



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

C2MP



iresne

École doctorale C2MP Lorraine

Modélisation par champs de phase de la croissance de composé d'interaction dans les combustibles de réacteurs de recherche

THÈSE

soutenue publiquement le 26 Avril 2024

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(spécialité Sciences des Matériaux)

par

Gatien Rolland

Composition du jury

<i>Présidente :</i>	Émilie Gaudry	IJL, CNRS - Université de Lorraine
<i>Rapporteurs :</i>	Ludovic Thuinet Yann Le Bouar	UMET, CNRS - Université de Lille LEM, CNRS - ONERA
<i>Examinatrice :</i>	Céline Varvenne	CINAM, CNRS-Aix-Marseille Université
<i>Directeur :</i>	Benoît Appolaire	IJL, CNRS - Université de Lorraine
<i>Co-directrice :</i>	Lucile Dezerald	IJL, CNRS - Université de Lorraine
<i>Invité :</i>	Jean-Marie Gatt	CEA, IRESNE, DEC, LMCP

Institut Jean Lamour — UMR CNRS-UL 7198, 54000 Nancy
CEA, IRESNE, DEC, SESC, Laboratoire d'Études de Conception et d'Irradiation Multifilière
— 13108 Saint-Paul-lez-Durance

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Ludovic Thuinet et Yann Le Bouar qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse, ainsi que Céline Varvenne et Émilie Gaudry, pour avoir évalué le travail réalisé. J'ai particulièrement apprécié les échanges que nous avons pu avoir lors de la soutenance et qui ont amené des idées nouvelles et pertinentes pour poursuivre l'étude du combustible.

Cette thèse est née au CEA sous l'impulsion de Stéphane Valance qui a toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au début de cette aventure. J'ai été dans les meilleures conditions grâce à ses indéniables qualités scientifiques et humaines. Je remercie également Jean-Marie Gatt d'avoir accepté de prendre la relève et qui a rendu les derniers mois un peu moins lourds, et Nouridine Chikhi pour sa présence constante et amicale.

Évidemment, cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans le bonheur et la fierté d'avoir pu travailler avec Benoît Appolaire, mon directeur de thèse, et Lucile Dezerald ma co-directrice de thèse. Je les remercie pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter : leurs savoirs, leurs conseils, leur passion, leur amitié ; et ce qu'ils m'ont permis de devenir. Assurément mon parcours n'aurait pas été le même sans la rencontre de Lucile aux Mines de Nancy, elle qui m'a donné le goût de la recherche et de la simulation des matériaux, je l'en remercie tout spécialement ainsi que pour son oreille attentive et son soutien. J'exprime ma profonde gratitude à Benoît pour cette tranche de vie riche en émotions, sa joie de transmettre, sa franchise, sa bienveillance et tous les moments de partage que nous avons pu avoir.

J'ai eu la chance de rencontrer un grand nombre de personnes de qualité pendant ces trois ans et que j'aimerais remercier ici, à commencer par Miguel Costa Salazar qui m'a fait l'honneur de sa grande amitié. J'adresse aussi un remerciement tout particulier à Mathias Lamari, mon parrain en sciences, et à Imed Benrabah pour m'avoir supporté et tempéré pendant la rédaction. Merci également à Ítalo Martins Oyarzabal, Ivan Cazic, Nazim Abdedou, Ilia Ushakov et Julien Banos pour nos discussions animées ; à Lucie Gutman, Clélia Couchet, Hugo Guichard et Olha Nakonechna pour les beaux moments partagés. Merci aussi à tous les autres et qui se reconnaîtront.

Un grand merci aussi à Frédérique Lefèvre et Simone (!) pour les bouffées d'air Aixoises.

