



**HAL**  
open science

## Les matériaux du nucléaire : vers une modélisation multi-échelle des propriétés d'usage

P Ledermann, J.-L Boutard, M. Guttman, B. Marini, P. Garcia, C. Valot

### ► To cite this version:

P Ledermann, J.-L Boutard, M. Guttman, B. Marini, P. Garcia, et al.. Les matériaux du nucléaire : vers une modélisation multi-échelle des propriétés d'usage. La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, 2004, pp.917-931. cea-02868645

**HAL Id: cea-02868645**

**<https://cea.hal.science/cea-02868645>**

Submitted on 15 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Les matériaux du nucléaire : vers une modélisation multi-échelle des propriétés d'usage

P. Ledermann, J.-L. Boutard, M. Guttman, B. Marini,  
P. Garcia, C. Valot (CEA)

**La démarche de modélisation multi-échelle des propriétés d'usage et les résultats récents les plus significatifs de la prise en compte de la complexité des matériaux industriels sont présentés. Les auteurs décrivent les principaux outils de modélisation et la nécessité d'une validation expérimentale à l'échelle pertinente. Ils présentent plus particulièrement les progrès faits dans la prédiction de l'énergétique des défauts ponctuels dans les aciers, données essentielles à la modélisation des cinétiques d'évolution lentes de leur microstructure sous irradiation. Les auteurs abordent la prédiction multi-échelle des propriétés mécaniques ainsi que la problématique particulière du combustible. Ils présentent, en conclusion, des perspectives sur la discipline et ses implications dans les projets nucléaires futurs.**

### ■ INTRODUCTION

La performance d'un matériau résulte toujours d'un compromis entre la composition ou le type de liaison chimique, la structure cristallographique et la microstructure. Les concepteurs et fabricants de matériaux, qu'il s'agisse d'alliages métalliques de semi-conducteurs ou de céramiques, savent jouer sur ces trois composantes pour optimiser les propriétés d'usage.

Les conditions de service du nucléaire affectent profondément le compromis initial issu de la fabrication. Le *tableau I* donne un échantillon des différents matériaux des réacteurs de fission ou de fusion. Les interactions nucléaires des neutrons rapides d'énergie supérieure au MeV ou des produits de fission produisent des déplacements atomiques qui mettent à mal la structure cristallographique. Les excitations électroniques affectent la liaison chimique dans les isolants. Les réactions nucléaires de fission ou de transmutation modifient la composition chimique.

L'ensemble de ces conditions conduit à une évolution significative des propriétés d'usage, encore appelée vieillissement, dont on doit maîtriser la cinétique pour établir la sûreté et la durée de vie des installations présentes ou futures. Pour les installations existantes, les durées de vie longues, 40 à 60 ans pour les réacteurs nucléaires, imposent de faire des expériences de qualification accélérée que l'on doit extrapoler. Une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques responsables du vieillissement sous irradiation est nécessaire pour disposer d'une capacité de prédiction au-delà des résultats expérimentaux disponibles. Pour les réacteurs futurs dits de quatrième génération, les matériaux et combustibles constituent l'un des principaux sinon le principal verrou technologique dans presque tous les concepts proposés. Compte tenu de leurs conditions de fonctionnement, haute ou très haute température, spectre de neutrons rapides, recyclage des actinides mineurs, en plus des noyaux fissiles usuels (uranium et plutonium), les concepts de réacteur de quatrième génération font appel à des matériaux très différents de ceux des réacteurs d'aujourd'hui : les céramiques seront utilisées comme barrières de confinement et matériaux de structure.

Les impératifs de sûreté et les enjeux économiques liés à la durée de vie des réacteurs ou à la performance des combustibles ont été un moteur pour construire une Science des Matériaux pour le Nucléaire, basée à l'échelle où la physique peut être décrite de la façon la plus sûre. L'échelle atomique y joue un rôle important, car c'est à cette échelle que la description du dommage d'irradiation est la plus fiable. D'autres échelles sont indispensables, échelle des dislocations, de l'agrégat cristallin ou de la mécanique des milieux continus pour prédire le comportement mécanique macroscopique.

## Materials for nuclear energy : Towards multi-scale modelling of service properties

P. Ledermann, J.-L. Boutard, M. Guttman,  
B. Marini, P. Garcia, C. Valot (CEA)

*The authors introduce the multi-scale modelling approach of service properties and recent results that best reflect the complex behaviour of industrial materials. They describe the main modelling tools and highlight the essence of experimental checking at the appropriate scale. The authors describe in details the*

*progress that has been accomplished in the prediction of the energy of atom-scale defects in steels, as essential input data to model the kinetics of microstructure evolutions under radiation. The authors present the multi-scale prediction of mechanical properties along with the particular issue of the nuclear fuel.*

Le rapport de l'Académie des Sciences, Matériaux du Nucléaire (1) a décrit la problématique des matériaux du nucléaire. Ce papier s'attache à présenter succinctement la démarche de modélisation multi-échelle des propriétés d'usage et faire le point sur les résultats récents les plus significatifs de la prise en compte de la complexité des matériaux industriels. On présentera d'abord les principaux outils de modélisation et la nécessité d'une validation expérimentale à l'échelle pertinente. Ensuite on décrira plus particulièrement

les progrès faits dans la prédiction de l'énergétique des défauts ponctuels dans les aciers, données essentielles à la modélisation des cinétiques d'évolution lentes de leur microstructure sous irradiation. La prédiction multi-échelle des propriétés mécaniques sera abordée ainsi que la problématique particulière du combustible. On conclura enfin en présentant quelques perspectives sur la discipline et ses implications dans les projets nucléaires futurs.

**TABLEAU I : Un échantillon des matériaux utilisés dans les réacteurs : matériaux de structure, matrices inertes et combustibles, ainsi que des indications sommaires des conditions de service et des phénomènes critiques du vieillissement.**

Composants	Réacteurs à Eau sous Pression	Réacteurs Rapides à Gaz Génération IV	Réacteurs de fusion (DEMO)
Cuve	- Acier ferritique faiblement allié : 16MND5 - T = 290°C, 0,1 dpa, 60 ans - Fragilisation	- Acier ferritique martensitique : T91 - T = 440-550°C, < 0,002 dpa, 60 ans - Stabilité structurale et tenue au fluage	- Enceinte à vide : 316L - Température de fluage négligeable - Pas d'effet d'irradiation
Internes ou Structure de coeur	- 316 écroui et 304 hypereffort - T = 300-400°C, 120 dpa, appmHe/dpa~10, 60 ans - Fragilisation - IASCC <sup>1</sup> - Gonflement	- Céramiques : composite SiC/SiC, ZrC, TiC - T = 500-1200°C, Intégrité jusqu'à 1 650°C en conditions accidentelles - 60/90 dpa - Stabilité structurale et gonflement - Conductibilité thermique	
Première Paroi			- Acier ferritique martensitique à faible activation : 9Cr W VTa - 30-60 dpa, appmHe/dpa~10, T 380-550°C - Fragilisation - Gonflement
Élément Combustible	- UO <sub>2</sub> et (UPu)O <sub>2</sub> - 400°C < T < 1 200°C en fonctionnement normal - fracturation, re-densification, gonflement, restructuration, fluage - Gainage : alliages de Zr : - 300°C < T < 400°C - oxydation, hydruration, fluage sous irradiation, corrosion sous contrainte en situation accidentelle	- (UPu)N ou (UPu)C - -600°C < T < 1 200°C - re-densification, gonflement, restructuration, fluage, fracturation - Revêtement : SiC ou ZrC : - -600°C < T < 1 000°C - densification, amorphisation, gonflement, fluage d'irradiation	- Céramique au Li <sup>6</sup> - Eutectique liquide Li <sup>6</sup> Pb

<sup>1</sup> IASCC : Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking.

## ■ LES OUTILS DE MODÉLISATION MULTI-ÉCHELLE

Les figures 1 et 2 présentent la démarche et les outils de modélisation de la microstructure et des propriétés mécaniques.

### Modélisation de la microstructure

La maîtrise des cinétiques d'évolution des microstructures sous irradiation est essentielle à la prédiction du vieillissement en service. Elle mobilise un effort important pour l'amener à un niveau de maturité comparable à celui atteint par la modélisation de la cohésion des solides. Cela passe par le développement d'outils permettant de décrire la production du dommage primaire à des échelles de temps aussi rapides que la picoseconde, puis, la diffusion des défauts ponctuels à l'échelle de la durée de vie du composant, diffusion qui va contrôler l'évolution de la microstructure.

Depuis les années 1980, la production des cascades de déplacements est obtenue à partir de la Dynamique Moléculaire où, dans l'équation du mouvement de Newton, la force appliquée aux atomes dérive d'un potentiel, la plupart du temps empirique ajusté sur des données de cohésion expérimentales ou issues de calculs ab initio. Appliquée aux métaux, typiquement Ni et Fe  $\alpha$ , la Dynamique Moléculaire a révélé que 80 à 90 % des défauts ponctuels créés dans la phase balistique s'éliminent par recombinaison au cours de la phase de thermalisation (~20 ps). La norme NRT, qui date des années 1970 et est communément utilisée pour calculer les Déplacements Par Atome NRT (dpa NRT) surestime en fait largement le dommage produit car basée sur l'approximation des collisions binaires elle néglige tous les effets à N-corps pris en compte dans la Dynamique Moléculaire.

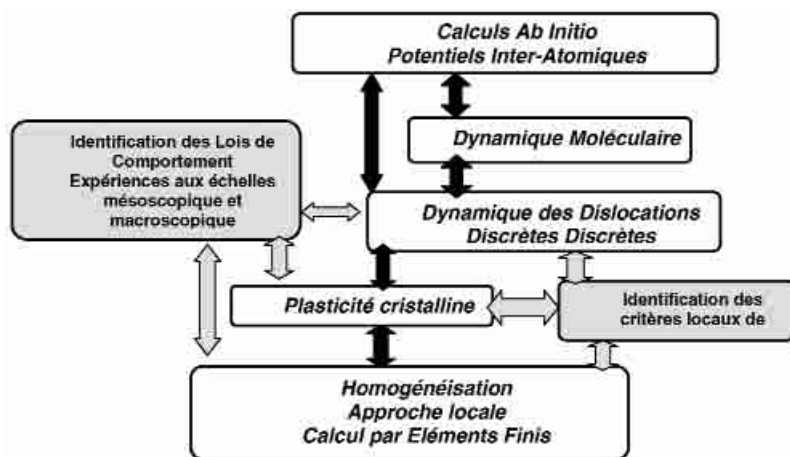


Fig. 2 – Les outils de modélisation de la microstructure et la validation expérimentale.

