

Approche multi-échelle des effets des impuretés et des défauts sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène dans le nickel

M. David – CIRIMAT

Directeur de thèse: D. Connétable -CR CIRIMAT CNRS

Co-directeur de thèse: D. Monceau – DR CIRIMAT CNRS

Soutenance de thèse, 31 janvier 2019

Introduction

Les alliages à base de nickel

Production d'énergie à base d'hydrocarbures:

But = diminuer l'émission de CO₂

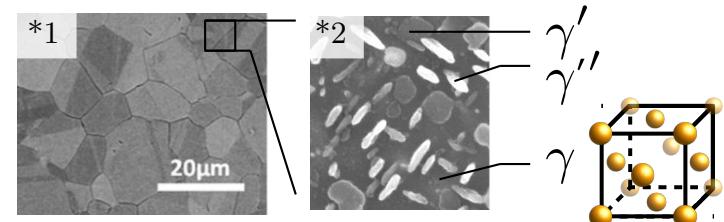


Solution = augmenter température
de fonctionnement



Utilisation d'alliages à base de nickel

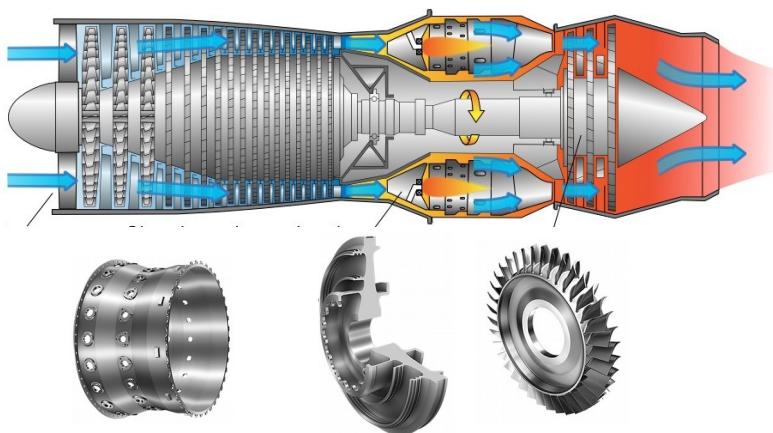
- Bonnes propriétés mécaniques à haute température
- Bonne résistance à la corrosion à haute température



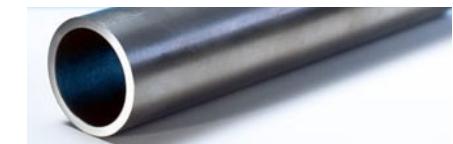
Introduction

Les alliages à base de nickel

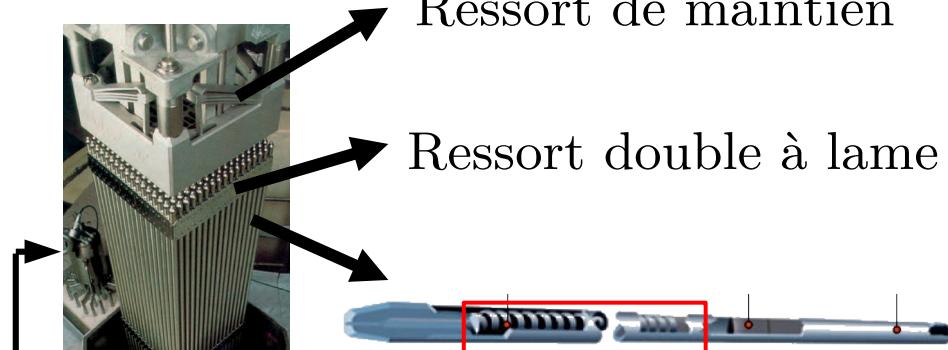
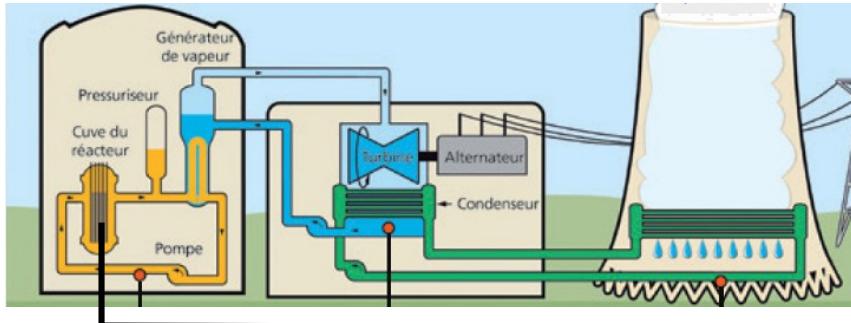
Aéronautique



Secteur du chimie



nucléaire



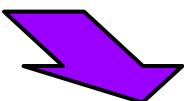
Introduction

Les alliages à base de nickel

Environnement
nucléaire

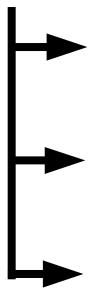
Environnement
aéronautique

Environnement
Industrie chimique



Exposition à des milieux extrêmes différents

T :300-1100 °C, atmosphère : H₂/H₂O/O₂/CO₂/CO/N₂



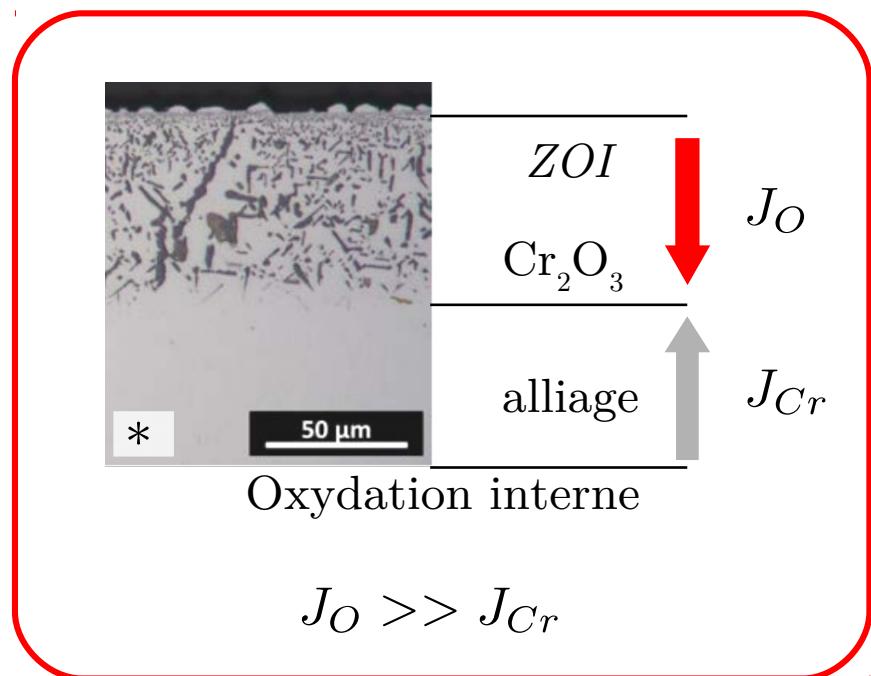
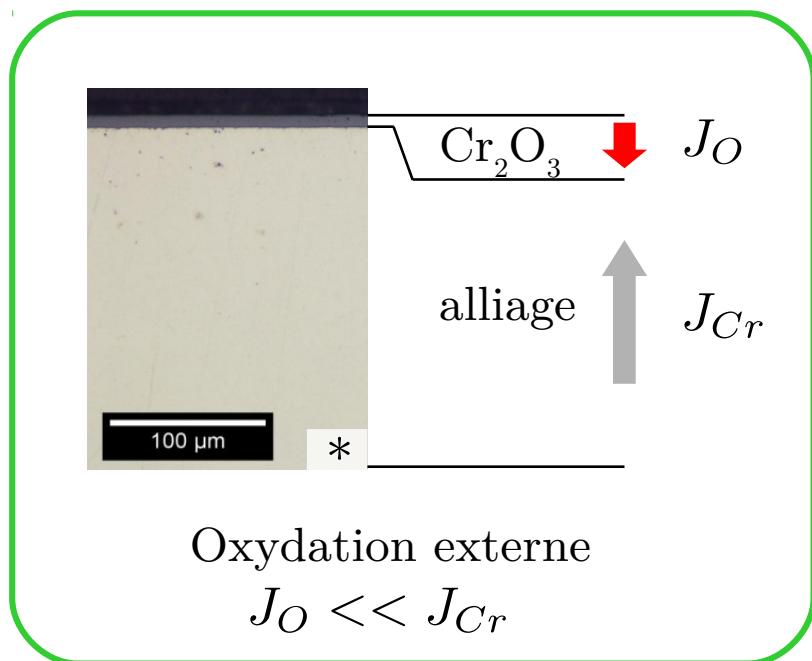
- Phénomène de corrosion et corrosion sous contrainte
- Exposition à des sollicitations mécaniques
- Présence de plusieurs espèces chimiques (H, C, N, O ...)

Introduction

Les alliages à base de nickel

Transport des espèces:

$$J_x \propto -\mathcal{D}_x \nabla C_x$$



ZOI : Zone d'Oxydation Interne

Présence de plusieurs espèces chimiques

↳ Solubilité et diffusion des espèces

| Pénétration des espèces:

| En quelles quantités ?

| Comment diffusent-elles ?

Présence de plusieurs espèces chimiques

↳ Solubilité et diffusion des espèces

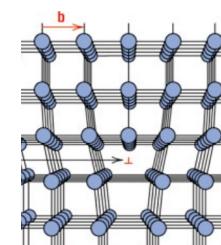
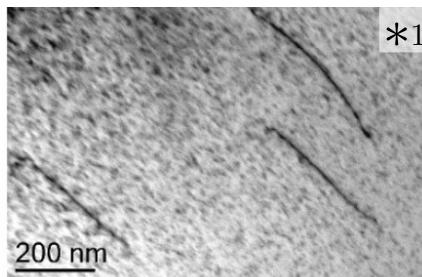
| Pénétration des espèces:

| En quelles quantités ?

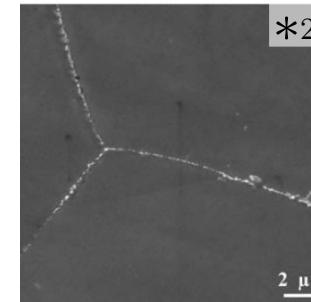
| Comment diffusent-elles ?

→ Intéragissent-elles entre elles (formation d'amas) et/ou avec des défauts ?

dislocations



Joints de grains, interfaces



*1: A. Kostryzhev et. al., Journal of Materials Science, 50 (2015) 7115

*2: S. Pérusin, thèse (2004) INPT

Présence de plusieurs espèces chimiques

↳ Solubilité et diffusion des espèces

Pénétration des espèces:

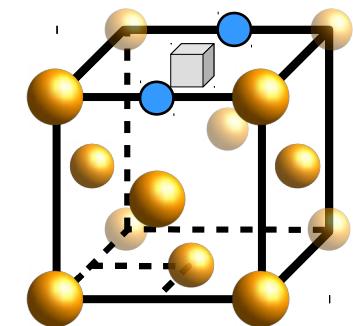
En quelles quantités ?

Comment diffusent-elles ?

→ Intéragissent-elles entre elles (formation d'amas) et/ou avec des défauts ?

Qu'est ce qu'un amas ?

Proximité spatiale entre plusieurs défauts ponctuels qui interagissent et dont la formation conduit à une diminution de l'énergie du système



Introduction

Présence de plusieurs espèces chimiques

↳ Solubilité et diffusion des espèces

| Pénétration des espèces:

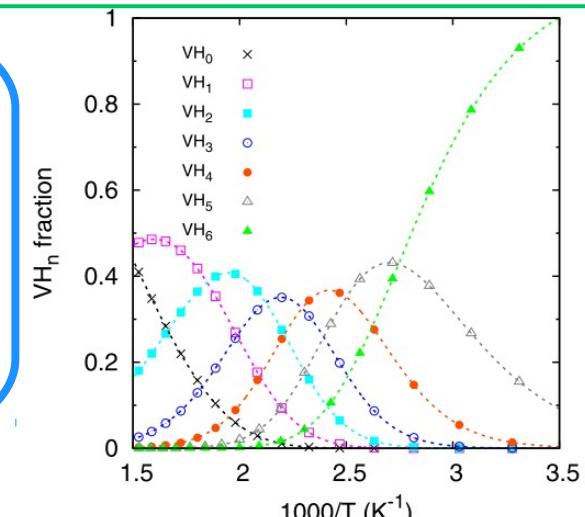
| En quelles quantités ?

| Comment diffusent-elles ?

- Intéragissent-elles entre elles (formation d'amas) et/ou avec des défauts ?
- Cas de H: travaux de thèse de Yu WANG

Les amas d'hydrogène :

- Fraction d'amas VH_n majoritaire à basse température
- non négligeable à haute température



Introduction

Présence de plusieurs espèces chimiques

↳ Solubilité et diffusion des espèces

| Pénétration des espèces:

| En quelles quantités ?

| Comment diffusent-elles ?

- Intéragissent-elles entre elles (formation d'amas) et/ou avec des **défauts** ?
- Cas de H: travaux de thèse de Yu WANG
- H, C et N influencent-ils la quantité totale en O et sa diffusivité ?

La détermination de la population des défauts permet une compréhension FINE de la solubilité et la diffusion des défauts

Introduction

Approche multi-échelle

Simulation électronique

- Analyse structures
- Propriétés du cristal
- Défauts 0 & 1 D
- ...

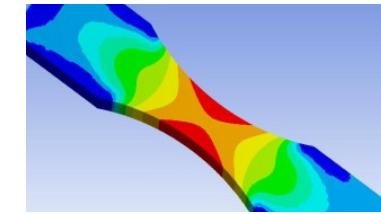
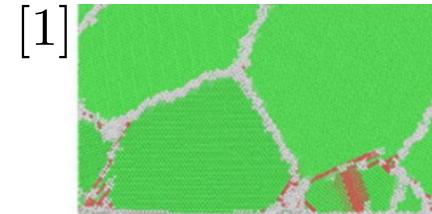
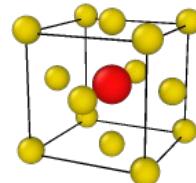
Simulation atomistique

- Défauts étendus
- Diffusion défauts
- Études en température
- ...

Simulation et modèle continu

- polycristaux
- Architecture 3D
- Champs de phase
- ...

Modèle(s) physique(s)



nm

μm

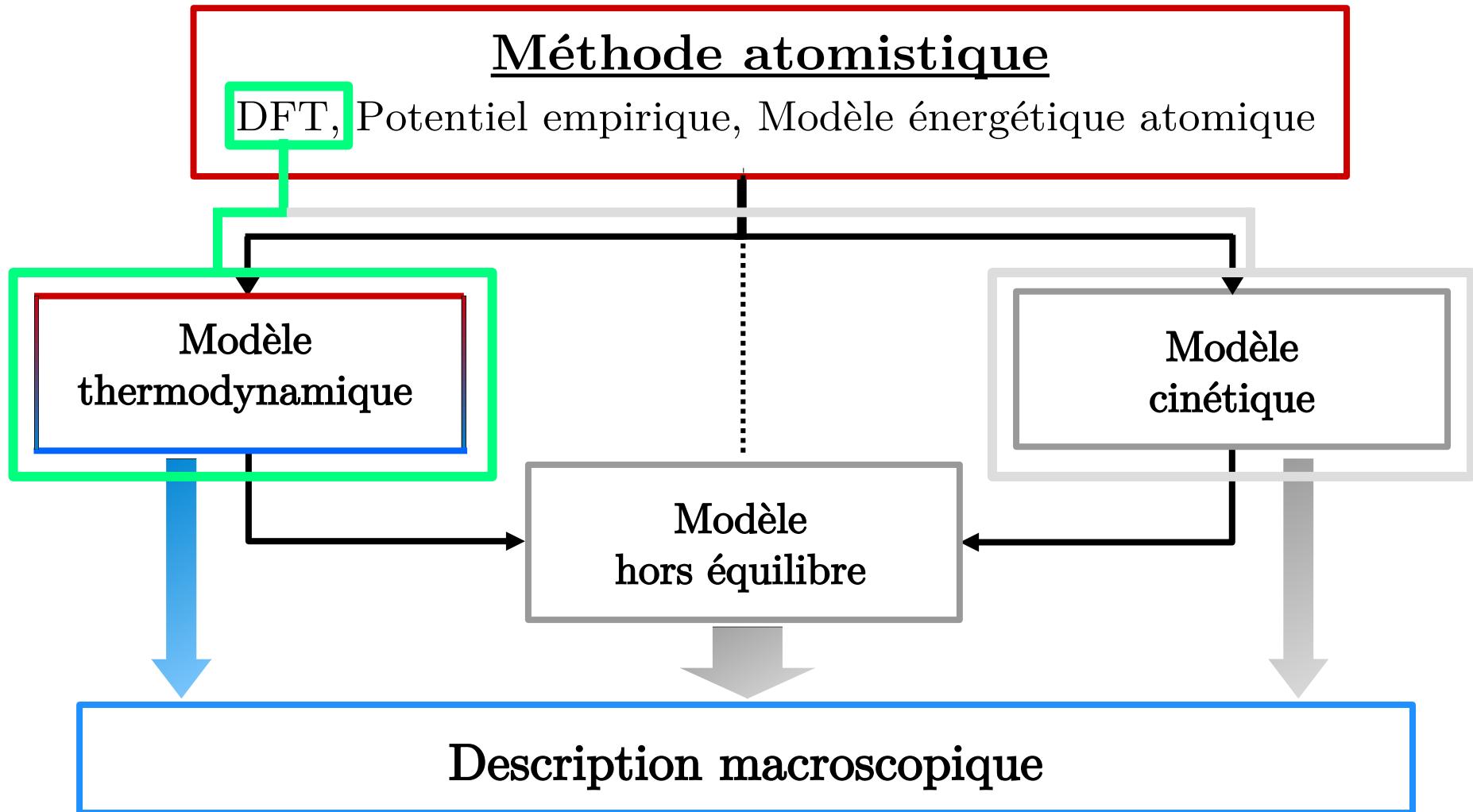
mm

m

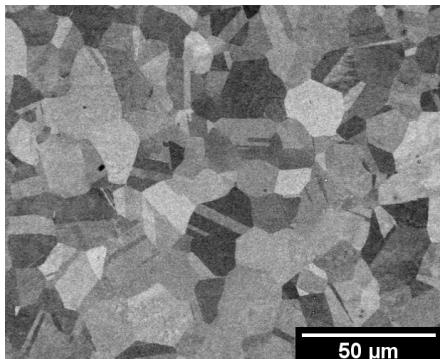
échelle

[1] A. I. Dmitriev, *et. al.*, Computational Materials Science, (129) 2017

Approche multi-échelle



Approche multi-échelle



Description macroscopique

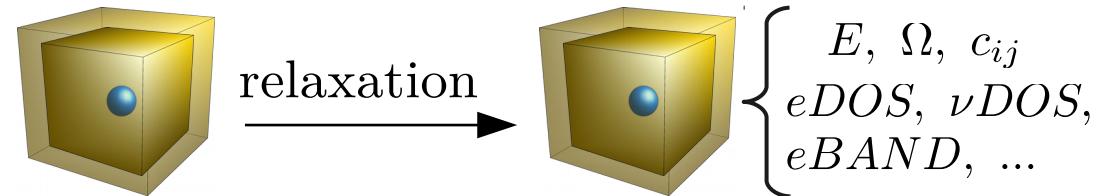
$$[O_{tot}] = [O_{int}] + \sum n_O(\mathcal{A}_i)[\mathcal{A}_i]$$

$$[V_{tot}] = [V] + \sum_i \dot{n}_V^i(\mathcal{A}_i)[\mathcal{A}_i]$$

Modèle thermodynamique

Modèle LTE: $[\mathcal{A}_i] = g(\mathcal{A}_i) \exp \left(-\frac{\varepsilon(\mathcal{A}_i)}{k_B T} \right)$

Simulations *ab initio* (DFT)



Modèle LTE

$$\mathcal{Z} = \sum_{i \in \mathcal{E}} \exp \left(\frac{-E_i + \sum_{\alpha} n_{\alpha}(i) \mu_{\alpha}}{k_B T} \right)$$

\mathcal{E} : ensemble des micro-états E_i : énergie du micro-état i

Elle sert à calculer des grandeurs énergétiques :

Énergie moyenne :

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta}$$

Entropie :

$$S = k_B (\ln(\mathcal{Z}) + \langle E \rangle)$$

Énergie libre d'Helmholtz :

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln(\mathcal{Z}) = \underbrace{\langle E \rangle}_{\text{Interne}} - TS$$

Interne + vibration + électronique ...

Concentration d'une espèce :

$$[\alpha] = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_\alpha} = -k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \mu_\alpha}$$

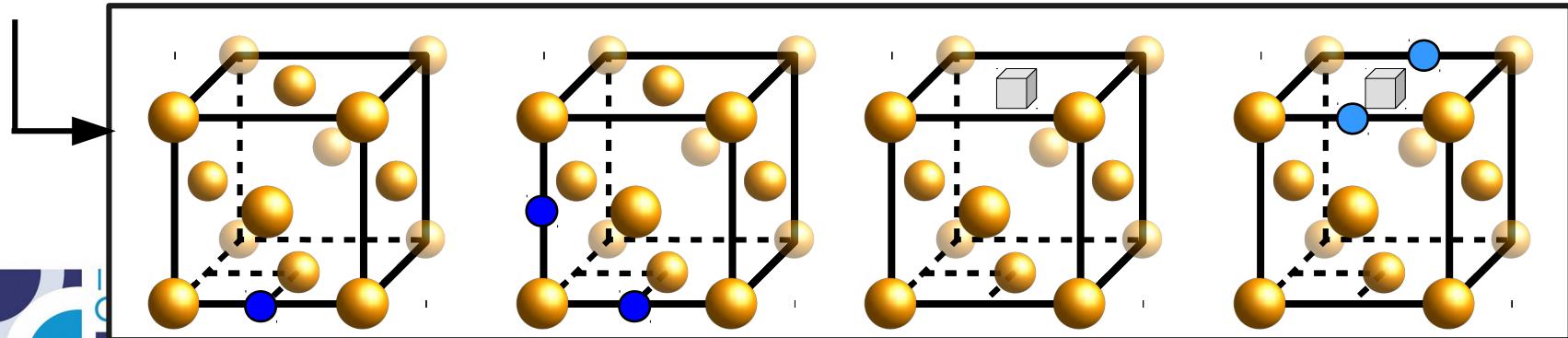
Concentration d'une espèce :

$$[\alpha] = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_\alpha} = -k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \mu_\alpha}$$

Système d'équations pour déterminer les concentration des espèces

$$[\alpha] = n_\alpha(0) + \sum_{i \in \mathbb{E}} n_\alpha(i).g_i \cdot \exp\left(-\frac{E^b(i)}{k_B T}\right)$$

\mathbb{E} : ensemble des énergies des μ -états/configuration des amas



Concentration d'une espèce :

$$[\alpha] = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_\alpha} = -k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \mu_\alpha}$$

Système d'équations pour déterminer les concentration des espèces

$$[\alpha] = n_\alpha(0) + \sum_{i \in \mathbb{E}} n_\alpha(i).g_i \cdot \exp\left(-\frac{E^b(i)}{k_B T}\right)$$

\mathbb{E} : ensemble des énergies des μ -états/configuration des amas

Exemple:

$$\begin{cases} [O_{tot}] = [O_{int}] + 2 [O_2] + [VO] + 2 [VO_2] + 3 [VO_3] + \dots \\ [V_{tot}] = [V] + 2 [V_2] + [VO] + [VO_2] + [VO_3] + \dots \end{cases}$$

1- Étude de H, C, N et O isolés

- i. Sites d'insertion stables
- ii. Mécanismes de diffusion atomique

2- Étude des amas

- i. Présentation des différents amas considérés
- ii. Bilan énergétique des amas
- iii. Concentration des amas dans le cas des binaires Ni-X
- iv. Concentration des amas ternaire Ni-O-X

3-Conclusion



1- Étude du nickel et des défauts isolés

- i. Présentation de la méthode DFT
- ii. Le nickel pur et la lacune
- iii. Insertion des éléments
- iv. La diffusion des éléments d'insertion

Présentation de la méthode DFT

→ Découle de la mécanique quantique

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

- $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$: hamiltonien du système
- $\Psi = \Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})$: fonction d'onde du système
- E : énergie du système

→ Les approximations et théorèmes:

- Approximation de Born-Oppenheimer
- Théorèmes de Hohenberg-Kohn
- Théorème de Kohn-Sham

Présentation de la méthode DFT

→ Les approximations et théorèmes aboutissent à:

eq: $\hat{\mathcal{H}}_{KS} [n(\mathbf{r})] |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \sum_i \varepsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle$, où $i \in [|1; N_e|]$

- $\hat{\mathcal{H}}_{KS}$: hamiltonien de Kohn-Sham, construit à partir de $n(\mathbf{r})|_i$,

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} = \hat{T}_{s,e} + \hat{V}_H(n_o(\mathbf{r})) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{EX}(n_o(\mathbf{r}))$$

interactions **classiques / quantiques**

$\hat{V}_{EX}(n_o(\mathbf{r})) \rightarrow$ Plusieurs formulations: LDA, GGA ...

- $\phi_i(\mathbf{r})$: fonction d'onde mono-électronique associée à l'électron i ,
- ε_i : «énergie» de l'électron i .

