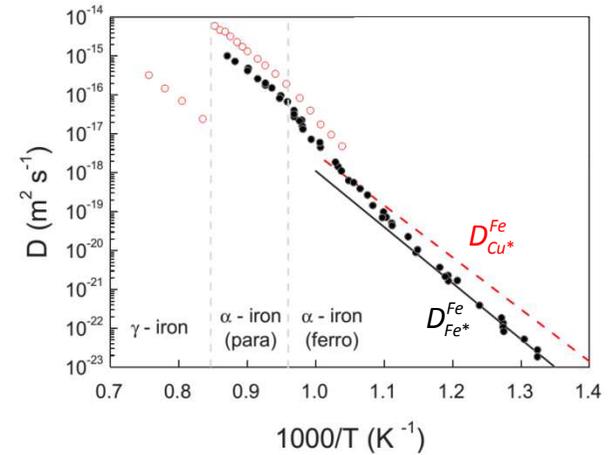
- diffusion d'impureté (Cu dans fer pur)

$D_{Cu^*}^{Fe} = a^2 f_2 \Gamma_2 C_V(Fe) \frac{\Gamma_4}{\Gamma_3}$
facteur de corrélation $f_2 = f(\Gamma_0, \dots, \Gamma_6)$
 ΔH_2^{mig} petite $\rightarrow f_2 \ll 0$

• Monte Carlo : $D_i = \frac{\langle \Delta R_i^2 \rangle}{6t}$
 ΔR_i^2 : déplacement quadratique moyen



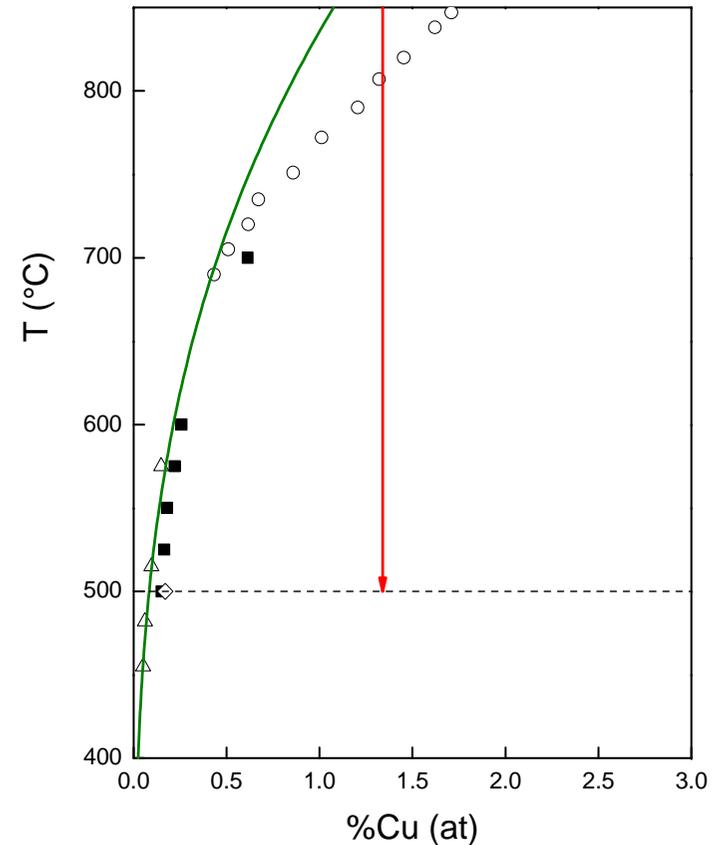
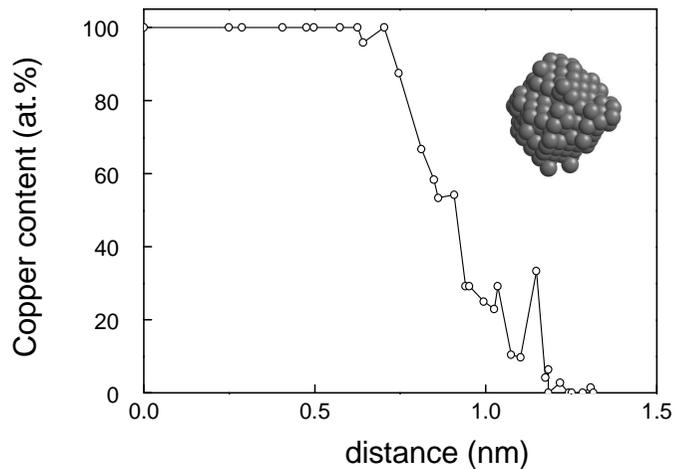
Jump	Migration barrier (eV)		
	SIESTA	VASP	RLM
Γ_0	0.68	0.64	0.68
Γ_2	0.59	0.56	0.57
Γ_3	0.64	0.60	0.64
Γ_4	0.64		0.65
Γ_3'	0.70	0.67	0.68
Γ_4'	0.56		0.56
Γ_3''	0.63	0.62	0.68
Γ_4''	0.53		0.56
Γ_5	0.74		0.78
Γ_6	0.55		0.64



Précipitation du cuivre dans le fer

Fe - 1.34at.%Cu – recuit isotherme à 500°C

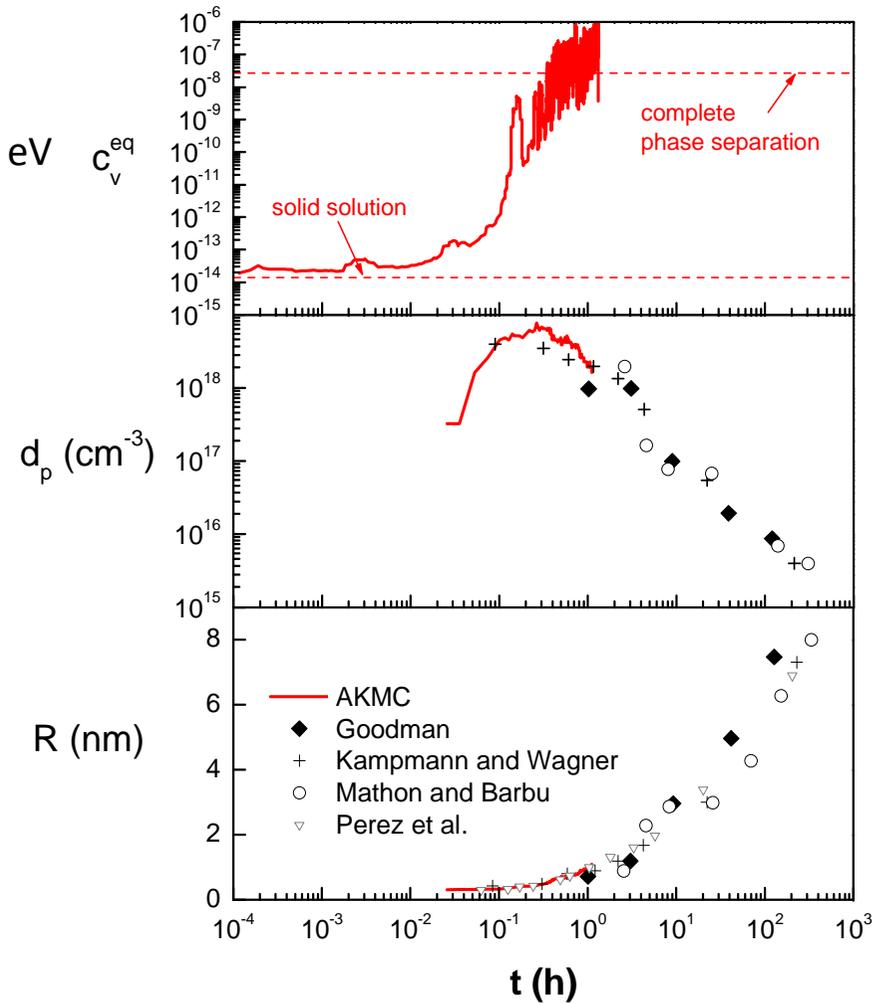
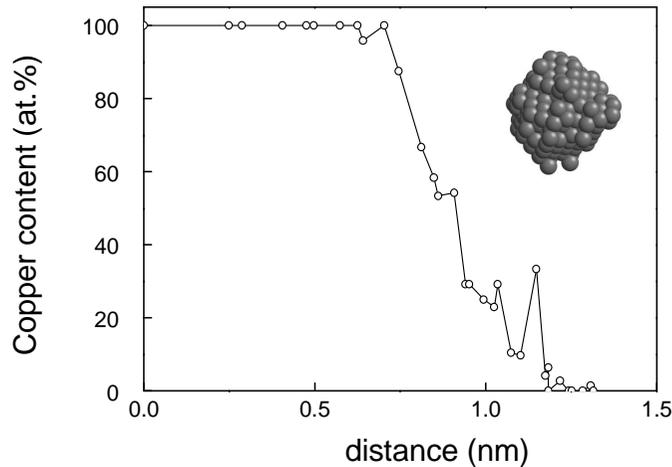
- Un fort piégeage des lacunes par les amas de cuivre
DFT : $E_V^{for}(Fe) = 2.2 \text{ eV} \gg E_V^{for}(BCC - Cu) = 0.9 \text{ eV}$
- Bon accord avec les cinétiques expérimentales
mais limité aux premiers stades de précipitation (germination et croissance)
- Précipitation d'amas de cuivre pur (pour $R > 0.5 \text{ nm}$)



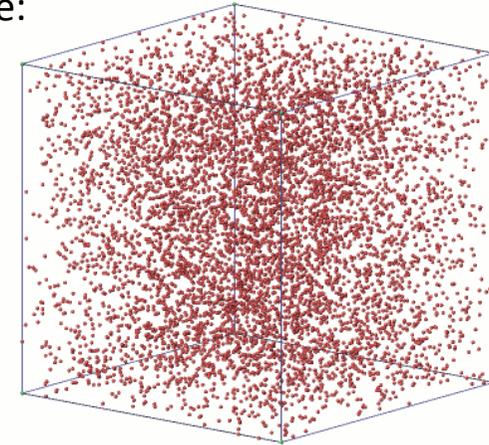
Précipitation du cuivre dans le fer

Fe - 1.34at.%Cu – recuit isotherme à 500°C

- Un fort piégeage des lacunes par les amas de cuivre
 DFT : $E_V^{for}(Fe) = 2.2 \text{ eV} \gg E_V^{for}(BCC - Cu) = 0.9 \text{ eV}$
- Bon accord avec les cinétiques expérimentales mais limité aux premiers stades de précipitation (germination et croissance)
- Précipitation d'amas de cuivre pur (pour $R > 0.5 \text{ nm}$)



- **Dans les théories classiques** de germination, croissance, coalescence: émissions/absorptions d'atomes de soluté (Cu) isolés
- **Simulation AKMC** (T = 500°C):
les amas sont mobiles et peuvent réagir entre eux (coagulation)
- **Coefficients de diffusion des amas**

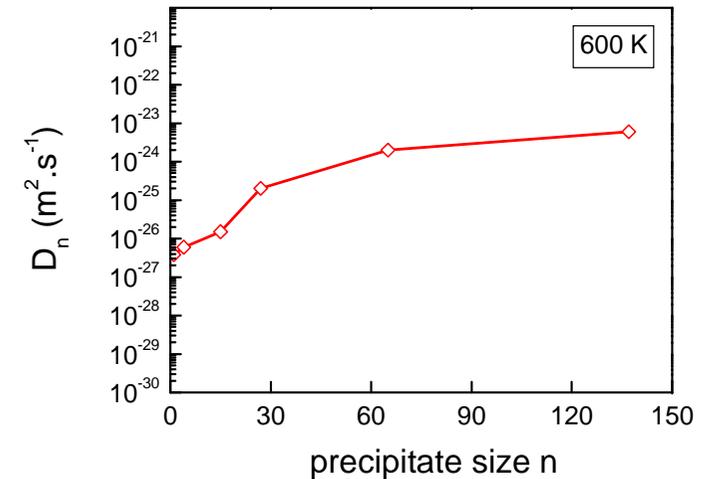


Échanges directs (pas de lacunes, Binder et al)

Pour les grandes tailles $\frac{D_n}{D_1} \propto n^{-4/3}$

Avec une diffusion par lacunes :

$$\frac{D_n}{D_1} \propto \frac{C_V^{int}}{C_V^{Cu}} \frac{\Gamma_V^{int}}{\Gamma_V^{Cu}} n^{-4/3}$$



Dynamique d'amas

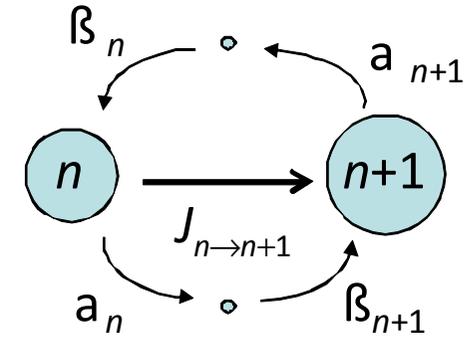
- Evolution de la concentration des amas de n soluté (**amas immobiles**) :

$$\frac{dC_n}{dt} = J_{n-1 \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n+1}$$

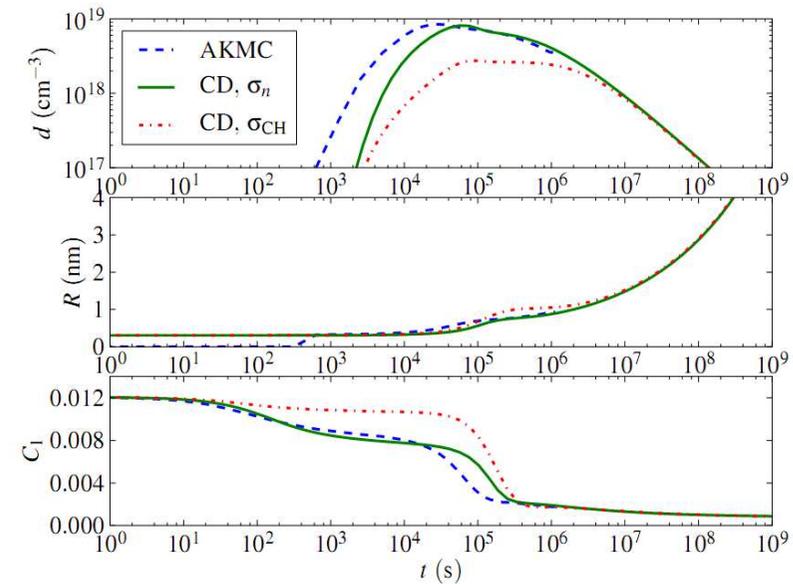
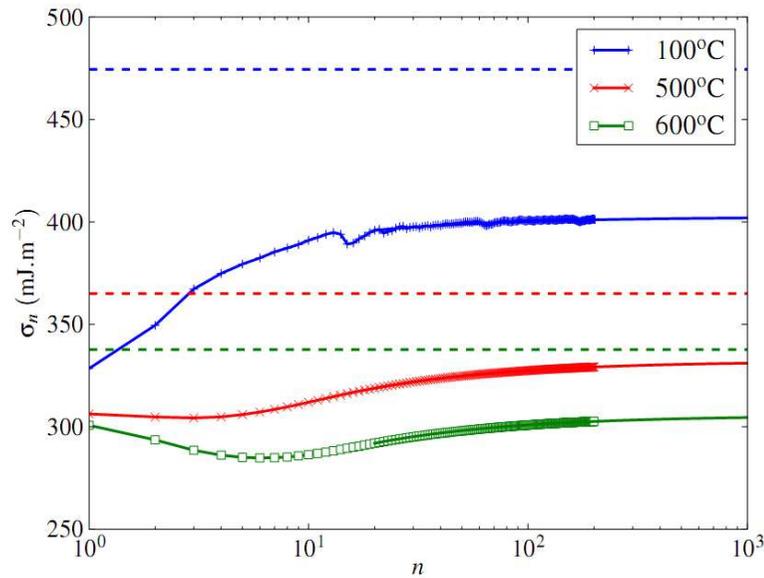
$$J_{n \rightarrow n+1} = \beta_n C_1 C_n - \alpha_{n+1} C_{n+1}$$

taux d'absorption : $\beta_n = 4\pi(r_n + r_1)D_1 / \Omega$

taux d'emission : $\alpha_{n+1} = \beta_n \exp \left[-\frac{A}{k_B T} (\gamma_1 + \gamma_n n^{2/3} - \gamma_{n+1} (n+1)^{2/3}) \right]$



Energie libre d'interface ajustée sur simulations MC \longrightarrow cinétique aux temps longs