Les calculs de Dynamique Moléculaire apportant des données d'entrée à la Dynamique des Dislocations (mobilité, forces d'obstacles, résistance de jonctions ...) sont encore très limités : on utilise souvent des lois de comportement issues de l'expérience ou de modèles analytiques de la théorie élastique des dislocations. Pour l'identification des critères locaux de rupture on a de même recours à l'expérience à des échelles intermédiaires

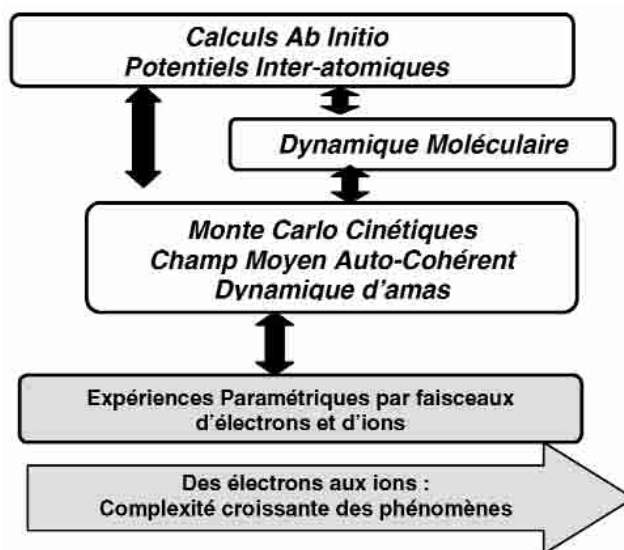


Fig. 1 – Les outils de modélisation de la microstructure et la validation expérimentale par irradiation aux électrons et aux ions.

La production des paires de Frenkel isolées par les électrons de ~1 MeV ne nécessite pas le passage par la Dynamique Moléculaire si bien que ce type d'irradiation permet de valider les outils d'évolutions cinétiques lentes ainsi que les données de calculs ab initio et/ou de potentiels empiriques sur lesquels ce type d'outil repose en grande partie.

La Dynamique Moléculaire suit le mouvement des atomes. Elle impose d'utiliser des pas de temps petits devant la période de vibration atomique qui est  $\sim 10^{-13}$  s et est donc inadaptée pour prédire des phénomènes lents s'étalant sur plusieurs dizaines d'années. Pour les cinétiques lentes on utilisera les méthodes développées pour décrire la diffusion à l'échelle atomique. Ce sont soit des outils très simplifiés comme la Cinétique Chimique Homogène ou de référence qu'ils soient de type probabiliste, comme les diverses méthodes de Monte Carlo cinétiques, ou de type déterministe, faisant appel à la thermodynamique statistique comme les méthodes de Champ Moyen Auto-Cohérent.

Pour la Cinétique Chimique Homogène, la possibilité d'atteindre des temps longs est obtenue en homogénéisant le système y compris la production de défauts ponctuels, ce qui est une hypothèse très forte notamment sous spectre de neutrons où le dommage est créé dans des cascades de déplacements localisées. Les alliages sous irradiation sont ainsi décrits par une production de dommage et des concentrations d'amas de défauts ponctuels constantes dans l'espace et régies dans le temps par des équations de bilans entre production et élimination des défauts ponctuels.

Parmi les méthodes de référence, celles dites de Monte Carlo Cinétique sur Réseau, sont largement utilisées. Ces méthodes où l'on suit la diffusion à l'échelle du saut atomique, permettent de traiter au même niveau thermodynamique et cinétique, en utilisant des modèles de cohésion et des mécanismes de diffusion fondés à l'échelle atomique. L'utilisation d'un algorithme de temps de résidence permet de plus de définir le temps sans ambiguïté. Dans l'approximation du Réseau Rigide on peut traiter, en un temps raisonnable,  $\sim 10^{10}$  à  $10^{11}$  sauts atomiques ce qui correspond à quelques dpa pour un matériau qui subirait des conditions de service typiques d'une cuve de Réacteur à Eau sous Pression, c'est-à-dire une température relativement basse, 290°C, et des flux modestes  $\sim 10^{-9}$  dpa/s. À plus haute température, le même nombre de sauts atomiques conduit à des temps plus courts et donc des doses plus faibles. De plus l'approximation de Réseau Rigide rend difficile le traitement rigoureux des amas de défauts ponctuels. Il faut alors passer à des méthodes sur Réseau Relaxé qui restent encore des méthodes lourdes avec les puissances de calculs actuelles. Néanmoins la validité de la loi de Moore pour les 10 à 15 ans à venir laissant entrevoir un accroissement des puissances de calcul de deux à trois ordres de grandeur, nul doute que ces méthodes sur réseau relaxé devraient pouvoir être utilisées beaucoup plus largement, pour traiter, sans hypothèse ad-hoc, l'agglomération des défauts ponctuels ou la précipitation incohérente.

Des méthodes de Monte Carlo, simplifiées, sur Objets (MCO) ou sur Événements (MCE) ont été développées pour décrire des alliages dilués sur des durées plus longues. Une des grandes simplifications est que la diffusion n'est plus décrite à l'échelle du saut atomique mais à partir de coefficients de diffusion tirés de l'expérience de potentiels empiriques ou de calculs ab initio. Ces méthodes ne permettent pas de description rigoureuse des stabilités de phase sous irradiation, mais sont très précieuses pour évaluer des méthodes simplifiées comme la Cinétique Chimique Homogène car elles permettent, notamment, de tester l'importance des corrélations d'espace que la Cinétique Chimique Homogène ne peut pas prendre en compte à cause de l'hypothèse d'homogénéisation qui est à la base de la méthode.

La méthode de Champ Moyen Auto-cohérent a un statut à part. Elle repose sur la physique statistique et la thermodynamique des processus irréversibles. La description de la thermodynamique et de la cinétique à l'échelle atomique est la même que dans les méthodes de Monte Carlo Cinétique sur réseau. La méthode permet de traiter aussi bien les alliages dilués que concentrés. Le calcul des moyennes statistiques sur les configurations explorées par l'alliage considéré permet de calculer les coefficients de transports diagonaux et non diagonaux de la matrice d'Onsager. C'est ainsi que les cinétiques de Ségrégations Induites par l'Irradiation (SII), pendant les temps très longs du nucléaire peuvent être traitées dans des temps de calculs raisonnables. On notera que la méthode de Champ Auto-Cohérent travaillant sur des moyennes statistiques n'est pas adaptée pour traiter les problèmes de germination, contrairement aux méthodes de Monte Carlo.

## Modélisation du comportement mécanique

Si la modélisation de la microstructure sous irradiation est propre au nucléaire, la modélisation des propriétés mécaniques le dépasse très largement. L'échelle de base est celle de la dislocation. L'aspect multi-échelle peut y prendre des formes très diverses, les plus fréquentes étant l'introduction de grandeurs évaluées aux échelles inférieures. Ainsi, dans la Dynamique des Dislocations Discrètes qui est basée sur la théorie élastique des dislocations, les forces d'obstacles des amas de défauts ponctuels de taille nanométrique de la microstructure d'irradiation doivent être évaluées à l'échelle atomique par Dynamique Moléculaires voire par calcul ab initio. De même c'est à l'échelle atomique que peuvent être établies les propriétés de cœur qui déterminent les mobilités des dislocations. D'autre part, le comportement de l'agrégat cristallin est très souvent essentiel, entre l'échelle des dislocations et le comportement macroscopique car il permet de décrire les inhomogénéités de champs mécaniques qui contrôlent le comportement macroscopique de matériaux anisotropes comme les alliages de Zr ou les mécanismes de rupture par fluage. Finalement, l'Approche Locale a été une méthode très riche pour identifier les éléments de la microstructure et leur associer les champs mécaniques macroscopiques critiques, notamment dans le cas des ruptures par clivage et inter-granulaires des aciers faiblement alliés.

## Le calcul ab initio et les potentiels inter-atomiques

Dans les outils de prédiction multi-échelle brièvement présentés ci-dessus la qualité des potentiels inter-atomiques est essentielle.

Les potentiels empiriques ont été largement utilisés, parce que ce sont des fonctions analytiques des positions des atomes, permettant des calculs sur des systèmes suffisamment grands, de plusieurs millions d'atomes, nécessaires au calcul des cascades de déplacements. Cependant, le développement récent des calculs ab initio a montré, d'une part, que les capacités prédictives des potentiels empiriques sont, de manière générale, limitées, comme on le montrera ci-dessous dans le cas du fer  $\alpha$ , mais que, d'autre part, on peut les "forcer" à représenter correctement les propriétés pertinentes pour le problème traité.

Les calculs ab initio reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (2). Divers codes (PWSC, VASP, ABINIT) où les fonctions d'ondes des électrons sont développées en ondes planes, ont conduit à des prédictions fiables des mécanismes de diffusion lacunaire dans les métaux de transition, notamment les anomalies de diffusion des phases cubiques centrées des métaux de transition des groupes IV, V et VI (3). Le code SIESTA (4) avait été utilisé surtout pour les semi-conducteurs, avec quelques applications sur des agrégats d'atomes de fer. Dans ce code, le développement de la fonction d'onde de l'électron sur une base beaucoup plus légère de pseudo-orbitales atomiques numériques permet des calculs de précision équivalente mais plus rapide de plus d'un ordre de grandeur que ceux faits avec les codes d'ondes planes.



Si dans les méthodes *ab initio* il n'y a pas de paramètres ajustables, il y a des choix à faire : choix de méthodes, de bibliothèques de potentiels, de bases de pseudo-orbitales atomiques, de taille de cellule de simulation, et, les résultats obtenus peuvent varier significativement selon les choix faits. La confrontation avec les résultats expérimentaux ou entre différentes méthodes est indispensable pour avoir une certaine confiance en les résultats obtenus.

Dans les cinq dernières années, les différents systèmes étudiés, l'inter-comparaison entre les méthodes et la confrontation avec les résultats expérimentaux ont établi un corpus de connaissances et de pratiques permettant d'accéder avec une bonne précision à la configuration des défauts ponctuels et de leurs amas, aux énergies de formation, d'interaction avec les éléments d'alliages ainsi qu'aux énergies de migration et mécanismes de diffusion, dans des conditions sous irradiation, où l'expérimentation est difficile.

## ■ LA NÉCESSAIRE VALIDATION EXPÉRIMENTALE

Cette démarche de modélisation, pour être prédictive, doit être validée expérimentalement par des expériences paramétriques aux échelles les plus pertinentes.