Présentation de la méthode DFT

→ Code DFT utilisé: VASP



- éq. de Schrodinger ↔ éq. de Kohn & Sham (DFT)

- Base d'ondes planes pour les fonctions électroniques
- Pseudo-potentiels:
 - Méthode PAW

- Potentiel d'échange-corrélation V_{XC} : LDA, GGA (PBE)

→ Paramètres simulation:

- $E_{cut}=600$ eV ; grille points K : 6^3 , 4^3 ; EDIFF= 10^{-5} ; EDIFFG= -10^{-2}

Présentation de la méthode DFT

→ Grandeurs calculables

Grandeurs structurelles

- Distance
- Angle
- volume



Grandeurs énergétiques

- E^f , E^l , E^{seg}
- $\rho(r)$
- E^{mig}

Grandeurs électroniques

- Structure de bandes
- eDOS
- Fonction d'onde

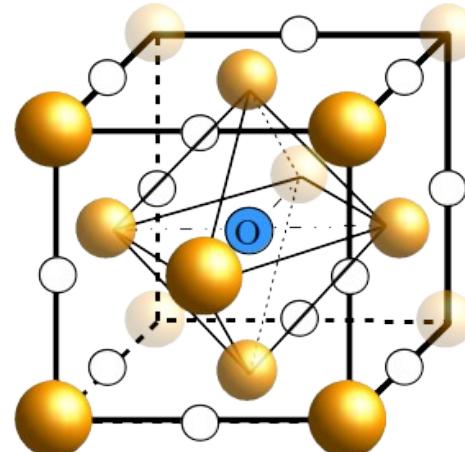
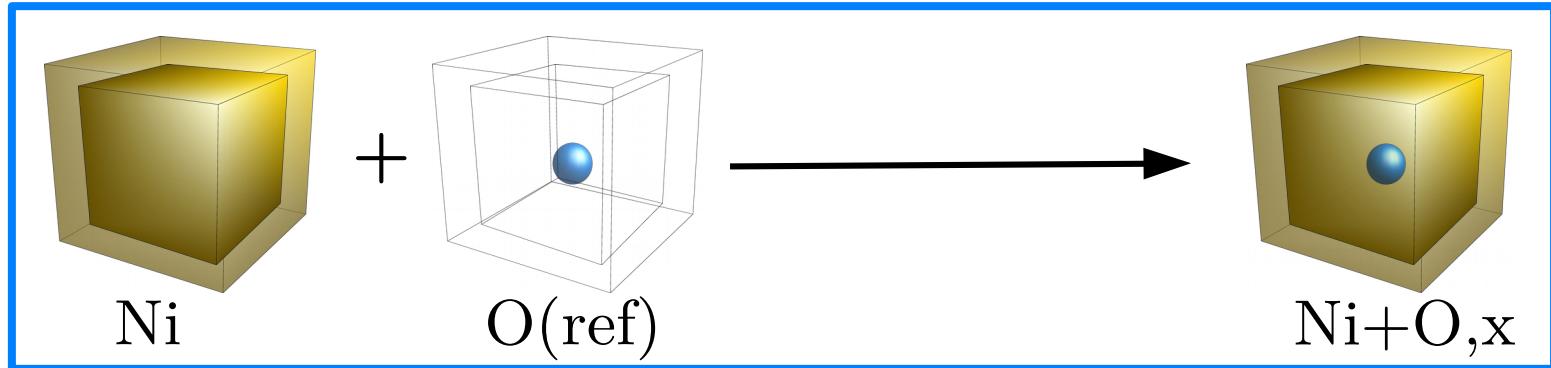
Réponses mécaniques

- Fréquence de vibration
- ν -BAND
- ν -DOS
- Constantes élastiques

Présentation de la méthode DFT

→ Exemple:

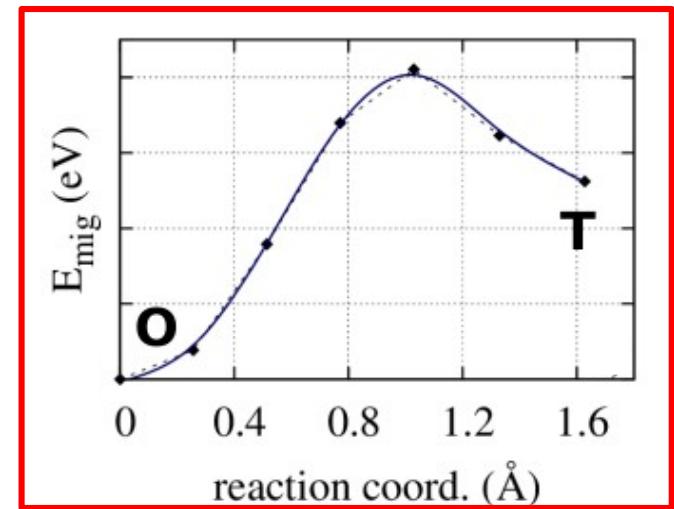
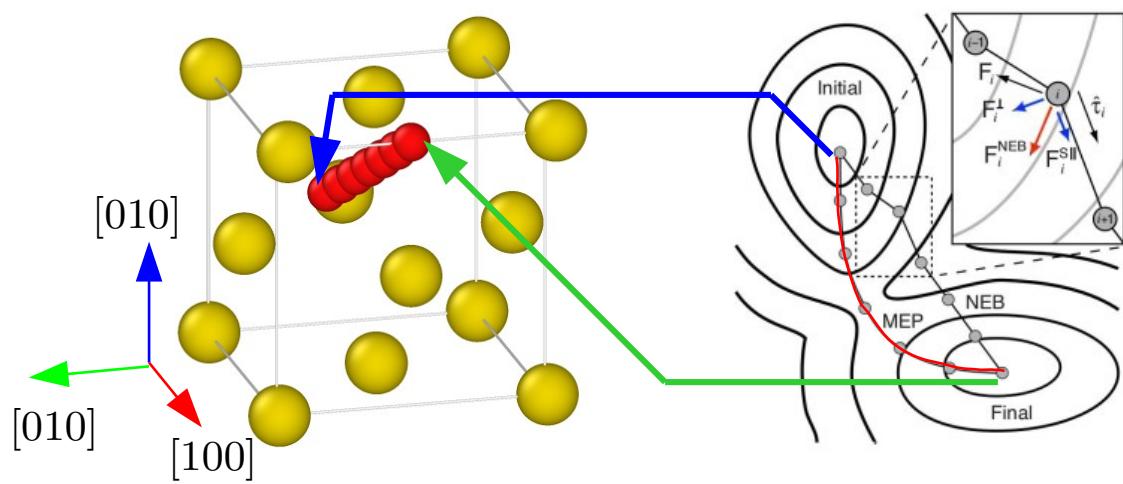
$$E_o^f [O] = E [Ni + O_o] - E [Ni] - \mu_{ref} [O]$$



Présentation de la méthode DFT

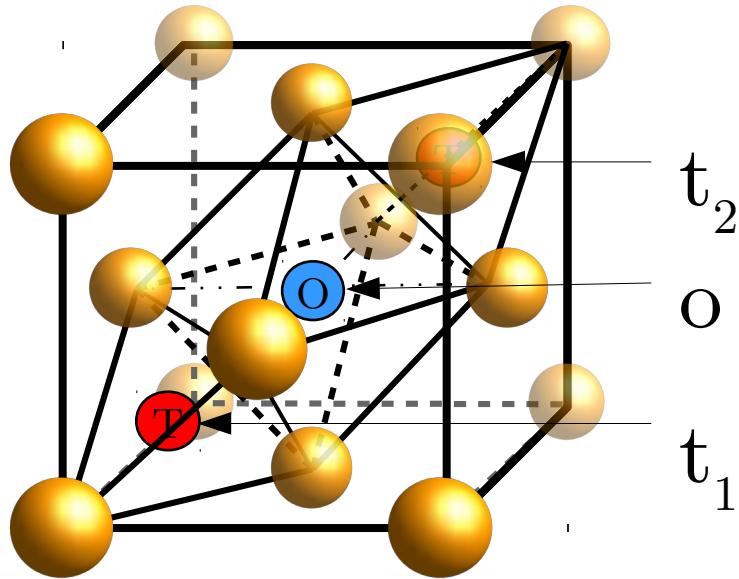
→ Exemple: calcul de barrière d'énergie

Méthode CI-NEB permet de déterminer les MEP et E^m



Le nickel pur et la lacune

Nickel pur



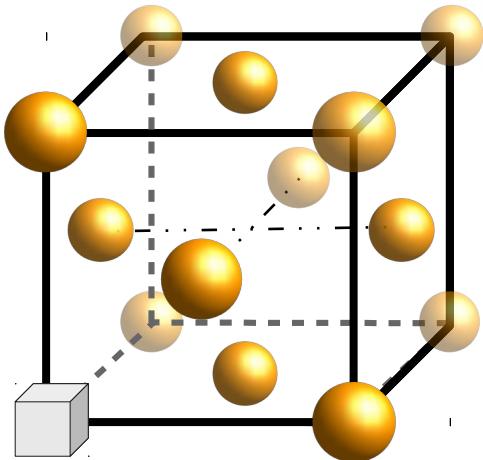
Comparaison théorie/expérience [2]:

$a_0(\text{\AA})$	$E_{coh} (\text{eV})$	μ_B
3.525 / 3.52	5.14 / 4.44	0.62 / 0.62
B *	ν	E *
198 / 198	0.30 / 0.31	242 / 220
C_{11}^*	C_{44}^*	C_{12}^*
274 / 250	131 / 130	150 / 160

*Unité: GPa

La DFT reproduit bien les propriétés (structurelles et mécaniques) du nickel pur

Le nickel pur et la lacune



La lacune:

Comparaison théorie/expérience:

Méthode	H^f (eV)
Expérimentale	1.4 - 1.80 [3]
DFT LDA	1.37 - 1.81 [3]
DFT GGA	1.40 - 1.47 [3]

Ce travail (GGA): 1.45 eV

- Les résultats obtenus avec la LDA ont un meilleur accord avec l'expérience.
 mais ...

Le nickel pur et la lacune

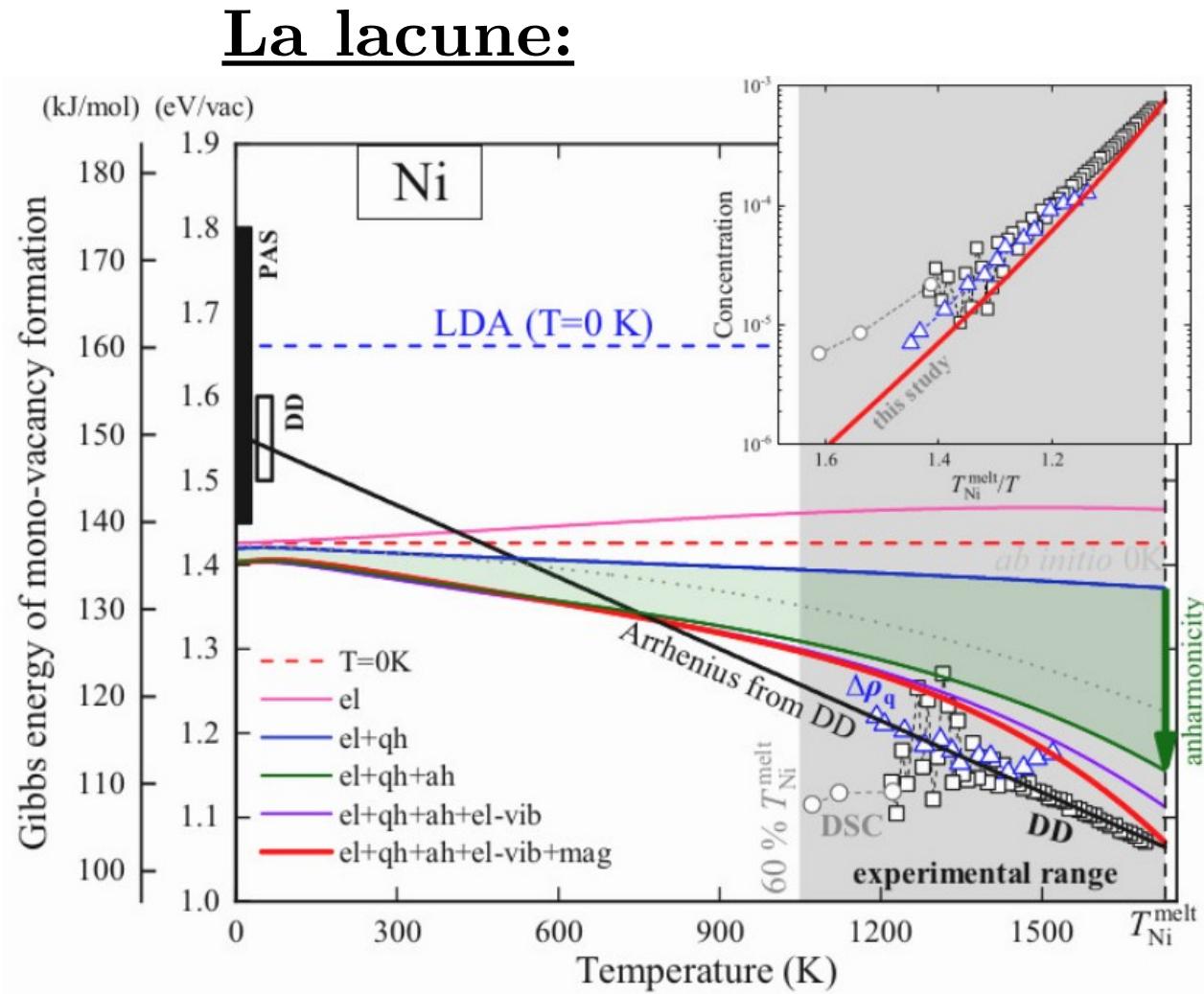
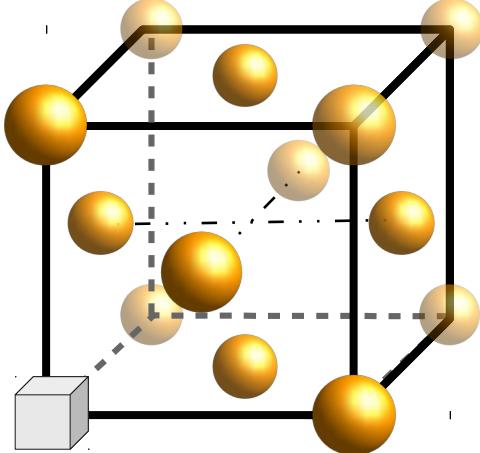
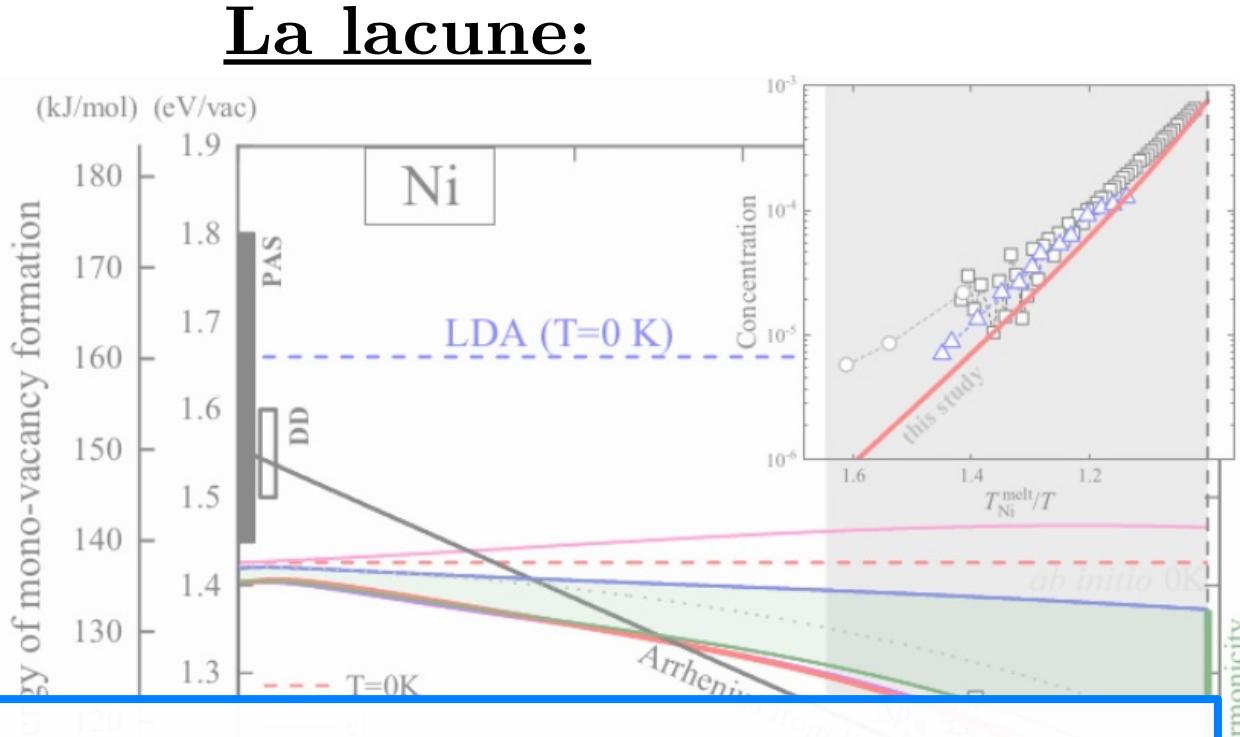
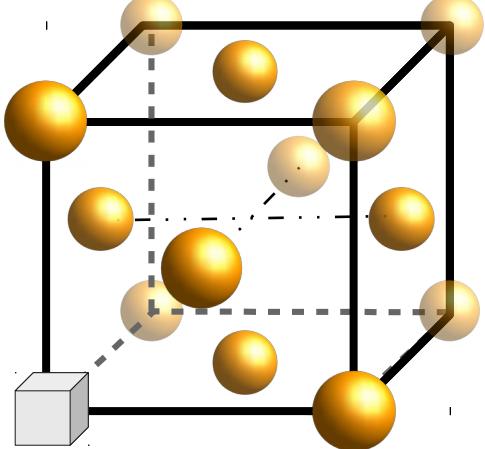


Figure extraite de Y. Gong, *et. al.*, PR B, **97**, (2018) 214106.

Le nickel pur et la lacune



Le désaccord des résultats GGA vis à vis de l'expérience provient de l'extrapolation avec une loi d'Arrhénius

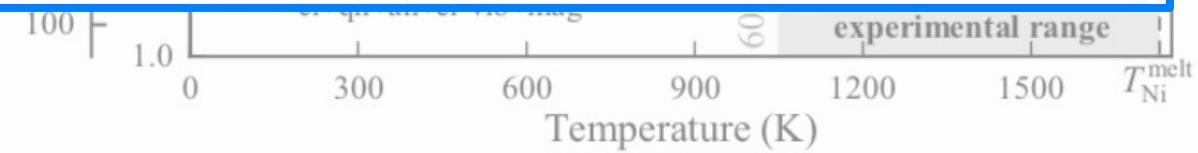
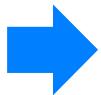


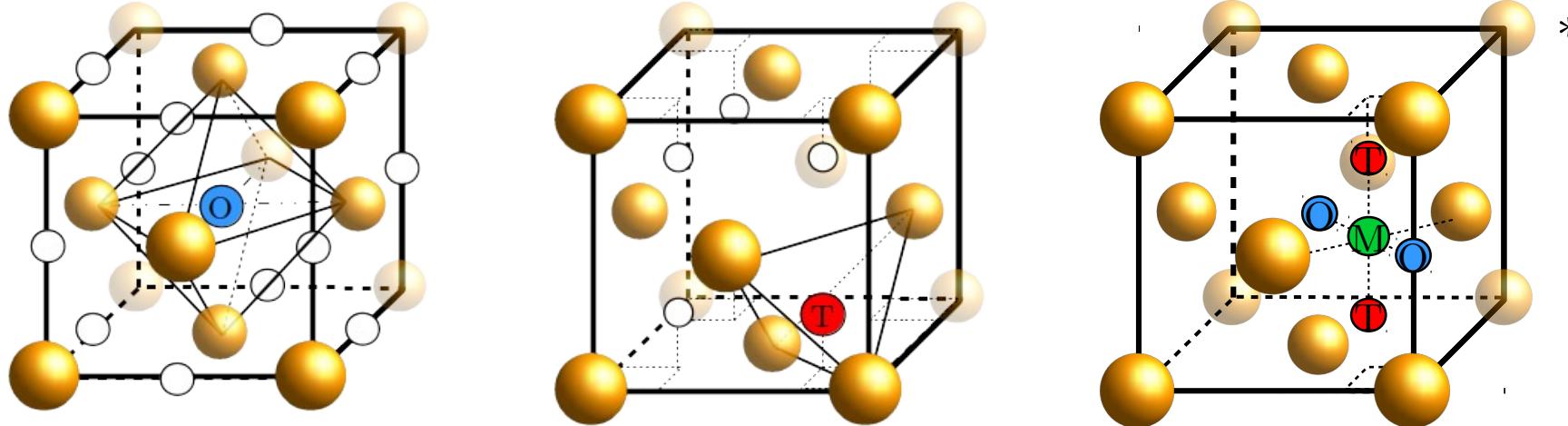
Figure extraite de Y. Gong, et. al., PR B, 97, (2018) 214106.

Les éléments en site d'insertion



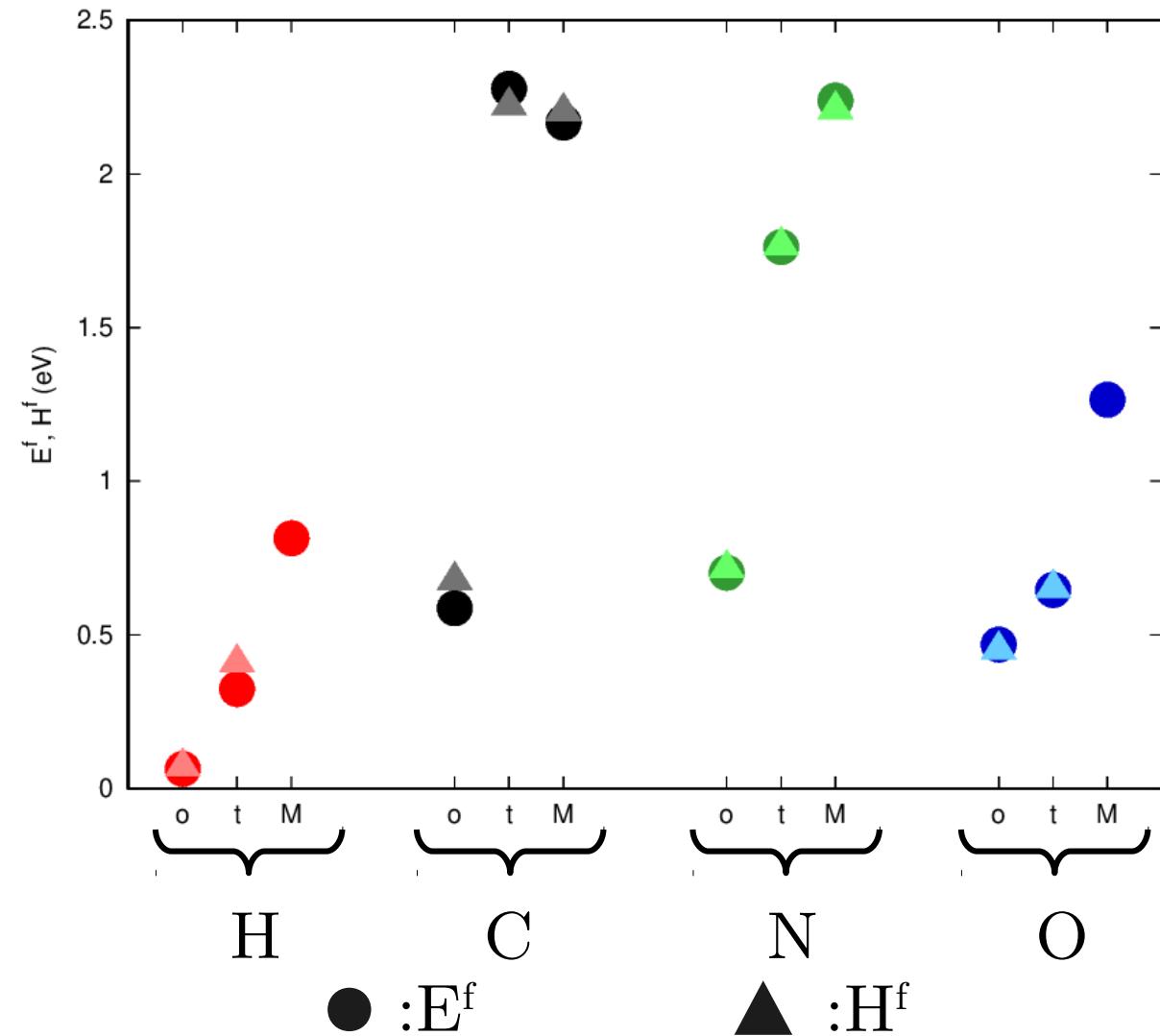
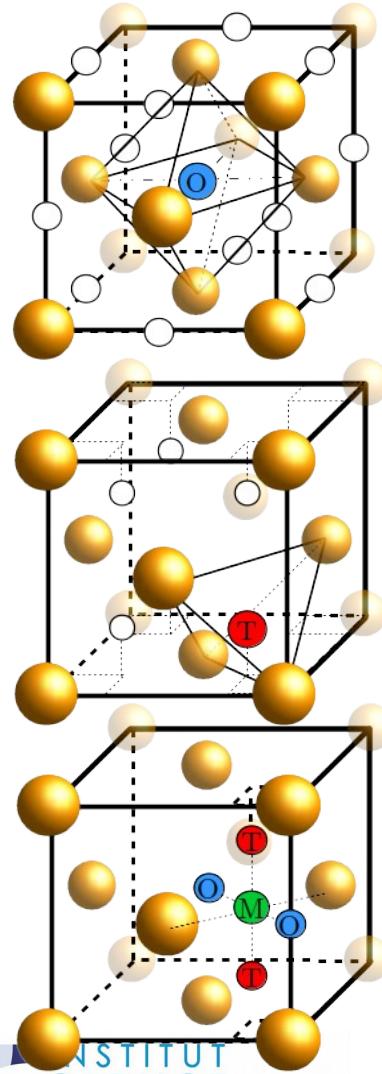
Les sites d'insertion

1 H Hydrogen laser 1064 nm	2 He helium 400 nm
3 Li lithium sun 1040 nm	4 Be beryllium sun 1040 nm
5 Na magnesium sun 1040 nm	6 Mg magnesium sun 1040 nm
7 K potassium sun 1040 nm	8 Ca calcium sun 1040 nm
9 Rb rubidium sun 1040 nm	10 Sr strontium sun 1040 nm
11 Cs cesium sun 1040 nm	12 Ba barium sun 1040 nm
13 Fr francium sun 1040 nm	14 Ra radium sun 1040 nm
15 B boron PMMA 1040 nm	16 C carbon PMMA 1040 nm
17 N nitrogen PMMA 1040 nm	18 O oxygen PMMA 1040 nm
19 Al aluminum PMMA 1040 nm	20 Si silicon PMMA 1040 nm
21 P phosphorus PMMA 1040 nm	22 S sulfur PMMA 1040 nm
23 Cl chlorine PMMA 1040 nm	24 Ar argon PMMA 1040 nm
25 Kr krypton PMMA 1040 nm	26 Ga gallium PMMA 1040 nm
27 Br bromine PMMA 1040 nm	28 Ge germanium PMMA 1040 nm
29 Se selenium PMMA 1040 nm	30 As arsenic PMMA 1040 nm
31 Sn tin PMMA 1040 nm	32 Sb antimony PMMA 1040 nm
33 Te tellurium PMMA 1040 nm	34 I iodine PMMA 1040 nm
35 Xe xenon PMMA 1040 nm	36 Rn radon PMMA 1040 nm
37 Tl thallium PMMA 1040 nm	38 Pb lead PMMA 2040 nm
39 Bi bismuth PMMA 2040 nm	40 Po polonium PMMA 2040 nm
41 Nh nhastium PMMA 2040 nm	42 At astatine PMMA 2040 nm
43 Mt mendelevium PMMA 2040 nm	44 Ds darmstadtium PMMA 2040 nm
45 Rg roentgenium PMMA 2040 nm	46 Cn cnobium PMMA 2040 nm
47 Nh nhastium PMMA 2040 nm	48 Ts tseniun PMMA 2040 nm
49 Fl florine PMMA 2040 nm	50 Lv livermorium PMMA 2040 nm
51 Mc moscovium PMMA 2040 nm	52 Ts tseniun PMMA 2040 nm
53 I isotta PMMA 2040 nm	54 Xe xenon PMMA 2040 nm
55 Cs cesium PMMA 2040 nm	56 Rb rubidium PMMA 2040 nm
57-71 Fr francium PMMA 2040 nm	72 Hf hafnium PMMA 2040 nm
73 Ta tantalum PMMA 2040 nm	74 W tungsten PMMA 2040 nm
75 Re rhenium PMMA 2040 nm	76 Os osmium PMMA 2040 nm
77 Ir iridium PMMA 2040 nm	78 Pt platinum PMMA 2040 nm
79 Au gold PMMA 2040 nm	80 Hg mercury PMMA 2040 nm
81 Tl thallium PMMA 2040 nm	82 Pb lead PMMA 2040 nm
83 Bi bismuth PMMA 2040 nm	84 Po polonium PMMA 2040 nm
85 At astatine PMMA 2040 nm	86 Rn radon PMMA 2040 nm
87 Fr francium PMMA 2040 nm	88-103 Ra radium PMMA 2040 nm
104 Rf rutherfordium PMMA 2040 nm	105 Db dubnium PMMA 2040 nm
106 Sg simeonievium PMMA 2040 nm	107 Bh bohrium PMMA 2040 nm
108 Mt mendelevium PMMA 2040 nm	109 Hs hassium PMMA 2040 nm
110 Ds darmstadtium PMMA 2040 nm	111 Rg roentgenium PMMA 2040 nm
112 Cn cnobium PMMA 2040 nm	113 Nh nhastium PMMA 2040 nm
114 Fl florine PMMA 2040 nm	115 Mc moscovium PMMA 2040 nm
116 Lv livermorium PMMA 2040 nm	117 Ts tseniun PMMA 2040 nm
118 Og oganesson PMMA 2040 nm	*