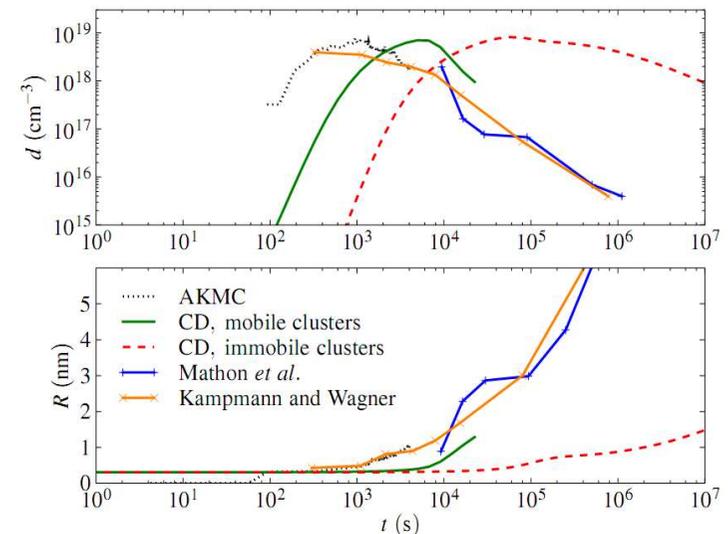
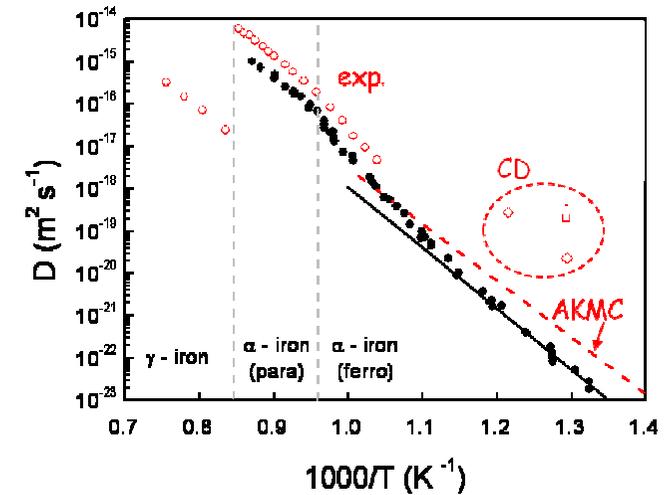
- Dynamique d'amas sans mobilité d'amas (Golubov et al, 2000; Christien et al, 2004)

reproduit bien les cinétiques expérimentales
mais avec : $D_{Cu} \gg D_{Cu}$ (AKMC)

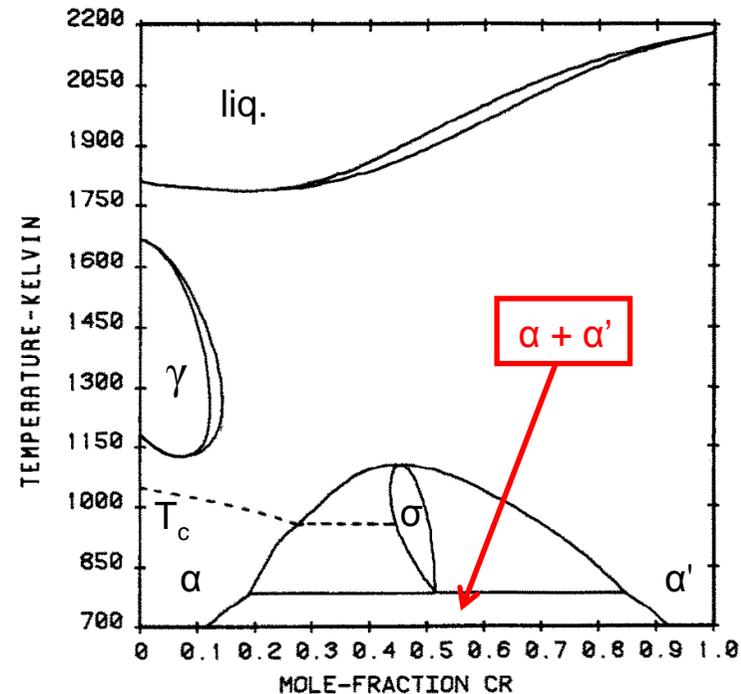
- Dynamique d'amas avec mobilité d'amas (T. Jourdan, 2010)

meilleur accord avec les simulations AKMC
et les expériences

- Autres approches :
 - Event based KMC (T.Jourdan, 2010)
 - Stochastic Statistical Theory (Vaks and Khromov, 2011)



- Un alliage modèle des aciers ferritiques et ferrito-martensitiques (7-14%Cr), pour les futurs réacteurs nucléaires (Génération IV et fusion)



- Problèmes potentiels :
 - la précipitation α' (ou décomposition $\alpha - \alpha'$) : un vieux problème, la « fragilisation à 475°C » (Reidrich and Loib, 1941 - Fisher et al. 1953)
 - appauvrissement en chrome aux joints de grains (\rightarrow corrosion, fragilisation)
- Des propriétés magnétiques originales qui affectent les propriétés thermodynamiques et cinétiques des alliages fer-chrome

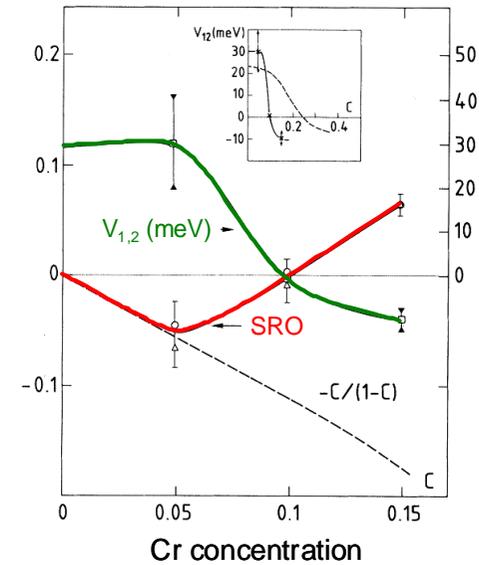
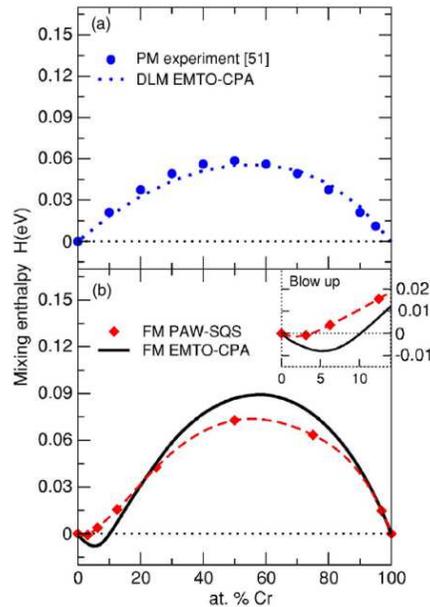
- **Un comportement original**

Calculs CPA (Hennion, J. Phys. F, 1983)
 Expériences de diffusion de neutrons et de résistivité (Mirebeau et al, 1984)

moins de 10%Cr : tendance à l'ordre
 plus de 10%Cr : tendance à la démixtion

- **Lié au interactions magnétiques**

Calculs DFT (Olsson, Abrikosov, Wallenius, PRB 2006)



La tendance à l'ordre s'explique par les frustration qui résultent des couplages
 Fe-Fe ferromagnétique
 Cr-Cr antiferromagnétique
 Fe-Cr antiferromagnétique

Fe-Cr alloys : effective pair interaction model

- Interactions de paires constantes : $h_{FeFe}^{(n)}, h_{CrCr}^{(n)}, h_{FeCr}^{(n)}$ → ΔH_{mix} et diagramme de phase symétriques
- Interactions de paires dépendant de la composition: $h_{FeCr}^{(n)}(X_{Cr})$ ajustée sur calculs DFT de ΔH_{mix} à 0K
- Contribution magnétiques et vibrationnelles: dépendance en température, ajustée sur $T_{\alpha-\alpha'}$ (exp)

$$g_{FeCr}^{(n)}(x, T) = h_{FeCr}^{(n)} - Ts_{FeCr}^{(n)}, \text{ avec } n = 1, 2$$

$$\Delta H_{mix} = \Omega(x)x(1-x)$$

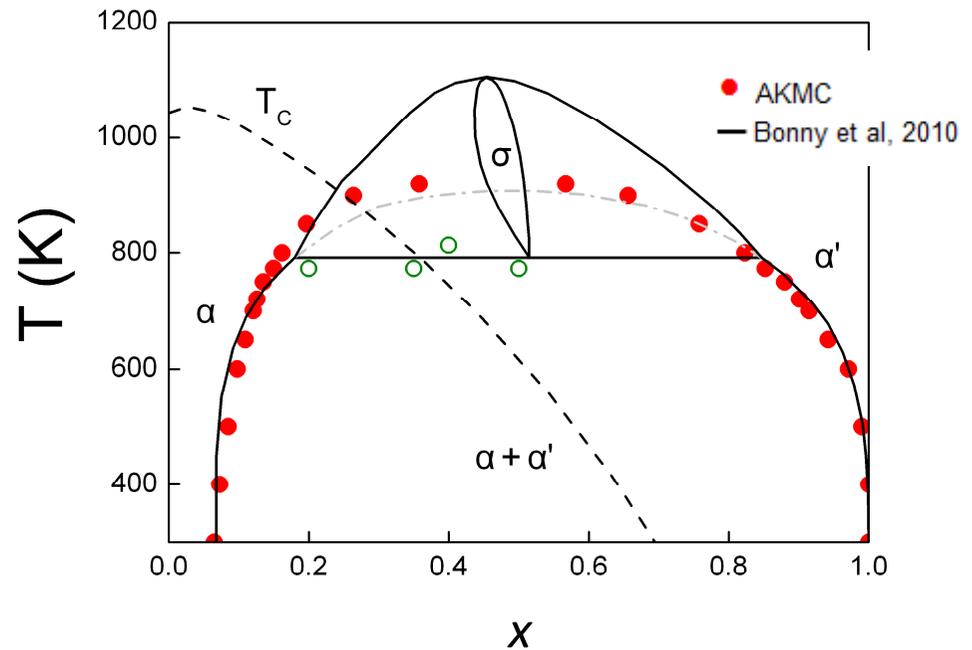
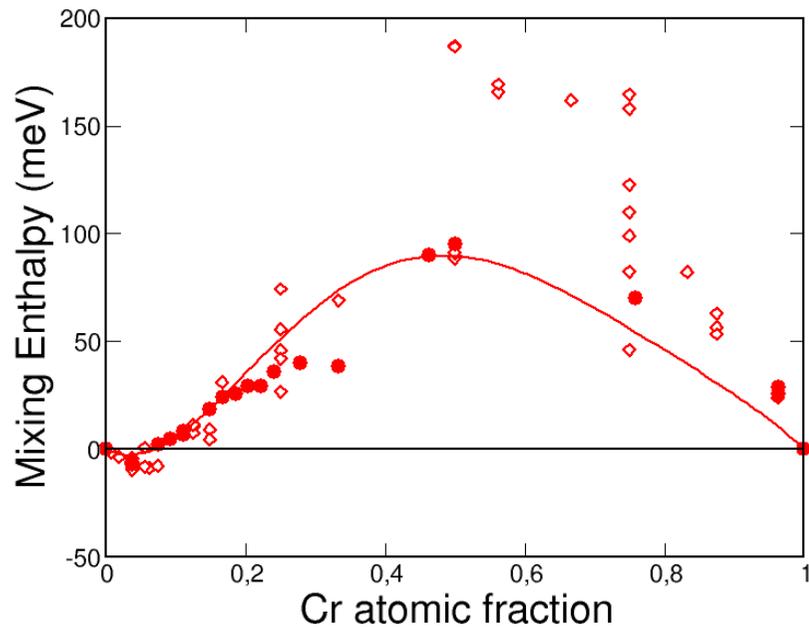
$$\Omega(x) = \sum_n \frac{z_n}{2} [h_{FeFe}^{(n)} + h_{CrCr}^{(n)} - 2h_{FeCr}^{(n)}(x)]$$

PWSCF, GGA-PAW

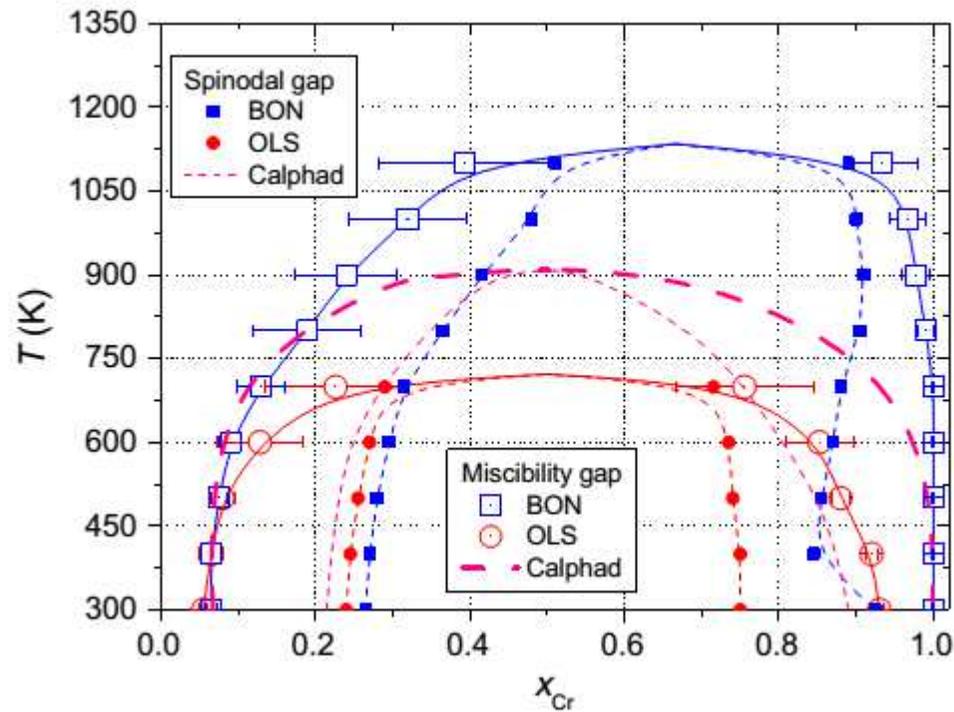
● Special Quasi-random structures (SQS)

◇ Ordered structures

— Pair interaction model



- G. Bonny et al (2011) – potentiel 2BM
Reproduit bien les limites de solubilité (sauf à haute T)
Entropie de vibration et propriétés des défauts ponctuels raisonnables



- Autres approches : interactions de multiplets (Cluster expansion « classique »)
cluster expansion magnétique (M. Lavrentiev et al, JNM 2009)

Propriétés de diffusion: barrières de migration

- interactions de paires ajustées sur des calculs DFT à 0K(enthalpies de formation des lacunes, barrières de migration)

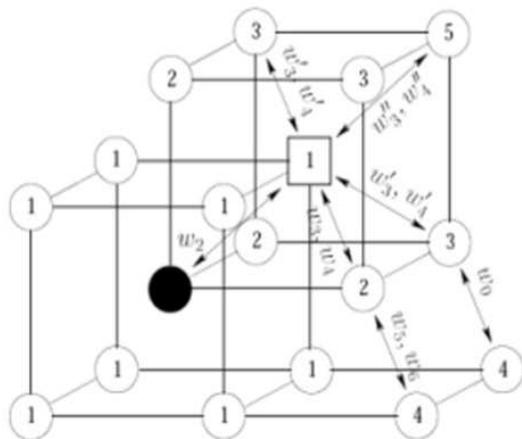
- Auto-diffusion**

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

- Diffusion d'impureté**

(Modèle de LeClaire)

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



	Fe (ferro)	Cr (non magnetic)	Cr (antiferro)
ΔE_V^{for}	2.18	2.33	2.48
ΔE_V^{mig}	0.69	0.78	1.25
Q	2.87	3.11	3.73
	exp: 2.91	exp: 3.2-3.6 (at low T)	

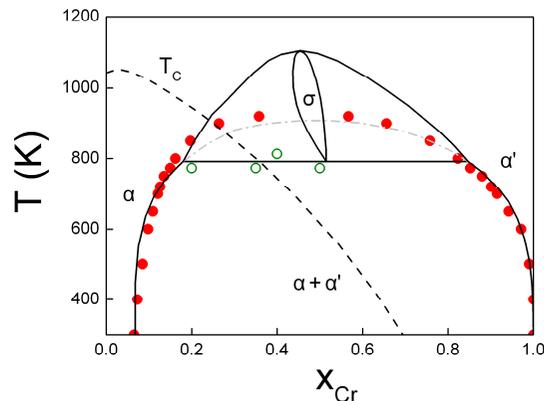
	in Fe (ferro)		In Cr (non magnetic)	
	DFT	AKMC	DFT	AKMC
ΔE_0	0.69	0.69	0.78	0.78
ΔE_2	0.57	0.57	0.70	0.70
ΔE_3	0.64	0.77	0.59	0.69
$\Delta E_{3'}^I$	0.65	0.66	0.61	0.81
$\Delta E_{3''}^I$	0.66	0.66	0.58	0.81
ΔE_4	0.64	0.78	0.71	0.67
$\Delta E_{4'}^I$	0.69	0.67	0.80	0.77
$\Delta E_{4''}^I$	0.67	0.67	0.77	0.77
ΔE_5	0.74	0.68	0.73	0.80
ΔE_6	0.74	0.68	0.80	0.78