Les irradiations par particules chargées permettent des expériences paramétriques dédiées à la compréhension des phénomènes et à leur modélisation. Pour la simulation des interactions élastiques, on utilise soit des ions de quelques MeV à quelques dizaines de MeV soit des électrons d'énergie voisine du MeV. Les ions sont généralement produits par des accélérateurs électrostatiques, les électrons par des accélérateurs électrostatiques ou au sein d'un microscope à très haute tension (1MV) permettant d'observer in-situ le dommage créé. Les épaisseurs de matière irradiée de l'ordre de 0,1 à quelques micromètres permettent l'examen par l'ensemble des techniques d'observation et d'analyse : Microscopie Électronique à Transmission (MET), Sonde Atomique Tomographique (SAT), Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) ou Spectrométrie d'Annihilation de Positons (SAP). Dans le cas de l'irradiation aux électrons le dommage est particulièrement simple : il s'agit de la production de paires de Frenkel isolées dont la description est bien maîtrisée et qui ne nécessite pas le passage par la Dynamique Moléculaire et ses incertitudes liées notamment à l'emploi des potentiels empiriques. Les irradiations aux électrons permettent donc de tester directement la validité des modèles de cinétique lente dont les mécanismes auront été décrits au mieux à partir de données expérimentales et de calcul *ab initio*.

L'étude expérimentale des excitations électroniques nécessite des ions plus énergétiques que l'on trouve, en France, auprès de grands accélérateurs comme le GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) avec sa Sortie Moyenne Energie (SME) ou son installation IRRSUD.

La modélisation multi-échelle du comportement mécanique doit, comme dans le cas de la microstructure, être validée à l'échelle pertinente pour qu'elle soit fiable dans ces prédic-

tions. On a assisté dans les dix dernières années à un développement constant et parallèle des méthodes expérimentales et de la modélisation. Si à l'échelle de la dislocation la Microscopie Electronique à Transmission (MET) in-situ ou post-mortem reste un outil de choix, des techniques de micro-grilles et de détermination des orientations cristallines par Electron Beam Scattering Diffraction (EBSD) ont permis des progrès décisifs dans la validation des méthodes de plasticité cristalline et d'homogénéisation (5). De même l'arrivée d'appareils de nano-indentation associés à des examens au MET ont permis de valider les prédictions de la Dynamique des Dislocations Discrètes dans les alliages ou métaux d'intérêt comme les aciers austénitiques ou le cuivre (6).

Pour terminer le panorama de la validation expérimentale, on soulignera qu'un matériau subit en service des sollicitations multiples : irradiation, fission, contraintes mécaniques, corrosion dont les effets, pour être compris et maîtrisés, nécessitent des expériences instrumentées en réacteur d'irradiation. Compte tenu de la complexité des effets et de leur couplage, ces irradiations ont longtemps été faites de manière empirique. Les progrès faits dans la modélisation devraient permettre dans les années à venir d'optimiser la conception de ces expériences, notamment leur instrumentation, et d'extrapoler leurs résultats de manière fiable à des gammes de paramètres beaucoup plus larges grâce à une modélisation multi-échelle bien maîtrisée.

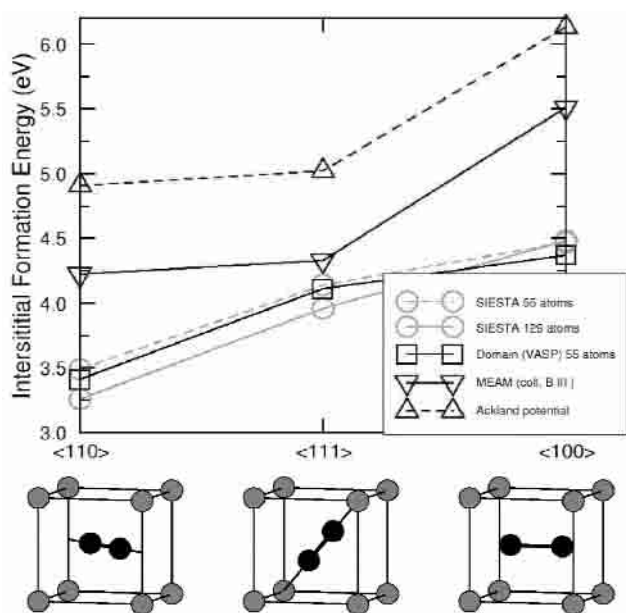
## ■ VERS UNE MAÎTRISE DE L'ÉNERGÉTIQUE DES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES ACIERS SOUS IRRADIATION

On présentera des résultats récents obtenus avec le code SIESTA concernant les défauts dans le fer  $\alpha$  et leur interaction avec le carbone, constituant essentiel des aciers ferritiques.

### La formation et la migration des auto-interstitiels dans le fer $\alpha$

Dans les métaux de transition de structure cubique centrée, les auto-interstitiels présentent en général une configuration d'équilibre de type auto-interstitiel dissocié  $\langle 111 \rangle$  et une migration très rapide, avec une énergie de migration de moins de 0,1 eV attribuée à un mécanisme 1D de type crowdion. Le cas du fer est très différent, avec des preuves expérimentales d'une configuration d'équilibre  $\langle 110 \rangle$  et une énergie de migration relativement élevée de  $\sim 0,3$  eV. De telles différences d'énergie de migration, entraînant des prédictions cinétiques extrêmement différentes dans le régime de température modérée des aciers de cuve, la fiabilité des prédictions théoriques implique de comprendre et éventuellement d'étayer cette différence.

Les énergies de formation d'auto-interstitiels des trois configurations  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  calculées par



**Fig. 3 – Energie de formation des auto-interstitiels dans le fer  $\alpha$  dans les trois configurations  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  calculée en ab initio par un code d'ondes planes (VASP (8)), par le code SIESTA qui utilise des bases de pseudo-orbitales atomiques (7) et à partir des potentiels inter-atomiques de type Finnis Saint Clair (9).**

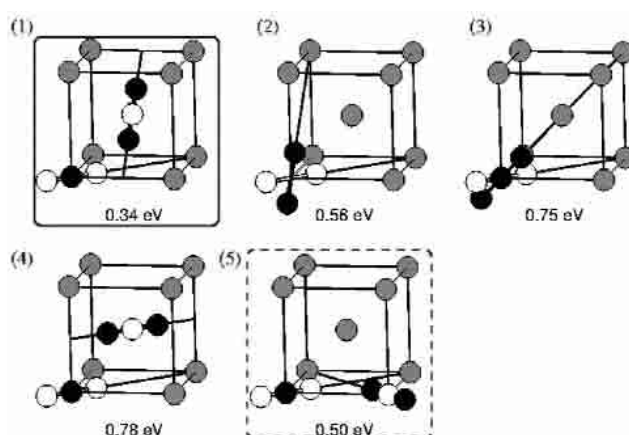
SIESTA (7) et VASP (8) sont données figure 3. Les deux codes ab initio conduisent, à  $\sim 0,1$  eV près, aux mêmes énergies de formation. Ceci confirme donc bien l'écart de  $\sim 0,7$  eV entre les configurations  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , cette forte différence n'étant pas reproduite par les potentiels empiriques très largement utilisés à ce jour (9).

Le code SIESTA permet de plus de calculer le chemin complet de migration. Les cas étudiés sont donnés figure 4. Le col le plus bas est obtenu pour un saut de premier voisin avec rotation, pour une énergie de migration de 0,34 eV, en excellent accord avec la valeur expérimentale obtenue par résistivité électrique (10). La rotation planaire entre seconds voisins qui nécessite une énergie d'activation de 0,50 eV devrait aussi être activée dès les températures moyennes. Par contre la translation entre premiers voisins présente une énergie de migration élevée de 0,78 eV.

Les microstructures des aciers ferritiques irradiés sont bien connues pour contenir des boucles d'auto-interstitiels de type  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  (11). Une détermination des énergies de liaison et de migration des d'amas d'interstitiels et de lacunes en fonction de leur taille est encore nécessaire, pour pouvoir prédire la microstructure du fer  $\alpha$  irradiée aux neutrons.

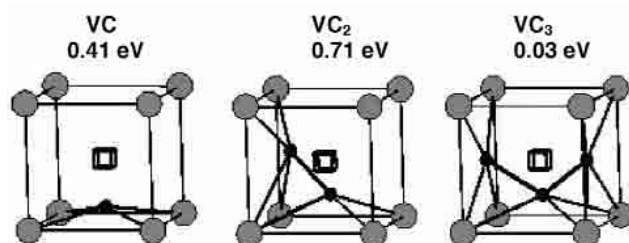
### L'interaction entre les défauts ponctuels et le carbone dans le fer $\alpha$

Dans le fer  $\alpha$  le carbone est connu pour interagir fortement avec les lacunes. Cette interaction conduit à des énergies de migration apparente de la lacune, qui varient du simple au double de 0,6 eV à 1,3 eV (12) depuis des fers les plus purs jusqu'aux moins purs.



**Fig. 4 – Représentation schématis des sauts étudiés et des énergies de migration calculée à l'aide du code SIESTA :**  
 (1) rotation-translation au premier voisin,  
 (2) rotation sur site,  
 (3) rotation sur site,  
 (4) saut au premier voisin avec translation pure,  
 (5) saut au second voisin.  
 Les atomes qui bougent sont représentés en blanc pour la configuration initiale et en noir pour la configuration finale.  
 Le saut (1) est le plus favorable énergétiquement suivi du saut (5).

La figure 5 donne les configurations d'équilibre d'une lacune et d'un, deux ou trois atomes de carbone en sites octaédriques premiers voisins, qui ont été calculées avec le code SIESTA (13). Dans le cas du complexe lacune - carbone (LC), le site le plus stable est le site octaédrique premier voisin, en accord avec des résultats d'ondes planes. Les deux configurations VC et VC<sub>2</sub> sont particulièrement stables, cette dernière étant la plus stable à cause d'une forte liaison covalente entre les deux carbones. L'énergie de liaison LC<sub>2</sub>-C est presque nulle (0,02 eV). L'étude des complexes supérieurs montre que l'interaction d'un atome de carbone avec LC<sub>n</sub> est répulsive pour n supérieur ou égal à trois. Cette grande stabilité des complexes LC et LC<sub>2</sub> est en accord qualitatif avec les résultats d'annihilation de positons dont le piégeage est beaucoup plus important dans des fers « dopés » au carbone que dans des fers ultra-purs, ce comportement étant attribué à des complexes lacunes carbone (14).



