



École des Ponts

ParisTech

Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

2019-2020

## Projet de Fin d'Etudes

Département Génie Civil et Construction

Chao PAN

Elève ingénieur

Tuteurs professionnels : COUVANT Thierry, VIDAL Julien

Tuteur académique : Alain EHRLACHER

## Modélisation de la ségrégation et cinétique d'oxydation sous irradiation des aciers inoxydables austénitiques

Projet réalisé au sein de EDF

EDF Lab les Renardières, Avenue des Renardières, 77250 Ecuelles-Moret-Loing-et-Orvanne

24/02/2020 – 21/08/2020

## **Remerciements**

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport. Tout d'abord, il y a mes maîtres de stages M. Thierry COUVANT et M. Julien VIDAL. Ils m'ont beaucoup aidé et guidé professionnellement, afin de m'améliorer dans le domaine de simulation numérique. Ensuite, je voudrais remercier mes collègues. Ils ont de bonnes compétences dans leur métier ce qui m'a amené à bien travailler et échanger avec eux. Pour finir, je remercie mon tuteur académique M. Alain EHRLACHER ainsi que Mme. Aphrodite MICHALI et Mme. Katy PFINDER parce qu'à chaque fois que je leur ai posé des questions, ils m'ont rapidement répondu et m'ont donné de précieux conseils.

## Résumé

La sûreté d’un REP dépend des éléments internes de cuve qui jouent un rôle de supportage et de refroidissement du cœur. Ces éléments internes en acier inoxydable austénitique sont soumis à une forte irradiation neutronique qui provoque un appauvrissement en chrome des joints de grain. Ce phénomène accélère la cinétique d’oxydation intergranulaire donc la fraginilation progressive et localisée, en particulier des vis fabriquées en acier inoxydable austénitique AISI 316. En conséquence, des cas de fissuration assistée par l’irradiation (IASCC) ont été observés sur le parc REP.

Ce stage contribue à mieux simuler l’IASCC des vis d’interne de cuve. Ainsi, le but de ce stage était de livrer deux codes en langage Python ainsi qu’un couplage de ces codes. Les codes ont pour objectif de prévoir, sur des bases physiques, deux phénomènes : l’appauvrissement en chrome des joints de grains provoqué par la ségrégation induite par irradiation (RIS) et l’oxydation. Lors de travaux antérieurs réalisés hors EDF, un modèle de RIS, nommé MIK, a été développé et codé en Fortran. De même, un modèle généralisé de croissance de film d’oxyde a été développé et codé en C. Ces travaux ont servi de base à ce stage.

Les codes en Python ont été développés selon une architecture cohérente avec le Code\_Coriolis de simulation de la Corrosion Sous Contrainte (CSC). De même, des cas-tests ont été mis en place afin de contrôler aisément la stabilité des prévisions des codes. Les écarts de prévisions entre les nouveaux codes Python et les codes antérieurs (C et Fortran) sont infimes.

Les codes construits lors du stage vont pouvoir être intégrés aux simulations EDF de l’IASCC.

Mots-clés : simulation numérique, ségrégation induite par irradiation, cinétique d’oxydation

## **Abstract**

The safety of a PWR depends on the internal components of the reactor vessel which play a supporting and cooling role of the core. These internal elements are subject to strong neutron irradiation which causes a chromium depletion at grain boundaries. In addition, the intergranular oxidation, accelerated by the localized chromium depletion, locally weakens the austenitic stainless steel. When such phenomena are coupled with high local stresses, cracks may initiate and propagate.

This work addresses the modeling two key phenomena: Radiation-Induced Segregation (RIS) and oxidation kinetics. Thanks to previous work, i.e. a modified inverse Kirkendall model (MIK) written in Fortran language and a generalized model of oxide film growth written in C language, it was possible to deliver new versions, written in Python language. As a consequence, EDF has now the possibility to use these models to better simulate the irradiation-assisted stress corrosion cracking. Last, a coupling the two codes (RIS and oxidation kinetics) was delivered.

Keywords: numerical simulation, RIS, oxydation

## Table des matières

### Table des matières

Remerciements .....	2
Résumé .....	3
Abstract .....	4
Table des matières .....	5
Liste des tableaux .....	7
Liste des figures .....	8
Liste des abréviations .....	9
Introduction .....	10
1. Ségrégation induite par irradiation (RIS) .....	12
1.1 Mécanisme physique .....	12
1.1.1 Définition .....	12
1.1.2 Exemple d’observation.....	12
1.1.3 Mécanisme : l’effet Kirkendall inverse .....	13
1.1.4 Paramètres .....	14
1.1.5 Effet sur l’oxydation.....	17
1.1.6 Effet sur l’IASCC.....	17
1.2 Modèles existants .....	18
1.2.1 Modèle empirique .....	18
1.2.2 MIK .....	19
1.2.2.1 Hypothèses .....	19
1.2.2.2 Equations .....	20
1.2.2.3 Données d’entrée.....	24
1.2.2.4 Données de sorties.....	25
1.2.2.5 Algorithme .....	25
1.2.2.6 Effet des forces de puit au joint de grain.....	26
1.2.2.7 Couplage de soluté – interstitiel .....	27
1.3 Implémentation du modèle en Python v3.....	28
1.3.1 Architecture .....	28
1.3.2 Cas-tests .....	30

1.3.3 Post-processus .....	31
1.3.5 Effet de l’état initial du joint de grain .....	32
1.4 Analyse de sensibilité aux paramètres .....	34
2. Oxydation .....	36
2.1 Mécanisme physique .....	36
2.1.1 Définition .....	36
2.1.2 Exemple d’observation.....	36
2.1.3 Mécanisme .....	36
2.1.4 Paramètres .....	38
2.2 Modèle existants.....	40
2.2.1 Modèles classiques .....	40
2.2.2 Modèle généralisé de croissance du film d'oxyde.....	41
2.2.2.1 Hypothèses .....	41
2.2.2.2 Equations .....	41
2.2.2.3 Données d’entrées .....	45
2.2.2.4 Données de sortie .....	46
2.2.2.5 Algorithme .....	46
2.2.2.6 Méthode de Runge-Kutta .....	47
1.3 Implémentation du modèle en Python v3.....	48
1.3.1 Architecture.....	48
1.3.2 Cas-tests .....	49
3. Couplage.....	52
Conclusion.....	55
Bibliographie.....	57

## Liste des tableaux

Tableau 1 : paramètres de la RIS .....	15
Tableau 2 : coefficients de l'équation empirique.....	18
Tableau 3 : données d'entrée pour le modèle MIK.....	24
Tableau 4 : algorithme 1 pour le modèle MIK.....	26
Tableau 5 : données d'entrées pour le sink strength [6] .....	27
Tableau 6 : comparaison de résultats entre code Python et code Fortran pour une irradiation de 140 dpa .....	30
Tableau 7 : comparaison de la teneur du Cr au joint de grain.....	34
Tableau 8 : comparaison des conditions aux limites.....	35
Tableau 9 : paramètres du modèle généralisé de croissance du film d'oxyde .....	39
Tableau 10 : réactions impliquées .....	42
Tableau 11 : données d'entrées pour le modèle généralisé de croissance du film d'oxyde .....	45
Tableau 12 : algorithme pour le modèle généralisé de croissance du film d'oxyde .....	47
Tableau 13 : écart des résultats entre le code Python et celui de C.....	49
Tableau 14 : algorithme 3 du couplage du modèle MIK et celui d'oxydation.....	52
Tableau 15 : données d'entrées pour le couplage .....	53

## Liste des figures

Figure 1 : vis de fixation des cloisons sur les renforts des internes de cuve .....	10
Figure 2 : RIS de Cr, Ni, Si, P au joint de grain à 300 °C dans l’acier inoxydable austénitique après 10 dpa [2] .....	13
Figure 3 : schéma de l’effet Kirkendall inverse [3] .....	14
Figure 4 : ségrégation par flux de lacunes dans un alliage A-B[3] .....	14
Figure 5 : appauvrissement en chrome en fonction de la dose d’irradiation.....	18
Figure 6 : architecture du code Python pour le modèle MIK.....	29
Figure 7 : architecture du code de cas-testes pour le MIK.....	30
Figure 8 : cas-test pour Fe, Cr et Ni à 140 dpa 360 °C .....	31
Figure 9 : profils mesuré et calculé à 140 dpa, 360 °C .....	32
Figure 10 : distribution de Cr dans TNS 304 [8] .....	32
Figure 11 : état initial des concentrations fractionnaires de Fe, Cr, Ni à 360 K .....	33
Figure 12 : distribution des teneurs en Fe, Cr et Ni à 360 °C en fonction de la dose d’irradiation (dpa) .....	33
Figure 13 : distribution de teneur pour Fe, Cr et Ni à 360 °C, 140 dpa .....	34
Figure 14 : comparaison des résultats entre deux conditions aux limites différentes à 140 dpa .....	34
Figure 15 : observation au MET de la composition chimique dans une zone fissurée d’une vis d’interne de cuve (acier AISI 316, 7 dpa, 325°C).....	36
Figure 16 : schéma de la chute de potentiel dans le système métal / oxyde / solution [11].....	37
Figure 17 : évolution des chutes de potentiel pour un système métal-oxyde-solution après un changement de la chute de potentiel $\Delta V$ [11].....	38
Figure 18 : architecture du code pour le modèle généralisé de croissance du film.....	48
Figure 19 : architecture du code de cas-teste pour le modèle généralisé de croissance du film .....	49
Figure 20 : épaisseur calculée ( $T = 600 \text{ K}$ , $\text{pH} = 7.2$ , $X_{Cr} = 0.32$ ) .....	50
Figure 21 : flux des lacunes d’oxygène ( $T = 600 \text{ K}$ , $\text{pH} = 7.2$ , $X_{Cr} = 0.32$ ) .....	51
Figure 22 : architecture du couplage des codes de RIS et d’oxydation .....	53
Figure 23 : croissance du film d’oxyde et évolution de Cr au joint de grains à 600 K.....	54



## **Liste des abréviations**

EDF : Electricité de France

RIS : Radiation Induced Segregation (Ségrégation Induite par Radiation)

IASCC : Irradiation Assisted Corrosion and Stress Corrosion Cracking (Corrosion sous Contrainte Intergranulaire Assistée par l’Irradiation)

DP : Défauts Ponctuels

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

## Introduction

---

### Contexte

La sûreté d'un Réacteur à Eau sous Pression (REP) dépend des éléments internes de cuve qui jouent un rôle de supportage et de refroidissement du cœur du réacteur. Les éléments internes occupent une place importante dans l'évaluation de la durée de vie d'un REP, du fait du coût et des difficultés de leur remplacement, mais aussi des coûts des contrôles périodiques.

Les internes les plus proches du cœur sont soumis à une forte irradiation neutronique. De ce fait, il est prévu qu'une dose de 120 déplacements par atome (dpa) y soit atteinte après 60 ans de fonctionnement d'un réacteur de type CP0 (design le plus ancien installé en France).

La Corrosion Sous Contrainte Assistée par l'Irradiation (IASCC) est une dégradation avérée des vis de fixation des cloisons (*baffle*) sur les renforts (*former*) des internes de cuve les plus anciennes du parc français (la figure 1). En conséquence, toutes les vis sont contrôlées par ultrasons avec une périodicité inférieure à 10 ans. Aucune fissuration n'a été observée à ce jour sur les cuves les plus récentes. Des études sont en cours, afin de modéliser l'IASCC, et de prévoir son occurrence sur la base de modèles d'ingénierie ou de modèles physiques.

En particulier, le modèle phénoménologique 'local' prévoit que l'amorçage d'une fissure d'IASCC résulte de l'affaiblissement de la résistance mécanique des joints de grains par l'oxydation. La cinétique d'oxydation dépend de la teneur locale (aux joints de grains) en chrome qui diminue sous l'effet de l'irradiation. Afin d'améliorer les prévisions du modèle existant, il est envisagé d'estimer la cinétique d'oxydation via un modèle physique de type 'défauts ponctuels' et un modèle physique d'appauvrissement en chrome des joints de grains induit par l'irradiation (*Radiation Induced Segregation* ou RIS). Ces modèles existent dans la littérature et sont disponibles à EDF sous formes de codes fournis par les auteurs des modèles. Cependant, en l'état, ces codes ne sont pas utilisables pour prévoir l'IASCC avec les outils de simulation utilisés par EDF (Salomé\_Méca, Code\_Aster, Code\_Coriolis). Pour ce faire, ils doivent être écrits en langage Python.

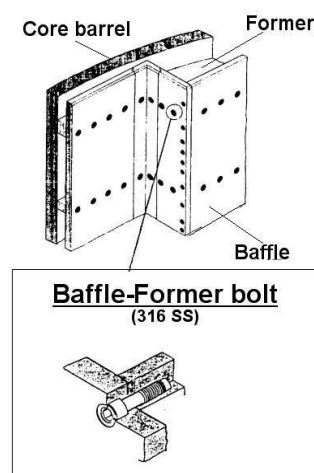


Figure 1 : vis de fixation des cloisons sur les renforts des internes de cuve

## Objectifs

Les objectifs de ce stage étaient de :

1. Convertir en Python un code Fortran de prévision de l’appauvrissement en chrome des joints de grains (RIS).
2. Convertir en Python un code C de prévision de l’oxydation.
3. Coupler les codes Python de RIS et d’oxydation.

## Démarche

La démarche a consisté à :

1. Prendre connaissance des modèles et codes existants.
2. Définir l’architecture des nouveaux codes à écrire en Python : algorithme, entrées/sorties, tests unitaires.
3. Valider les codes en Python par comparaison avec les anciens codes.

# 1. Ségrégation induite par irradiation (RIS)

---

## 1.1 Mécanisme physique

### 1.1.1 Définition

Quand une collision entre un neutron et un atome a lieu, une partie de l'énergie de ce neutron est transmise à l'atome. Si l'énergie est suffisante, cet atome va être éjecté loin de son site d'origine formant un atome « primary knock on » (PKA en anglais) avec une énergie cinétique non nulle (de l'ordre de 10 à 120 keV). Le PKA va induire un grand nombre de dommages ou défauts dans la matrice cristalline : sous l'effet de la très forte température locale produite par le transfert d'énergie cinétique au réseau cristallin, la plupart des défauts va se recombiner pour ne laisser qu'une distribution de défauts (lacunes et interstitiels) se présentant sous la forme de paires de Frenkel (mono-défauts) ou de défauts de taille plus importante (boucles de dislocations, fautes d'empilement, etc). L'irradiation a donc pour conséquence directe l'apparition d'une très forte supersaturation en lacunes et interstitiels ainsi que l'apparition d'une microstructure d'irradiation (boucles de Frank) qui va directement impacter les propriétés mécaniques du matériau (durcissement, perte de ductilité, etc). Dans le cas du RIS, la supersaturation en lacunes et interstitiels est le phénomène physique clé responsable de la ségrégation induite par irradiation. Le dommage cumulé provoqué par l'irradiation neutronique est quantifié par le nombre de déplacements par atome (dpa) qui compte le nombre de fois qu'un atome a été déplacé du fait de l'irradiation. [1]

### 1.1.2 Exemple d'observation

L'irradiation à haute température (300 °C) de l'acier inoxydable austénitique AISI 316 a pour conséquence de redistribuer spatialement les solvants et solutés de l'alliage au niveau des joints de grain. Par exemple, la Figure 2 ci-dessous montre un profil d'éléments d'un acier inoxydable austénitique irradié, intersectant un joint de grain.