Alliages Fe-Cr (dilués) : coefficients de diffusion

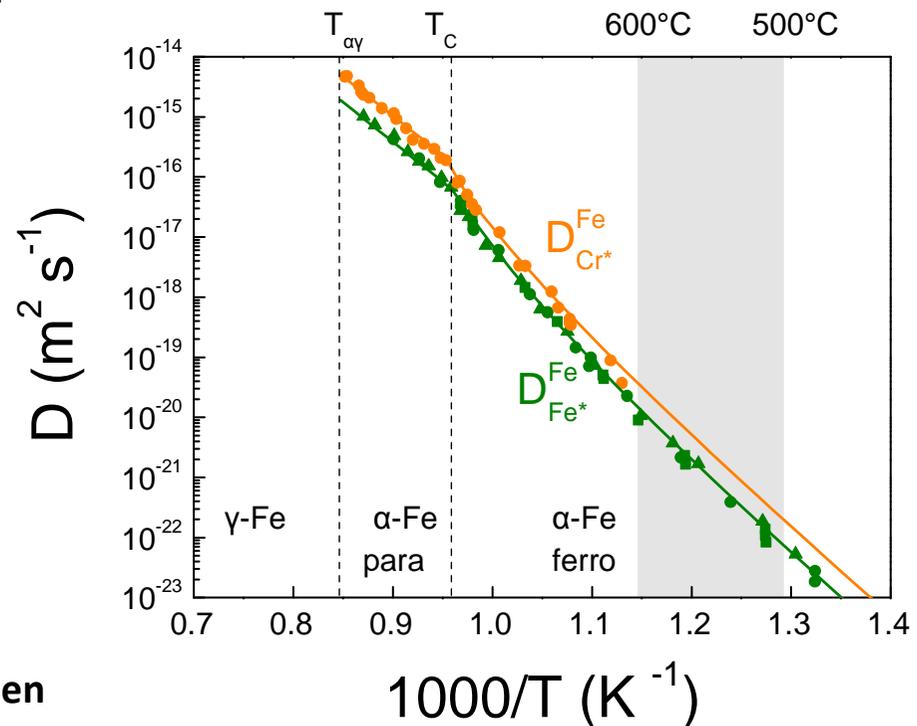
Entropies de vibration (Fe ferromagnétique) : $\Delta S_V^{for}(Fe) = 4.1k_B$ (DFT, Lucas & Schaüblin, 2009)
 $\Delta S_V^{mig}(Fe) = 2.1k_B$ (Athènes & Marinica, 2010)

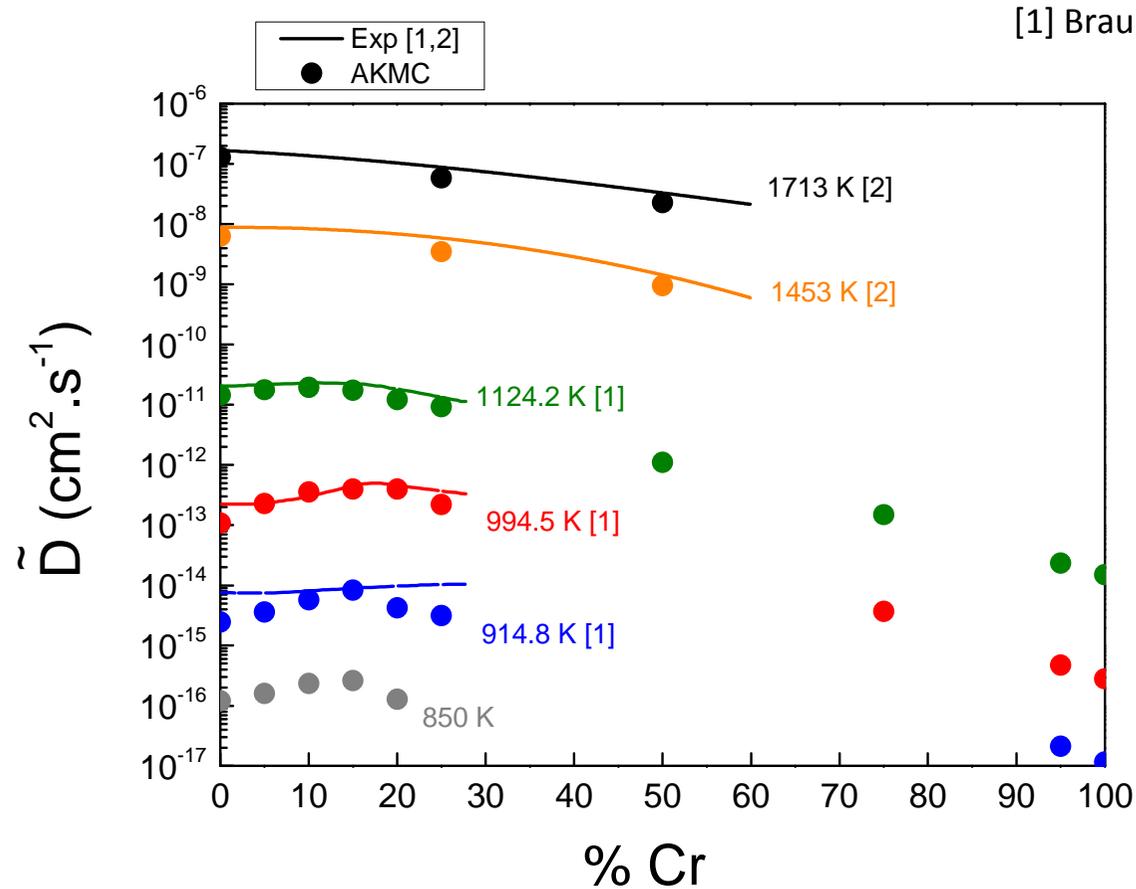
- Accélération lors de la transition ferro-paramagnétique → corrections des barrières, ajustées sur les données expérimentales (coefficients de diffusion de traceurs, coefficients d'interdiffusion)

coefficients de diffusion de traceurs dans le fer pur :



T_c diminue rapidement avec la concentration en chrome





[1] Braun & Feller-Kniepmeier, 1985

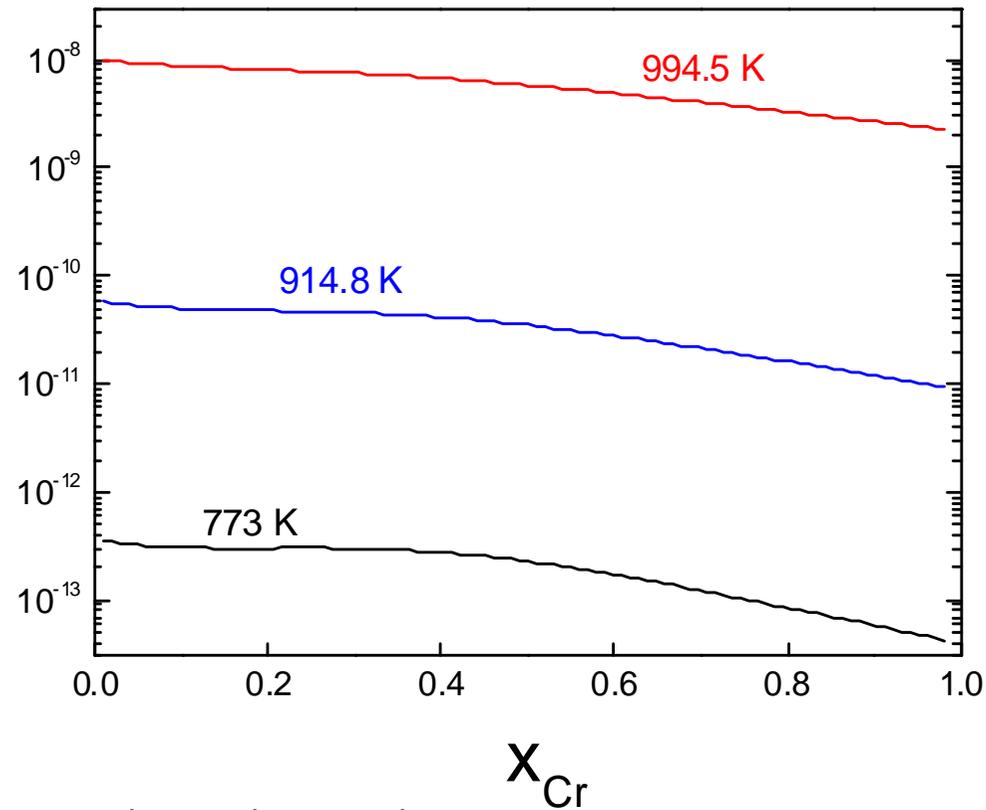
[2] Jönsson 1995

- pas de données expérimentales en dessous de 900K
- Les coefficients d'interdiffusion diminuent rapidement avec la teneur en chrome
- il est important de bien prendre en compte la concentration d'équilibre des lacunes

[1] Braun & Feller-Kniepmeier, 1985

[2] Jönsson 1995

Equilibrium
vacancy concentration
 C_{eq}



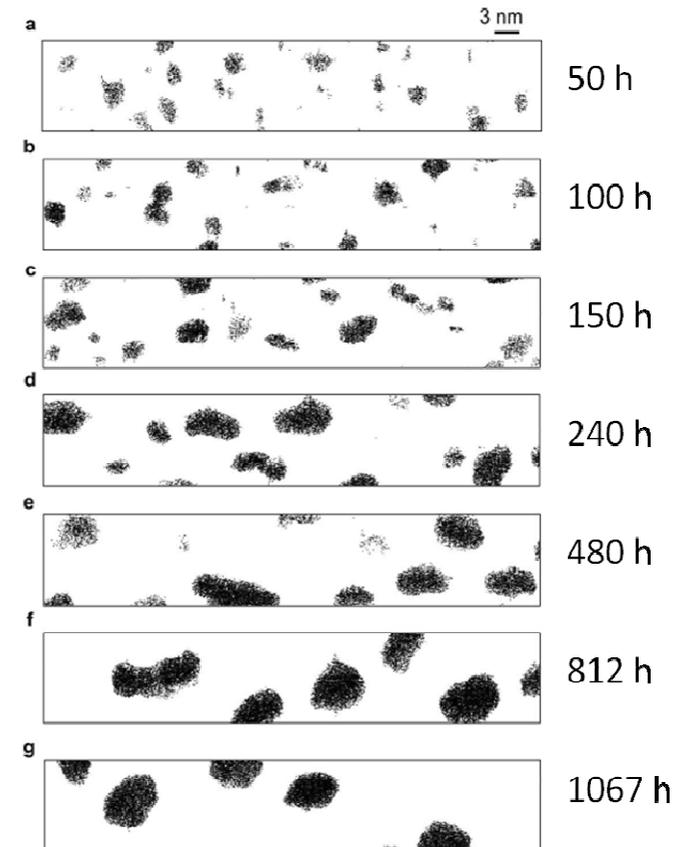
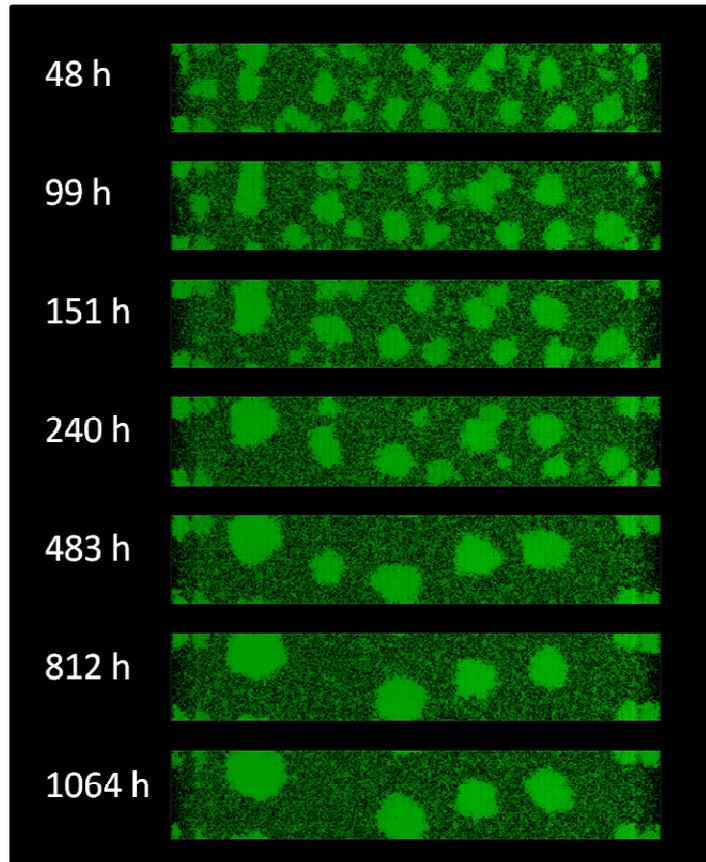
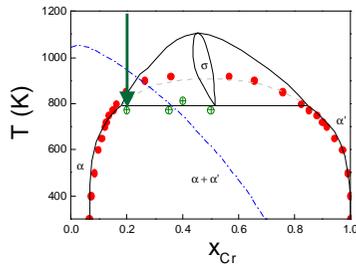
- pas de données expérimentales en dessous de 900K
- Les coefficients d'interdiffusion diminuent rapidement avec la teneur en chrome
- il est important de bien prendre en compte la concentration d'équilibre des lacunes

Cinétiques de décomposition α - α' : AKMC vs 3DAP

Fe-20%Cr T = 500°C

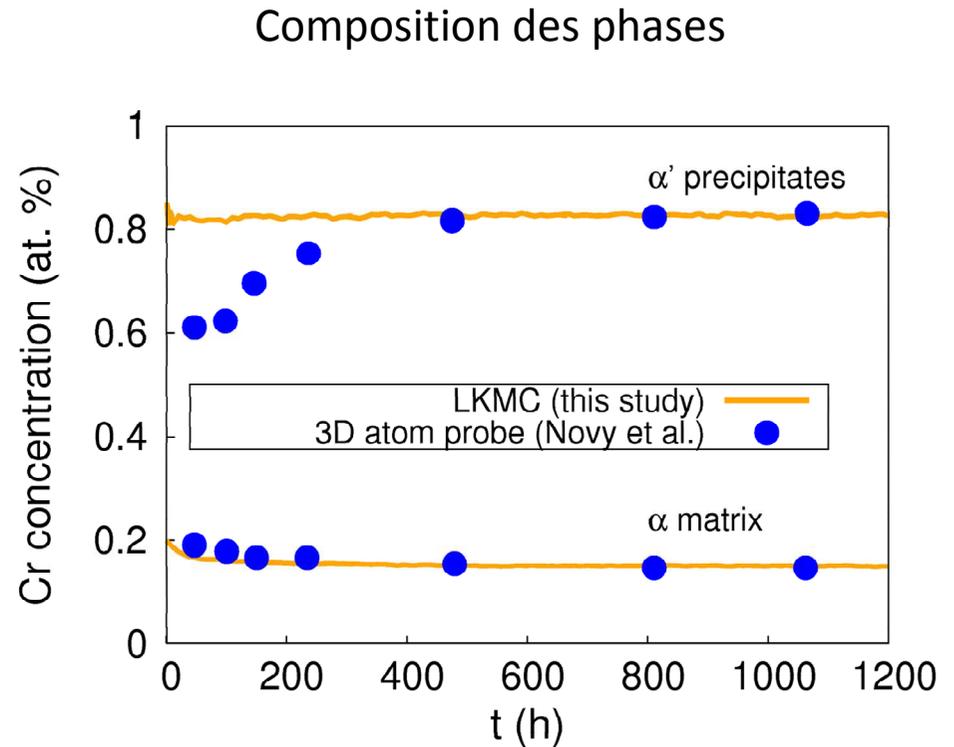
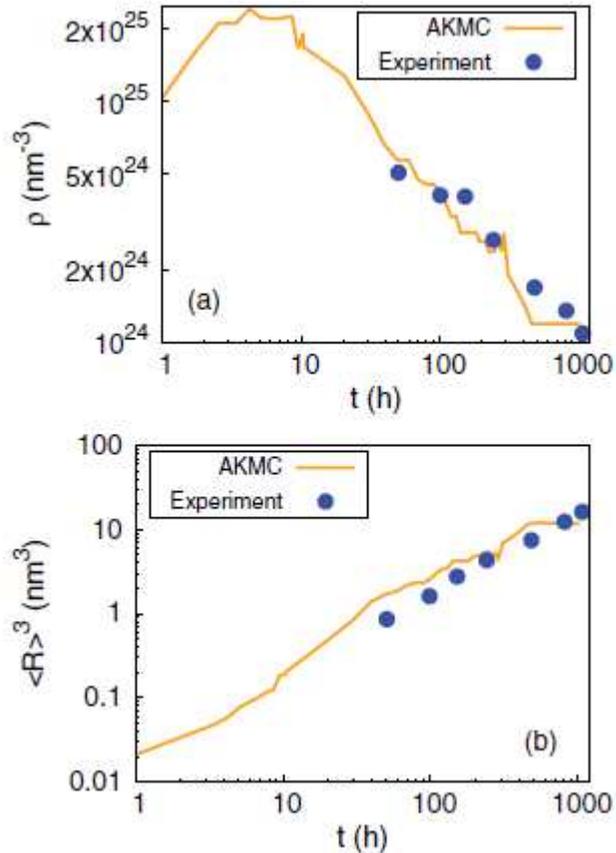
AKMC (E. Martinez et al. PRB2012)

3D atom probe (Novy et al, JNM 2009)



Cinétiques de décomposition α - α' : AKMC vs 3DAP

Fe-20%Cr T = 500°C décomposition en régime de nucléation croissance



L'évolution de la composition des précipités α' est plus rapide que celle mesurée en sonde 3D.