Enfin, je souhaite remercier mes sœurs, Solène et Perrine ainsi que mes parents pour leur soutien total et leur confiance tout au long de ce projet.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	6
Introduction	11
1 Étude bibliographique	17
1 Études expérimentales du combustible U_3Si_2 -Al : structure et conséquences de l'irradiation	17
1.1 Composition et structure du combustible U_3Si_2 -Al non irradié	17
1.2 U_3Si_2 -Al sous irradiation	19
1.3 Composition chimique du composé d'interaction	21
1.4 Croissance du composé d'interaction	22
2 Études des particules de combustible U_3Si_2 par simulation à l'échelle atomique .	25
3 Modélisation des phases du combustible U_3Si_2 -Al par la méthode en champs de phase	28
3.1 Études de U_3Si_2 -Al par la méthode en champs de phase	28
3.2 Principe et équations	31
3.3 Modèle multi-grains	32
3.4 Simulation de l'irradiation dans les modèles en champs de phase	33
3.5 Description thermodynamique de U_3Si_2 et du composé d'interaction amorphes	35
4 Résumé	39
2 Modélisation des particules de combustible U_3Si_2 amorphes	41
1 Cascades de déplacements	41
1.1 Cascade simple	41
1.2 Cascades successives	44
2 Accumulation de paires de Frenkel	45
3 Fusion du matériau	48
4 Choix d'un modèle atomique pour U_3Si_2 amorphe	49
4.1 Paramètre de centrosymétrie	49
4.2 Fonction de distribution radiale de paires	50
5 Conclusion partielle	52
3 Énergie libre des phases du combustible U_3Si_2-Al sous irradiation	55
1 Énergie libre chimique du combustible U_3Si_2 amorphe par dynamique moléculaire	55
1.1 Méthode Semi Grand Canonique-Monte Carlo	55
1.2 Résultats et courbure de l'énergie libre de U_3Si_2 amorphe	56
2 Énergie libre des phases du combustible à partir des données thermodynamiques	59
3 Formulation ellipsoïdale de l'énergie libre chimique	61
4 Conclusion partielle	63

4	Modèle de champ de phase : mise en œuvre et validation	65
1	Mise en œuvre du modèle de Ravash et Moelans	65
1.1	Paramètres d'ordre et fonctionnelle d'énergie libre	65
1.2	Schémas d'intégration	67
2	Profils d'équilibre	69
2.1	Profils pour des systèmes binaires et ternaires	70
2.2	Effet de la taille de boîte	79
3	Cinétique de croissance	83
3.1	Calibrage de la mobilité L_ϕ	83
3.2	Ternaires : chemin de transformation lorsque $D_1 = D_2$	86
3.3	Ternaires : chemin de transformation lorsque $D_1 \neq D_2$	88
4	Conclusion partielle	91
5	Croissance du composé d'interaction	93
1	Paramétrisation	93
1.1	Courbures des énergies libres, mobilité et épaisseur d'interface	93
1.2	Chemin cinétique avec diffusion croisée	97
1.3	Calibrage du composé d'interaction	104
2	Croissance 1D du composé d'interaction	106
2.1	Diffusivités égales dans les trois phases	106
2.2	Diffusivités supérieures dans U_3Si_2 et Al par rapport au CI	109
2.3	Influence des profils initiaux	111
3	Croissance 2D du composé d'interaction	114
3.1	Simulation de particules circulaires : effet Gibbs-Thomson	114
3.2	Simulation d'une microstructure complexe	118
4	Conclusion partielle	120
	Conclusions et Perspectives	121
	Annexes	125
A	Utilisation du potentiel U-Si	125
B	Critères d'amorphisation : accumulation de paires de Frenkel	128
C	Dérivées des énergies libres	130
D	Profils de concentration pour de forts rapports d'aspect	132
E	Simulations 2D et effet Gibbs-Thomson	134
	Références bibliographiques	137
	Résumé	144
	Summary	145

*À mes aimés Grand-père et Papi,
Aux tendres souvenirs ensemble.*

Introduction

Les réacteurs de recherche

Les réacteurs de recherche sont des réacteurs nucléaires utilisés à des fins de recherche, de développement et de formation. Ils diffèrent des réacteurs de puissance car ils ne sont pas conçus pour produire de l'énergie électrique. Les réacteurs de recherche sont en général de taille modeste et dégagent pour la plupart une puissance de moins de 1 MW (à comparer aux 3 000 MW pour les réacteurs de puissance). Au cours des 60 dernières années, un peu plus de 800 réacteurs de recherche ont été construits dans le monde, parmi lesquels 224 sont encore en service dans 53 pays [1–3]. On compte plus d'une vingtaine de réacteurs en projet ou en construction dans le monde, dont, en France, le Réacteur Jules Horowitz (RJH) sur le site du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) à Cadarache.

La dénomination « réacteur de recherche » correspond à un ensemble de réacteurs de conceptions différentes. Sous cette appellation, on trouve les réacteurs d'irradiation technologique ou MTR (Material Testing Reactor), les réacteurs à canaux neutroniques qui génèrent un faisceau de neutrons, les maquettes permettant de valider les calculs de neutronique, les réacteurs d'étude de sûreté et les réacteurs d'enseignement [3]. Les domaines scientifiques s'appuyant sur les réacteurs de recherche sont très larges et chaque type de réacteur peut répondre à un ou plusieurs objectifs parmi la liste suivante [1–3].