*D. Connétable et. al., Journal of Alloys Compounds 772 (2019) 280

Les éléments en site d'insertion



Les défauts d'insertion

→ Déterminer le caractère stable d'un site:

Déterminer la structure de bandes des phonons (ν -band)

Si **tous** les modes sont **positifs**

→ **configuration stable**

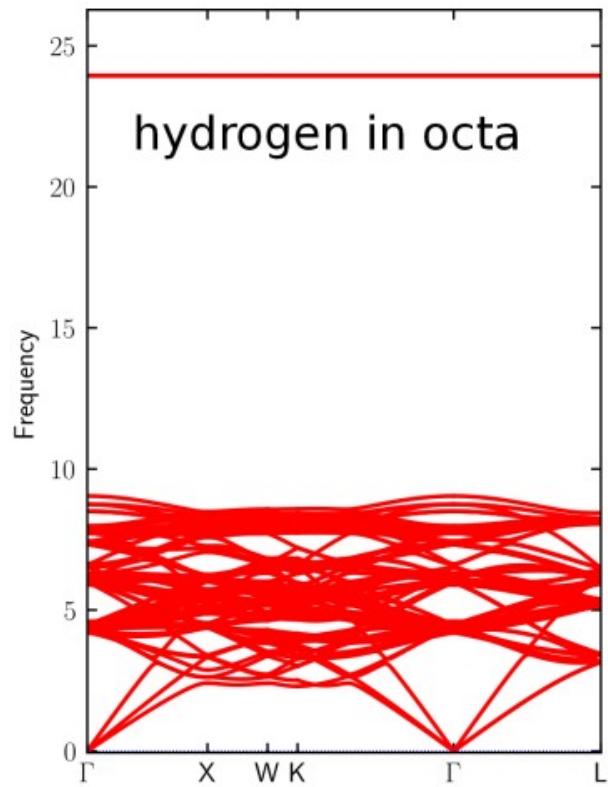
Si **un** mode (**ou plus**) est négatif

→ **configuration instable**

Exemple: H en site octaédrique

Tous les modes sont positifs

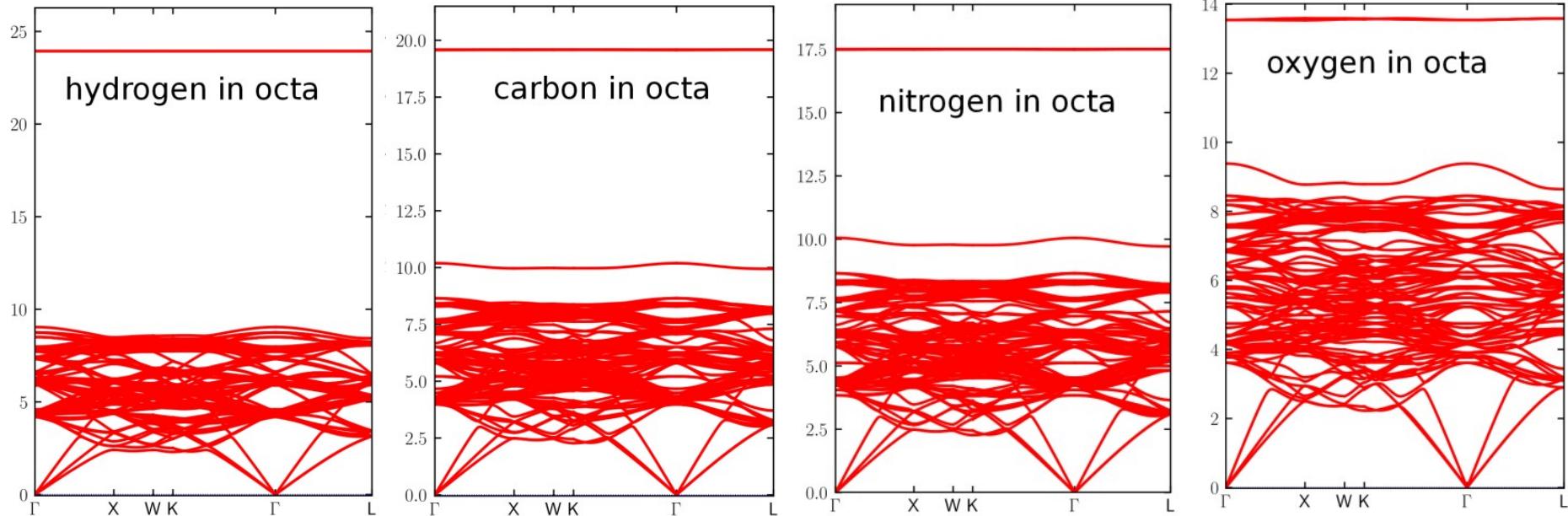
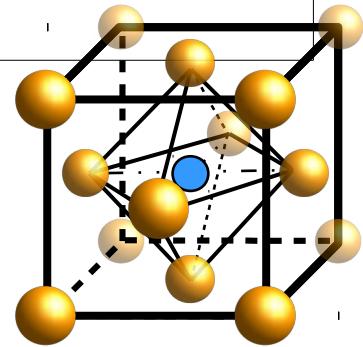
→ la configuration est stable



Les défauts d'insertion

→ Déterminer le caractère stable d'un site:

ν -band de H, C, N et O en site octaédrique

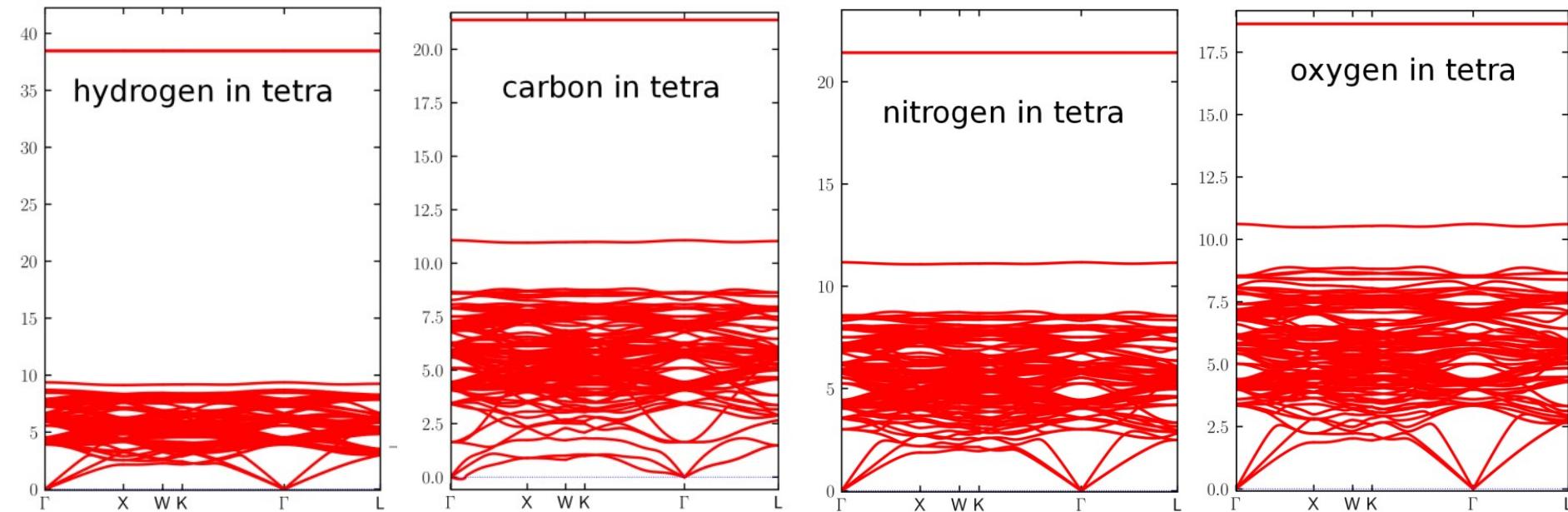
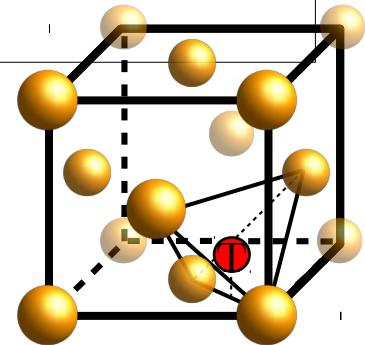


H, C, N et O sont tous stables en site octaédrique

Les défauts d'insertion

→ Déterminer le caractère stable d'un site:

ν -band de H, C, N et O en site tétraédrique

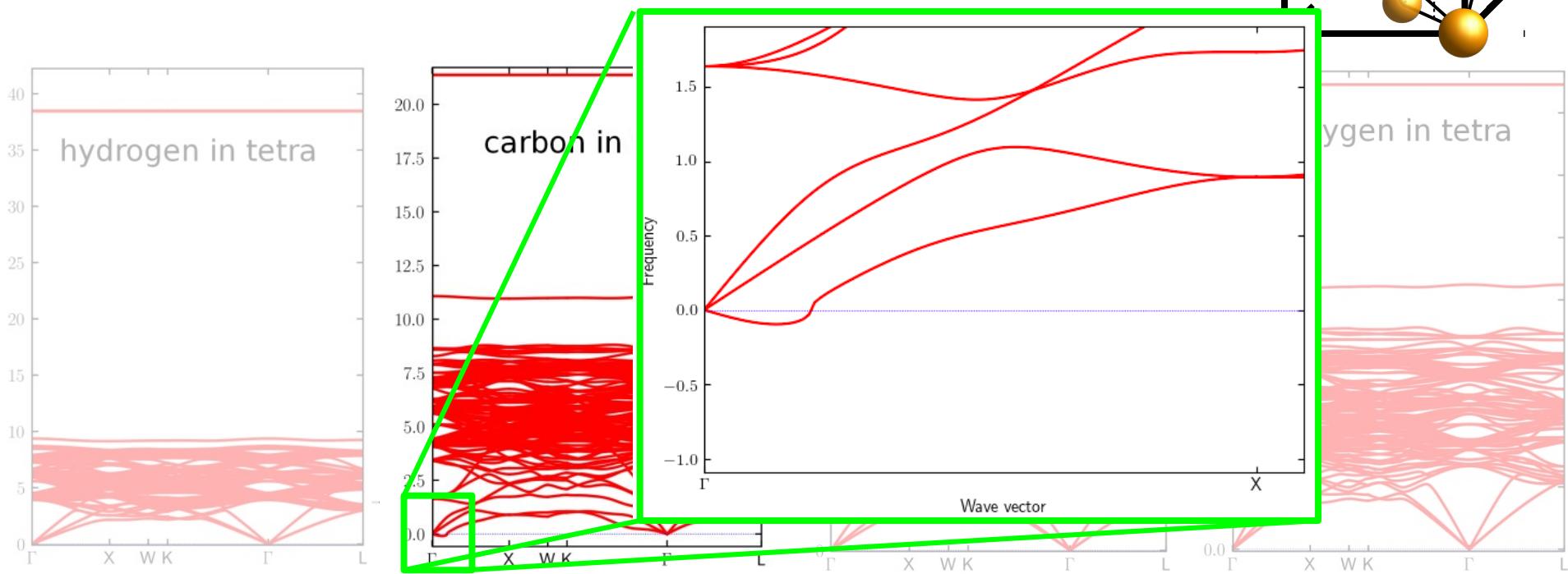
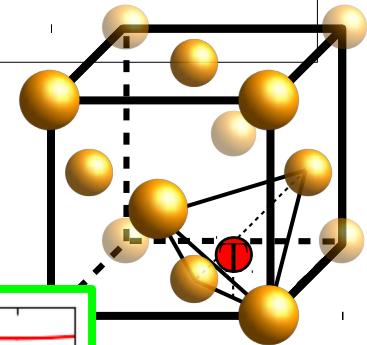


H, N et O sont tous stables en site tétraédrique

Les défauts d'insertion

→ Déterminer le caractère stable d'un site:

ν -band de H, C, N et O en site tétraédrique

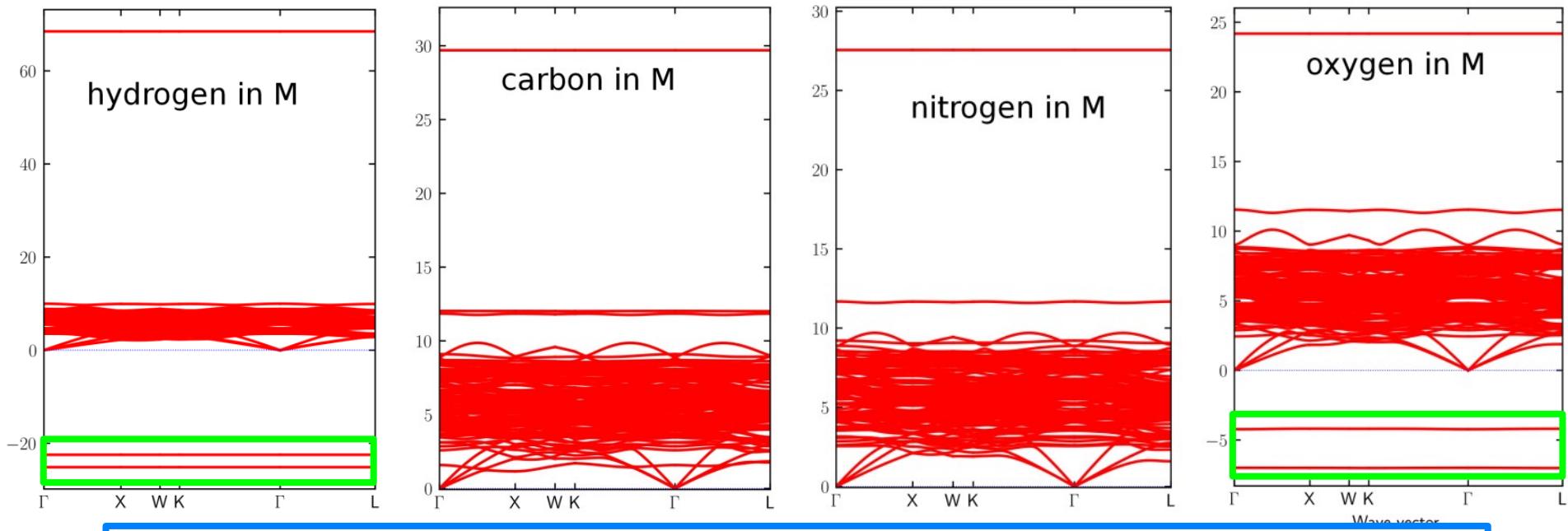
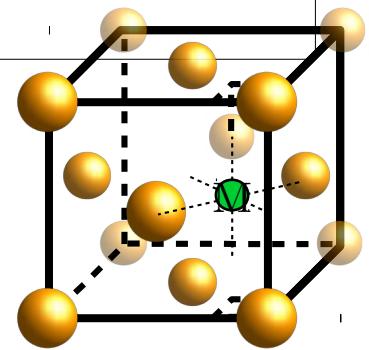


C n'est pas stable en site tétraédrique

Les défauts d'insertion

→ Déterminer le caractère stable d'un site:

ν -band de H, C, N et O en site M



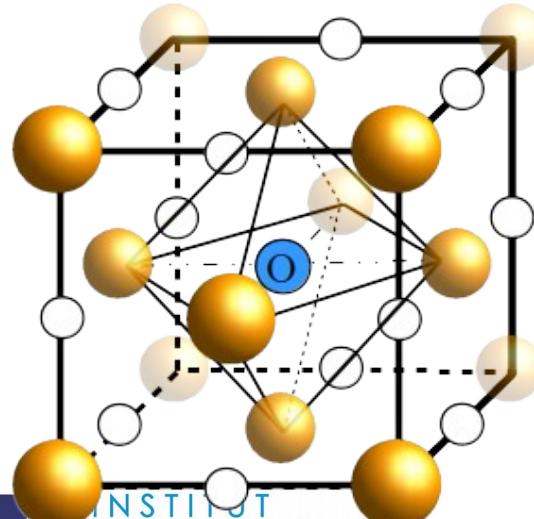
H et O ne sont pas stable dans le site M

Les défauts d'insertion

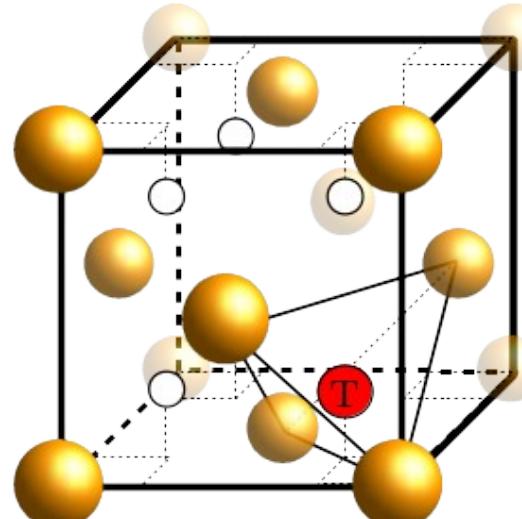
→ Bilan stabilité:

	H	C	N	O
octaédrique	✓	✓	✓	✓
tétraédrique	✓	✗	✓	✓
M	✗	✓	✓	✗

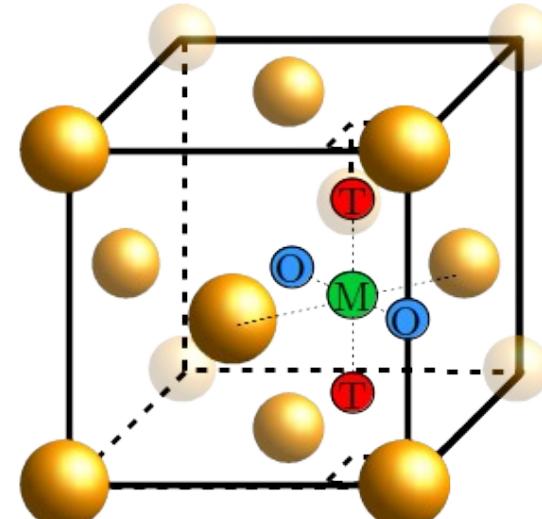
octaédrique



tétraédrique



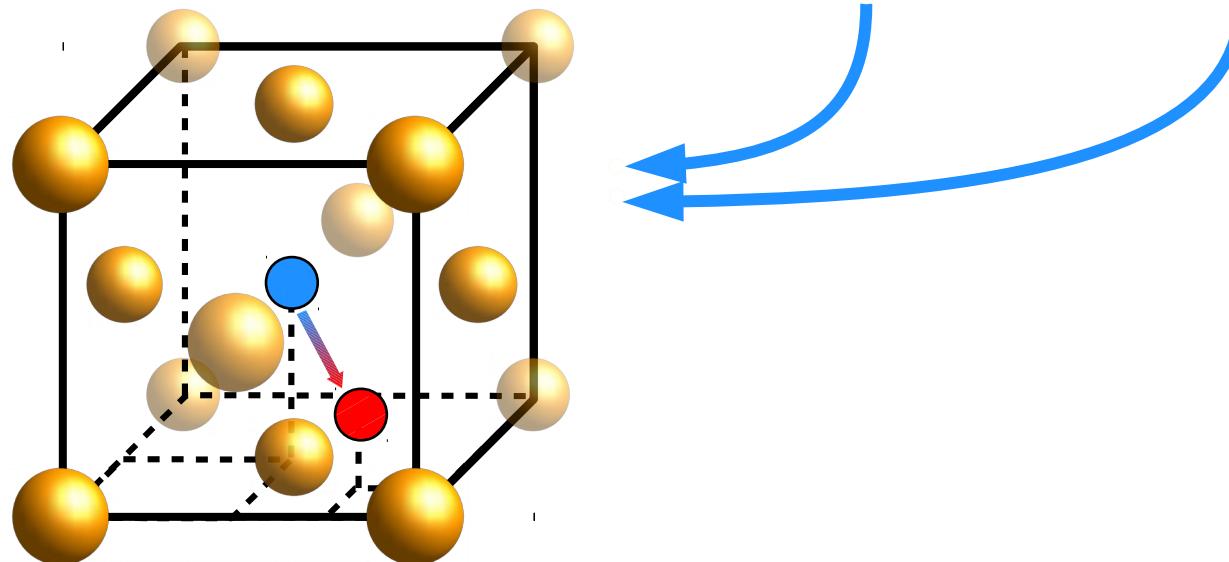
M



La diffusion des défauts ponctuels

→ Les mécanismes de diffusion atomique:

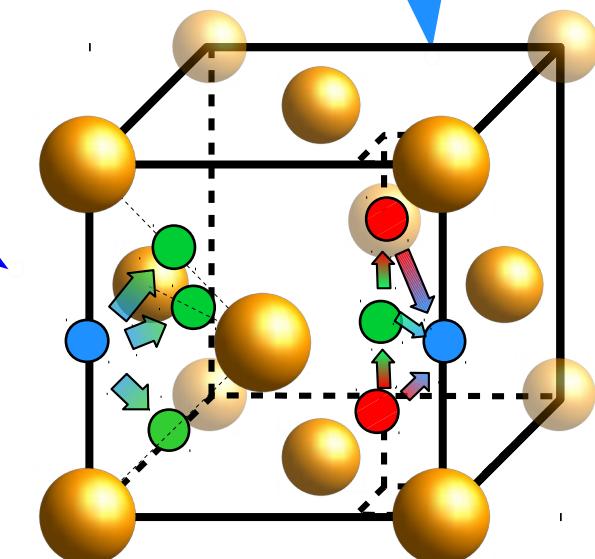
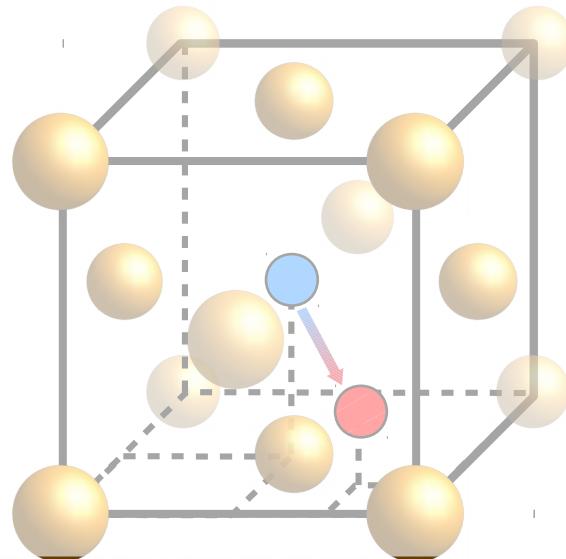
	H	C	N	O
octaédrique	✓	✓	✓	✓
tétraédrique	✓	X	✓	✓
M	X	✓	✓	X



La diffusion des défauts ponctuels

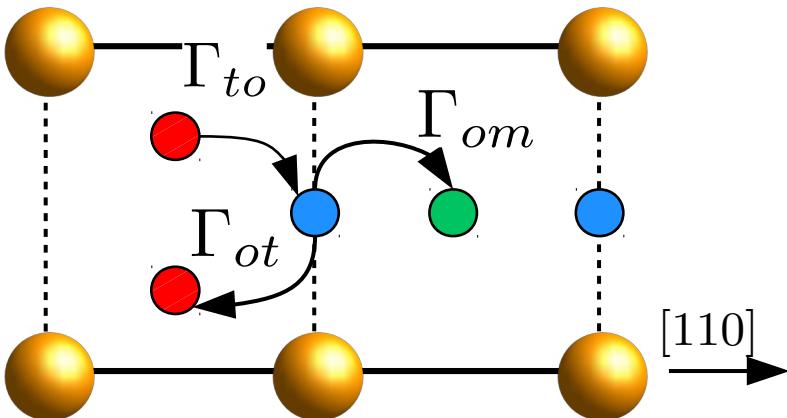
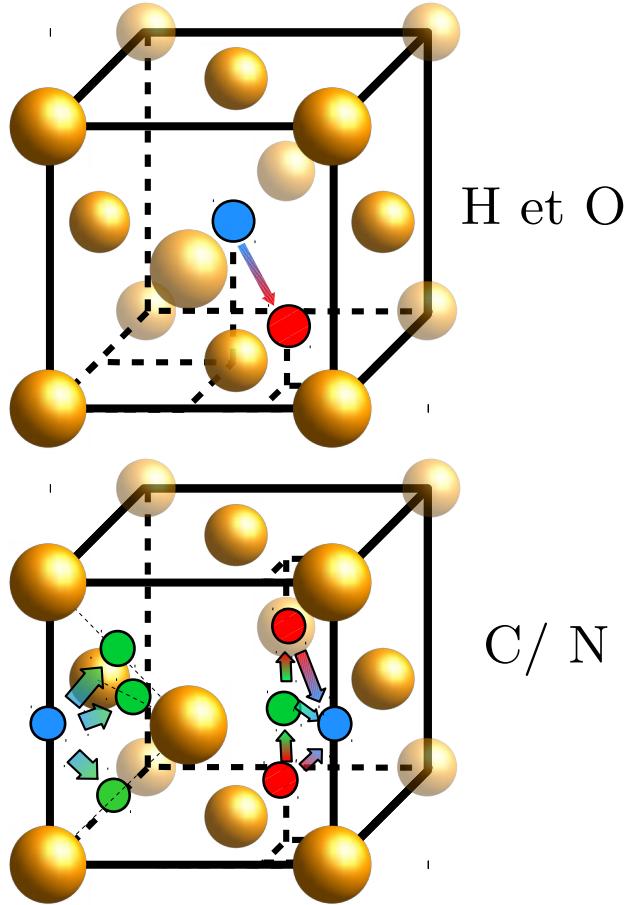
→ Les mécanismes de diffusion atomique:

	H	C	N	O
octaédrique	✓	✓	✓	✓
tétraédrique	✓	✗	✓	✓
M	✗	✓	✓	✗



La diffusion des défauts ponctuels

→ Les fréquences de saut:



Γ_{ot} : fréquence de saut de o vers t
 Γ_{om} : fréquence de saut de o vers m

La diffusion des défauts ponctuels

→ Les fréquences de saut:

$$\Gamma_{ot}(T) = \nu_{o \rightarrow t}^*(T) \cdot \exp\left(-\frac{E_{o \rightarrow t}^{mig}}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\nu_{ot}^*(T) = \frac{k_B \cdot T}{\hbar} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{o \rightarrow t}^{vib}}{k_B \cdot T}\right)$$

*1 : l'énergie de migration \Rightarrow méthode NEB

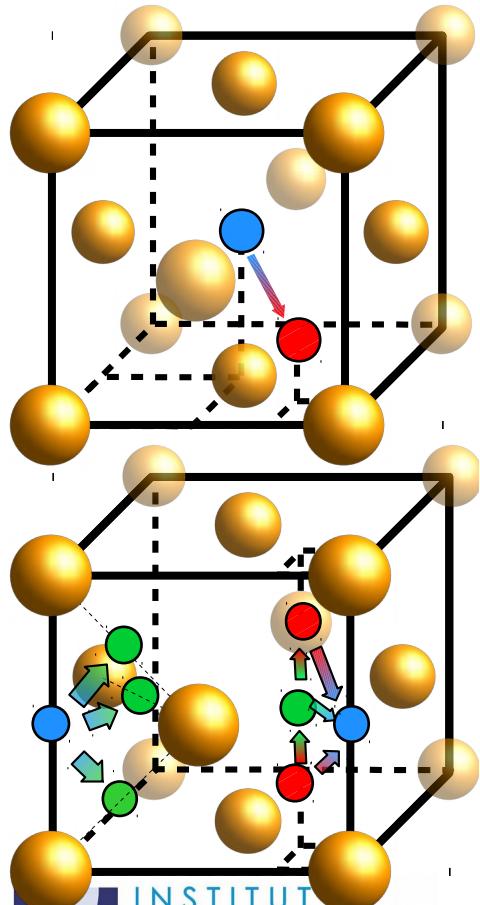
*2 : l'énergie libre de vibration, dépend des modes de vibration (ω) \Rightarrow méthode des déplacements finis

D peut être déterminé par DFT

La diffusion des défauts ponctuels

→ Les coefficient de diffusion:

Théorie stochastique de la diffusion: utilisation méthode Landman*



Équations de diffusion:

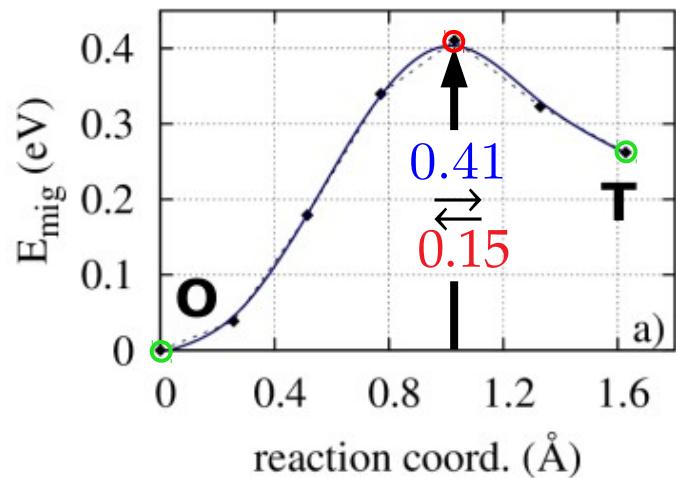
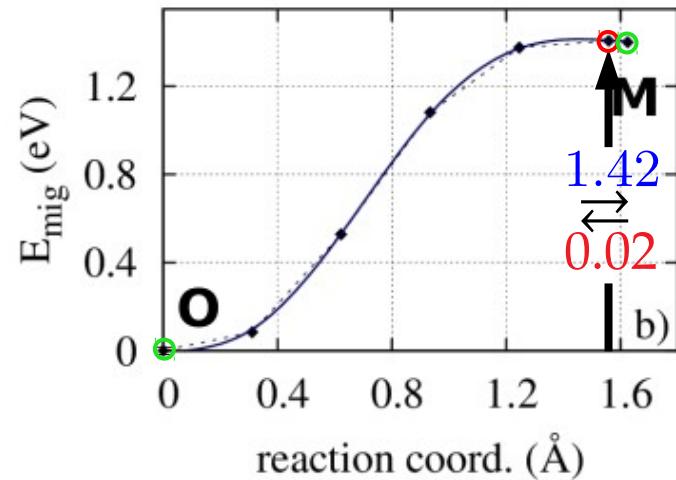
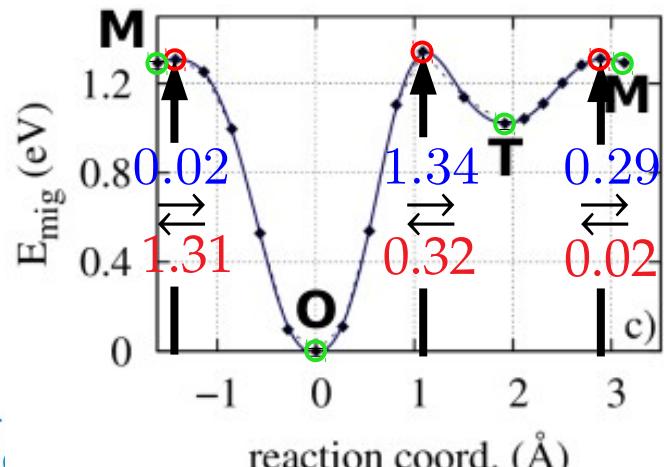
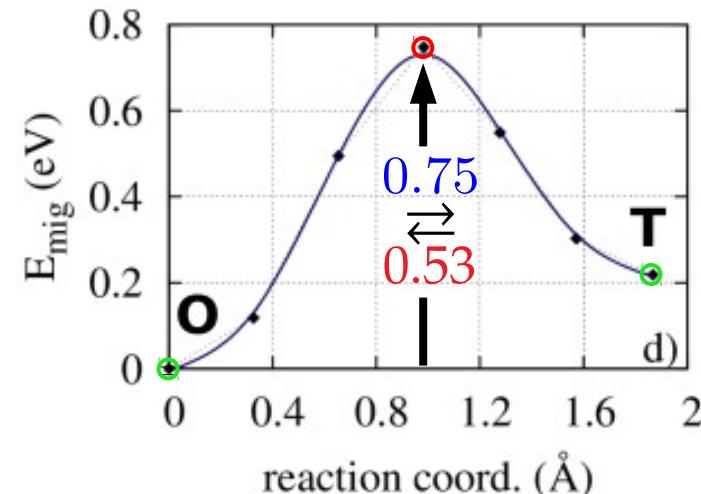
$$D = \frac{1}{2} \cdot a_0^2 \cdot \frac{\Gamma_{ot} \cdot \Gamma_{to}}{\Gamma_{to} + 2 \cdot \Gamma_{ot}}$$

$$D_{tom} = \frac{a_o^2}{4} [6\Gamma_{mo}\Gamma_{om}\Gamma_{tm} + 3\Gamma_{mt}\Gamma_{om}\Gamma_{tm} + 6\Gamma_{mo}\Gamma_{ot}\Gamma_{tm} + 2\Gamma_{mt}\Gamma_{ot}\Gamma_{tm} + 4\Gamma_{mo}\Gamma_{om}\Gamma_{to} + 6\Gamma_{mt}\Gamma_{om}\Gamma_{to} + 4\Gamma_{mo}\Gamma_{ot}\Gamma_{to} + 4\Gamma_{mt}\Gamma_{ot}\Gamma_{to}] / [6\Gamma_{mt}\Gamma_{om} + 4\Gamma_{mo}\Gamma_{ot} + 4\Gamma_{mt}\Gamma_{ot} + 3\Gamma_{mo}\Gamma_{tm} + 18\Gamma_{om}\Gamma_{tm} + 12\Gamma_{ot}\Gamma_{tm} + 2\Gamma_{mo}\Gamma_{to} + 2\Gamma_{mt}\Gamma_{to} + 12\Gamma_{om}\Gamma_{to}]$$

*Landman, Shlesinger, PR B, 19 (1979) 6220

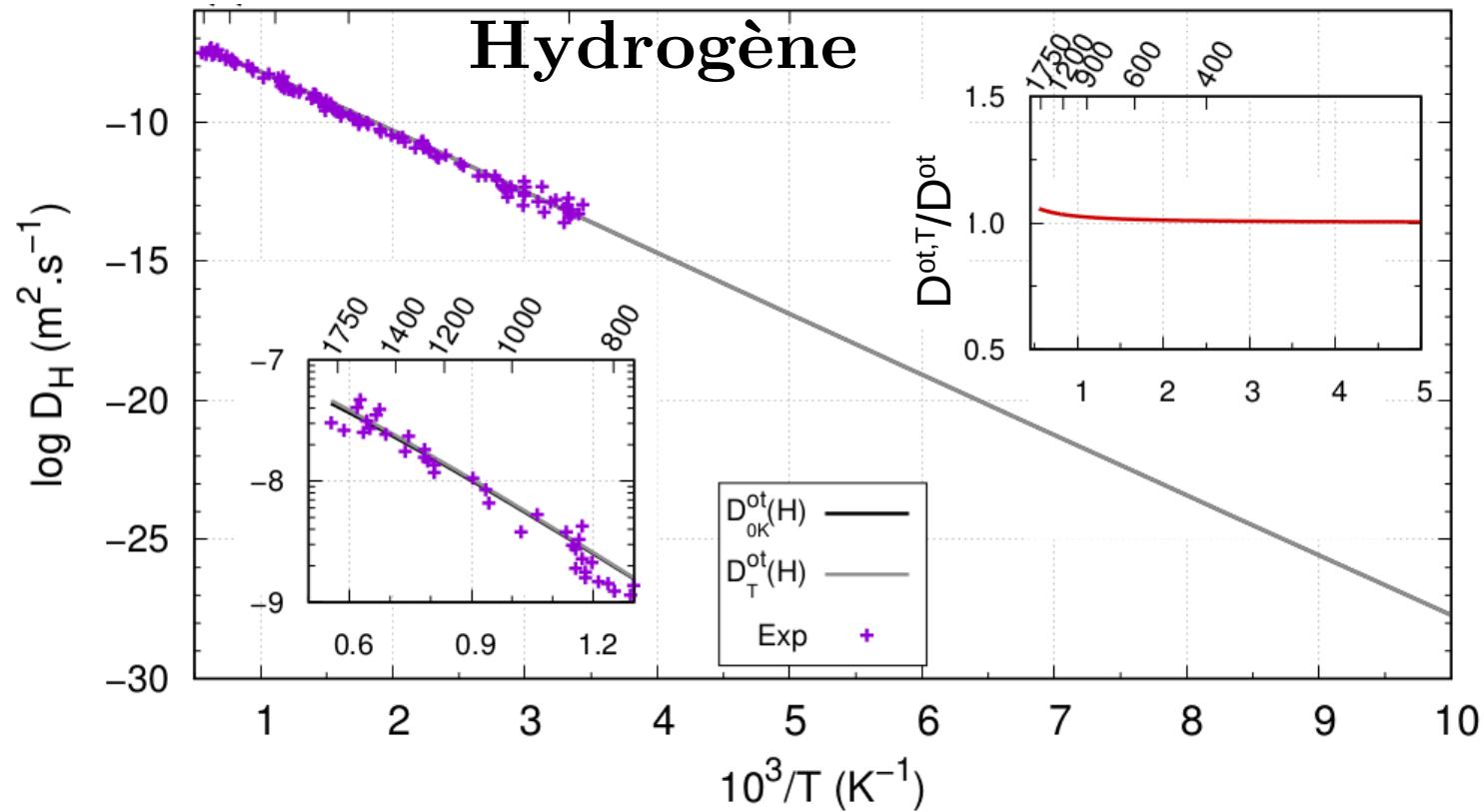
La diffusion des défauts ponctuels

→ Détermination des barrières d'énergie:

H

C

N

O


La diffusion des défauts ponctuels

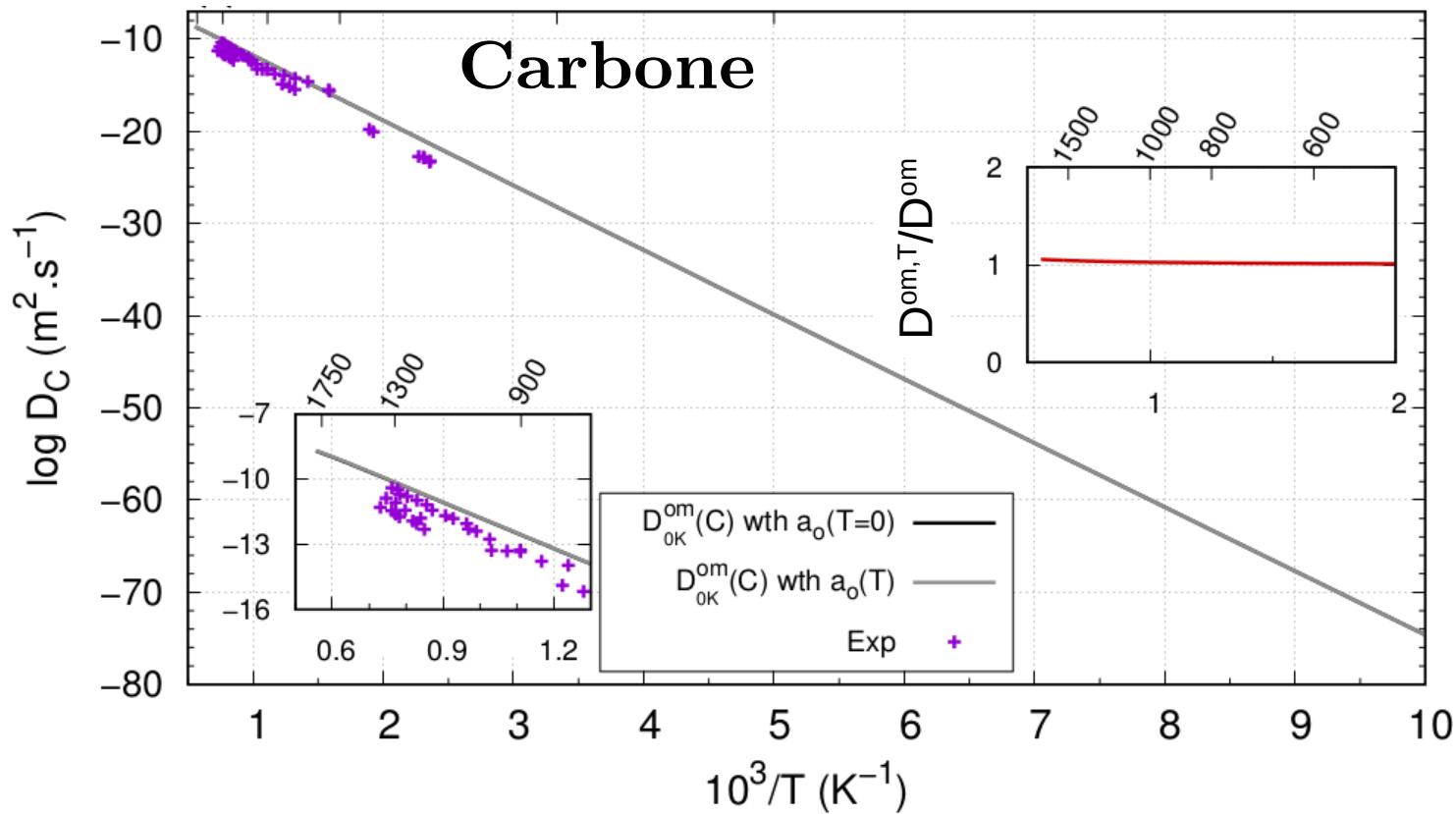
→ Détermination des coefficients de diffusion:



Très bon accord expérience/théorie

La diffusion des défauts ponctuels

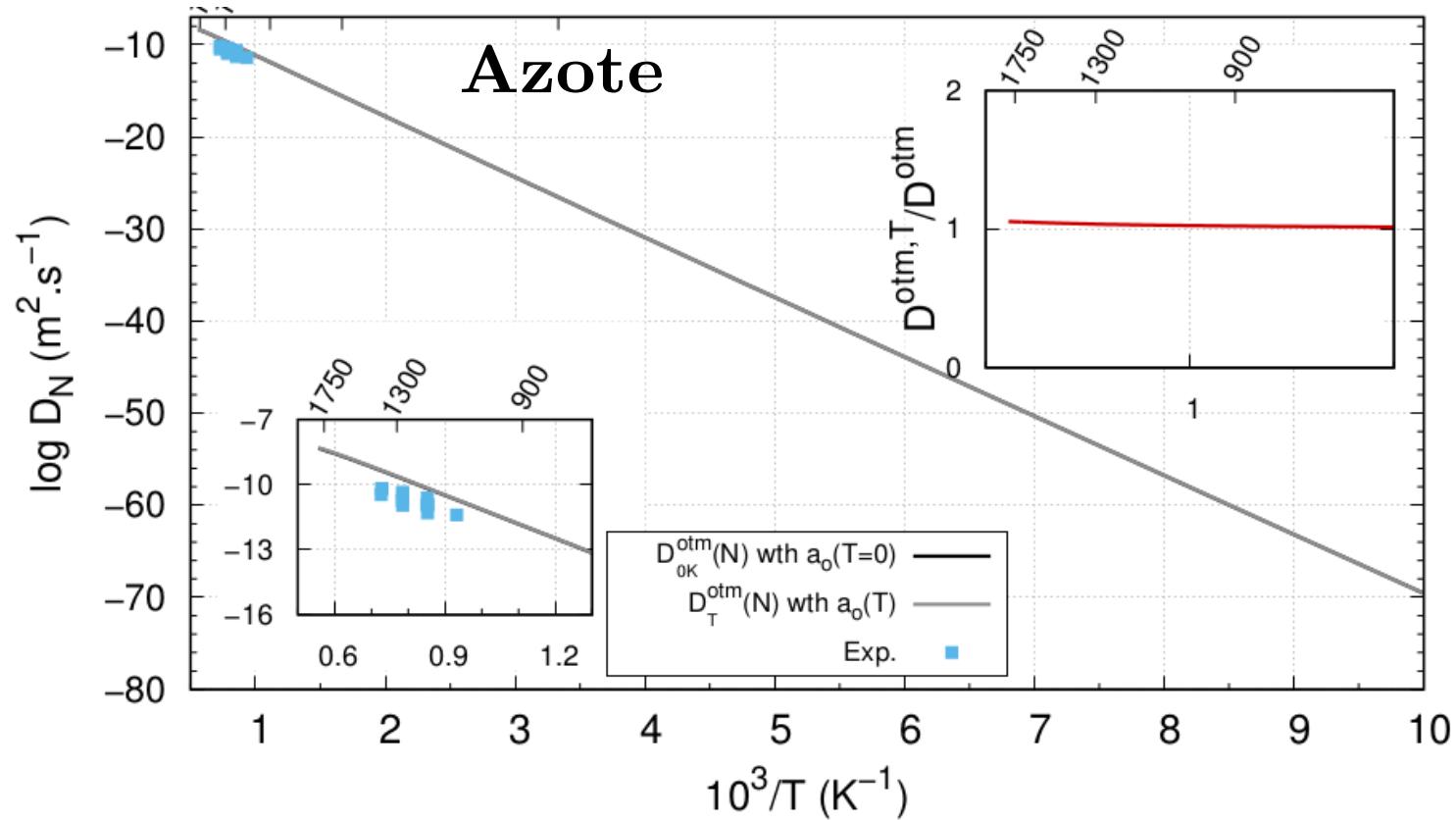
→ Détermination des coefficients de diffusion:



Bon accord expérience/théorie

La diffusion des défauts ponctuels

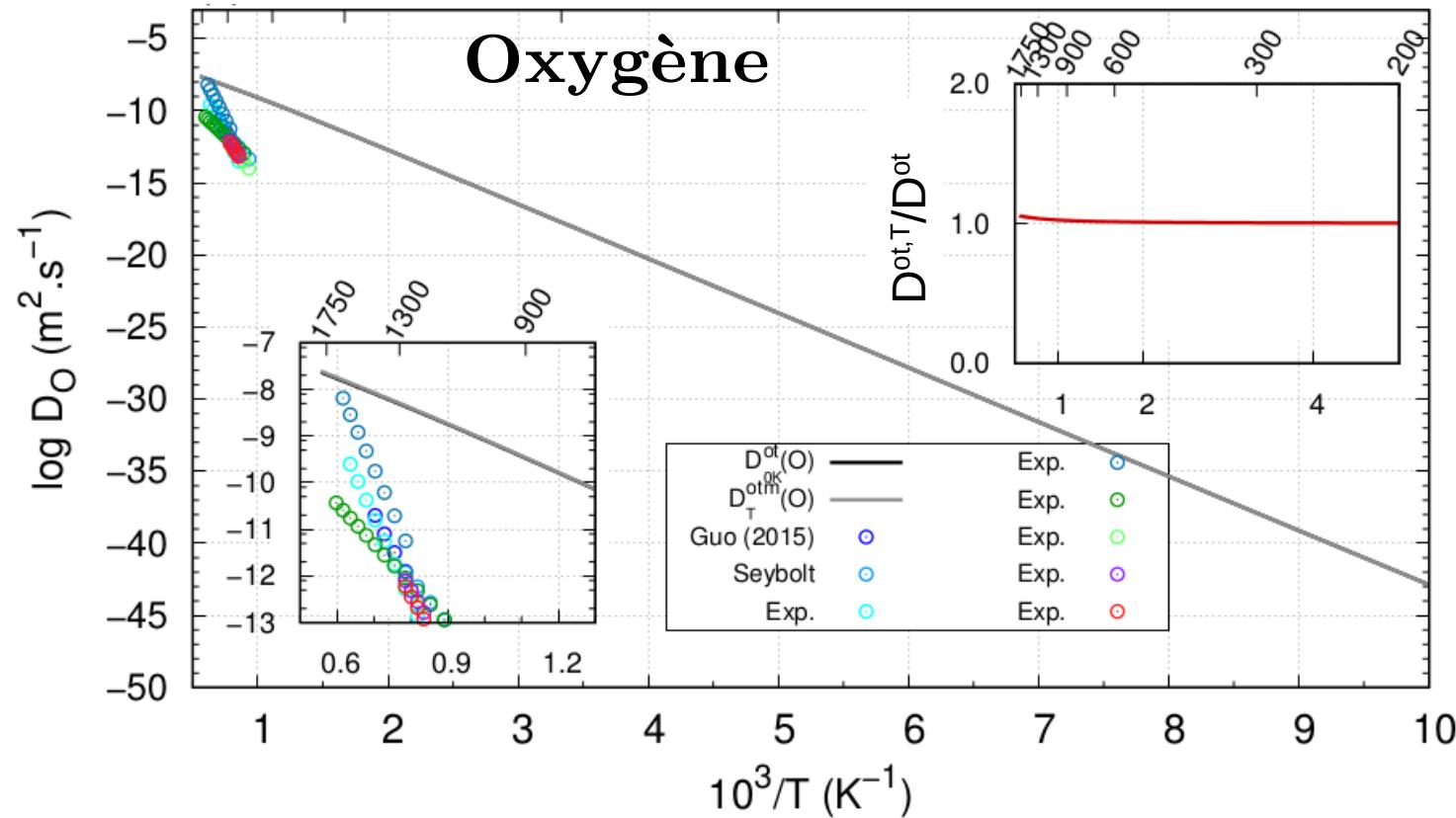
→ Détermination des coefficients de diffusion:



Bon accord expérience/théorie

La diffusion des défauts ponctuels

→ Détermination des coefficients de diffusion:



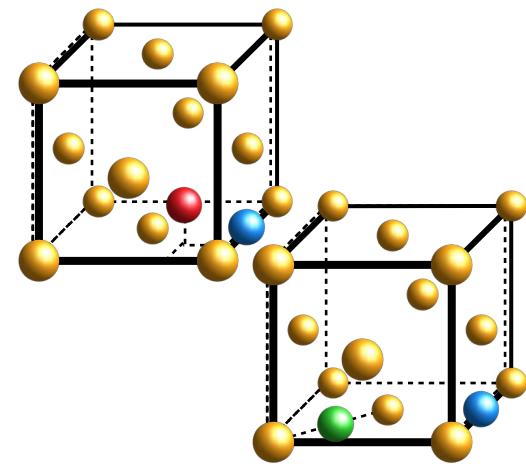
Mauvais accord expérience/théorie

2- Étude des amas

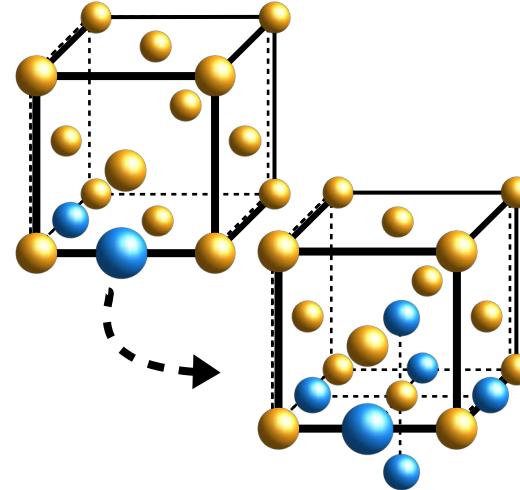
- i. Ensemble des amas considérés
- ii. Bilan énergétique des amas
- iii. Les binaires Ni-X
- iv. Les ternaires Ni-O-X