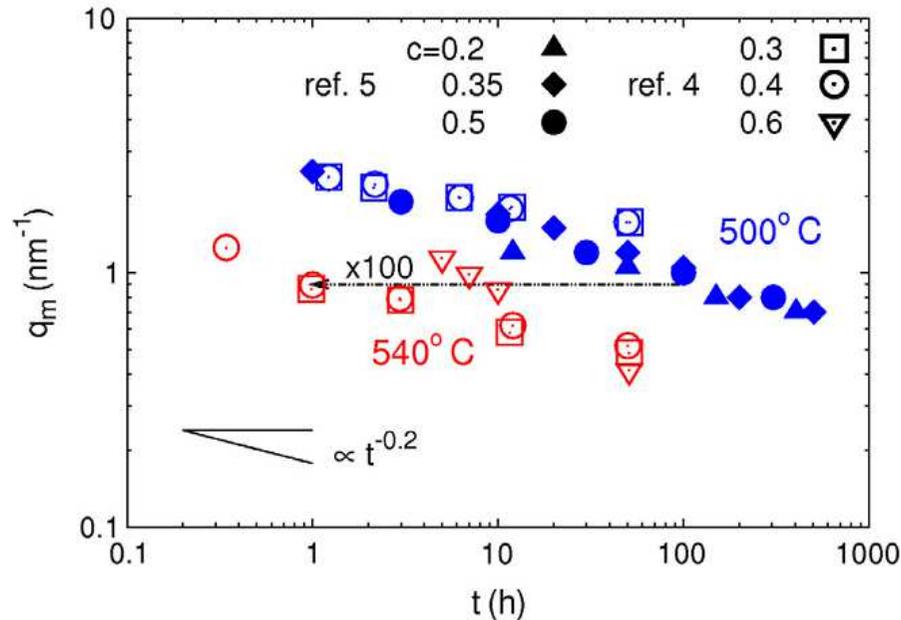
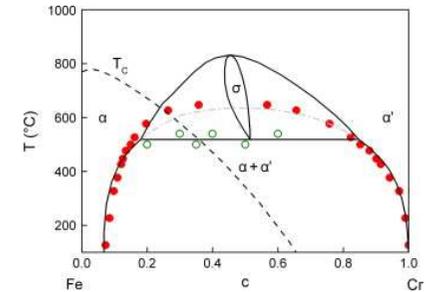
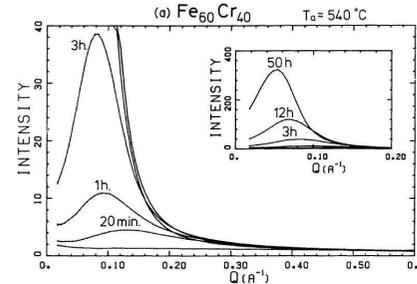
Small Angle Neutron Scattering experiments

- Expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

500°C: Bley (1992)

540°C: Furusaka et al. (1986)

540°C: Furusaka et al. (1986)

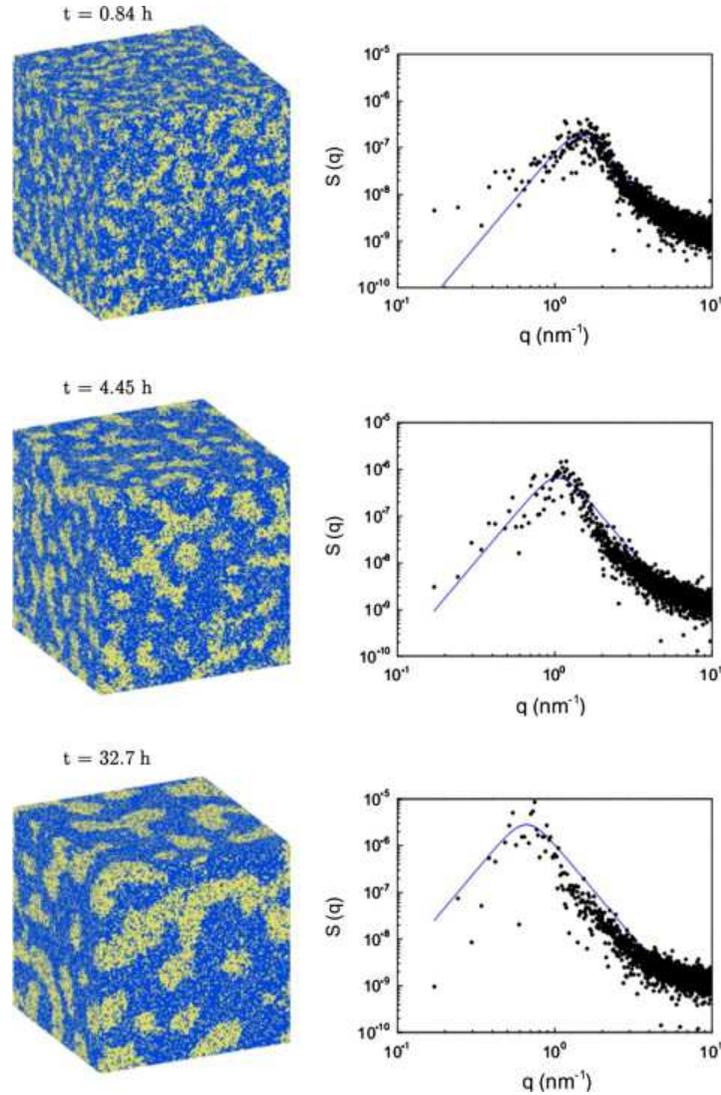


Pas d'effet significatif de la teneur en Cr
 Mais une très forte accélération entre 500 et 540°C
 $q_m \approx t^{-0.2}$ contribution de la diffusion aux interfaces

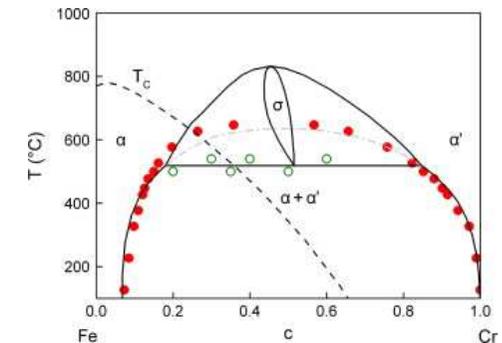
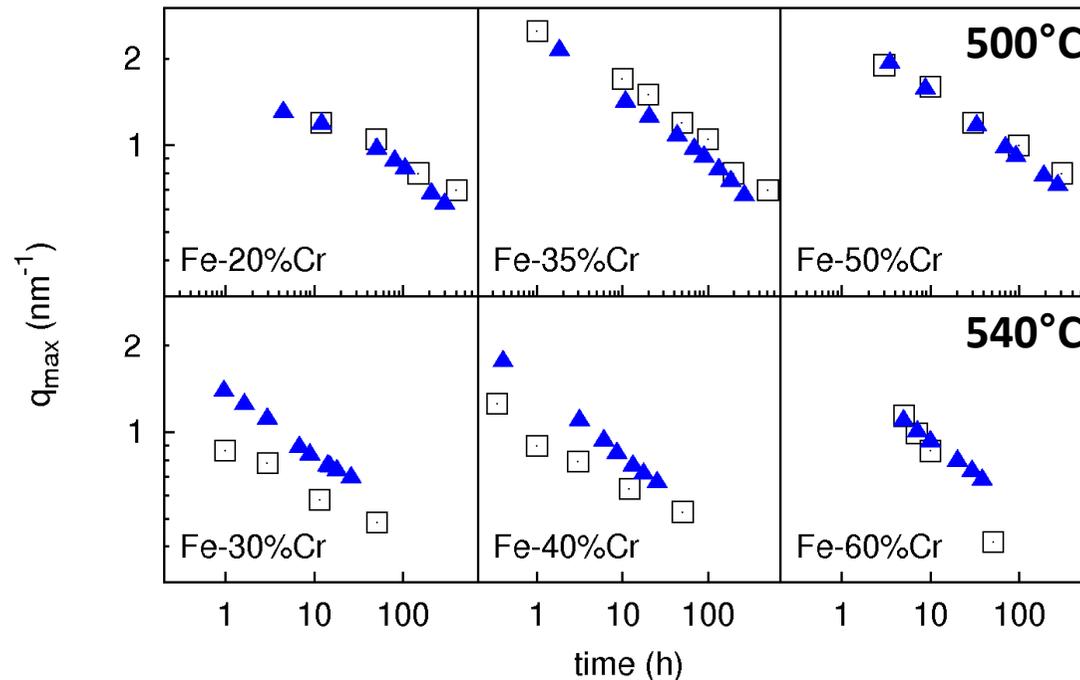
AKMC simulations Fe-40%Cr 540°C

O. Senninger et al
Acta Mater. 2014

Facteur de structure



- AKMC : O. Senninger et al. Acta Mater. 2014

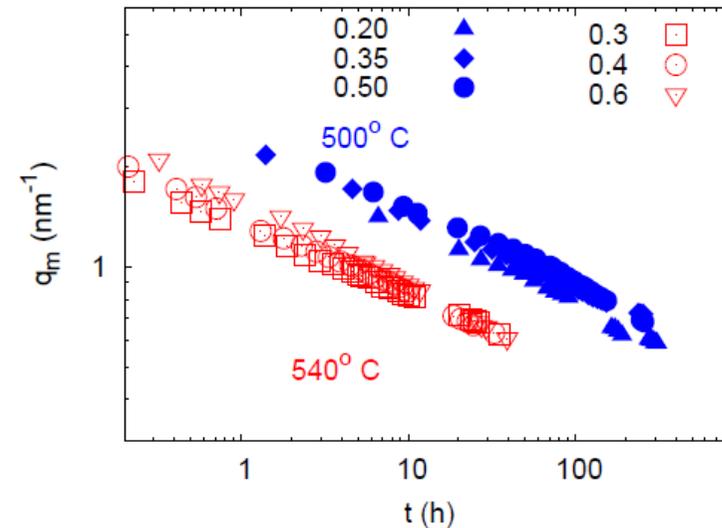
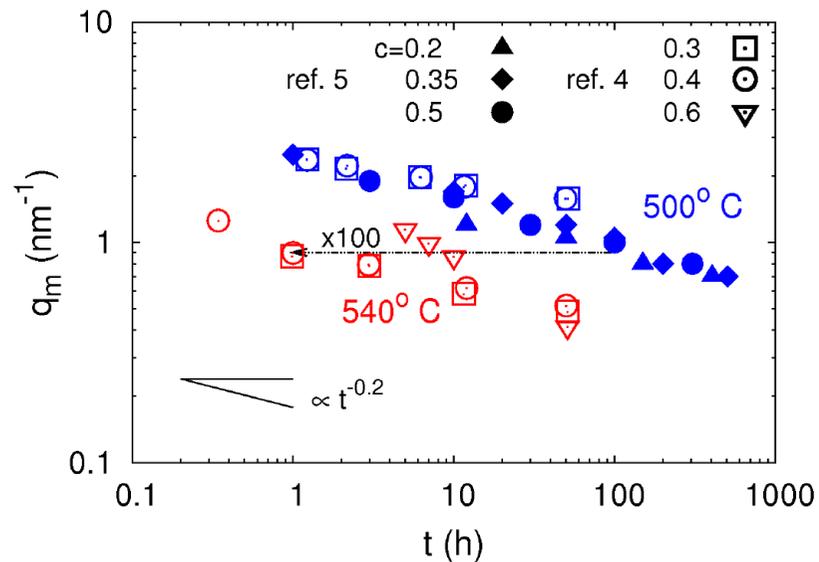


- SANS experiments
- ▲ AKMC simulations
- AKMC simulations without magnetic correction

- Transition magnétique \rightarrow accélération de la diffusion \rightarrow accélération de la décomposition au dessus de 35% Cr (chute de T_c)
- La correction des barrières permet un meilleur accord avec les expériences
- L'accélération persiste au temps longs : contribution de la diffusion aux interfaces

Cinétiques de décomposition α - α' : AKMC vs DNPA

- Le fort effet de température est en partie dû à la transition magnétique
- Le faible effet de la composition peut s'expliquer par la compétition entre l'augmentation de la force motrice et la diminution des coefficients de diffusion



Cinétiques avec potentiel empirique

- Simulations AKMC - avec le potentiel 2BM
Pareige (JAP 2009)
Bonny et al (PRB 2009)
Pas de calcul de phonons -> limite de solubilité trop faible (8% à 500°C, exp: 15%)

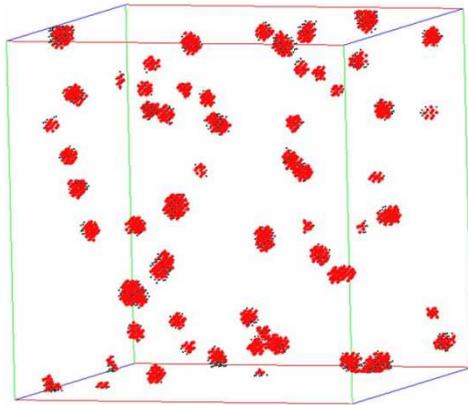
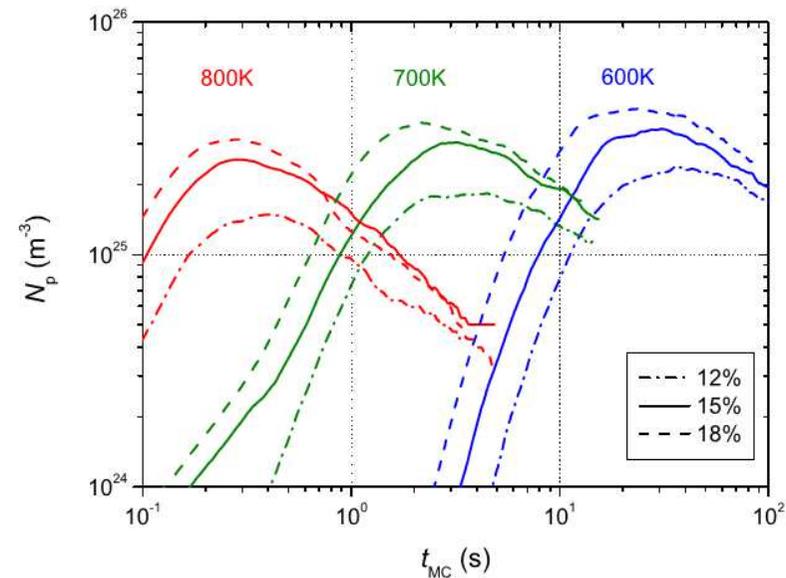
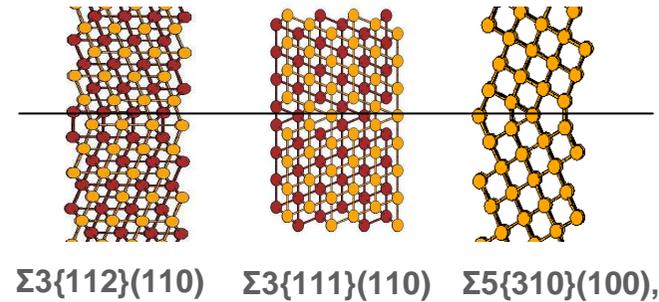
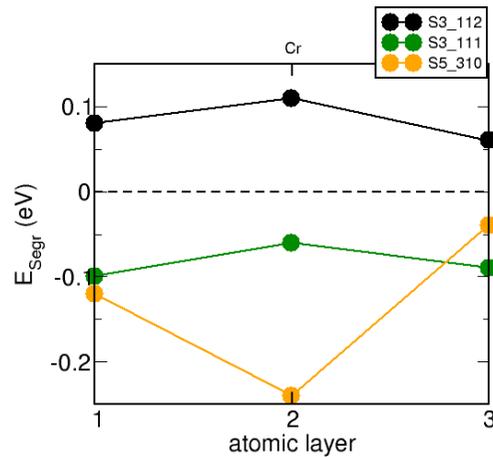


FIG. 9. (Color online) 3D distribution of atoms in the Fe-9 at. % Cr aged at 773 K in an 18 nm simulation box for 1.3×10^4 s. Only atoms that are inside a sphere of radius equal to 0.7 nm, which contains at least 30% of Cr, are visualized.