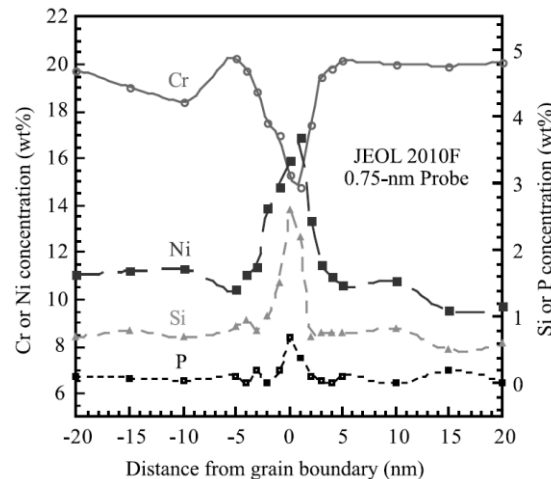


Figure 2 : RIS de Cr, Ni, Si, P au joint de grain à 300 °C dans l'acier inoxydable austénitique après 10 dpa [2]

On observe un appauvrissement de Cr et un enrichissement de Ni au joint de grain. L'acier perd son caractère inoxydable lorsque sa teneur locale en chrome est inférieure à 12% (fraction massique). Il est donc important de comprendre et modéliser la RIS pour prévoir la durée de vie des vis d'interne des réacteurs, en particulier dès lors que l'environnement est aéré (donc très oxydant).

### 1.1.3 Mécanisme : l'effet Kirkendall inverse

Les défauts ponctuels (DP) libres en saturation tendent à s'éliminer sur les puits de défauts. Ces puits sont notamment les joints de grain (JDG), les surfaces ou les dislocations. Lors de leur diffusion, les DP ont tendance à s'associer avec les éléments d'alliage majeurs ou mineurs du matériau en fonction de l'affinité électronique et élastique de ces atomes avec une lacune ou un interstitiel : cela crée des flux d'espèces chimiques à travers le matériau. Lors de l'élimination de DP sur les puits de défauts, un flux de DP et d'espèces atomiques se produit vers ces puits de défauts. [1]

Prenons le cas de la diffusion des lacunes dans un alliage A-B en supposant un couplage de diffusion entre A et B et les lacunes. Sous l'effet de l'irradiation, le flux  $\vec{J}_v$  de lacunes est égal au flux  $\vec{J}_A + \vec{J}_B$  d'atomes A et B, mais ces flux sont en directions opposées. C'est l'effet Kirkendall inverse, comme illustré sur la Figure 3 ci-après. De la même façon, cet effet a lieu pour les interstitiels, mais le flux d'interstitiels et celui des atomes sont dans le même sens. [1]

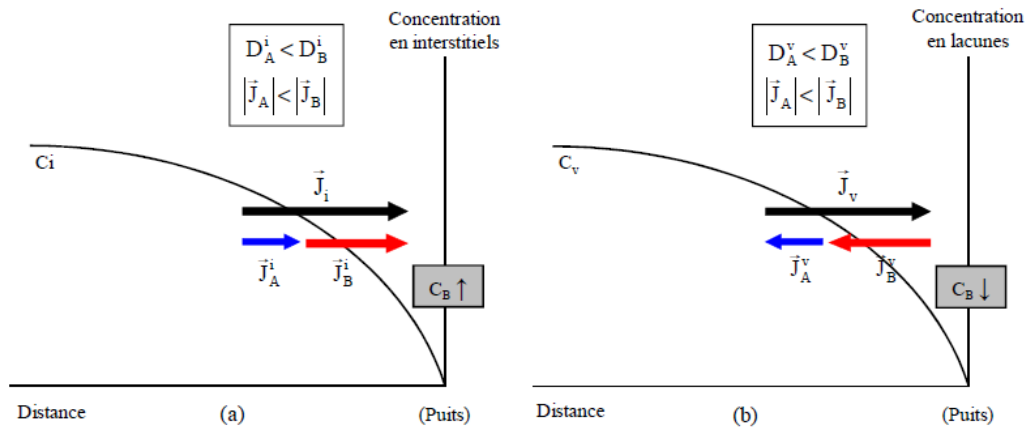


Figure 3 : schéma de l'effet Kirkendall inverse [3]

Considérons que  $f_A$ , et  $f_B$  sont respectivement les fréquences d'échange d'une lacune avec un atome A (solvant) et B (soluté). Si  $f_A > f_B$ , un enrichissement de B est observé au niveau des puits de lacunes ; dans le cas contraire, il y a un appauvrissement de B.[1]

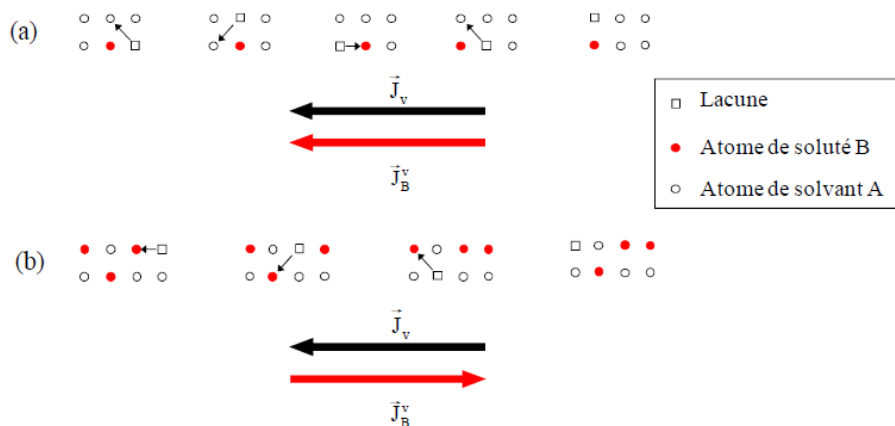


Figure 4 : ségrégation par flux de lacunes dans un alliage A-B[3]

Ce mécanisme est appelé ségrégation induite par l'irradiation (RIS).

Dans un alliage de Fe-Cr-Ni, le coefficient de diffusion du Cr est supérieur à celui du Ni, donc le Cr diffuse plus vite que le Ni. Du fait de l'irradiation, il y a un appauvrissement en Cr et un enrichissement en Ni sur le joint de grain.

### 1.1.4 Paramètres

La RIS dépend de nombreux paramètres qui sont listés dans le Tableau 1. La correspondance entre notations des publications et du programme en Python y est donnée.

Tableau 1 : paramètres de la RIS

Paramètres	Notations	Notations en Python	Unité
Concentration fractionnaire	$X_{Fe}, X_{Cr}, X_{Ni}, X_v, X_i$	CA, CB, CC, CV, CI	--
Concentration fractionnaire équilibrée des lacunes	$X_v^{th}$	CVTHER	--
Gradient de concentration	$\nabla X_{Fe}, \nabla X_{Cr}, \nabla X_{Ni}, \nabla X_v, \nabla X_i$	GRADCA, GRADCB, GRADCC, GRADCC, GRADCI	--
Flux atomique	$J_{Fe}, J_{Cr}, J_{Ni}, J_v, J_i$	JA, JB, JC, JV, JI	$\#/(s \cdot m^3)$
Gradient de flux	$\nabla J_{Fe}, \nabla J_{Cr}, \nabla J_{Ni}, \nabla J_v, \nabla J_i$	DIVJA, DIVJB, DIVJC, DIVJV, DIVJI	$\#/(s \cdot m^3)$
Densité atomique	$N = 9.1 \times 10^{28}$	NAT	$\#/m^3$
Coefficient de recombinaison	$R$	RECOMB	$\#/s$
Facteur thermodynamique	$\alpha = 1$	AL	--
Coefficient de diffusion	$D_{Fe}, D_{Cr}, D_{Ni}, D_v, D_i$	DA, DB, DC, DV, DI	$m^2/s$
Diffusivité	$d_{Fe}^v, d_{Cr}^v, d_{Ni}^v, d_{Fe}^i, d_{Cr}^i, d_{Ni}^i$	DAV, DBV, DCV, DAI, DBI, DCI	$m^2/s$
Taille de cellule unitaire	$\lambda = 3.5 \times 10^{-10}$	LAMBDA	m

Facteur de corrélation de saut	$f_{Fe}^v, f_{Cr}^v, f_{Ni}^v, f^i$	FAV, FBV, FCV, FI	--
Boltzmann constant	$k_b = 8.617 \times 10^{-5}$	BOLTZ	eV/K
Energie de migration des lacunes pour Fe, Cr, Ni pure	$E_{Fe}^{v,m}, E_{Cr}^{v,m}, E_{Ni}^{v,m}$	EA, EB, EC	eV
Fréquence de saut	$v_{Fe}^v, v_{Cr}^v, v_{Ni}^v, v_{Fe}^i, v_{Cr}^i, v_{Ni}^i$	NUVA, NUVB, NUVC, NUIA, NUIB, NUIC	1/s
Fréquence de Debye	$v^v, v^i$	NUOV, NUOI	1/s
Rapport de la fréquence de saut	$w_{Fe}^v, w_{Cr}^v, w_{Ni}^v, w^i$	WAV, WBV, WCV, WAI, WBI, WCI	--
Energie cohésive pour Fe, Cr, Ni pure	$E_{Fe}^{coh}, E_{Cr}^{coh}, E_{Ni}^{coh}$	ECOHA, ECOHB, ECOHC	eV
Energie de migration des lacunes pour Fe, Cr, Ni pure	$E_{pure Fe}^{v,m}, E_{pure Cr}^{v,m}, E_{pure Ni}^{v,m}$	EMA, EMB, EMC	eV
Energie de formation des lacunes pour Fe, Cr, Ni pure	$E_{Fe}^{v,f}, E_{Cr}^{v,f}, E_{Ni}^{v,f}$	EFA, EFB, EFC	eV
Energie d'ordering	$E_{FeCr}^{ord}, E_{NiFe}^{ord}, E_{NiCr}^{ord}$	EORDAB, EORDAC, EORDBC	eV
Energie de formation des joints de grains	$E^{v,f}$	EFGB	eV
Energie de formation des lacunes	$S^{v,f}$	SV	eV/K
Nombre de recombinaison de volume	$Z$	Z	--
Densité de dislocation	$\rho = 10^{14}$	DISL	#/m <sup>2</sup>
Efficient de production de défauts ponctuels	$\eta$	ETAV, ETAI	--



Facteur de corrélation de saut	$f_{Fe}^v, f_{Cr}^v, f_{Ni}^v, f^i$	FAV, FBV, FCV, FI	--
Boltzmann constant	$k_b = 8.617 \times 10^{-5}$	BOLTZ	eV/K
Energie de migration des lacunes pour Fe, Cr, Ni pure	$E_{Fe}^{v,m}, E_{Cr}^{v,m}, E_{Ni}^{v,m}$	EA, EB, EC	eV
Fréquence de saut	$\nu_{Fe}^v, \nu_{Cr}^v, \nu_{Ni}^v, \nu_{Fe}^i, \nu_{Cr}^i, \nu_{Ni}^i$	NUVA, NUVB, NUVC, NUIA, NUIB, NUIC	1/s
Fréquence de Debye	$\nu^v, \nu^i$	NUOV, NUOI	1/s
Rapport de la fréquence de saut	$w_{Fe}^v, w_{Cr}^v, w_{Ni}^v, w^i$	WAV, WBV, WCV, WAI, WBI, WCI	--
Flux d'irradiation	$\phi$	DISPRT	dpa/s

### 1.1.5 Effet sur l'oxydation

L'appauvrissement en chrome accélère la cinétique d'oxydation : dans les aciers inoxydables austénitiques de série 300, le ratio entre le coefficient de diffusion du Cr et du Ni varie peu et l'irradiation provoque systématiquement une déchromisation au joint de grain : si la teneur en chrome atteint une valeur inférieure à 12% massique, le joint de grain perd son caractère inoxydable et se trouve être beaucoup plus sensible à l'oxydation. Sa cinétique d'oxydation est accélérée. [5]

### 1.1.6 Effet sur l'IASCC

L'un des problèmes majeurs rencontrés dans les REP est la fissuration intergranulaire des composants en aciers inoxydables austénitiques des structures internes de la cuve et notamment des vis de cloisonnement fabriquées en 316 écroui. Le mécanisme responsable de cette fissuration est appelé corrosion sous contrainte assisté par l'irradiation (IASCC). En modifiant les concentrations d'éléments au joint de grain, et en particulier en appauvrissant les joints de grain en élément chrome, la RIS favorise la corrosion intergranulaire en permettant une oxydation intergranulaire plus rapide, notamment lorsque le milieu est oxydant. La RIS n'est cependant pas le seul mécanisme impliqué dans l'IASCC des vis. [1] [4]

## 1.2 Modèles existants

### 1.2.1 Modèle empirique

En fonction de l’irradiation exprimée sous la forme d’un dommage cumulé ou fluence, le chrome diffuse loin du joint de grain. L’équation 1 sert à calculer empiriquement un changement de Cr en fonction de la fluence.

$$dCr = a + b \times e^{-c \times fluence} \quad 1$$

où  $dCr$  (en % massique) représente un incrément de concentration de Cr ;  $fluence$  représente le dommage d’irradiation cumulé en dpa ;  $a, b, c$  représentent les coefficients empiriques à ajuster sur des observations au microscope électronique à transmission.

Tableau 2 : coefficients de l’équation empirique

Coefficient	Valeur
$a$	-0.5
$b$	0.5
$c$	0.2

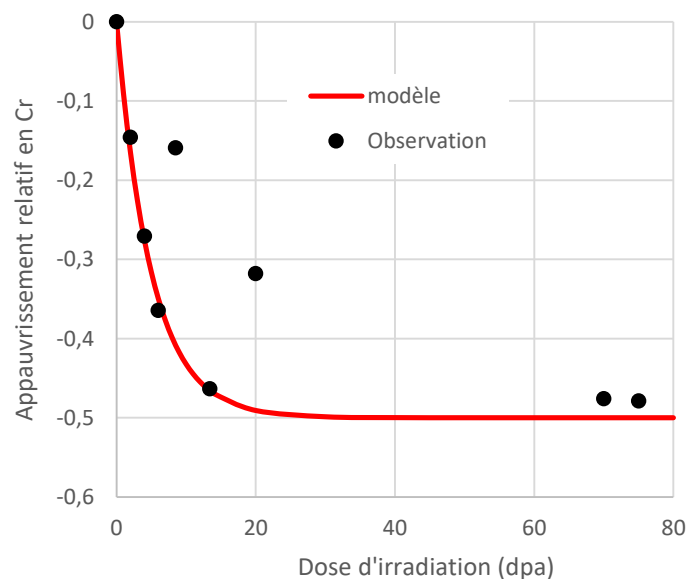


Figure 5 : appauvrissement en chrome en fonction de la dose d’irradiation

### 1.2.2 MIK

Le modèle MIK sert à prévoir la RIS aux joints de grains pour des alliages ternaires A-B-C (dans le cas des aciers de type AISI 304 ou 316, nous considérons les 3 éléments d'alliage majeurs Fe, Ni et Cr). Le modèle est basé sur l'effet Kirkendall inverse, c'est-à-dire sur les différences de fréquence de saut entre atome et lacune en fonction de la nature du soluté. Le modèle MIK peut être considéré comme une cinétique chimique simplifiée prenant en compte le couplage des défauts ponctuels générés par irradiation avec les éléments d'alliage majeurs des aciers de type AISI 304 ou 316.