Ensemble des amas considérés

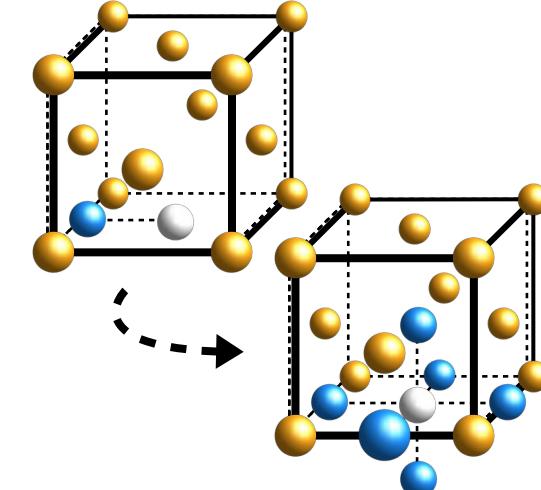
$XY:$



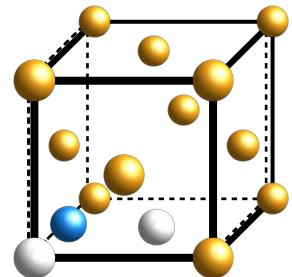
$X_n:$



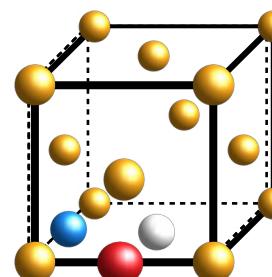
$VX_n:$



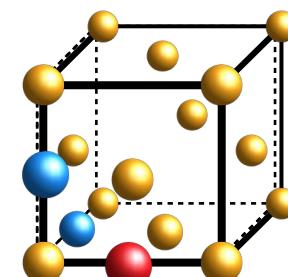
$V_2X:$



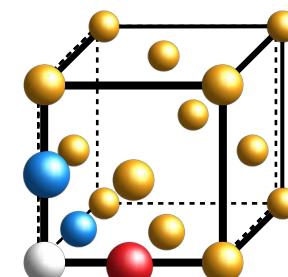
$VOX:$



$O_2X:$

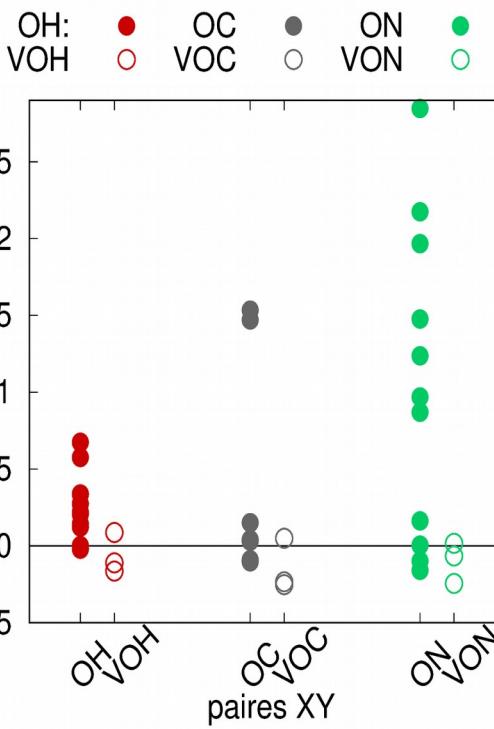


$VO_2X:$

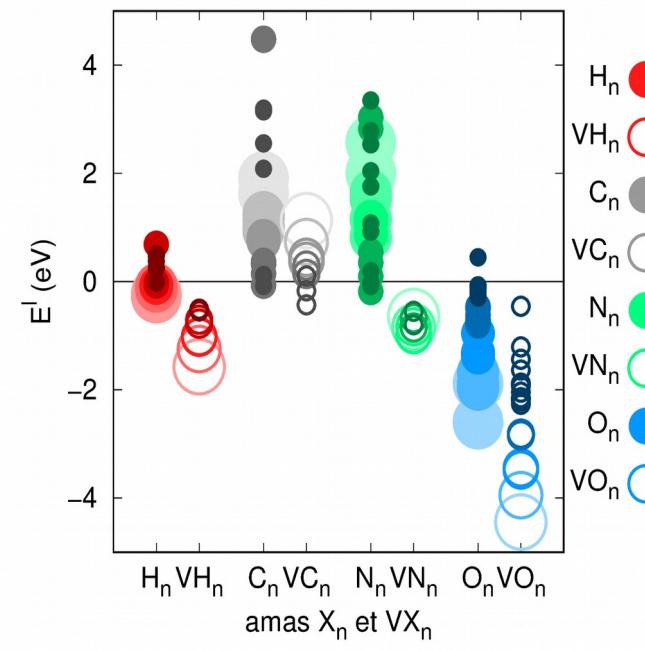


Bilan énergétique des amas

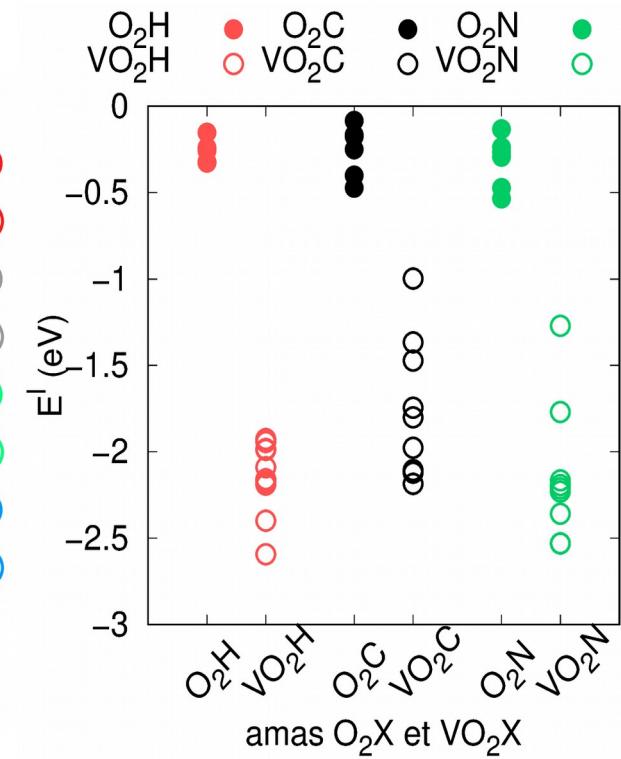
OX et VOX :



X_n et VX_n :

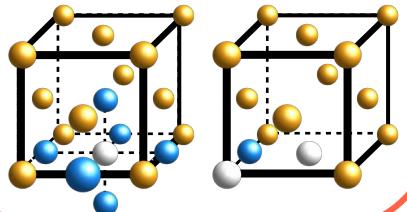
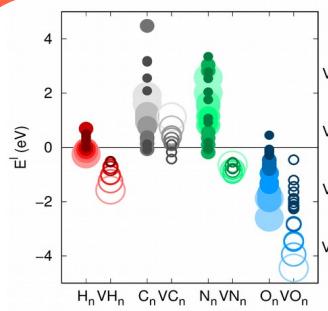


O_2X et VO_2X :



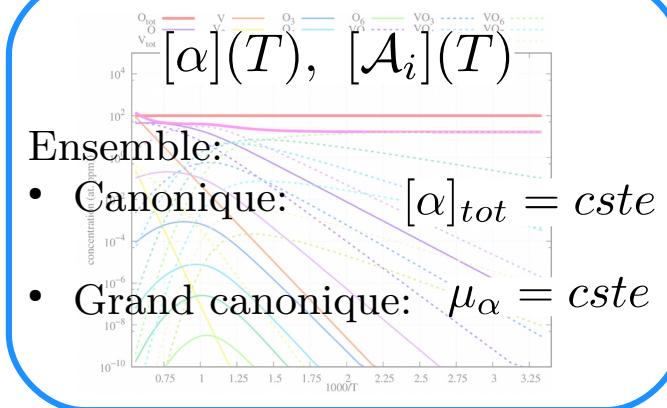
Le système binaire Ni-H

→ Étude des binaires Ni-X:



$$[O_{tot}] = [O_{int}] + \sum_i n_O(\mathcal{A}_i)[\mathcal{A}_i]$$

$$[\mathcal{A}_i] = g(\mathcal{A}_i) \exp\left(-\frac{\varepsilon(\mathcal{A}_i)}{k_B T}\right)$$

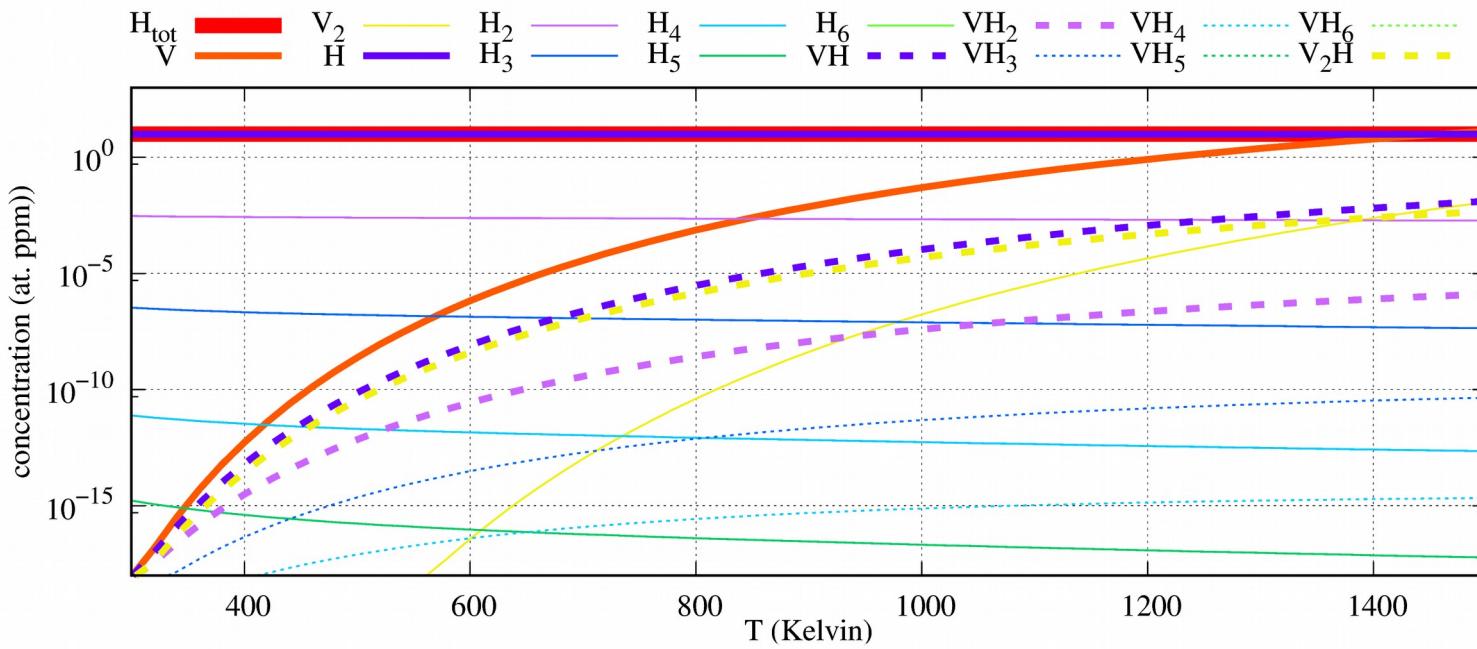


- 4 systèmes binaires: Ni-H, Ni-C, Ni-N et Ni-O
- Traitements canonique: concentration totale fixée

Le système binaire Ni-H

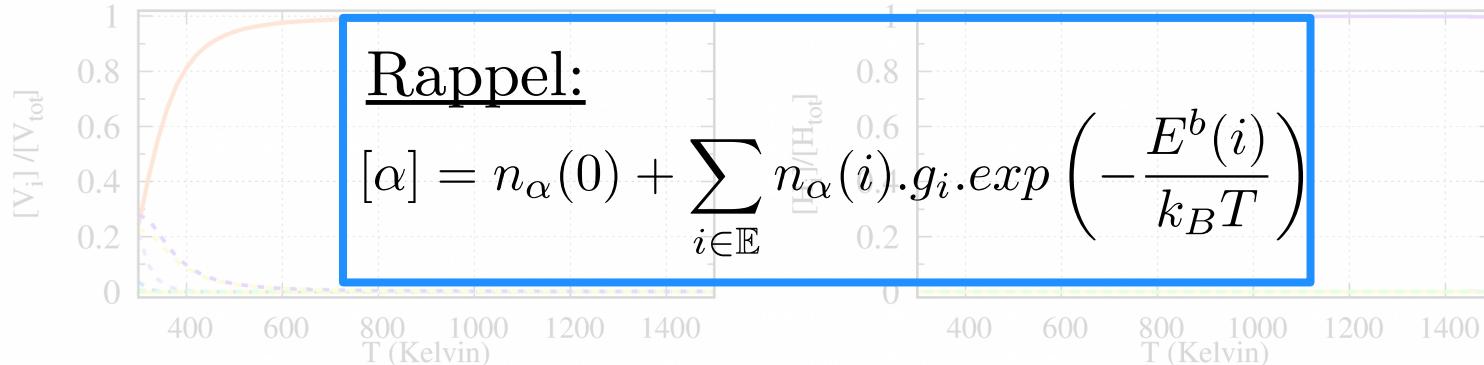
→ $[H_n]$, $[VH_n]$ et $[V_2H]$ en fonction de la température

$[H]_{tot} = 10$ (at. ppm)



Rappel:

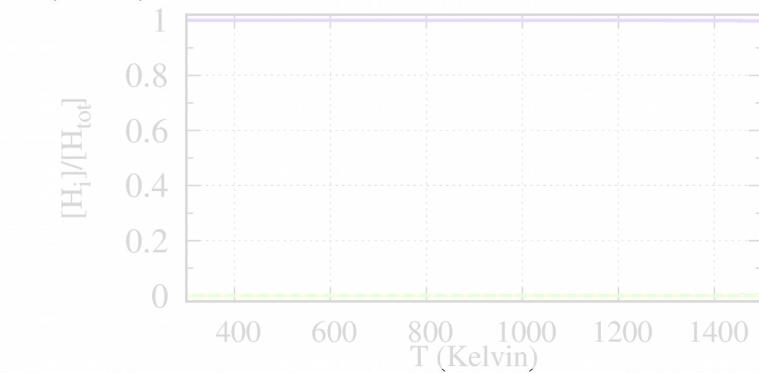
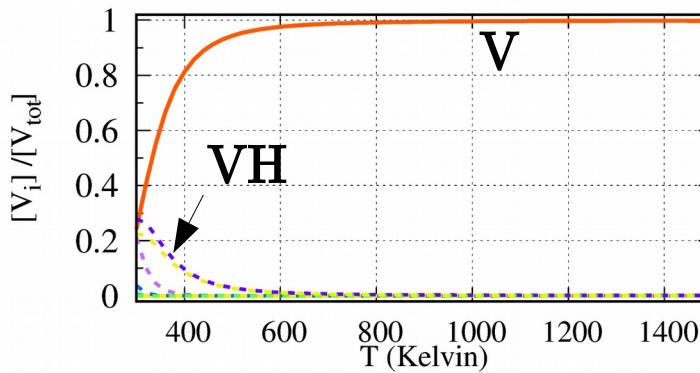
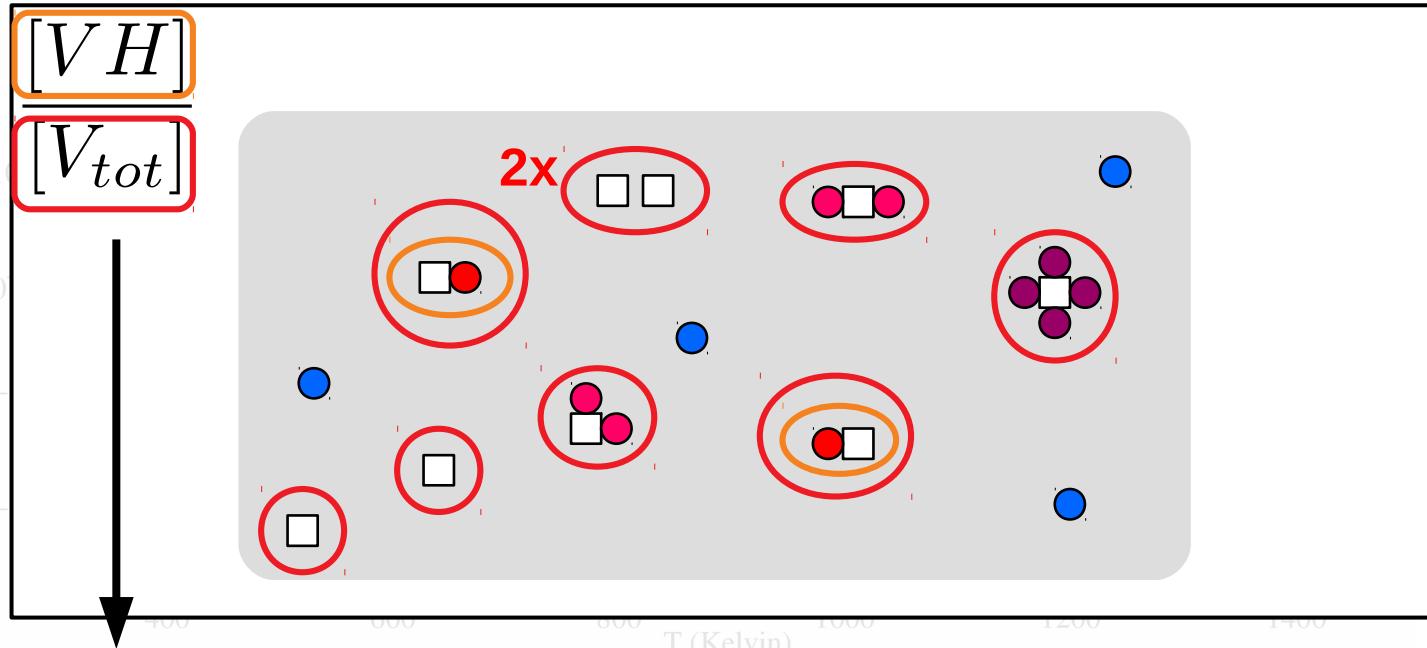
$$[a] = n_\alpha(0) + \sum_{i \in \mathbb{E}} n_\alpha(i) \cdot g_i \cdot \exp\left(-\frac{E^b(i)}{k_B T}\right)$$



Le système binaire Ni-H

→ $[H_n]$, $[VH_n]$ et $[V_2H]$ en fonction de la température

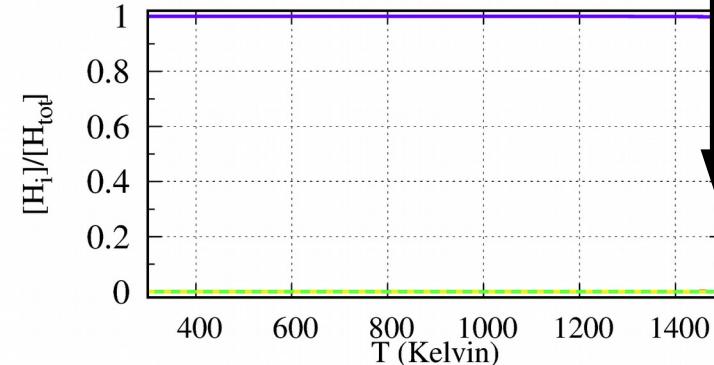
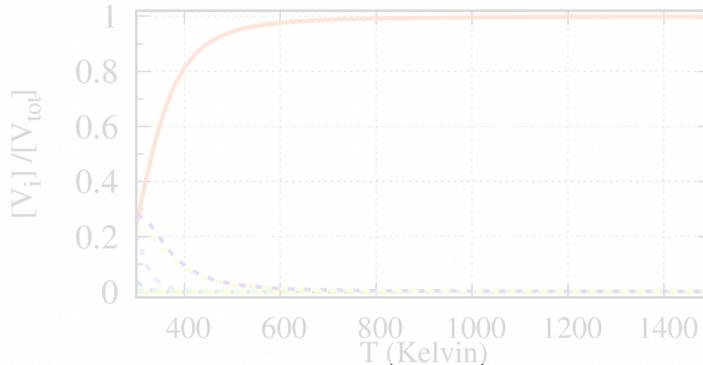
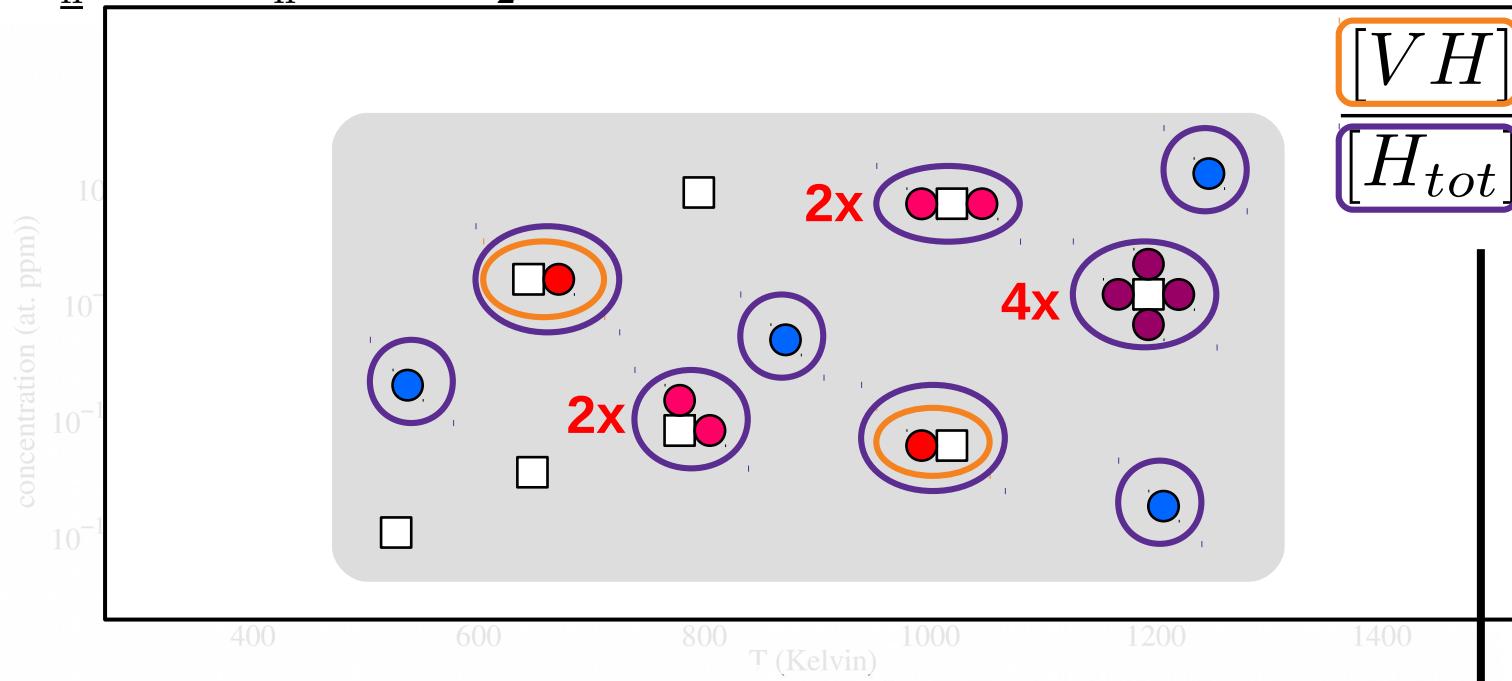
$[H]_{tot} = 10$ (at. ppm)



Le système binaire Ni-H

→ $[H_n]$, $[VH_n]$ et $[V_2H]$ en fonction de la température

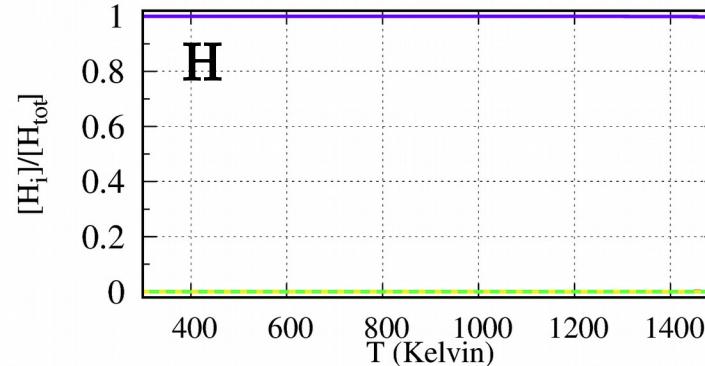
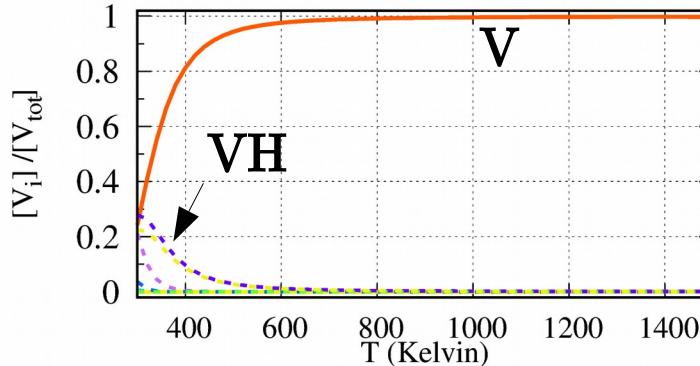
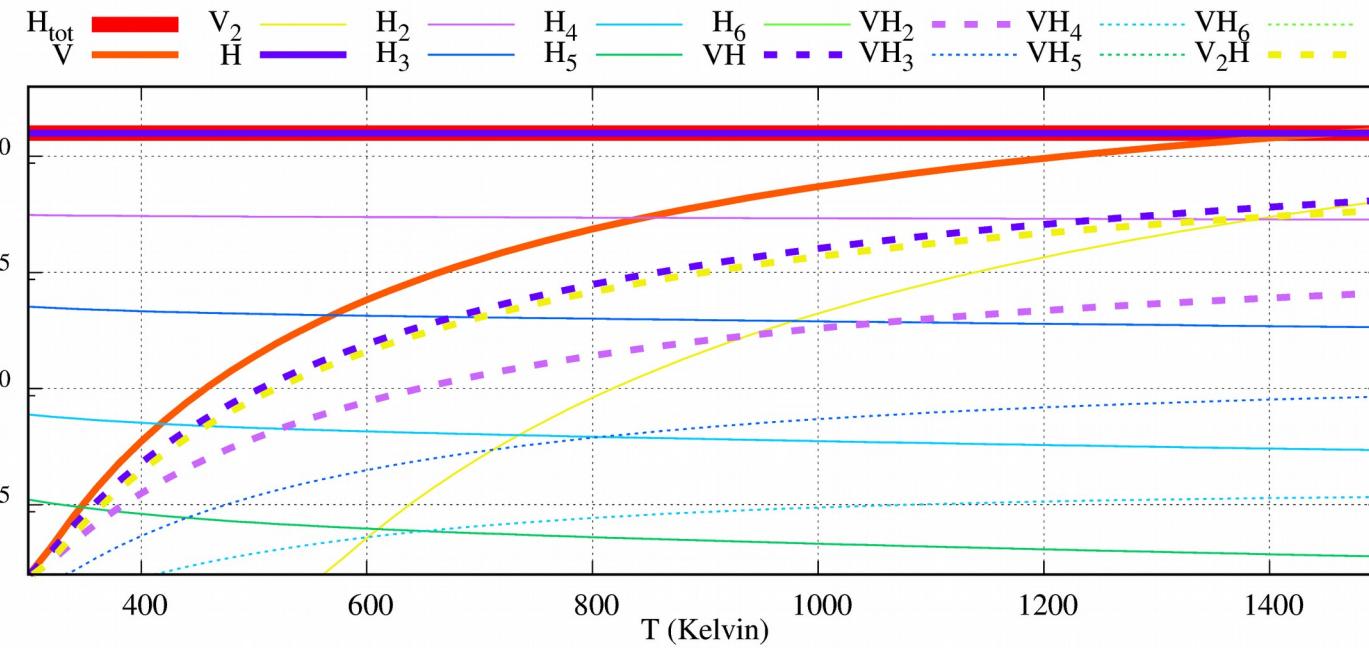
$[H]_{tot} = 10$ (at. ppm)