**Fig. 5 – Représentation schématique des configurations les plus stables pour les complexes lacune-carbone dans le fer  $\alpha$  et les énergies de liaison calculées par le code SIESTA.**

## ■ MODÉLISATION DE LA STABILITÉ DES ALLIAGES ET DE L'ÉVOLUTION LENTE DE LEUR MICROSTRUCTURE SOUS IRRADIATION

Les alliages sous irradiation peuvent être le siège, en plus de la mise en place d'une population d'amas de défauts ponctuels qui les durcit, de nombreux phénomènes qui affectent leur stabilité :

- précipitation de seconde phase ou dissolution de précipités initialement présents,
- mise en ordre ou en désordre,
- ségrégation induite sous irradiation. La figure 6 montre que la stabilité de phase est contrôlée par la compétition entre le désordre balistique, la diffusion accélérée par la sursaturation de défauts ponctuels et la Ségrégation Induite par l'Irradiation (SII).

À basse température, le mélange balistique l'emporte et l'alliage peut aller vers un système stationnaire hors d'équilibre avec dissolution ou amorphisation de précipités existants ou patterning (15). A haute température l'alliage va vers un état d'équilibre thermodynamique sous l'effet de la diffusion accélérée due à la sursaturation des défauts ponctuels. De plus les défauts ponctuels, en s'éliminant sur les puits, créent une Ségrégation Induite par l'Irradiation

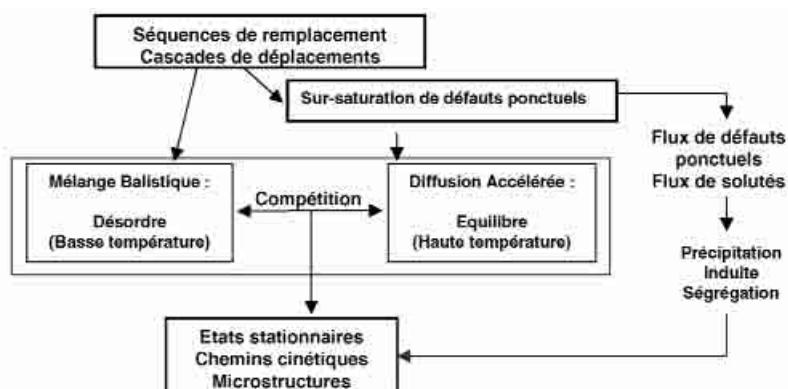


Fig. 6 – Schéma des mécanismes contrôlant la stabilité de phases sous irradiation.

(SII), soit par mécanismes lacunaires, c'est l'atome qui diffuse le plus rapidement qui voit sa concentration baisser au voisinage des puits (effet Kirkendall inverse), soit par mécanisme interstitiel, l'espèce qui forme des interstitiels mixtes s'enrichira au voisinage des puits. Si la limite de solubilité est localement dépassée, il y aura une précipitation dite Précipitation Induite par l'Irradiation (PII) (16).

On présentera quelques résultats récents concernant essentiellement le fer  $\alpha$  obtenus à partir des méthodes de prédiction des chemins cinétiques d'alliages multi-composants sous irradiation.

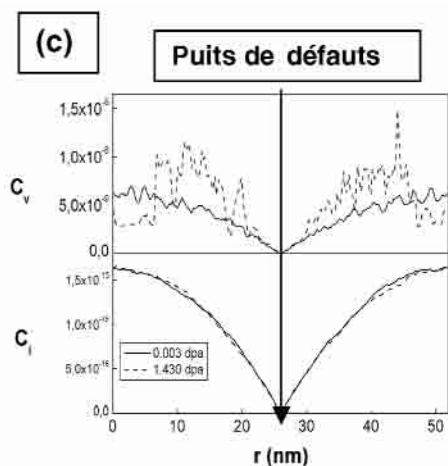
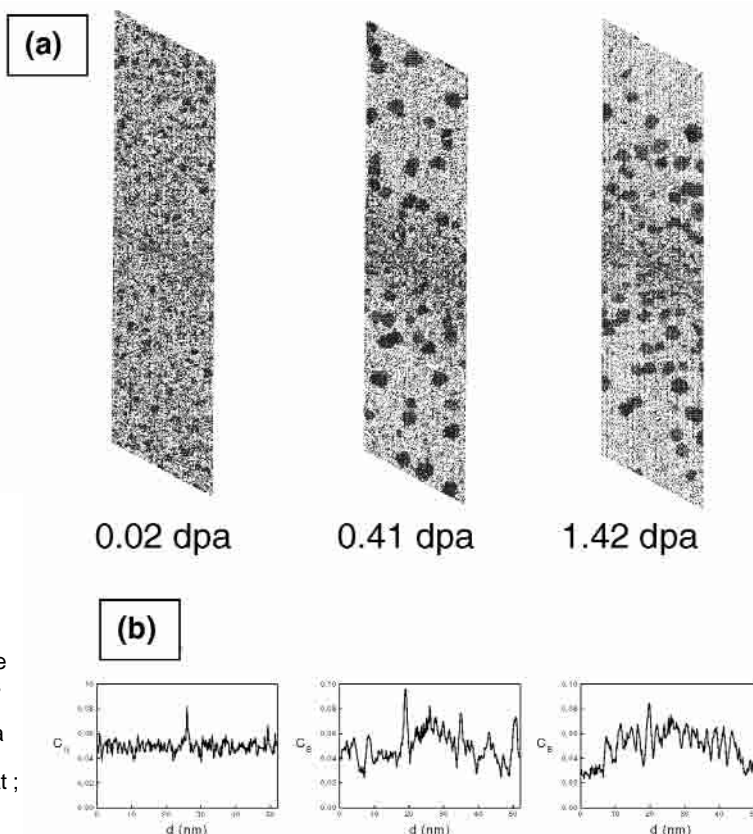


Fig. 7 – Simulation de Monte Carlo d'une cinétique de ségrégation et de précipitation sous irradiation d'une solution solide sursaturée A-5at%B, à 473 K sous un flux d'irradiation  $\phi = 10^{-8}$  dpa/s.

- Les atomes B diffusent plus lentement par mécanismes lacunaires ( $D^*(A) = 20D^*(B)$ ). A et B diffusent à la même vitesse par mécanisme interstitiel (Energie de migration de 0.5 eV). La cellule de simulation contient 512x64x64 sites atomiques avec un puits de défauts plan au milieu de la longueur et des conditions périodiques. (a) Évolution de la microstructure de précipitation en fonction de la dose ; (b) profils de concentrations dans le sens de la longueur at ; (c) évolution des profils de concentrations en lacunes (v) et en interstitiels (i) au cours de l'irradiation.





## Monte Carlo Cinétique sur Réseau Rigide (MCCRR) : vers une compréhension des conditions locales de la stabilité de phase sous irradiation

Les modèles les plus avancés de MCCRR permettent de décrire les principaux mécanismes intervenant dans le vieillissement sous irradiation : les effets de mélange chimique dû aux séquences de remplacements dans les cascades, la création de lacunes et d'interstitiels, les sauts thermiquement activés de ces défauts et leur élimination par recombinaison mutuelle ou par annihilation sur les puits de défauts (surfaces libres, joints de grains, dislocations...) et la création des défauts ponctuels d'équilibre à partir d'une source en tenant compte de la configuration atomique locale. Ils permettent de simuler et comprendre les phénomènes de germination croissance sous irradiation.

La précipitation du cuivre dans des aciers de cuve à forte teneur en Cu ( $Cu > 0,1\%$ ) est à l'origine de l'essentiel du durcissement et de la fragilisation induits par l'irradiation. La figure 7 (17) montre que les phénomènes de ségrégation et de précipitation dépendent très fortement des conditions locales de sursaturation autour d'un puits de défauts ponctuels. Il s'agit d'un alliage binaire sursaturé de type A-5at%B avec une forte tendance à la démixtion typique de Fe-Cu. On a fait l'hypothèse que l'espèce A diffuse par mécanisme lacunaire beaucoup plus rapidement que l'espèce B. ( $D^*(A) \gg D^*(B)$ ). On devrait s'attendre à un enrichissement en atomes B, les plus lents, au voisinage du puits et donc à une précipitation de B au voisinage du puits. En fait les concentrations en lacunes et interstitiels y sont trop faibles pour assurer une germination-croissance de précipités de B qui débute assez loin du puits. Et si, finalement, on obtient bien un enrichissement en atomes B au voisinage du puits, on observe au cours du temps des flux de précipités dans des directions tantôt opposées, tantôt identiques au flux de solutés.

## Méthode de Champ Moyen Auto-Cohérent (CMAC) : vers une maîtrise de la ségrégation sous irradiation d'alliages concentrés

La ségrégation sous irradiation modifie considérablement la composition locale des joints de grains des aciers austénitiques des structures internes entourant le cœur des REP et des Réacteurs à Eau Bouillante (REB) : les mesures de teneur en chrome montrent des appauvrissements jusque vers ~7%. Cet appauvrissement pourrait contribuer à la corrosion sous contrainte et la fissuration des aciers austénitiques des structures internes des réacteurs à eau.

Les méthodes de type CMAC traitent la thermodynamique et la cinétique des alliages au même niveau (18). En particulier en absence d'irradiation, l'état stationnaire obtenu est l'état d'équilibre thermodynamique y compris les ségrégations d'équilibre au voisinage des puits (dislocations ou joints de grains par exemple). La figure 8 donne les profils de concentrations d'équilibre des éléments majoritaires d'un couple 316-alliage 30%Ni-10%Cr après 40h à 1 000°C. En utilisant

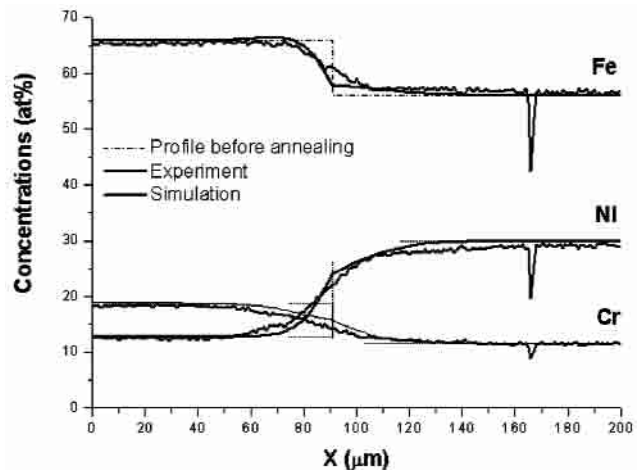


Fig. 8 – Concentration des espèces majoritaires après recuit d'un couple de diffusion acier 316-alliage 30%Ni-10%Cr pendant 40 h à 1 000°C.

