

Thermodynamique et cinétique : exemples de modélisation

Pour comprendre l'évolution d'un matériau, on commence souvent par la fin : on se demande vers quel état d'équilibre il se dirige. C'est le but de la thermodynamique, qui permet, en particulier, de construire le **diagramme des phases*** d'équilibre, donnant la fraction volumique et la composition des phases en présence, dans des conditions d'usage données. La construction d'un diagramme de phases, celui du système Er-Zr, est illustré dans le chapitre intitulé « Thermodynamique des alliages de Zr : application au système Er-Zr », *infra*, pp. 119-121 : on y verra qu'on dispose pour cela d'une impressionnante batterie de méthodes expérimentales et de la méthode CALPHAD. Celle-ci permet d'ajuster l'**enthalpie libre*** de l'alliage sur un nombre limité de données expérimentales, pour reconstruire l'ensemble du diagramme. Un problème se pose immédiatement : il est très difficile d'atteindre l'état d'équilibre à basse température, parce que l'évolution du matériau y devient trop lente. Les diagrammes de phases sont donc souvent mal connus à basse température.

Dans la mesure où elle utilise des modèles thermodynamiques raisonnables, la méthode CALPHAD permet d'extrapoler à basse température les résultats obtenus à partir des données produites à haute température – on peut aussi y intégrer des données fournies par des modèles atomiques. On peut également calculer directement le diagramme de phases par des méthodes de simulations à l'échelle atomique. La difficulté essentielle est alors de prendre en compte toutes les contributions à l'énergie libre d'un matériau – énergie de mélange chimique, relaxations des positions atomiques, excitations vibrationnelles ou magnétiques, etc. Deux méthodes,

appliquées aux alliages Fe-Cr, sont comparées dans le chapitre intitulé « La thermodynamique des alliages fer-chrome », *infra*, pp. 123-126 : elles concluent à la nécessité de réviser le diagramme de phase à basse température.

L'étape suivante consiste à modéliser la cinétique d'évolution du matériau. Pour des temps très courts, inférieurs à la nanoseconde, la méthode idéale consiste à intégrer numériquement les équations de Newton. La **dynamique moléculaire*** est la voie royale pour modéliser le dommage d'irradiation primaire : la formation de défauts ponctuels ou d'amas de défauts dans les « cascades de déplacements ». Le chapitre intitulé « La modélisation du dommage primaire d'irradiation par dynamique moléculaire », *infra*, pp. 127-132, résume les avancées récentes réalisées au CEA, dans une grande variété de matériaux. Sur des temps beaucoup plus longs, les microstructures évoluent par migration thermiquement activée des défauts ponctuels, et il est donc capital d'obtenir des informations fiables sur leurs propriétés : structure, énergies de formation et de migration. Ces dernières années, les méthodes *ab initio* ont complètement bouleversé ce domaine de recherche, comme nous le verrons dans le chapitre intitulé « Structure et cinétique des défauts ponctuels dans le carbure de silicium », *infra*, pp. 133-136, consacré au SiC (où les défauts peuvent adopter différents états de charge, d'où un paysage énergétique complexe) ou les chapitres intitulés « Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer », *infra*, pp. 137-140, et « Énergétique et cinétique de l'hélium dans le fer et les alliages à base de fer », *infra*, pp. 141-146, sur les alliages à base de fer. Ces deux derniers exemples

illustrent la façon dont les calculs *ab initio* ont permis une interprétation claire de données expérimentales complexes, tranchant des polémiques vieilles de plusieurs décennies sur les mécanismes de diffusion opérant dans ces matériaux.

Enfin, les mécanismes de formation et de migration de défauts révélés par les approches précédentes peuvent être intégrés dans des méthodes cinétiques pour simuler l'évolution de la microstructure et, *in fine*, des propriétés d'usage. C'est l'objet des trois derniers chapitres de cette section. L'évolution des boucles de dislocations dans le Zr est modélisée par la méthode de dynamique d'amas (« L'évolution de la microstructure des alliages de Zr », *infra*, pp. 147-150) : on étudie ainsi deux effets de l'irradiation d'une grande importance technologique : la croissance et le durcissement. Les phénomènes de ségrégation provoqués par l'irradiation sont présentés dans le chapitre intitulé « Cinétique de ségrégation provoquée par l'irradiation dans les aciers auténitiques », *infra*, pp. 151-155. Ils peuvent provoquer une modification locale de la composition

d'un alliage au voisinage des puits de défauts (les joints de grains, en particulier) et une dégradation des propriétés mécaniques ou de la résistance à la corrosion. Enfin, la formation des petits amas riches en cuivre dans les aciers de cuve (« L'évolution microstructurale dans les alliages modèles d'aciers de cuve », *infra*, pp. 157-160), également source de durcissement et de fragilisation, résume bien toute la problématique des matériaux nucléaires. La précipitation du cuivre dans le fer est un phénomène qui peut se produire hors irradiation dans un alliage suffisamment concentré. Même dans ce cas relativement simple, nous verrons que les méthodes de simulation atomique ont révélé des mécanismes inattendus (la migration rapide des petits amas de cuivre). Mais l'irradiation peut, de plus, accélérer cette précipitation, en augmentant la concentration en défauts ponctuels ou en favorisant une précipitation hétérogène sur les amas de défauts, ou même la provoquer (dans un alliage sous-saturé en cuivre, où elle ne se produirait pas à l'équilibre), par un mécanisme de ségrégation produite.

La thermodynamique des alliages de Zr : application au système Er-Zr

Parmi les concepts innovants de gainage de combustible dans les réacteurs à eau pressurisée, citons celui consistant à insérer une terre rare comme l'erbium dans la gaine en alliage de zirconium. Cela a pour effet d'« empoisonner » le cœur du réacteur, c'est-à-dire de favoriser les captures neutroniques par l'erbium, poison consommable permettant la régulation de la réactivité du cœur. La connaissance des équilibres entre phases dans le système Er-Zr est alors un préalable indispensable à la mise en œuvre industrielle de ce procédé prometteur d'empoisonnement. Nous illustrons ci-dessous la puissance de la méthode CALPHAD* (voir *supra*, pp. 49-52, le chapitre intitulé « Les diagrammes de phase »), méthode semi-empirique de calculs de diagrammes de phases, en l'appliquant à la modélisation du système binaire Er-Zr.

Les diagrammes de phase, ou diagrammes d'équilibre permettent de représenter les domaines de stabilité des phases d'un mélange de N corps purs en fonction de la température et de la composition nominale du mélange. Ainsi, à une composition nominale X et une température θ , les diagrammes de phase permettent de connaître les phases en présence et leur état, leurs compositions et leurs proportions relatives. Les diagrammes de phases peuvent être déterminés expérimentalement, mais une étude complète ne peut être faite que sur un système binaire (à deux éléments) et partiellement sur un système ternaire.

L'utilisation de la méthode CALPHAD prend alors tout son sens dans le cadre de l'étude de systèmes multi-alliés. En effet, cette méthode repose sur la modélisation des propriétés thermodynamiques d'un système. En décrivant l'énergie de Gibbs (ou « enthalpie libre ») de toutes les phases appartenant à un système donné, il est possible de calculer le diagramme de phases. Il est également possible de combiner les descriptions de systèmes simples pour prévoir les équilibres de phase de systèmes complexes.

L'énergie de Gibbs de chaque phase est décrite par un modèle mathématique. Les coefficients entrant dans ces expressions sont ajustés à partir de données expérimentales (et parfois de calculs *ab initio*) telles que des températures de transformation, des limites de solubilité, des enthalpies de formation ou des capacités calorifiques.

La méthode CALPHAD permet ainsi de rationaliser un plan d'expériences (limitation du nombre d'expériences et de leurs

coûts), d'étudier des systèmes multi-constitués par extrapolation de sous-systèmes.

Les données expérimentales utiles pour l'étude et la modélisation d'un diagramme de phases sont de différents types :

- Métallurgiques : mesures de températures d'invariants, de **liquidus*** ou de **solidus***, de limites de solubilités.
- Thermodynamiques : activité, potentiel chimique, enthalpie de formation, de transformation ou de mélange.
- Structure cristallographiques.
- Complétés éventuellement par des calculs *ab initio*.

Les données disponibles dans la littérature sur ce système sont très restreintes et concernent : la détermination de la limite de solubilité de l'erbium dans le zirconium à 1 000 °C [1], la détermination du **solvus*** de l'erbium et des mesures de liquidus et de solidus par **Analyse Thermique Différentielle (ATD)*** [2]. Toutes ces données ont été compilées par C.B. ALCOCK *et al.* [3], en vue de proposer une première version du diagramme de phases (fig. 108).

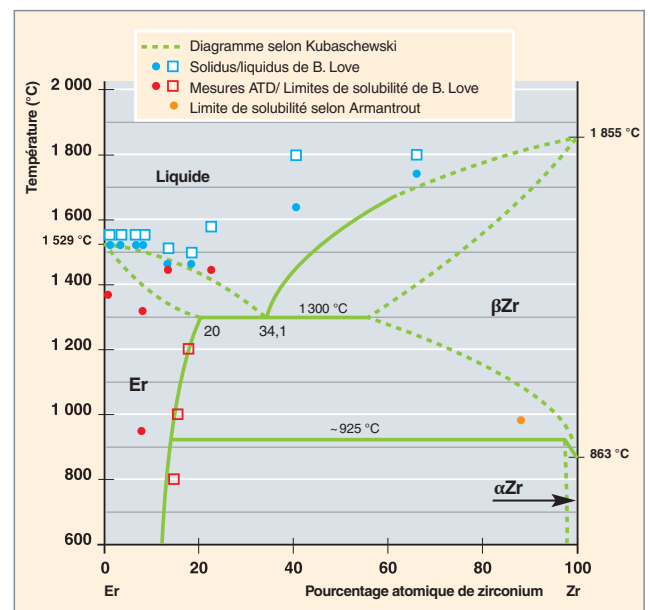


fig. 108. Diagramme de phase d'équilibre du système erbium-zirconium d'après ALCOCK *et al.* [3].

La détermination expérimentale du diagramme de phases

Compte tenu de la quantité très restreinte de données issues de la littérature, des expériences ont été menées au CEA afin de déterminer les données nécessaires à la modélisation thermodynamique de ce système. Cinq alliages binaires Er-Zr ont été élaborés à partir de **zirconium*** (VAN ARKEL) et d'erbium pur, et recuits à cinq températures différentes : 500, 850, 1 000, 1 100 et 1 200 °C. Les compositions chimiques des phases présentes après traitements thermiques ont été déterminées par microsonde électronique de Castaing. La figure 109 illustre l'évolution de la microstructure de l'alliage binaire $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$ en fonction de la température de recuit à 500, 850 et 1 200 °C.

Rappelons que le zirconium pur existe sous deux formes allotropiques : l'une à basse température, αZr , de structure hexagonale compacte, et l'autre à haute température, βZr , de structure cubique centrée.

La solubilité maximale de l'erbium dans la solution solide αZr est de 30 at.% Er à 1000 °C : cette valeur est très supérieure à celle présentée par ALCOCK [3] (fig. 108).

La température de palier **péritectoïde*** a été déterminée par Calorimétrie différentielle à balayage à $1\,045 \pm 20$ °C à partir de deux alliages de composition différente : $\text{Er}_{40}\text{Zr}_{60}$ et $\text{Er}_{25}\text{Zr}_{75}$.

Les températures de solidus et liquidus ont été mesurées par **Analyse Thermique Simple (ATS)***.

La modélisation thermodynamique

Le but de cette modélisation est de décrire les énergies de Gibbs de toutes les phases du système en fonction de la composition, de la température et de la pression. Dans un premier temps, il faut procéder au choix des modèles thermodynamiques associés aux différentes phases du système, en prenant en compte leurs caractéristiques cristallographiques.

Les énergies de Gibbs des éléments purs sont décrites dans leurs états stables à 298,15 K pour une pression de 10^5 Pa. Les phases liquide, hc (phases hexagonales : solutions solides terminales d'erbium et de zirconium α) et cc (phase cubique centrée βZr) sont décrites par le modèle de solution solide substitutionnelle.

Toutes les données expérimentales déterminées dans le cadre de cette étude ont été utilisées pour la modélisation thermodynamique.

Le diagramme de phase, calculé avec ces paramètres, est présenté figure 110. Il reproduit de manière satisfaisante ces données, exception faite des limites de solubilité à basse température.

Le diagramme de phase Er-Zr, système jusqu'à présent très peu étudié, a fait l'objet d'une re-détermination expérimentale et d'une modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD. Les deux déterminations montrent un bon accord. Cette nouvelle version est très différente de celle de référence, proposée jusqu'à présent dans la littérature. En effet, le nouveau diagramme montre un domaine de solubilité de l'erbium

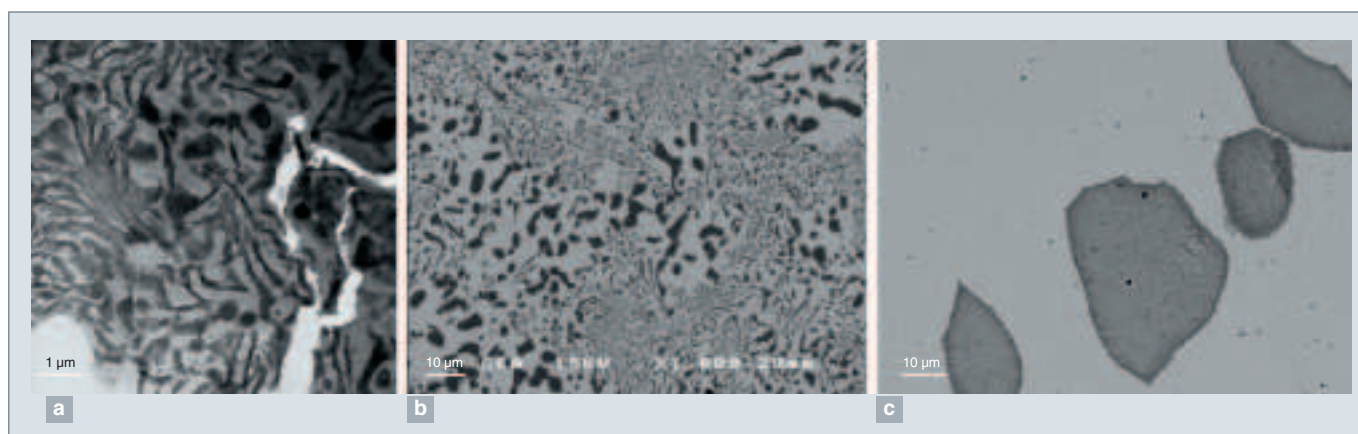


Fig. 109. Micrographie MET d'un alliage $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$: après traitement thermique à 500 °C (a), micrographies MEB après traitement thermique à 850 °C (b) et 1 200 °C (c).

Les limites de solubilité de l'erbium dans la solution solide βZr et du zirconium dans la solution solide Er atteignent 40 % at., au niveau du palier eutectique. La température du palier eutectique, voisine de 1 380 °C, a été déterminée par analyse thermique simple.

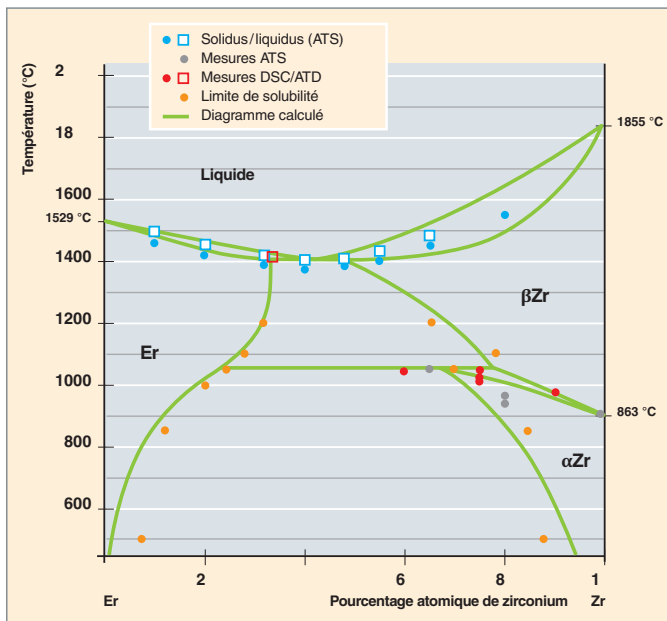


fig. 110. Diagramme de phase Er-Zr calculé, comparé aux données expérimentales déterminées dans le cadre de cette étude.

dans le zirconium α beaucoup plus vaste qu'initialement escompté, ce qui représente un point positif pour la faisabilité technologique des gaines erbiées dans les réacteurs à eau sous pression.

Caroline TOFFOLON,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] C. ARMANTROUT, *Quarterly Metallurgical Progress Report*, N°3, US Dept. of the Interior, Bu. of Mines, Albany Metallurgy Research Center, 1959.
- [2] B. LOVE, « The metallurgy of Yttrium and the rare earth metals. Part I. Phase relationships », *Wright Air Development Division Technical Report*, pp. 60-74, Universitätsbibliothek Hannover und Technische Informationsbibliothek, Hannover, 1960.
- [3] C.B. ALCOCK, K.T. JACOB, S. ZADOR, O. KUBASCHEWSKI VON GOLDBECK, H. NOWOTNY, K. SEIFERT and O. KUBASCHEWSKI, « Zirconium-Physicochemical Properties of its Compounds and Alloys 1, Thermochemical Properties », *Atom. Energy Rev.*, **6** (1976), pp. 1-268 (special issue).

La thermodynamique des alliages fer-chrome

La modélisation des alliages fer-chrome fait l'objet d'un regain d'intérêt, lié à l'utilisation éventuelle des alliages ferrito-martensitiques dans les futurs réacteurs de génération IV, voire dans les réacteurs à fusion. Le but de ces études est d'être capable de prédire, à partir des propriétés atomiques, des phénomènes tels que la décomposition des solutions solides fer-chrome, la ségrégation induite sous irradiation, ou encore le gonflement sous irradiation. Une étape indispensable est la mise au point de modèles thermodynamiques – qu'il s'agisse de potentiels interatomiques (voir *supra*, pp. 33-37, le chapitre intitulé « Les potentiels interatomiques ») ou de modèles d'interactions sur réseau (voir *supra*, pp. 45-48, le chapitre intitulé « Potentiels thermodynamique et potentiel de force moyenne ») – reproduisant de façon réaliste les propriétés d'équilibre des alliages fer-chrome et en particulier leur diagramme de phase.

Le système fer-chrome constitue, à cet égard, un défi, car ses propriétés thermodynamiques sont tout à fait originales. Dans les années 80, des calculs de structure électronique et des expériences de diffusion de neutrons et de résistivité électrique [1], réalisés au CEA, ont mis en évidence un changement de signe de l'enthalpie de mélange avec la teneur en chrome, qui correspond à un changement de comportement : les alliages à moins de 10 % de Cr ont une tendance à l'ordre, alors que les alliages plus concentrés ont une tendance à la séparation de phase entre une phase α riche en fer et une phase α' riche en chrome. La tendance à l'ordre dans les alliages dilués semble incompatible avec les diagrammes de phase disponibles dans la littérature, qui présentent une **lacune de miscibilité*** presque symétrique à basse température, avec une solubilité quasi nulle du chrome dans le fer. Plusieurs études *ab initio* ont récemment été consacrées à ce comportement (p. ex. [2]) et ont révélé son origine magnétique, liée aux propriétés ferromagnétiques du fer et antiferromagnétiques du chrome. En plus de ces effets magnétiques, une entropie de vibration importante [3] contribue également à augmenter la solubilité du chrome dans le fer.

L'étude systématique – en particulier, dans les alliages concentrés – de ces contributions magnétiques et vibrationnelles par des calculs *ab initio* reste très coûteuse. Par ailleurs, des modèles thermodynamiques et cinétiques spécifiques doivent être développés pour les prendre en compte et pouvoir extrapoler les résultats des calculs *ab initio* à température finie.

Deux pistes sont possibles. La première consiste à ajuster des potentiels interatomiques pour reproduire les résultats des calculs *ab initio* (voir *supra*, pp. 29-32, le chapitre intitulé « Les calculs électroniques *ab initio* pour la matière condensée »). À partir de ces potentiels interatomiques, il est alors possible de calculer les propriétés thermodynamiques (construction du diagramme de phase) et de simuler les cinétiques de décomposition. La seconde approche, plus simple, consiste à construire un modèle d'interactions de paires sur réseau rigide, les contributions magnétiques et vibrationnelles étant prises en compte par une dépendance des interactions en fonction de la température et de la composition locale.

Les potentiels empiriques – construction directe du diagramme d'équilibre des phases

Le jeu de potentiels interatomiques considérés ici a été développé par P. OLSSON *et al.* [4]. Il reproduit les propriétés structurales et énergétiques essentielles du système FeCr. En particulier, pour les solutions solides présentant jusqu'à 15 % de chrome, l'ordre à courte distance et le changement de signe de l'enthalpie de mélange sont correctement décrits. Une étude Monte-Carlo sur réseau rigide [5] a également montré que ce potentiel présentait une lacune de miscibilité avec, comme attendu, une grande limite de solubilité en chrome. En revanche, la limite de solubilité du fer dans le chrome est beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement.

À partir de ce potentiel, il est possible de s'affranchir de l'hypothèse de réseau rigide et de laisser les atomes de fer et de chrome explorer toutes les positions possibles de l'espace des phases. La figure 111, page suivante, montre que les fluctuations typiques des positions atomiques dans l'alliage sont néanmoins de faible amplitude : les atomes restent dans le voisinage du réseau rigide sous-jacent de structure cubique centrée.

Les simulations sur réseau relaxé sont effectuées à pression constante dans un ensemble particulier appelé « ensemble de transmutation ». Les objets qui sont échantillonnés par les simulations Monte-Carlo ne sont pas les configurations elles-mêmes, mais de courtes trajectoires au cours desquelles un atome de fer est transmuté en un atome de chrome. Ces trajectoires sont produites en intégrant l'équation de Langevin à pression constante (au moyen d'un schéma de discrétisation classique).

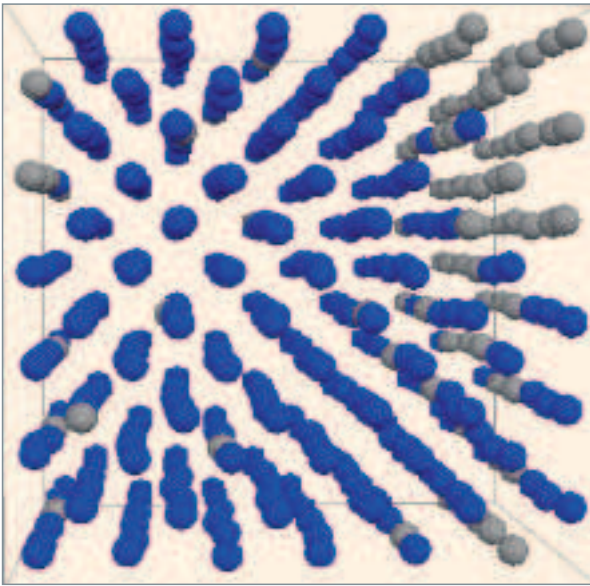


Fig. 111. Instantané d'une structure simulée d'un alliage fer-chrome contenant 20 % d'atomes de chrome à $T = 300$ K. Les atomes de fer et de chrome sont respectivement représentés en bleu et en gris. La boîte de simulation contient 432 atomes.

Dans de telles simulations, la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre le chrome et le fer peut ainsi être mesurée. Cette quantité correspond à la différence d'énergie libre entre un système contenant respectivement $N_{\text{Fe}}-1$ et $N_{\text{Cr}}+1$ atomes de fer et de chrome et un second système en contenant respectivement N_{Fe} et N_{Cr} :

$$\Delta\mu = G(N_{\text{Fe}} - 1, N_{\text{Cr}} + 1) - G(N_{\text{Fe}}, N_{\text{Cr}}) \quad (1)$$

La relation (1) permet de reconstruire les surfaces d'énergie libre de Gibbs en fonction de la concentration en chrome $c = N_{\text{Cr}}/(N_{\text{Fe}} + N_{\text{Cr}})$ et de la température T , lesquelles sont représentées sur la figure 112. La quantité $\Delta\mu(c, T)$ est estimée directement au cours des simulations, à l'aide d'un estimateur [6], relation mathématique qui permet de moyenniser l'observable (la grandeur physique d'intérêt), à partir de toutes les configurations construites par la simulation. Dans le cas présent, l'échantillon de configurations est appelé « chaîne de MARKOV », parce qu'il est construit au moyen d'une méthode Monte-Carlo. L'estimateur le plus simple correspond à la moyenne arithmétique. En pratique, on préfère presque toujours utiliser un estimateur qui réduit la variance statistique des estimations de manière optimale, de façon à obtenir une estimation la plus précise possible. Ainsi, dans le cas présent, nous avons utilisé l'estimateur conditionnel optimal développé récemment par J.-F. DELMAS et B. JOURDAIN [7].