- La formation de personnels, de chercheurs et d'étudiants : la conception des réacteurs de recherche est plus simple que celle des réacteurs de puissance, cela les rend plus faciles à prendre en main. Leur plus faible puissance permet aussi d'expérimenter le pilotage tout en garantissant la sûreté de l'installation.
- L'analyse et la caractérisation des matériaux : le flux de neutrons, par son interaction avec les noyaux atomiques de la matière, change les propriétés de celle-ci. Il est donc possible de caractériser finement un matériau selon les interactions observées. Par exemple, un neutron thermique (de faible énergie, inférieure à 0,025 eV) sera absorbé par les atomes d'hydrogène ou d'oxygène. Cette technique peut être utilisée en complément avec des rayons X absorbés principalement par les métaux.
- Le développement de nouveaux matériaux par la modification de leur propriétés après irradiation. La fabrication de semi-conducteurs à forte puissance est permise en irradiant le silicium ce qui a pour conséquence de changer sa conductivité.
- La production de radio-isotopes : ils sont utilisés principalement en médecine soit comme marqueurs soit comme traitement contre les cancers. Un de ces radio-isotopes est le ^{99}Mo .

Les combustibles des réacteurs de recherche

Pour toutes les applications des réacteurs de recherche que nous venons de détailler, il est nécessaire de disposer d'un cœur nourricier capable de produire des rayonnements en quantité suffisante. C'est pour cela que les combustibles utilisés historiquement dans les réacteurs de recherche étaient très fortement enrichis en ^{235}U : jusqu'à 95% [4]. On parle de HEU (High

Enriched Uranium). C'est une spécificité de ce domaine d'étude car les autres filières utilisant des matériaux nucléaires, par exemple pour la production d'électricité, ont des besoin d'enrichissement de l'ordre de 3 à 5%. Pour comparaison, dans un minerai d'uranium naturel, seulement 0,7% des atomes sont des atomes de ^{235}U [5].

Le transport sur de longues distances de combustible fortement enrichi afin de l'acheminer vers les réacteurs de recherche pose un risque de prolifération. C'est pourquoi le département de l'énergie des États-unis d'Amérique a mis en place le programme RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors) en faveur de la réduction de l'enrichissement des combustibles de réacteurs de recherche fixant la limite maximale à 20% [6]. On parle désormais de combustible faiblement enrichi ou LEU (Low Enriched Uranium). Cette décision a eu deux conséquences principales : la recherche de nouveaux combustibles pour répondre à ces nouvelles exigences et la conversion des anciens réacteurs de recherche vers ces nouveaux combustibles LEU.

Dans le cadre de cette thèse, nous travaillons sur les combustibles LEU du réacteur MTR RJH. Afin de conserver les performances des matériaux combustibles en prenant en compte les recommandations du programme RERTR, la perte d'enrichissement a été compensée par des densités en uranium plus importantes. Auparavant, les combustibles utilisés dans les MTR étaient des UAl_x , ils ont ensuite été remplacés par des combustibles à plus forte densité en uranium comme UO_2 avant de changer une nouvelle fois pour U_3Si_2 ou UMo [7, 8]. La Figure 1 (d'après [7, 8]) illustre les raisons de ces changements. Sur cette Figure sont tracées les densités en uranium de différentes plaques de combustible en fonction de la fraction volumique des particules de combustible dans la plaque. Pour une fraction volumique de particules de combustible constante, la densité d'uranium de U_3Si et de U_3Si_2 est plus importante que celles des UAl_x et de UO_2 . Cela justifie le choix de l'utilisation de combustibles tels que U_3Si_2 ou U_3Si . Cette augmentation du chargement en uranium dans les combustibles est aussi un défi technologique et scientifique afin de pouvoir qualifier ces nouveaux matériaux [4]. D'autres combustibles avec du Mo sont encore en cours de développement et ne sont pas présentés sur la Figure 1.

Les siliciures d'uranium (U_3Si et U_3Si_2) présentent les densités en uranium les plus intéressantes de la Figure 1. À ce titre, le combustible $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ a été sélectionné pour le démarrage du réacteur RJH [4]. Dans un tel réacteur, les combustibles $\text{U}_3\text{Si-Al}$ et $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ sont utilisés sous forme de plaques de combustible dont la gaine est un alliage à base d'aluminium et l'âme un mélange de particules de U_3Si ou U_3Si_2 dispersées dans une matrice aluminium [9]. Le choix de la matrice s'est porté sur l'aluminium en raison de ses propriétés thermiques et neutroniques : sa conductivité thermique élevée permettant un refroidissement efficace de la plaque [4] et sa bonne transparence aux neutrons favorisant un flux de neutrons important.