#### 1.2.2.1 Hypothèses

Le modèle MIK considère l'effet de mise en ordre à court terme en calculant l'énergie de migration ainsi que les changements de composition locale perpendiculairement au joint de grain. L'énergie de migration dépend du potentiel pair et de la composition locale en Fe, Ni et Cr et notamment la possibilité de mise en ordre.

Le modèle MIK considère en premier lieu le couplage de flux entre les lacunes et les solutés. Néanmoins, les interstitiels peuvent également s'associer avec certains éléments mineurs d'alliage notamment les éléments de petite taille par rapport au Fe comme le Si ou le P mais également avec les éléments majeurs. Dans le modèle MIK, tous les solutés s'associent de manière identique avec le flux d'interstitiels (à la différence du couplage avec les lacunes, où l'énergie de migration va dépendre de la nature du soluté transporté). Il est à noter que le couplage avec le flux d'interstitiels dans le cas du modèle MIK a pour résultat un enrichissement systématique du joint de grain en soluté et que le flux d'interstitiels reste très faible vis-à-vis du flux lacunaire.

Le modèle considère que le joint de grain agit comme un puit de recombinaison parfait, c'est-à-dire que les concentrations des défauts ponctuels restent à l'équilibre thermique et que le flux de solutés aux joints de grains est considéré comme nul. Les concentrations en Fe, Cr, et Ni loin du joint de grain à l'intérieur du grain sont constantes et égales aux concentrations nominales en Fe, Cr, Ni du matériau.

$$X_v|_{GB} = X_v^{th} \quad 2$$

$$X_i|_{GB} = X_i^{th} \quad 3$$

$$J_{Fe}|_{GB} = J_{Cr}|_{GB} = J_{Ni}|_{GB} = 0 \quad 4$$

où  $|_{GB}$  représente la quantité aux joints de grains.

### 1.2.2.2 Equations

Tout d'abord, un système d'équations de diffusion est considéré comme ci-après :

$$\frac{dX_{Fe}}{dt} = -\Omega \cdot \nabla J_{Fe} \quad 5$$

$$\frac{dX_{Cr}}{dt} = -\Omega \cdot \nabla J_{Cr} \quad 6$$

$$\frac{dX_{Ni}}{dt} = -\Omega \cdot \nabla J_{Ni} \quad 7$$

$$\frac{dX_v}{dt} = -\Omega \cdot \nabla J_v + G_v - R \cdot X_v \cdot X_i \quad 8$$

$$\frac{dX_i}{dt} = -\Omega \cdot \nabla J_i + G_i - R \cdot X_v \cdot X_i \quad 9$$

Le terme  $\frac{dX_k}{dt}$  représente un incrément temporel pour un élément (k est égal à Fe, Cr, Ni, lacune et interstitiel dans le modèle MIK). Le terme  $\nabla J_k$  représente un gradient du flux d'un élément. Le terme  $\Omega$  est le volume atomique moyen. Le terme  $X_k$  représente la concentration fractionnaire de l'élément k. Le terme  $G_v$  représente le taux de génération des lacunes et  $G_i$  représente le taux de génération des interstitiels. Le terme  $R$  représente le coefficient de recombinaison des autres objets (par exemple les dislocations).

Pour calculer les flux, on définit les équations suivantes :

$$\Omega \cdot J_{Fe}^* = -\alpha D_{Fe} \nabla X_{Fe} + X_{Fe} (d_{Fe}^v \nabla X_v - d_{Fe}^i \nabla X_i) \quad 10$$

$$\Omega \cdot J_{Cr}^* = -\alpha D_{Cr} \nabla X_{Cr} + X_{Cr} (d_{Cr}^v \nabla X_v - d_{Cr}^i \nabla X_i) \quad 11$$

$$\Omega \cdot J_{Ni}^* = -\alpha D_{Ni} \nabla X_{Ni} + X_{Ni} (d_{Ni}^v \nabla X_v - d_{Ni}^i \nabla X_i) \quad 12$$

$$\Omega \cdot J_v = -D_v \nabla X_v + \alpha \cdot X_v (d_{Fe}^v \nabla X_{Fe} + d_{Cr}^v \nabla X_{Cr} + d_{Ni}^v \nabla X_{Ni}) \quad 13$$

$$\Omega \cdot J_i = -D_i \nabla X_i - \alpha \cdot X_i (d_{Fe}^i \nabla X_{Fe} + d_{Cr}^i \nabla X_{Cr} + d_{Ni}^i \nabla X_{Ni}) \quad 14$$

$$J_{Fe} = J_{Fe}^* - (J_i - J_v) X_{Fe} \quad 15$$

$$J_{Cr} = J_{Cr}^* - (J_i - J_v) X_{Cr} \quad 16$$

$$J_{Ni} = J_{Ni}^* - (J_i - J_v)X_{Ni} \quad 17$$

$$\Omega \cdot J_{Fe} = -\alpha D_{Fe}(1 - X_{Fe})\nabla X_{Fe} + [\alpha D_{Cr}\nabla X_{Cr} + \alpha D_{Ni}\nabla X_{Ni} + (d_{Fe}^v - D_v)\nabla X_v + (D_i - d_{Fe}^i)\nabla X_i]X_{Fe} \quad 18$$

$$\Omega \cdot J_{Cr} = -\alpha D_{Cr}(1 - X_{Cr})\nabla X_{Cr} + [\alpha D_{Fe}\nabla X_{Fe} + \alpha D_{Ni}\nabla X_{Ni} + (d_{Cr}^v - D_v)\nabla X_v + (D_i - d_{Cr}^i)\nabla X_i]X_{Cr} \quad 19$$

$$\Omega \cdot J_{Ni} = -\alpha D_{Ni}(1 - X_{Ni})\nabla X_{Ni} + [\alpha D_{Cr}\nabla X_{Cr} + \alpha D_{Fe}\nabla X_{Fe} + (d_{Ni}^v - D_v)\nabla X_v + (D_i - d_{Ni}^i)\nabla X_i]X_{Ni} \quad 20$$

où  $D_k$  représente le coefficient de diffusion de l'élément k,  $d_k^v$  représente la diffusivité entre un élément (Fe, Cr, Ni) et lacunes et  $d_k^i$  représente la diffusivité entre un élément et interstitiel.

Pour calculer les coefficients de diffusion, on utilise les équations suivantes :

$$D_{Fe} = d_{Fe}^v X_v + d_{Fe}^i X_i \quad 21$$

$$D_{Cr} = d_{Cr}^v X_v + d_{Cr}^i X_i \quad 22$$

$$D_{Ni} = d_{Ni}^v X_v + d_{Ni}^i X_i \quad 23$$

$$D_v = d_{Fe}^v X_{Fe} + d_{Cr}^v X_{Cr} + d_{Ni}^v X_{Ni} \quad 24$$

$$D_i = d_{Fe}^i X_{Fe} + d_{Cr}^i X_{Cr} + d_{Ni}^i X_{Ni} \quad 25$$

où  $d_k^v$  (k = Fe, Cr, Ni) représente la diffusivité entre les éléments et les lacunes et  $d_k^i$  représente la diffusivité entre les éléments et les interstitiels

Pour calculer les diffusivités, on utilise les équations suivantes :

$$\lambda_a^v = \lambda, \quad \lambda_a^i = \sqrt{\frac{2}{3}}\lambda \quad 26$$

$$d_{Fe}^v = v_{Fe}^v (\lambda_a^v)^2, \quad d_{Fe}^i = v_{Fe}^i (\lambda_a^i)^2 \quad 27$$

$$d_{Cr}^v = v_{Cr}^v (\lambda_a^v)^2, \quad d_{Cr}^i = v_{Cr}^i (\lambda_a^i)^2 \quad 28$$

$$d_{Ni}^v = v_{Ni}^v (\lambda_a^v)^2, \quad d_{Ni}^i = v_{Ni}^i (\lambda_a^i)^2 \quad 29$$

où  $\lambda$  représente le paramètre de maille,  $v_k^v$  représente la fréquence de saut de lacune pour un élément k,  $v_k^i$  représente la fréquence de saut d'interstitiel pour un élément k.

Pour calculer les fréquence de saut, on utilise les équations suivantes :

$$v_{Fe}^v = v^v \cdot w_{Fe}^v \cdot f_{Fe}^v \cdot e^{-\frac{E_{Fe}^{v,m}}{k_b T}} \quad 30$$

$$v_{Cr}^v = v^v \cdot w_{Cr}^v \cdot f_{Cr}^v \cdot e^{-\frac{E_{Cr}^{v,m}}{k_b T}} \quad 31$$

$$v_{Ni}^v = v^v \cdot w_{Fe}^v \cdot f_{Fe}^v \cdot e^{-\frac{E_{Ni}^{v,m}}{k_b T}} \quad 32$$

$$v_{Fe}^i = v^i \cdot w^i \cdot f^i \cdot e^{-\frac{E_{Fe}^{i,m}}{k_b T}} \quad 33$$

$$v_{Cr}^i = v^i \cdot w^i \cdot f^i \cdot e^{-\frac{E_{Cr}^{i,m}}{k_b T}} \quad 34$$

$$v_{Cr}^i = v^i \cdot w^i \cdot f^i \cdot e^{-\frac{E_{Ni}^{i,m}}{k_b T}} \quad 35$$

Où  $v^v$  et  $v^i$  sont les fréquences de Debye,  $w_k^v$  (k = Fe, Cr, Ni) représente la fréquence relative de saut de la lacune,  $w^i$  représente la fréquence relative de saut d'interstitiel,  $f_k^v$  et  $f^i$  représentent les facteurs de corrélation de saut,  $E_k^{v,m}$  représente l'énergie de migration par mécanisme lacunaire pour un élément k,  $E_k^{i,m}$  représente l'énergie de migration par interstitiel.

Pour calculer les énergies de migration des lacunes [5], on définit les équations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{Fe}^{v,m} = & X_{Fe} \left[ -\frac{3}{2} E_{Fe}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure Fe}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Fe}^{v,f} \right] \\ & + X_{Cr} \left[ -E_{Fe}^{coh} - \frac{1}{2} E_{Cr}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure Cr}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Cr}^{v,f} - Z E_{FeCr}^{ord} \right] \\ & + X_{Ni} \left[ -E_{Fe}^{coh} - \frac{1}{2} E_{Ni}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure Ni}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Ni}^{v,f} - Z E_{NiFe}^{ord} \right] \\ & + X_v \left[ -E_{Fe}^{coh} - E_{Fe}^{v,f} \right] + \left[ \frac{3}{2} E_{Fe}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure Fe}^{v,m} + \frac{1}{2} E_{Fe}^{v,f} \right] \end{aligned} \quad 36$$

$$\begin{aligned}
 E_{Cr}^{v,m} = & X_{Cr} \left[ -\frac{3}{2} E_{Cr}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Cr}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Cr}^{v,f} \right] \\
 & + X_{Fe} \left[ -E_{Cr}^{coh} - \frac{1}{2} E_{Fe}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Fe}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Fe}^{v,f} - Z E_{FeCr}^{ord} \right] \\
 & + X_{Ni} \left[ -E_{Cr}^{coh} - \frac{1}{2} E_{Ni}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Ni}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Ni}^{v,f} - Z E_{NiCr}^{ord} \right] \\
 & + X_v \left[ -E_{Cr}^{coh} - E_{Cr}^{v,f} \right] + \left[ \frac{3}{2} E_{Cr}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Cr}^{v,m} + \frac{1}{2} E_{Cr}^{v,f} \right]
 \end{aligned} \tag{37}$$

$$\begin{aligned}
 E_{Ni}^{v,m} = & X_{Ni} \left[ -\frac{3}{2} E_{Ni}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Ni}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Ni}^{v,f} \right] \\
 & + X_{Fe} \left[ -E_{Ni}^{coh} - \frac{1}{2} E_{Fe}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Fe}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Fe}^{v,f} - Z E_{FeNi}^{ord} \right] \\
 & + X_{Cr} \left[ -E_{Ni}^{coh} - \frac{1}{2} E_{Cr}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Cr}^{v,m} - \frac{1}{2} E_{Cr}^{v,f} - Z E_{NiCr}^{ord} \right] \\
 & + X_v \left[ -E_{Ni}^{coh} - E_{Ni}^{v,f} \right] + \left[ \frac{3}{2} E_{Ni}^{coh} + \frac{1}{2} E_{pure\ Ni}^{v,m} + \frac{1}{2} E_{Ni}^{v,f} \right]
 \end{aligned} \tag{38}$$

où  $E_k^{coh}$  ( $k = Fe, Cr, Ni$ ) représente l'énergie cohésive de l'élément  $k$  ;  $E_{pure\ k}^{v,m}$  représente l'énergie de migration des lacunes pour l'élément pur  $k$  ;  $E_k^{v,f}$  représente l'énergie de formation des lacunes pour les éléments purs ;  $E_{FeNi}^{ord}$  représente l'énergie de mise en ordre entre Fe et Ni.

Pour calculer les ratios de génération de défauts ponctuels, on définit les équations suivantes :

$$G_v = \eta \phi + \rho D_v (X_v^{th} - X_v), \quad X_v^{th} = e^{\frac{S^{v,f}}{k_b}} \cdot e^{-\frac{E^{v,f}}{k_b T}} \tag{39}$$

$$G_i = \eta \phi + \rho D_i (X_i^{th} - X_i), \quad X_i^{th} = 0 \tag{40}$$

$$R = [(v_{Fe}^v + v_{Fe}^i) X_{Fe} + (v_{Cr}^v + v_{Cr}^i) X_{Cr} + (v_{Ni}^v + v_{Ni}^i) X_{Ni}] Z \tag{41}$$

où  $X_v^{th}$  représente une concentration équilibrée des lacunes et  $X_i^{th}$  définit la concentration à l'équilibre des interstitiels ;  $S^{v,f}$  représente l'entropie de formation des lacunes et  $E^{v,f}$  représente l'énergie de formation des lacunes ;  $\eta$  représente l'efficacité de production de défauts ponctuels et  $\phi$  représente le flux d'endommagement (en dpa/s) ;  $R$  représente un coefficient de recombinaison des défauts ponctuels.

Puisque le modèle MIK ne prend que le couplage de flux entre les lacunes et les solutés en compte,  $v_{Fe}^i$ ,  $v_{Cr}^i$  et  $v_{Ni}^i$  sont égaux à 0 partout pour calculer le terme  $R$ .

**1.2.2.3 Données d'entrée**

Le modèle MIK comprend beaucoup de données d'entrée comme précisé dans le tableau ci-après.