Les lignes rouges représentent les résultats expérimentaux mesurés à la microsonde de Castaing, les courbes bleues les résultats de la simulation en ne prenant en compte que les interactions effectives de paires entre premiers voisins.

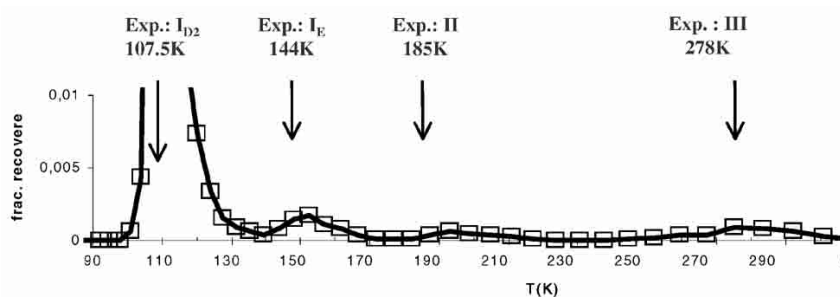
un modèle de cohésion de paires portant uniquement sur les éléments majeurs et des valeurs de barrières de diffusion déduites des propriétés des alliages ternaires Fe-Ni-Cr (19) le modèle reproduit correctement, hors irradiation, les profils du couple de diffusion considéré.

L'application du modèle à la ségrégation intergranulaire sous irradiation permet de retrouver le profil en W du Cr (19) et de comprendre son origine thermodynamique et cinétique. Les profils d'appauvrissement prédits sont cependant plus profonds que ceux mesurés, ceci étant vraisemblablement dû aux incertitudes sur les mécanismes de diffusion associés aux interstitiels.

## Méthode de Monte Carlo sur Événements (MCE) : un premier exemple de modélisation multi-échelle basée sur des calculs ab initio

Démontrer dans quelques cas expérimentaux particulièrement bien caractérisés la validité du couplage entre méthodes ab initio et cinétiques est essentiel pour s'assurer de la pertinence de la démarche suivie pour construire la modélisation multi-échelle du comportement en service des matériaux du nucléaire.

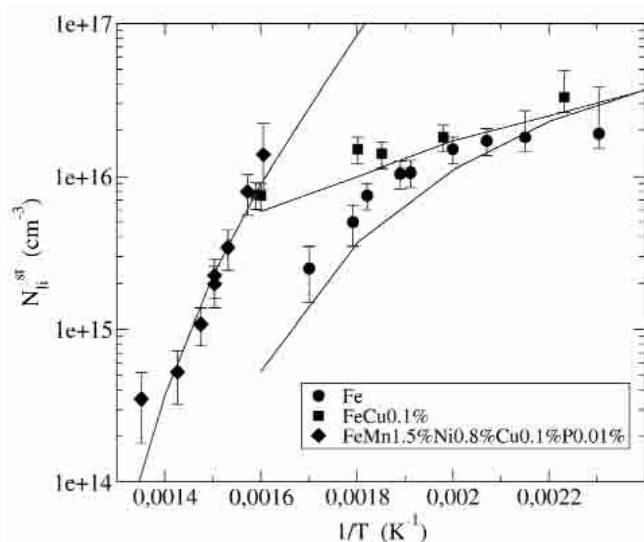
On présente l'exemple du recuit du dommage créé dans du fer  $\alpha$  de haute pureté irradié aux électrons (10). Le recuit isochrone est suivi par résistivité électrique, dont la dérivée montre des pics en fonction de la température, correspondants à différents mécanismes de recuit. Ces expériences de recuit sont simulées par MCE. Les propriétés de migration et de dissociation ont été calculées ab initio en utilisant le code SIESTA : migration des mono- et bi-lacunes, énergies de liaison des amas à n lacunes ( $n < 6$ ), migration des mono et bi-interstitiels et énergies de liaison des bi-interstitiels.



**Fig. 9 – Les différents stades de recuit de résistivité isochrone dans le fer pur irradié aux électrons obtenues à partir des données de calculs ab initio et de la méthode de Monte Carlo sur événements. La position des pics expérimentaux est donnée par les flèches.**

Les résultats de la simulation sont présentés sur la *figure 9* (20). L'accord avec l'expérience est excellent : le nombre et la position des pics sont reproduits avec un accord d'environ 10 K. Le stade  $I_{D2}$  correspond à la recombinaison des paires corrélées, c'est-à-dire des lacunes et interstitiels correspondant à une même séquence de remplacements. Lorsque la température augmente l'auto-interstitiel peut diffuser à plus grande distance et se recombinaison avec les lacunes voisines, c'est le stade  $I_E$ . Au cours de ce stade, les interstitiels peuvent également rencontrer d'autres interstitiels et former de petits amas : en particulier des bi-interstitiels. Ces bi-interstitiels migrent au stade II pour s'annihiler sur les lacunes encore immobiles. C'est la raison pour laquelle leur dissociation n'est pas observée. Finalement, le stade III correspond à la migration des lacunes et à leur élimination sur les petits amas d'interstitiels. Plus aucun défaut ne subsiste alors.

Cette simulation basée sur les données ab initio et la méthode MCE est donc particulièrement riche et instructive quant à la compréhension des mécanismes physiques. Elle permet aussi de comprendre les effets de dose : décalage des pics et apparition d'un stade vers 560 K correspondant à la dissociation des amas lacunaires. L'extension de la méthode au cas du fer  $\alpha$  dopé au carbone et au cas des cascades sera une étape importante dans la possibilité d'appliquer ce type d'approche aux aciers sous irradiation neutronique.



## Méthode de Cinétique Chimique Homogène (CCH) : prédictions de la population d'amas de défauts ponctuels dans les aciers ferritiques de la cuve

Le modèle a été particulièrement développé pour les aciers de cuve français à faible teneur en Cu où le durcissement par irradiation est dû à une population d'amas de défauts ponctuels induits par l'irradiation, les atmosphères diffuses enrichies en Cu, Ni, Mn et Si observées en Sonde Atomique Tomographique étant la signature d'une ségrégation induite par l'irradiation mais ne participant que de manière marginale au durcissement.

L'hypothèse de base du modèle est l'homogénéisation du milieu, dans lequel on produit recombine et élimine des défauts ponctuels et leurs amas de manière uniforme. La composition chimique du matériau n'est pas prise en compte explicitement. Le modèle s'appuie sur des équations de bilans entre production et élimination des défauts, les ingrédients physiques étant les énergies de migration des défauts ponctuels et l'énergie de liaison des amas. Compte tenu de ces hypothèses ces paramètres énergétiques doivent être ajustés à partir de données expérimentales. La *figure 10* donne la densité totale à saturation des amas de type interstitiel dans des

Alliage	$E^m(I)$ (eV)	$E^B(2I)$ (eV)	$E^m(V)$ (eV)
Fe ( C )	0,3	0,9	1,36
Fe 0,1%Cu	0,3	>1,1	1,36
Fe1,5%Mn0,8%Ni0,1%Cu	1.0	0,2	1,36

**Fig. 10 – (a) Densité d'amas d'interstitiels à saturation induits par irradiation aux électrons de 1 MeV dans le microscope à très haute tension du CEA/Saclay. (b) Paramètres physiquement acceptables permettant de rendre compte des résultats expérimentaux.**

$E^m(I)$  et  $E^m(V)$  sont les énergies de migration des interstitiels et lacunes respectivement.  $E^B(2I)$  est l'énergie de liaison des di-interstitiels.

alliages modèles irradiés aux électrons de 1 MeV et les paramètres physiquement acceptables permettant de décrire ces densités à saturation (12). L'effet du carbone dans le fer a plus particulièrement été étudié. L'énergie de migration de la lacune retenue pour rendre compte des résultats a été fixée à 1,36 eV, ce qui correspond aux valeurs mesurées dans le système Fe-C. Les calculs ab initio présentés plus haut confortent cette valeur et le fait qu'elle est contrôlée par l'interaction avec le carbone. Le choix d'une énergie de migration de l'interstitiel plus élevé pour l'alliage complexe de composition chimique proche d'un acier de cuve, associée à une énergie de liaison beaucoup plus faible des amas de bi-lacunes n'a pas reçu aujourd'hui d'explication physique satisfaisante.

## ■ PASSAGE DE LA MICROSTRUCTURE AUX PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

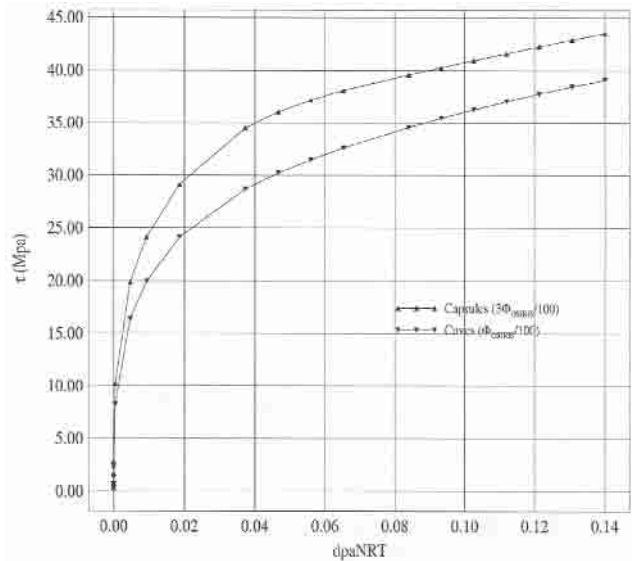
Pour les composants qui ont un rôle de barrière de sûreté, le passage de la microstructure aux propriétés mécaniques est essentiel. On présentera successivement l'état de la modélisation du durcissement et de la ténacité de l'acier de cuve des Réacteurs à Eau sous Pression.

### Le durcissement d'irradiation

La Dynamique des Dislocations Discrètes est l'outil de base pour décrire à la bonne échelle le durcissement dû à l'irradiation, à condition d'y introduire, à partir de l'échelle atomique, (i) les propriétés de cœur qui contrôlent la mobilité et sont très spécifiques du domaine de température dans les métaux et alliages cubiques centrés ainsi que (ii) les forces d'obstacle des amas de taille nanométrique. Cet effort est en cours. On présentera ci-dessous les résultats que l'on peut obtenir à partir de modèles plus rustiques qui fournissent une première validation, même approchée, de la démarche multi-échelle.

