

Modélisation de l'effet d'une impureté sur la décomposition spinodale des alliages Fe-Cr

Thèse dirigée par M. Nastar (mnastar@cea.fr, tel. 01 69 08 81 94) CEA Saclay, SRMP

en collaboration avec F. Soisson et C. C. Fu (SRMP),

P. Maugis (philippe.maugis@im2np.fr, 04 91 28 90 86), D. Mangelinck, K. Hoummada, M. Dumont, M. Descoins (IM2NP)

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons de contribuer à l'étude de la stabilité des aciers ODS. Nous avons choisi d'aborder ces matériaux complexes par la modélisation de systèmes modèles. En partant de la matrice concentrée Fe-Cr typique des ODS (avec une concentration en Cr autour de 14%), nous envisagerons l'ajout d'une seule impureté X à la fois (X=Y, Ti, O, C). Malgré le manque de données expérimentales à basse température ($T < 700\text{K}$), on s'attend à ce que l'état d'équilibre de l'alliage Fe-14Cr soit un état biphasé avec une phase α riche en Fe et une phase α' riche en Cr. Parmi les nombreuses questions posées sur les aciers ODS, nous tenterons de comprendre comment les impuretés peuvent influencer sur la cinétique de décomposition $\alpha-\alpha'$. Cette transformation de type spinodal est une transition rapide au cours de laquelle les détails du mécanisme de diffusion lacunaire jouent un rôle prépondérant. Notre objectif sera de déterminer si oui ou non l'ajout d'une impureté et son interaction avec la lacune peut modifier la cinétique de décomposition de la matrice Fe-Cr.

Ces dernières années, nous avons mis en place une procédure pour établir des modèles atomiques de diffusion lacunaire à partir d'un ensemble de données expérimentales et de calculs de structure électronique. Dans le cas du système Fe-Cr, nous disposons d'un premier modèle principalement fondé sur des calculs ab initio et des données de diffusion de l'impureté Cr dans Fe et Fe dans Cr (en collaboration avec Chu Chun Fu et Frédéric Soisson du SRMP). Dans le cadre de la thèse, nous proposons de consolider le modèle de diffusion dans l'alliage concentré Fe-Cr, ceci en collaborant avec le laboratoire IM2NP de Marseille qui propose une thèse expérimentale sur des systèmes modèles similaires. L'étape suivante consistera à intégrer le modèle de diffusion atomique du Fe-Cr dans un formalisme de champ moyen auto-cohérent. Une analyse de stabilité linéaire prenant en compte les détails du mécanisme lacunaire permettra de prédire les cinétiques de décomposition en fonction de la composition de l'alliage et de la température. Cette approche théorique sera étendue au système ternaire. On pourra ainsi définir des critères généraux sur l'effet d'une impureté sur la décomposition $\alpha-\alpha'$. Ces critères seront validés par des simulations Monte Carlo s'appuyant sur le même modèle de diffusion atomique. Cette étude générale permettra d'appréhender le rôle spécifique de chaque impureté. Enfin, nous choisirons la plus pertinente des impuretés pour mettre en évidence son rôle spécifique sur une cinétique de décomposition du système Fe-Cr.

Ce travail sera mené en étroite collaboration avec une thèse expérimentale réalisée au laboratoire IM2NP de Marseille qui étudiera les propriétés de diffusion et les cinétiques de décomposition du système Fe-Cr avec ajout ou non d'une impureté X (X=Y, Ti, O, C). La thèse s'inscrit dans le cadre d'un réseau de laboratoires académiques et industriels (CPR ODISSEE) et sera financée par le CEA.

Compétences requises en Physique statistique et en Science des Matériaux.

Description des étapes de la thèse

Paramétrisation du modèle atomique

Les sauts de la lacune sont décrits sur un réseau rigide dont les nœuds sont occupés par des atomes ou inoccupés (lacunes). Les fréquences de saut sont définies par un modèle de type « liaisons coupées ». La description thermodynamique et cinétique de l'alliage découle du jeu de paramètres introduit dans les fréquences de saut.

Pour obtenir une description satisfaisante de la thermodynamique du système ternaire Fe-Cr-X (X=Y, Ti, O, C), il nous faut connaître le diagramme de phase ternaire tout au moins dans les régions de concentration explorées au cours d'une cinétique de décomposition α - α' . Les compositions concernées sont celles concentrées en Fe et en Cr. Une partie des caractérisations de multicouches réalisées à Marseille (thèse en parallèle de l'IM2NP) permettront de compléter les données de la littérature de l'alliage binaire Fe-Cr et de fournir des données indispensables sur la thermodynamique des systèmes ternaires Fe-Cr avec des impuretés telles qu'Y et Ti. Les calculs ab initio encadrés par Chu Chun Fu dans les systèmes Fe-X avec lacune seront également précieux pour affiner la description à l'échelle atomique des interactions entre espèces, en particulier celles qui permettront de décrire la variation de l'énergie de formation de la lacune en fonction de la concentration en impuretés X.

Pour la modélisation des cinétiques de décomposition α - α' , nous souhaitons nous appuyer sur une base de données solide des propriétés de diffusion du système modèle. L'équipe de Marseille se propose de mesurer les coefficients de diffusion des éléments d'addition en fonction de la composition en Cr et de suivre les cinétiques d'évolution de multicouches Fe-Cr avec ajout ou non d'une impureté X.

Développements analytiques :

Partant d'un modèle de fréquence de saut atomique, nous savons introduire une équation maîtresse qui décrit l'évolution en fonction du temps des probabilités de configuration du système, calculer avec un formalisme de champ moyen auto-cohérent la matrice d'Onsager et en déduire des équations de cinétique chimique sur réseau. Dans le cadre de cette thèse, nous proposons d'utiliser ce formalisme pour étudier les cinétiques d'évolution des fluctuations de composition au cours d'une décomposition spinodale. Quelques premiers résultats nous permettent d'affirmer que la description fine du mécanisme de diffusion et des effets de corrélation induits est indispensable pour prédire correctement une cinétique de décomposition spinodale. Ces premiers développements doivent être validés par des simulations Monte Carlo et être étendus aux systèmes ternaires.

Simulations Monte Carlo :

Des simulations de Monte Carlo cinétique sur réseau atomique s'appuyant sur le même modèle de diffusion nous permettront d'affiner notre approche théorique et d'étendre les prédictions des cinétiques de décomposition à des temps plus longs. Il sera également possible de simuler directement les expériences de diffusion multicouches réalisées au laboratoire IM2NP à Marseille.

Pour toute information, contacter P. Maugis (philippe.maugis@im2np.fr, 04 91 28 90 86).