Tableau 3 : données d'entrée pour le modèle MIK

Variabels	Notations	Notations en Python et Valeurs	Unité	Ref.
Concentration fractionnaire initial	$X_{Fe}, X_{Cr}, X_{Ni}$	CONCA = 0.7 CONCB = 0.21 CONCC = 0.09	--	[5]
Définition des 3 zones de calculs	--	R1 = 4 R2 = 18 RF = 2018	nm	[5]
Nombre de maillages	--	N1 = 16, N2 = 14, N3 = 20	--	[5]
Energie cohésive pour Fe, Cr, Ni purs	$E_{Fe}^{coh}, E_{Cr}^{coh}, E_{Ni}^{coh}$	ECOHA = -4.28 ECOHB = -4.21 ECOHC = -4.44	eV	[5]
Energie de mise en ordre	$E_{FeCr}^{ord}, E_{NiFe}^{ord}, E_{NiCr}^{ord}$	EORDAB = 0.003 EORDAC = -0.001 EORDBC = 0.005	eV	[5]
Energie de formation des lacunes dans Fe, Cr, Ni purs	$E_{Fe}^{v,f}, E_{Cr}^{v,f}, E_{Ni}^{v,f}$	EFA = 1.4 EFB = 1.6 EFC = 1.79	eV	[5]
Energie de migration des lacunes dans Fe, Cr, Ni purs	$E_{Fe}^{v,m}, E_{Cr}^{v,m}, E_{Ni}^{v,m}$	EMA = 1.28 EMB = 0.97 EMC = 1.04	eV	[5]
Energie de migration des interstitiels dans Fe, Cr, Ni purs	$E_{Fe}^{i,m}, E_{Cr}^{i,m}, E_{Ni}^{i,m}$	EMIA = 0.9 EMIB = 0.9 EMIC = 0.9	eV	[5]
Rapport de la fréquence de saut	$w_{Fe}^v, w_{Cr}^v, w_{Ni}^v, w^i$	WAV=1.8, WAI = 1.0 WBV = 3.2, WBI = 1.0 WCV = 1.0, WCI = 1.0	--	[5]



Facteur de corrélation de saut	$f_{Fe}^v, f_{Cr}^v, f_{Ni}^v, f^i$	FAV = 0.785		
		FBV = 0.668	--	[5]
		FCV = 0.872		
		FI = 0.660		
Entropie de formation de lacunes	$S^{v,f}$	SV = $2 \cdot k_b$	eV/K	[5]
Energie de formation des lacunes	$E^{v,f}$	EFGB = 1.4	eV	[5]
Température	$T$	TEMPC = 360	°C	[5]
Dose finale d' irradiation	--	DOSES = 140	dpa	[5]
Flux d'irradiation	$\phi$	DISPRT = $1.4 \times 10^{-6}$	dpa/s	[5]
Densité de dislocation	$\rho$	DISL = $1 \times 10^{14}$	#/m <sup>2</sup>	[5]
Nombre de recombinaison de volume	$Z$	Z = 12	--	
Taille de cellule unitaire	$\lambda$	LAMBDA = $3.5 \times 10^{-10}$	m	
Densité atomique	$N = 1/\Omega$	NAT = $9.1 \times 10^{28}$	#/m <sup>3</sup>	
Efficacité de la génération de défauts	$\eta_v, \eta_i$	ETAV = 1, ETAI = 1	--	
Constante de Boltzmann	$k_b$	BOLTZ = $8.617 \times 10^{-5}$	eV/K	
Fréquence de Debye	$\nu^v, \nu^i$	NUOV = $1.5 \times 10^{13}$	/s	
		NUOI = $1.5 \times 10^{12}$		

Le code python va lire ces données d'entrées à l'étape de l'initialisation.

#### 1.2.2.4 Données de sorties

Le modèle MIK ne considère qu'un alliage ternaire Fe-Cr-Ni. La sortie du modèle MIK est une matrice de  $n_{Time} \times n_{Space} \times 5$ , où  $n_{Time}$  représente le nombre de temps intéressants, par exemple, 1 seconde, 10 minutes, etc. et  $n_{Space}$  désigne la discrétisation spatiale, par exemple, 50 pas sur 100 nm. En fait,  $n_{Time}$  et  $n_{Space}$  sont des hyper-paramètres, c'est-à-dire qu'ils sont imposés par l'utilisateur du code.

#### 1.2.2.5 Algorithme

Pour résoudre le système des équations de diffusion, l'algorithme suivant a été utilisé.

Tableau 4 : algorithme 1 pour le modèle MIK

---

(1)	Input : tous les paramètres, y compris les constantes et les variables
(2)	Initialiser toutes les variables
(3)	Faire la maillage spatial en 1D : un maillage adaptatif est utilisé
(4)	For chaque itération do
(5)	Calculer les énergies de migration et de formation
(6)	Calculer les fréquences de saut
(7)	Calculer les diffusivités
(8)	Calculer les coefficients de diffusion
(9)	Discrétiser les concentrations fractionnaires
(10)	Appliquer le solveur de valeurs initiales solve_ivp du package scipy
(11)	Faire un post-traitement pour la teneur de Cr au joint de grain
(12)	Output : distribution de teneur pour Fe, Cr et Ni

---

Dans cet algorithme, l’ordre des calculs est vraiment important parce que la fréquence de saut dépend de l’énergie de migration et la diffusivité dépend de la fréquence de saut. Si l’ordre de calcul n’est pas respecté, le résultat est faux.

#### 1.2.2.6 Effet des forces de puit au joint de grain

Le modèle MIK utilise un certain nombre d’hypothèses simplificatrices en particulier une hypothèse de puit de recombinaison parfait ou la non prise en compte du couplage solutés-interstitiels ainsi que la non prise en compte de certains solutés mineurs (Mo ou Si) qui peuvent également avoir un effet sur la co-ségrégation des éléments d’alliage majeurs (Fe, Cr, Ni). Cette condition impose que tous les DP générés par l’irradiation vont être annihilés au joint de grain. [6, 9]

Donc, le système des équations de diffusion se définit ci-après :

$$\frac{dX_v}{dt}|_{GB} = -\Omega \cdot \nabla J_v + G_v - R \cdot X_v \cdot X_i - S^{GB} D_v (X_v - X_v^{th}) \quad 42$$

$$\frac{dX_i}{dt}|_{GB} = -\Omega \cdot \nabla J_i + G_i - R \cdot X_v \cdot X_i - S^{GB} D_i X_i \quad 43$$

$$S^{GB} = A \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad 44$$

où  $|_{GB}$  représente la valeur au niveau du joint de grain.

Pour compléter les données d'entrées du modèle MIK, deux paramètres sont rajoutés dans le tableau 5 : l'angle de désorientation du joint de grain et la force de puit.

Tableau 5 : données d'entrées pour le sink strength [6]

Variables	Notation	Notation en Python et Valeur	Ref
Angle incliné	$\theta$	theta = 3.5 °	[6]
Force de puitau joints de grains	$A$	$A = 10^{20} m^2$	[6]

### 1.2.2.7 Couplage de soluté – interstitiel

Le flux d'un soluté est déterminé par la diffusivité des interstitiels [10]. Les diffusivités sont définies de la façon suivante :

$$D_{Fe} = d_{Fe}^v X_v + d_{Fe}^i \beta_{Fe} X_i \quad 45$$

$$D_{Cr} = d_{Cr}^v X_v + d_{Cr}^i \beta_{Cr} X_i \quad 46$$

$$D_{Ni} = d_{Ni}^v X_v + d_{Ni}^i \beta_{Ni} X_i \quad 47$$

$$D_v = d_{Fe}^v X_{Fe} + d_{Cr}^v X_{Cr} + d_{Ni}^v X_{Ni} \quad 48$$

$$D_i = d_{Fe}^i \beta_{Fe} X_{Fe} + d_{Cr}^i \beta_{Cr} X_{Cr} + d_{Ni}^i \beta_{Ni} X_{Ni} \quad 49$$

où  $\beta_k$  ( $k = Fe, Cr, Ni$ ) représente une fraction de soluté et :

$$\beta_k = \frac{e^{\frac{E_{k-i}^b}{kT}}}{\sum_{k=Fe,Cr,Ni} e^{\frac{E_{k-i}^b}{kT}}} \quad 50$$

où  $\frac{E_{k-i}^b}{kT}$  ( $k = Fe, Cr, Ni$ ) représente l'énergie de liaison entre un interstitiel et un soluté (la capacité que l'interstitiel a à s'associer avec un soluté). Il est à noter que dans le cas du modèle de MIK, les rapports  $\beta_k$  ont été fixés à 1 et donc qu'il existe un couplage pour tous les solutés.

## 1.3 Implémentation du modèle en Python v3

### 1.3.1 Architecture

La langage Python offre la méthode **Class** qui facilite la construction de l’architecture du code du modèle MIK. De façon logique, tous les inputs sont donnés à cette classe, via la fonction **\_\_init\_\_** qui initialise toutes les variables et tous les paramètres.

La fonction **get\_profile** sert à lire un profil de concentration comme donnée d’entrée. Dans les matériaux réels, la distribution initiale de concentration de Cr peut ne pas être homogène du fait des traitements thermiques de fabrication. Si un profil initial de Cr est donné au modèle MIK, le code est capable de le traiter pour initialier les concentrations de Cr à ces valeurs.

La fonction **mesh** fait une échantillonnage spatial en 1 dimension. Dans le code Python, la zone calculée est par défaut longue de 2018 nm et divisée en 3 sous-zones de longueur 0-4 nm, 4-18 nm, 18–2018 nm. La variation de concentration de Cr a lieu principalement dans les 2 premières sous-zones.

```
class MIK:
    '''Simulation for RIS with model MIK for Fe-Cr-Ni'''
    def __init__(self, *arg):
        '''Initiqlize all variables and set all parameters'''

    def get_profile(self, *arg):
        '''To receive an input profile'''

    def calculate_migration_energy(self):
        '''Calculate migration energy of Fe, Cr, Ni'''

    def calculate_CVTHER(self):
        '''Perfect sink: defect concentrations at thermal equilibrium'''

    def mesh(self, *arg):
        '''Spatial discretisation'''

    def calculate_dCv_dCi(self):
        '''Increment per time step for vancy and Interstitial'''

    def fex(self, *arg):
        '''Auxiliary function for solving PDE sytem'''

    def solve(self, *arg):
        '''Solve PDEs system'''

    def convolution(self, *arg):
        '''Post processing'''

    def plot_result(self, *arg):
        '''To visiualize the contractions of Fe, Cr, Ni'''
```

Figure 6 : architecture du code Python pour le modèle MIK

La fonction **calculate\_migration\_energy** calcule l'énergie de migration pour Fe, Cr Ni via les lacunes. Elle implémente notamment les équations 36 à 38.

La fonction **fex** calcule un incrément à chaque itération temporelle pour chaque équation concernant la concentration en Fe, Cr, Ni, lacunes et interstitiels. La fonction fex permet également d'organiser les données sous la forme d'un vecteur qui sera ensuite traité par la routine de résolution du système d'équations différentielles.

La fonction **solve** est la fonction permettant la résolution de l'équation différentielle dans cette classe. Cette fonction utilise une fonction externe **solve\_ivp** dans la bibliothèque **scipy.integrate**. La fonction rappelle itérativement la fonction fex lors du process de résolution de l'équation différentielle.

La fonction **convolution** réalise un post-traitement sur les profils de concentration des différentes espèces : elle permet de tenir compte des artefacts de mesure par microscopie électronique à transmission (voir section 1.3.3). La fonction **plot\_result** dessine une figure des distributions finales de Fe, Cr, Ni quand la fonction solve se termine.

### 1.3.2 Cas-tests

Il est nécessaire de faire un cas-test pour le code implémenté en Python afin de vérifier que cette nouvelle version du code du MIK est correcte. Le code Fortran génère un résultat avec des données d’entrées avec lesquelles le code Python produit un résultat quasiment identique, c’est-à-dire d’un écart relatif inférieur à 0,01%. Grâce au programme orienté objet, le cas-tests peut s’effectuer au moyen de fonctions. Par exemple, dans l’étape de l’initialisation, toutes les variables dans le code de Python vont être comparées avec celles du code en Fortran.

```
class MIK_Test(unittest.TestCase):
    '''Unit test for numerique programmation'''
    def test_initial_values(self):
        '''Test all initial values of MIK model'''

    def test_NUVA(self):
        '''Test the value of jump frequence of Fe'''

    def test_DAV_RECA_with_NUVA(self):
        '''Test the value of diffusion of Fe and coefficient of recombinaison of Fe'''

    def test_fex(self):
        '''Test increment of concentration of Fe, Cr, Ni, vacancy and interstitial'''

    def test_solution(self):
        '''Test the final result at different DOSE, e.g. 140 dpa'''
```

Figure 7 : architecture du code de cas-testes pour le MIK

Tableau 6 : comparaison de résultats entre code Python et code Fortran pour une irradiation de 140 dpa

Eléments	Ecart relatif entre codes Python et Fortran
Fe	0,0015%
Cr	0,0029%
Ni	0,0056%

Graphiquement, on superpose les profils de concentration de Fe, Cr, Ni issus des codes Python et Fortran. Les deux codes génèrent un même profil pour chaque élément (profils parfaitement superposés).

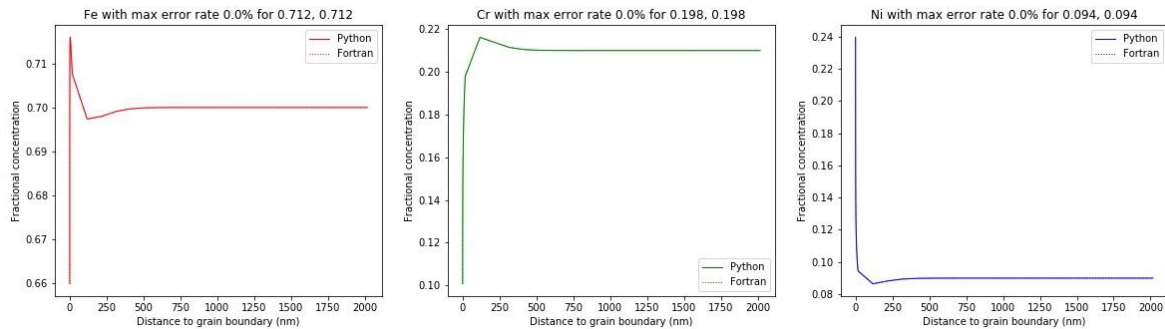


Figure 8 : cas-test pour Fe, Cr et Ni à 140 dpa 360 °C

En conséquence, le code de Python atteint un écart au code Fortran suffisamment petit. Cela signifie que le code en Python est bien implémenté.