Les limites de solubilité obtenues pour le chrome [6] sont de l'ordre de 6 à 8 % at. en chrome, en accord avec les valeurs prédites par CALPHAD. La pertinence thermodynamique des calculs sur réseau relaxé dépend uniquement de la qualité des

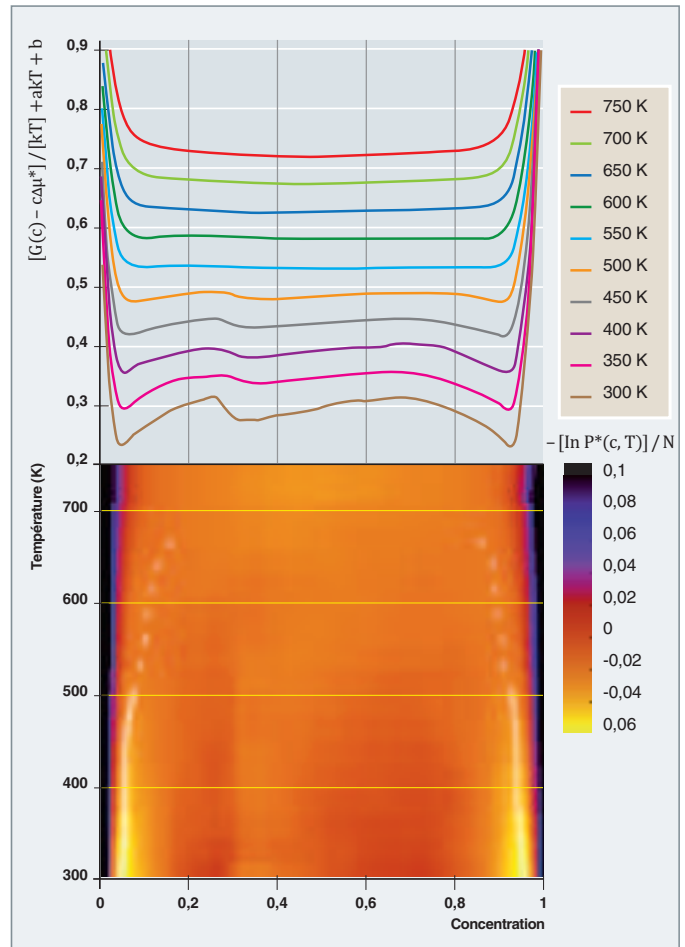


Fig. 112. En haut : énergie libre de Gibbs d'un alliage fer-chrome en fonction de la concentration c en chrome. Pour rendre les profils d'énergie libre plus visibles, ceux-ci ont été traduits et aplatis à l'aide de la formule juxtaposée à l'axe des ordonnées. $\Delta\mu^*$ correspond à la différence de potentiel chimique, lorsqu'il y a coexistence de deux phases. Cette quantité est calculée dans l'ensemble semi-grand canonique, au sein duquel la concentration en chrome varie. La grandeur P^* désigne la probabilité d'observer la concentration c (en chrome) dans l'ensemble semi-grand canonique $\Delta\mu^{**}-T$: les régions claires sur le paysage du bas correspondent aux zones de fortes probabilités, et donc de stabilité thermodynamique (voir échelle des couleurs). Aux basses températures, la phase riche en fer et la phase riche en chrome sont stables et équiprobables. Les limites de solubilité en fer et en chrome qui sont indiquées par les courbes blanches sur la figure du bas correspondent aux maximum locaux de P^* . Le nombre d'atomes dans la boîte est 432. Dans la limite thermodynamique, la construction utilisée ici équivaut à la règle de la tangente commune.

potentiels interatomiques utilisés : aucune approximation n'est faite dans cette approche. Les simulations avec relaxations atomiques permettent de mesurer la contribution des phonons dans les énergies libres et les potentiels chimiques. Cette contribution correspond à l'entropie vibrationnelle, par opposition à l'entropie de répartition des atomes sur le réseau rigide sous-jacent. Cependant, les calculs avec relaxation sont extrêmement coûteux et restent difficiles à réaliser dans le cadre

des méthodes Monte-Carlo ou de champ moyen cinétiques décrites au chapitre intitulé « Les modèles cinétiques », *supra*, pp. 57-60.

Les modèles sur réseau rigide

Une approche plus simple, permettant l'étude des propriétés cinétiques et la modélisation de l'évolution des microstructures sous irradiation et utilisant des interactions de paires effectives sur réseau rigide, a donc été développée récemment au CEA [8]. Pour obtenir des propriétés thermodynamiques asymé-

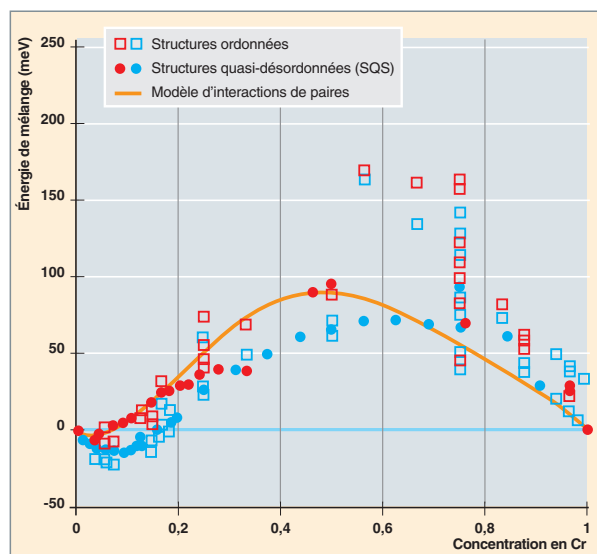


fig. 113. Énergies de mélange à 0K de structures ordonnées et de structures SQS (*Special Quasi-random Structures*, structures minimisant le degré d'ordre chimique) de différentes compositions. Les symboles correspondent à des calculs *ab initio* utilisant différentes approximations. L'énergie de mélange du modèle d'interaction de paires sur réseau rigide (courbe orange) est ajustée sur les énergies des structures SQS [8].

triques, dans les alliages riches en fer et riches en chrome, ces énergies de paires dépendent de la composition atomique locale. En les ajustant sur des énergies de mélange à 0K calculées *ab initio*, on peut reproduire correctement la transition entre tendance à l'ordre et tendance à la démixtion (fig. 113).

Une dépendance linéaire en température des interactions de paires, ajustée sur la valeur expérimentale de la température critique de démixtion, permet de tenir compte des effets des transitions magnétiques et de l'entropie de vibration à température non nulle : on obtient alors un diagramme de phase en bon accord avec ceux donnés dans les revues expérimentales et théoriques les plus récentes, en particulier pour la solubilité du chrome dans le fer (fig. 114).

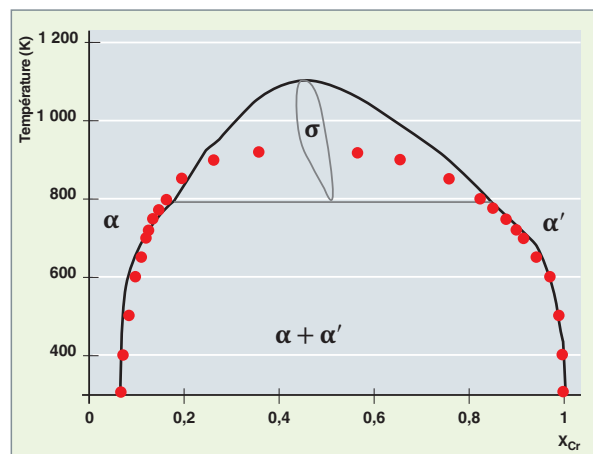


fig. 114. Diagramme de phase du système fer-chrome. Les points rouges correspondent à la lacune de miscibilité α - α' du modèle d'interaction sur réseau rigide, les traits noirs au diagramme proposé dans les compilations les plus récentes [9]. On remarquera, en particulier, la solubilité non nulle du chrome dans le fer à basse température.

Ce modèle d'interaction reste suffisamment simple pour être utilisé dans des applications cinétiques : la modélisation Monte-Carlo des décompositions des alliages fer-chrome, lors de vieillissements thermiques, fondée sur ce modèle, est en cours de développement [10].

Frédéric SOISSON et Manuel ATHÈNES,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] I. MIREBEAU, M. HENNION et G. PARETTE, « First Measurement of Short-Range-Order Inversion as a Function of Concentration in a Transition Alloy », *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), pp. 687-690.
- [2] P. OLSSON, I. A. ABRIKOSOV, L. VITOS et J. WALLENIUS, « *Ab initio* formation energies of Fe-Cr alloys », *Journal of Nuclear Materials*, **321** (2003), pp. 84-90.
- [3] B. FULTZ *et al.*, « Phonon modes and vibrational entropy of mixing in Fe-Cr », *Phys. Rev. B*, **52**, (1995), pp. 3280-3285.
- [4] P. OLSSON, J. WALLENIUS, C. DOMAIN, K. NORDLUND et L. MALERBA, « Two-band modeling of α' formation in Fe-Cr », *Phys. Rev. B*, **72** (2005), p. 214119.
- [5] C. PAREIGE, C. DOMAIN et P. OLSSON, « Short- and long-range orders in Fe-Cr : a Monte Carlo study », *J. Appl. Phys.*, **106** (2009), p. 104906.
- [6] G. ADJANOR, M. ATHÈNES et J. M. RODGERS, « Waste-recycling Monte Carlo with optimal estimates : application to free energy calculations in alloys », *J. Chem. Phys.*, **135** (2011), p. 044127.
- [7] J.-F. DELMAS et B. JOURDAIN, « Does waste-recycling really improve the multi-proposal Metropolis-Hastings algorithm? », *J. Appl. Prob.*, **46** (2009), p. 938.

- [8] M. LEVESQUE, E. MARTÍNEZ, C.-C. FU, M. NASTAR et F. SOISSON, « Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe-Cr alloys », *Phys. Rev. B*, **84** (2011), p. 184205.
- [9] G. BONNY, D. TERYTYEV et L. MALERBA, « On the α - α' miscibility gap of Fe-Cr alloys », *Scripta Mater.*, **59** (2008), pp. 1193-1196.
- [10] E. MARTINEZ, O. SENNINGER, C.-C. FU, et F. SOISSON, « Decomposition kinetics of Fe-Cr solid solutions during thermal ageing », *Phys. Rev. B*, **86** (2012), p. 224109.

La modélisation du dommage primaire d'irradiation par dynamique moléculaire

Le mécanisme principal de création du dommage dans un solide irradié est l'accumulation des cascades de déplacements atomiques. Les particules (neutrons, ions) qui pénètrent dans la cible peuvent provoquer des collisions en chaîne. L'atome de la cible qui est initialement touché par la particule irradiante quitte son site et entre en collision avec ses voisins : il crée alors une **cascade de déplacements***. Dans les études sur l'évolution des matériaux sous irradiation, on distingue le dommage primaire créé juste après chaque cascade de déplacements atomiques, des évolutions microstructurales à long terme. Celles-ci, qui sont les seules à pouvoir être observées expérimentalement, dépendent directement de la nature et de la quantité de dommage primaire. En raison de son temps de création extrêmement court, ce dommage n'est pas directement observable ; il est, de ce fait, beaucoup étudié par simulation numérique, en particulier par des calculs de **dynamique moléculaire***. Ceux-ci décrivent les mouvements des atomes sur une trajectoire déterministe selon les équations de Newton intégrées numériquement. Le principe d'un calcul de cascade en dynamique moléculaire est simple. Il s'agit d'accélérer violemment un atome dans le solide (situé près de sa surface, si l'on souhaite reproduire une irradiation aux ions) et de suivre ensuite son déplacement ainsi que celui de tous les autres atomes, que ceux-ci subissent ou non des collisions directes ou indirectes avec l'atome accéléré. Le seul ingrédient nécessaire est le jeu de potentiels inter-atomiques (voir *supra*,

pp. 33-37, le chapitre intitulé « Les potentiels interatomiques »). Les calculs de cascade de déplacements font d'ailleurs partie historiquement des toutes premières applications de la dynamique moléculaire, les premiers calculs datant du début des années 60 [1].

Les deux phases de la cascade de déplacements

Les calculs de dynamique moléculaire (voir *supra*, pp. 43 et 44, le chapitre intitulé « Les simulations de dynamique moléculaire ») ont permis de conceptualiser la décomposition des cascades en deux phases : balistique puis thermique (fig. 115). En effet, ils montrent que, quel que soit le matériau, à partir de l'instant initial de l'accélération du projectile, la cascade se déploie par une succession de chocs interatomiques violents qui constituent la phase balistique. Quelques atomes sont déplacés sur de « grandes » distances (bien au-delà de la distance interatomique). Cette première phase dure de l'ordre de 0,1 ps. On passe ensuite à la phase thermique qui voit se développer, depuis le cœur de la cascade, des ondes thermiques et de pression qui provoquent une fusion et une dilatation locales du matériau (sur quelques dizaines de nm³). Cette phase thermique se poursuit par un refroidissement et un relâchement de la pression au cœur de la cascade, accompagnés d'une reconstruction partielle du solide. Dans le cas

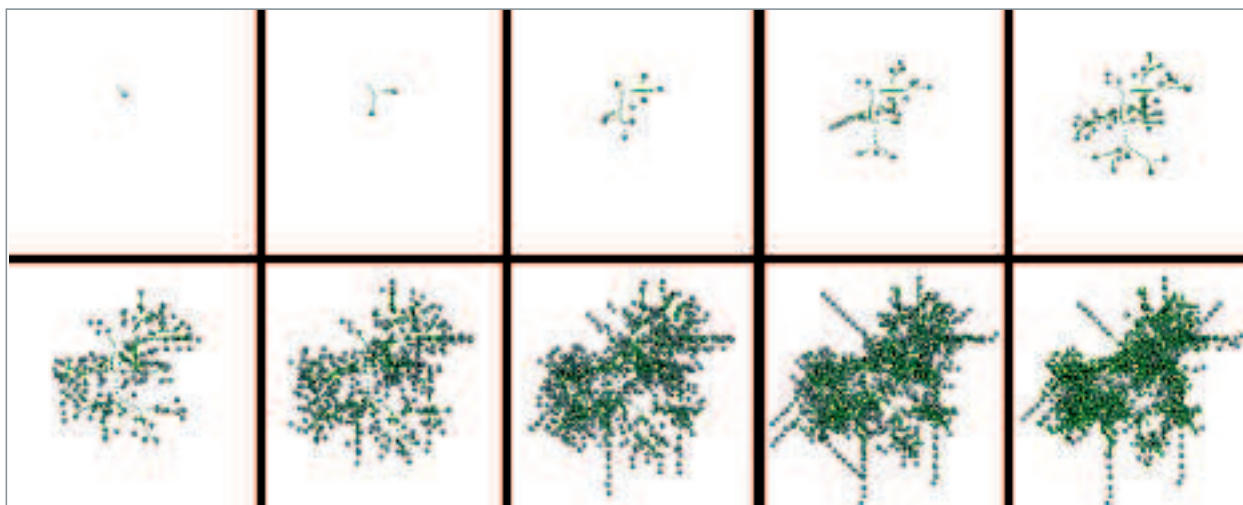


Fig. 115. **Cascade de déplacements*** dans le fer. Les atomes déplacés de leurs positions initiales à différents instants de la cascade sont en gris. Leurs trajectoires depuis leur site initial sont figurées par les pointillés verts. Première ligne : de 0 à 40 femtosecondes (phase balistique) ; deuxième ligne de 70 à 860 femtosecondes (phase thermique).

d'un solide cristallin, on observe une recristallisation plus ou moins complète. L'état final observé dépend à la fois de ces processus d'échauffement-dilatation puis guérison et des déplacements balistiques de certains atomes qui créent une répartition inhomogène des défauts lacunaires (plutôt au centre de la cascade) et interstitiels (plutôt au bord). L'évolution ultérieure de la structure atomique qui conduit à la microstructure du matériau sous (ou après) irradiation ne peut plus être décrite par des calculs de dynamique moléculaire. Cette évolution lente, parfois dénommée « phase diffusive du dommage d'irradiation », ne peut être décrite que par des méthodes de simulation aux temps longs de type **Monte-Carlo cinétique***, **champ moyen auto-cohérent*** ou **dynamique d'amas*** (voir *supra*, pp. 57-60, le chapitre intitulé « Les modèles cinétiques »).

Notons que si l'on s'intéresse uniquement à la phase balistique, des calculs basés sur l'approximation des collisions binaires donnent une image approchée assez satisfaisante de la répartition spatiale des dommages et des atomes déplacés. Ces méthodes sont rapides, ce qui leur permet de décrire des cascades de toutes énergies et de faire des études statistiques, ce qui n'est pas le cas des calculs de dynamique moléculaire. À l'inverse, la dynamique moléculaire permet la description détaillée non seulement de la cascade, mais également de la réaction du matériau, et donne une image précise de sa structure atomique, à l'issue de chaque cascade.

Les avantages et les inconvénients des modélisations de cascade en dynamique moléculaire apparaissent facilement [2]. Le premier avantage est que la méthode ne laisse place à aucune supposition sur la répartition du dommage et traite tous les atomes sur un pied d'égalité. Ainsi, on découvre au fur et à mesure quels sont les atomes frappés par le projectile et quels dommages eux-mêmes provoquent en cascade. De plus, on considère les interactions complètes des atomes entre eux, ce qui permet de décrire de la même façon la phase balistique (qui ne concerne finalement que peu d'atomes) et la phase thermique qui met en jeu tout le cristal environnant. En outre, l'utilisation de potentiels empiriques ajustés sur les propriétés structurales et thermodynamiques du solide permet d'espérer avoir une bonne description de la structure du matériau, à la fin de la cascade.

Le principal inconvénient de ces calculs est leur grande lourdeur. Ces calculs nécessitent une grosse puissance de calculs et doivent, le plus souvent, être effectués sur des machines de calculs centrales ou départementales. Cette lourdeur entraîne deux limitations :

- D'une part, le nombre d'atomes que l'on peut considérer, et ainsi, l'énergie maximale des cascades modélisables. En pratique, il est difficile de considérer actuellement plus que quelques dizaines ou centaines de millions d'atomes, ce qui entraîne une énergie maximale pour les cascades modéli-

sables de l'ordre de quelques centaines de keV. Si cette limite en énergie suffit à décrire les cascades qui se produisent dans les réacteurs nucléaires ou lors des désintégrations α des colis de déchets, elle est notablement plus faible que celles des irradiations externes aux ions qui sont plutôt de l'ordre du MeV ;

- d'autre part, le déroulement exact d'une cascade est un phénomène essentiellement chaotique. Il faudrait donc faire de nombreux calculs pour obtenir une statistique suffisante sur le dommage que créent les cascades, ce qui est très difficile pour les hautes énergies. Notons tout de même qu'on observe, à partir de quelques dizaines de keV d'énergie, une division assez nette de la cascade en plusieurs sous-cascades de déplacements groupés. Les projectiles les plus rapides peuvent, en effet, parcourir des distances assez importantes (de l'ordre de quelques nanomètres), sans déplacer d'atomes, puis déplacer un ou plusieurs atomes qui vont créer une sous-cascade localisée. On peut donc, dans une certaine mesure, faire des études statistiques sur des cascades d'énergies moyennes et en déduire des informations sur le dommage moyen créé par des cascades de grande énergie.

L'autre inconvénient important de ces calculs (d'ailleurs partagé par les calculs en collisions binaires) est l'absence de réelle modélisation des pertes électroniques qui représentent pourtant une part importante des pertes d'énergie des atomes en mouvement, dès quelques dizaines de keV avant de devenir majoritaires au-delà de quelques centaines de keV. En pratique, ces effets ne sont pris en compte que par l'introduction d'un terme de freinage sur les atomes qui se déplacent rapidement. L'énergie ainsi prélevée sur les projectiles n'est pas réinjectée dans le solide, ce qui interdit la description des dégâts éventuellement occasionnés par les pertes électroniques elles-mêmes. Il existe cependant des modélisations de pointe thermique à l'échelle atomique, qui tentent de décrire partiellement quels pourraient être les dégâts occasionnés par l'énergie relâchée par les pertes électroniques (voir plus avant dans ce chapitre).

Après la cascade : la nature des dommages créés

À partir de structures atomiques en fin de cascade, on peut comprendre directement certaines caractéristiques du comportement des matériaux sous irradiation. La structure atomique finale après cascade varie en effet fortement d'un matériau à l'autre. Les défauts résiduels observés peuvent aller de quelques défauts ponctuels isolés à l'apparition d'une véritable trace **amorphe***. On peut ainsi détecter les matériaux qui ont tendance à s'amorphiser sous irradiation (cas de nombreuses céramiques). L'amorphisation consiste en l'écroulement de la structure cristalline régulière, le solide présentant alors une structure atomique proche de celle des verres. Dans le cas des matériaux qui ne s'amorphisent pas (métaux et alliages

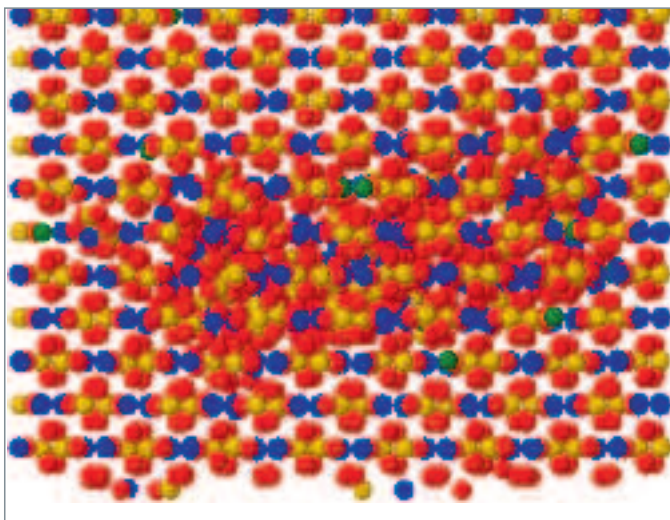


Fig. 116. Structure du zircon (dopé 5 % U) après une cascade de 5 keV. Les atomes de silicium sont en jaune, ceux de zirconium en bleu, ceux d'oxygène en rouge et ceux d'uranium en vert [3].

métalliques, certaines céramiques), l'analyse fine des défauts produits éclaire sur les évolutions microstructurales possibles sous irradiation et fournit des informations essentielles aux modèles à plus grande échelles temporelles et spatiales (voir ci-après).

En ce qui concerne les matériaux qui s'amorphisent sous irradiation, les calculs de dynamique moléculaire permettent de distinguer les différents mécanismes d'amorphisation. Il arrive, en effet, que la structure atomique ne recristallise pas lors de la fin de la phase thermique et qu'il reste, *in fine*, une zone extrêmement perturbée dans le cœur de la cascade qui a, de fait, une structure amorphe. L'exemple typique est le zircon ($ZrSiO_4$). Les calculs de dynamique moléculaire [3] ont permis de confirmer que cette amorphisation se produit directement dans le cœur de chaque cascade (fig. 116). D'autres types de dommage s'observent en fin de cascade dans les matériaux amorphisables. Ainsi, l'amorphisation de la trace du projectile peut n'être que partielle, comme dans la zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) [4]. Les dégâts peuvent également se limiter à des agrégats nanométriques de défauts (comme dans le cas du carbure de silicium), voire à de simples défauts ponctuels, comme dans le cas des oxydes de structure pyrochlore, e. g. $La_2Zr_2O_7$ [5]. Pourtant, tous ces matériaux finissent par s'amorphiser sous irradiation (du moins à basse température, voir ci-après). On peut donc distinguer les différents mécanismes d'amorphisation : amorphisation par impact direct dans le zircon, recouvrement de traces de cascades dans SiC, avec amorphisation finale à 0,3 déplacements par atome [6] (en très bon accord avec les expériences), accumulation de défauts ponctuels dans les pyrochlores. Ces différents mécanismes se retrouvent dans les expériences.