Le durcissement est supposé provenir de l'interaction élastique entre les dislocations et les amas. Dans l'approximation d'Orowan et Kocks (21), la *figure 11* donne l'évolution, en fonction de la dose d'irradiation, de la cisssion critique à 290°C (22) telle que prédite en utilisant les valeurs attendues des paramètres du modèle d'Orowan et Kocks pour les amas d'interstitiels et les distributions de taille d'amas données par le modèle de Cinétique Chimique Homogène avec les paramètres obtenus à partir des irradiations aux électrons de 1 MeV de l'alliage complexe Fe-C-0,1%Cu-1,5%Mn-0,8%Ni. Les prédictions du modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

On vérifie donc bien que les conditions de flux neutronique accélérées des capsules de surveillance d'un facteur trois conduisent à un durcissement représentatif de l'acier de cuve tout en étant légèrement supérieur donc conservatif du point de vue du décalage de la température de transition fragile - ductile. D'autre part, du point de vue de la cinétique de durcissement, le modèle prédit qu'en tout début d'irradiation le durcissement croît en puissance 0,5 de la dose. À plus forte dose, l'exposant de la dose est un peu inférieur à 1/3. Ces prédictions de la cinétique sont en excellent accord avec les for-



**Fig. 11 – Prédiction à partir du modèle de dynamique d'amas et de la théorie élastique des dislocations, du durcissement d'irradiation induit par les amas de défauts ponctuels dans les aciers de cuve pour le cas des capsules du programme de surveillance (▲) qui voient un flux trois fois plus fort que la cuve elle-même (▼).**

mules empiriques réglementaires Américaines (Nureg 1.99 révision 1) ou FIM (Fragilisation par Irradiation Moyenne) et FIS (Fragilisation par Irradiation Supérieure) de la réglementation française, formules issues de compilation de larges bases de données.

Le succès de cette prédiction multi-échelle du durcissement basée sur les outils les plus simples qui soient : Cinétique Chimique Homogène validée expérimentalement et théorie élastique des dislocations, avec de nombreuses grandeurs physiques dont les valeurs ont été choisies en fonction des mécanismes connus ou supposés, donne confiance dans la méthode suivie. L'étape suivante, en cours, est le développement d'une Dynamique des Dislocations Discrètes des alliages cubiques centrés, à laquelle l'échelle atomique fournira les propriétés de cœur et les forces d'obstacles des amas de défauts ponctuels induits par l'irradiation.

### La ténacité des aciers de cuve : cas du mécanisme de rupture par clivage

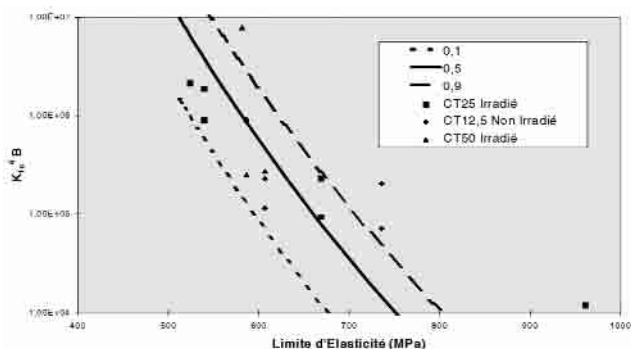
La prise en compte de la microstructure dans la prédiction de la ténacité s'est faite par l'Approche Locale à partir du comportement macroscopique (*fig. 12*). L'Approche Locale de la rupture par clivage, basée sur la statistique de Weibull du maillon le plus faible a été d'une grande aide pour rationaliser les effets de taille et le rôle du durcissement d'irradiation sur la rupture par clivage. Dans cette approche, le modèle de Beremin (23) conduit à une probabilité de rupture  $P_R$  donnée par l'expression ci-dessous :

$$P_R = 1 - \exp \left[ \int_{V_p} - \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_u} \right)^m \frac{dV}{V_0} \right]$$

où  $\sigma_u$  et  $m$  caractérisent la distribution de Weibull de rupture par clivage du Volume Élémentaire Représentatif (VER)  $V_0$ .  $\sigma_1$  est la composante de la plus grande contrainte dans le VER. Appliquée en pointe de fissure avec l'hypothèse d'une singularité plastique confinée, l'expression de la probabilité de rupture ci-dessus permet de relier la ténacité  $K_{IC}$  à la probabilité de rupture  $Pr$  ainsi qu'à l'épaisseur  $B$  de l'éprouvette et à la limite d'élasticité  $\sigma_y$  du matériau (23). On a alors :

$$K_{Ic} = \left[ \frac{\ln(1-Pr) \cdot V_0 \cdot \sigma_u^m}{B \cdot C_m \cdot \sigma_y^{m-4}} \right]^{1/4}$$

où  $C_m$  est une constante numérique. Cette modélisation permet de rendre compte de l'effet de taille et du durcissement d'irradiation rencontrés dans les essais de ténacité ainsi que montré sur la *figure 12*. Néanmoins pour les limites d'élasticité les plus élevées qui correspondent à des températures d'essais très basses, la prédiction théorique n'est plus valable et l'effet de taille semble ne plus exister comme si, quelle que soit l'épaisseur, la statistique des sites de clivage échantillonnée par toute éprouvette testée était suffisante pour trouver le maillon le plus faible.



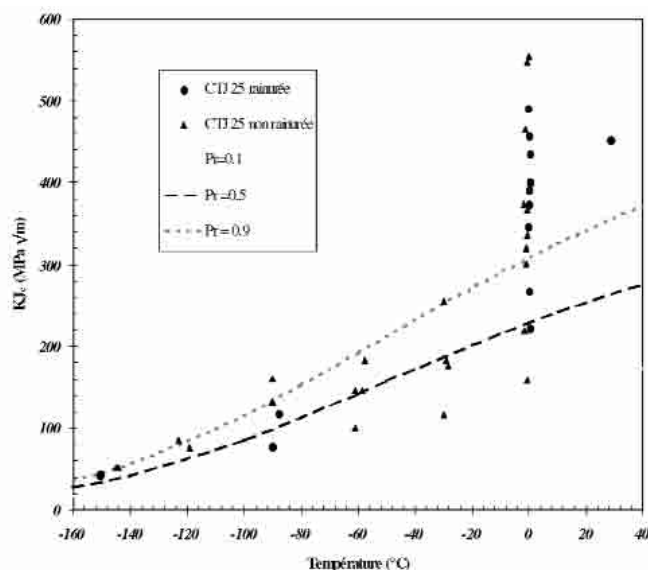
**Fig. 12 – Simulation des effets de température, d'irradiation et d'échelle sur les valeurs de ténacités mesurées avant et après irradiation, sur des éprouvettes CT de diverses dimensions.**

Les courbes donnent la ténacité pour différentes valeurs de probabilité : 50 % (0,5) pour la courbe moyenne et 10 % (0,1) et 90 % (0,9).

### La ténacité des aciers de cuve : nécessité des échelles mésoscopiques et de la dynamique des dislocations

À cette limitation du modèle de Beremin vers les basses températures, s'ajoute une autre limitation dans la zone de transition fragile ductile. Sur la *figure 13*, les paramètres de Weibull déterminés à partir d'essais à basse température conduisent à une sous-estimation des ténacités et de la dispersion mesurées dans la zone de transition.

Des approches empiriques ont conduit à donner une dépendance ad-hoc en température à la contrainte de Weibull ou à introduire de façon empirique la déformation et la température dans la statistique de rupture (24). En fait, une compréhension et une modélisation moins empirique de ce comportement sont recherchées en ce qui concerne :



**Fig. 13 – Ténacité mesurée sur acier de cuve non irradié et courbes de probabilité (10 %, 50 % et 90 %) déterminées par le modèle de Beremin à partir des essais à basse température.**

Le modèle ainsi paramétré ne permet pas de rendre compte de la valeur moyenne et de la forte dispersion à 0°C.

- la déformation plastique, dans les hétérogénéités de déformation à l'échelle intermédiaire des agrégats de lattes de bainite (25) ;
- les micro-clivages, dans les conditions de leur stabilité qui varient très fortement en passant du régime de basse température où les microstructures de déformation sont constituées essentiellement de dislocations vis rectilignes, au domaine de transition où les structures de déformation sont constituées d'écheveaux (26).

Les travaux en cours sur le Dynamique des Dislocations Discrètes et les échelles intermédiaires devraient permettre d'éclairer ces points et d'améliorer les capacités de prédiction.

## ■ LE COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE

L'enjeu de la modélisation des combustibles nucléaires est de les décrire précisément aux différentes échelles pour être en mesure de prévoir in fine leur comportement en réacteur, d'optimiser leurs performances et de contribuer au dimensionnement et aux démonstrations de sûreté. La démarche de modélisation multi-échelle des combustibles est proche de celle des alliages métalliques du nucléaire présentée dans les paragraphes précédents et utilise le même type d'outils de modélisation.

Cependant, l'étude des matériaux combustibles comporte plusieurs spécificités. D'une part, les combustibles sont composés en majorité d'actinides, et sont, dans la plupart des concepts de réacteurs, isolants ou semi-conducteurs. Ils ont donc des propriétés thermiques, mécaniques et de transport différentes de



celles des métaux. D'autre part, les combustibles ont des positions et fonctions particulières dans le cœur du réacteur puisqu'ils sont le siège de la fission, ce qui implique des conditions extrêmes de températures et d'irradiation. Enfin, le combustible est transformé physiquement par la modification de sa microstructure (porosité, défauts étendus) et chimiquement par l'apparition des produits de fission.

Les trois paragraphes suivants illustrent la modélisation multi-échelle dans le cas du dioxyde d'uranium  $UO_2$ , combustible des réacteurs actuels. Le premier présente l'étude des défauts d'irradiation et de l'insertion des produits de fission par méthodes ab initio et Dynamique Moléculaire basée sur des potentiels empiriques. Le second est relatif à l'étude de la diffusion et de la microstructure par des modèles de type cinétique-diffusion. Enfin, le troisième montre l'établissement de lois de comportement thermomécanique par méthodes d'homogénéisation.

### Défauts d'irradiation et insertion des produits de fissions par méthodes ab initio - Dynamique Moléculaire

L'objectif des études de modélisation à l'échelle atomique est la détermination précise des mécanismes de formation et de migration des défauts et produits de fission dans la matrice et des énergies associées. Il n'est en effet généralement pas simple d'obtenir ces données expérimentales en raison des difficultés à accéder aux échelles pertinentes. De plus, plusieurs phénomènes sont le plus souvent mis en jeu et leurs conséquences sont difficiles à évaluer séparément.