### 1.3.3 Post-processus

Le RIS est un phénomène dont la longueur caractéristique est très faible : les profils de concentration varient sur une distance de l’ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètres. Les techniques de caractérisation expérimentales pour observer le RIS sont donc restreintes et sont principalement la microscopie électronique à transmission et notamment l’analyse de la dispersion d’énergie des rayons X (EDX) pour discriminer les espèces chimiques et beaucoup plus récemment la sonde atomique tomographique qui permet d’avoir une vision quasi-atomique du joint de grain. Dans le cas de la microscopie électronique, le volume d’intégration est relativement large par rapport au profil de concentration même si le faisceau d’électrons est extrêmement étroit : la comparaison des résultats numériques avec les résultats expérimentaux nécessite donc d’effectuer une convulsion du résultat numérique avec le profil de la génération des rayons X.[7]

$$(g * h)(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(x')h(x - x')dx' \quad 51$$

où x est la distance au joint de grain. Le terme  $(g * h)(x)$  représente un profil mesuré (ou convolé), g représente le profil numérique et h représente le profil de génération des rayons X.[7]

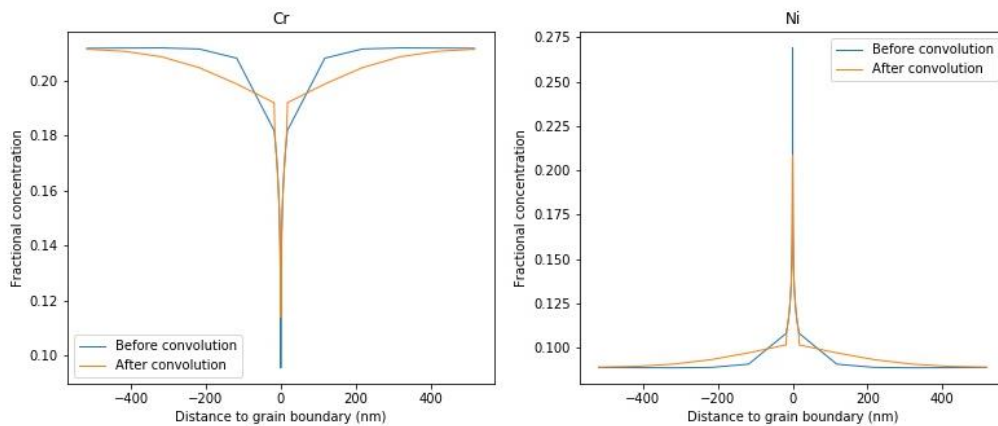


Figure 9 : profils mesuré et calculé à 140 dpa, 360 °C

La convolution a un effet majeur qui s'explique en grande partie par l'étroitesse du profil de ségrégation (quelques nanomètres) et l'étendue spatiale de la fonction génératrice des rayons X (~10 nm) : la diminution significative de la déchromisation apparente au joint de grain. Les estimations expérimentales directes de la composition au joints de grain surestiment donc systématiquement la déchromisation.

### 1.3.5 Effet de l'état initial du joint de grain

Les traitements thermiques réalisés lors de la fabrication des matériaux génèrent une première ségrégation qui dans le cas des aciers 304 et 316 correspond à un enrichissement du joint de grain en Cr. Le profil de Cr initial doit être pris en compte pour calculer le RIS[13]. Le modèle MIK est capable de traiter un profil initial de Cr comme par exemple, l'acier inoxydable austénitique AISI 304.

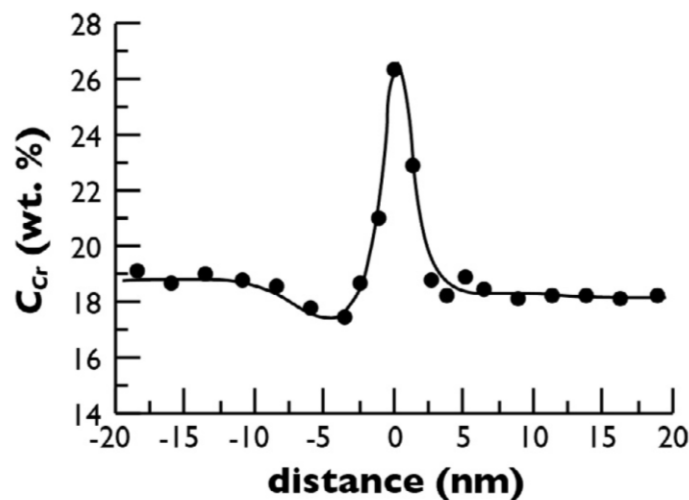


Figure 10 : distribution de Cr dans TNS 304 [8]



Le code Python est capable de lire ce profil initial de Cr à partir d'un fichier texte. Puis ce code génère un résultat correspondant. La figure 12 montre un état initial dans TNES 304.

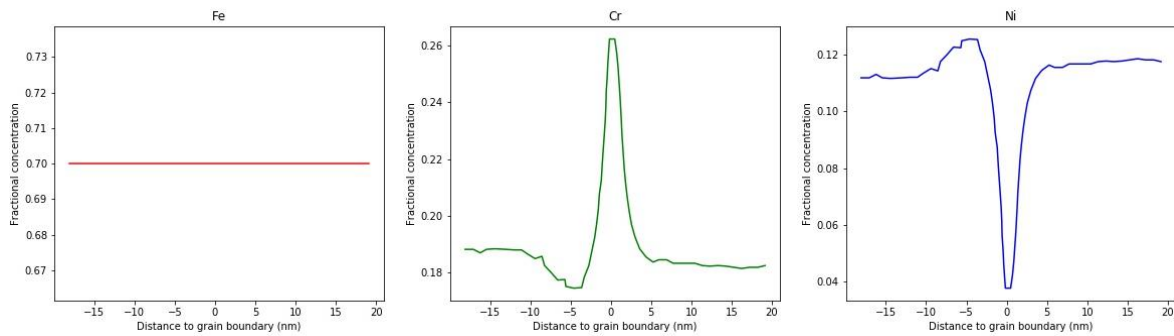


Figure 11 : état initial des concentrations fractionnaires de Fe, Cr, Ni à 360 K

On s'intéresse plus particulièrement aux moments où la quantité d'irradiation est atteinte à 0.1 dpa, 0.5 dpa, 1 dpa et 2 dpa comme indiqué sur la figure 12.

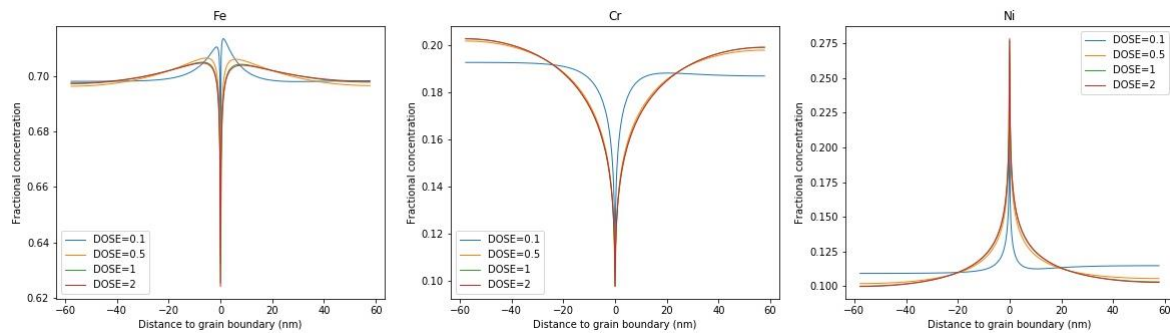


Figure 12 : distribution des teneurs en Fe, Cr et Ni à 360 °C en fonction de la dose d'irradiation (dpa)

Les résultats montrent que premièrement, le code arrive à résoudre le système des équations de diffusion ; en second lieu, au fur et à mesure que l'irradiation augmente, la solution continue à converger. Cela signifie que ce solveur est stable.

La figure 14 montre les profils de Fe, Cr et Ni atteints lorsque la dose d'irradiation s'élève à 140 dpa. Il faut noter que la valeur de Cr au joint de grain est égal à 0.1038, qui est proche de la valeur 0.1007 de Cr dans la figure 9. C'est-à-dire qu'il y a pas de différence sur la valeur finale.

Tableau 7 : comparaison de la teneur du Cr au joint de grain

Etat initial de Cr	Teneur du Cr au joint de grain
TNES 304	0.1038
Homogène (par défaut)	0.1007

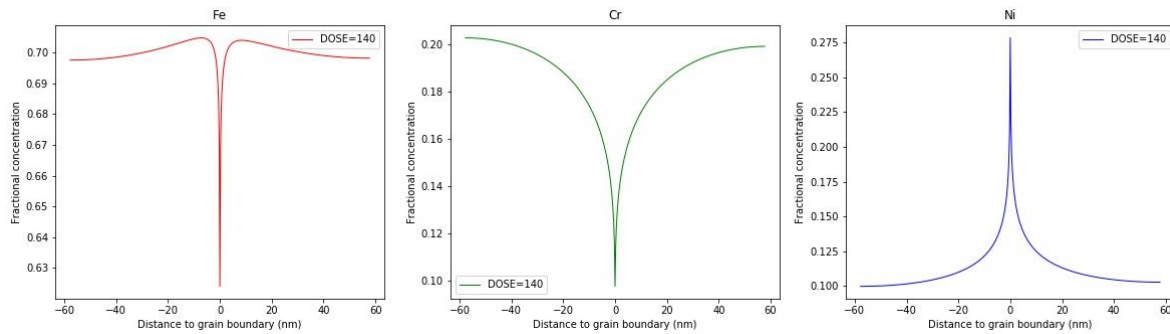


Figure 13 : distribution de teneur pour Fe, Cr et Ni à 360 °C, 140 dpa

#### 1.4 Analyse de sensibilité aux paramètres

Deux conditions aux limites (équations 42 à 44) ont été présentées précédemment. Dans cette partie, leur effet est illustré par les figures ci-après. Notez que pour ces calculs, la température est égale à 360 K, la quantité d'endommagement atteint 140 dpa, l'angle incliné est 3,5°.

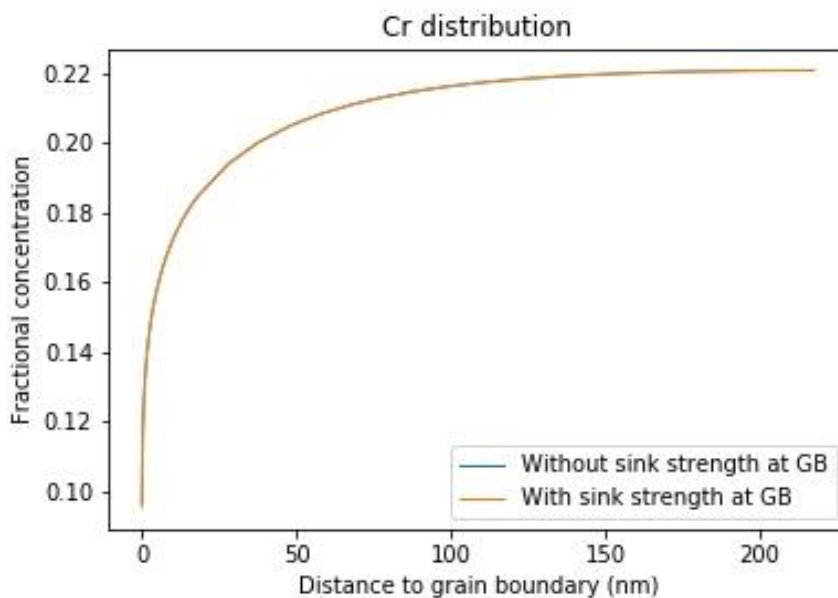


Figure 14 : comparaison des résultats entre deux conditions aux limites différentes à 140 dpa

D'après cette figure, aucune influence de la force de puit au joint de grain n'est mise en évidence.

Le tableau ci-dessous représente une comparaison chiffrée entre les deux conditions aux limites.

Tableau 8 : comparaison des conditions aux limites

Condition de limite	Concentration fractionnaire de Cr
Sans le sink strength sur le joint de grain	0.115
Avec le sink strength sur le joint de grain	0.114

Le résultat montre que l'effet du *sink strength* existe. De plus, en raison de cette condition aux limites, la teneur de Cr sur le joint de grain est inférieure à celle obtenue sans cette condition aux limites, mais son influence n'est pas évidente en fonction de l'écart entre les deux conditions.

## 2. Oxydation

### 2.1 Mécanisme physique

#### 2.1.1 Définition

La plupart des métaux exposés à l'air et à d'autres environnements oxydants se corrodent progressivement, de façon uniforme ou localisée. Certains aciers ou alliages, riches en chrome, forment une couche d'oxyde de chrome qui les isole de l'environnement corrosif pour limiter efficacement la corrosion uniforme (ou généralisée). C'est le cas de l'acier inoxydable austénitique AISI 316. Ce comportement s'appelle passivation. Il repose sur le fait que le chrome a une très grande affinité pour l'oxygène et que les ions du chrome sont très peu solubles dans l'eau. La passivation joue un rôle important dans le fonctionnement de l'industrie chimique et les centrales nucléaires qui fonctionnent en milieu aqueux à haute température. La nature et la cinétique de croissance des films d'oxydes sont des éléments de compréhension importants pour expliquer la résistance à la corrosion des métaux. Bien que ces métaux soient choisis pour leur excellente résistance à la corrosion généralisée, il arrive qu'une oxydation localisée se produise, par exemple aux joints de grains. Ce phénomène est l'une des causes de l'IASCC des vis d'internes de cuve des REP. La prévision de la cinétique d'oxydation intergranulaire est donc un enjeu majeur pour la prévision de la fragilisation de ces vis.

#### 2.1.2 Exemple d'observation

La figure suivante illustre l'oxydation intergranulaire observée en pointe de fissure d'IASCC d'une vis après 29 ans de fonctionnement.

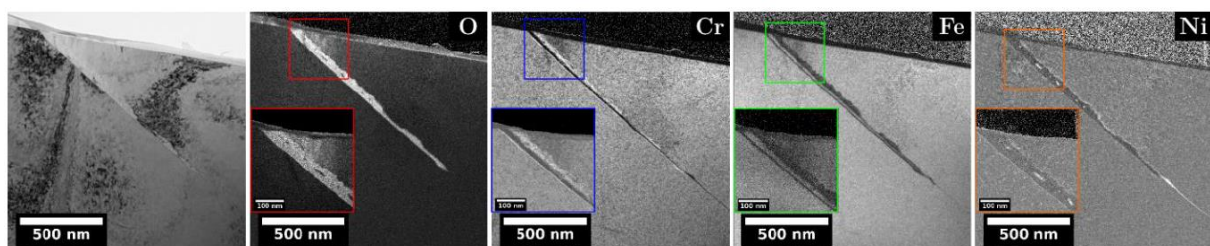


Figure 15 : observation au MET de la composition chimique dans une zone fissurée d'une vis d'interne de cuve (acier AISI 316, 7 dpa, 325°C)

#### 2.1.3 Mécanisme

La force motrice i.e. la chute de potentiel  $V$ , de la formation d'oxyde dans un système métal-oxyde-solution est divisée en 3 parties : (i) la chute de potentiel à l'interface métal-oxyde  $\phi_{m/f}$

qui contrôle les réactions interfaciales internes ; (ii) la chute de potentiel à l'interface oxyde-solution  $\phi_{f/s}$  qui contrôle les réactions interfaciales externes ; (iii) la chute de potentiel dans le film d'oxyde  $\phi_f$  le mécanisme de transport à travers le film d'oxyde. Les réactions interfaciales et le transport des espèces électroniques ou chimiques déterminent la formation du film d'oxyde. [11, 12]

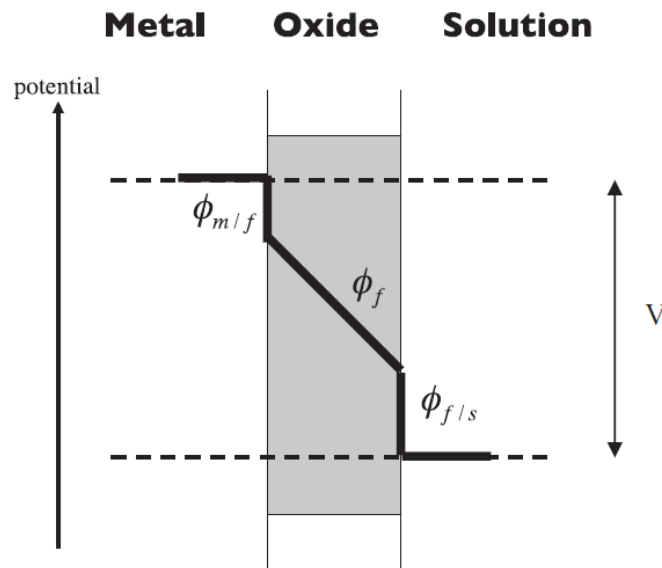


Figure 16 : schéma de la chute de potentiel dans le système métal / oxyde / solution [11]

$$V = \phi_{m/f} + \phi_f + \phi_{f/s} \quad 52$$

Pendant la croissance du film d'oxyde, les chutes de potentiel,  $\phi_{m/f}$ ,  $\phi_f$  et  $\phi_{f/s}$  varient jusqu'à atteindre une valeur stationnaire lorsque le film d'oxyde atteint une épaisseur stationnaire. Dans une situation non-stationnaire, les chutes de potentiel sont des fonctions de l'épaisseur d'oxyde ( $x$ ) :  $\phi_{m/f}(x)$ ,  $\phi_f(x)$  et  $\phi_{f/s}(x)$ . [11]

Une variation de potentiel  $\Delta V$  entre métal et solution est possible, du fait, par exemple, d'une variation de la solution chimique, de la température, du pH. Quand un film d'oxyde d'une épaisseur stationnaire rencontre une variation de potentiel  $\Delta V$ , les 3 chutes de potentiel et l'épaisseur du film vont évoluer vers un nouvel état stationnaire.