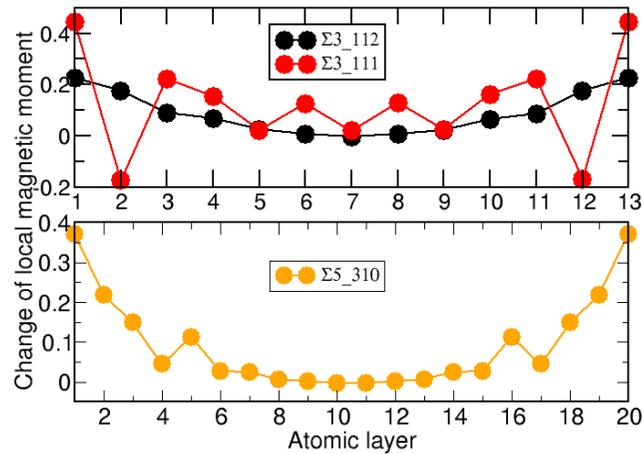


Ségrégation d'équilibre aux joints de grains

- DFT calculations of Cr segregation at GB (dilute alloys, Chu-Chun Fu)
- Segregation energy of isolated Cr: depends on the type of GB and local magnetic environments



Preferential sites: significant increase of Cr local moment
(large Fe local moment)



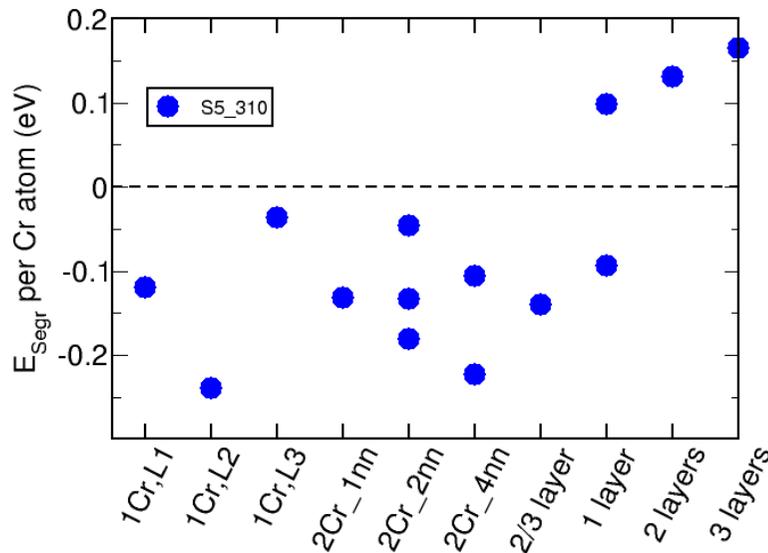
Cr: $\Delta\mu/\mu_0$	$\Sigma 3_{112}$	$\Sigma 3_{111}$	$\Sigma 5_{310}$
1 st layer	-0.02	0.25	0.40
2 nd layer	0.05	-0.15	0.15
3 rd layer	0.03	-0.02	0.14

Ségrégation d'équilibre aux joints de grains

Interaction between Cr atoms

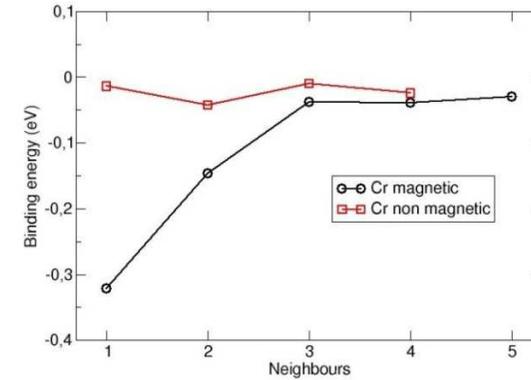
E^b Cr-Cr(eV)	bulk	$\Sigma 5_{310}$ (L1, L1)	$\Sigma 5_{310}$ (L2, L2)	$\Sigma 5_{310}$ (L1, L2)
1nn	-0.32	-	-	-0.10
2nn	-0.14	-0.15	-0.12	-0.09
4nn	-0.04	0.03	0.03	-

- Cr-Cr repulsion (negative binding energy) due to magnetic frustrations (reduction of μ_{Cr} for 1nn and 2nn)
- Less repulsive at GBs than in the bulk



He and C: very strong segregation (any type of GB)

Cr-Cr interaction in the bulk



Data to parameterize effective interaction models:

Cr segregation energy becomes positive (non-segr) with increasing Cr concentration in the GB region, (wrt. isolated Cr in the bulk)

But, GB segregation is still favorable compared with concentrated Cr region in the bulk:

Typical segregation energies range from -0.06 to 0.29 eV/Cr

Vacancy jump barrier in the GB = 0.3 eV

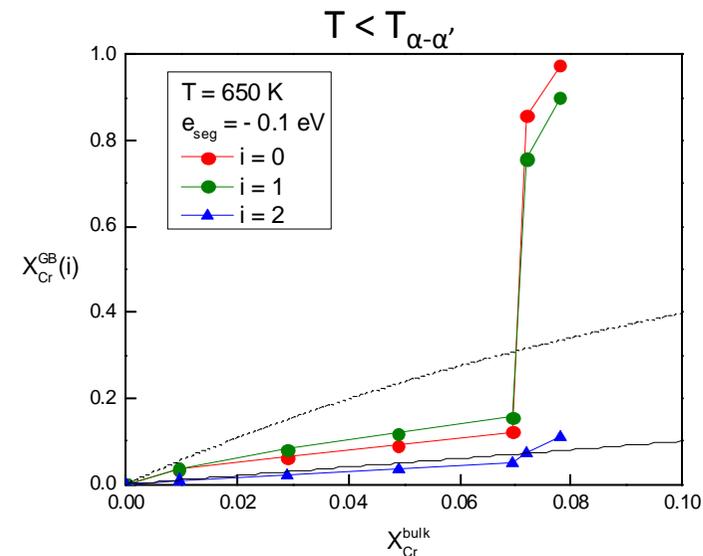
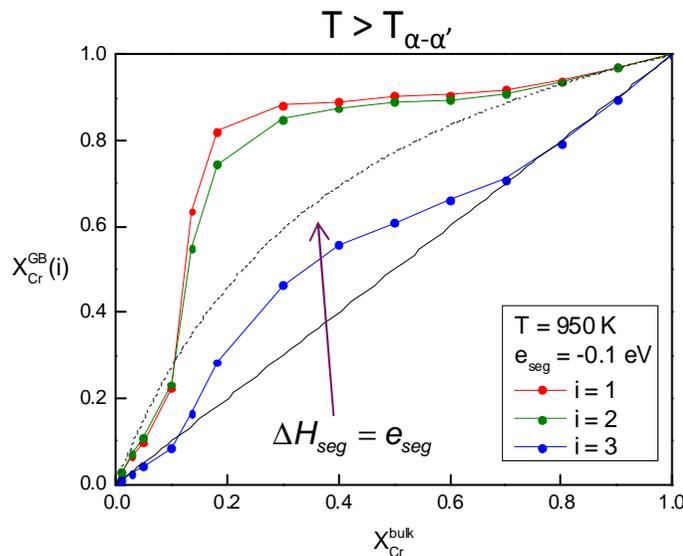
Cr migration barriers in GB are ongoing

Isothermes de ségrégation

- DFT : in the dilute limit $e_{\text{seg}} \sim 0.1$ eV
- Beyond the dilute limit :
- segregation profiles on the GB ($i = 1$) and neighboring layers ($i = 2,3$)
- $e_{\text{seg}} = -0.1$ eV on GB and GB ± 1
- $\langle 110 \rangle$ direction

$$\frac{X_{\text{Cr}}^{\text{GB}}}{1 - X_{\text{Cr}}^{\text{GB}}} = \frac{X_{\text{Cr}}^{\text{bulk}}}{1 - X_{\text{Cr}}^{\text{bulk}}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{seg}}(X_{\text{Cr}}^{\text{bulk}})}{k_B T}\right)$$

$$\lim_{X_{\text{Cr}} \rightarrow \infty} \Delta H_{\text{seg}}(X_{\text{Cr}}^{\text{bulk}}) = e_{\text{seg}}$$



- Below 10%Cr : ordering tendency opposes the segregation
- Above 10%Cr : unmixing tendency enhances the segregation
- The change has a strong impact of the equilibrium segregation profile (\neq surface segregation)

Ségrégation avec un potentiel empirique

- Avantage: peut prendre en compte la structure atomique réelle du joint de grains, de la surface, de la dislocation, etc...
- Exemple : Terentyev et al (2011)
Monte Carlo (équilibre) – potentiel 2BM
ségrégation sur des joints de grains

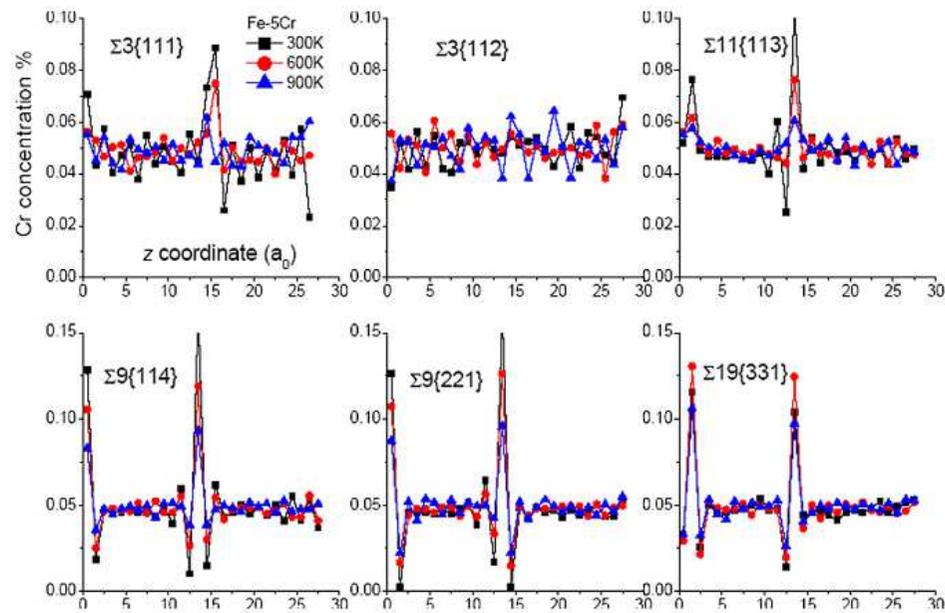


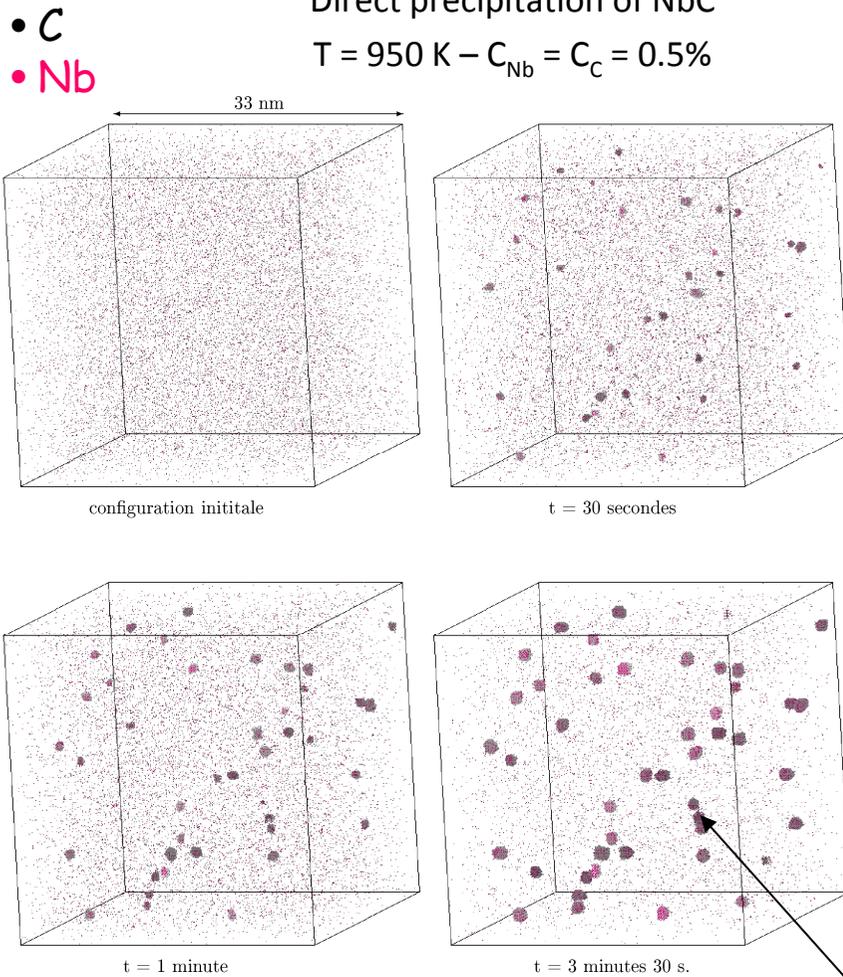
Fig. 3. Concentration profiles of Cr in the Fe-5Cr bi-crystals after MMC simulations at $T = 300, 600, 900$ K.

D_C (interstitial) \gg D_{Fe} and D_{Nb} (diffusion by vacancies)

Low supersaturations

Direct precipitation of NbC

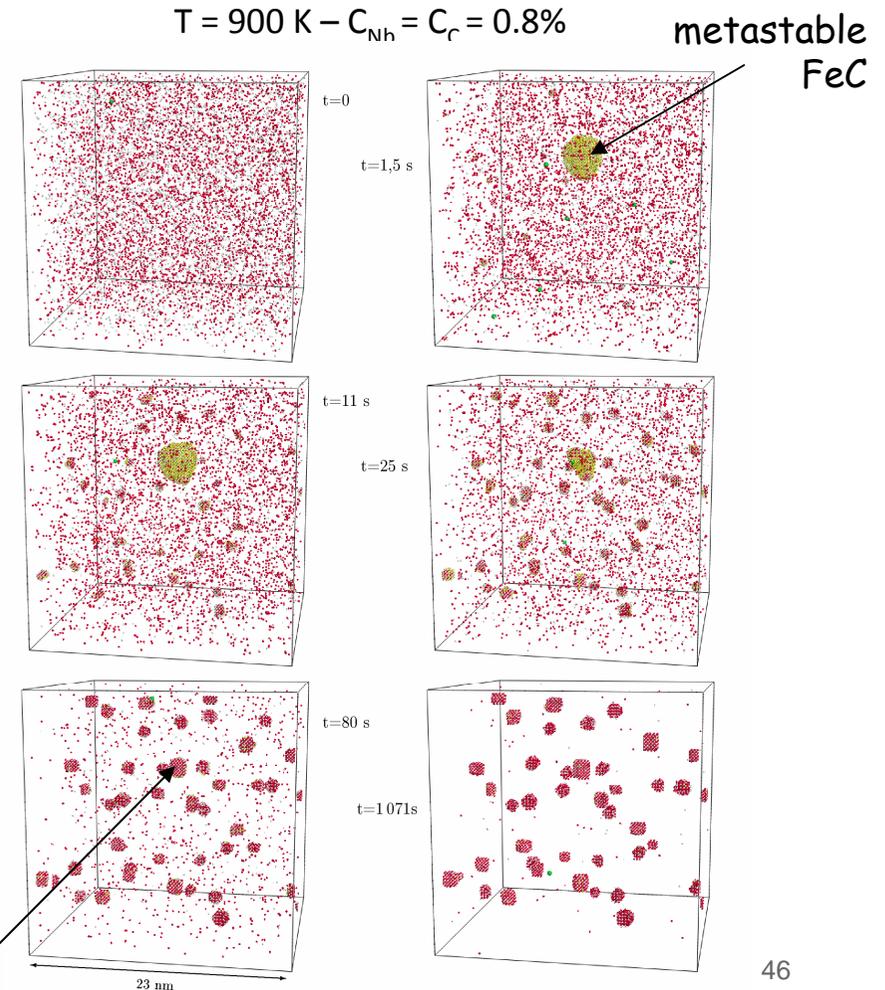
$T = 950 \text{ K} - C_{Nb} = C_C = 0.5\%$