Pour tous les matériaux amorphisables, on observe, pour un type d'irradiation donné, une augmentation progressive de la

dose d'amorphisation avec la température jusqu'à une température dite « critique » où cette dose diverge et devient infinie. Au-delà de cette température, il est impossible d'amorphiser le matériau. Des calculs de dynamique moléculaire complémentaires des calculs de cascade ont permis de reproduire et de comprendre ce phénomène dans le cas de l'amorphisation par accumulation de défauts ponctuels. Les simulations ont consisté en l'introduction à intervalles réguliers de défauts ponctuels de type paire de Frenkel (paire lacune – interstitiel) dans des boîtes initialement cristallines et maintenues à température constante. On a ainsi pu reproduire qualitativement l'augmentation de la dose d'amorphisation avec la température et l'apparition d'une température critique. Après correction des effets de flux (beaucoup plus importants dans les calculs que dans les expériences), on obtient un excellent accord pour ces températures critiques, dans le cas des oxydes pyrochlores [5]. Des analyses comparables ont permis de comprendre pourquoi l'oxyde d'uranium, pourtant de structure très proche de celle des pyrochlores, présente une très grande résistance à l'irradiation et ne s'amorphise jamais [7]. Ainsi, la figure 117 montre qu'une cascade de 80 keV dans UO_2 ne crée pas de zone amorphe [8]. On observe des défauts ponctuels, qui se rassemblent parfois en agrégats de taille nanométrique, en particulier pour les lacunes. Il s'avère que les paires lacune-interstitiel ont une grande distance de recombinaison. Cela limite drastiquement leur présence dans le matériau, même sous irradiation intense. Leur concentration n'atteint ainsi jamais une valeur suffisante pour que la structure s'écroule.

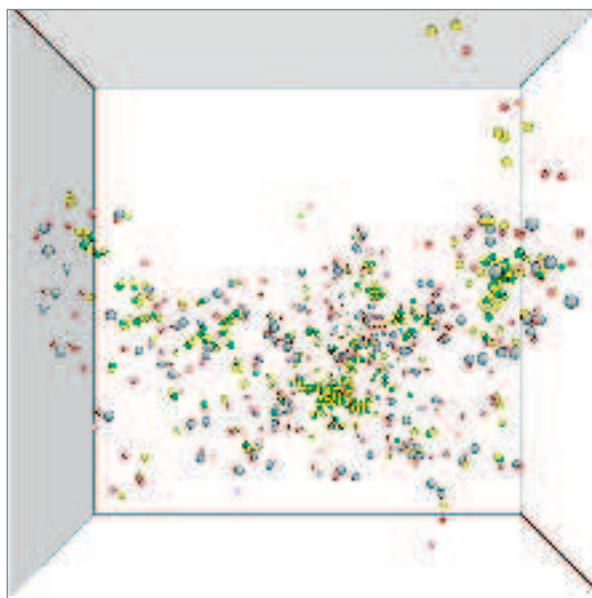


Fig. 117. Défauts ponctuels rémanents créés par une cascade de déplacements dans le dioxyde d'uranium initiée avec une énergie de 80 keV correspondant à l'énergie d'un noyau de recul, lors d'une désintégration α . Les sphères grises représentent les interstitiels d'uranium, les sphères rouges les interstitiels d'oxygène, les sphères jaunes les lacunes d'uranium et les sphères vertes les lacunes d'oxygène. Nous observons un agrégat de cinquante-quatre lacunes au centre de la cascade [13].

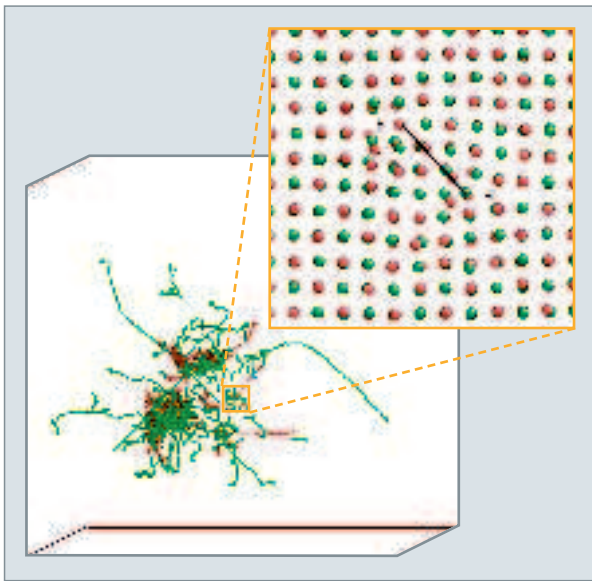


Fig. 118. Cascade de déplacements dans le carbure de zirconium, initiée avec une énergie de 50 keV. L'image de gauche représente les trajectoires des atomes déplacés. L'image de droite montre la formation d'une petite boucle de dislocation, à la fin de la cascade. Les atomes de carbone et les atomes de zirconium sont représentés respectivement en vert et en rouge [9].

À l'image du cas de l'oxyde d'uranium, la richesse des modélisations en dynamique moléculaire des cascades dans les matériaux qui ne s'amorphisent pas reposent sur l'analyse détaillée des défauts créés. Ainsi, dans le carbure de zirconium ZrC [9], on a pu observer l'apparition de petites boucles de dislocations de type interstitiel. Cela a montré que ces boucles apparaissent directement après les cascades (fig. 118).

Dans le fer cubique centré (CC) le dommage primaire est constitué de petits agrégats lacunaires ou interstitiels. On a longtemps cru que les interstitiels étaient systématiquement formés de structures en haltère assemblées suivant quelques directions cristallographique spécifiques. On a, très récemment [10], découvert qu'ils peuvent s'assembler en précipités nanométriques complexes qui forment, en fait, des nanophases cristallines (phase de Laves C15) précipitées dans le fer. Dans le fer CC, ces agrégats C15 sont très stables, immobiles et présentent de grands moments antiferromagnétiques. Ils se forment directement dans les cascades de déplacements et peuvent croître en capturant des auto-interstitiels (fig. 119). La stabilité et l'absence quasi totale de mobilité de ces nouvelles configurations d'amas d'interstitiels modifient profondément la compréhension des cinétiques d'évolution

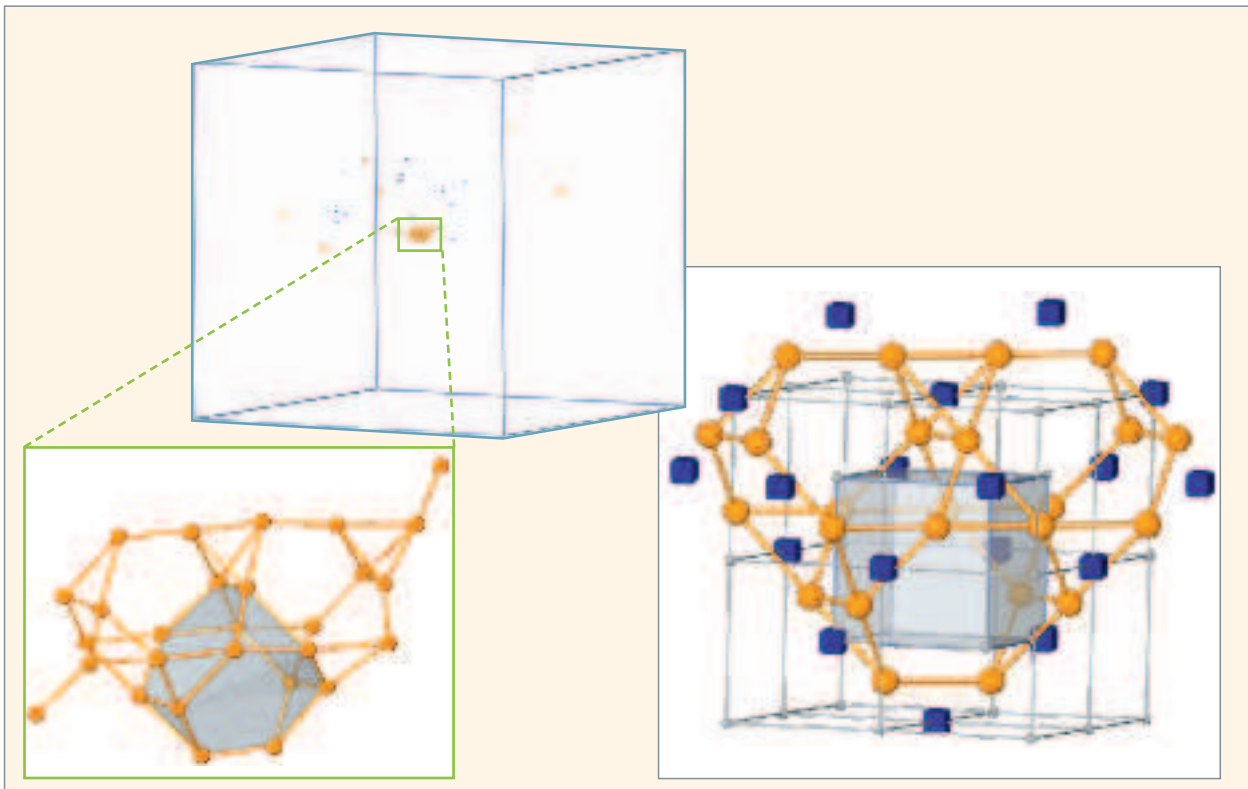


Fig. 119. Au centre, la formation des amas interstitiels et lacunaires après une cascade de déplacements dans le fer initiée avec une énergie de 20 keV. Les sphères orange représentent les atomes en position interstitielle et les cubes bleus en position lacunaire. Sur la gauche, nous avons agrandi l'amas d'interstitiels de la périphérie de la cascade. Malgré le fait que vingt-huit atomes se trouvent en position interstitielle, en réalité, il n'y a que huit atomes supplémentaires. Cet amas est un assemblage des deux mono-interstitiels en haltères et un amas C15 de six interstitiels. L'amas C15 de six interstitiels correspond à un changement local de structure cristallographique du cristal cubique centré vers la phase C15 d'où en résultent vingt-quatre atomes en position interstitielle et dix-huit en position lacunaire [10].

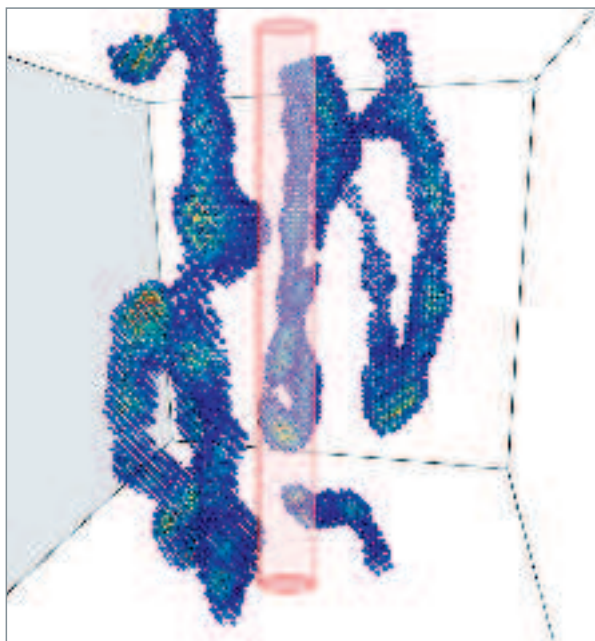


Fig. 120. Formation de **boucles de dislocation*** dans le dioxyde d'uranium après le passage d'une pointe thermique de 16 keV/nm dont la trace initiale est représentée par le tube central. Seuls les atomes dont l'énergie potentielle est supérieure à celle des atomes se trouvant dans un environnement fluorine parfait sont affichés. Les atomes sont colorés du bleu vers le rouge, selon une échelle croissante d'énergie potentielle ; les atomes d'uranium sont représentés avec un rayon plus grand que celui des atomes d'oxygène [12].

microstructurale pendant et après l'irradiation pour les matériaux ferritiques.

Citons, enfin, le cas des modèles des verres de stockage. Il n'est, bien sûr, pas question de parler dans ce cas d'amorphisation, puisque la structure est déjà vitreuse ; on observe cependant des changements structuraux à l'échelle atomique. On a ainsi pu montrer que la polymérisation du verre était affectée par les cascades de déplacements [11].

Au-delà de ces cas spécifiques, rappelons que la quantité et la répartition des défauts créés sont importantes pour l'évolution microstructurale et qu'elles constituent des données d'entrée pour les modèles de cinétique lente.

Les deux processus précédents, cascades de déplacements et accumulations de paires de Frenkel, rendent compte des dommages primaires associés aux régimes de collisions nucléaires pour les projectiles de faible énergie. Cependant, quand le projectile est plus énergétique, son énergie est dissipée principalement par le biais d'excitations électroniques. Une partie de cette énergie électronique déposée est transférée dans des mouvements atomiques non radiatifs (chaleur). Ce transfert d'énergie par chaleur peut être modélisé en dyna-

mique moléculaire classique par une pointe thermique. Pour modéliser un événement de pointe thermique, un cylindre est sélectionné au centre de la boîte de simulation. Un petit pulse d'énergie cinétique est ensuite appliqué à tous les atomes compris dans le cylindre. Typiquement, l'augmentation d'énergie se situe entre 2 et 8 eV/atome. Cela permet d'augmenter artificiellement la température et de simuler l'échauffement local produit par les excitations électroniques. Le système est ensuite relaxé jusqu'à ce qu'un équilibre thermodynamique soit atteint. Par exemple, ce type de simulation a permis de mettre en évidence la création directe de petites **boucles de dislocation*** dans le dioxyde d'uranium (fig. 120) [12], alors que les simulations de cascades de déplacements dans le même matériau ne produisent que des défauts ponctuels épars (fig. 117).

Ces simulations de pointe thermique permettent donc de modéliser le dommage résiduel créé par la chaleur apportée par les pertes électroniques. Cependant la composante électronique de la conduction thermique et le couplage électron-phonon sont négligés dans cette approche en dynamique moléculaire classique. Une modélisation complète des pertes balistiques et électroniques nécessiterait de décrire aussi la dynamique des électrons excités par les pertes électroniques, la conduction thermique électronique et le couplage électron-phonon, ce qui obligerait à utiliser un formalisme quantique. Une telle modélisation reste à inventer.

Jean-Paul CROCOMBETTE, Mihai-Cosmin MARINICA,
Département des matériaux pour le nucléaire
et Laurent Van BRUTZEL,
Département de physico-chimie

► Références

- [1] J.B. GIBSON *et al.*, « Dynamics of Radiation Damage », *Physical Review*, **120** (1960), pp. 1229-1253.
- [2] J.P. CROCOMBETTE, « Cascade Modeling », *Handbook of Materials Modeling*, S. Yip, Editor, 2005, Springer, Berlin, p. 987.
- [3] J.P. CROCOMBETTE and D. GHALEB, « Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium doped zircon », *Journal of Nuclear Materials*, **295** (2001), pp. 167-178.
- [4] L. VEILLER *et al.*, « Modeling of displacement cascades in zirconolite: Determination of empirical potentials », *Journal de Physique IV*, **11** [PR1] (2001), pp. 251-258.
- [5] A. CHARTIER, G. CATILLON and J.P. CROCOMBETTE, « Key Role of the Cation Interstitial Structure in the Radiation Resistance of Pyrochlores », *Physical Review Letters*, **102** (2009), p. 155503.
- [6] F. GAO and W.J. WEBER, « Cascade overlap and amorphization in 3C-SiC: Defect accumulation, topological features, and disordering », *Physical Review B*, **66** (2002), p. 024106.

- [7] L. VAN BRUTZEL, A. CHARTIER and J.P. CROCOMBETTE, « Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO_2 fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations », *Physical Review B*, **78** [2] (2008).
- [8] L. Van Brutzel *et al.*, « Molecular dynamics studies of displacement cascades in the uranium dioxide matrix », *Philosophical Magazine*, **83** [36] (2003), pp. 4083-4101.
- [9] L. VAN BRUTZEL and J.P. CROCOMBETTE, « Classical molecular dynamics study of primary damage created by collision cascade in a ZrC matrix », *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **255** [1] (2007), pp. 141-145.
- [10] M.C. MARINICA, F. WILLAIME and J.P. CROCOMBETTE, « Irradiation-Induced Formation of Nanocrystallites with C15 Laves Phase Structure in bcc Iron », *Physical Review Letters*, **108** [2] (2012).
- [11] J.M. DELAYE, and D. GHALEB, « Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study », *Physical Review B*, **61** (2000), p. 14481.
- [12] R. DEVANATHAN *et al.*, « Modeling and simulation of nuclear fuel materials », *Energy & Environmental Science*, **3** [10] (2010), pp. 1406-1426.
- [13] L. VAN BRUTZEL, M. RARIVOMANANTSOA and D. GHALEB, « Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO_2 matrix by molecular dynamics simulation », *Journal of Nuclear Materials*, **354** (2006), pp. 28-35.

Structure et cinétique des défauts ponctuels dans le carbure de silicium

Le carbure de silicium peut être envisagé comme matériau dans le nucléaire de fission et de fusion, en raison de sa température de fusion élevée (2730 °C), de sa conductivité thermique, élevée pour une céramique, et de son efficacité comme barrière de diffusion pour les produits de fission, toutes qualités appréciables pour faire une gaine de combustible.

Le carbure de silicium est un matériau semi-conducteur et se présente sous plusieurs polytypes. Le polytype 3C, cubique de structure zinc, blende avec un paramètre de maille intermédiaire entre celui du carbone diamant et celui du silicium de même structure. C'est lui qui est habituellement considéré pour les applications dans le nucléaire [1]. Les polytypes hexagonaux 4H et 6H ont été très étudiés pour leurs applications en microélectronique, en raison de leur structure électronique. La coordinence des atomes de silicium et de carbone est tétraédrique pour tous les polytypes de SiC, qui diffèrent uniquement par l'empilement des plans atomiques. La liaison silicium-carbone qui assure la cohésion du matériau est essentiellement covalente.

La structure des défauts ponctuels

Comme dans les métaux, les isolants contiennent une concentration d'équilibre de défauts ponctuels élémentaires, lacunes, interstitiels, **antisites*** ; leurs énergies de formation et de migration sont les quantités clé pour déterminer les concentrations d'équilibre et la mobilité des défauts ponctuels. Dans un isolant, et contrairement aux métaux, un défaut ponctuel peut piéger une ou plusieurs charges positives ou négatives (électrons ou trous). Plusieurs états de charge sont donc possibles pour chaque défaut, ce qui multiplie le nombre d'espèces à étudier, ainsi que les réactions possibles entre défauts. La charge portée par un défaut influence très fortement la stabilité et la mobilité du défaut lui-même. À l'équilibre thermodynamique, cette charge dépend du potentiel chimique des électrons μ_e (ou **niveau de Fermi***). Celui-ci se situe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Afin d'illustrer cette dépendance, nous montrons, figure 121, la variation des concentrations d'équilibre de quelques défauts élémentaires dans le carbure de silicium cubique, en fonction du potentiel chimique électronique. La pente des droites obtenues dépend alors de la charge des défauts. La position du niveau de Fermi dépend de la présence (volontaire ou non) d'impuretés dans le matériau. Celui-ci peut être dopé de type *n* ou *p*, ce qui positionne le niveau

de Fermi respectivement près de la bande de conduction ou de valence. Pour un semi-conducteur intrinsèque (*i.e.* non-dopé) μ_e se trouve proche du milieu de la bande interdite (1,2 eV au-dessus du sommet de la bande de valence). Notons que sous irradiation la position du niveau de Fermi peut être modifiée.

Les énergies de formation utilisées pour calculer les concentrations de la figure 121 sont issues de calculs *ab initio** effectués en partie au CEA [2]. Nous remarquons que les **lacunes*** de carbone et les **antisites** sont les défauts les plus nombreux. Les **interstitiels*** et les lacunes de silicium ont des énergies de formation plus élevées et, à l'équilibre, sont virtuellement absents aux températures d'usage des réacteurs à caloporteur gaz susceptibles d'utiliser le carbure de silicium comme matériau de structure.

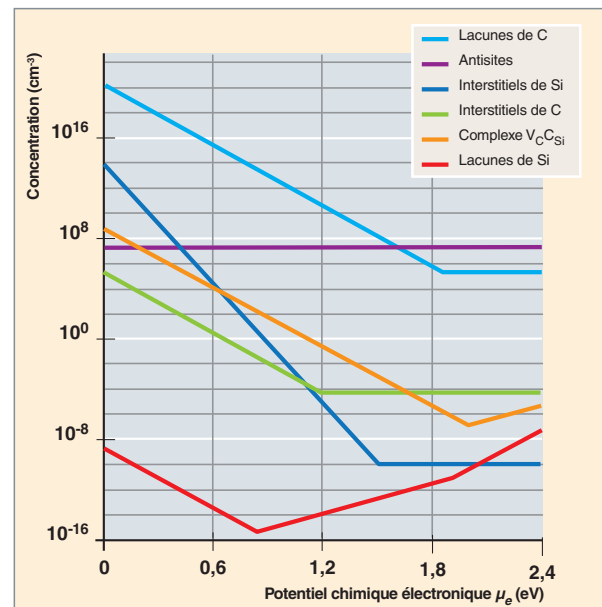


Fig. 121. Concentrations d'équilibre à 1000 °C des défauts élémentaires dans le carbure de silicium cubique, obtenues à partir des énergies de formation *ab initio*, en fonction du potentiel chimique électronique (mesuré à partir du sommet de la bande de valence). La pente de chaque courbe est déterminée par l'état de charge majoritaire du défaut. La lacune de silicium présente une particularité : la structure obtenue en éliminant un atome de silicium n'est pas stable, mais seulement métastable ; le déplacement d'un atome de carbone dans le site vacant de silicium voisin donne lieu au complexe $V_C C_{Si}$ (lacune de carbone+antisite de carbone) d'énergie plus basse. Cette transformation n'est pas spontanée, car elle implique une barrière d'énergie à franchir.

Ces défauts élémentaires sont donc présents dans un matériau non irradié, certes en concentration faible, voire très faible, mais l'irradiation en produit jusqu'à quelques pourcents atomiques. Les défauts sont alors responsables de plusieurs modifications du matériau [1] : gonflement, diminution de la conductivité thermique, glissement accéléré des dislocations [3], et même amorphisation. Il est donc nécessaire de comprendre les propriétés des défauts à l'échelle la plus fine possible.

Migration de défauts et recombinaisons

Comprendre et prédire ces modifications implique une description physique de la création du dommage primaire, ainsi que des mécanismes qui régissent l'évolution de chaque défaut. Par exemple, l'éjection d'un atome de silicium de son site cristallin produit une **paire de Frenkel***, montrée figure 122, dans laquelle les défauts sont séparés seulement de quelques angstroms. Néanmoins, selon le mécanisme par lequel ils sont produits, ils peuvent se trouver suffisamment loin l'un de l'autre pour qu'on puisse les décrire comme deux espèces indépendantes.

Prenons l'exemple de cette paire de Frenkel pour illustrer les événements qui peuvent caractériser la vie d'un défaut dans le carbure de silicium, jusqu'à sa disparition.

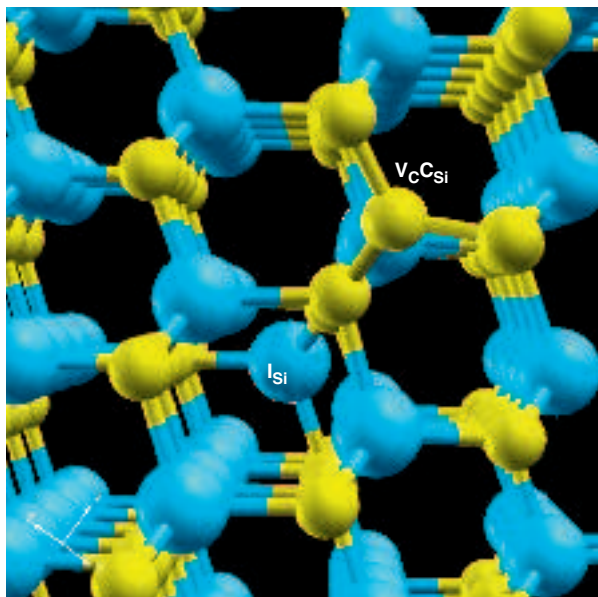


Fig. 122. Une paire de Frenkel de silicium dans SiC cubique (les atomes de silicium sont en bleu, ceux de carbone en jaune). Ici, les deux défauts constitutifs sont séparés seulement par quelques distances interatomiques dans la direction $\langle 110 \rangle$, perpendiculaire au plan de la figure. L'interstitiel est en structure tétraédrique (TC), lié à quatre atomes de carbone. La lacune de silicium est dans sa forme la plus stable, à savoir le complexe $V_C C_{Si}$.