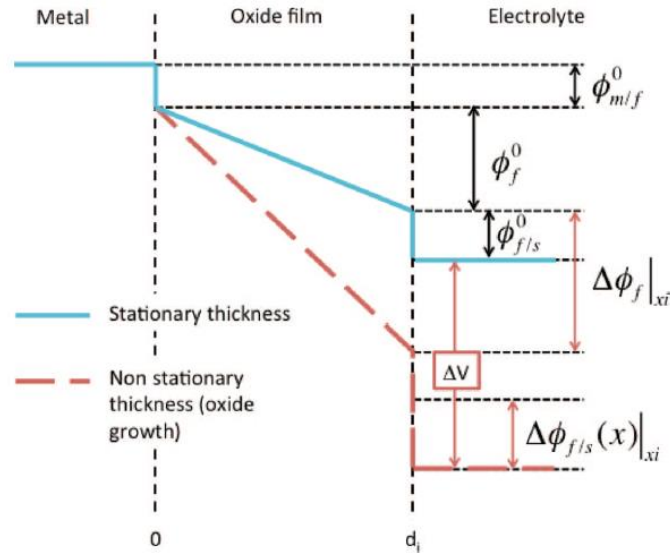


Figure 17 : évolution des chutes de potentiel pour un système métal-oxyde-solution après un changement de la chute de potentiel  $\Delta V$  [11]

$$\phi_{m/f}(x) = \phi_{m/f}^0(x_i) = \text{constant} \quad 53$$

$$\phi_{f/s}(x) = \phi_{f/s}^0(x_i) + \Delta\phi_{f/s}(x) = \phi_{f/s}^0(x_i) + \alpha f(x)\Delta V \quad 54$$

$$\phi_f(x) = \phi_f(x_i) + \Delta\phi_f(x) = \phi_f(x_i) + (1 - \alpha f(x)) \Delta V \quad 55$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité d'interface, qui représente une fraction de  $\Delta V$  à l'interface métal-oxyde;  $f(x)$  est une fonction décroissante dans un intervalle de  $[0, 1]$  et elle représente la variation de la chute de potentiel à l'interface métal-oxyde pendant la formation du film.

$$f(x) = e^{-\frac{x}{\text{decay length}}} \quad 56$$

### 2.1.4 Paramètres

Il existe de nombreux modèles physiques d'oxydation uniforme. Le modèle généralisé est l'un des modèles les plus complets de croissance du film d'oxyde. En contrepartie, il dépend d'un nombre très important de paramètres.

Tableau 9 : paramètres du modèle généralisé de croissance du film d'oxyde

Paramètres	Notations	Notations en Python	Unité
Témpérature	$T$	T	K
Epaisseur du film d'oxyde	$x$	x	m
Concentration fractionnaire de Fe, Cr, Ni	$x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Ni}$	x_Cr, x_Fe, x_Ni	--
Flux des lacunes d'oxygène, des cations de Cr dans l'oxyde, des interstitiels de Cr dans l'oxyde	$J_{Vo}, J_{M_{Cr}}, J_{I_{Cr}}$	J_v0, J_MCr, J_ICr	$m^{-2}s^{-1}$
Coefficient de diffusion des lacunes d'oxygènes, des cations de Cr dans l'oxyde et des interstitiels de Cr dans l'oxyde	$D_{Vo}, D_{M_{Cr}}, D_{I_{Cr}}$	D_vO, D_mCr, D_ICr	$m^2/s$
Chute de potentiel à l'interface métal- oxyde, dans l'oxyde, à l'interface xoyde- solution	$\phi_{m/f}, \phi_f, \phi_{f/s}$	F_0f, F_0mf, F_0fs	V
Chute totoale de potentiel	$\Delta V$	DV	V
Concentration des lacunes d'oxygènes, des cations de Cr et des interstitiels de Cr à l'interface métal-	$C_{Vo} _{m/f},$ $C_{M_{Cr}} _{m/f},$ $C_{I_{Cr}} _{m/f}, C_{Vo} _{f/s},$ $C_{M_{Cr}} _{f/s}, C_{I_{Cr}} _{f/s}$	NULL, C_MCr_mf, C_ICr_mf, NULL, C_MCr_fs, C_ICr_fs	--

oxyde et oxyde- solution			
Charge électrique des lacunes d'oxygènes, des cations en positions métalliques, des cations en positions interstitielles	$q_{VO}, q_{M_{Cr}}, q_{I_{Cr}}$	$q_{VO}, q_{M_{Cr}}, q_{I_{Cr}}$	--
Constante universelle des gaz parfaits	$R$	$R = 8.3144$	J/mol/K
Constante de Faraday	$F$	$F = 96484.6$	C/mol
Volume molaire d'oxyde	$\Omega$	$\Omega = 2.92 \times 10^{-3}$	m <sup>3</sup> /mol
Nombre d'Avogadro	$N_v$	$N_v = 6.022 \times 10^{23}$	/mol

## 2.2 Modèle existants

### 2.2.1 Modèles classiques

Il existe 3 modèles classiques qui prévoient la cinétique de croissance d'un film d'oxyde compact formé par diffusion à l'état solide sur le métal : le Modèle de Cabrera-Mott, le Modèle de Fehlnner-Mott et le Modèle des défauts ponctuels (en anglais Point Defect Model, PDM).

Dans ces modèles classiques, la cinétique de croissance des films d'oxyde formés en solution aqueuse suit l'une des deux dépendances au temps suivantes :

$$x = A + B \ln t \text{ (loi logarithmique)} \quad 57$$

$$\frac{1}{x} = C - D \ln t \text{ (loi logarithmique inverse)} \quad 58$$

où  $x$  est l'épaisseur du film ;  $t$  représente le temps ;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont des constantes d'ajustement.

Le modèle Cabrera-Mott ne prend pas en compte la chute de potentiel à l'interface film-solution ni la valeur du pH de la solution : la diffusion des interstitiels cationiques détermine la croissance du film et les réactions à l'interface métal-oxyde sont l'étape déterminante sous un fort champ électrique.



Le modèle Fehlner-Mott attribue la croissance du film à la diffusion des anions interstitiels. Ce modèle ignore la chute de potentiel à l'interface métal-oxyde ainsi que celle à l'interface oxyde-solution.

Le modèle PDM considère les deux chutes de potentiels et il attribue la croissance du film aux lacunes d'oxygène. Ce modèle ne considère pas l'état non-stationnaire.

## 2.2.2 Modèle généralisé de croissance du film d'oxyde

### 2.2.2.1 Hypothèses

The modèle généralisé [11] suppose que le transport d'espèces à travers le film est l'étape déterminant la vitesse de croissance du film d'oxyde dans la plupart des conditions. Les réactions interfaciales ne déterminent la vitesse que pour les films très minces. Dans ce modèle, trois espèces contribuent au processus de croissance du film d'oxyde : les lacunes d'oxygène, les cations de Cr en positions de réseau et les cations de Cr en position interstitielle. Tous les autres cations (Fe, Ni) sont libérés dans la solution et le film d'oxyde est composé uniquement de  $Cr_2O_3$  [11, 12]

### 2.2.2.2 Equations

La croissance du film d'oxyde est donnée par l'équation ci-après :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\Omega}{N_v} [J_{V_O} + J_{M_{Cr}} + J_{I_{Cr}}] = \frac{\Omega}{N_v} \sum_j \left[ \frac{q_j F D_j \phi_f(x)}{RTx} \cdot \frac{C_j|_{m/f} e^{\frac{q_j F \phi_f(x)}{RT}} - C_j|_{f/s}}{e^{\frac{q_j F \phi_f(x)}{RT}} - 1} \right] \quad 59$$

où  $j \in [V_O, M_{Cr}, I_{Cr}]$ ,  $V_O$  représente la lacune d'oxygène,  $M_{Cr}$  représente le cation de Cr en position métallique,  $I_{Cr}$  représente le cation de Cr en position interstitielle ;  $m/f$  représente l'interface métal-film et  $f/s$  représente l'interface film-solution ;  $x$  représente l'épaisseur du film ;  $J_i$  représente le flux de l'espèce  $j$  ;  $D_j$  représente le coefficient de diffusion de l'espèce  $j$  ;  $C_j$  représente la concentration de l'espèce  $j$  à une interface spécifique (métal-film ou film-solution).

Tableau 10 : réactions impliquées

	A l'interface métal-oxyde		A l'interface oxyde-solution
	1) $Cr _{alliage} \rightarrow M_{Cr} + \frac{3}{2}V_O^{\bullet\bullet} + 3e^-$	8)	$V_O^{\bullet\bullet} + H_2O \rightarrow O_O + 2H^+$
Cr	2) $Cr _{alliage} + V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} \rightarrow M_{Cr} + 3e^-$	9)	$M_{Cr} + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow \frac{3}{2}O_O + M_{Cr} + V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} + 3H^+$
	3) $Cr _{alliage} \rightarrow I_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} + 3e^-$	10)	$I_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow \frac{3}{2}O_O + M_{Cr} + 3H^+$
	4) $Fe _{alliage} + V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} \rightarrow M_{Fe} + 3e^-$	11)	$M_{Fe} \rightarrow V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} + Fe^{3+}$
Fe	5) $Fe _{alliage} \rightarrow I_{Fe}^{\bullet\bullet\bullet} + 3e^-$	12)	$I_{Fe}^{\bullet\bullet\bullet} \rightarrow Fe^{3+}$
	6) $Ni _{alliage} + \frac{2}{3}V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} \rightarrow M_{Ni} + 2e^-$	13)	$M_{Ni} \rightarrow \frac{2}{3}V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} + Ni^{2+}$
Ni	7) $Ni _{alliage} \rightarrow I_{Ni}^{\bullet\bullet} + 2e^-$	14)	$I_{Ni}^{\bullet\bullet} \rightarrow Ni^{2+}$

où  $M_k$  ( $k = Fe, Cr, Ni$ ) représente le cation métallique dans l'oxyde ;  $V_O^{\bullet\bullet}$  représente la lacune d'oxygène dans l'oxyde avec 2 charges positives ;  $O_O$  représente l'atome d'oxygène dans l'oxyde ;  $V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}$  représente la lacune du cation de Cr avec 3 charges négatives dans l'oxyde ;  $I_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}$  représente un interstitiel de Cr dans l'oxyde avec 3 charges positives.

De façon rigoureuse, il faut considérer la dissolution du film d'oxyde à l'interface oxyde-solution [11-12], bien qu'elle puisse être négligeable.

$$v_{diss} = k^0 e^{-\left(\frac{E_A}{kN_v T} - \frac{neN_v \phi_{f/s}(x)}{kN_v T}\right)} [H^+]^m \quad 60$$

$$[H^+]^m = (e^{-2.303pH})^m \quad 61$$

où  $k^0$  est une constante qui est égale à  $8,4 \times 10^{16} /m^2 /s$  ;  $m$  représente la puissance de la concentration de  $H^+$  dans la solution ;  $E_A$  représente l'énergie d'activation pour la réaction de dissolution.

Pour calculer le flux des lacunes d'oxygène dans le film d'oxyde, la formule suivante est utilisée :

$$J_{V_o} = q_{V_o} \frac{F[\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x))]}{RTx} D_{V_o} \frac{C_{V_o}|_{m/f} e^{\frac{q_{V_o}(\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x)))}{RT}} - C_{V_o}|_{f/s}}{e^{\frac{q_{V_o}(\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x)))}{RT}} - 1} \quad 62$$

$$C_{V_o}|_{m/f} = \frac{N_v}{\Omega} e^{\frac{-\frac{2}{3}\Delta G_1 + 2F\phi_{m/f}}{RT} + \frac{2}{3}\ln x_{Cr}} \quad 63$$

$$C_{V_o}|_{f/s} = \frac{N_v}{\Omega} e^{\frac{\Delta G_8 - 2F\phi_{f/s}(x)}{RT} - 4.606pH} \quad 64$$

où  $C_{V_o}|_{m/f}$  représente la concentration des lacunes d'oxygène à l'interface métal-oxyde ;  $C_{V_o}|_{f/s}$  représente la concentration des lacunes d'oxygène à l'interface oxyde-solution;  $\Delta V$  représente la chute de potentiel ;  $F$  représente la constante de Faraday ;  $x_{Cr}$  représente la concentration fractionnaire ;  $\Delta G_1$  à  $\Delta G_8$  représentent les énergies standards de Gibbs pour les réactions de Cr à l'interface métal-oxyde et oxyde-solution.