Comportement du combustible sous irradiation

De tous les siliciures d'uranium, $\text{U}_3\text{Si-Al}$ est le combustible le plus dense en uranium (voir Figure 1). Lors de son utilisation, et lorsque la température augmente, deux phénomènes modifient les propriétés du matériau dans la plaque de combustible : un composé d'interaction apparaît entre la matrice d'aluminium et les particules de U_3Si [9] et des bulles de produits de fission se forment dans le combustible et coalescent formant des cavités de plusieurs micromètres [10]. Ainsi, en dépit de sa forte densité en U, la dégradation trop importante des propriétés de $\text{U}_3\text{Si-Al}$ ne permet pas d'en faire un combustible économiquement viable pour les plaques de combustible pour MTR. Ce problème est dû à la géométrie en plaques puisque U_3Si est utilisé sous

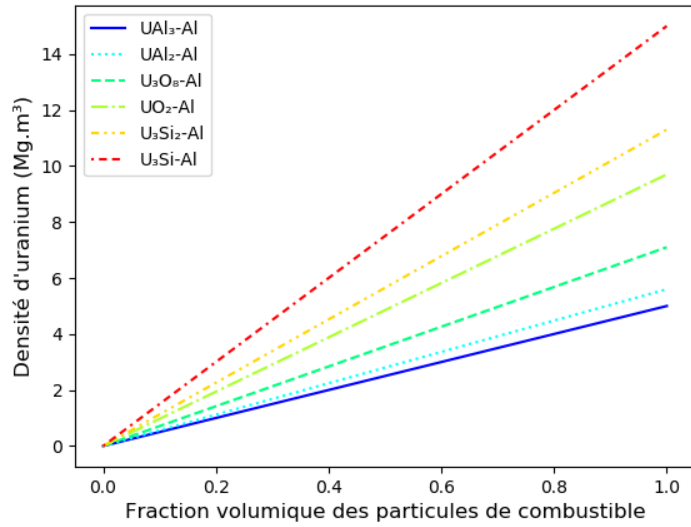


Figure 1 – Évolution de la densité en uranium en fonction de la fraction volumique des particules de combustible pour différents types de combustible. Données extraites de [7, 8].

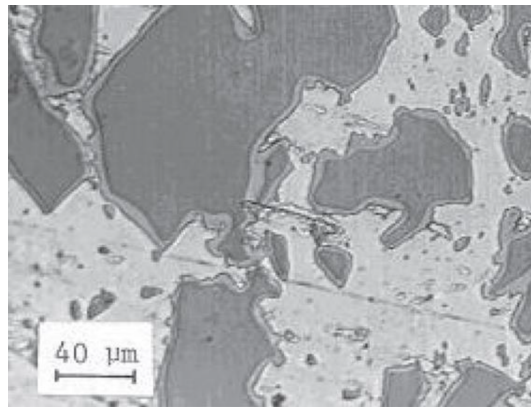


Figure 2 – Observation microscopique de U_3Si_2 -Al irradié pendant 300 jours jusqu'à une densité de fissions de $4,7 \times 10^{21}$ fissions / cm^3 dans ORR (*Oak Ridge Reactor*, USA). Trois phases sont présentes : en gris foncé les particules de U_3Si_2 , en gris clair le composé d'interaction, la phase la plus claire est la matrice aluminium. Figure extraite de [9].

forme de pastilles dans des crayons [11] sans que ces limitations ne soient observées. Le second meilleur ratio U/Si des siliciures d'uranium est celui de U_3Si_2 -Al. Lors du fonctionnement en réacteur, un composé d'interaction apparaît aussi pour ce matériau sans en avoir le comportement catastrophique de U_3Si -Al [9] : le gonflement est moindre, la dégradation est plus lente.

La Figure 2 [9] présente une observation microscopique du combustible irradié sur laquelle les trois phases en présence sont identifiables : les particules de U_3Si_2 (gris foncé), la matrice aluminium (gris clair) et le composé d'interaction (gris intermédiaire, à la frontière entre l' U_3Si_2 et l'Al).