Le système binaire Ni-H

→ $[H_n]$, $[VH_n]$ et $[V_2H]$ en fonction de la température

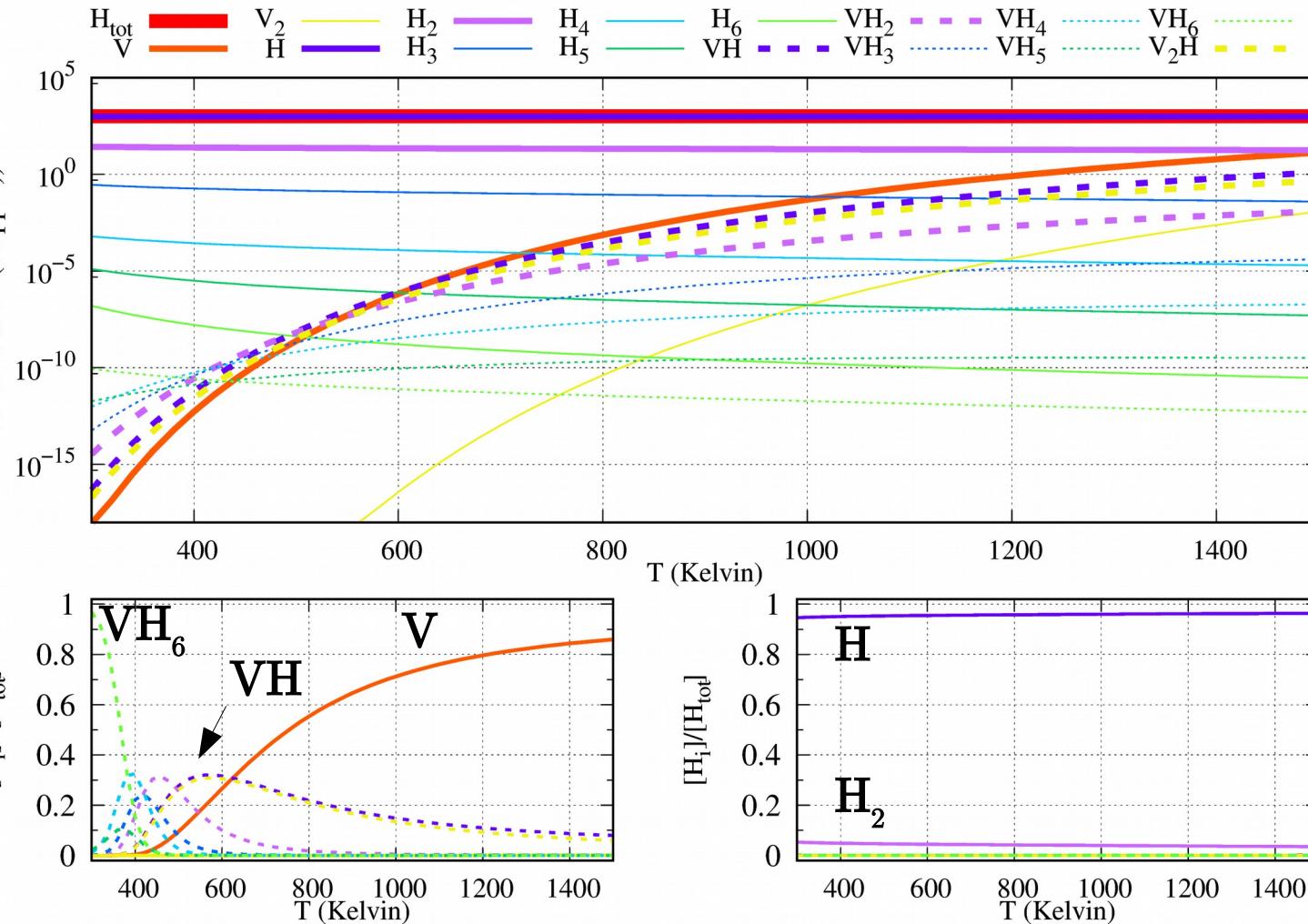
$[H]_{\text{tot}} = 10$ (at. ppm)



Le système binaire Ni-H

→ $[H_n]$, $[VH_n]$ et $[V_2H]$ en fonction de la température

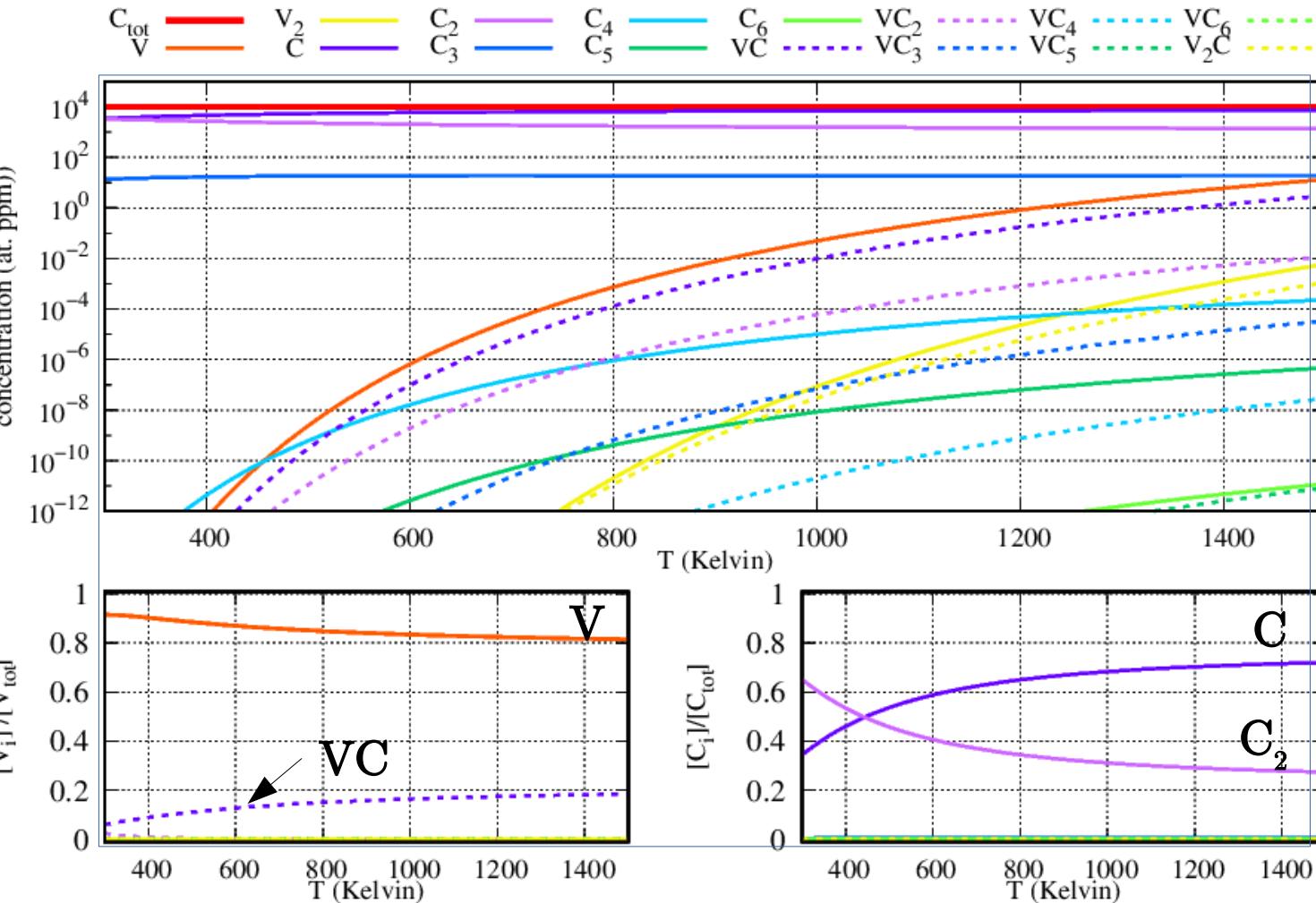
$[H]_{\text{tot}} = 10^3 \text{ (at. ppm)} = 0.1 \%$ at.



Le système binaire Ni-C

→ $[C_n]$, $[VC_n]$ et $[V_2C]$ en fonction de la température

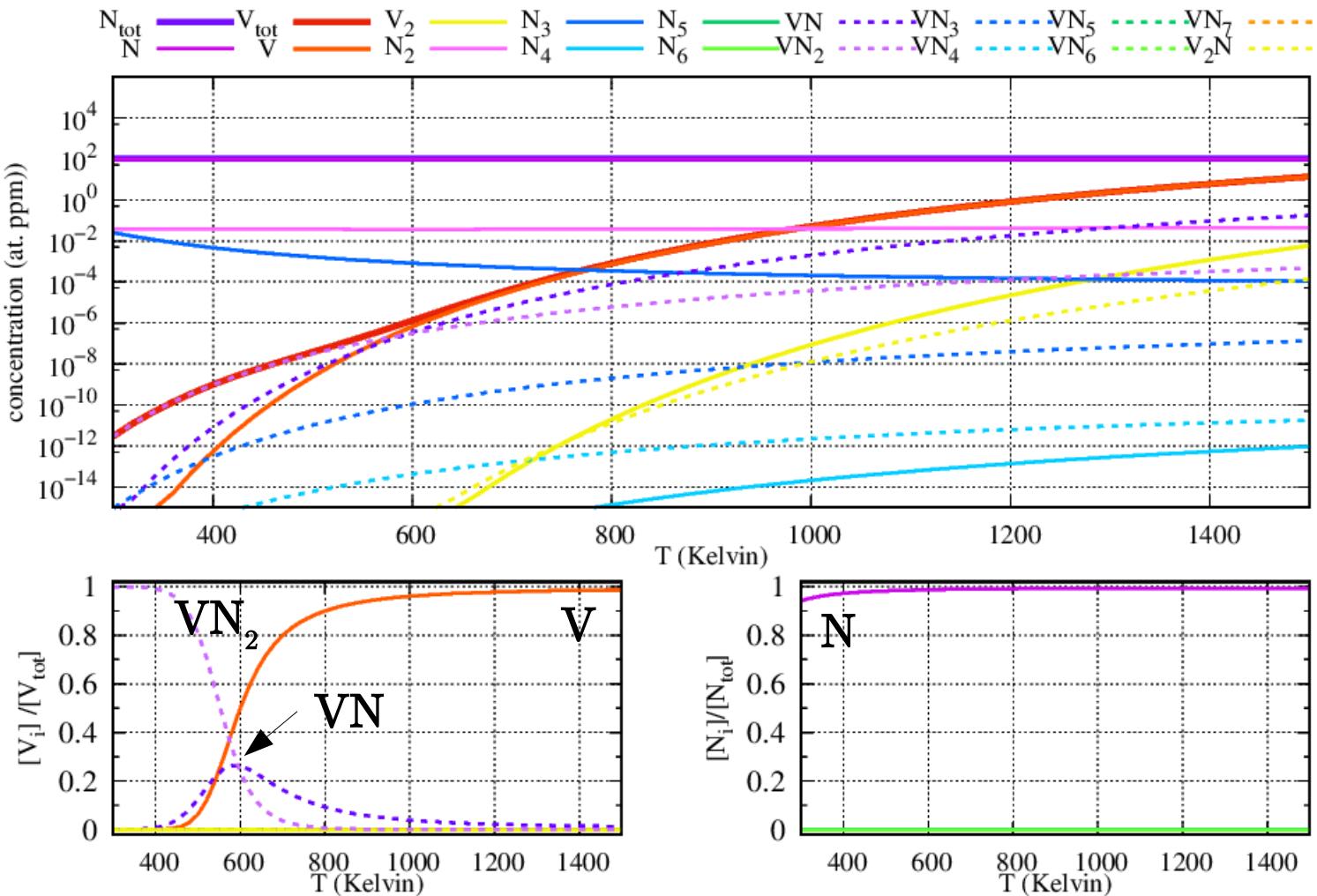
$[C_{tot}] = 10^4$ (at. ppm) = 1 % at.



Le système binaire Ni-N

→ $[N_n]$, $[VN_n]$ et $[V_2N]$ en fonction de la température

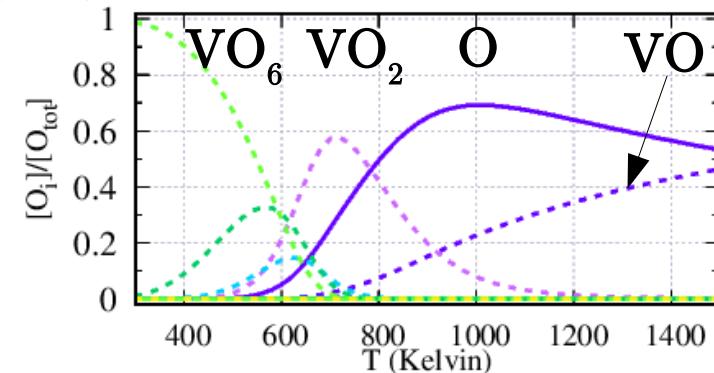
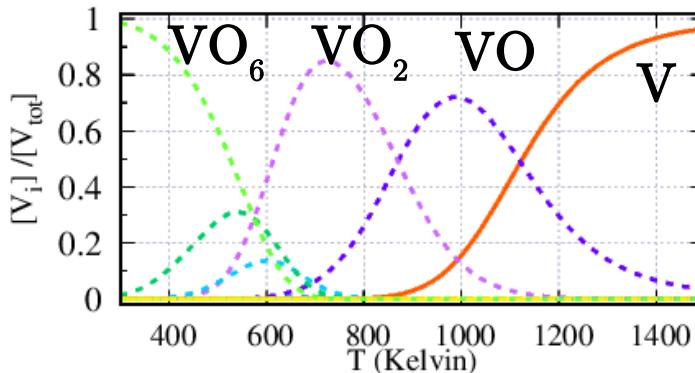
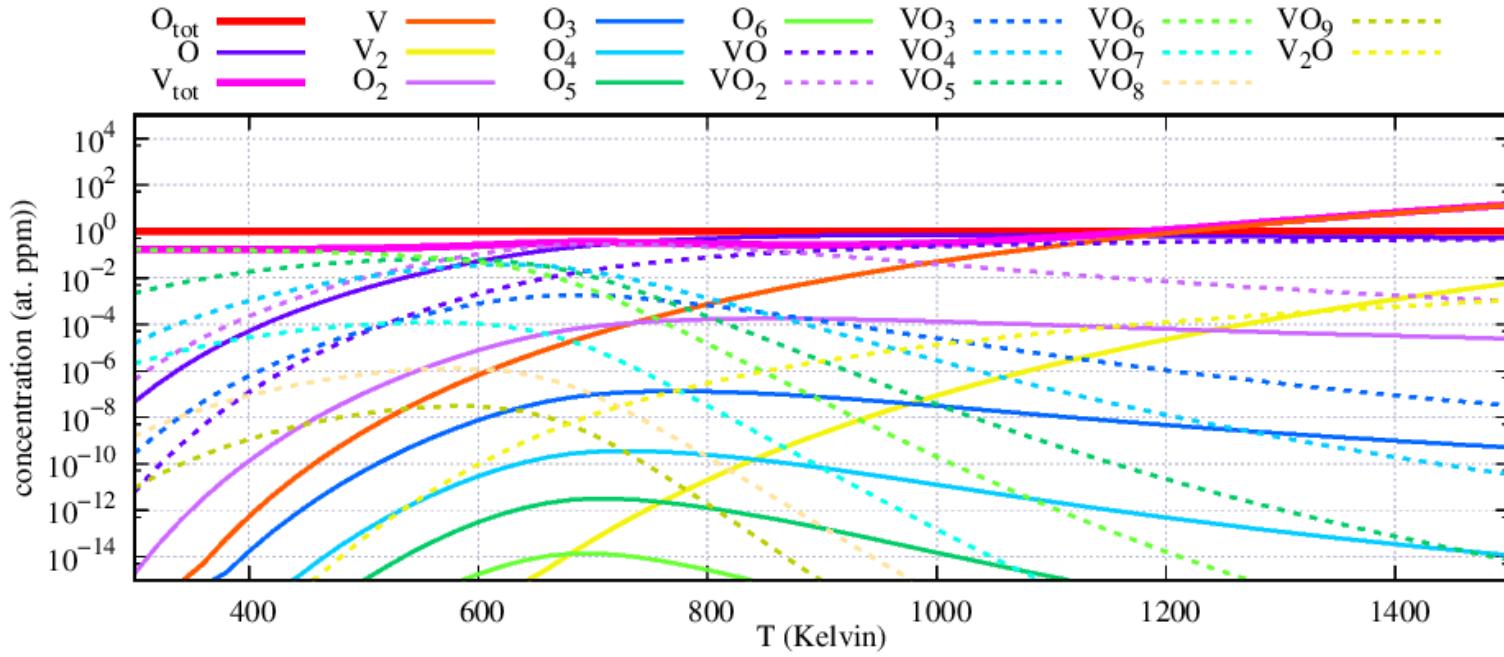
$[N]_{tot} = 10^2$ (at. ppm) = 0.01 % at.



Le système binaire Ni-O

→ $[O_n]$, $[VO_n]$ et $[V_2O]$ en fonction de la température

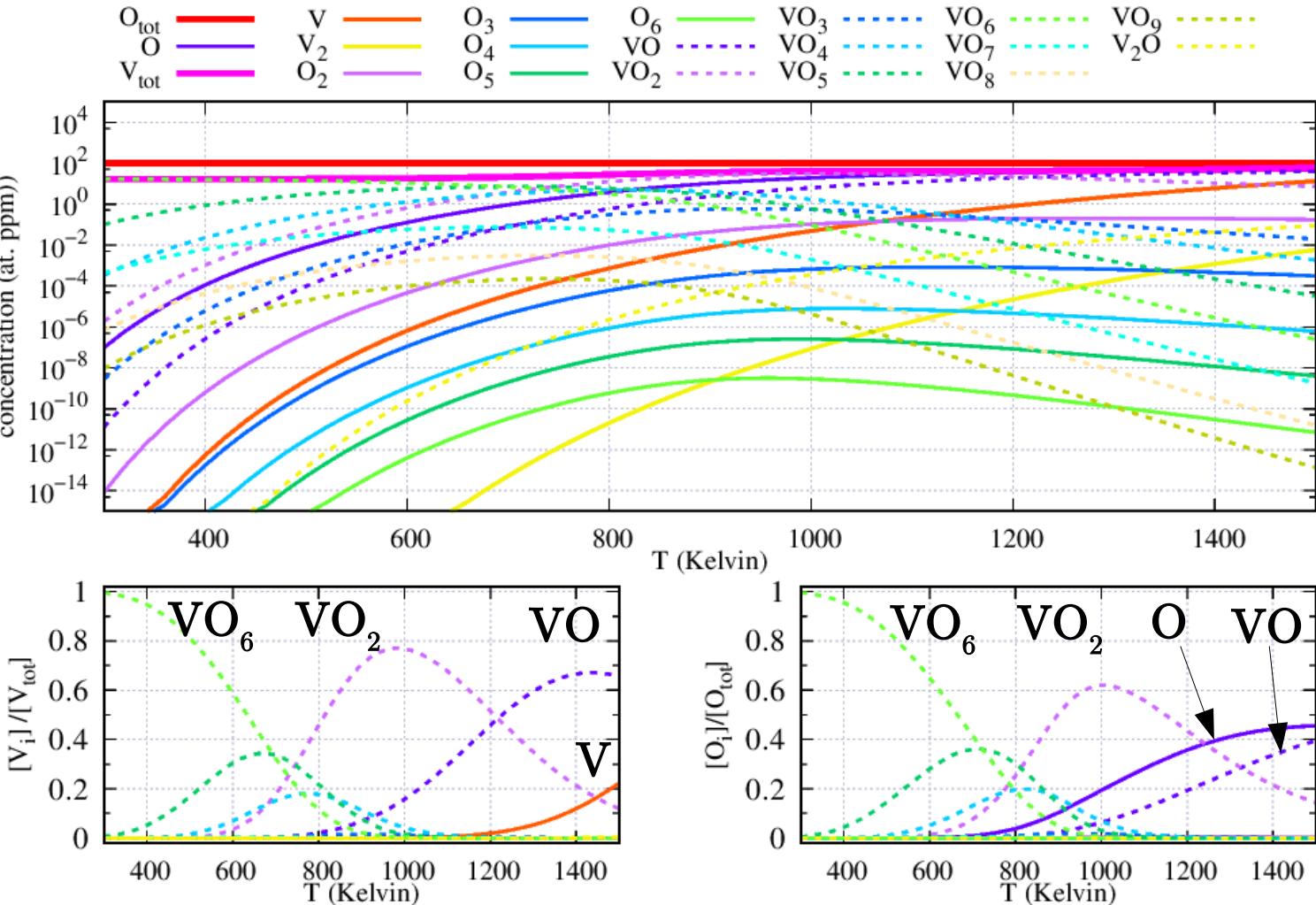
$[O]_{tot} = 1$ (at. ppm)



Le système binaire Ni-O

→ $[O_n]$, $[VO_n]$ et $[V_2O]$ en fonction de la température

$[O]_{\text{tot}} = 10^2 \text{ (at. ppm) = 0.01 \% at.}$



Bilan des binaires

Les binaires Ni-H et Ni-N sont similaires:

- faible $[X]_{\text{tot}} \rightarrow V$ au sein des amas négligeable
- forte $[X]_{\text{tot}} \rightarrow V$ au sein des amas majoritaire à basse T

Le binaire Ni-C:

- $[VC_n]$, $[C_n]$ et $[V_2C]$ sont négligeables
- Forte $[C]_{\text{tot}} \rightarrow [C_2]$ importante

Le binaire Ni-O:

- $[VO_n]$ important à basse et haute T, faible et haute $[O]_{\text{tot}}$

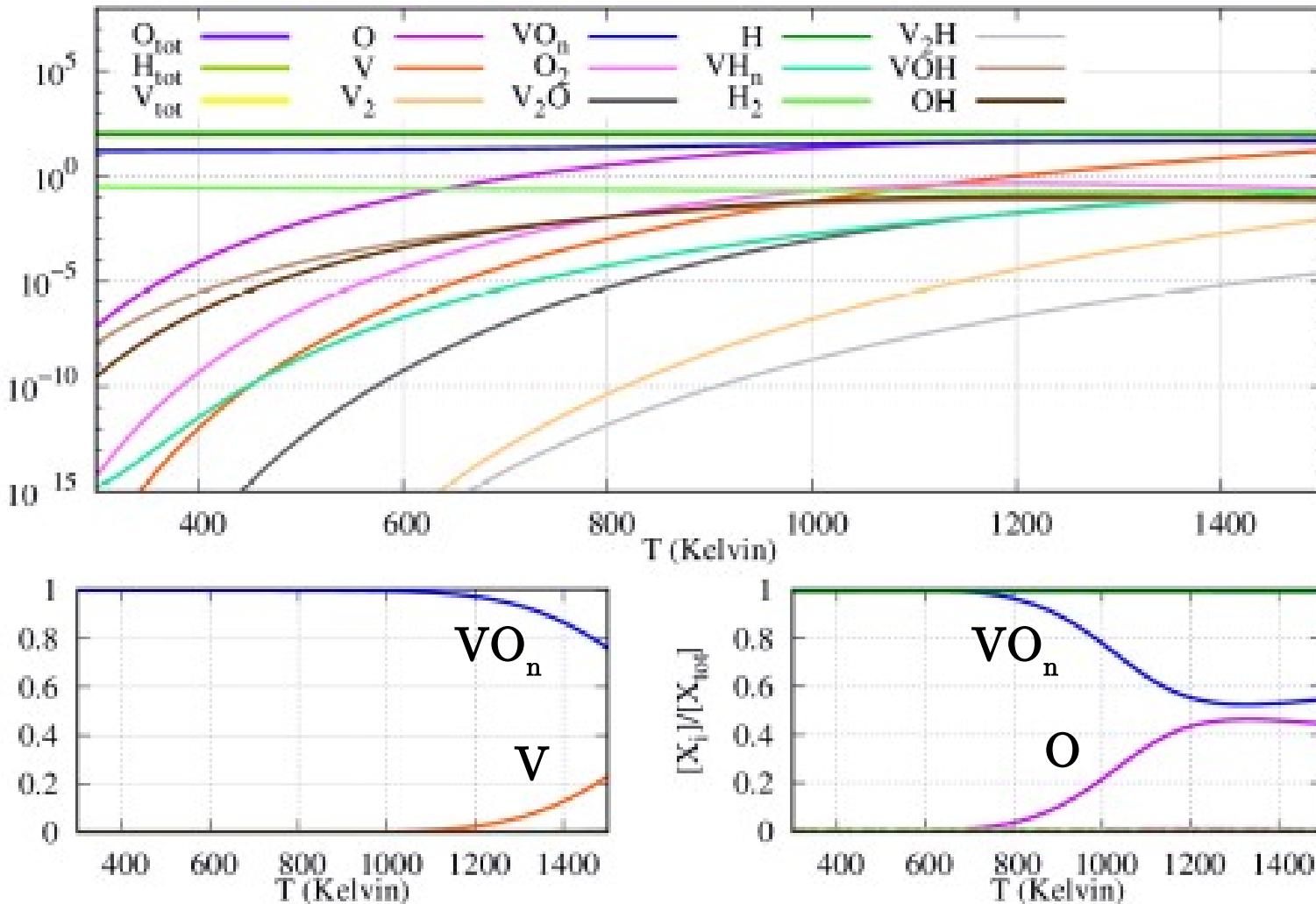
→ H, C et N influencent-ils la concentration de O ?



→ Étude des systèmes ternaires Ni-O-X.