L'interstitiel de silicium est relativement mobile dans son état de charge neutre, puisque son énergie de migration est, selon les estimations, de 0,8 ou 1,4 eV. Il migre en passant successivement de la configuration tétraédrique à celle d'une haltère Si-Si partageant un site de silicium. Il peut rencontrer d'autres interstitiels (de carbone ou de silicium) et former des agrégats d'interstitiels relativement stables. Il peut également disparaître en s'annihilant sur des puits (surfaces, dislocations, joints de grains). Les barrières d'énergie pour ces transformations, qui dépendent a priori de la structure spécifique de ces objets, ne sont pas connues. L'interstitiel peut également subir une excitation électronique et changer d'état de charge. Les calculs montrent que la mobilité de l'interstitiel devrait augmenter lorsque la charge est $Q = +2$, mais diminue de façon très importante pour une charge $Q = +4$ [4].

Au cours de ses pérégrinations, l'interstitiel peut aussi rencontrer une lacune. S'il s'agit d'une lacune de silicium dans sa forme simple, les deux défauts peuvent s'annihiler, alors que s'il s'agit d'une lacune de carbone, l'atome de silicium interstitiel peut s'installer dans le site de carbone vacant, formant ainsi un défaut antisite. Toutes les recombinaisons, qu'elles produisent des antisites ou simplement la disparition d'une lacune et d'un interstitiel, sont limitées par la diffusion des deux défauts impliqués et par une éventuelle barrière de recombinaison. Cette dernière barrière est souvent négligée dans les métaux, puisque l'on considère qu'elle est inférieure aux énergies de migration. Toutefois, cela n'est pas toujours vérifié, en particulier pour les matériaux à liaisons covalentes.

Mais comment se déroulent ces rencontres? Nous allons considérer un exemple spécifique, étudié par des simulations *ab initio*, afin de montrer l'importance des structures et des énergies des défauts impliqués. Comme nous l'avons mentionné dans la légende de la figure 121, la lacune de silicium prend, en position stable, la forme d'un antisite de carbone avoisinant une lacune de carbone. Si l'interstitiel de silicium rencontre une lacune de silicium dans sa structure stable, il ira tout naturellement occuper le site de carbone vacant de la structure $V_C C_{Si}$, formant ainsi une paire d'antisites (PA) [5]. Cette association de deux défauts antisites, premiers voisins l'un de l'autre, peut disparaître à la suite de l'échange des atomes de silicium et de carbone impliqués (la recombinaison d'une paire d'antisites). Cet échange, étudié par plusieurs auteurs par des calculs *ab-initio*, révèle la complexité du paysage énergétique dans le carbure de silicium, avec deux positions métastables constituées par des défauts de coordinence (appelés « SCD » et « antiSCD », pour « *Stoichiometric Coordination Defects* ») [6]. Nous montrons le profil d'énergie pour cette transformation dans la figure 123.

La stabilité de ces défauts de coordinence est liée à la hauteur des barrières d'énergie qui les séparent d'autres positions plus stables (ici, la paire d'antisites et le cristal sans défaut). Puisque ces barrières ne sont que de quelques dixièmes d'eV, ces défauts ne peuvent subsister qu'à des températures très

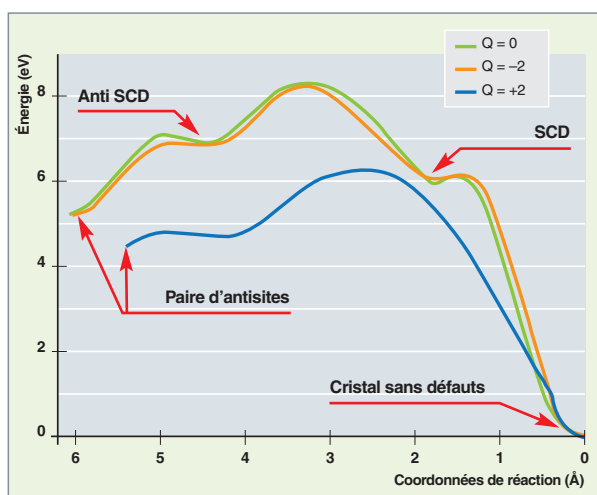


Fig. 123. Profils d'énergie au cours de la recombinaison d'une paire d'antisites pour trois états de charge, calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les minimums correspondant aux structures illustrées dans la figure 124 (SCD et antiSCD) sont indiqués. La coordonnée de réaction, en angströms, est la distance cartésienne dans l'espace à 3N dimensions par rapport au cristal sans défaut (N étant le nombre d'atomes traités). Le zéro des ordonnées est pris à l'énergie du cristal sans défaut dans l'état de charge considéré.

inférieures à la température ambiante. Cependant, ces ondulations du paysage énergétique peuvent jouer un rôle important dans le processus d'amorphisation du matériau [6] que nous observons sous irradiation à suffisamment basse température. La structure de ces défauts de coordinence, illustrée dans la figure 124, comporte des anneaux de rang impair (5 et 7), à l'image de certains défauts de coordinence dans le silicium ou comme les défauts de Stone-Wales dans le graphite. L'effet de la charge sur la recombinaison est important, comme le montre la figure 123 : ainsi, pour la charge $Q = +2$, la barrière globale de recombinaison des paires d'antisites est réduite de moitié et la structure SCD devient instable.

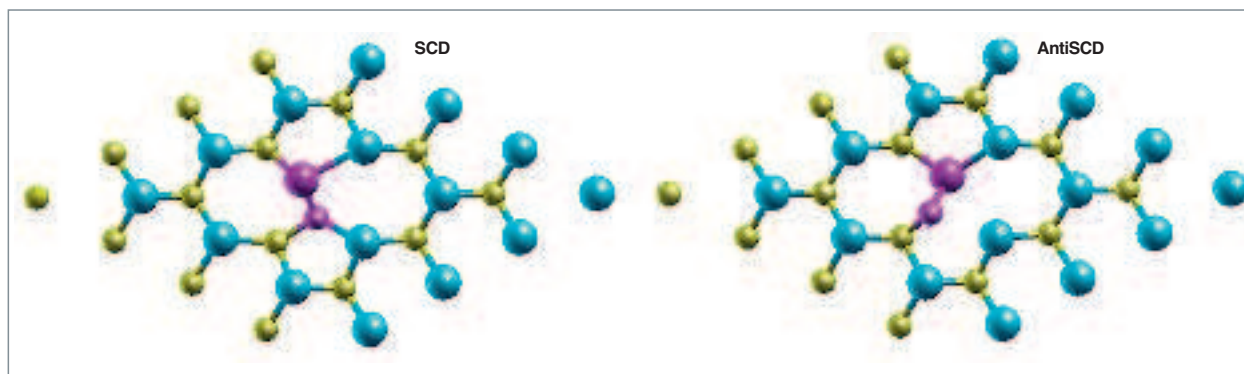


Fig. 124. Structure de deux défauts de coordinence (SCD pour « Stoichiometric Coordination Defect ») dans le carbure de silicium. Seul un plan $\langle 111 \rangle$ est visualisé. Les atomes de carbone sont en jaune, ceux de silicium en bleu. Les défauts SCD et antiSCD se créent par rotation de la liaison SiC illustrée en violet. Les deux structures correspondent aux deux minimums rencontrés lors de la recombinaison d'une paire neutre d'antisites (voir *supra*, fig. 123).

Les migrations de chaque espèce, ainsi que les réactions d'agrégation, de dissociation ou de transformation, dépendent des barrières énergétiques associées aux cols entre les différents arrangements atomiques stables ou métastables (voir, à ce sujet, le chapitre consacré aux méthodes de recherche de cols : « Le paysage énergétique à l'échelle atomique », *supra*, pp. 39-42). Ces énergies jouent un rôle fondamental pour prédire les chemins cinétiques dans le matériau.

Pour le carbure de silicium, un calcul systématique en **théorie de la fonctionnelle de la densité*** (DFT*) de ces grandeurs a été entrepris depuis déjà une dizaine d'années. Après les défauts les plus simples et les mécanismes élémentaires de migration ou de transformation [4], d'autres complexes et d'autres réactions entre défauts ont été étudiés par des méthodes similaires. Nous avons compilé une liste de ces énergies de transition que nous présentons dans la figure 125. Dans le graphique de gauche, chaque droite représente le temps caractéristique d'un événement, par exemple pour le saut d'une lacune ou d'un interstitiel. Cette grandeur dépend exponentiellement de l'inverse de la température (porté en abscisse) et de la barrière d'énergie qui lui est associée, illustrée dans le graphique de droite. Nous avons regroupé les barrières en trois catégories d'événements.

Le premier groupe, (a), est constitué des migrations et transformations des interstitiels, dont les barrières d'énergie sont souvent inférieures à l'électronvolt. Les énergies de recombinaison, si l'on exclut le cas des paires d'antisites, sont également petites, bien que non nulles. La diffusion des lacunes, contrôlée par des barrières appartenant au deuxième groupe, (b), n'est activée qu'à des températures relativement élevées. Le troisième groupe contient les mécanismes de dissociation d'agrégats de carbone [7]. On s'attend ainsi à ce que ces agrégats soient très stables.

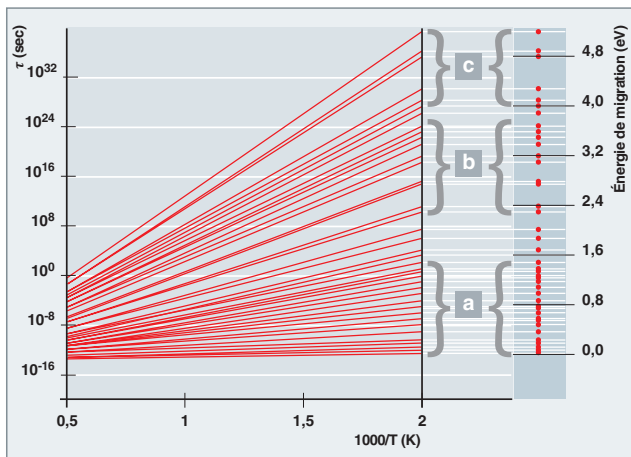


Fig. 125. Les événements cinétiques dans le carbure de silicium cubique. Panneau de gauche : chaque courbe représente le temps caractéristique d'un événement, en fonction de l'inverse de la température. Panneau de droite : les barrières d'énergie correspondantes réparties en trois groupes : a) migration et transformations d'interstitiels, barrières de recombinaison de paires de Frenkel ; b) recombinaison de paires d'antisites, migration des lacunes et de l'interstitiel de silicium chargé 4+ ; c) dissociation d'agrégats de carbone.

Le recuit des défauts est contrôlé par toutes ces barrières d'énergie, qui constituent les paramètres clé pour décrire l'évolution des populations de défauts dans SiC sous (ou après) irradiation. Il est donc important que la hiérarchie établie sur la base de ces grandeurs soit fiable. Pour cela les méthodes *ab initio* usuelles (DFT en approximation LDA²² ou GGA²³) ne fournissent malheureusement pas toujours une précision suffisante. Un exemple en est fourni par la barrière de transformation de la lacune de V_{Si} en $V_C C_{Si}$, mentionnée dans la légende de la figure 121. Comme il a été montré récemment [8], les calculs DFT en approximation LDA ne sont pas suffisamment fiables, non seulement pour les différences d'énergie entre les différents états de charge, mais aussi pour la barrière de transformation entre les deux structures. Une approche plus sophistiquée, nommée approximation *GW*, basée sur la théorie à N-corps, a permis de montrer qu'il est important de tenir compte aussi des états de charge minoritaires, afin d'interpréter les résultats expérimentaux de recuit de ce défaut.

22. LDA : *Local Density Approximation*, ou Approximation de la Densité Locale, en français. C'est l'approximation la plus simple de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans laquelle la densité d'énergie ne dépend que de la densité électronique locale, ce qui conduit à négliger les termes de corrélation et d'échange.

23. GGA : *Generalized Gradient Approximation*, ou Approximation Généralisée des Gradients. Une approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la densité d'énergie dans un point de l'espace dépend non seulement de la densité, mais aussi de ses dérivées spatiales dans ce même point.

En conclusion, les calculs *ab initio*, à différents niveaux d'approximation, ont permis de fournir une estimation de nombreuses énergies de formation et de migration de défauts ponctuels dans le carbure de silicium. Un effort considérable reste à fournir, afin de disposer d'une base de données complète et cohérente, mais ces énergies, malgré les difficultés propres aux matériaux non métalliques, constituent déjà un outil précieux pour comprendre l'évolution du dommage d'irradiation dans le carbure de silicium, à partir des mécanismes élémentaires et des modèles multi-échelles qui s'appuient sur ces mécanismes.

Guido ROMA, Fabien BRUNEVAL

et Jean-Paul CROCOMBETTE,

Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] L. L. SNEAD *et al.*, « Handbook of SiC properties for fuel performance modelling », *Journal of Nuclear Materials*, **371** (2007), pp. 329-377.
- [2] G. ROMA *et al.*, « Formation and migration energy of native defects in silicon carbide from first principles: an overview », *Def. Diff. Forum*, **323-325** (2012), pp. 11-18.
- [3] A. GALECKAS, J. LINNROS et P. PIROUZ, « Recombination-Induced Stacking Faults: Evidence for a General Mechanism in Hexagonal SiC », *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006), pp. 025502-025505.
- [4] M. BOCKSTEDTE, A. MATTAUSCH et O. PANKRATOV, « *Ab initio* study of the migration of intrinsic defects in 3C-SiC », *Phys. Rev. B*, **68** (2003), pp. 205201-205217.
- [5] G. ROMA et J.-P. CROCOMBETTE, « Evidence for a kinetic bias towards antisite formation in SiC nano-decomposition », *Journal of Nuclear Materials*, **403** (2010), pp. 32-41.
- [6] T. LIAO, O. N. BEDOYA-MARTÍNEZ et G. ROMA, « Stoichiometric defects in silicon carbide », *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010), pp. 22691-22696.
- [7] A. GALI, N. T. SON et E. JANZÉN, « Electrical characterization of metastable carbon clusters in SiC: A theoretical study », *Phys. Rev. B*, **73** (2006), pp. 033204-033207.
- [8] F. BRUNEVAL et G. ROMA, « Energetics and metastability of the silicon vacancy in cubic SiC », *Phys. Rev. B*, **83** (2011), pp. 144116-144121.

Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer

L'évolution de la microstructure des matériaux de structure des réacteurs nucléaires est principalement pilotée par les propriétés des défauts ponctuels créés par l'irradiation : les lacunes (L) et les atomes auto-interstitiels (I). Les caractéristiques essentielles sont leur configuration de plus basse énergie, leur mécanisme de migration, ainsi que la façon dont ils forment des agrégats et interagissent avec les impuretés présentes dans les matériaux. Ces informations à l'échelle atomique ne peuvent pas, généralement, être obtenues directement par l'expérience. Une modélisation précise est donc indispensable.

Les défauts ponctuels et leurs agrégats dans le fer- α

Les méthodes de type premiers principes, basées sur des calculs de structures électroniques, sont sans doute les plus puissantes pour l'étude des défauts dans les systèmes à base de fer, où le fort ordre **ferromagnétique*** dans le réseau cubique centré (cc) joue un rôle important, et où la nature des interactions interatomiques peut être fortement modifiée, en présence d'impuretés interstitielles telles que C, N, P, ou de solutés substitutionnels tels que Cr et Ni.

Des études de ce type ont été réalisées au CEA, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour les défauts du fer pur et des alliages de fer. En plus de codes DFT standard, qui représentent les fonctions d'onde par des ondes planes, le code SIESTA, largement utilisé depuis 2002, s'est avéré très efficace et suffisamment précis pour décrire ces systèmes, grâce à l'utilisation de bases réduites d'orbitales pseudo-atomiques (voir *supra*, pp. 29-32, le chapitre intitulé « Les calculs électroniques *ab initio* pour la matière condensée »).

Un exemple représentatif, qui illustre le pouvoir prédictif de la DFT pour les défauts ponctuels dans les métaux, concerne l'énergie et la mobilité des mono-interstitiels dans le fer cubique centré.

Dans les métaux cc, les atomes auto-interstitiels adoptent souvent des configurations de haute symétrie, tels que des **haltères*** (ou « *dumbbells** ») où deux atomes se partagent un site du réseau (fig. 126), ou des **crowdions*** où trois atomes se partagent deux sites proches du réseau. Une grande quantité d'études antérieures à 2003, basées sur des potentiels empiriques EAM (pour *Embedded-Atom Model*, voir *supra*,

pp. 33-37, le chapitre intitulé « Les potentiels interatomiques ») prédisaient que les haltères d'orientations $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ ont des énergies très proches, et que les mono-interstitiels migrent par un mouvement unidimensionnel très rapide dans une direction $\langle 111 \rangle$, selon un mécanisme haltère-crowdion-haltère, combiné occasionnellement avec des réorientations thermiquement activées. Cela est vrai pour la plupart des métaux cubiques centrés, où les énergies de migration des auto-interstitiels données par les expériences sont relativement faibles, autour de 0,1 eV. Mais dans le cas du fer, ce paysage énergétique largement accepté a été remis en cause par les calculs DFT. Les références [1] et [2] ont montré que la différence d'énergie entre les états fondamentaux des haltères $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ est d'environ 0,7 eV, beaucoup plus que prévu par les potentiels EAM. Cette grande valeur rend la migration *via* l'altère $\langle 111 \rangle$ incompatible avec la valeur expérimentale de l'énergie de migration d'un mono-interstitiel : $0,30 \pm 0,03$ eV [3].

Nous avons donc revisité le cas du fer grâce à des calculs DFT et identifié le mécanisme de migration le plus favorable, qui correspond au saut de type rotation-translation vers un des sites premiers voisins (fig. 126), avec une énergie de migration de 0,34 eV, en excellent accord avec la valeur expérimentale. Ce mécanisme implique une migration tridimensionnelle des auto-interstitiels. Ce comportement original du Fe s'explique par ses propriétés magnétiques [5]. En effet, c'est l'altère $\langle 111 \rangle$, située le long de la direction la plus dense d'un cristal cc, qui induit la diminution la plus importante de l'amplitude des moments magnétiques locaux, ce qui contribue à augmenter son énergie.

Il est clair que les méthodes de type premiers principes se révèlent particulièrement puissantes lorsque les propriétés énergétiques et migratoires trouvent leur origine non seulement dans les caractéristiques cristallographiques, mais aussi électroniques et magnétiques.

Comme dans la plupart des métaux cc, il est énergétiquement favorable de regrouper les lacunes et les auto-interstitiels pour former de petits agrégats. Ce qui est de nouveau particulier dans le cas du fer, c'est que les petits agrégats formés par des haltères $\langle 110 \rangle$ parallèles ont des énergies de formation plus faibles que ceux faits d'altères $\langle 111 \rangle$, jusqu'à une taille d'environ quatre interstitiels [6]. Ces petits agrégats $\langle 110 \rangle$ sont très mobiles. Par exemple, les amas di- et tri-interstitiels ont presque les mêmes énergies de migration ($\sim 0,42$ eV) et effec-

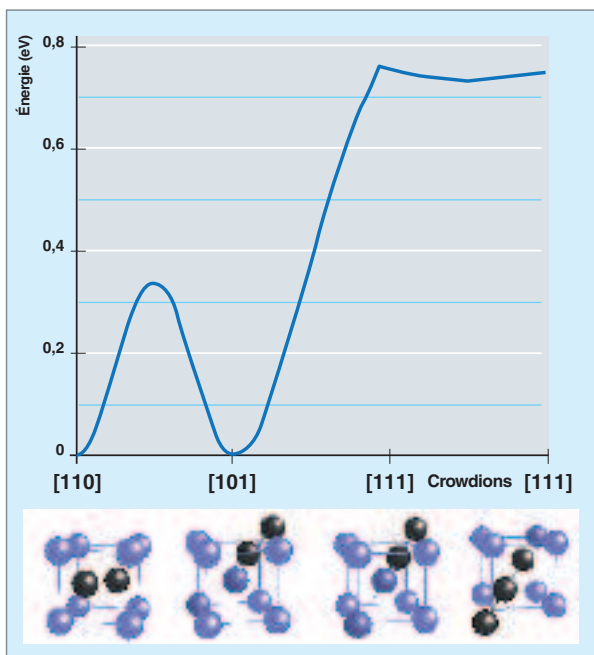


Fig. 126. Représentation schématique du mécanisme de rotation-translation d'un haltère $\langle 110 \rangle$, sa rotation vers un haltère $\langle 111 \rangle$, et la migration à 1D d'un interstitiel $\langle 111 \rangle$ par l'intermédiaire d'une séquence haltère-crowdion-haltère. Le paysage énergétique correspondant est également indiqué.

tuent le même saut avec rotation-translation que le mono-interstitiel. Leur mobilité est également en accord quantitatif avec des données expérimentales [3]. Par ailleurs, selon des modélisations récentes [7], une autre famille de petits agrégats, avec une structure en anneau, pourrait avoir des énergies similaires ou même légèrement inférieures à celles des agrégats parallèles $\langle 110 \rangle$.

La configuration d'agrégats de lacunes de plus basse énergie correspond plutôt à des structures compactes 3D. Les petits agrégats migrent par sauts successifs de mono-lacunes vers

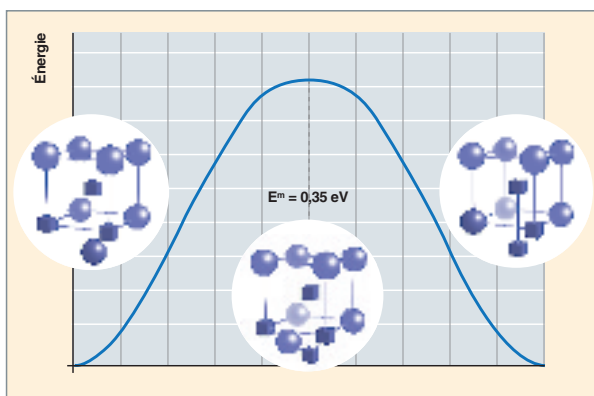


Fig. 127. Représentation schématique du mécanisme de migration de plus basse énergie d'une tri-lacune, et de sa barrière. L'état initial, de transition, et final sont présentés de gauche à droite. Les cubes représentent les lacunes.

des sites proches voisins, et leur mobilité tend à diminuer avec leur taille. Résultat inattendu, on a trouvé que les agrégats contenant deux, trois et quatre lacunes (L_2 , L_3 et L_4) avaient des énergies de migration faibles, inférieures à celle d'une mono-lacune (fig. 127) [4]. Ce résultat DFT a permis de réconcilier différents résultats expérimentaux, comme nous l'expliquons en détail ci-après.

Les interactions du carbone avec des défauts ponctuels

Les matériaux réels ne sont jamais exempts d'impuretés : il est donc indispensable d'aller au-delà des systèmes purs. Dans les alliages à base de fer, en particulier dans les aciers, le carbone est toujours présent. Il s'agit d'un soluté interstitiel occupant des sites octaédriques de la matrice cc, et on s'attend à ce qu'il ait un effet crucial sur les propriétés énergétiques et cinétiques des défauts ponctuels (lacunes et atomes auto-interstitiels), comme le suggèrent les expériences de recuit de résistivité électrique [3]. En particulier, le carbone attire fortement les lacunes dans le fer- α . On a suggéré que son interaction avec les auto-interstitiels devait aussi être attractive, mais plus faible.

Une étude utilisant des potentiels empiriques des propriétés du carbone dans un métal tel que le fer est loin d'être sans intérêt, en raison du caractère fortement covalent des interactions C-C et Fe-C [8]. Des études premier-principes sont donc indispensables. À titre d'exemple, concentrons-nous sur l'agglomération de carbone autour d'une ou de plusieurs lacunes. Les configurations de plus faible énergie de certains agrégats C-lacune représentatifs sont montrées sur la figure 128. Ces configurations résultent de l'interaction de deux forces motrices : (1) le C est attiré par des lacunes afin de réduire la distorsion du réseau du fer provoquée par sa présence dans un site interstitiel, et (2) le C reste toujours décentré (hors d'un

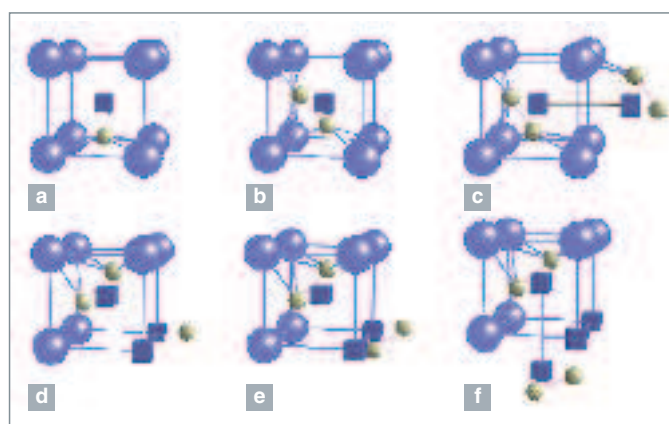


Fig. 128. Représentation schématique des configurations de plus faible énergie pour de petits complexes lacunes-carbone représentatifs: (a) LC, (b) LC_2 , (c) L_2C_4 , (d) L_3C_3 , (e) L_3C_4 , et (f) L_4C_4 . Les lacunes, les atomes Fe et C sont respectivement symbolisés par des cubes, des grandes et des petites sphères.