Pour calculer le flux des cations de Cr dans le film d'oxyde, la formule suivante est utilisée :

$$J_{M_{Cr}} = q_{M_{Cr}} \frac{F[\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x))]}{RTx} D_{M_{Cr}} \frac{C_{M_{Cr}}|_{m/f} e^{\frac{q_{M_{Cr}}(\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x)))}{RT}} - C_{M_{Cr}}|_{f/s}}{e^{\frac{q_{M_{Cr}}(\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x)))}{RT}} - 1} \quad 65$$

$$C_{M_{Cr}}|_{m/f} = C_{tot_M}|_{m/f} - (C_{M_{Fe}}|_{m/f} + C_{M_{Ni}}|_{m/f} + C_{V_{Cr}}|_{m/f}) \quad 66$$

$$C_{V_{Cr}}|_{m/f} = e^{\frac{\Delta G_2 - 3F\phi_{m/f}}{RT} - \ln x_{Cr}} \quad 67$$

$$C_{M_{Fe}}|_{m/f} = x_{Fe} \cdot C_{V_{Cr}}|_{m/f} \cdot e^{\frac{-\Delta G_4 + 3F\phi_{m/f}}{RT}} \quad 68$$

$$C_{M_{Ni}}|_{m/f} = x_{Ni} \cdot C_{V_{Cr}}|_{m/f}^{\frac{2}{3}} \cdot e^{\frac{-\Delta G_7 + 2F\phi_{m/f}}{RT}} \quad 69$$

$$C_{M_{Cr}}|_{f/s} = C_{tot_M}|_{f/s} - (C_{M_{Fe}}|_{f/s} + C_{M_{Ni}}|_{f/s} + C_{V_{Cr}}|_{f/s}) \quad 70$$

$$C_{V_{Cr}}|_{f/s} = e^{\frac{-\Delta G_9 + 3F\phi_{f/s}(x)}{RT} + 6.909pH} \quad 71$$

$$C_{M_{Fe}}|_{f/s} = C_{V_{Cr}}|_{f/s} \cdot C_{Fe^{3+}(aq)} \cdot e^{\frac{\Delta G_{11} - 3F\phi_{f/s}(x)}{RT}} \quad 72$$

$$C_{M_{Ni}}|_{f/s} = C_{V_{Cr}}|_{f/s} \cdot C_{Ni^{2+}(aq)} \cdot e^{\frac{\Delta G_{14} - 2F\phi_{f/s}(x)}{RT}} \quad 73$$

où  $C_{M_{Cr}}|_{m/f}$  représente la concentration des cations de Cr à l'interface métal-oxyde et  $C_{M_{Cr}}|_{f/s}$  représente la concentration des cations de Cr à l'interface oxyde-solution ;  $C_{tot_M}|_{m/f}$  représente la concentration totale des cations à l'interface métal-oxyde ;  $C_{tot_M}|_{f/s}$  représente la concentration totale des cations à l'interface oxyde-solution ;  $C_{M_{Fe}}|_{m/f}$ ,  $C_{M_{Ni}}|_{m/f}$  et  $C_{V_{Cr}}|_{m/f}$  représentent la concentration des cations Fe, Ni et lacunes de Cr à l'interface métal-oxyde ;  $C_{M_{Fe}}|_{f/s}$ ,  $C_{M_{Ni}}|_{f/s}$ ,  $C_{V_{Cr}}|_{f/s}$  représentent la concentration des cations de Fe, Ni et lacunes de Cr à l'interface oxyde-solution ;  $x_{Cr}$ ,  $x_{Fe}$ ,  $x_{Ni}$  représentent la concentration fractionnaire de Cr, Fe, Ni.

Pour calculer le flux des interstitiels de Cr dans le film d'oxyde, les formules suivantes sont utilisées :

$$J_{I_{Cr}} = q_{I_{Cr}} \frac{F[\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x))]}{RTx} D_{I_{Cr}} \frac{C_{I_{Cr}}|_{m/f} e^{q_{I_{Cr}} \frac{\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x))}{RT}} - C_{I_{Cr}}|_{f/s}}{e^{q_{I_{Cr}} F \frac{\phi_f^0 + \Delta V(1 - \alpha f(x))}{RT}} - 1} \quad 74$$

$$C_{I_{Cr}}|_{m/f} = x_{Cr} \cdot C_{V_I}|_{m/f} \cdot e^{\frac{-\Delta G_3 + 3F\phi_{m/f}}{RT}} \quad 75$$

$$C_{V_I}|_{m/f} = \frac{C_{tot_I}|_{m/f}}{1 + x_{Cr} e^{\frac{-\Delta G_3 + 3F\phi_{m/f}}{RT}} + x_{Fe} e^{\frac{-\Delta G_5 + 3F\phi_{m/f}}{RT}} + x_{Ni} e^{\frac{-\Delta G_6 + 2F\phi_{m/f}}{RT}}} \quad 76$$

$$C_{I_{Cr}}|_{f/s} = C_{V_I}|_{f/s} \cdot e^{\frac{\Delta G_{10} - 3F\phi_{f/s}(x)}{RT} - 6.909pH} \quad 77$$

$$C_{V_I}|_{f/s} = \frac{C_{tot_I}|_{f/s}}{1 + e^{\frac{\Delta G_{10} - 3F\phi_{f/s}(x)}{RT} - 6.909pH} + C_{Fe^{3+}(aq)} e^{\frac{\Delta G_{12} - 3F\phi_{f/s}(x)}{RT}} + C_{Ni^{2+}(aq)} e^{\frac{\Delta G_{13} - 2F\phi_{f/s}(x)}{RT}}} \quad 78$$

où  $C_{I_{Cr}}|_{m/f}$  représente la concentration des interstitiels de Cr à l'interface métal-oxyde et  $C_{I_{Cr}}|_{f/s}$  représente la concentration des interstitiels de Cr à l'interface oxyde-solution ;  $C_{tot_I}|_{m/f}$  et  $C_{tot_I}|_{f/s}$  représentent les concentrations totales des interstitiels de Cr aux interfaces métal-oxyde et oxyde-solution ;  $C_{Fe^{3+}(aq)}$  et  $C_{Ni^{2+}(aq)}$  représentent les concentrations de  $Fe^{3+}$  et de  $Ni^{2+}$  dans la solution.

**2.2.2.3 Données d'entrées**

Toutes les données d'entrée du code Python sont présentées dans le tableau ci-après.

Tableau 11 : données d'entrées pour le modèle généralisé de croissance du film d'oxyde

Variables	Notations	Notations en Python et Valeurs	Ref.
Température	$T$	T = 600 K	[12]
Valeur de PH	$pH$	pH = 7.2	[12]
Concentration fractionnaire de Fe, Cr, Ni	$x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Ni}$	x_Cr = 0.32 x_Fe = 0.10 x_Ni = 0.58	[12]
Polarisabilité d'interface	$\alpha$	Alpha = 0.5	[12]
Variation de potentiel à l'état stationnaire	$\Delta V$	DV = 0.01 V	[12]
Chute de potentiel à l'interface métal-oxyde	$\phi_{m/f}(x)$	F_0mf = 0.001 V	[12]
Chute de potentiel dans le film d'oxyde	$\phi_f(x)$	F_0f = 0.1 V	[12]
Chute de potentiel à l'interface oxyde-solution	$\phi_{f/s}(x)$	F_0fs = 0.3 V	[12]
Concentration totale des cations à l'interface métal- oxyde et oxyde-solution	$C_{totM} _{m/f},$ $C_{totM} _{f/s}$	CtotM_mf = $4.14 \times 10^{28}/m^3$ CtotM_fs = $4.14 \times 10^{28}/m^3$	[12]
Concentration totale des interstitiels de Cr à l'interface métal-oxyde et oxyde-solution	$C_{totI} _{m/f}, C_{totI} _{f/s}$	CtotI = $2.07 \times 10^{28}/m^3$	[12]
Coefficient de diffusion des lacunes d'oxygènes, des cations de Cr dans l'oxyde, des interstitiels de Cr dans l'oxyde	$D_{VO}, D_{M_{Cr}}, D_{I_{Cr}}$	D_vO = $5.3 \times 10^{-23} m^2/s$ D_mCr = $7 \times 10^{-24} m^2/s$ D_ICr = $1 \times 10^{-20} m^2/s$	[12]
Energie de Gibbs standard	$\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3,$ $\Delta G_4, \Delta G_5, \Delta G_6,$	DG1 = -15000 J/mol DG2 = -90000 J/mol	[12]

	$\Delta G_7, \Delta G_8, \Delta G_9,$	DG3 = 85000 J/mol	
	$\Delta G_{10}, \Delta G_{11}, \Delta G_{12},$	DG4 = -30000 J/mol	
	$\Delta G_{13}, \Delta G_{14}$	DG5 = 10000 J/mol	
		DG6 = -85000 J/mol	
		DG7 = 10000 J/mol	
		DG8 = -100000 J/mol	
		DG9 = 100000 J/mol	
		DG10 = -1000 J/mol	
		DG11 = 30000 J/mol	
		DG12 = -6000 J/mol	
		DG13 = 10000 J/mol	
		DG14 = -3000 J/mol	
Charge électrique des lacunes d'oxygènes, des cations en positions métalliques, des cations en positions interstitielles	$q_{VO}, q_{M_{Cr}}, q_{ICr}$	q_vO = 2 q_mCr = 3 q_lCr = 3	[12]
Constante de l'expression de la dissolution du film	$k^0$	dissol_preexp = $8.4 \times 10^{16}$ /m <sup>2</sup> /s	[12]
Puissance de la concentration de $H^+$	$m$	dissol_order = 1	[12]
Energie d'activation pour la réaction de dissolution	$E_A$	dissol_Ea = 54000 J/mol	[12]

---

#### 2.2.2.4 Données de sortie

Même s'il y a de nombreux paramètres dans ce modèle généralisé, il n'y a que 3 sorties d'intérêt : l'épaisseur du film, le flux des lacunes d'oxygène et le flux de tous les espèces.

#### 2.2.2.5 Algorithme

En fonction des équations ci-dessus, un algorithme est construit pour obtenir une solution numérique à partir de ce modèle généralisé.

Tableau 12 : algorithme pour le modèle généralisé de croissance du film d’oxyde

---

(1)	Input : tous les paramètres, y compris les constantes et les variables
(2)	Initialiser toutes les variables
(3)	Calculer $J_{VO}$ , $J_{M_{Cr}}$ et $J_{I_{Cr}}$ à $t = 0$
(4)	Pour chaque itération de temps $t$ , faire
(5)	Calculer le flux des espèces $J_{VO}$ , $J_{M_{Cr}}$ , $J_{I_{Cr}}$
(6)	Calculer la somme des flux pour toutes les espèces
(7)	Calculer l’épaisseur du film $x$
(8)	Output : valeur de l’épaisseur du film et les flux des espèces

---

### 2.2.2.6 Méthode de Runge-Kutta

La méthode de Runge-Kutta sert à résoudre l’équation dérivée de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \quad 79$$

$$x_{t+\frac{1}{2}} = x_t + \frac{h \cdot f(x_t)}{2} \quad 80$$

$$x_{t+1} = x_t + h \cdot f(x_{t+\frac{1}{2}}) \quad 81$$

où  $h$  est un pas d’intégration.

Dans le modèle généralisé,  $f(x)$  est une fonction raide. La solution pour l’équation 59 est exponentielle conformément à l’épaisseur  $x$  du film d’oxyde. Il est possible d’avoir une valeur

à demi-pas qui est supérieure à celle obtenue pour un pas comme l’expression ci-après :

$$x_{t+\frac{1}{2}} > x_{t+1} \quad 82$$

où  $x$  représente l’épaisseur du film d’oxyde dans le modèle généralisé de croissance du film d’oxyde.

Afin d’éviter cette erreur numérique, on prend la moyenne entre la valeur à l’itération actuelle  $x_t$  et celle à l’itération suivante  $x_{t+1}$  pour évaluer  $x_{t+\frac{1}{2}}$

$$x_{t+\frac{1}{2}} = \frac{x_t + h \cdot f(x_{t+\frac{1}{2}})}{2}$$

## 1.3 Implémentation du modèle en Python v3

### 1.3.1 Architecture

```
class Oxydation:
    def __init__(self, **args):
        '''Initialise all variables'''

    def set_user_parameters(self):
        '''This function is to read all parameters which a user provide'''

    def time_integration_RK2_Voyshnis_2014(self, **args):
        '''Calculate film thickness and the flux for all species in Runge-Kutta method'''

    def J_vO_Leistner_2012(self, **args):
        '''Calculate oxygen vacancy flux'''

    def J_ICr_Leistner_2012(self, **args):
        '''Calculate chrome ion flux through interstitial positions'''

    def J_MCr_Leistner_2012(self, **args):
        '''Calculate chrome ion flux through metallic positions'''

    def f_(self, **args):
        '''A decreasing function reflecting the variation of the potential drop at the metal/oxide interface during the oxide growth'''

    def f_Leistner_2012(self, x_0, x):
        '''Calculate the film thickness with the method of Runge-Kutta'''

    def J_dissol_Leistner_2012(self, **args):
        '''Calculate the film dissolution rate'''
```

Figure 18 : architecture du code pour le modèle généralisé de croissance du film

De la même façon qu’avec le modèle MIK, le code du modèle d’oxydation généralisé de croissance du film d’oxyde est construit dans une classe.

La fonction **set\_user\_parameters** sert à lire tous les paramètres donnés par l’utilisateur, par exemple, la température et la valeur de pH de solution. Par défaut, toutes les données d’entrées sont enregistrés dans un fichier externe. Toutes les données d’entrées sont organisées en dictionnaire dans la mémoire de l’ordinateur.

La fonction **time\_integration\_RK2\_Voyshnis\_2014** est la fonction principale de cette classe. Cette fonction calcule itérativement l’épaisseur du film d’oxyde avec la méthode de Runge-Kutta, les flux pour les trois espèces. D’autres fonctions auxiliaires permettent de calculer les différents éléments de l’équation 59. Précisément, **J\_vO\_Leistner\_2012** calcule le flux des



lacunes d’oxygènes ; **J\_MCr\_Leistner\_2012** calcule le flux des cations de Cr dans l’oxyde ; **J\_ICr\_Leistner\_2012** calcule le flux des interstitiels de Cr dans l’oxyde ; **J\_dissol\_Leistner\_2012** calcule le ratio de la dissolution du film dans la solution ; **f\_Leistner\_2012** calcule l’épaisseur du film d’oxyde ; **f\_** est une fonction décroissante de l’épaisseur avec le temps.

### 1.3.2 Cas-tests

Après l’implémentation du modèle généralisé dans le code, il faut faire un cas-test pour valider numériquement ce code. De la même façon qu’avec le modèle RIS, des données de test créées par un code de C sont disponibles pour être comparées avec les résultats du code Python. Le cas-test est structuré de la façon suivante : .

```
class CorrisonTest(unittest.TestCase):
    def test_result_x(self):
        '''Test the oxide film thickness'''

    def test_result_J_v0(self):
        '''Test the flux of oxygen vacancies'''

    def test_result_J_H(self):
        '''Test the flux of all species'''
```

Figure 19 : architecture du code de cas-teste pour le modèle généralisé de croissance du film

On compare le résultat du code Python et celui du code C comme décrit dans le tableau ci-après

Tableau 13 : écart des résultats entre le code Python et celui de C

Variables	Ecart
Epaisseur du film $x$	$3.05 \times 10^{-5} \%$
Flux des lacunes d’oxygènes $J_{Vo}$	$2.86 \times 10^{-5} \%$
Flux de tous les espèces $J_H$	$3.90 \times 10^{-5} \%$

D'après les résultats du tableau, les deux codes arrivent au même résultat, c'est-à-dire que l'implémentation du code Python est validée par le cas-test.

Avec ce code, une évolution temporelle de l'épaisseur du film  $x$  est illustrée dans la figure ci-après.

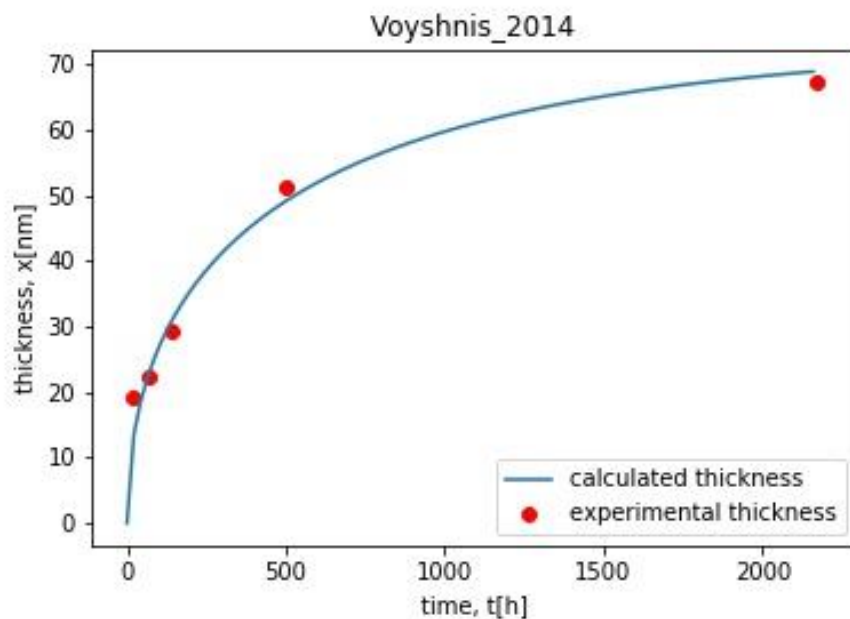


Figure 20 : épaisseur calculée ( $T = 600$  K,  $\text{pH} = 7.2$ ,  $X_{Cr} = 0.32$ )

On constate que la croissance du film d'oxyde suit bien une loi logarithmique du temps. De plus, ce model généralisé est capable de prévoir les données expérimentales [12].