La modélisation atomistique du combustible présente deux difficultés principales : d'une part, les actinides sont difficiles à étudier théoriquement en raison de la présence d'électrons 5f et d'effets relativistes importants ; d'autre part, les systèmes à considérer pour prendre en compte les défauts et produits de fission sont de composition et de symétrie complexes, et, comportent différents types de liaisons.

Le premier type de modélisation du dioxyde d'uranium à l'échelle atomique est effectué par calculs ab initio, en particulier grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces études ont commencé au CEA en 1996 avec des approximations simples telles que celles de la Densité Locale (LDA) et de la Sphère Atomique (ASA) (27). Depuis, des pseudo-potentiels performants ont été développés pour les actinides, et en particulier pour l'uranium (28). L'association de ces pseudo-potentiels et d'approximations de la densité plus sophistiquées, comme celle du Gradient Généralisé (GGA), permettent d'effectuer des calculs précis de la structure et de l'énergie des défauts, ainsi que de la localisation et de la solubilité des produits de fission. En ce qui concerne les défauts intrinsèques, les calculs ab initio montrent en particulier que les interstitiels d'oxygène ont une énergie de formation négative par rapport à l'oxygène gazeux. Ceci est en accord avec la facile oxydation d' $UO_2$  et confirme que la première étape de l'oxydation est l'incorporation d'oxygène dans les sites interstitiels du cristal (29). De plus, l'étude de l'incorporation de plusieurs produits de fission montre que les énergies de

solution obtenues sont en bon accord avec les observations expérimentales : le krypton, le césium et l'iode sont insolubles dans  $UO_2$ , alors que la solubilité du strontium dépend de la stœchiométrie de l'oxyde et que les atomes d'hélium interagissent peu avec  $UO_2$  (30).

Le deuxième volet de la modélisation atomistique de  $UO_2$  est la simulation de cascades de déplacements par les méthodes de la Dynamique Moléculaire. Un nouveau potentiel interatomique a été paramétré afin d'obtenir une description correcte des phénomènes de transport dans  $UO_2$  (31). Le potentiel obtenu reproduit bien les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels, le coefficient de diffusion de l'oxygène, ainsi que les coefficients d'expansion thermique et la capacité calorifique sur une large gamme de température. Des cascades de déplacements d'énergie comprise entre 1 et 20 keV ont été simulées (32). Aucune amorphisation n'est constatée, conformément aux observations expérimentales, et l'on obtient après relaxation une accumulation de défauts ponctuels ou quasi-ponctuels. Le nombre de paires de Frenkel créées, en particulier, évolue comme l'énergie de l'atome incident à la puissance 0,9. Enfin, les lacunes ont tendance à s'agréger près du cœur de la cascade, alors que les défauts interstitiels sont observés préférentiellement à la périphérie des sous-cascades.

La modélisation à l'échelle atomique des effets de l'irradiation dans  $UO_2$  devrait, avec l'amélioration constante des méthodes et l'augmentation des moyens de calculs, permettre de décrire de plus en plus finement le combustible. Cependant, pour une description plus réaliste des mécanismes, la prise en compte des excitations électroniques devient nécessaire.

### Diffusion et microstructure : application de modèles de type cinétique-diffusion

Il est essentiel de disposer de moyens de prédiction de l'évolution des combustibles nucléaires sous irradiation, et en particulier de grandeurs macroscopiques telles que le relâchement des produits de fission gazeux ou l'évolution de la densité du matériau. La maîtrise de ces phénomènes est en

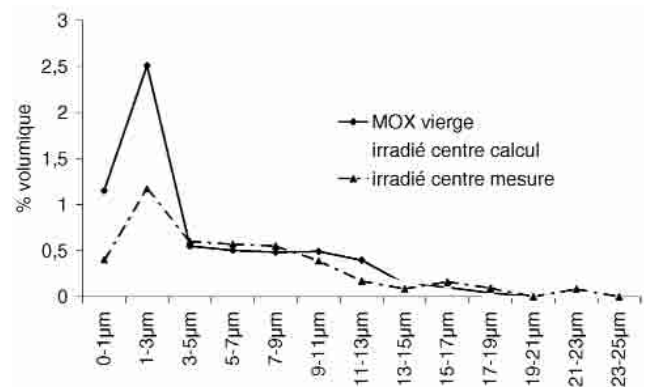


Fig. 14 – Évolution du spectre de pores de fabrication sous irradiation mesuré en MEB et calculé grâce à un modèle de type cinétique-diffusion (MOGADOR).

effet un élément clé de la conception, de la qualification ou de l'analyse de sûreté des éléments combustibles. On utilise pour cette prédiction des modèles basés sur la résolution d'équations bilans couplées, en particulier des équations de diffusion décrivant la migration d'impuretés ou de défauts créés par l'irradiation. En effet, l'évolution de la taille des cavités qui se développent en réacteur peut s'interpréter comme résultant du flux de gaz de fission et de défauts ponctuels dont les concentrations sous irradiation sont très supérieures aux concentrations à l'équilibre thermodynamique.

Historiquement, ces modèles étaient focalisés sur un phénomène particulier, par exemple la diffusion intra-granulaire des gaz identifiée comme phénomène limitant vis-à-vis du relâchement (33). Les modèles se sont ensuite complexifiés (34) pour tenir compte du couplage entre la diffusion intra et inter-granulaire des produits de fission gazeux et leur précipitation sous forme de bulles. Les modèles en cours de développement aujourd'hui décrivent les conséquences sur le comportement des produits de fission des effets d'irradiation tels que la production de défauts ponctuels et étendus résultant des cascades de déplacements et les interactions entre fragments de fission et cavités gazeuses. Cette modélisation comprend l'analyse de l'ensemble des inclusions gazeuses qu'elles soient apparues au cours de l'irradiation ou qu'elles soient issues de la fabrication (35). À titre d'illustration, la *figure 14* présente l'évolution avec l'irradiation de la densité de distribution des pores de fabrication dans un combustible d'Oxyde Mixte d'uranium et de plutonium (MOX) irradié pendant 1 cycle (environ 1 an) en réacteur. Le modèle prévoit la disparition préférentielle de la porosité micronique conformément aux résultats des observations en MEB.

La mise en oeuvre de ces modèles nécessite la connaissance de nombreuses grandeurs physiques, par exemple les énergies de formation, coefficients de diffusion, efficacités de puits. Des programmes expérimentaux sont en cours dans le but d'accéder à ces grandeurs et de comprendre le comportement thermique et/ou sous irradiation des produits de fission et de l'hélium dans les combustibles. La démarche consiste à introduire les produits de fission et l'hélium par implantation ionique et à étudier leur comportement, d'une part en température à l'aide de recuits thermiques, et, d'autre part sous irradiation par des irradiations aux ions lourds énergétiques au GANIL. Ces irradiations permettent de simuler les produits de fission et les défauts qu'ils engendrent. Un couplage avec des techniques de caractérisation fines permet ensuite d'obtenir des isothermes de relâchement, des évolutions de profils de concentration (analyses par faisceaux d'ions), les conditions de précipitation et la nature des défauts engendrés (MET) ou l'environnement local des produits de fission (absorption de rayons X). Ces informations, inaccessibles directement sur combustible irradié, permettent d'apporter des éléments de compréhension du comportement des combustibles en générant des données de base essentielles aux modèles de diffusion et orientant certaines hypothèses de la modélisation. En parallèle, les méthodes de modélisation atomistique permettent d'obtenir ou de confirmer certaines grandeurs, en particulier les énergies de formation de défauts ponctuels.

## Lois de comportement thermomécanique : méthodes d'homogénéisation et de localisation

L'évaluation du comportement thermomécanique du combustible nucléaire  $UO_2$  est une composante essentielle de la modélisation du crayon combustible en réacteur. Le comportement macroscopique de ce matériau dépend d'un certain nombre de mécanismes de déformation prenant naissance à l'échelle de la microstructure (apparition de bulles de gaz par exemple). Ainsi, le développement de lois de comportement s'appuie sur des techniques d'homogénéisation alimentées par des données de microstructure généralement fournies par les modèles présentés ci-dessus. La difficulté, dans ce domaine, est la définition de l'échelle pertinente de la modélisation. Le modèle du comportement thermomécanique doit tenir compte de nombreux phénomènes tels que l'élasticité, la viscoplasticité, les déformations thermiques, la densification, le gonflement dû aux défauts d'irradiation et aux produits de fission. D'un point de vue mécanique, l'influence de deux paramètres doit être déterminée : l'effet des caractéristiques de fabrication du combustible optimisé, ainsi que celui des taux de fission et de combustion sur la microstructure et donc sur les mécanismes de déformation. La détermination de ces effets passe par une double approche : d'une part expérimentale sur combustibles vierges et irradiés, d'autre part théorique basée sur des techniques d'homogénéisation développées ces dernières années (35). Dans ces méthodes, la viscoplasticité du combustible poreux est modélisée par un potentiel thermodynamique elliptique permettant la prise en compte de la densification sous contraintes hydrostatiques. Un couplage entre les modèles physico-chimiques et la mécanique est proposé. Ce couplage permet la prise en compte du gonflement gazeux et de la densification dans une matrice  $UO_2$ .

## Perspectives

La modélisation multi-échelle des effets de l'irradiation dans  $UO_2$  est récente. Les méthodes rassemblées dans la plateforme logicielle PLEIADES (36) sont en amélioration constante, ce qui permet d'affiner la précision des résultats. De plus, l'augmentation des performances de calcul permet de considérer des systèmes plus complexes. Une description de plus en plus réaliste des mécanismes et des propriétés est donc possible. La démarche commence par ailleurs à être appliquée à des combustibles innovants tels que les  $UO_2$  dopés, les combustibles MOX ( $UO_2 + PuO_2$ ) mais aussi aux combustibles des réacteurs futurs (carbure ou nitrure d'uranium).

Les progrès dans la modélisation doivent cependant s'accompagner d'avancées dans les méthodes expérimentales permettant d'étudier les composés d'actinides et les matériaux irradiés, ainsi que dans l'adéquation entre les différentes échelles de modélisation et de caractérisation. Ce couplage est en effet indispensable pour, d'une part alimenter les modèles en grandeurs physiques expérimentales nécessaires à leur établissement, et, d'autre part valider ces modèles a posteriori.

## ■ CONCLUSION

Cet effort de modélisation multi-échelle des matériaux mobilise une communauté importante en France et en Europe. Les travaux se font dans le cadre :

- de projets nationaux : les projets de co-développement CEA/EDF/FRA-ANP, SINERGY pour les alliages métalliques, et, PLEIADES pour le combustible, les Contrats de Programme de Recherche (SMIRN et ISMIR) entre le CEA, le CNRS et EDF ;
- de programmes européens : SIRENA (5<sup>ème</sup> PCRD) et le Projet Intégré PERFECT (6<sup>e</sup> PCRD), ce dernier coordonné par EDF rassemble les principaux laboratoires de recherche du nucléaire et universités européennes.