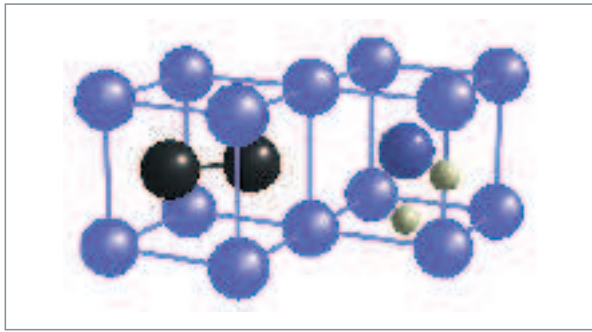


Fig. 129. Représentation schématique des deux configurations de plus faible énergie, dans le cas d'un atome C proche d'un haltère <110>. Les grandes sphères symbolisent les atomes de Fe, l'haltère est représenté par les sphères foncés, et les petites sphères représentent les deux positions du C.

site vacant) afin de rester proche de ses premiers voisins de fer, pour préserver sa forte liaison covalente Fe-C. L'effet qui en résulte est déjà visible dans le cas le plus simple : celui d'un carbone et d'une lacune (fig. 128a). Une telle configuration avait déjà été suggérée par des expériences d'annihilation de positons [9]. La situation est encore plus intéressante avec un nombre croissant de C autour d'une lacune ou d'un agrégat de lacunes. Comme le montrent les figures 128(b) à 128(f), la DFT prédit que les atomes de carbone ont une forte tendance à former des **dimères*** bien séparés les uns des autres, plutôt que des chaînes de carbone ou d'autres structures bidimensionnelles. Cela est cohérent avec le fait que la liaison C-C est bien plus forte dans un dimère de C isolé que dans un trimère ou dans un agrégat de C de plus grande taille.

Les interactions entre C et auto-interstitiels présentent une situation différente. Comme on pouvait s'y attendre, les atomes de carbone n'ont pas tendance à rester sur un site proche d'un auto-interstitiel, afin d'éviter l'augmentation de la déformation local du réseau. Néanmoins, des configurations C-I de faibles énergies existent, pour des séparations plus grandes que dans le cas C-L (fig. 129), avec par conséquent des interactions toujours attractives, mais d'énergies plus faibles (~ 0,2 eV). Ce résultat DFT est compatible avec les résultats expérimentaux disponibles [10].

La confrontation modélisation-expérience

Une des tâches les plus difficiles est de confronter les résultats de la modélisation avec des expériences. Comme décrit ci-dessus, nous avons montré que plusieurs résultats DFT étaient en bon accord avec les données expérimentales. Pour aller plus loin dans la comparaison, nous avons simulé une expérience concrète utilisant l'ensemble des données DFT. Nous avons choisi une expérience de restauration de la résistivité électrique, dans du fer ultra-pur et dans des alliages fer-carbone, pendant un recuit isochrone (c'est-à-dire à température croissante), après une irradiation aux électrons [3]. Au cours du recuit, divers processus thermiquement activés entrent successivement en jeu, induisant de brusques chutes de résistivité électrique, qu'on appelle les « stades de recuit ».

Les énergies d'interaction et de migration des défauts dans le fer cc, calculées par DFT, ont été utilisées comme données d'entrée d'un code Monte-Carlo sur événements (voir *supra*, pp. 53-56, le chapitre intitulé « La simulation des dommages primaires dans les matériaux en réacteur »), pour réaliser une simulation en temps réel [4] et [10]. Dans le cas de fer pur, tous les stades de recuit ont été reproduits avec succès. Les mécanismes responsables des différents stades ont été clairement identifiés, grâce à une analyse de l'évolution des populations

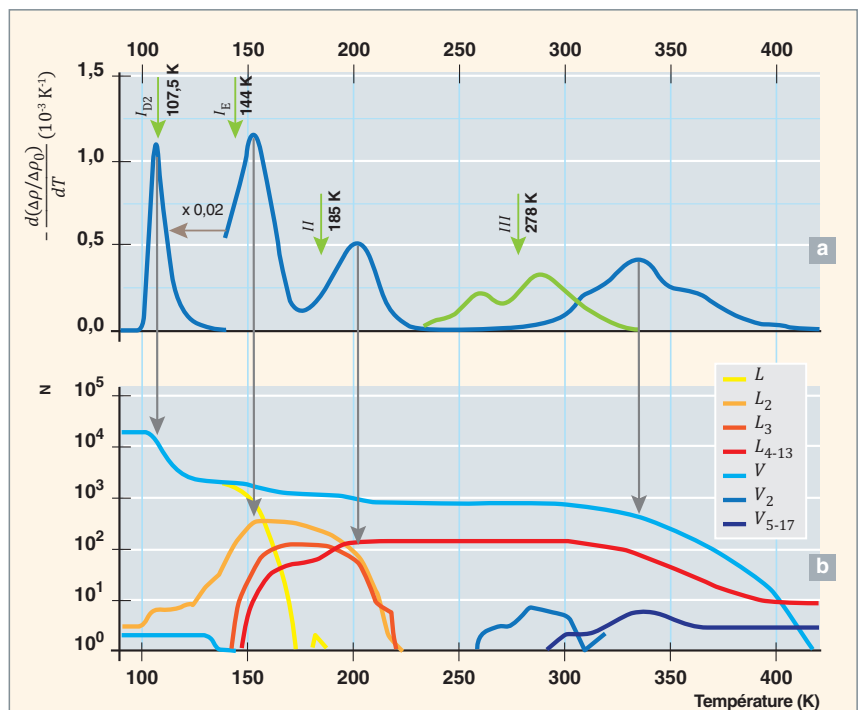


Fig. 130. Restauration de la résistivité électrique et évolution de la population de défauts dans du fer pur, au cours d'un recuit isochrone après une irradiation aux électrons. La dérivée de la résistivité par rapport à la température, simulée par la méthode Monte-Carlo, est représentée en haut, avec les stades de recuit identifiés par des pics. Les flèches vertes indiquent les positions des pics expérimentaux. En-dessous de 140 K, la courbe est réduite d'un facteur 50. L'évolution de la population de défauts associée est représentée en bas (pour un système de 16×10^9 atomes).

de défauts (fig. 130). En ce qui concerne les agrégats de type interstitiel, nous avons confirmé la migration des mono-interstitiels (stade I_E) selon le mécanisme de rotation-translation d'haltères $\langle 110 \rangle$, comme prédit par la DFT. Nous avons également montré que les di- et tri-interstitiels contribuent au stade de migration de petits agrégats d'auto-interstitiels (stade II). Autre résultat important, cette étude a prouvé que le stade III, très controversé, était dû à la migration de lacunes et de petits agrégats de type lacunaire. Nous avons montré que les agrégats L_2 , L_3 et L_4 avaient des énergies de migration inférieures à celle d'une mono-lacune : ils sont donc immédiatement mobiles, dès qu'ils sont formés à la suite de la migration des lacunes au stade III. Il a été suggéré que ces petits agrégats pouvaient être les défauts anisotropes détectés par les expériences de *Magnetic After Effect* (MAE). Il est important de souligner que si seules les mono-lacunes contribuaient au stade III, et non aussi les petits agrégats lacunaires, les expériences de recuit de résistivité et de MAE ne pourraient pas être réconciliées.

L'excellent accord entre modélisation et expérience, non seulement dans le cas de fer pur mais également pour les alliages fer-carbone, confirme l'interprétation par la DFT des mécanismes physiques à l'origine des différents stades. Par exemple, la suppression du stade I_E en présence de carbone confirme l'interaction attractive de C et I. En outre, le succès de la simulation des stades à haute température, avec la suppression du stade III et la reproduction des différents pics successifs, valide quantitativement les prédictions de la DFT sur la diminution par le carbone de la mobilité effective des lacunes et des petits agrégats lacunaires.

Chu Chun Fu et François WILLAIME,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] C. DOMAIN et C. BECQUART S., « *Ab initio* calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys », *Phys. Rev. B*, **65** (2002), p. 024103.
- [2] C.C. FU, F. WILLAIME et P. ORDEJON, « Stability and Mobility of Mono- and Di-Interstitials in α -Fe », *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004), p. 175503.
- [3] S. TAKAKI, J. FUSS, H. KUGLER, U. DEDEK and H. SCHULTZ, « The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation », *Radiat. Eff. Defects Solids*, **79** (1983), p. 87.
- [4] C.C. FU, J. DALLA TORRE, F. WILLAIME, J.-L. BOCQUET et A. BARBU, « Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron », *Nat. Mater.* **4** (2005), pp. 68-74.
- [5] D. NGUYEN-MANH, A. P. HORSFIELD et S. L. DUDAREV, « Self-interstitial atom defects in bcc transition metals: Group-specific trends », *Phys. Rev. B*, **73** (2006), p. 020101.
- [6] F. WILLAIME, C. C. FU, M.C. MARINICA et J. DALLA TORRE, « Stability and mobility of self-interstitials and small interstitial clusters in α -iron: ab initio and empirical potential calculations », *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. B*, **228** (2005), p. 92.
- [7] D.A. TERENCEV, T.P.C. KLAVER, P. OLSSON *et al.*, « Self-Trapped Interstitial-Type Defects in Iron », *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), p. 145503.
- [8] C. C. FU, E. MESLIN, A. BARBU, F. WILLAIME et V. OISON, « Effect of C on vacancy migration in α -iron », *Solid State Phenomena*, **139** (2008), p. 157.
- [9] A. VEHANEN, P. AUTOJARVI, J. JOHANSSON and J. YII-KAUPPILA, « Vacancies and carbon impurities in α -iron: Electron irradiation », *Phys. Rev. B*, **25** (1982), p. 762.
- [10] T. JOURDAN, C.C. FU, L. JOLY *et al.*, « Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped α -iron », *Physica Scripta*, **T145** (2011), p. 014049.

Énergétique et cinétique de l'hélium dans le fer et les alliages à base de fer

L'irradiation par des neutrons de forte énergie crée non seulement des défauts intrinsèques, *i.e.* des lacunes (V) et des auto-interstitiels (SIAs, pour *self-interstitial atoms*), mais également une grande quantité d'hélium (He) et d'hydrogène (H) par des réactions nucléaires. Les matériaux de structure des futurs réacteurs de fusion et des réacteurs à neutrons rapides (RNR) peuvent être sujets au gonflement, à la fragilisation intra- et inter-granulaire, à cause de l'accumulation de l'hélium. Dans le but de comprendre ces phénomènes macroscopiques, les propriétés énergétiques et la mobilité des atomes d'He, ainsi que leur interaction avec d'autres défauts, doivent être étudiées précisément.

Description de l'hélium dans le fer α par des méthodes *ab initio*

Plusieurs études *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées depuis 2005. Bien que l'hélium soit un atome à couche électronique remplie, de nombreuses questions restent à élucider au moyen des méthodes de structure électronique. En particulier, quelle est la nature précise des interactions He-He, d'une part, et entre un atome de la matrice et un atome d'He dans un métal ferromagnétique comme le fer cubique centré (cc), d'autre part ? Quel est le mécanisme de germination des bulles observées expérimentalement ?

Pour répondre à ces questions, les premiers calculs DFT à ce sujet [1], [2] et [3] ont été consacrés à la stabilité de l'atome d'hélium en site substitutionnel et dans divers sites interstitiels (notés He_{sub} et He_{int} dans la suite), à l'énergie de migration de l'hélium, ainsi qu'à l'interaction de l'hélium avec des lacunes et des auto-interstitiels dans le Fe- α . Toutes les études DFT prédisent que le site de mise en solution le plus favorable pour l'hélium est le site substitutionnel, suivi du site tétraédrique puis du site octaédrique. La différence d'énergie de formation entre le site substitutionnel et le site tétraédrique est faible, environ 0,2 eV. Ces résultats sont en contradiction avec des résultats précédents obtenus par des potentiels empiriques utilisant le potentiel Fe-He de WILSON [4]. D'après ces résultats, le site octaédrique est plus stable que le site tétraédrique, et de manière plus significative, la différence d'énergie de formation entre le site substitutionnel et le site interstitiel préférentiel est de 2,1 eV, contre 0,2 eV en DFT. Comme décrit ci-dessous, de telles différences sur des propriétés énergétiques élémentaires peuvent avoir un rôle important dans la prédiction des propriétés de diffusion de He dans Fe.

À la suite des études DFT, de nouveaux potentiels empiriques ont été développés pour décrire de manière plus précise les interactions fer-hélium. Il est important de noter qu'un simple potentiel de paires répulsif permet de reproduire les caractéristiques énergétiques principales de l'hélium dans le fer prédites par la DFT [5].

L'auto-piégeage des atomes d'hélium et leur interaction avec les auto-défauts

La forte répulsion entre les atomes de Fe et d'He est en accord avec la très faible solubilité de l'hélium dans le fer. En conséquence, les atomes d'He interstitiels tendent à se lier entre eux, même en l'absence de lacunes ou d'autres défauts structuraux. En effet, la force motrice pour l'agglomération d'hélium est la répulsion forte Fe-He plutôt qu'une attraction He-He. L'état de plus basse énergie de petits amas He_n (fig. 131, droite) présente une structure plutôt compacte. Ces petits amas introduisent des distorsions locales du réseau de façon significative, ce qui augmente la distance interatomique entre certaines paires Fe-He. D'après les énergies de dissociation présentées sur la figure 131 (gauche), l'émission d'un auto-interstitiel, qui produit une lacune, est plus favorable énergétiquement que l'émission d'un hélium interstitiel pour des amas He_n avec $n \geq 4$. Ce phénomène d'auto-piégeage des atomes d'He peut constituer le premier stade de germination des bulles d'hélium. Par exemple, ce mécanisme est tout à fait compatible avec la présence de bulles observées à basse température, alors que les lacunes sont immobiles dans le fer à ces températures.

Une autre conséquence, plus évidente, de la répulsion Fe-He, est la tendance de l'hélium à former des complexes avec des lacunes. Il est intéressant de noter que la force de liaison entre un défaut (He_{int} , SIA ou V) et un amas $He_n V_m$ dépend principalement de la densité d'hélium dans l'amas, *i.e.*, le rapport n/m [2] et [3]. À température finie, ce rapport n/m peut être modifié par l'émission d'atomes He, d'auto-interstitiels ou de lacunes selon l'énergie de dissociation de ces mécanismes. Plus précisément, l'énergie de dissociation dépend clairement du rapport n/m (fig. 132). En particulier, et contrairement aux amas He_n , l'émission d'un auto-interstitiel par un amas contenant au moins une lacune est toujours moins favorable que l'émission d'atomes d'He interstitiels. On peut donc s'attendre à ce que les amas $He_n V_m$ sur-pressurisés émettent des

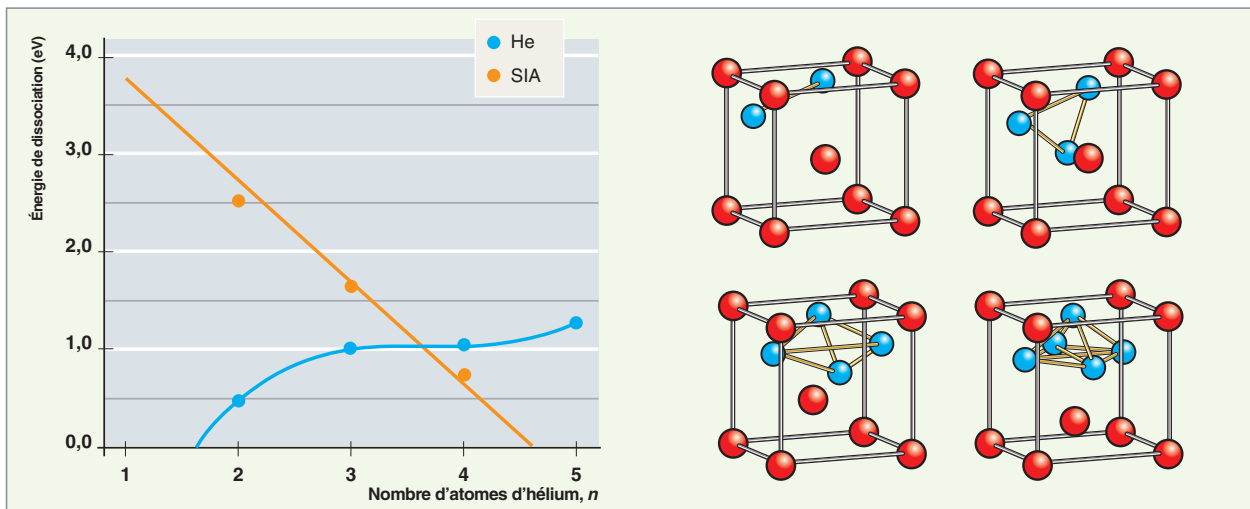


Fig. 131. À gauche : énergies de dissociation d'un He_{int} ou d'un atome auto-interstitiel (SIA) depuis un amas He_n. À Droite : vue schématique des amas He_n interstitiels de plus basse énergie avec n = 2, 3, 4 et 5, où les atomes sont dans leur position optimale. Les sphères bleues et rouges représentent les atomes He et Fe respectivement.

atomes d'He, tandis que les amas sous-pressurisés émettent des lacunes, pour atteindre un rapport n/m optimal égal à environ 1,3, selon les calculs DFT menés sur des petits amas. En pratique, la situation est, bien sûr, beaucoup plus complexe. Le contenu en hélium des bulles est fortement influencé par les conditions d'irradiation, la microstructure, etc.

La diffusion de l'hélium dans le fer α

Pour comprendre la diffusion à longue distance de He, les mécanismes élémentaires de migration de He doivent être connus. Il a été montré par DFT qu'un hélium interstitiel peut migrer de façon presque athermique d'un site tétraédrique à

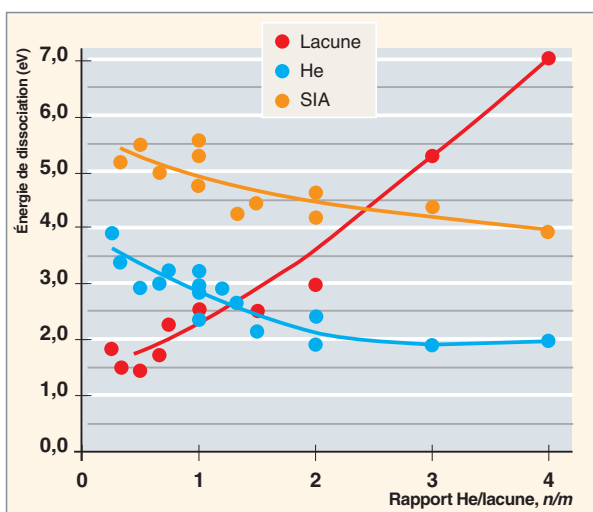


Fig. 132. Énergies de dissociation d'un He_{int}, d'un auto-interstitiel ou d'une lacune pour des amas He_nV_m en fonction du rapport du nombre d'atomes d'He sur le nombre de lacunes n/m. Ici, n va de 0 à 4 et m de 1 à 4.

un autre, avec une énergie d'activation de seulement 0,06 eV [2]. De plus, divers mécanismes de migration pour l'hélium substitutionnel – lacunaire, dissociatif, de remplacement (*kick-out*) ou d'échange – ont été proposés depuis quelques décennies et décrits par H. TRINKAUS *et al.* [6].

Nous avons réexaminé avec la DFT ces mécanismes, dans le but d'en donner une vision plus quantitative. Le premier mécanisme nécessite une autre lacune. L'atome d'hélium saute sur une position interstitielle entre deux lacunes, formant ainsi un complexe HeV₂. On peut donc s'attendre à ce que la diffusion d'un atome d'He par le mécanisme lacunaire soit gouvernée par la migration de l'amas HeV₂, sans dissociation totale [2]. L'énergie d'activation correspondante a été estimée à 1,1 eV (fig. 133). En principe, la migration d'amas HeV_m de plus grande taille contribue aussi au mécanisme lacunaire. Des études complémentaires doivent être menées pour confirmer ce point.

L'He substitutionnel peut aussi migrer par le mécanisme dissociatif, qui peut être décrit comme suit : quand un He substitutionnel se dissocie de sa lacune, il migre entre des sites interstitiels jusqu'à ce qu'il soit piégé par une autre lacune. La réaction correspondante peut être écrite comme :



Les deux grandeurs importantes pour le mécanisme dissociatif sont donc l'énergie de migration de l'He interstitiel et la différence d'énergie entre He_{sub} et He_{int}. La première valeur est donnée par l'énergie de migration de He_{tetra} (0,06 eV). Concernant la différence d'énergie entre He_{sub} et He_{int}, la DFT prédit une valeur significativement plus basse que celle obtenue avec des potentiels empiriques, ce qui rend le mécanisme dissociatif plus probable [2]. Par exemple, les valeurs

dans le « régime de lacune thermique » sont 0,2 eV et 2,1 eV respectivement.

Le mécanisme dissociatif doit dominer, par rapport au mécanisme lacunaire, quand la concentration de lacunes est faible, par exemple en condition d'équilibre thermique, ou sous irradiation quand la plupart des lacunes sont piégées par des impuretés (e.g. C, N) ou éliminées aux puits tels que les surfaces et les joints de grains. À l'inverse, le mécanisme lacunaire doit dominer quand il y a une sursaturation de lacunes libres. Plus de détails et des expressions pour les énergies de migration effectives sont donnés dans la référence [2].

Sous irradiation, le **mécanisme de kick-out*** entre en jeu et peut même devenir prépondérant en présence d'une forte concentration de SIAs mobiles. Quand un auto-interstitiel s'approche d'un He substitutionnel, une réaction de recombinaison-remplacement (kick-out) se produit. En effet, la DFT prédit que la réaction $\text{He}_{\text{sub}} + \text{SIA} \rightarrow \text{He}_{\text{int}}$ s'accompagne d'une forte diminution d'énergie (3,6 eV). En d'autres termes, l'énergie gagnée à recombinaison une paire de Frenkel (5,9 eV) l'emporte sur l'énergie perdue quand un atome d'He est déplacé depuis sa position substitutionnelle en position tétraédrique, laissant une lacune libre.

La ségrégation de l'hélium aux joints de grains

L'accumulation d'hélium est connue pour son rôle dans la fragilisation intergranulaire dans les aciers. Il est donc important d'étudier les propriétés énergétiques et cinétiques de l'hélium dans les joints de grains, ainsi que son effet sur la cohésion desdits joints.

Du fait de l'existence d'une grande variété de joints de grains, notre étude par DFT de la ségrégation de l'hélium ne peut être exhaustive. Notre but est de trouver des tendances communes et de les corréliser avec des caractéristiques des divers joints de grains. Dans le cas particulier de l'hélium, on peut s'attendre à ce que le volume libre des joints joue un rôle important.

Après avoir considéré l'hélium dans des joints de flexion symétriques possédant des axes de rotation, des énergies de formation et des structures différentes, quelques caractéristiques communes intéressantes ont pu être identifiées [12].

En premier lieu, comme attendu, l'hélium tend à ségréger dans tous les joints, c'est-à-dire que l'énergie de formation d'un atome d'He au niveau d'un joint de grains est toujours plus faible que dans le volume. Cette tendance semble s'accroître si le volume libre des joints augmente.

Un résultat moins évident concerne la diffusion de l'hélium aux joints. Généralement, ceux-ci sont censés être des canaux de diffusion rapide pour les solutés. Il est intéressant de noter que les barrières de migration d'un hélium interstitiel le long des joints de grains considérés sont toutes plus hautes que celle correspondant à sa migration en volume. Par exemple, la valeur obtenue dans un joint de désorientation relativement faible est 0,13 eV, contre 0,06 eV dans le volume. Des valeurs encore plus élevées sont obtenues pour les autres joints. Au-delà de cette tendance commune, la valeur précise de l'énergie de migration dépend, bien sûr, des détails de la structure du joint. Ce résultat ne signifie pas nécessairement que la diffusion d'atomes d'hélium le long de joint est plus lente qu'en volume, parce que l'hélium interstitiel aux joints de grains peut diffuser plus rapidement que l'espèce dominante en volume : l'hélium substitutionnel. Au-delà des études *ab initio*, d'autres simulations cinétiques devraient être effectuées pour arriver à

une conclusion définitive, qui dépend de facteurs tels que la température du système et la quantité de lacunes présentes dans le réseau.