High supersaturations

Transient precipitation of a metastable carbide

$T = 900 \text{ K} - C_{Nb} = C_C = 0.8\%$

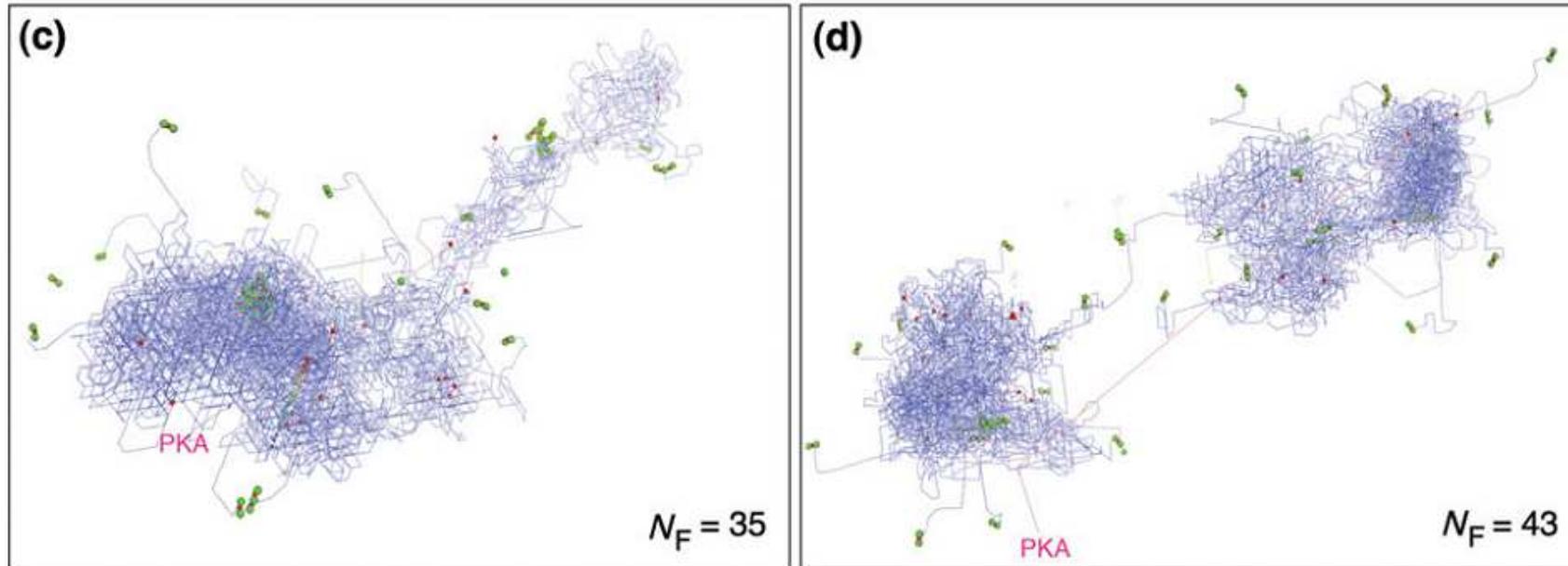


Alliages sous irradiation

Aux temps courts : dommage d'irradiation

- Irradiation aux ions et aux neutrons : cascades de déplacements**

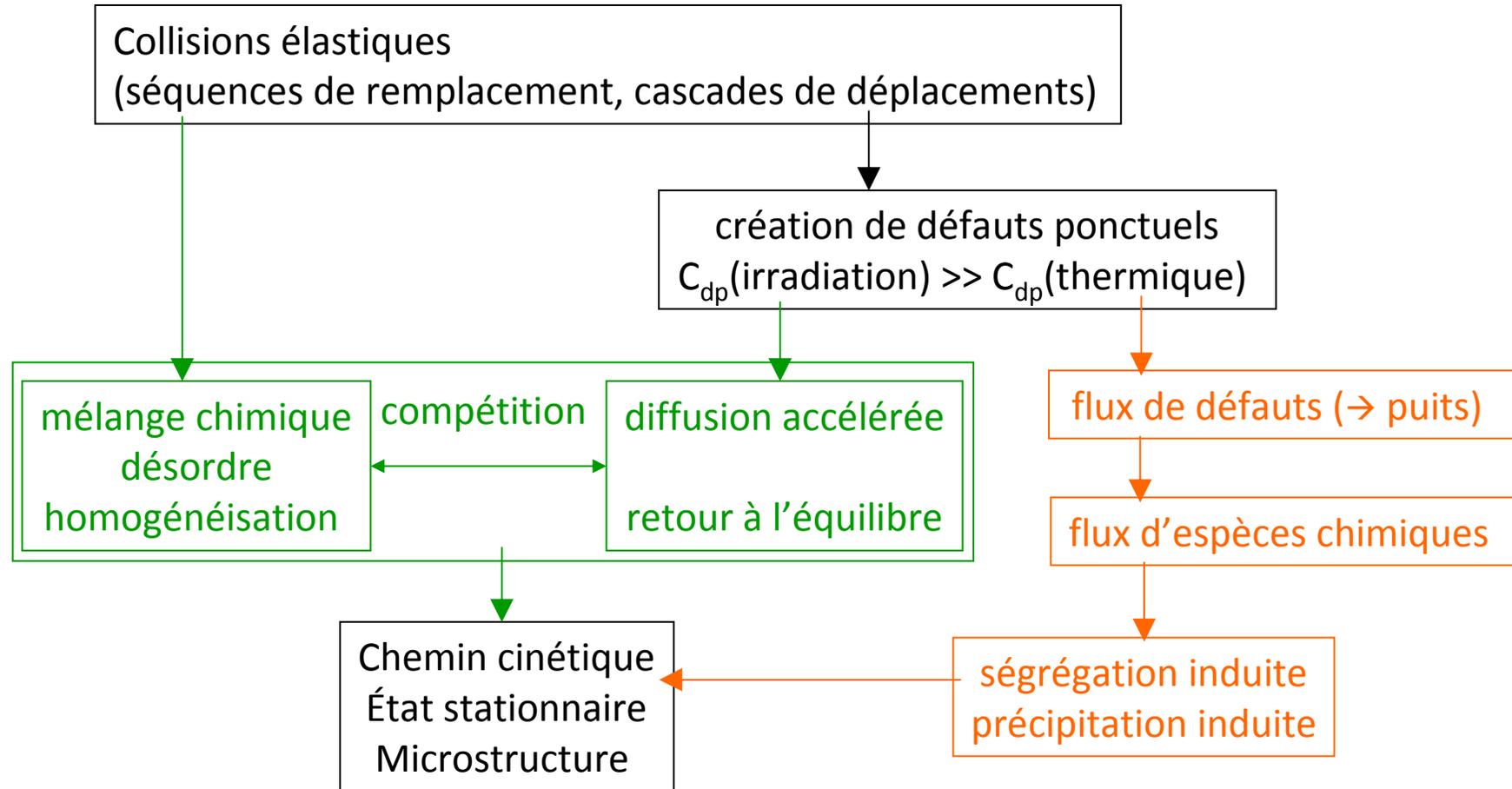
Simulation de dynamique moléculaire dans le fer- α ($E_{\text{PKA}} = 20 \text{ keV}$, 20 ps)



E.A. Calder (2010)
EAM potential
Molecular Dynamics

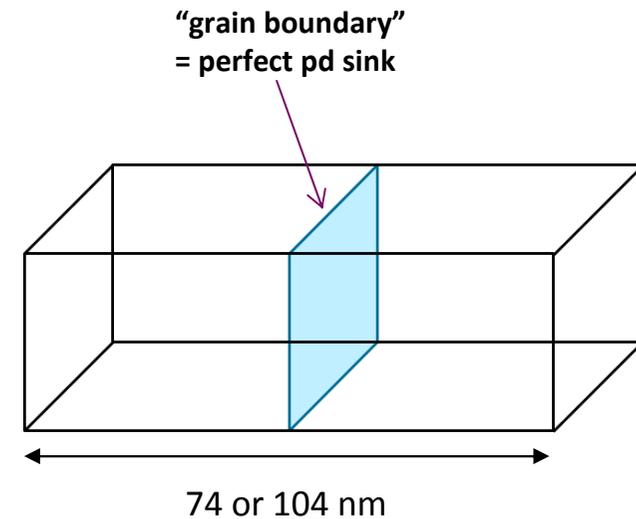
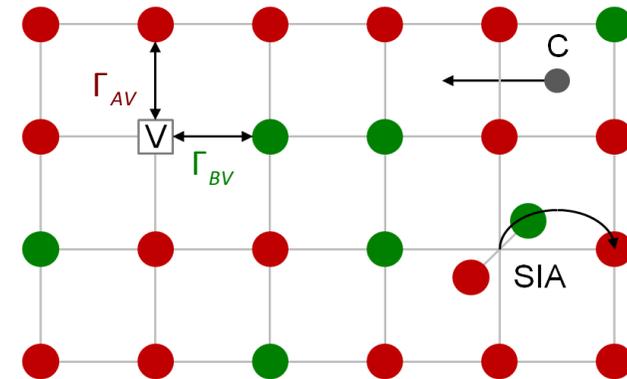
- Création de lacunes (V), d'auto-interstitiels (I) et d'amas de défauts
- A long terme :
 - accélération de la diffusion \rightarrow accélération du retour vers l'équilibre thermodynamique
 - élimination des défauts ponctuels en excès \rightarrow flux de solutés \rightarrow ségrégation induite par l'irradiation
 - remplacements (changements de sites) \rightarrow dans les alliages, mélange chimique
- Irradiation aux électrons:** création \sim homogène de paires de Frenkel (V/I), pas d'amas de défauts

Comportement à long terme



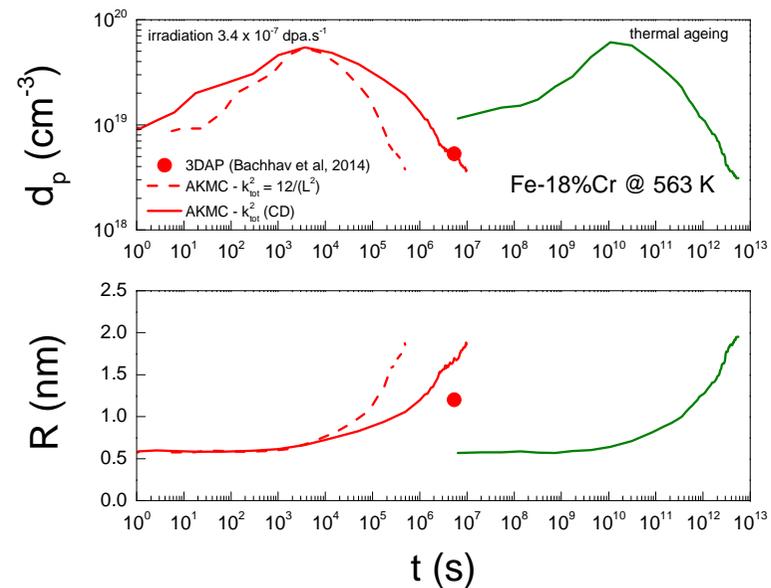
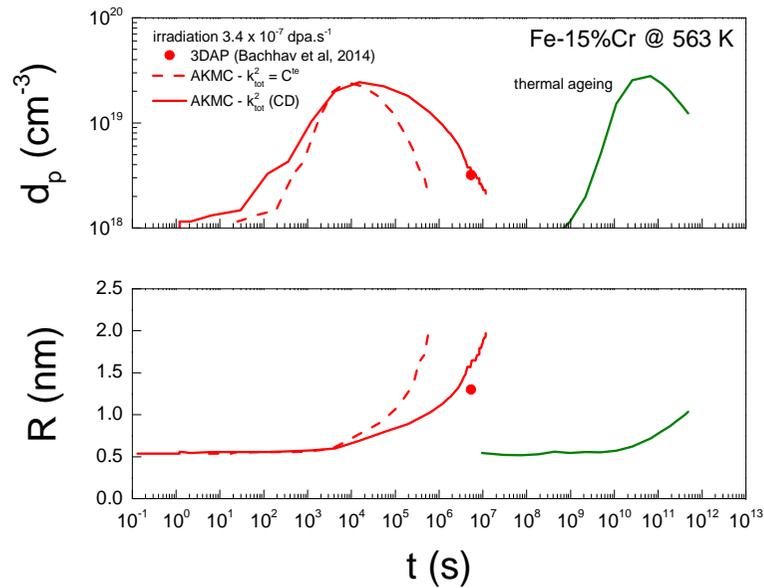
Diffusion model under irradiation

- Diffusion :
 - Vacancies (V)
 - Self-interstitial atoms (SIA) : $\langle 110 \rangle$ dumbbells
 - Direct interstitials (C)
- The migration barriers are computed with a broken-bond model
 - with composition and temperature pair interactions
 - fitted on DFT calculations
- Formation of isolated Frenkel pairs (e- irradiation) with replacement collision sequences or small replacement cascades
- Elimination of V and SIA
 - by mutual recombination
 - by annihilation on a perfect sink



Acceleration of precipitation

- comparison AKMC/3DAP



- AKMC simulations predict a string acceleration by irradiation ($\times 10^7$), due to the point defect supersaturation
- A discrepancy with 3DAP kinetics (~20-30)
- Mainly due to the sink density \rightarrow point defect concentrations

Precipitation under irradiation

- 3D Atom Probe of α' precipitation, neutron irradiation in supersaturated alloys

Bachhav et al Scripta Mater. 74 (2014) 48

V. Kuksenko et al, JNM 432 (2013) 160

- AKMC simulations

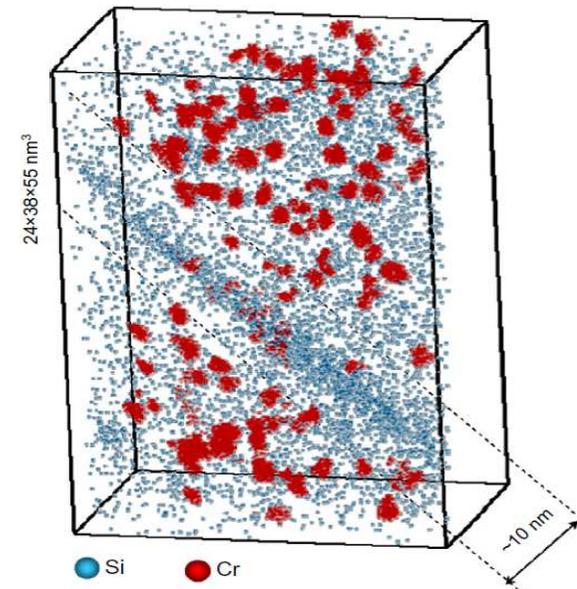
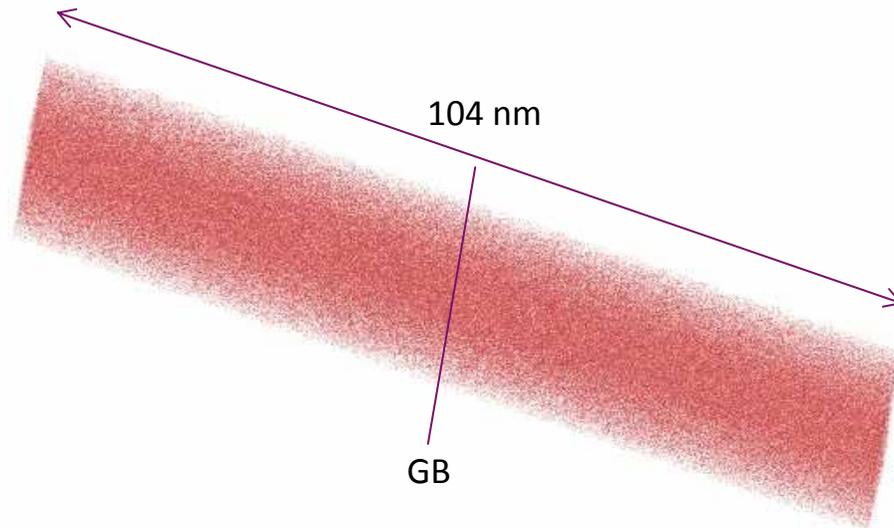
Fe-18%Cr @ 563 K, $3.4 \times 10^{-7} \text{ dpa}\cdot\text{s}^{-1}$

Kuksenko et al
(2012)

3DAP

Fe-12%Cr

300°C – 0.6 dpa

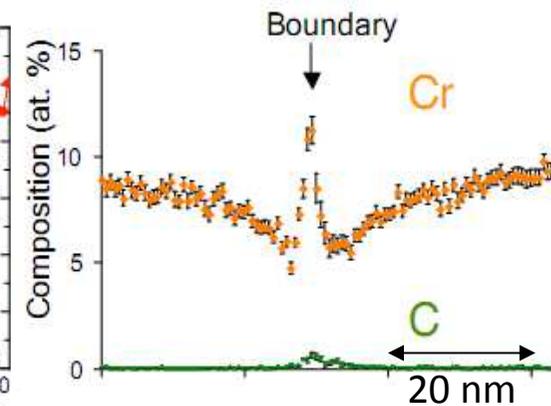
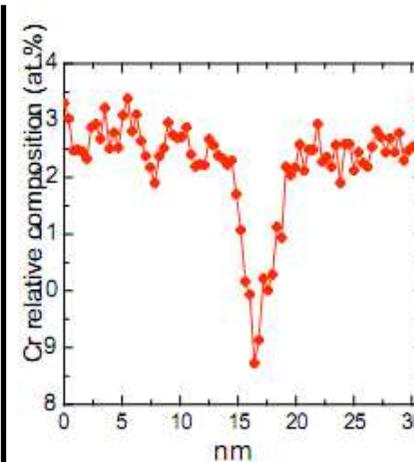
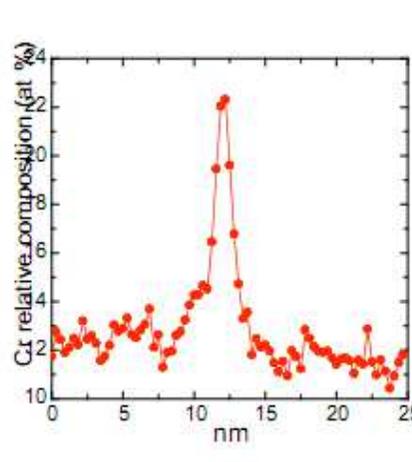
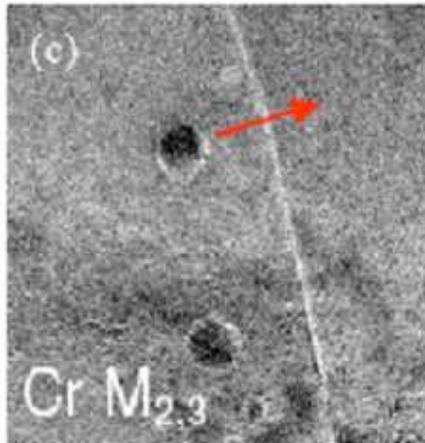