La nécessité d'extrapoler de manière fiable les essais de vieillissement accéléré, couplée à la formidable augmentation des puissances de calculs des ordinateurs, a été le moteur du développement d'une Science des Matériaux pour le nucléaire fondée aux échelles où la physique peut être décrite de la manière la plus sûre. On entrevoit ainsi pour la décennie à venir la possibilité d'une modélisation multi-échelle du comportement des matériaux des installations nucléaires, en associant les développements de la modélisation, les progrès des puissances de calcul et une stratégie de validation expérimentale et de qualification des matériaux.

Du point de vue des échelles atomiques, les progrès en cours dans les calculs *ab initio* et dans les potentiels empiriques permettent une description plus correcte des configurations, et des mécanismes et énergies de migration des défauts ponctuels ainsi que de leur interaction avec les éléments d'alliages dans les métaux. Ce sont des ingrédients essentiels pour prédire correctement le dommage neutronique et son évolution à long terme contrôlée par la diffusion. Concernant les outils de prédiction des cinétiques d'évolution sous irradiation, une comparaison de la Cinétique Chimique Homogène et des méthodes de Monte Carlo doit permettre d'évaluer les conséquences des hypothèses d'homogénéisation très forte de la Cinétique Chimique Homogène et de définir des outils de référence. Concernant les isolants, cas du combustible nucléaire et de certaines céramiques des éléments de structure ou de gainage du combustible pour les réacteurs à haute température, les interactions électroniques et leur conséquence sur la création de défauts et la stabilité de phase restent un problème difficile dont le traitement requiert développements théoriques et accroissement des puissances de calculs.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, une maîtrise de la Dynamique des Dislocations Discrètes est essentielle mais ne suffit pas. En effet cette approche repose sur la théorie élastique des dislocations, qui, soit, décrit mal les propriétés à l'échelle nanométrique, par exemple, les interactions avec les amas de défauts ponctuels, soit, ne permet pas d'accéder aux propriétés de cœur qui contrôlent la mobilité et sont essentielles par exemple dans les alliages métalliques cubiques centrés. Ces quantités doivent être obtenues à partir de l'échelle atomique voire électronique des calculs *ab initio*. De même, la Dynamique des

Dislocations Discrètes devra être couplée aux échelles mésoscopiques afin d'obtenir le comportement mécanique macroscopique des microstructures irradiées. Pour le comportement mécanique sous irradiation, qu'il s'agisse du fluage ou de la stabilité du réseau de dislocations, le chantier important de coupler la Dynamique des Dislocations Discrètes aux flux de défauts ponctuels et d'espèces chimiques pour introduire la montée des dislocations est encore devant nous.

Une construction sûre de cette modélisation implique une validation expérimentale à l'échelle requise. Les outils expérimentaux devront en particulier permettre des expériences paramétriques souples et rapides. L'irradiation par plusieurs faisceaux d'ions permet aujourd'hui de créer du dommage d'irradiation, déplacements atomiques et implantation de produits de transmutation, dans des volumes compatibles avec les moyens de caractérisation physico-chimique et du même ordre de grandeur que les volumes de simulation numérique. Le projet JANNUS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nano-sciences le Nucléaire et la Simulation) de triple faisceau avec possibilité de MET *in situ*, au CEA/Saclay et au CNRS/CSNSM à l'Université d'Orsay, devra permettre de rassembler la communauté française et européenne dans cette démarche. Cette installation sera un complément aux faisceaux d'ions du GANIL, qui, plus énergétiques, sont particulièrement bien adaptés à l'étude des interactions électroniques et du dommage associé notamment dans les isolants électriques sous irradiation.

Les modèles ainsi validés sont intégrés dans une plate forme logicielle, PLEIADES pour le combustible et SINERGY pour les alliages métalliques, permettant leur couplage pour une prédiction multi-échelle du comportement en service des matériaux du nucléaire. Ces outils permettront d'optimiser les expériences plus intégrées en réacteur d'irradiation ou dans une future source de neutrons de 14 MeV dans le cas de la Fusion, tant dans leur conception que dans l'interprétation et l'extrapolation des résultats obtenus. Applicables au comportement de matériaux existants, ces codes devraient, dans le moyen et le long terme, être des outils d'aide à la conception de matériaux résistants mieux aux effets d'irradiation.

## ■ BIBLIOGRAPHIE

- (1) Académie des Sciences. Rapport sur la Science et la Technologie n°5, éditions TEC & DOC (juillet 2000).
- (2) HOHENBERG (C.), KOHN (W.) – *Phys. Rev.*, 136, B864 (1964).
- (3) WILLAIME (F.) – *Mat. Sc. and Technology*, 17 (2001), p. 766.
- (4) SOLER (J.-M.), ARTACHO (E.), GALE (J.-D.), GARCIA (A.), JUNQUERA (J.), ORDEJON (P.), SANCHEZ-PORTAL (D.) – *J. Phys. Cond. Matter.*, 14 (2002), p; 2745.
- (5) BONERT (M.), BRETHERAU (T.), GILORMINI (P.) – Homogénéisation en mécanique des solides, Hermès Science (2001).

- (6) ROBERTSON (C.) – Déformation plastique induite par l'essai d'indentation submicronique dans le cuivre et l'acier 316L irradié. thèse. rapport CEA-R-5861.
- (7) FU (C.-C.), WILLAIME (F.), ORDEJON (P.) – *Phys. Rev. Letters*, 92, 175503 (2004).
- (8) DOMAIN (C.), BECQUART (C.-S.) – *Phys. Rev.*, B65, 02410 (2001).
- (9) ACKLAND (G.-J.), BACON (D.-J.), CALDER (A.-F.), HARRY (T.) – *Philos. Mag.*, A75 (1997), p. 713.
- (10) TAKAKI (S.), FUSS (J.), KUGLER (H.), DEDEK (U.), SCHULTZ (H.) – *Rad. Eff.*, 79 (1983), p. 87.
- (11) MARIAN (J.), WIRTH (B.-D.), SCHÄUBLIN (R.), ODETTE (G.-R.), PERLADO (J.-M.) – *J. Nucl. Mater.*, 323 (2003), p. 181-191.
- (12) HARDOUIN DUPARC (A.), MOINGEON (C.), SMETNIANSKY-DE-GRANDE (N.), BARBU (A.) – *J. Nucl. Mater.*, 303 (2002), p. 143-155.
- (13) FU (C.-C.), OISON (V.), WILLAIME (F.) – Rapport Annuel 2003 DMN/SRMP, M. Guttman Editeur (2003), p. 54-56.
- (14) DE SCHEPPER (L.) – *Phys. Rev.*, B27 (1983), p. 5257.
- (15) MARTIN (G.), BELLON (P.) – *Solid State Physics*, 50 (1997), p. 189.
- (16) BARBU (A.), ARDELL (A.-J.) – *Scripta Met.*, 6 (1975), p. 1233-1237.
- (17) SOISSON (F.) – Rapport Annuel 2003 DMN/SRMP, M. Guttman Editeur (2003), p. 108-110.
- (18) NASTAR (M.), BELLON (P.), MARTIN (G.), RUSTE (J.) – *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 481 (1997), p. 383.
- (19) BARBE (V.), NASTAR (M.) – Rapport Annuel 2003 DMN/SRMP, M. Guttman Editeur (2003), p. 103-105.
- (20) DALLA TORRE (J.), FU (C.-C.), WILLAIME (F.), BOCQUET (J.-L.), BARBU (A.) – Rapport Annuel 2003 DMN/SRMP, M. Guttman Editeur (2003), p. 94-96.
- (21) KOCKS (A.-S.), ASHBY (M.-F.) – Thermodynamics and Kinetics of Slip, *Progress in Material Science*, 19 (1975).
- (22) BARBU (A.) – Travaux non publiés.
- (23) BEREMIN (F.-M.) – *Met. Trans. A*, 14 A (November 1983), p. 2277-2287.
- (24) MARGOLIN (B.-Z.), SHVETSOVA (V.-A.), GULENKO (A.-G.) – *Int. J. of Pressure Vessels and Piping*, 76 (1999), p. 715-729.
- (25) SEKFALI (S.) – Mémoire de thèse, ECP (2004).
- (26) OBRTLİK (K.), ROBERTSON (C.), MARINI (B.) – Dislocation structures in 16 MND5 pressure vessel steel strained in uniaxial tension at -196°C, submitted for publication.
- (27) PETIT (T.), LEMAIGNAN (C.), JOLLET (F.), BIGOT (B.), PASTUREL (A.) – *Phil. Mag.*, B 77 (1998), p. 779.
- (28) CROCOMBETTE (J.-P.), JOLLET (F.), NGA (L.-N.), PETIT (T.) – *Phys. Rev.*, B64, 104107 (2001).
- (29) FREYSS (M.), CROCOMBETTE (J.-P.) – *Phys. Rev.*, soumis (2004).
- (30) CROCOMBETTE (J.-P.) – *J. Nucl. Mater.*, 305 (2002), p. 29.
- (31) MORELON (N.-D.), GHALEB (D.), DELAYE (J.-M.), VAN BRUTZEL (L.) – *Phil. Mag.*, 83 (2003), p. 1533.
- (32) VAN BRUTZEL (L.), DELAYE (J.-M.), GHALEB (D.), RARIVOMANANTSO (M.) – *Phil. Mag.*, 83 (2003), p. 4083.
- (33) STRUZIK (C.), MOYNE (M.), PIRON (J.-P.) – High Burn-up Modelling of UO<sub>2</sub> and MOX Fuel with METEOR/TRANSURANUS Version 1.5, ANS Portland (March 1997).
- (34) NOIROT (L.), GARCIA (Ph.), STRUZIK (C.) – A mechanistic fission gas behaviour model for UO<sub>2</sub> and MOX fuels, IAEA Conference, Cadarache (September 2000).
- (35) BOULOIRE (A.) – Étude et modélisation de la densification en pile des oxydes nucléaires UO<sub>2</sub> et MOX, Thèse ENSMSE-INPG (avril 2001).
- (36) PLANCQ (D.), RICAUD (J.-M.), STRUZIK (C.), HELFER (T.), BENTEJAC (F.), THEVENIN (P.), MASSON (R.) – Proceeding of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance, Orlando, Floride, à paraître, September 2004.