Un autre résultat concerne l'agglomération de l'hélium aux joints de grains. Les calculs DFT suggèrent que la formation de petits amas d'hélium aux joints est énergétiquement moins favorable que dans le volume. En outre, la configuration de plus basse énergie pour les amas dans les joints de grains correspond plutôt à des plaquettes (amas 2D) qu'à des structures compactes 3D. En effet, en présence d'un volume libre important, les répulsions Fe-He sont réduites.

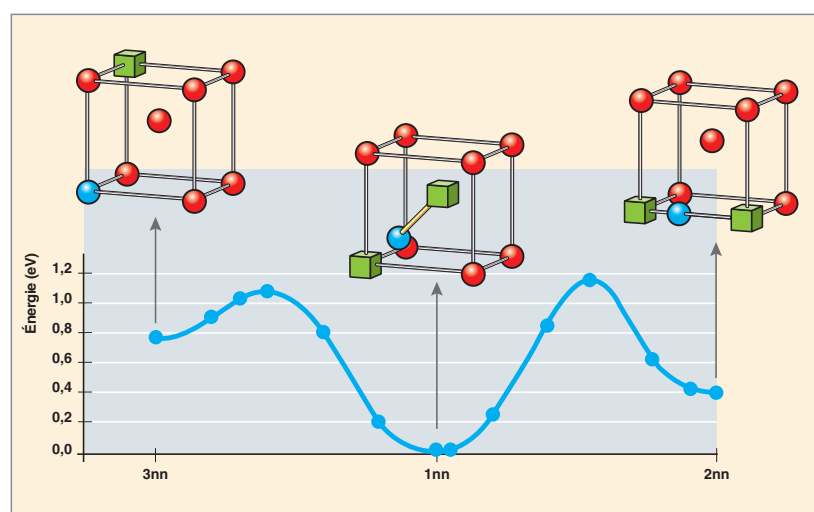


Fig. 133. Représentation schématique du paysage énergétique du complexe HeV_2 avec les deux lacunes en configuration de premiers, deuxièmes et troisièmes voisins (respectivement 1nn, 2nn et 3nn). Les atomes (sphères bleues pour He et rouges pour Fe) sont placés à leur position relaxée. Les lacunes sont symbolisées par des cubes.

Concernant l'effet de l'hélium sur la fragilisation intergranulaire, un atome d'hélium isolé peut diminuer de manière significative la cohésion du joint de grains, jusqu'à 3,0 eV par atome d'He. Nous confirmons donc que, suivant le critère thermodynamique de R. J. RICE et J. WANG [11], l'hélium participe à la fragilisation du joint, et cela même sans former de bulle.

Le rôle essentiel des impuretés

La comparaison directe de la modélisation avec les données expérimentales est toujours une tâche difficile. Cependant, elle est utile pour vérifier la validité des nombreuses hypothèses et approximations dans les modèles et les théories. De plus, les résultats de modélisation sont utiles en complément des expériences pour donner des indications sur les mécanismes physiques qui sous-tendent les phénomènes observés.

Pour mieux comprendre le comportement de He dans le fer, nous avons choisi de simuler une expérience modèle, à savoir des mesures de thermodésorption d'hélium pendant des recuits isothermes, après implantation d'He [7]. Nous avons adopté une approche multi-échelles, en paramétrant un modèle de Dynamique d'Amas sur les propriétés énergétiques et les mobilités obtenues dans notre étude DFT [8]. De cette manière, la simulation de l'expérience a pu être réalisée.

Les résultats d'une telle simulation représentent, en effet, un exemple intéressant pour illustrer comment la modélisation d'un système très simplifié peut ou non rendre compte des caractéristiques principales d'un matériau réel dans des conditions expérimentales.

Une première tentative a consisté à modéliser le comportement de l'hélium dans le fer pur. En procédant ainsi, la frac-

tion d'hélium désorbé est significativement sous-estimée dans toutes les expériences simulées (fig. 134a). Le désaccord suggère fortement que des ingrédients physiques importants ont été négligés dans le modèle.

Un des ingrédients négligés concerne les impuretés. En effet, aucun matériau réel ne peut être complètement pur. Dans le cas particulier de Fe, il contient toujours des impuretés interstitielles comme le carbone (C) ou l'azote (N), de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes par million (atpm). Nous avons donc réalisé une modélisation plus réaliste, en considérant l'He dans une matrice de fer contenant du carbone [8]. L'accord entre les modélisations et l'expérience s'améliore de manière significative (fig. 134b).

En fait, il est maintenant connu que le carbone piège les lacunes dans le fer. Ainsi, les données expérimentales montrent qu'une faible quantité de carbone peut être suffisante pour diminuer la mobilité effective des lacunes [9]. Par ailleurs, les calculs DFT ont montré que les amas carbone-lacune (par exemple VC, VC₂) sont très stables, avec des énergies de dissociation de l'ordre de 1,1 eV ou plus [10]. Ainsi, en présence de carbone, la population de très petits amas He-lacune, en particulier HeV (ou He_{sub}), domine par rapport aux complexes de plus grande taille.

Dans cette expérience, où le mécanisme dissociatif (He_{sub} ↔ He_{int} + V) pour la diffusion de He a été proposé comme mécanisme prépondérant [7], du fait du rapport He/V plutôt élevé, la présence de carbone semble augmenter la mobilité effective de l'hélium, et donc la cinétique de sa désorption.

Enfin, les résultats *ab initio* décrits ci-dessus sont utiles pour paramétrer les modèles cinétiques (voir *supra*, pp. 53-56, le chapitre intitulé « La simulation des dommages primaires dans

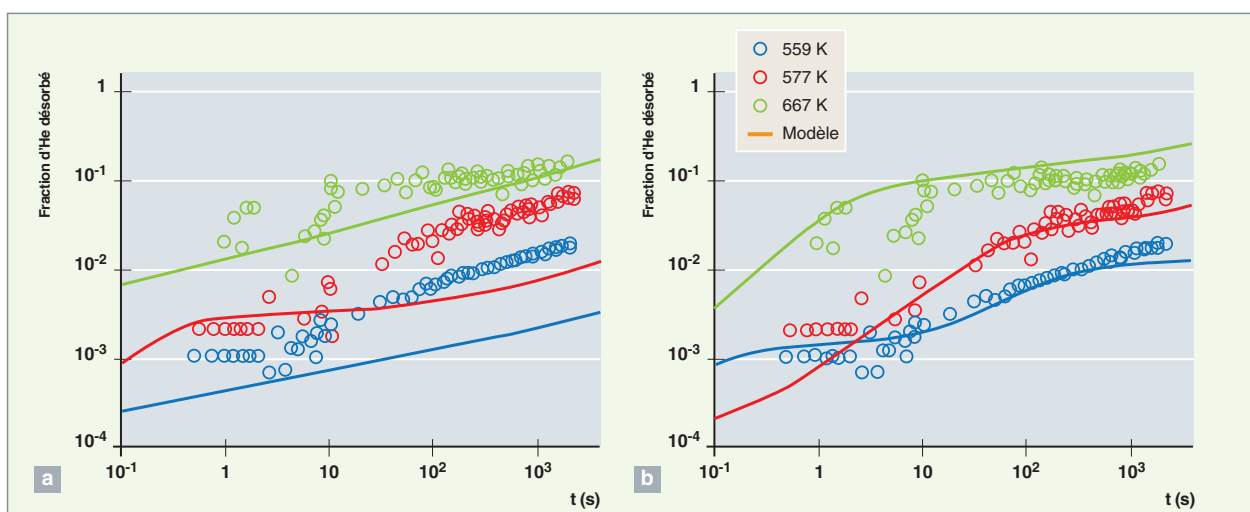


Fig. 134. Fraction d'He désorbé pendant un recuit isotherme, en fonction du temps (s). Comparaison entre les données expérimentales (symboles) et deux modélisations correspondant à He dans le Fe pur (a) et l'He dans le Fe contenant du C (b).

les matériaux en réacteur »), capables de prédire l'évolution de la microstructure du matériau, et *in fine*, les comportements macroscopiques tels que le gonflement en présence d'hélium.

Chu Chun Fu,

Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] T. SELETSKAIA, Y. N. OSETSKY et R. E. STOLLER, « Magnetic Interactions Influence the Properties of Helium Defects in Iron », *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), p. 046403.
- [2] C. C. FU et F. WILLAIME, « *Ab initio* study of helium in α -Fe: Dissolution, migration, and clustering with vacancies », *Phys. Rev. B*, **72** (2005), p. 064117.
- [3] C. C. FU et F. WILLAIME, « Interaction between helium and self-defects in α -iron from first principles », *Journal of Nuclear Materials*, **367-370** (2007), p. 244.
- [4] K. MORISHITA, R. SUGANO, B. D. WIRTH et T. DIAZ DE LA RUBIA, « Thermal stability of Helium-vacancy clusters in iron », *Nucl. Instr. Meth. B*, **202** (2003), p. 76, et références incluses.
- [5] N. JUSLIN et K. NORDLUND, « Pair potential for Fe-He », *Journal of Nuclear Materials*, **382** (2008), p. 143.
- [6] H. TRINKAUS et B. N. SINGH, « Helium accumulation in metals during irradiation-where do we stand? », *Journal of Nuclear Materials*, **323** (2003), p. 229.
- [7] R. VASSEN, H. TRINKAUS et P. JUNG, « Helium desorption from Fe and V by atomic diffusion and bubble migration », *Phys. Rev. B*, **44** (1991), p. 4206.
- [8] C. J. ORTIZ, M. J. CATURLA, C. C. FU et F. WILLAIME, « Influence of carbon on the kinetics of He migration and clustering in α -Fe from first principles », *Phys. Rev. B*, **80** (2009), p. 134109.
- [9] S. TAKAKI, J. FUSS, H. KUGLER, U. DEDEK et H. SCHULTZ, « The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation », *Radiat. Eff.*, **79** (1983), p. 87.
- [10] C. C. FU, E. MESLIN, A. BARBU, F. WILLAIME et V. OISON, « Effect of C on Vacancy Migration in α -Iron », *Solid State Phenomena*, **139** (2008), p. 157.
- [11] R. J. RICE et J.-S. WANG, « Embrittlement of interfaces by solute segregation », *Mater. Sci. Eng., A* **107** (1989), p. 23.
- [12] L. ZHANG, C. C. FU et G.H. LU, « Energetic landscape and diffusion of He in α -Fe grain boundaries from first principles », *Phys. Rev. B*, **87** (2013), p. 134107.

L'évolution de la microstructure des alliages de Zr

Les alliages de zirconium sont utilisés industriellement comme matériau de structure et de gainage pour les assemblages combustibles des réacteurs à eau sous pression (REP). Afin d'améliorer la sûreté, ainsi que la performance des assemblages combustibles, il est essentiel de disposer d'une bonne prédiction de l'évolution des propriétés mécaniques et de l'évolution dimensionnelle de ces matériaux sous irradiation. Or, ces évolutions sont directement liées à la modification de la microstructure. C'est pour cette raison qu'une démarche de modélisation physique de la microstructure des alliages de zirconium sous irradiation a été mise en œuvre au CEA.

Des défauts ponctuels qui diffusent de façon anisotrope

En réacteur, les alliages de zirconium subissent un flux de neutrons rapides qui déplacent les atomes de leur site cristallin, produisant des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) qui diffusent dans le cristal et s'agglomèrent pour former des amas. Dans les alliages de zirconium, de structure hexagonale compacte, les défauts ponctuels et les amas possèdent certaines propriétés qui ne sont pas observées dans les matériaux cubiques. Ainsi, il est souvent considéré que la diffusion des défauts ponctuels se produit de façon anisotrope. En particulier, certains calculs atomistiques, résumés dans l'article de revue [1], montrent que la diffusion des lacunes est faiblement anisotrope, alors que la diffusion des atomes

auto-interstitiels se produit plus rapidement suivant le plan de base que suivant l'axe $\langle c \rangle$ (fig. 135). Une autre spécificité du zirconium et de ses alliages, par rapport aux métaux de structure cubique est la présence de plusieurs types d'amas de défauts ponctuels. Ces amas se présentent sous la forme de disques et constituent des boucles de dislocations. Dans le zirconium, on trouve des boucles de dislocations de **vecteur de Burgers*** $\langle a \rangle$ situées suivant les plans prismatiques de la maille hexagonale compacte [1] (fig. 135). Ces boucles apparaissent dès les faibles doses d'irradiation et sont soit lacunaires, soit interstitielles, contrairement aux métaux cubiques, où seules des boucles interstitielles sont observées. La coexistence des boucles $\langle a \rangle$ lacunaires et interstitielles dans le zirconium n'est d'ailleurs pas réellement comprise du point de vue théorique. Ces boucles $\langle a \rangle$ sont de petite taille et sont présentes en grande densité dans le matériau (pour une irradiation dans des conditions REP), expliquant ainsi le durcissement important observé à l'échelle macroscopique. De plus, on observe à l'échelle du monocristal un phénomène d'allongement suivant le plan de base de la structure hexagonale compacte et de raccourcissement suivant la direction $\langle c \rangle$, appelé « **croissance*** ». Ce phénomène présente un premier stade transitoire rapide, puis un stade stationnaire caractérisé par une faible vitesse de déformation (pour les alliages recristallisés).

À plus forte dose, de nouveaux amas de défauts ponctuels apparaissent : les boucles à composante $\langle c \rangle$ (fig. 135). Ces

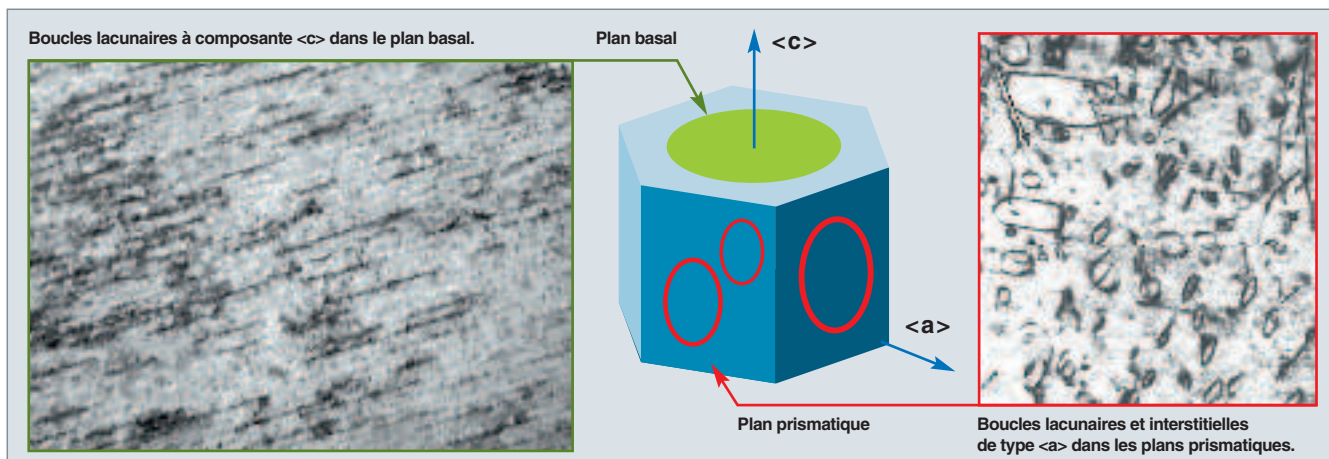


Fig.135. Boucles (lacunaires) à composante $\langle c \rangle$ dans les plans de base et boucles (lacunaires et interstitielles) de type $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques à l'intérieur d'un matériau de structure hexagonale compacte.

boucles sont situées dans les plans de base et sont exclusivement de nature lacunaire. L'apparition de ces boucles lacunaires explique le raccourcissement supplémentaire suivant l'axe $\langle c \rangle$, et donc le phénomène d'accélération de croissance des alliages de zirconium, caractérisé par une vitesse de déformation plus élevée, qui se produit à l'échelle macroscopique sans contrainte appliquée.

L'évolution de la microstructure du zirconium sous irradiation

Afin de prédire l'évolution de la microstructure sous irradiation, et ainsi en déduire le durcissement ou la croissance des alliages de zirconium, F. CHRISTIEN et A. BARBU [2] ont proposé d'utiliser la simulation par **dynamique d'amas***. Ce modèle, initialement développé pour les matériaux cubiques [3], a été adapté au cas des alliages de zirconium. Les auteurs ont notamment pris en compte la différence d'anisotropie de diffusion entre les lacunes et les auto-interstitiels de façon originale, en s'appuyant sur la théorie développée par C.H. Woo [4]. Cet auteur considère que la différence d'anisotropie de diffusion affecte le biais de capture des défauts ponctuels par les dislocations, c'est-à-dire la différence d'efficacité de capture des lacunes et des interstitiels par les dislocations. Grâce à cette approche, il a été possible de reproduire un certain nombre de données expérimentales, comme l'évolution de la densité de boucles interstitielles en fonction

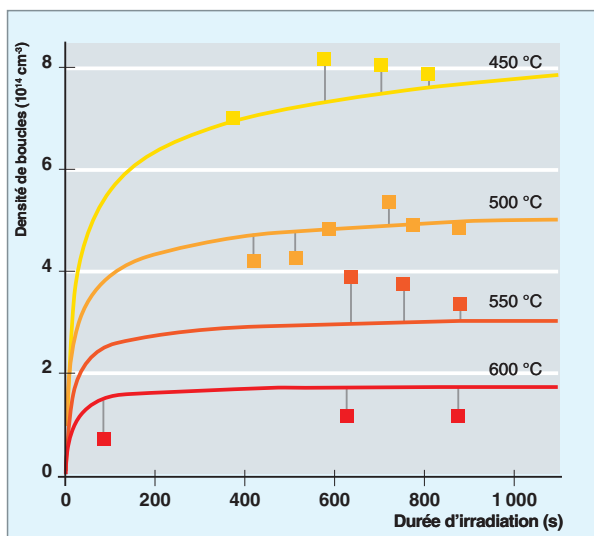


Fig. 136. Évolution de la densité de boucles interstitielles avec le temps d'irradiation (électrons de 1 MeV), à différentes températures. La simulation (en ligne continue) est comparée aux données expérimentales de C. HELLIO *et al.* [6].

de la dose et de la température d'irradiation (fig. 136). Les auteurs montrent notamment que, lors de l'irradiation d'une lame mince avec des électrons, la nature des boucles créées dépend de l'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ par rapport aux surfaces libres (fig. 137). Si l'angle λ entre l'axe $\langle c \rangle$ et la normale à la surface est faible, la migration préférentielle des interstitiels dans le plan de base participe fortement à la germination et à la croissance de boucles interstitielles. Pour des angles élevés, les interstitiels migrent rapidement à la surface, laissant une population de lacunes qui peuvent s'agglomérer et former des boucles lacunaires.

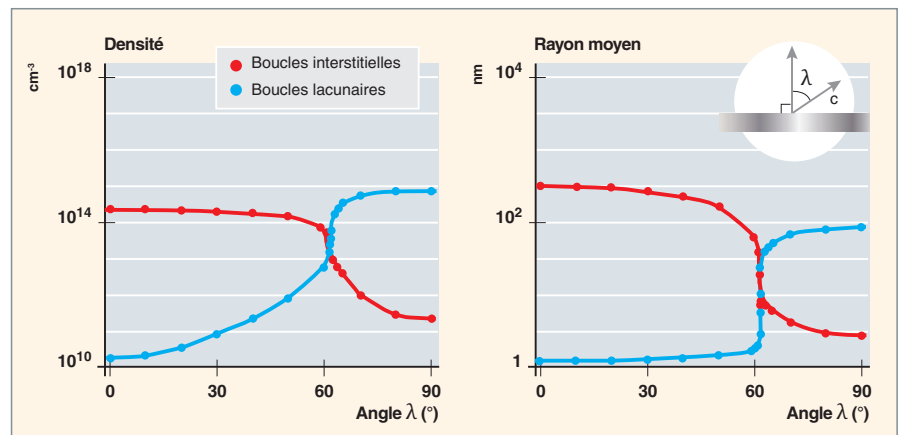


Fig. 137. Évolution de la densité et du rayon des boucles lacunaires et interstitielles, en fonction de l'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ par rapport à la normale à la lame mince pour des irradiations aux électrons de 1 MeV à une dose de 10 dpa, à 300 °C.

La croissance des alliages de Zr sous irradiation

F. CHRISTIEN et A. BARBU ont ensuite appliqué leur modèle à la simulation de la **croissance*** des alliages de zirconium sous irradiation [5]. La simulation de l'apparition de boucles $\langle a \rangle$ interstitielles permet de rendre compte des premières phases de croissance. De plus, la prise en compte de germes de boucles $\langle c \rangle$ permet de rendre compte de la phase d'accélération de croissance (fig. 138) observée ici à partir de 4 dpa*.

Fluage et durcissement des alliages de zirconium

Enfin, le modèle de dynamique d'amas a été appliqué par J. RIBIS *et al.* [8] à une tout autre problématique. En choisissant un terme d'irradiation nul, il est possible de simuler l'évolution des défauts ponctuels, lors d'un traitement thermique. Cette situation peut apparaître lors du transport de l'assemblage combustible, après utilisation, vers le site de retraitement ou d'entreposage de longue durée. En effet, dans ces conditions, la puissance résiduelle du combustible peut conduire à une élévation importante de la température des crayons (envi-

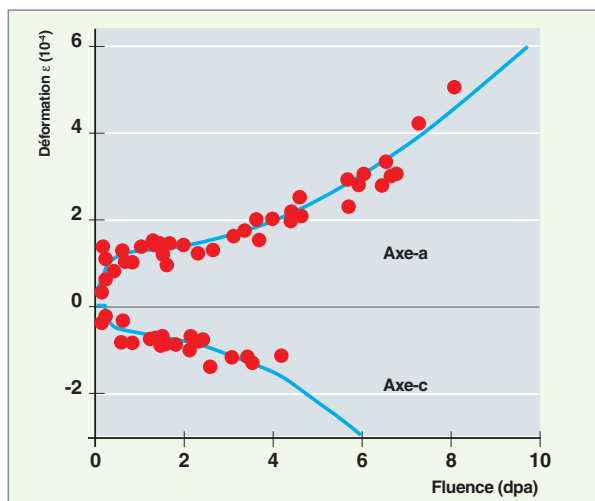


Fig. 138. Croissance d'un monocristal de zirconium à 280 °C, en fonction de la dose d'irradiation, prédite par la dynamique d'amas (ligne continue) et mesurée expérimentalement par A. ROGERSON *et al.* [7] (symboles).

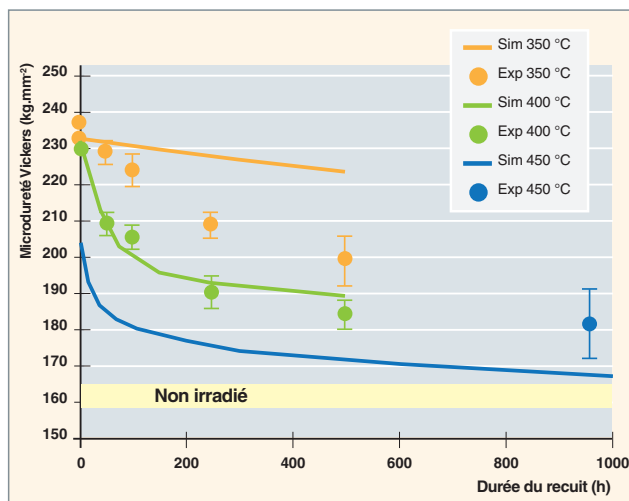


Fig. 140. Évolution de la dureté, lors de recuits réalisés à différentes températures. Les résultats de la simulation (lignes continues associées aux symboles) sont comparés aux données expérimentales (symboles seuls).

ron 400 °C), produisant également une augmentation de la pression des gaz de fission. Lors de cette étape, le dommage d'irradiation, sous forme de boucles de dislocations, peut être partiellement recuit, modifiant ainsi les propriétés mécaniques du matériau. Le comportement en **fluage***, qui se produit sous l'effet de la contrainte due aux gaz de fission, peut ainsi être affecté par ce recuit, de même que le comportement mécanique après le transport, lors des maintenances dans la piscine. Afin de prédire l'évolution des propriétés mécaniques, lors de ces étapes, le modèle de dynamique d'amas a été utilisé. Une microstructure initiale de boucles à la fois lacunaires et interstitielles a été introduite. Le modèle de dynamique d'amas a permis de simuler l'évolution de la distribution de boucles de dislocations, au cours du temps, lors du recuit (fig. 139). Le durcissement ΔH_v a été estimé grâce à une rela-

tion faisant intervenir le libre parcours moyen L des dislocations entre les obstacles qui s'opposent à leur mouvement :

$$\Delta H_v = \frac{C\mu b}{L} = C\mu b \sqrt{N\langle d \rangle},$$

où C est une constante, μ est le module de cisaillement, b est le vecteur de Burgers. La densité de boucles N et le diamètre moyen $\langle d \rangle$ sont obtenus par les calculs de dynamique d'amas. Nous avons pu ainsi montrer qu'il était possible de prédire la restauration du durcissement d'irradiation (fig. 140) [8].