Radiation Induced segregation

- RIS in Fe-Cr alloys: observations sonde 3D (E. Marquis Oxford)

ODS - 12% Cr – after thermal ageing

under irradiation (Fe ions)



- At technological problem : may lead to a depletion of Cr at grain boundaries
→ Loss of corrosion resistance, embrittlement

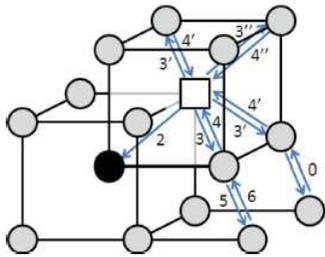
- A non-equilibrium segregation, due to the excess of point defects:
Fluxes of point defects towards sinks (GBs, dislocations, surfaces) □ fluxes of Fe and Cr □ local change of composition

Thermodynamics of Irreversible Processes :
$$J_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j$$

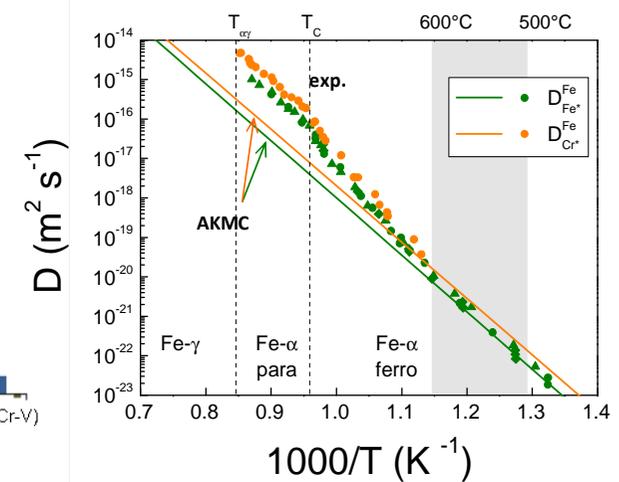
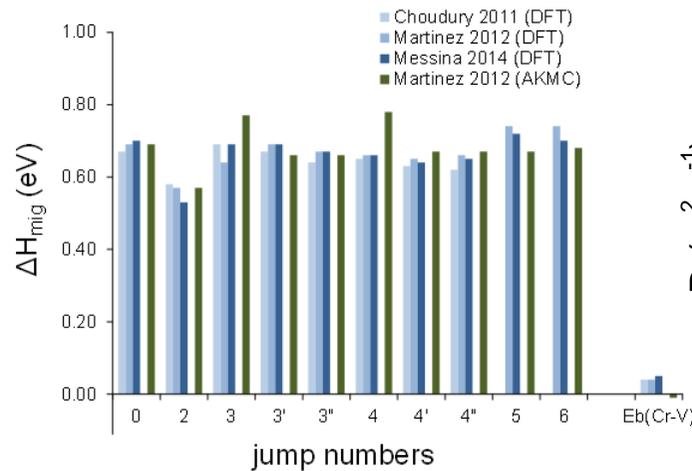
■ Vacancies

weak Cr-V interactions

low W_2 barrier :



$$\rightarrow D_{Fe}^{Cr^*} > D_{Fe}^{Fe^*}$$



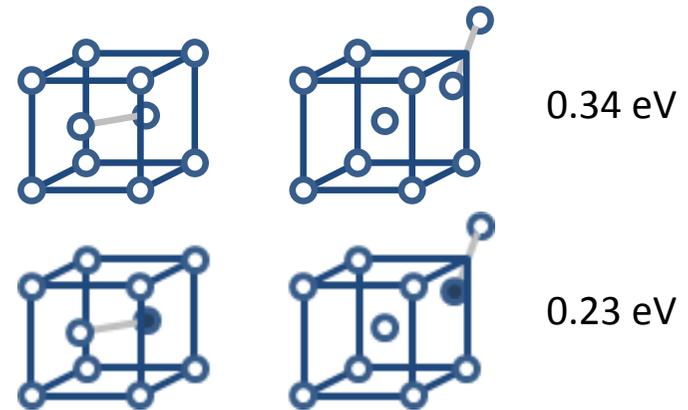
■ Self-interstitials

in dilute Fe-Cr alloys : $\langle 110 \rangle$ dumbbells

the mixed-dumbbell is stable ($E_b = +0.02$ eV) and has a low migration barrier

\rightarrow preferential diffusion of Cr by SIA

■ see Olsson, JNM (2009)



AKMC: Lij coefficients

$$J_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j$$

L_{ij} : Onsager coefficients, AKMC simulations : $L_{ij} \propto \frac{\langle R_i R_j \rangle}{6t}$

- In Fe Cr alloys :

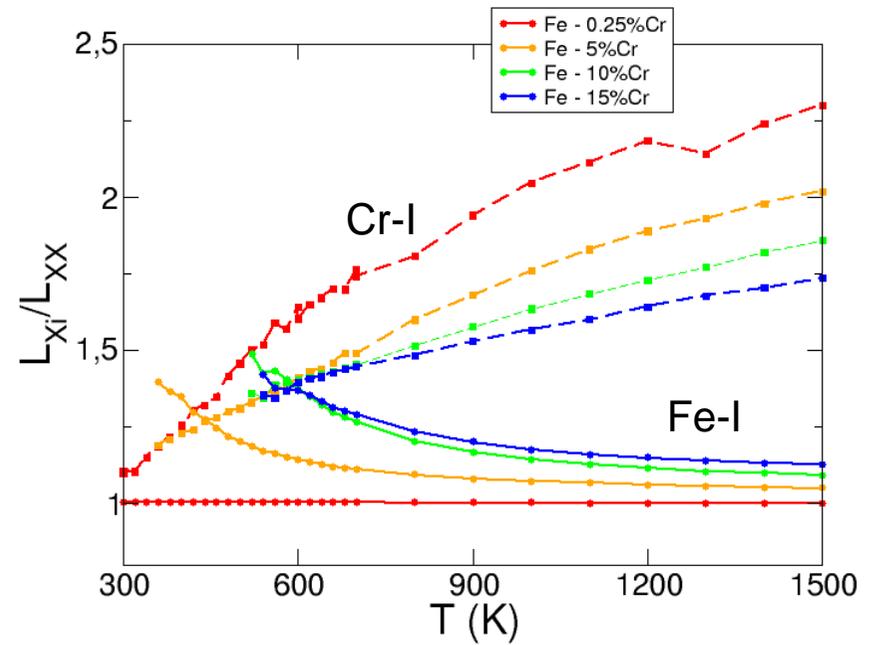
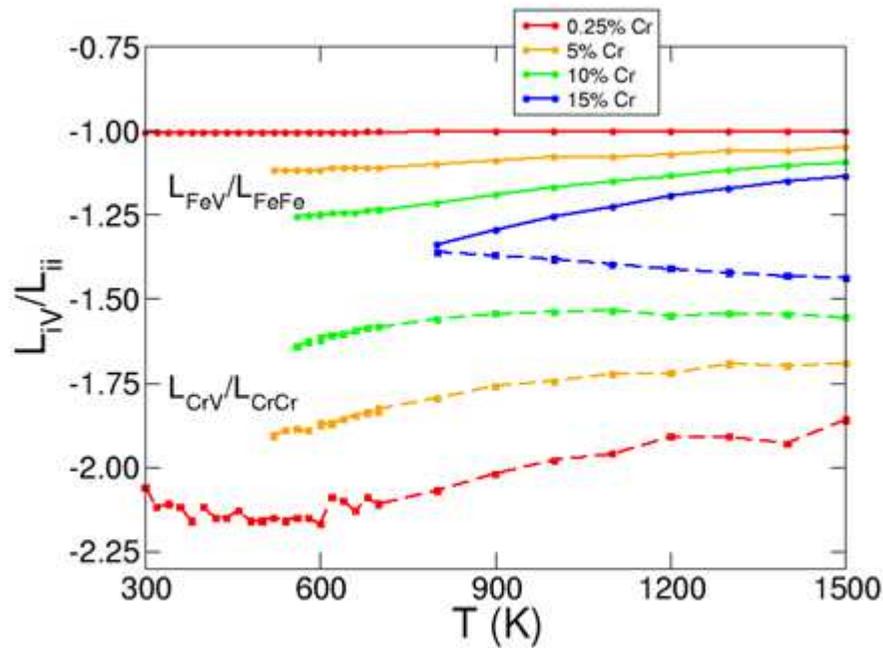
Low barrier for Cr-V exchanges

no drag effect

$L_{CrV} < 0$

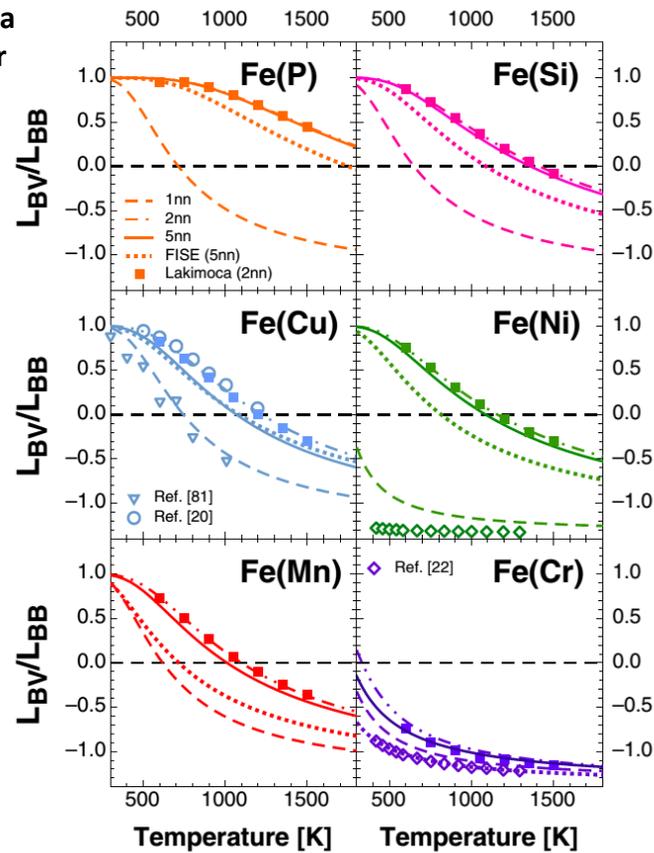
rapid migration of mixed dumbbells

$L_{CrI} > 0$

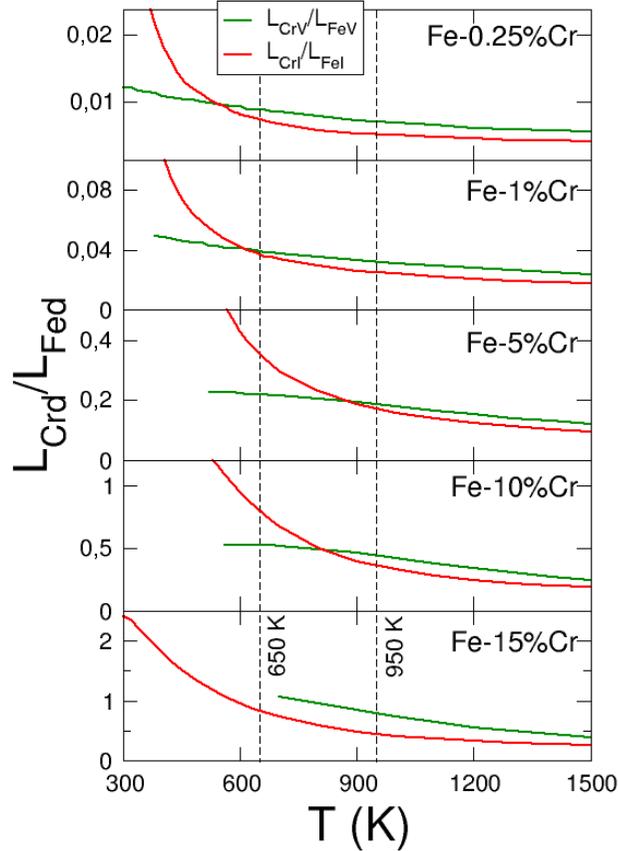


- Dans les alliages dilués : des méthodes efficaces (SCMF)

L. Messina
M. Nastar
(2010)

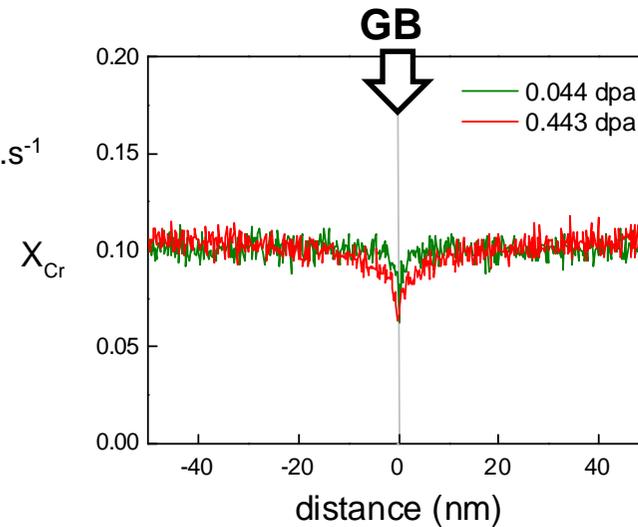
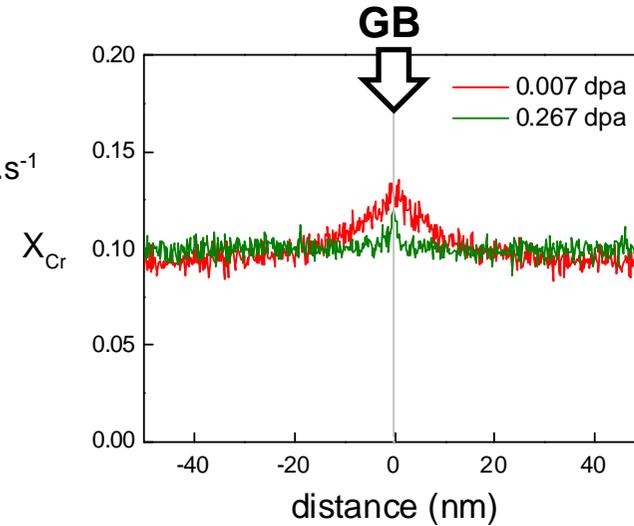


AKMC: Radiation Induced Segregation Profiles



Fe-10%Cr
 T = 650 K, 10^{-6} dpa.s⁻¹

Fe-10%Cr
 T = 950 K, 10^{-3} dpa.s⁻¹

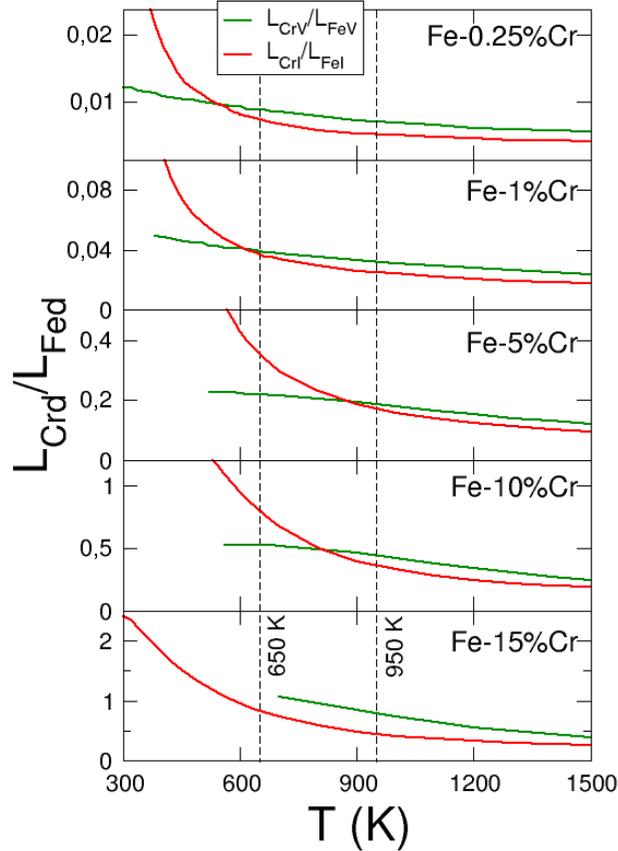


Steady-state profiles :

