

## **Résumé:**

L'objectif de cette thèse est d'étudier la diffusion dans les alliages concentrés à l'aide de modèles à l'échelle atomique. Notre travail se divise en deux grandes parties. Dans la première étude, nous avons modélisé l'interdiffusion dans des multicouches nanométriques Fe/Cr à l'aide d'un modèle Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique (AKMC) développé précédemment, et nous avons simulé leurs profils de diffraction de rayons X (DRX). Nous avons comparé les profils de concentration et les épaisseurs de couches aux mesures expérimentales obtenues par nos collaborateurs. Nous avons constaté que le modèle AKMC reproduit l'interdiffusion dans la région riche en Fe et aux interfaces à 500°C avec un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Les profils DRX étaient en bon accord qualitatif avec les profils expérimentaux, malgré le fait que les profils DRX expérimentaux décroissent globalement plus rapidement, à 450°C et 500°C, en particulier au début du recuit. Nous avons constaté qu'une analyse des profils DRX basée sur l'interférence des rayons X nous permet d'identifier la partie de la multicouche qui affecte principalement chaque satellite DRX. En raison de l'asymétrie de diffusion, la décroissance du logarithme des intensités des satellites DRX est linéaire pendant un intervalle de temps spécifique et avec un taux de décroissance différent pour chaque satellite. Nous avons pu séparer l'évolution de la multicouche en différents régimes cinétiques, chacun attribué à l'interdiffusion dans une région spécifique de la multicouche, et extraire à partir des simulations et des expériences, des coefficients d'interdiffusion à 450°C et 500°C, et à différentes valeurs de concentration: région riche en Cr, région riche en Fe, aux interfaces, et à des concentrations proches des limites de solubilité. Les valeurs obtenues à 500°C sont en accord satisfaisant avec les valeurs calculées par une méthode d'atténuation d'ondes. Les observations expérimentales ont montré la présence de dislocations mis-fit ainsi qu'une possibilité de croissance partiellement cohérente des multicouches. Pour une étude plus complète, nous devons prendre en compte dans nos simulations la présence de dislocations et les propriétés élastiques de l'alliage. Cela peut en outre aider à faire le lien entre la mobilité de l'interface, les distances interplans et l'interdiffusion.

Dans la deuxième étude, nous avons développé un modèle à l'échelle atomique pour la diffusion dans les alliages concentrés dans un cadre plus général. Nous avons étendu la reformulation de la théorie du champ moyen auto-cohérent et le code KineCluE aux alliages concentrés, et mis en œuvre une procédure d'échantillonnage pour réduire la taille de l'espace de configuration. La procédure d'échantillonnage est basée sur le remplissage des sites de l'environnement à partir d'un réservoir d'atomes en fonction de leur composition moyenne, combiné à un algorithme de pseudo temps de résidence qui privilégie les configurations les plus stables thermodynamiquement. Notre modèle introduit une façon originale d'explorer un espace de configuration connecté. Nous avons appliqué notre modèle à des alliages binaires avec différentes énergies d'ordre. Dans les alliages sans interactions, nous avons trouvé un bon accord avec les résultats de la littérature lorsque les fréquences de saut des différentes espèces atomiques sont du même ordre de grandeur. Dans les alliages où les interactions thermodynamiques sont non nulles, avec une tendance à l'ordre ou à la démixion, nous avons trouvé un bon accord avec les simulations AKMC pour les faibles valeurs absolues d'énergies d'ordre. L'implémentation actuelle de notre modèle ne peut pas être utilisée pour étudier avec précision la diffusion dans les alliages qui présentent un ordre à longue distance important, et une étude plus approfondie devra être menée pour optimiser la procédure d'échantillonnage et pour appliquer notre modèle à des alliages plus réalistes.

**Mots-clés: diffusion, coefficients de transport, alliages concentrés, multicouches FeCr, diffraction des rayons X**

## **Abstract:**

The aim of this thesis is to study diffusion in concentrated alloys using atomic-scale models. Our work is divided in two main parts. In the first part, we combine Atomic Kinetic Monte Carlo (AKMC) with X-ray diffraction (XRD) to calculate concentration dependent interdiffusion coefficients, and in the second part we develop a general atomic-scale model to calculate transport coefficients in multi-component alloys.

In the first study, we modeled interdiffusion in Fe/Cr nanometric multilayers using a previously developed AKMC model and we simulated their corresponding XRD profiles. We compared the concentration profiles and layer thicknesses to experimental multilayers which were studied by our experimental collaborators. We found that the AKMC model reproduces interdiffusion in the Fe-rich region and at the interfaces at 500°C, with overall satisfactory agreement with the experimental results. The XRD profiles were in good qualitative agreement with the experimental profiles, while experimental XRD profiles exhibit an overall faster decay at 450°C and 500°C, especially at the beginning of annealing. We found that an analysis of multilayer XRD profiles based on interference of X-rays allows us to identify the part of the multilayer which affects predominantly each XRD satellite. We also found that, due to diffusion asymmetry, the decay of the logarithm of XRD satellite intensities is linear during specific time ranges of annealing, with a decay rate specific to each satellite. We were able to separate the evolution of the multilayer into different kinetic regimes, each attributed to diffusion in a specific region of the multilayer, and extract, from the simulations and the experiments, interdiffusion coefficients at 450°C and 500°C, and at different concentration ranges: in high Cr concentration, in high Fe concentration, at the interfaces, and at concentrations close to the solubility limits. We found that the values obtained at 500°C are in satisfactory agreement with values calculated using a wave attenuation method. Experimental observations showed the presence of misfit dislocations and a possible partial coherency growth of the multilayers. For a more complete study, we need to take into account in our simulations the presence of dislocations and the elastic properties of the alloy. This can further help make the link between interface mobility, interplanar spacing and interdiffusion.

In the second study, we developed an atomic-scale model for diffusion in concentrated alloys in a more general framework. We extended the Self-Consistent Mean-Field theory reformulation and the KineCluE code to concentrated alloys, and implemented a sampling procedure to reduce the size of the configuration space. The sampling procedure is based on filling environment sites from a reservoir of atoms based on their average composition, combined with a pseudo residence-time algorithm which favors the most thermodynamically stable configurations. Our model introduces an original way to explore a connected configuration space. We applied our model to binary alloys with different ordering energies. In non-interacting alloys, we found good agreement with the literature results when the jump frequencies of the different atomic species were within the same order of magnitude. In interacting alloys with both ordering and clustering tendencies, we found good agreement with AKMC simulations for low values of ordering energies. The current implementation of our model cannot be used to study accurately diffusion in alloys with long-range order and a further study needs to be conducted to optimize the sampling scheme and apply the model to more realistic alloys.

**Keywords: diffusion, transport coefficients, concentrated alloys, FeCr multilayers, X-ray diffraction**