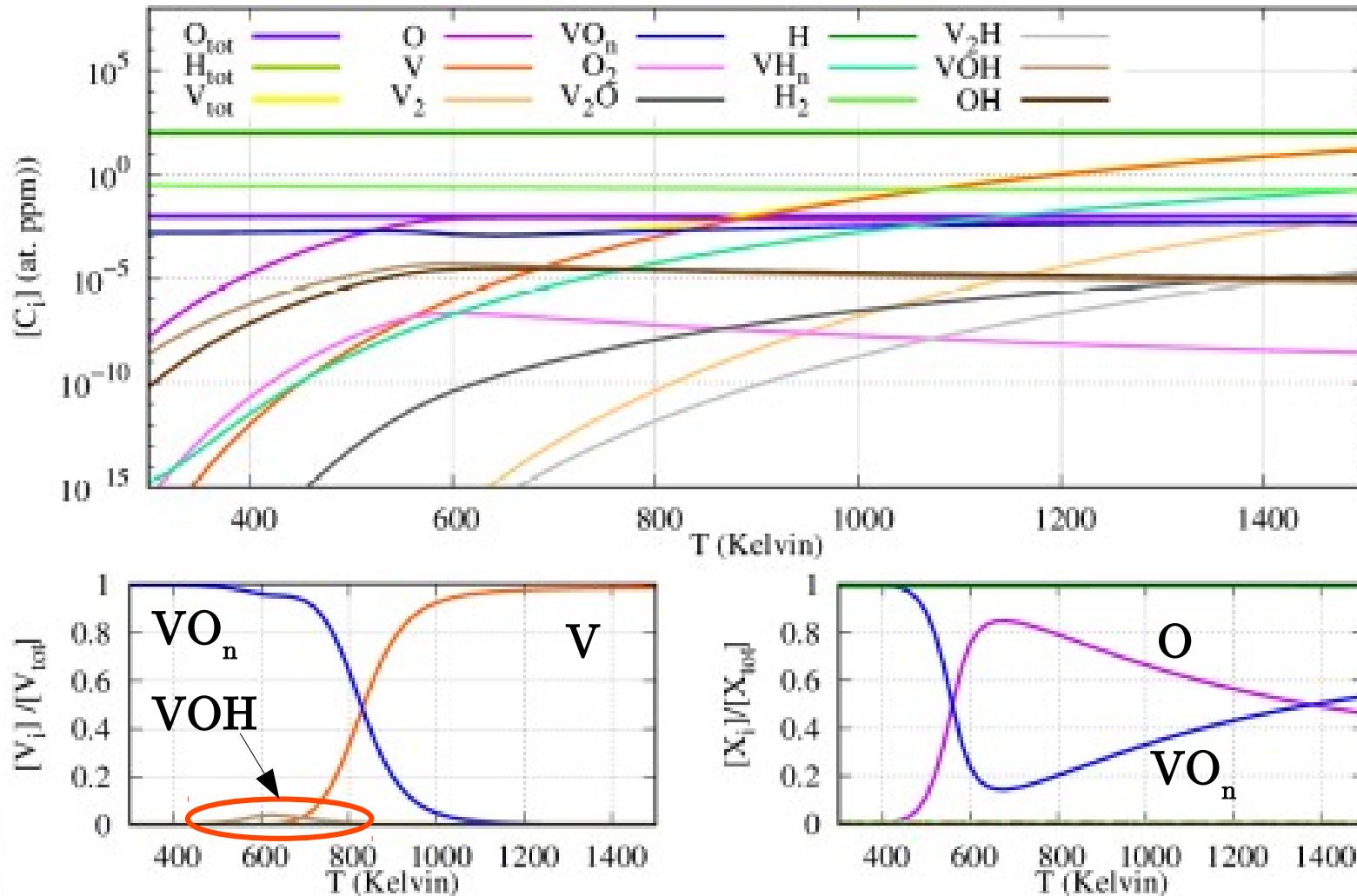
Le ternaire Ni-O-H

$[O]_{tot} = 10^2$, $[H]_{tot} = 10^2$ at. ppm



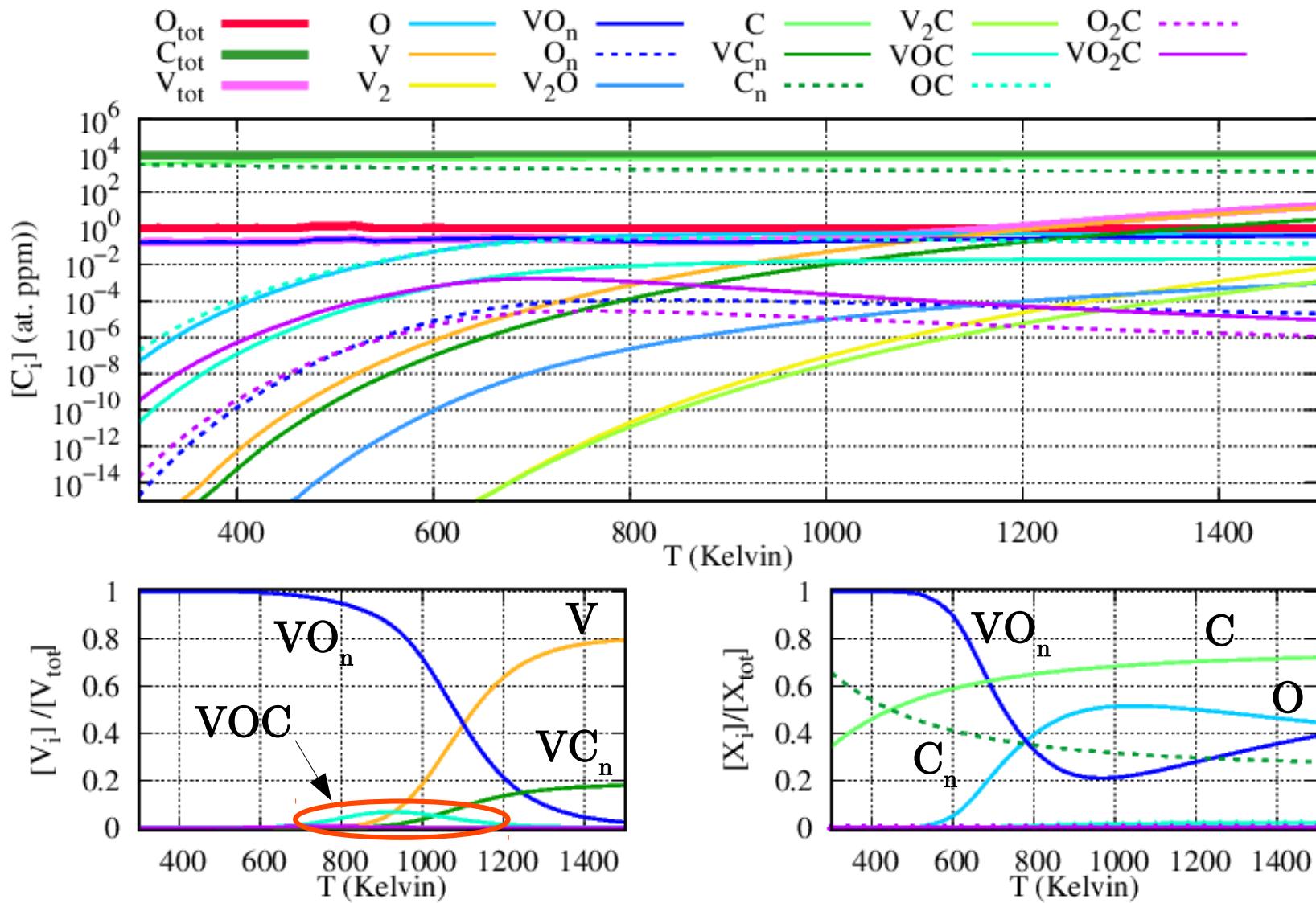
Le ternaire Ni-O-H

$[O]_{tot} = 10^{-2}$, $[H]_{tot} = 10^2$ at. ppm



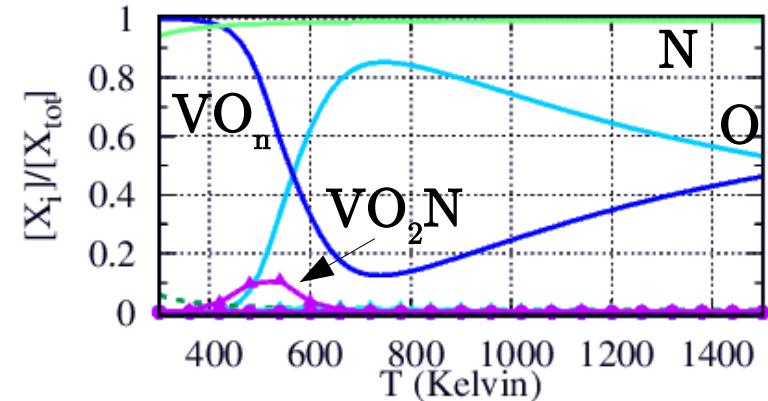
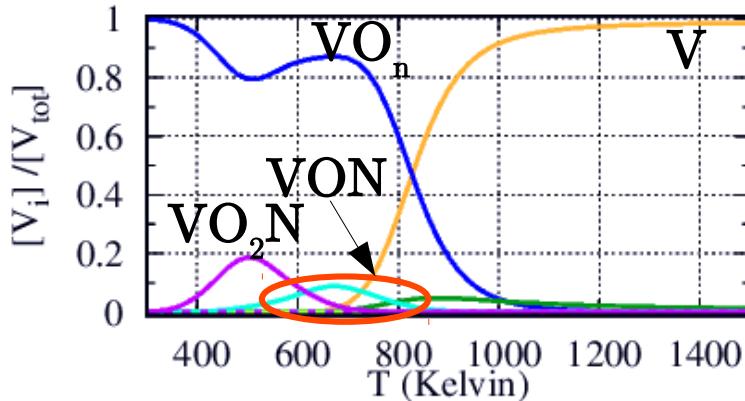
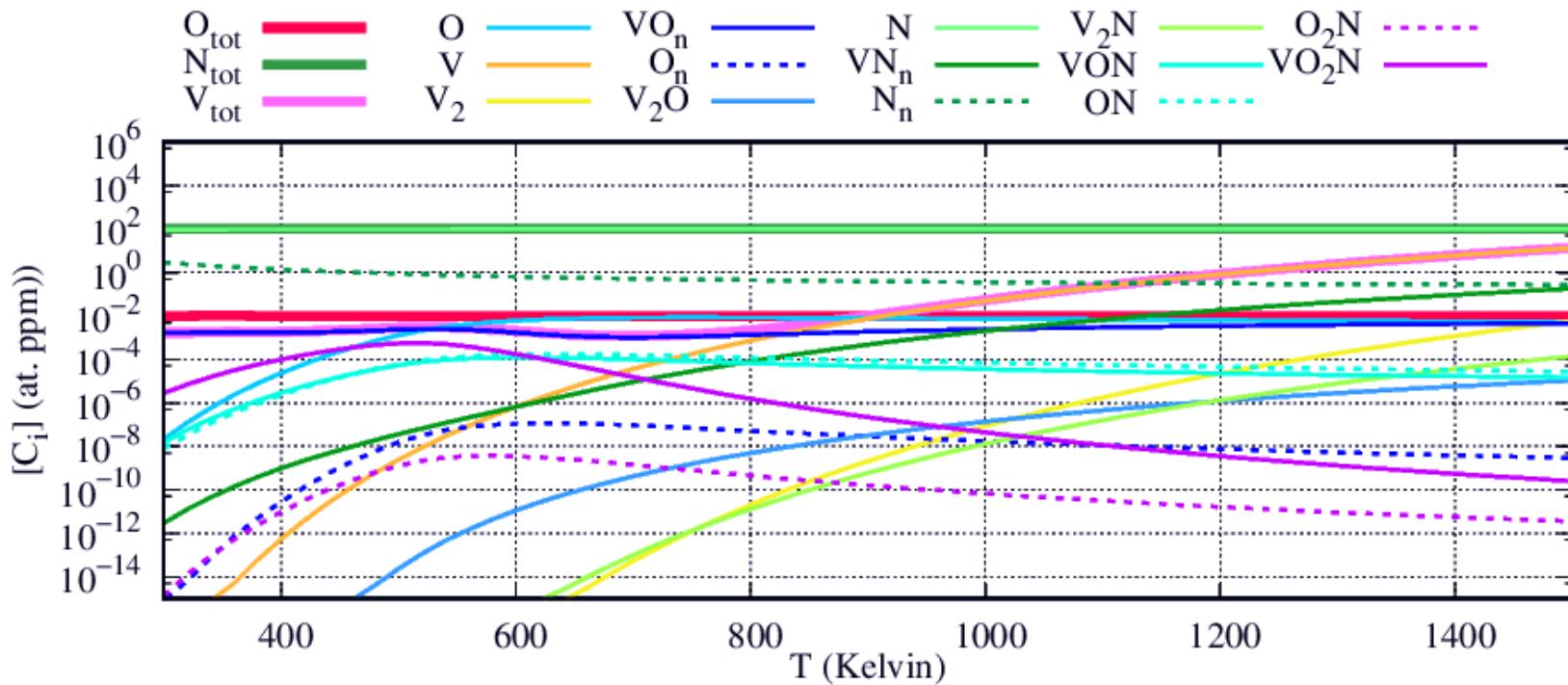
Le ternaire Ni-O-C

$[O]_{tot} = 1$, $[C]_{tot} = 10^4$ at. ppm



Le ternaire Ni-O-N

[O]_{tot}=1, [C]_{tot}=10⁴ at. ppm



Bilan des ternaires

Comportement similaires pour l'ensemble des ternaires:

- Il faut une différence d'ordre de grandeur entre O et X de 4 pour observer une contribution des amas VOX et VO₂X sur les lacunes

→ H, C et N influencent-ils la concentration de O ?



- H, C et N n'ont pas d'influence sur les amas contenant O
- H, C et N ne modifient pas la [O]_{tot} et peu [V]_{tot}

Conclusions et perspectives

Étude de la stabilité des défauts d'insertion:

- DFT → énergies formation, liaison, migration et phonons
- i. C n'est pas stable en site tétraédrique,
 - ii. Nouveau site d'insertion M pour C et N.

Diffusion (modèle stochastique):

Expression des coefficients de diffusion

- i. Bon accord entre les coefficients de diffusion expérimentaux et ceux calculés (H, C, N).
- ii. Désaccord pour la diffusion de O

Rôle des amas contenant O ?

Conclusions et perspectives

Étude des amas:

Considération d'un grand nombre d'amas

- i. Formation favoriser par la présence de V
- ii. Forte stabilité des amas contenant O

Les systèmes binaires et ternaires:

Amas VH_n et VN_n à basse température lorsque $[X]$ élevée

Amas VO_n majoritaires dès $[O]_{tot}$ faible

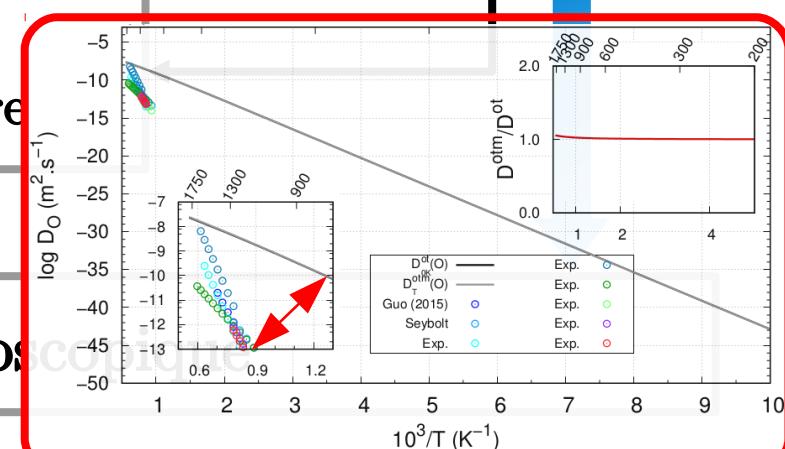
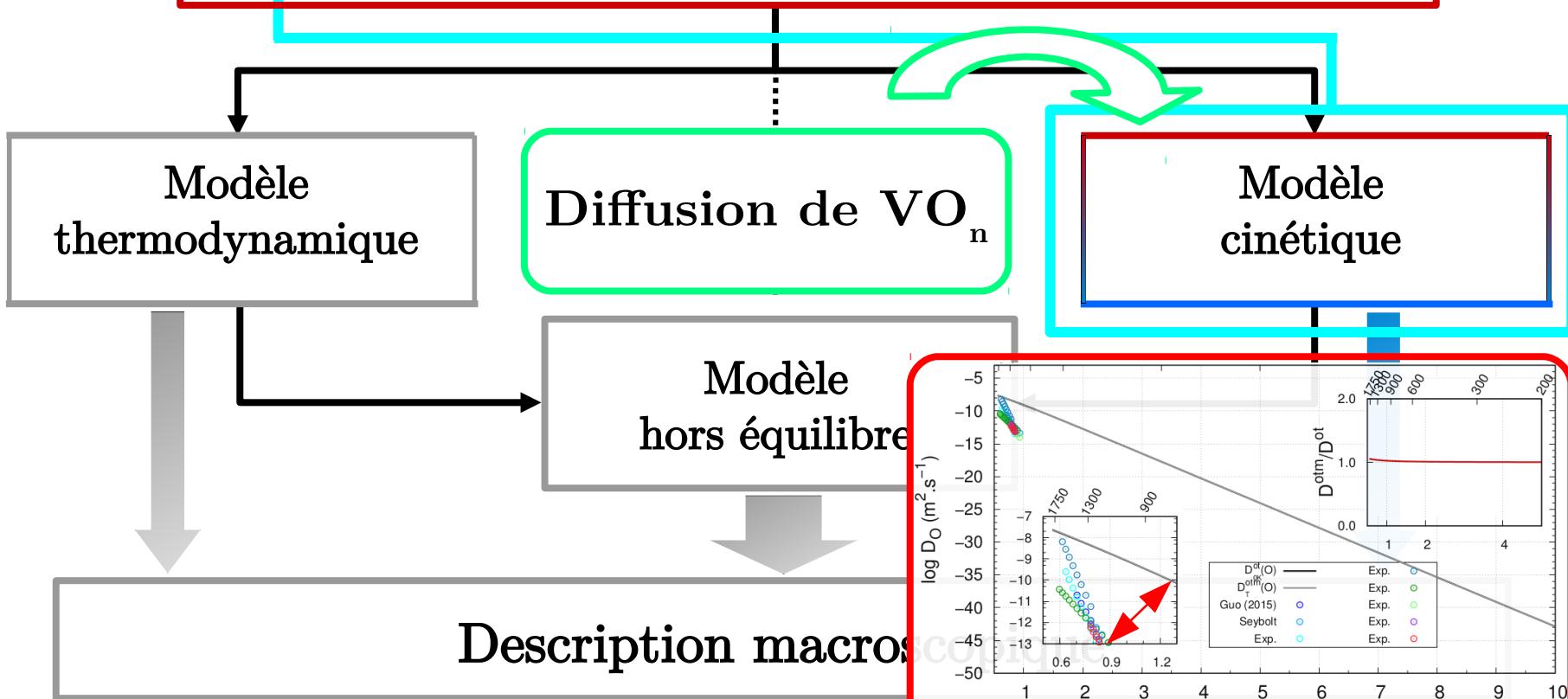
H, C et N ont très peu d'influencent sur [O] et la population d'amas

- Désaccord entre $D(O)$ calculé et expérimental
- Atmosphères H_2/H_2O n'ont pas d'influence sur $[O]_{tot}$ à moyenne et haute température.

Conclusions et perspectives

Méthode atomistique

DFT, Potentiel empirique, Modèle énergétique atomique



Remerciements

Centres de calculs intensifs :

- CALMIP
- CINES



Thomas SCHULER, Département des Matériaux pour le Nucléaire, CEA Saclay

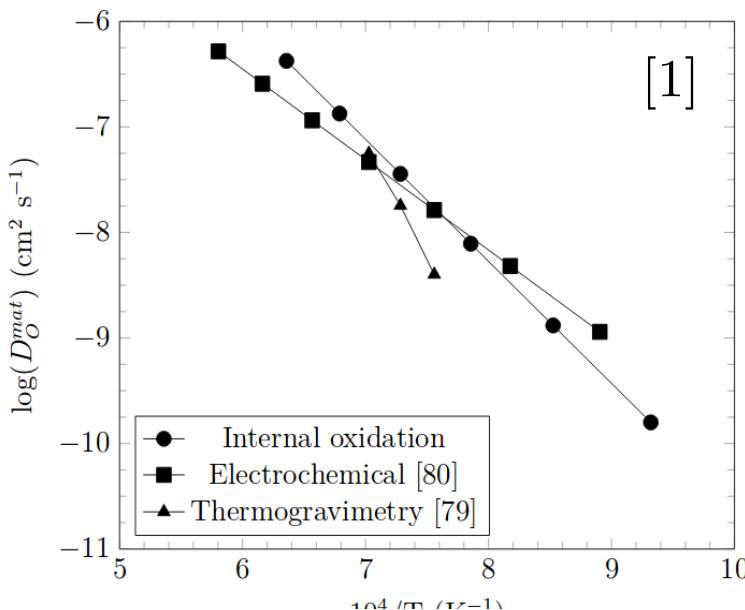




Merci de votre attention.

III. Results

Oxygen diffusion coefficient in nickel



- Measured oxygen diffusion coefficients are in rough agreement at high temperature.
 - Discrepancies between activation energy and pre-exponential factor.
- Might it be due to interactions with defects ?



Technique	$D_O^{(0)}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Q kJ mol^{-1}	Ref.
Internal oxidation	9.1	222	
Electrochemical	4.9×10^{-2}	164	[80]
Thermogravimetry	8.9×10^7	413	[79]

[1]

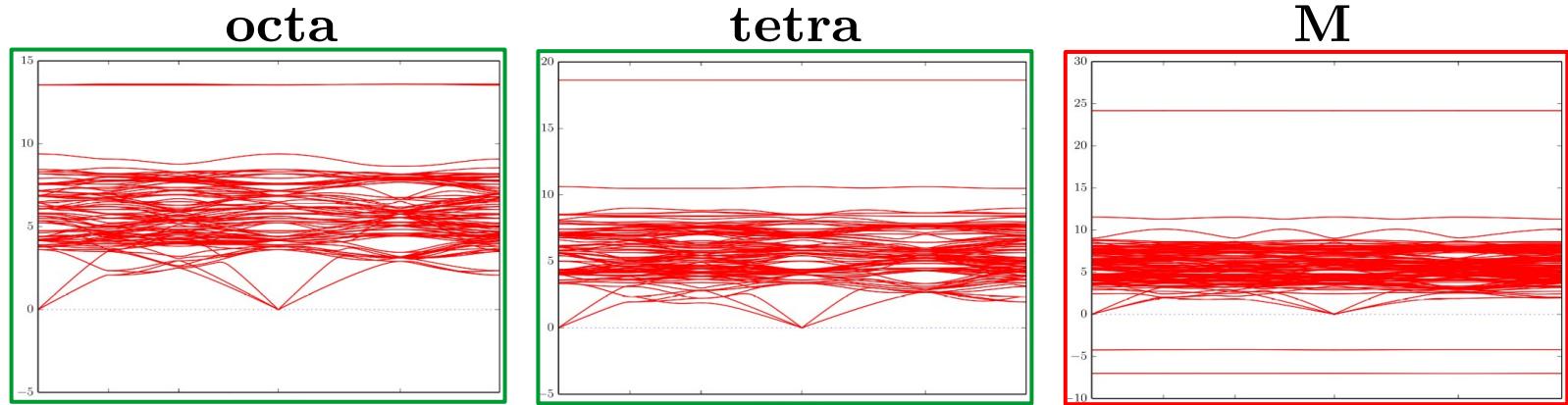
Coupling atomistic simulations and thermo/kinetic models may give several responses

[1] A. Prillieux, *Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni alloys*, University of New South Wales Sydney & INP Toulouse, Thesis (2017)