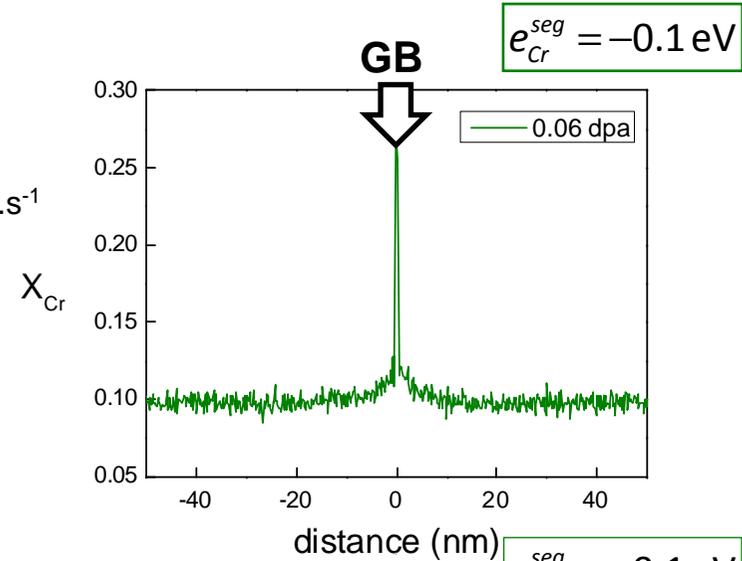
$$\nabla C_{Cr} \propto - \left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} \right) \nabla C_V$$

one expects an enrichment of Cr at sinks at low T, a depletion at high T

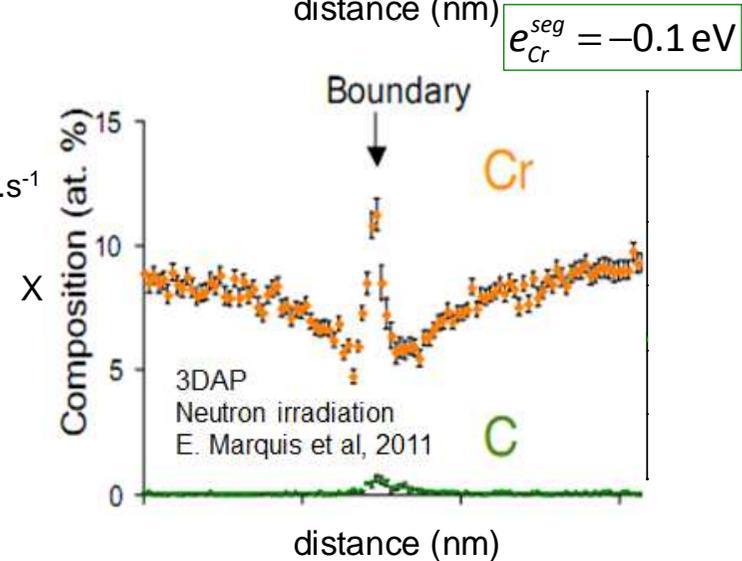
AKMC: Radiation Induced Segregation Profiles



Fe-10%Cr
 T = 650 K, 10^{-6} dpa.s $^{-1}$



Fe-10%Cr
 T = 950 K, 10^{-3} dpa.s $^{-1}$



Steady-state profiles :

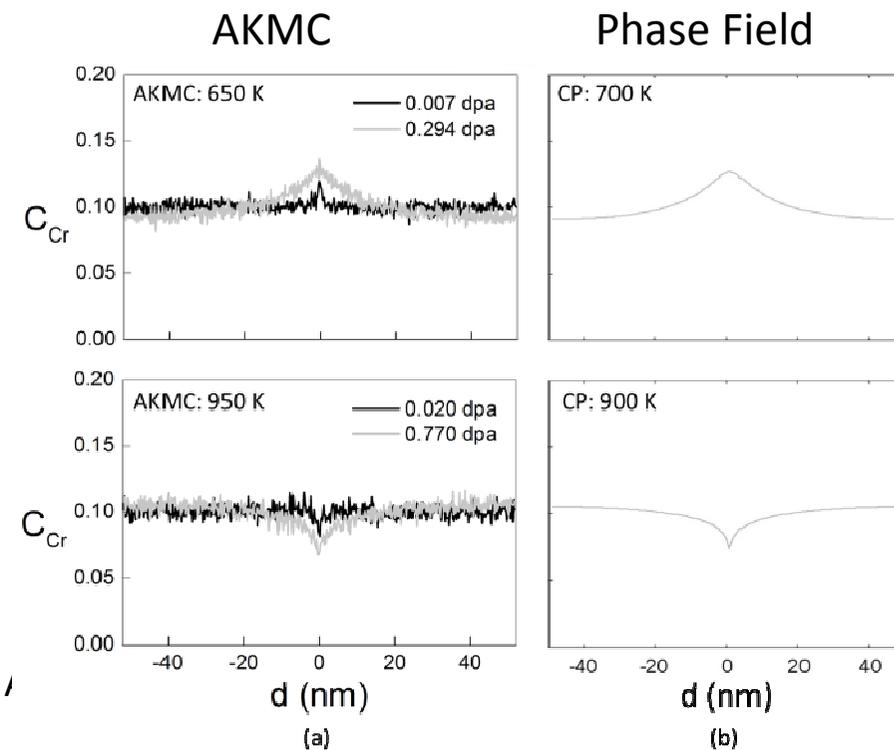
$$\nabla C_{Cr} \propto - \left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} \right) \nabla C_V$$

one expects an enrichment of Cr at sinks at low T, a depletion at high T

J.-B. Piochaud, A. Legris, M. Nastar, FS, L. Thuinet (2015)

$$J_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j$$

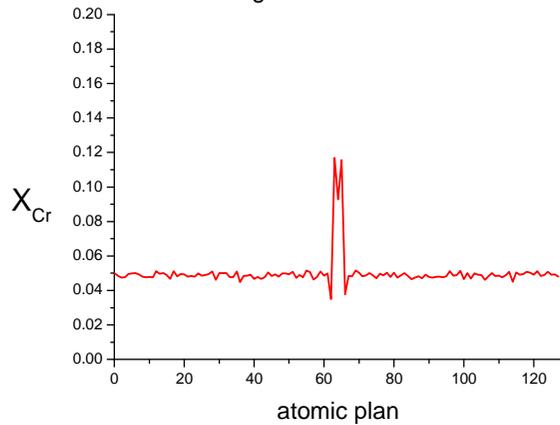
- Pair interaction model of Fe-Cr alloys
→ thermodynamic parameters (μ , κ)
→ L_{ij} coefficients
- Good agreement between AKMC and
• Phase Field
- Phase Field methods are much more rapid than /
- Can take into account long range elastic effects
-



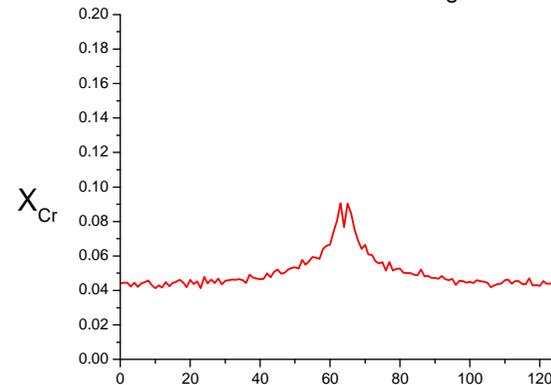
Segregation profiles : equilibrium + non-equilibrium

T = 650 K, Fe-5%Cr, AKMC simulations with $e_{seg} = -0.1$ eV on GB and GB±1

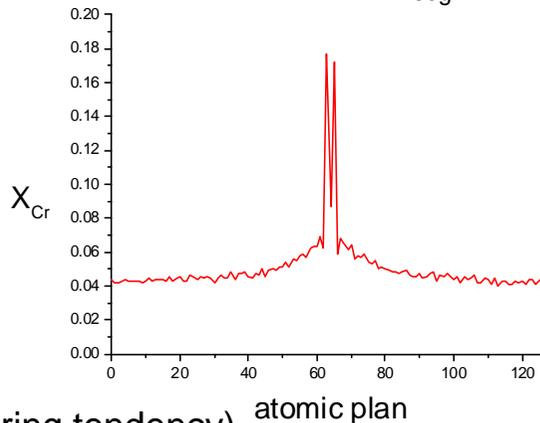
equilibrium, $e_{seg} = -0.1$ eV



10^{-6} dpa/s, 5.9 dpa, $e_{seg} = 0$



10^{-6} dpa/s, 5.9 dpa, $e_{seg} = -0.1$ eV atomic plan

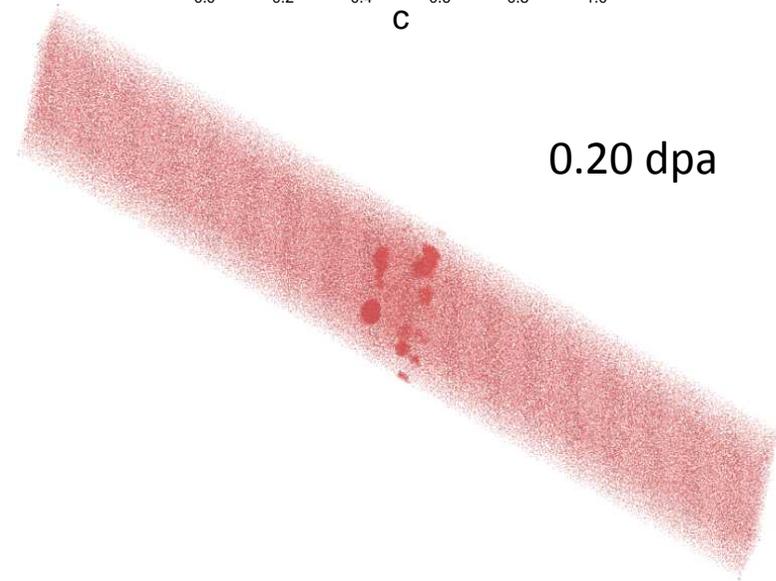
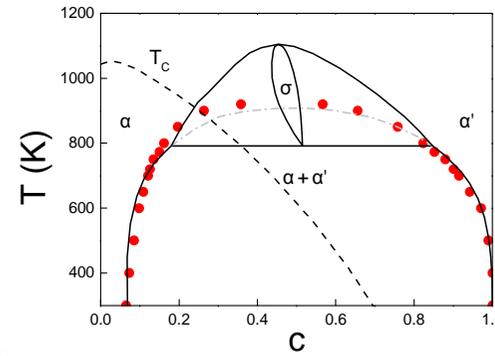
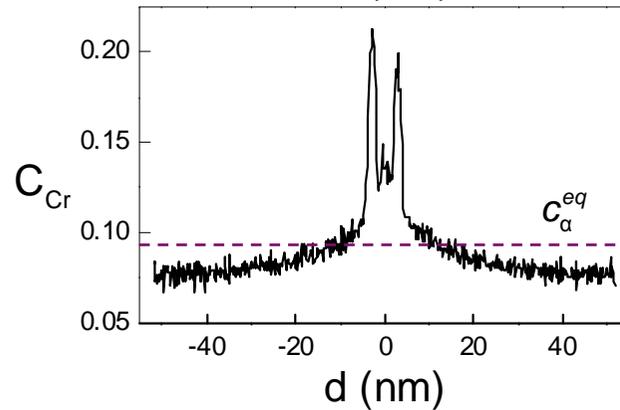
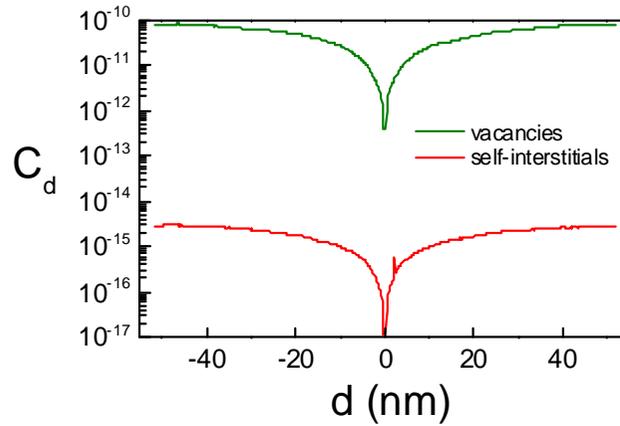


Non-monotonous profiles (ordering tendency)
Above 10%Cr : monotonous profiles

Radiation Induced Precipitation

Under-saturated alloys at low T : strong Cr enrichment on sinks → radiation induced precipitation

T = 563 K
 Fe-9%Cr
 10⁻⁶ dpa.s⁻¹
 $e_{Cr}^{seg} = 0$

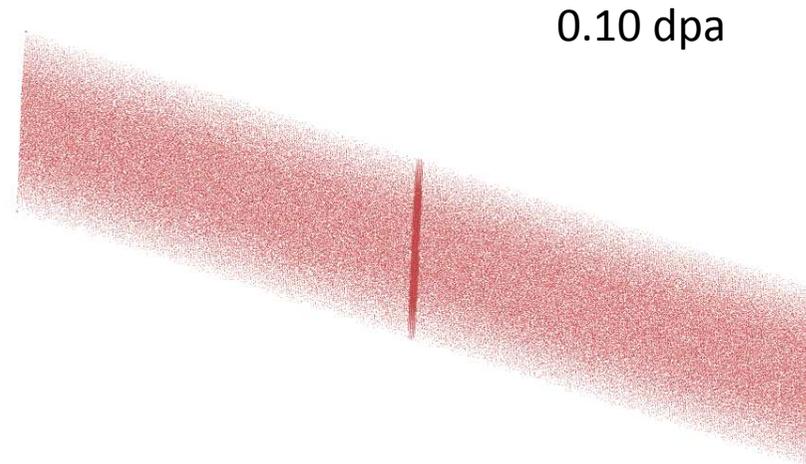
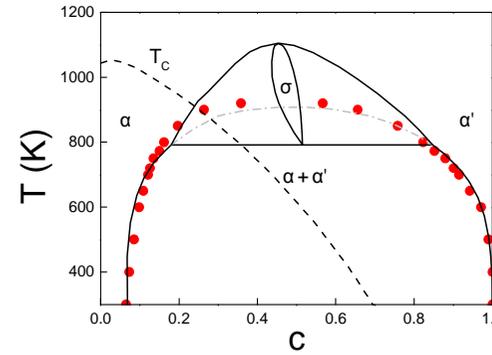
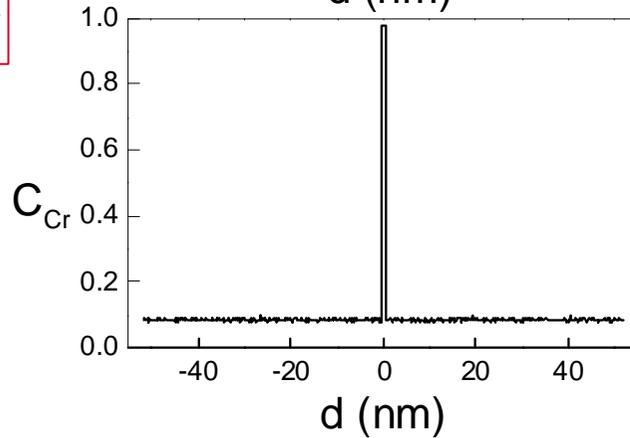
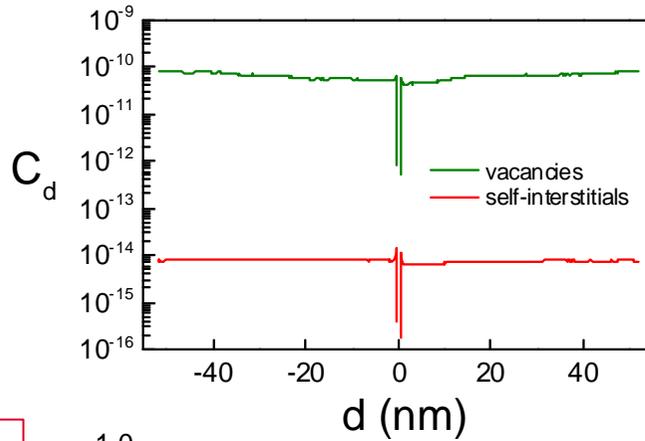


Radiation Induced Precipitation

Under-saturated alloys at low T : strong Cr enrichment on sinks → radiation induced precipitation

T = 563 K
 Fe-9%Cr
 10⁻⁶ dpa.s⁻¹

$e_{Cr}^{seg} = -0.2 \text{ eV}$



- Simulations AKMC : une description détaillée, à l'échelle atomique; des propriétés thermodynamiques et de diffusion des alliages simples (binaires, ternaires,...)
Prennent bien en compte :
 - dépendance des fréquences de sauts et des barrières de migration en fonction de l'environnement local
 - effets de corrélation (\leftrightarrow théorie de la diffusion dans les alliages)
 - les fluctuations thermiques \rightarrow processus de germination
- Mais coûteuses en temps CPU \rightarrow dynamique d'amas, O-KMC/E-KMC, champ de phase et limitées aux transformations de phase cohérentes
- Les calculs *ab initio* calculs : permettent un ajustement fiable des paramètres énergétiques à 0K plus difficile , les effets de T :
 - entropie de vibration (mélange, propriétés des défauts), surtout dans les alliages concentrés.
 - transitions magnétiques