Fabien ONIMUS et Thomas JOURDAN,
Département des matériaux pour le nucléaire

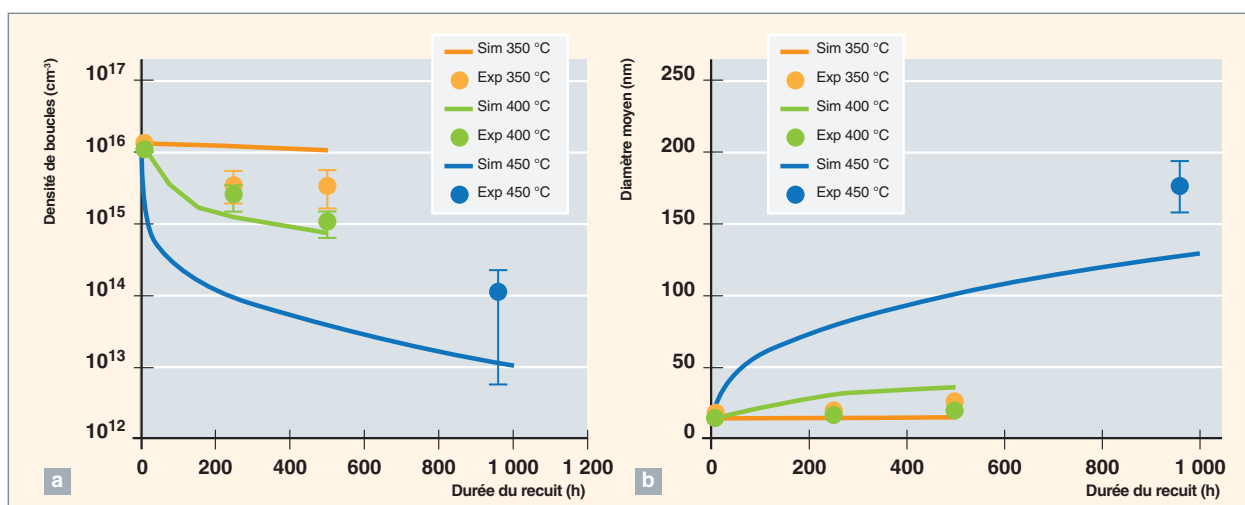


Fig. 139. Évolution de la densité de boucles (a) et de leur taille (b), lors de recuits réalisés à différentes températures. Les résultats de la simulation (lignes continues associées aux symboles) sont comparés aux données expérimentales (symboles seuls).

► Références

- [1] F. ONIMUS et J.-L. BÉCHADE, « Radiation effects in zirconium alloys », Chapter 4.01 in: *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, R. Könings Ed., **4** (2012), pp. 1-31.
- [2] F. CHRISTIEN et A. BARBU, « Effect of self-interstitial diffusion anisotropy in electron-irradiated zirconium: A cluster dynamics modeling », *Journal of Nuclear Materials*, **346** (2005), pp. 272-281.
- [3] A. HARDOUIN DUPARC, C. MOINGEON, N. SMETNIANSKY-DE-GRANDE et A. BARBU, « Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1 MeV electron irradiations », *Journal of Nuclear Materials*, **302** (2002), pp. 143-155.
- [4] C.H. WOO, « Theory of irradiation deformation in non-cubic metals: Effects of anisotropic diffusion », *Journal of Nuclear Materials*, **159** (1988), pp. 237-256.
- [5] F. CHRISTIEN et A. BARBU, « Cluster Dynamics modelling of irradiation growth of zirconium single crystals », *Journal of Nuclear Materials*, **393** (2009), pp. 153-161.
- [6] C. HELLIO, C. H. DE NOVION et L. BOULANGER, « Influence of alloying elements on the dislocation loops created by Zr⁺ ion or by electron irradiation in zirconium », *Journal of Nuclear Materials*, **159** (1988), pp. 368-378.
- [7] A. ROGERSON et R. H. ZEE, « High fluence irradiation growth in single crystal zirconium at 553 K », *Journal of Nuclear Materials*, **151** (1987), pp. 81-83.
- [8] J. RIBIS, F. ONIMUS, J.-L. BÉCHADE, S. DORIOT, A. BARBU, C. CAPPELAERE et C. LEMAIGNAN, « Experimental study and numerical modelling of the irradiation damage recovery in zirconium alloys », *Journal of Nuclear Materials*, **403** (2010), pp. 135-146.

Cinétique de ségrégation provoquée par l'irradiation dans les aciers austénitiques

L'irradiation crée dans les matériaux des défauts ponctuels en excès (des lacunes : sites vacants et des auto-interstitiels : deux atomes partageant un même site), qui s'éliminent en se recombinaison entre eux ou en s'annihilant sur les défauts préexistants de la microstructure, tels que les surfaces, les **joints de grains*** ou les **dislocations*** . L'irradiation maintient ainsi des flux permanents de **défauts ponctuels*** vers les puits de défauts. En raison de son mécanisme de diffusion, le défaut produit un déplacement des atomes, comme, par exemple, la lacune qui migre en s'échangeant avec l'un des atomes proches voisins. Le couplage cinétique entre les défauts et les atomes donne donc naissance à un flux de matière sous irradiation. Dans le cas d'un transport préférentiel de l'un des composants de l'alliage, une variation locale de la composition chimique à proximité des puits apparaît. Ce phénomène appelé « ségrégation induite par l'irradiation » (SII) est très courant dans les alliages et a des conséquences technologiques importantes. Dans le cas particulier des aciers **austénitiques*** , on suspecte que l'appauvrissement en Cr aux joints de grains joue un rôle non négligeable dans la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation. Aussi, de nombreuses expériences ont-elles été menées pour déterminer la variation de la SII avec la composition de l'alliage, l'addition d'impuretés, le flux et le temps d'irradiation, la nature des particules d'irradiation (électrons, ions, ou neutrons), le traitement de recuit avant l'irradiation, et la nature des joints de grains [1].

Description du phénomène

La variation de la composition locale à proximité des puits, aussi appelée « ségrégation », peut atteindre quelques dizaines de pourcents atomiques et s'étale sur des distances de cinq à vingt nanomètres, à proximité des défauts étendus (un exemple de profil est montré dans la figure 141). On observe la SII par spectroscopie AUGER en relevant la concentration moyenne à la surface de l'échantillon après fracture intergranulaire, par **Microscopie Électronique en Transmission* (MET*)** avec une analyse chimique le long des profils de ségrégation, et plus récemment par **Sonde Atomique Tomographique* (SAT)** .

Du fait que la ségrégation induite par irradiation (SII) résulte d'une production permanente de défauts, non seulement la cinétique d'établissement des profils de ségrégation, mais également le profil stationnaire atteint, dépendent des flux des défauts ponctuels et de leur couplage avec le flux des

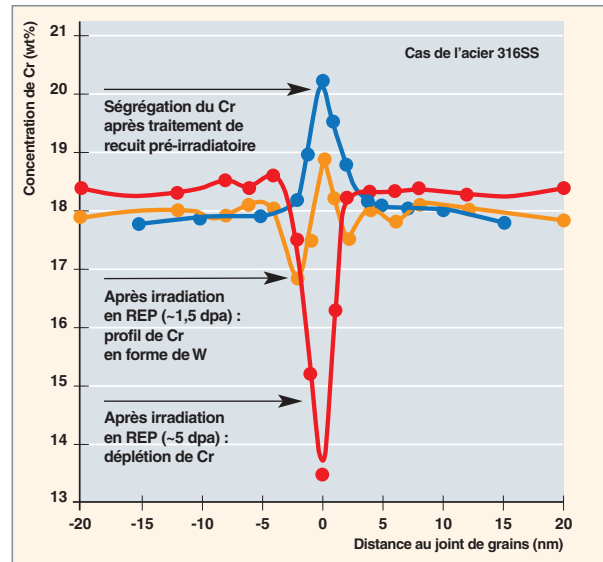


Fig. 141. Profils de concentration en chrome, au voisinage d'un joint de grains dans un acier 316, après des irradiations aux neutrons de 1,5 et 5 dpa. Reproduction à partir de [2].

espèces. L'analyse des couplages de flux entre le soluté et les lacunes mis en jeu sous irradiation fait apparaître deux cas limites qui sont illustrés dans la figure 142. Dans les deux cas, le flux total des atomes doit être égal et de direction opposée au flux total des lacunes : (a) les flux de A et B sont dans la direction opposée au flux des lacunes, on s'attend à un enrichissement en B, à proximité du puits de lacune, si le coefficient de diffusion de A est plus grand que celui de B ($d_{AV} > d_{BV}$) et à un appauvrissement dans le cas opposé ; (b) les flux de A et B peuvent ne pas être dans la même direction, si la lacune est suffisamment liée avec le soluté B pour pouvoir l'entraîner dans son déplacement vers les puits. Les couplages de flux avec les interstitiels produisent systématiquement des flux de A et B dans la même direction que le flux des interstitiels avec, dans ce cas, un enrichissement en A si le coefficient de diffusion de A est plus grand que celui de B ($d_{AI} > d_{BI}$).

La ségrégation n'apparaît que si le flux de défauts vers les puits est suffisant, ce qui n'arrive qu'à des températures entre 0,3 et 0,6 fois la température de fusion. À plus basse température, les lacunes sont immobiles et les défauts s'éliminent par recombinaison mutuelle. À plus haute température, la concentration des défauts créés par l'irradiation est négligeable devant la concentration d'équilibre des lacunes. La

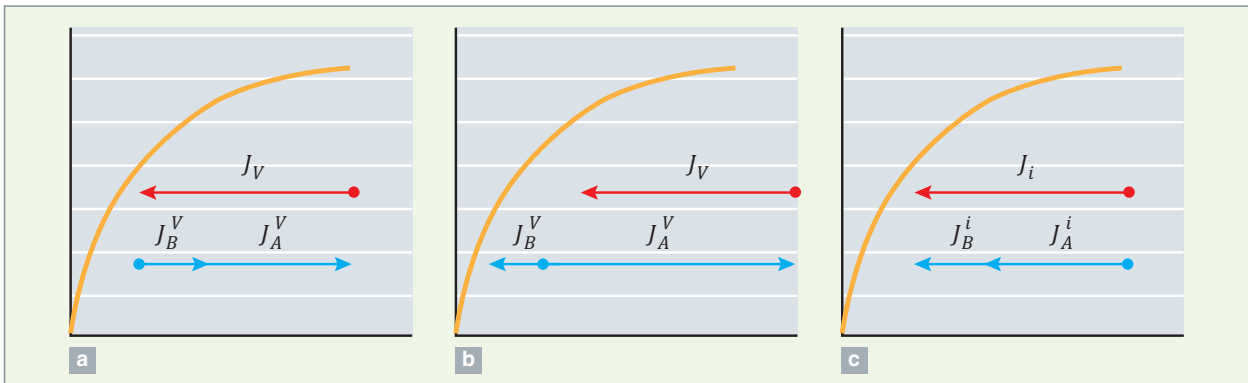


Fig. 142 : Mécanismes de ségrégation dus au couplage de flux entre les défauts ponctuels et les solutés dans un alliage binaire A-B sous irradiation. Dans (a), un enrichissement en B a lieu quand $d_{AV} > d_{BV}$. Dans (b), quand les lacunes entraînent le soluté, un enrichissement en B a lieu. Dans (c) un enrichissement en A a lieu quand $d_{AI} > d_{BI}$.

dose d'irradiation et le taux d'irradiation K_0 que l'on exprime respectivement en dpa (nombre de défauts ponctuels créés par atome) et en dpa/s ont, eux aussi, un impact direct sur l'amplitude du flux des défauts et sur la SII.

Les modèles continus de la ségrégation produite par l'irradiation

Les premiers modèles consistaient à appliquer des équations de Fick généralisées pour exprimer les flux comme une combinaison linéaire des gradients de concentration des espèces, tendant à réduire les inhomogénéités de concentration. Les constantes de proportionnalité sont négatives et leurs valeurs absolues égales aux coefficients de diffusion. Ces modèles reproduisaient deux effets de l'irradiation : l'accélération de la diffusion due à une augmentation de la concentration de défauts ponctuels et la force motrice associée au gradient de concentration de défauts ponctuels. Cependant, les équations de Fick ne permettent pas d'établir un lien rigoureux entre les coefficients de diffusion intervenant dans un modèle sous irradiation et les coefficients du même nom mesurés dans des conditions thermiques. Un cadre théorique plus rigoureux, la thermodynamique des processus irréversibles, introduit une force motrice généralisée, qui correspond au gradient de potentiel chimique dans le cas spécifique d'un système isotherme et isobare. Le coefficient de proportionnalité L_{ij} reliant le flux de l'espèce i au gradient de potentiel chimique de l'espèce j est un coefficient de transport qui ne dépend pas de la force motrice et qui a donc le même sens dans un système hors et sous irradiation. Les couplages cinétiques sont représentés par les coefficients non diagonaux de la matrice des L_{ij} .

On estime les forces motrices généralisées à partir des dérivées secondes de l'énergie libre par rapport aux concentrations. Celles-ci sont fournies par des bases de données thermodynamiques, comme, par exemple, CALPHAD. Quant aux

coefficients cinétiques, on s'appuie sur des expériences de diffusion. Par exemple, la mesure de la vitesse de diffusion d'atomes isotopes de l'un des composants de l'alliage, déposés à la surface de l'échantillon, permet d'obtenir un coefficient de diffusion de traceur puis, *via* des modèles de diffusion simplifiés, les coefficients L_{ij} . Avec ce type d'approche, l'entraînement d'un soluté par la lacune ne peut pas être prédit. L'autre expérience de diffusion couramment mise en œuvre est le recuit d'interdiffusion. Elle consiste à produire des flux de matière contrôlés par un gradient de concentration de l'un des composants de l'alliage. Elle ne nécessite pas l'emploi d'un modèle de diffusion simplifié, mais elle ne permet pas de mesurer l'ensemble des couplages de flux, comme, par exemple, celui mis en jeu en présence d'un gradient de concentration des défauts ponctuels. Un bilan des différentes expériences de diffusion réalisées dans les aciers austénitiques et ferritiques nous amène à conclure que celles-ci ne fournissent qu'un petit nombre de valeurs des coefficients de diffusion intrinsèques à des températures élevées et sur un petit domaine de composition de l'alliage. Dans le cas de la diffusion par interstitiel, défaut principalement présent sous irradiation, les mesures de diffusion réalisées sous irradiation ne sont pas suffisamment convaincantes pour pouvoir être utilisées dans les modèles de diffusion. Par conséquent, à notre connaissance, une caractérisation complète des coefficients cinétiques pour un alliage donné n'a jamais été établie.

Les modèles atomiques de la ségrégation produite par l'irradiation

Une approche alternative est de calculer les coefficients cinétiques à partir d'une description à l'échelle atomique des fréquences de saut des défauts ponctuels. Dans le cas d'un alliage infiniment dilué, c'est-à-dire d'un métal pur contenant une très faible quantité d'atomes de soluté, les relations entre les coefficients L_{ij} et les fréquences de saut du défaut ponctuel sont établies, du moins dans les alliages avec des interactions

ne s'étendant qu'entre atomes premiers voisins [1]. De telles relations permettent une utilisation directe des fréquences de saut atomiques obtenues par les calculs *ab initio* et mènent à des modèles prédictifs de la SII. Dans le cas d'un alliage concentré, les fréquences de saut du défaut varient avec la configuration chimique autour du défaut. Le nombre de fréquences à considérer devient alors très grand et le calcul des coefficients L_{ij} se révèle particulièrement complexe. Ce n'est que tout récemment que l'on a pu développer un modèle de diffusion des interstitiels prenant en compte les effets d'ordre à courte distance sur les fréquences de saut [3].

La modélisation directe de la SII à l'échelle atomique, à partir de méthodes de cinétique chimique sur réseau ou de méthodes de Monte-Carlo cinétique atomique, est maintenant envisageable. Grâce à une meilleure connaissance des fréquences de saut due au développement des calculs *ab initio*, ces simulations fournissent une description de plus en plus fine de la thermodynamique et de la cinétique pour un alliage spécifique.

Le premier modèle atomique développé est un modèle de cinétique chimique sur réseau à une dimension qui inclut deux fréquences de saut activées thermiquement, l'une pour les lacunes et l'autre pour les interstitiels. Il y a encore quelques années, on ne disposait pas de valeurs *ab initio* des fréquences de saut et nous avons dû développer un modèle pour ces fréquences en s'appuyant sur des données thermodynamiques (diagrammes de phase, énergies de formation de la lacune et énergies de surface des métaux purs) et cinétiques (coefficients de diffusion de traceur). Les fréquences de saut

des interstitiels ont été ajustées pour reproduire les énergies de migration effectives obtenues à partir de mesures de recuit de résistivité. Ces modèles de fréquences de saut, dits de « liaisons coupées », dépendent de la concentration locale et décrivent à la fois la cinétique de retour vers l'équilibre thermodynamique et la SII dans les alliages concentrés. Ils ont été établis pour le système Ni-Cu [4] et le système ternaire Fe-Ni-Cr [5]. Les profils de ségrégation d'équilibre représentés dans la figure 143 sont contrôlés par la composition nominale, la température et deux contributions énergétiques, la première exprimée en fonction de l'énergie d'interface du joint de grains et la seconde en fonction des énergies d'ordre (énergies intervenant dans le calcul du diagramme de phase). La variation temporelle des concentrations des défauts et des atomes par plan résulte d'une compétition entre le flux moyen des espèces qui arrivent et de celles qui quittent le plan, d'un terme de recombinaison entre lacunes et interstitiels et d'un terme de production de défauts directement contrôlé par le taux d'irradiation. Dans la figure 143, la formation du profil de Cr intermédiaire sous la forme d'un « profil en W » est contrôlée à la fois par les propriétés thermodynamiques et les valeurs relatives des coefficients de transport entre Fe, Ni et Cr. Les paramètres thermodynamiques interviennent non seulement dans les coefficients de transport, mais également dans l'établissement d'un équilibre local entre la surface et le plan adjacent, expliquant ainsi l'allure oscillante du profil de Cr : une tendance à l'enrichissement dans les conditions d'équilibre qui entre en compétition avec une tendance à l'appauvrissement sous irradiation. Les profils qui en résultent sont en accord avec les observations expérimentales, même si les largeurs respectives des profils prédites sont plus petites que

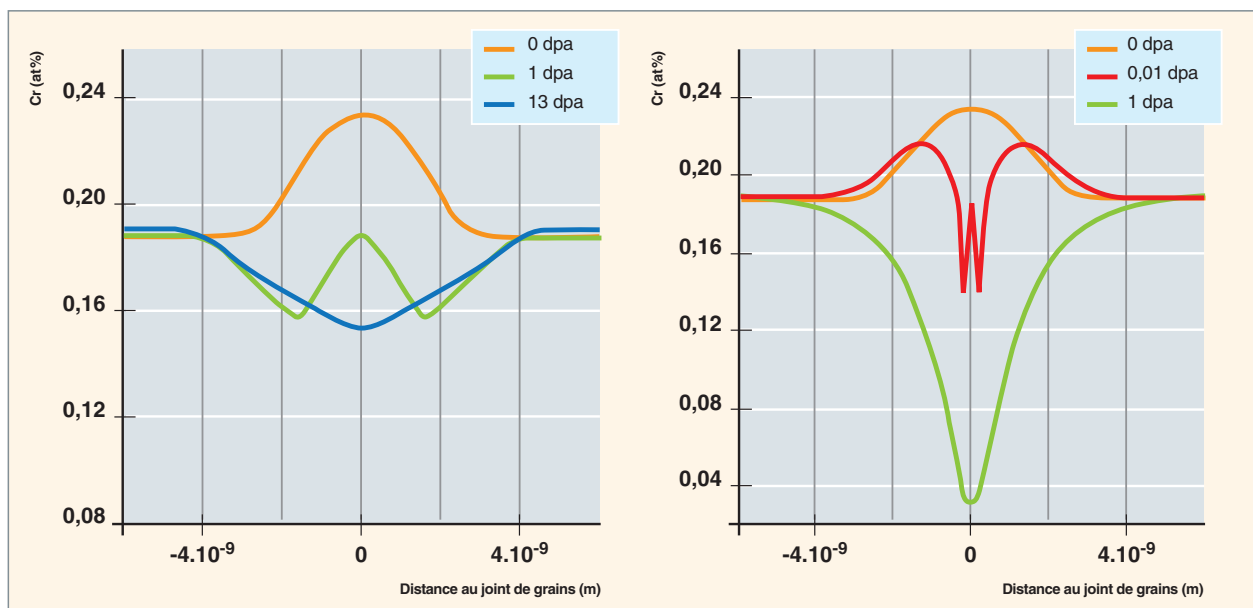


Fig. 143. Comparaison du profil de ségrégation de Cr, en fonction de la dose d'irradiation dans un alliage $\text{FeNi}_{12}\text{Cr}_{19}$ à $T = 635 \text{ K}$. La figure de gauche représente un résultat expérimental typique de J. Busby *et al.* [6], la figure de droite représente une prédiction de cinétique chimique sur réseau avec, pour condition initiale, le profil expérimental observé avant l'irradiation.

les largeurs expérimentales. Un point important qui reste à améliorer dans cette approche est le modèle de fréquence de saut des interstitiels, pour lequel nous manquons cruellement de données *ab initio* ou expérimentales.

Il est aujourd'hui possible de simuler le phénomène de la SII avec la méthode de **Monte-Carlo Cinétique Atomique*** (AKMC) [7]. Le modèle de fréquence de saut est similaire à celui employé en champ moyen. Cette méthode reproduit les couplages de flux et aussi les fluctuations de composition. La

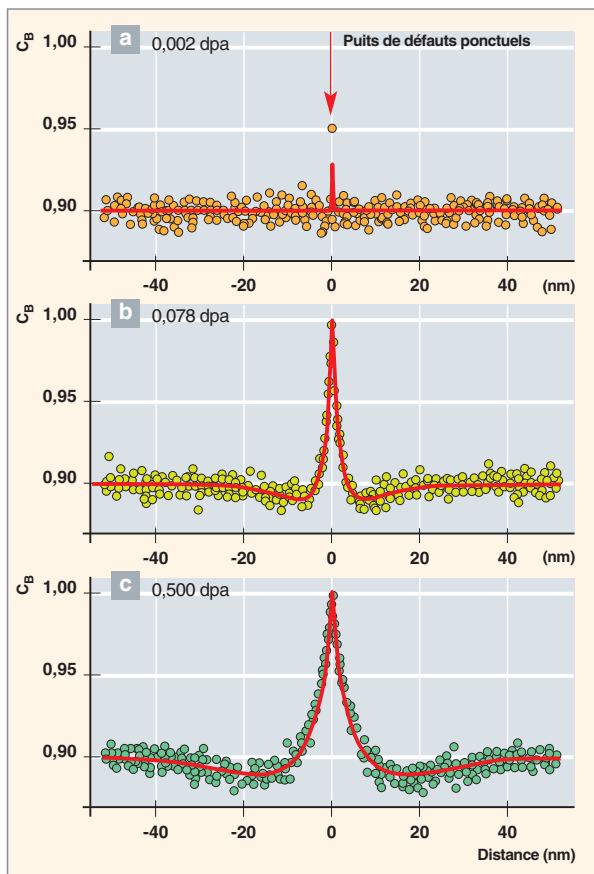


Fig. 144. Évolution de la concentration en atomes B dans une solution solide idéale $A_{10}B_{90}$ sous irradiation à $T = 500$ K et 10^{-3} dpa.s $^{-1}$, quand la diffusion par les lacunes se fait préférentiellement avec les atomes A ($d_{AV} > d_{BV}$) et que la diffusion par les interstitiels ne produit pas de ségrégation ($d_{AI} = d_{BI}$) [7].

première étude AKMC a consisté à valider les prédictions des modèles continus. Ainsi, dans le cas où les atomes A sont plus rapides que les atomes B *via* le mécanisme lacunaire, nous observons figure 144 que le joint de grains est enrichi en B (les fréquences de saut des interstitiels sont choisies de telle sorte que $d_{AI} = d_{BI}$).