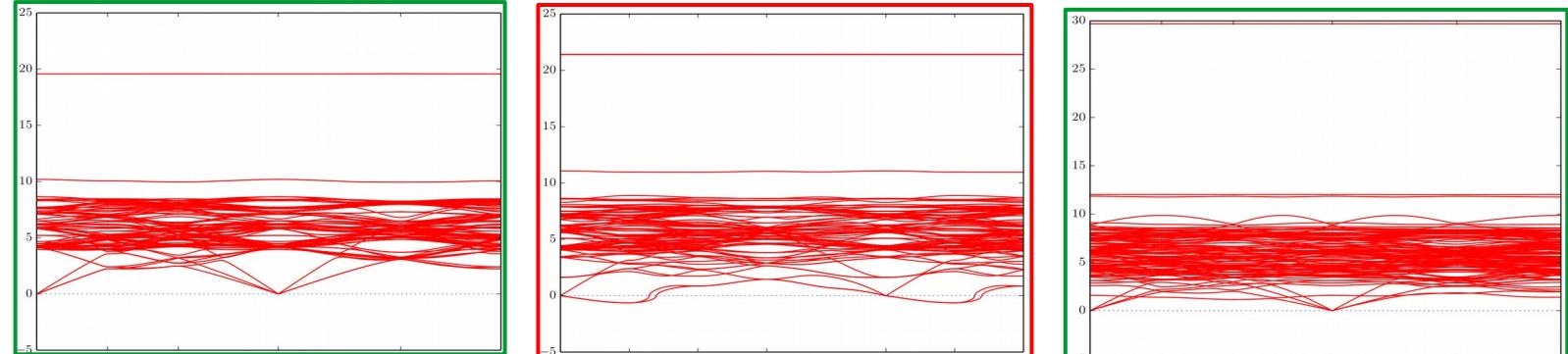
III. Results

Band structure on site : interstitials in nickel

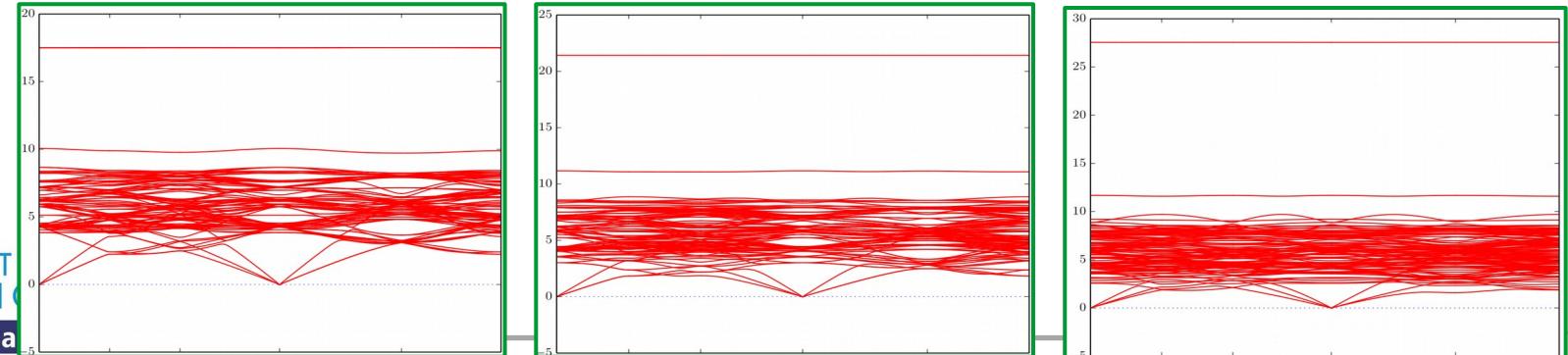
Oxygen



Carbon



Nitrogen



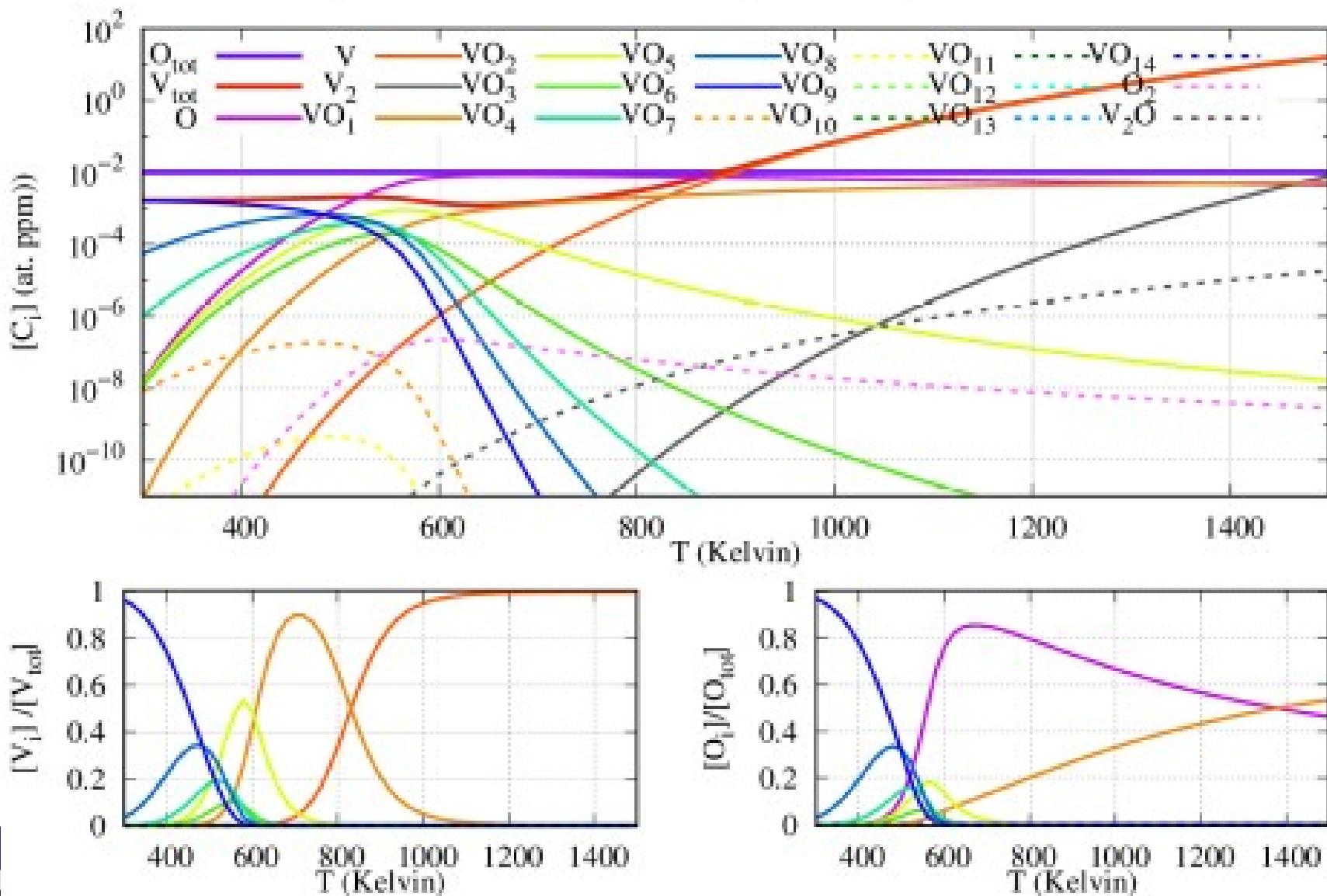
III. Results

review of stability of interstitials in aluminum and nickel

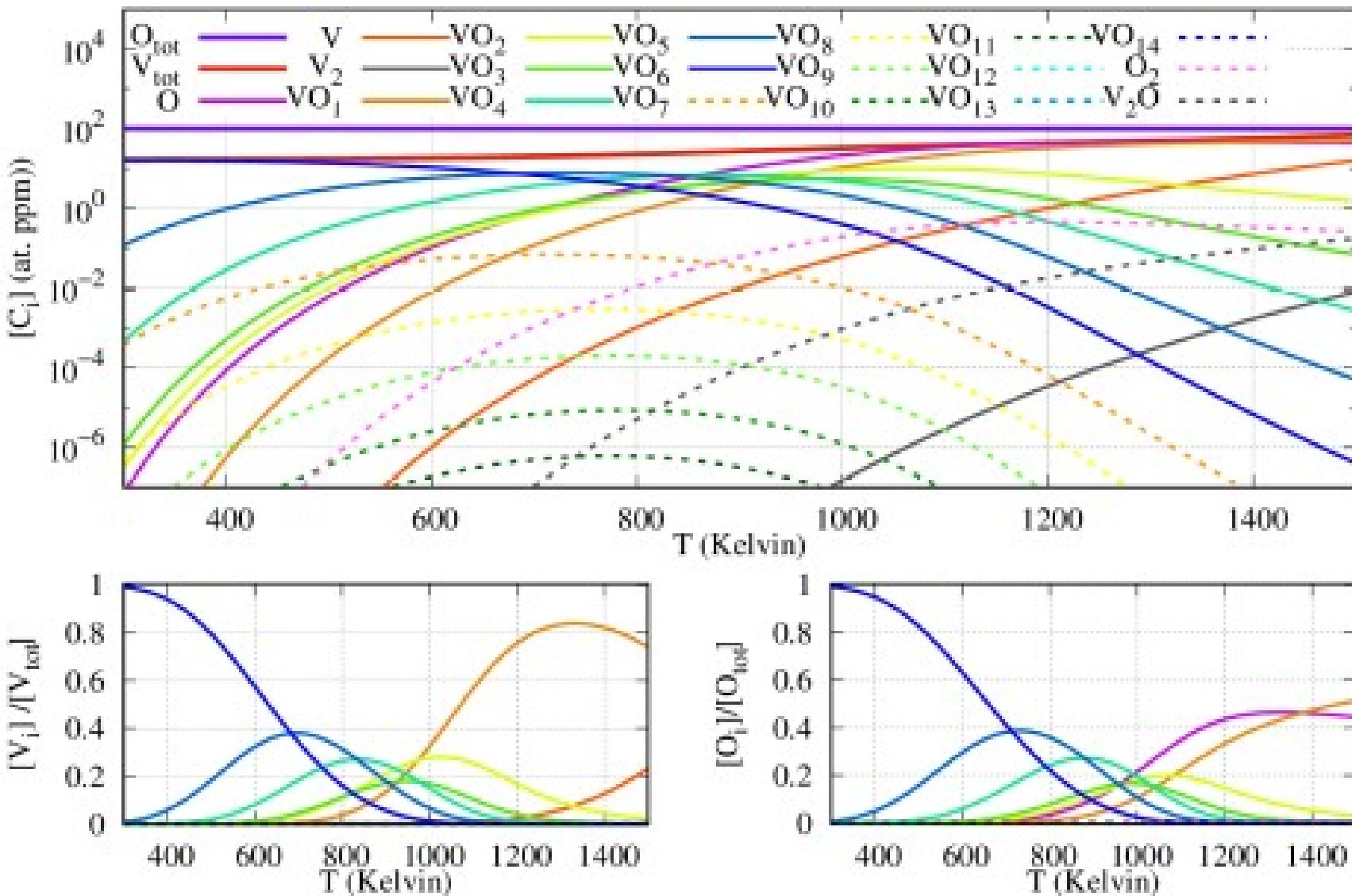
	Aluminum			Nickel		
	o	t	M	o	t	M
Hydrogen	✓	✓	✗	✓	✓	✗
Oxygen	✗	✓	✗	✓	✓	✗
Carbon	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Nitrogen	✓	✓	✗	✓	✓	✓

 Stable
 unstable

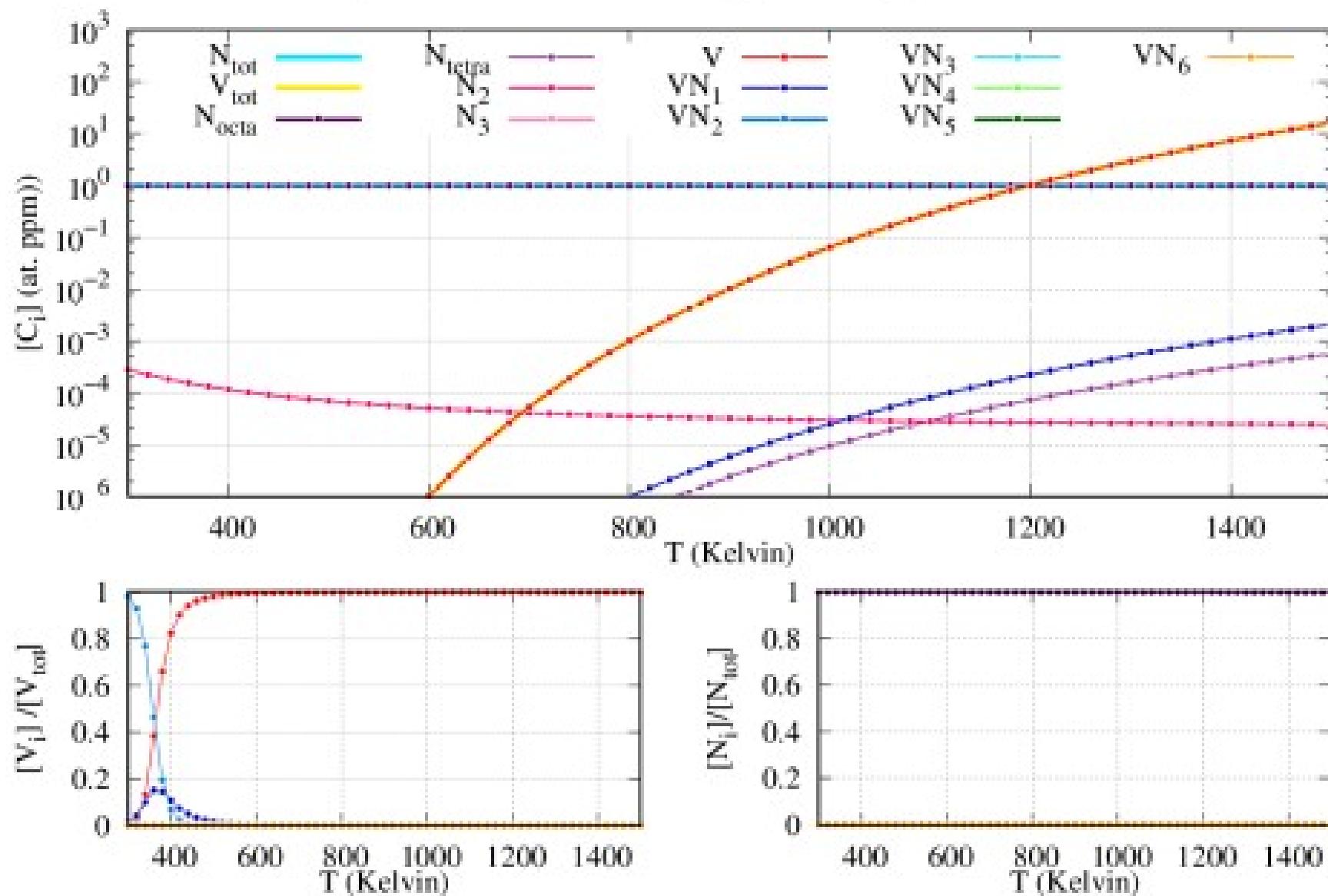
syst Ni–O [Amas]–[O]=1e-2 at ppm (Canonique) fct T K



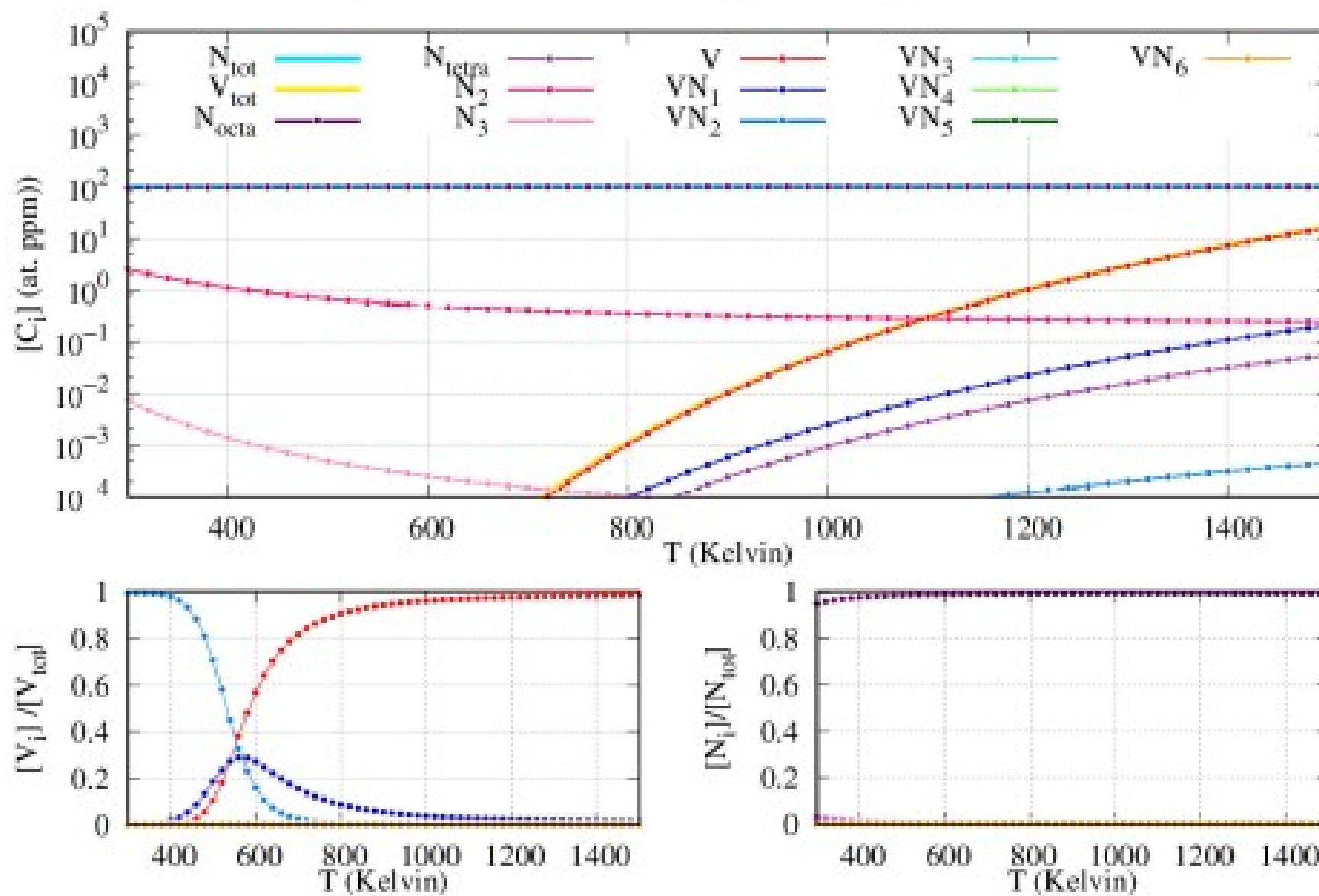
syst Ni–O [Amas]– [O]=1e2 at ppm (Canonique) fct T K



syst Ni–N [Amas]– [N]=1e0 at ppm (Canonique) fct T K

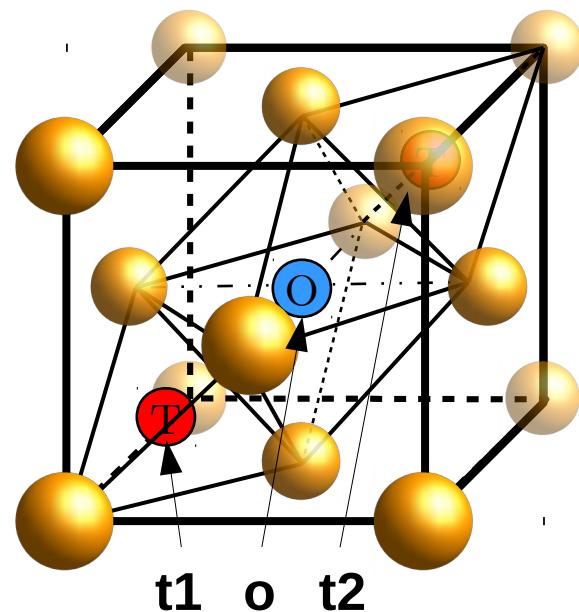


syst Ni-N [Amas] - [N]=1e2 at ppm (Canonique) fct T K



Stochastic theory of multistate diffusion, Landman & Shlesinger PRB 1979

derives the infinite-time diffusion rate of a single diffusing particle through a periodic lattice with multiple internal states



displacements matrix :

$$p(l) = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3}a/4 & \sqrt{3}a/4 \\ \sqrt{3}a/4 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}a/4 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} \mathbf{o} \\ \mathbf{t1} \\ \mathbf{t2} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \mathbf{o} \\ \mathbf{t1} \\ \mathbf{t2} \end{matrix}$$

waiting time density matrix :

$$\psi(t) = \begin{bmatrix} 0 & 4\Gamma_{to}e^{-4\Gamma_{to}t} & \Gamma_{to}e^{-4\Gamma_{to}t} \\ 4\Gamma_{ot}e^{-8\Gamma_{ot}t} & 0 & 0 \\ 4\Gamma_{ot}e^{-8\Gamma_{ot}t} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} \mathbf{o} \\ \mathbf{t1} \\ \mathbf{t2} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \mathbf{o} \\ \mathbf{t1} \\ \mathbf{t2} \end{matrix}$$

Laplace transform of the waiting time density matrix :

$$\underline{\psi}(u) = \begin{bmatrix} o_1 & t_1 & t_2 \\ t_1 & \frac{4\Gamma_{to}}{4\Gamma_{to}+u} & \frac{4\Gamma_{to}}{4\Gamma_{to}+u} \\ t_2 & \frac{4\Gamma_{ot}}{8\Gamma_{ot}+u} & 0 \end{bmatrix}$$

Fourrier transform of the displacements matrix :

$$\underline{p}(k) = \begin{bmatrix} o_1 & t_1 & t_2 \\ t_1 & A_{t_1o} & A_{t_2o} \\ t_2 & A_{ot_1} & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_{t_1o} = [1 + e^{-il k_1} + e^{-il k_2} + e^{-il k_3}] / 4$$

$$l = a_o \sqrt{2}/2.$$

$$R(\mathbf{k}, u) = \mathcal{I} - \underline{\psi}(u) \cdot \underline{p}(\mathbf{k}) \rightarrow \Delta(\mathbf{k}, u) = \det [R(\mathbf{k}, u)]$$

With the Laplace and Fourier transform, we get to the limit of $t \rightarrow \infty$ as $u \rightarrow 0$ and the limit of $|l| \rightarrow \infty$ as $k \rightarrow 0$.

$$\Delta_0(\mathbf{k}) = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\Delta(\mathbf{k}, u)}{u}$$

$$\sigma_r^2(t) = \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{t}{\Delta_0} \left. \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \mathbf{k}_r^2} \right|_{u \rightarrow 0}$$

$$R(\mathbf{k}, u) = \mathcal{I} - \underline{\psi}(u) \cdot \underline{p}(\mathbf{k}) \rightarrow \Delta(\mathbf{k}, u) = \det [R(\mathbf{k}, u)]$$

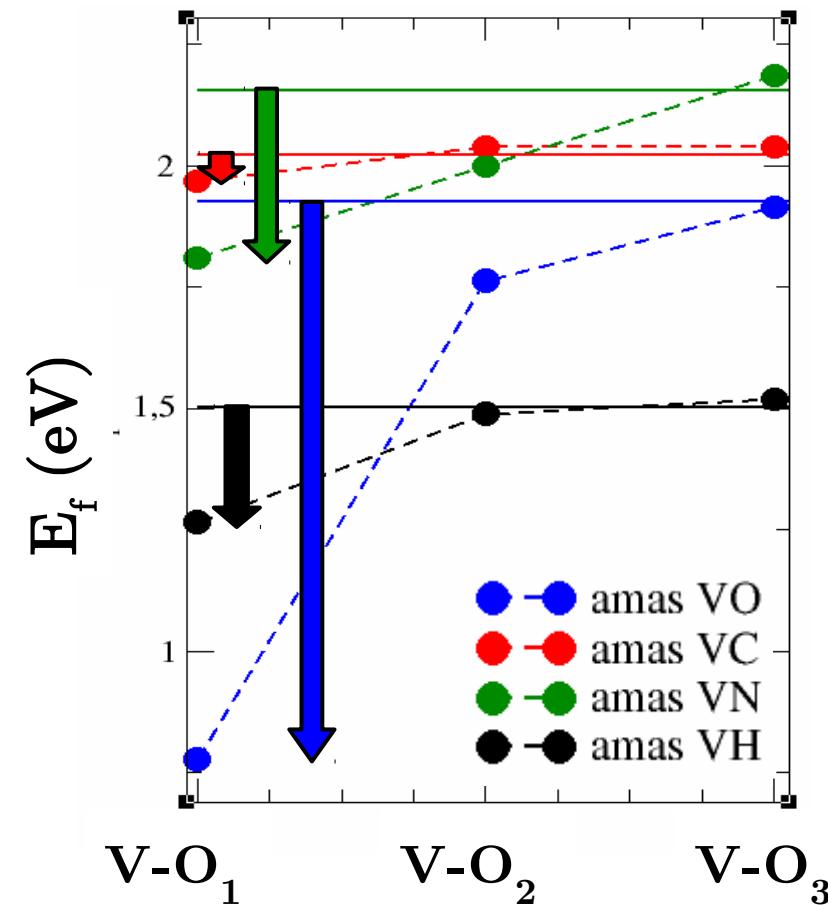
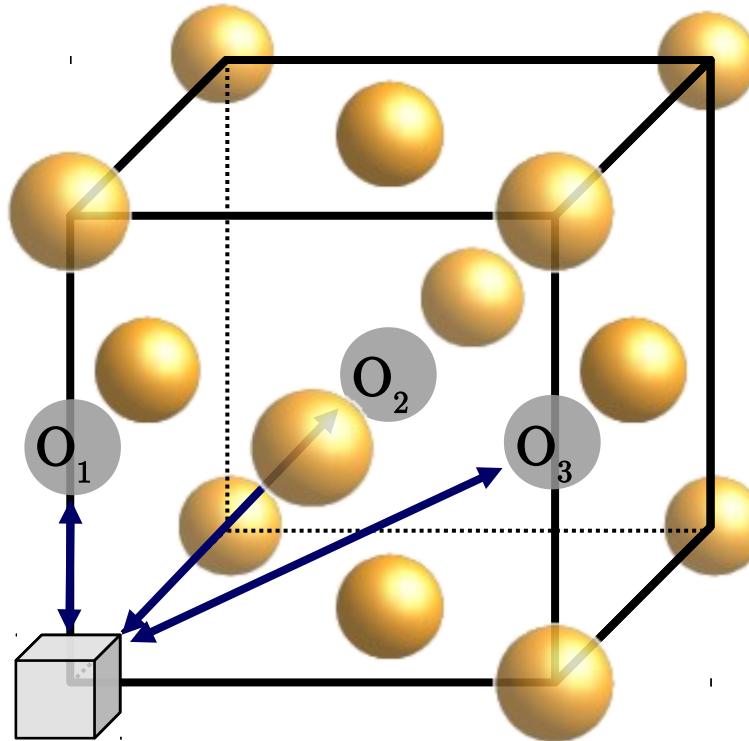
With the Laplace and Fourier transform, we get to the limit of $t \rightarrow \infty$ as $u \rightarrow 0$ and the limit of $|t| \rightarrow \infty$ as $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

$$\Delta_0(\mathbf{k}) = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\Delta(\mathbf{k}, u)}{u} \quad \sigma_r^2(t) = \left. \mathbf{k} \rightarrow 0 \frac{t}{\Delta_0} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \mathbf{k}_r^2} \right|_{u \rightarrow 0}$$

$$D_r = \frac{\sigma_r^2(t)}{2t}$$

IV. Perspective

Stability and diffusion of the small clusters defects

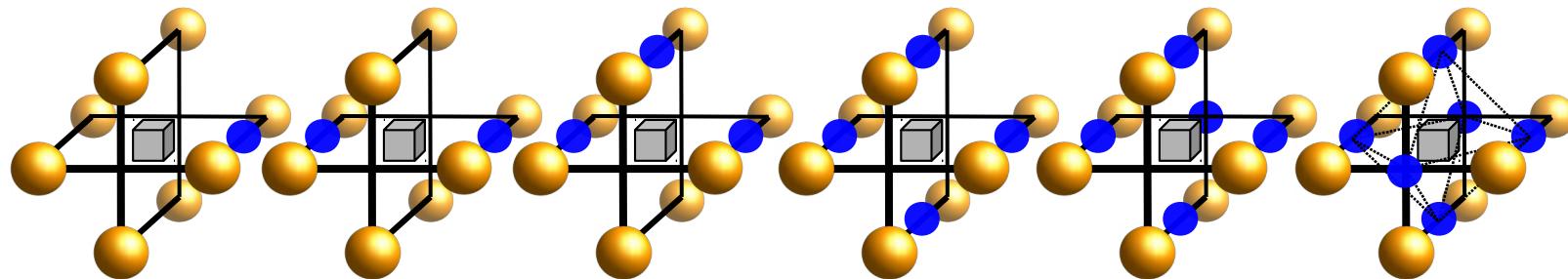


VX favorable when X inside vacancy, so what about its diffusion ?

III. Results

Stability and diffusion of the small clusters defects

clusters VH_n , VO_n , VN_n et VC_n



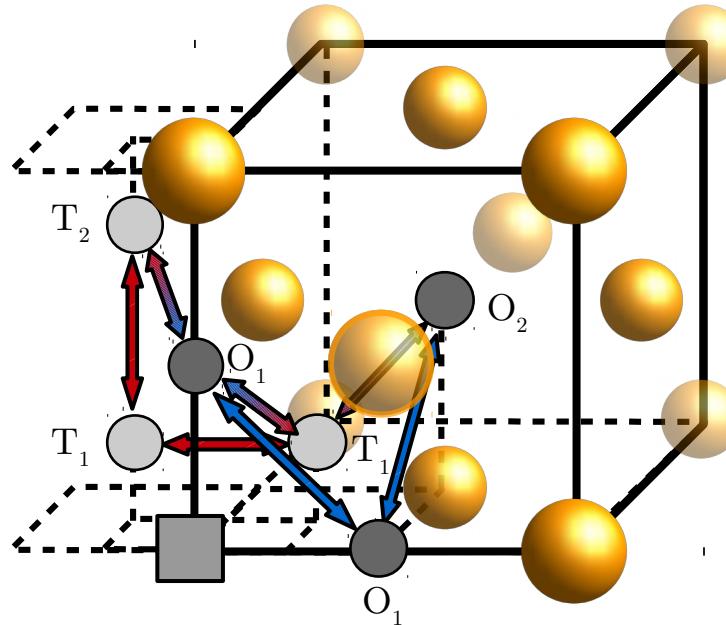
VO_n energetically favorable until saturation of vacancy ($E_{\text{seg}} \sim 1$ eV)

VN_n and VC_n weakly favorable until VN_4 and VC_2

VH_n have small segregation energies

III. Results

Stability and diffusion of the small clusters defects



Ongoing job !