La figure ci-dessous sert à visualiser l'évolution du flux des lacunes d'oxygènes.

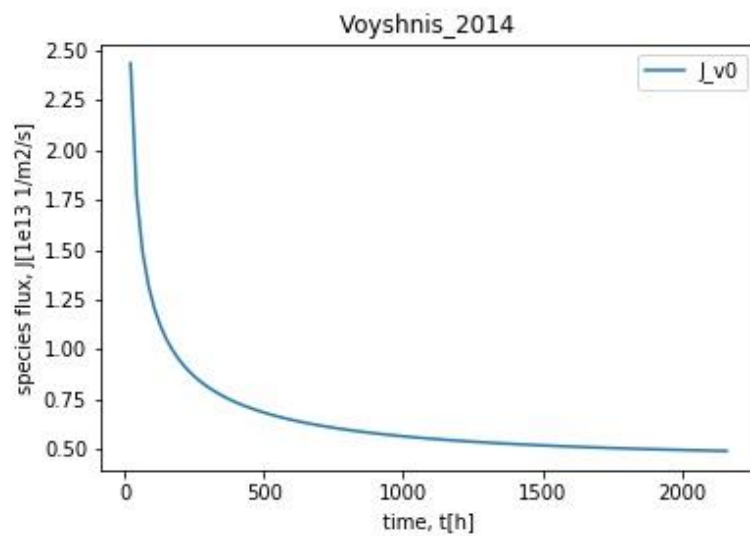


Figure 21 : flux des lacunes d'oxygène ( $T = 600$  K,  $\text{pH} = 7.2$ ,  $X_{Cr} = 0.32$ )

Au fur et à mesure que le flux diminue, la formation du film d'oxyde ralentit. L'évolution du flux des lacunes d'oxygène est donc cohérente avec celle de l'épaisseur du film d'oxyde.

### 3. Couplage

---

Le RIS provoque un appauvrissement de Cr dans le plan du joint de grain et cette teneur en Cr influence la vitesse d'oxydation. Dans le cas de la cinétique d'oxydation de matériaux irradiés, Le RIS doit être couplé à la cinétique d'oxydation. La finalité du couplage est la simulation de la corrosion sous contrainte intergranulaire assistée par l'irradiation (IASCC). L'objectif du couplage du modèle MIK et le modèle généralisé de croissance du film d'oxyde est d'améliorer les simulations actuelles basées sur des modèles empiriques ou phénoménologiques par des modèles plus physiques.

D'après le modèle MIK, la teneur de Cr au joint de grains est pilotée par l'irradiation

$$X_{Cr} = MIK(t) \quad 84$$

Où  $X_{Cr}$  représente la concentration fractionnaire de Cr au joint de grain ;  $t$  représente le temps :  $MIK(t)$  peut être regardé une fonction conformément à  $t$ .

En fonction du modèle généralisé de croissance du film d'oxyde, l'épaisseur du film se forme logarithmiquement vis à vis du temps. De plus, un appauvrissement en chrome du joint de grain se produit dans le métal en avant du front d'oxydation. Ce phénomène n'est actuellement pas modélisé.

$$x = OXY(X_{Cr}, t) \quad 85$$

où  $X_{Cr}$  représente la concentration fractionnaire de Cr sur joint de grains ;  $x$  représente l'épaisseur du film d'oxyde le long du joint de grains ;  $t$  représente le temps ;  $OXY(X_{Cr}, t)$  représente le modèle généralisé de croissance du film d'oxyde.

Tableau 14 : algorithme 3 du couplage du modèle MIK et celui d'oxydation

- 
- |     |   |
|-----|---|
| (1) | Input : tous les paramètres, y compris les constantes et les variables              |
| (2) | Initialiser le modèle MIK et le modèle généralisé de croissance du film d'oxyde     |
| (3) | Pour le temps $t = 1 : t_{fin}$   |
| (4) | Calculer la teneur actuelle de Cr au joint de grain via le modèle MIK               |
| (5) | Calculer la profondeur actuelle d'oxydation en fonction de la teneur actuelle de Cr |
| (6) | Mettre à jour les concentrations actuelles de Fe, Cr, Ni                            |

(7) Enregistrer le temps actuel, la profondeur d’oxydation, la teneur de Cr

(8) Output : une liste de temps, une liste des profondeurs, une liste des concentrations Cr

On lance un calcul implémentant l’algorithme précédent. Toutes les valeurs initiales sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15 : données d’entrées pour le couplage

Variabels	Noatations	Notations en Python et Valeurs	Unité	Ref.
Température	$T$	$T = 600$	K	[12]
Valeur de PH	$pH$	$pH = 7.2$	--	[12]
Concentration fractionnaire initiale de Cr et Ni	$X_{Cr}, X_{Ni}$	Cr = 0.21 Ni = 0.09	--	[5]
Temps final	--	$t\_final = 10^6$	s	--
Flux d’irradiation	$\phi$	$DISPRT = 1.4 \times 10^{-6}$	dpa/s	[5]

Dans le code Python, une architecture est construite comme dans l’image ci-après dans une classe avec la méthode de la programmation orientée objet.

```
def couple_RIS_OXY(**args):
    '''Predict oxydation thickness with RIS'''

def film_growth_animation1(**args):
    '''Generate an animation about oxide film growth'''

def run():
    '''Run all calculation with regard to RIS-Oxydation'''
```

Figure 22 : architecture du couplage des codes de RIS et d’oxydation

La fonction **couple\_RIS\_OXY** couple le modèle MIK et le modèle généralisé de croissance du film d’oxyde ensemble en fonction de l’algorithme 1. La fonction **film\_growth\_animation** sert à fabriquer une animation de croissance du film d’oxyde ainsi que l’évolution de Cr au joint de grains conformément au temps (la quantité de l’irradiation). La fonction **run** assemble toutes les opérations si bien que pour un utilisateur de ce code, il suffit de lancer run pour visualiser le résultat d’une simulation.

En prenant les données d'entrées dans le tableau 14, le couplage donne le résultat illustré sur l'image ci-après.

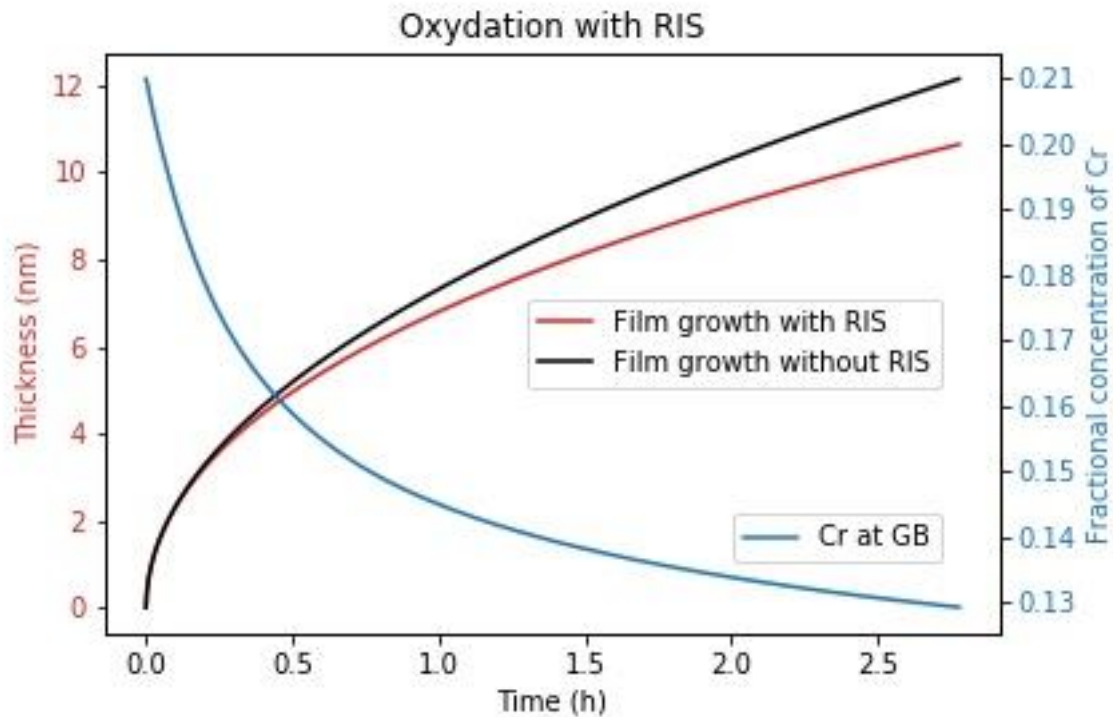


Figure 23 : croissance du film d'oxyde et évolution de Cr au joint de grains à 600 K

Cette figure suggère qu'une décroissance de Cr au joint de grain induite par RIS provoque un ralentissement de la cinétique d'oxydation. Ceci est contraire à la tendance attendue. Pour expliquer ce résultat, il faut examiner les équations 62, 65 et 74 qui donnent les flux des espèces ( $J_{VO}$ ,  $J_{M_{Cr}}$ ,  $J_{I_{Cr}}$ ). Ces flux sont en corrélation positive avec la teneur en Cr  $x_{Cr}$ . L'origine de cette dépendance provient de la concentration à l'interface metal/oxyde qui dépend de la réaction électrochimique 1 dans Tableau 10. Donc, en l'état, pour un jeu de paramètres constant, le modèle généralisé ne permet pas de reproduire l'accélération escomptée de l'oxydation des joints de grains affectés par la RIS.

## Conclusion

---

La sûreté et le bon fonctionnement d’un REP dépendent en partie des éléments internes inférieurs de cuve qui jouent un rôle de support et de guidage, aident au refroidissement du cœur et limite l’irradiation reçue par la cuve. Mais les internes sont également soumis à la forte irradiation neutronique qui provoque un appauvrissement de Cr sur leur joint de grain. De plus, la diminution de Cr entraîne une plus grande sensibilité à l’oxydation intergranulaire et éventuellement à la corrosion sous contrainte pour l’acier inoxydable austénitique. Ce rapport se consacre à la modélisation en Python de la ségrégation et cinétique d’oxydation sous irradiation des aciers inoxydables austénitiques.

Pour la RIS, ce rapport résume les mécanismes responsables de l’appauvrissement de Cr sur le joint de grains par l’irradiation et présente toutes les équations pour décrire le modèle MIK, y compris le système des équations dérivées partielles et les conditions de limites. En outre, ce rapport implémente le modèle MIK en Python et compare numériquement le code de Python et celui de Fortran obtenu auprès du groupe de Gary Was (Université du Michigan). Le résultat indique que l’implémentation du modèle MIK en Python est satisfaisante et reproduit les résultats du code Fortran avec une grande précision.

Pour la cinétique d’oxydation, ce rapport synthétise également les mécanismes élémentaires responsables de ce phénomène, y compris les réactions à l’interface métal-oxyde, oxydation et le transport des espèces. Ensuite, ce rapport présente le modèle généralisé de croissance du film d’oxyde. Par ailleurs, ce rapport implémente ce modèle en Python et fait une comparaison entre le code de Python et celui en C développé à EDF : le code en Python reproduit de manière satisfaisante les résultats du code en C.

Pour le couplage, ce rapport combine la modélisation du RIS et celle de la cinétique d’oxydation dans un modèle en Python pour estimer la profondeur de la cinétique d’oxydation assistée par irradiation.

Le modèle généralisé actuel ne prévoit pas l’évolution du profil de chrome dans le métal résultant de l’oxydation. En l’état, seule la RIS réduit la teneur en Cr des joints de grains. L’implémentation de cet effet supplémentaire serait techniquement simple si la loi d’évolution du chrome dans le métal oxydé était disponible. Enfin, les premières utilisations du couplage montrent que pour un jeu constant de paramètres d’oxydation, il n’est pas possible de simuler

Nom et Prénom de l’auteur – Département Génie Civil et Construction

l'accélération de l'oxydation lorsque la teneur en chrome diminue. Il faudrait donc envisager de réviser le modèle d'oxydation pour permettre à minima de reproduire une oxydation plus importante dans une situation de forte déchromisation.



## Bibliographie

- [1] Etienne A. Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables[D]., 2009
- [2] Was G S. Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys [M]. Springer, 2016.
- [3] Nita N, Schaeublin R, Victoria M. Impact of irradiation on the microstructure of nanocrystalline materials [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329: 953-957.
- [4] Hackett M J, Najafabadi R, Was G S. Modeling solute-vacancy trapping at oversized solutes and its effect on radiation-induced segregation in Fe–Cr–Ni alloys [J]. Journal of nuclear materials, 2009, 389(2): 279-287.
- [5] Allen T R, Was G S. Modeling radiation-induced segregation in austenitic Fe–Cr–Ni alloys [J]. Acta materialia, 1998, 46(10): 3679-3691.
- [6] Watanabe S, Takamatsu Y, Sakaguchi N, et al. Sink effect of grain boundary on radiation-induced segregation in austenitic stainless steel[J]. Journal of nuclear materials, 2000, 283: 152-156.
- [7] Carter R D, Damcott D L, Atzmon M, et al. Quantitative analysis of radiation-induced grain-boundary segregation measurements [J]. Journal of nuclear materials, 1994, 211(1): 70-84.
- [8] Goodwin C C, Faulkner R G, Fisher S B. The modelling of combined radiation-induced and thermal non-equilibrium segregation of chromium in neutron-irradiated austenitic stainless steels[C]//Effects of Radiation on Materials: 18th International Symposium. ASTM International, 1999.
- [9] Stepanov I A, Pechenkin V A, Konobeev Y V. Modeling of radiation-induced segregation at grain boundaries in Fe–Cr–Ni alloys[J]. Journal of nuclear materials, 2004, 329: 1214-1218.
- [10] Fukuya K, Fujii K. A multicomponent model of radiation-induced segregation for commercial stainless steels[J]. Journal of nuclear science and technology, 2009, 46(7): 744-752.
- [11] Seyeux A, Maurice V, Marcus P. Oxide film growth kinetics on metals and alloys: I. Physical model[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(6): C189.
- [12] Leistner K, Toulemonde C, Diawara B, et al. Oxide film growth kinetics on metals and alloys: II. Numerical simulation of transient behavior[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(6): C197.
- [13] Cole J I, Allen T R, Was G S, et al. The influence of pre-irradiation heat treatments on thermal non-equilibrium and radiation-induced segregation behavior in model austenitic

Ecole Nationale des Ponts et chaussées – Projet de fin d'Etudes

stainless steel alloys[C]//Effects of Radiation on Materials: 21st International Symposium.  
ASTM International, 2004.