On peut également utiliser les simulations AKMC pour étudier l'évolution de la microstructure sous irradiation, en particulier

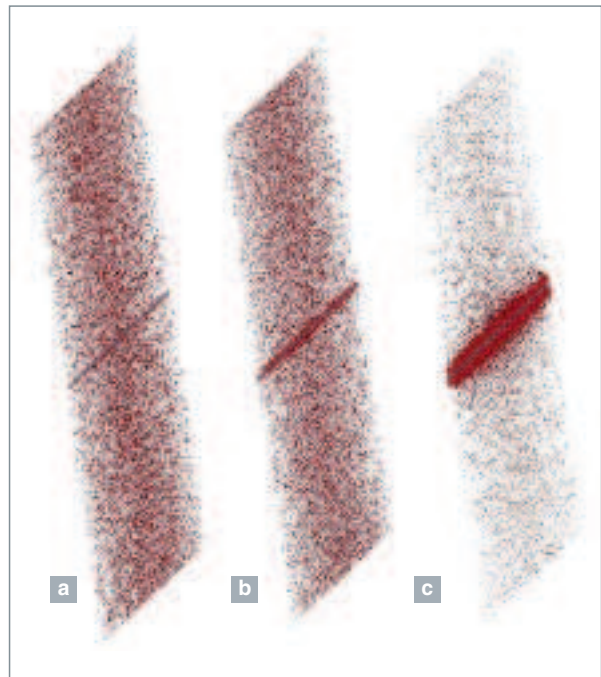


Fig. 145. Simulation Monte-Carlo d'une séparation de phase induite par l'irradiation dans une solution solide sous-saturée A-B. Le flux de lacunes vers le puits de défauts (au milieu de la boîte) entraîne un enrichissement en B et une précipitation locale. Reproduction à partir de [7].

l'apparition concomitante d'une SII et d'une précipitation à proximité des puits. Ainsi, dans une solution sous-saturée avec une tendance à la séparation de phase, la figure 145, montre qu'un enrichissement en soluté au joint de grains, associé à une SII, peut localement produire une précipitation quand la concentration locale en soluté dépasse la limite de solubilité.

L'évolution de la distribution des précipités est complexe, principalement du fait que la cinétique de précipitation dépend non seulement de la concentration locale en soluté, mais aussi des concentrations des défauts ponctuels (qui contrôlent la vitesse de diffusion des solutés), l'ensemble de ces concentrations évoluant de manière abrupte à proximité des puits. Plus récemment, le code AKMC a été appliqué à l'étude de la SII pour un alliage réel, le système Fe-Cu. Les paramètres des fréquences de saut ont été ajustés sur des calculs *ab initio* [8]. Cette étude prédit un enrichissement en Cu à basse température, au niveau du joint de grains, principalement dû à un effet d'entraînement des solutés par les lacunes. À haute température, nous observons le résultat inverse, à savoir un appauvrissement en Cu que nous expliquons à partir du schéma de la figure 142a, avec, dans ce cas, un coefficient de diffusion de Cu plus grand que celui de Fe. Ces deux études ont montré que la simulation Monte-Carlo est un outil idéal pour étudier les phénomènes de précipitation sous irradiation. Cependant, quand les couplages de flux sont impor-

tants, ou en présence de fortes inhomogénéités de concentration de défauts, les simulations Monte-Carlo deviennent très lourdes et le temps CPU requis peut vite se compter en semaines. Il est, par conséquent, utile de développer en parallèle des méthodes approchées, comme les cinétiques de champ moyen sur réseau ou les modèles continus.

Maylise NASTAR et Frédéric SOISSON,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] M. NASTAR et F. SOISSON, « Radiation-Induced Segregation », *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 1, R. J. M. Konings, Amsterdam: Elsevier (2012), p. 471.
- [2] S.M. BRUEMMER, E.P. SIMONEN, P.M. SCOTT, P. L. ANDRESEN, G. S. WAS et J.L. NELSON, « Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals », *Journal of Nuclear Materials*, **274** (1999), pp. 299-314.
- [3] V. BARBE et M. NASTAR, « Split interstitials in an interacting bcc alloy. II. Transport coefficients », *Phys. Rev. B*, **76** (2007), p. 054206.
- [4] Y. GRANDJEAN, P. BELLON et G. MARTIN, « Kinetic-Model for Equilibrium and Non equilibrium Segregation in Concentrated Alloys under Irradiation », *Phys. Rev. B*, **50** (1994), pp. 4228-4231.
- [5] M. NASTAR, « Segregation at grain boundaries: from equilibrium to irradiation induced steady states », *Philos. Mag.*, **85** (2005), pp. 641-647.
- [6] J. BUSBY, G. S. WAS, S. M. BRUEMMER, D. EDWARDS et E. KENIK, « Influence of initial grain boundary composition on the evolution of radiation-induced segregation profiles », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **540** (1999), p. 451.
- [7] F. SOISSON, « Kinetic Monte-Carlo simulations of radiation induced segregation and precipitation », *Journal of Nuclear Materials*, **349** (2006), pp. 235-250.
- [8] F. SOISSON et C. C. FU, « Atomistic simulations of Copper Precipitation and Radiation Induced Segregation in α -iron », *Solid State Phenomena*, **139** (2008), p. 107.



L'évolution microstructurale dans les alliages modèles d'aciers de cuve

Le cuivre est considéré depuis longtemps comme le contributeur majeur du durcissement des aciers de cuve sous irradiation neutronique [1]. Cela est lié à sa très faible limite de solubilité dans le fer (environ 50 ppm pds à 300 °C [2]). Elle conduit à sa précipitation dans les aciers contenant une forte sursaturation en Cu (supérieure à 0,1 % pds) [3] ou à la formation d'amas diffus enrichis en Cu, dans les autres cas. Par ailleurs, dans les aciers de cuve, comme dans l'acier français actuel de type 16MND5, les amas sont également enrichis en Mn, Ni, Si et P [4]. Ces problèmes de durcissement ont motivé des études théoriques et expérimentales d'alliages modèles visant à mieux comprendre les mécanismes élémentaires intervenant hors et sous irradiation, et contrôlant les cinétiques de formation des amas riches en cuivre.

Le vieillissement thermique des aciers de cuve

Une bonne compréhension des cinétiques de précipitation, au cours de vieillissements thermiques, constitue un préalable indispensable à celle des effets d'irradiation. Le cuivre pur possède une structure cubique à faces centrées et sa précipitation dans le fer cubique centré se fait selon plusieurs structures successives qui ont été étudiées en détails par des techniques de microscopie électronique à haute résolution [5]. Pour des tailles inférieures à deux nanomètres, les précipités adoptent la structure cristalline de la matrice de fer, avec un désaccord de maille négligeable. Le problème se prête donc bien à des simulations Monte-Carlo* atomiques (ou AKMC, pour *Atomistic Kinetic Monte-Carlo*, voir *supra*, pp. 57-60, le chapitre intitulé « Les modèles cinétiques »), utilisant un modèle de diffusion sur réseau rigide dont les paramètres sont ajustés sur des calculs *ab initio* [6]. Le modèle prend en compte le mécanisme réel de sauts des atomes sur des sites vacants (les lacunes). Les simulations donnent des cinétiques de précipitation en bon accord avec les expériences, et per-

mettent une étude détaillée de la microstructure, en particulier de la composition des précipités. Elles ont mis notamment en évidence un phénomène original. Dans les théories cinétiques classiques de la précipitation, la taille des précipités évolue par émission et absorption d'atomes de soluté isolés. Les simulations AKMC révèlent que les petits précipités de cuivre sont aussi mobiles, ce qui conduit à des mécanismes de coagulation directe entre précipités, accélérant considérablement la cinétique de précipitation. Ce phénomène est dû à une énergie de formation des lacunes beaucoup plus faible dans les amas de cuivre que dans le fer, comme le montrent les calculs *ab initio* : les lacunes sont piégées sur les précipités et favorisent leur diffusion.

Les phénomènes de piégeage des lacunes doivent être pris en compte pour obtenir une cinétique réaliste, mais ils ralentissent considérablement les simulations atomiques. Pour déterminer les densités et les rayons moyens d'amas sur des durées comparables aux expériences (de l'ordre de quelques dizaines d'heures), une approche en Dynamique d'Amas* (DA) a été utilisée en complément des simulations AKMC (voir

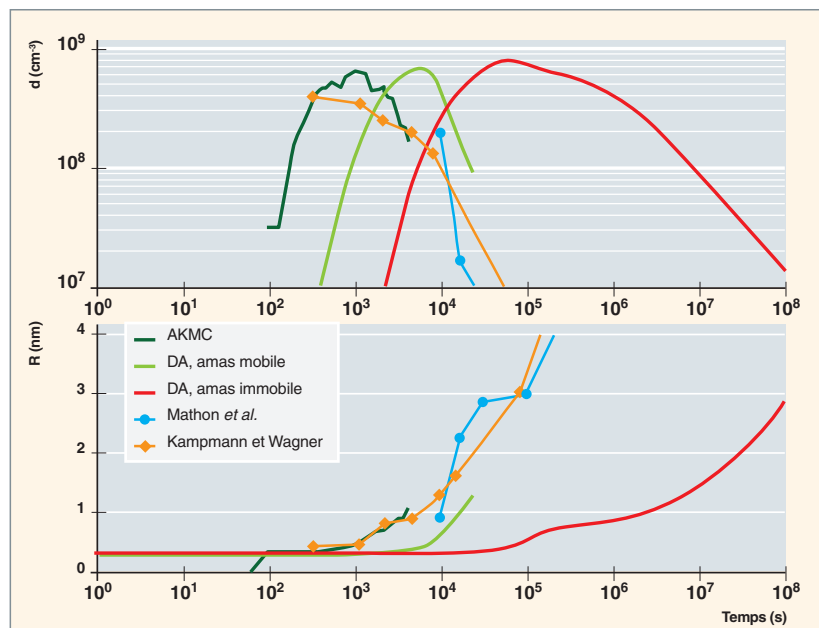


Fig.146. Densité et rayon moyen des précipités en simulation par Monte-Carlo Cinétique* (AKMC) et Dynamique d'Amas* (DA), en fonction du temps, pour une fraction atomique de cuivre de 1,34 % et à T = 500 °C. Les simulations en DA sont menées avec et sans mobilité d'amas. Les résultats expérimentaux (M.H. MATHON *et al.* [3], R. KAMPMANN et R. WAGNER [8]) sont obtenus par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles.

supra, pp. 57-60, le chapitre intitulé « Les modèles cinétiques »). Afin de reproduire au mieux les calculs AKMC aux temps courts, les énergies libres de formation des amas sont calculées précisément en utilisant le modèle atomique sur lequel les simulations AKMC reposent. Les coefficients de diffusion sont déduits de l'AKMC pour les petits amas et extrapolés pour les plus grandes tailles. En prenant en compte la mobilité des amas, les cinétiques obtenues en dynamique d'amas sont plus proches des simulations AKMC et des mesures expérimentales, bien qu'elles restent visiblement trop lentes (fig. 146 et [7]). Ce désaccord peut être attribué à l'incertitude sur les coefficients de diffusion des amas de grande taille, ainsi qu'à l'hypothèse de diffusion stationnaire utilisée pour déterminer les taux de réaction, qui peut s'avérer insuffisante dans le cas présent.

Accélération de la diffusion et couplage des flux sous irradiation

L'irradiation crée en permanence des défauts ponctuels (DP) : lacunes et auto-interstitiels, qui se maintiennent à des concentrations très supérieures aux valeurs d'équilibre thermodynamique (parfois de plusieurs ordres de grandeur). Cela entraîne deux phénomènes susceptibles de modifier la formation des amas riches en cuivre. Le premier est une simple augmentation du coefficient de diffusion des solutés : on parle de précipitation *accélérée* par l'irradiation. Mais la sursaturation en DP a un autre effet : les défauts en excès s'éliminent sur les joints de grains, les dislocations, les surfaces. Des flux de lacunes et d'interstitiels s'établissent vers ces « puits » de défauts et peuvent entraîner, par couplage, des flux de soluté qui modifient localement la composition de l'alliage : il s'agit du phénomène de ségrégation provoqué par l'irradiation (voir *supra*, p. 149-153, le chapitre intitulé « Cinétique de ségrégation provoquée par l'irradiation dans les aciers austénitiques »). Dans le cas d'un couplage positif, on observe un enrichissement en soluté (fig. 147) qui peut provoquer une précipitation dans un alliage sous-saturé : on parle de précipitation *induite* par l'irradiation.

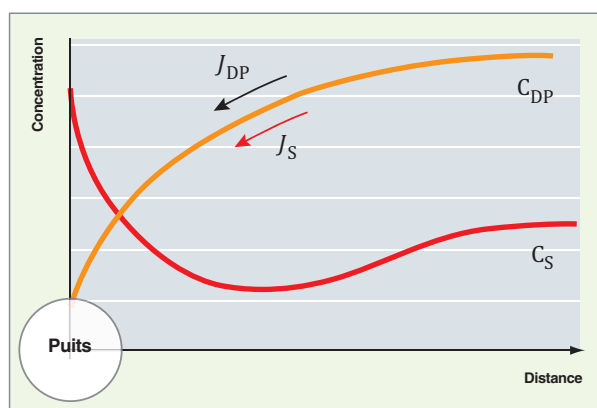


Fig. 147. Mécanisme de précipitation/ségrégation provoqué par l'irradiation, dans le cas d'un couplage de flux positif entre les Défauts Ponctuels (DP) et les atomes de Soluté (S).

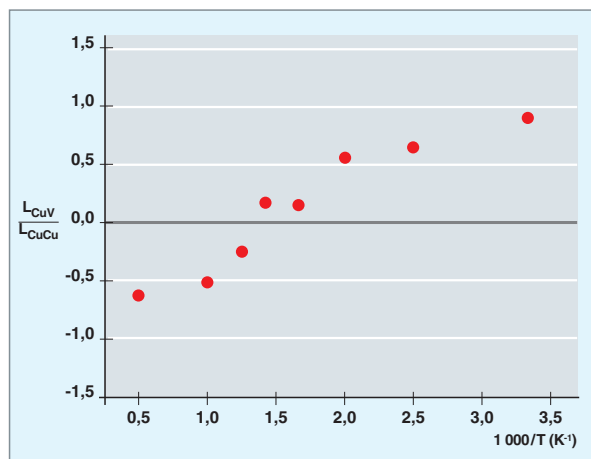


Fig. 148. Le coefficient de couplage L_{CuV} entre flux d'atomes de cuivre et de lacunes dans le fer, dans une simulation Monte-Carlo atomique [9]. L_{CuCu} est le coefficient diagonal de la matrice de diffusion (pour la définition des coefficients L_{ij} , voir *supra*, p. 58). La valeur positive de L_{CuV} à basse température indique une tendance à l'enrichissement en Cu sur les puits, la valeur négative à haute température, une tendance à l'appauvrissement.

Les simulations AKMC permettent de modéliser ces phénomènes. Il faut, pour cela, introduire les mécanismes spécifiques à l'irradiation : les auto-interstitiels, avec leur configuration en haltère (voir *supra*, pp. 137-140, le chapitre intitulé « Structure et cinétique des défauts d'irradiation dans le fer ») et leur mécanisme de diffusion, la recombinaison des lacunes et des interstitiels, leur élimination sur les puits. Dans le cas des alliages fer-cuivre dilués, les simulations montrent que la ségrégation produite par l'irradiation est contrôlée par le couplage entre le flux de lacunes et le flux de cuivre. À basse température (fig. 148), les lacunes entraînent les atomes de cuivre vers les puits de défauts, à cause de la forte attraction entre atomes de cuivre et lacunes : le coefficient de couplage cinétique L_{CuV} (voir *supra*, pp. 57-60, le chapitre intitulé « Les modèles cinétiques ») est positif, on observe alors un enrichissement en cuivre sur les puits. À haute température, les paires cuivre-lacune se dissocient ($L_{CuV} < 0$) et l'on observe un appauvrissement en cuivre [9]. Ces mécanismes sont très sensibles aux propriétés fines des défauts : dans une structure cubique centrée, par exemple, l'entraînement des atomes de cuivre par les lacunes n'est possible que parce que l'attraction Cu-V est importante jusqu'aux sites seconds voisins.

L'évolution de la microstructure des aciers de cuve sous irradiation

Au cours d'irradiations dans l'alliage binaire Fe-0,1 % pds Cu, des amas de Cu ont été mis en évidence par Sonde Atomique Tomographique (SAT) (voir *supra*, pp. 105-110, le chapitre intitulé « Les réacteurs expérimentaux et les essais en pile ») [10]. Certains ont une forme qui semble indiquer qu'ils seraient ségrégés de manière hétérogène sur une **boucle de dislocation*** (amas de Défauts Ponctuels) (fig. 149). Par ailleurs,

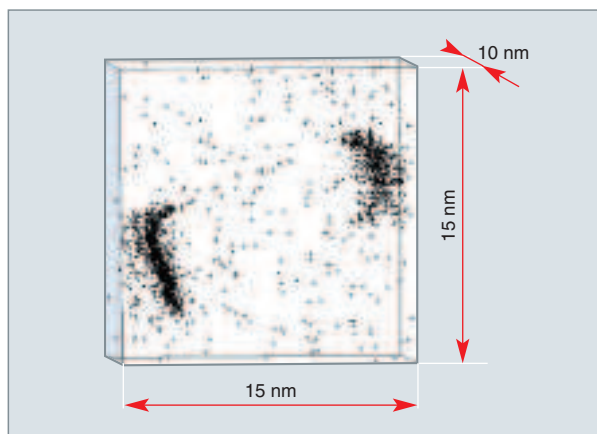


Fig. 149. Reconstitution par Sonde Atomique Tomographique d'un élément de volume de l'alliage Fe-0,1 %pds Cu irradié avec des neutrons jusqu'à 0,2 dpa à 300 °C dans le réacteur expérimental BR2 du SCK.CEN. Chaque point correspond à un atome de Cu [10], les amas de cuivre sont bien visibles. Les analyses présentées dans cette section ont été effectuées à l'université de Rouen.

un modèle de dynamique d'amas, dans lequel l'agglomération des DP est prise en compte, a été utilisé pour reproduire la précipitation accélérée du cuivre [2]. Il a montré que la formation des amas résulte probablement d'un mécanisme de ségrégation induite [10].

Dans les alliages fortement sursaturés en soluté ($[Cu] > 0,1 \%$, $[Mn] > 1,5 \%$ et $[Ni] > 1 \%$), des précipités enrichis en Mn et Ni se forment en plus des précipités de Cu. Ces objets sont appelés « *Late Blooming Phases* » (LBP), parce qu'ils apparaîtraient à forte dose [11] et produiraient un endommagement non prédit à faible dose. Des études récentes se sont donc focalisées sur ces deux éléments. Dans l'alliage binaire Fe-1 % pds Mn, la formation d'amas enrichis en Mn a été détectée par Sonde Atomique Tomographique (SAT), après irradiation

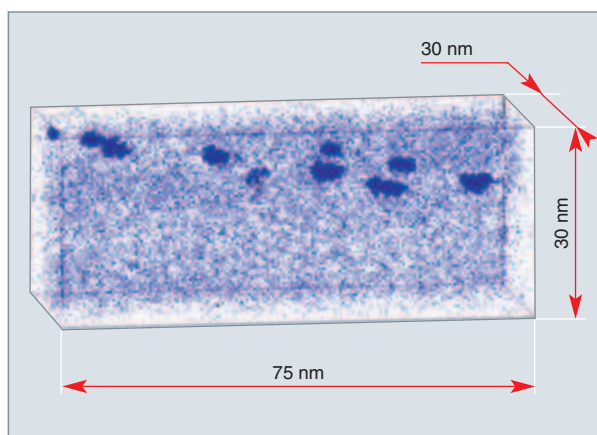


Fig.150. Reconstitution par Sonde Atomique Tomographique d'un élément de volume de l'alliage Fe-1 at.% Mn irradié avec des auto-ions jusqu'à 0,5 dpa. Les atomes de Mn appartenant aux amas sont représentés par des sphères de rayon supérieur à celles des atomes qui appartiennent à la matrice.

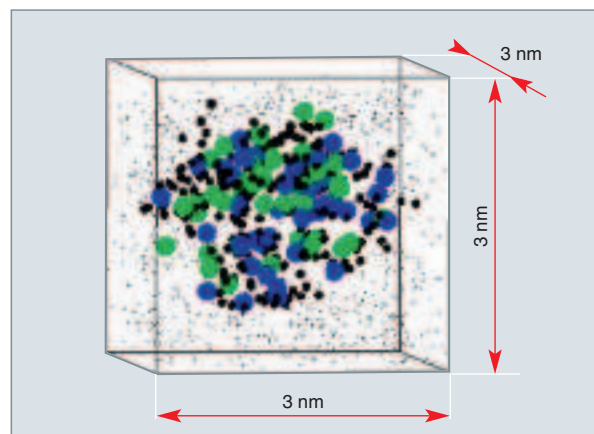


Fig. 151. Reconstitution par Sonde Atomique Tomographique (SAT) d'un amas enrichi en Mn (bleu) et en Ni (vert) formé dans l'alliage Fe-1,2 Mn 0,7 Ni (%pds.) irradié avec des neutrons jusqu'à 0,2 dpa.

avec des ions dans la plateforme JANNUS* [12] (fig. 150). L'alliage étant sous-saturé à la température d'irradiation de 400 °C, la formation de ces objets est induite par l'irradiation.

Dans les alliages plus complexes (Fe-1,2 Mn 0,7 Ni (%pds), Fe-0,1 Cu 1,2 Mn 0,7 Ni (%pds) et dans l'acier de cuve 16MND5), des amas diffus de soluté ont également été mis en évidence (fig. 151) [5]. Il est maintenant nécessaire de savoir si l'endommagement causé est directement dû à ces objets ou s'il faut incriminer leur site de ségrégation.

Frédéric SOISSON, Thomas JOURDAN et Estelle MESLIN,
Département des matériaux pour le nucléaire

► Références

- [1] G. R. ODETTE, « On the dominant mechanism of irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels », *Scripta Metallurgica*, **17** (1983), pp. 1183-1188.
- [2] F. CHRISTIEN et A. BARBU, « Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation », *Journal of Nuclear Materials*, **324** (2004), pp. 90-96.
- [3] M. H. MATHON, A. BARBU, F. DUNSTETTER, F. MAURY, N. LORENZELLI et C.H. DE NOVION, « Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys », *Journal of Nuclear Materials*, **245** (1997), pp. 224-237.
- [4] P. AUGER, P. PAREIGE, S. WELZEL et J.-C. VAN DUYSSEN, « Synthesis of atom probe experiments on irradiation-induced solute segregation in French ferritic pressure vessel steels », *Journal of Nuclear Materials*, **280** (2000), pp. 331-344.
- [5] P. J. OTHEN, M. L. JENKINS et G. D. W. SMITH, « High resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe », *Philosophical Magazine*, **A 70** (1994), pp. 1-24.

- [6] F. SOISSON et C.-C. FU, « Cu-precipitation kinetics in α -Fe from atomistic simulations : vacancy-trapping effects and Cu-cluster mobility », *Physical Review B*, **76** (2007), p. 214102.
- [7] T. JOURDAN, F. SOISSON, E. CLOUET et A. BARBU, « Influence of cluster mobility on Cu precipitation in α -Fe: A cluster dynamics modeling », *Acta Mater.*, **58** (2010) pp. 3400-3405.
- [8] R. KAMPMANN et R. WAGNER, « Phase transformations in Fe-Cu alloys – SANS – experiments and theory », dans *Atomic transport and defects in metals by neutron scatterings*, Springer Verlag (1986), p. 73.
- [9] F. SOISSON et C.-C. FU, « Atomistic simulations of copper precipitation and radiation induced segregation in α -iron », *Solid State Phenomena*, **139** (2008), p. 107.
- [10] E. MESLIN, B. RADIGUET, P. PAREIGE et A. BARBU, « Kinetic of solute clustering in neutron irradiated ferritic model alloys and a French pressure vessel steel investigated by atom probe tomography », *Journal of Nuclear Materials*, **399** (2010), pp. 137-145.
- [11] G. R. ODETTE, « Radiation induced microstructural evolution in reactor pressure vessel steels », dans *Microstructure of Irradiated Materials*, Eds. I.M. Robertson, L.E. Rehn, S. Zinkle, W.J. Phythian (Materials Research Society, Pittsburgh, PA), **373** (1995), pp. 137-148.
- [12] E. MESLIN, B. RADIGUET et M. LOYER-PROST, « Radiation-induced precipitation in a ferritic model alloy: an experimental and theoretical study », *Acta. Mater.*, **61** (2013), p. 6246.