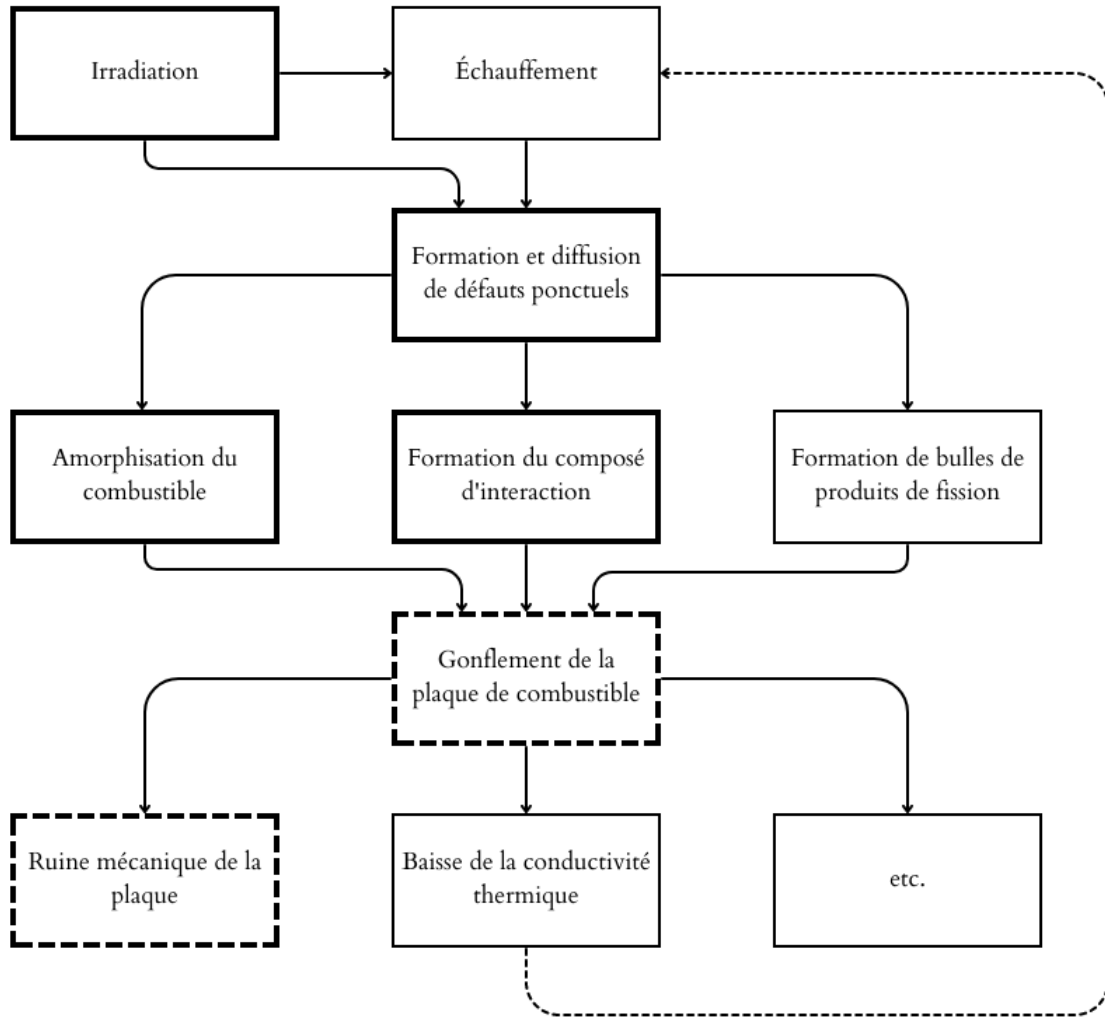


Figure 3 – Représentation schématique des phénomènes physico-chimiques à l’œuvre dans le combustible lors de son irradiation et de sa montée en température. Les cases en gras sont les phénomènes que nous avons étudié dans le cadre de cette étude, celles en pointillés la motivent. La flèche en pointillés symbolise une boucle de rétroaction : le réchauffement du combustible s’auto-alimente en raison de la baisse de conductivité thermique de l’âme fissile.

L’apparition du composé d’interaction n’est pas la seule conséquence de l’irradiation : la Figure 3 présente de manière schématique l’impact de l’irradiation sur la ruine du matériau. L’irradiation entraîne un échauffement de la plaque de combustible, ainsi que la formation et la diffusion de défauts ponctuels [9] (lacunes, interstitiels, transmutations). Les effets combinés de l’irradiation, par des cascades de déplacements, et de l’échauffement provoquent l’amorphisation du combustible [12, 13] et la formation et croissance du composé d’interaction [9, 14–17] et de bulles de produits de fission.

Lorsque des produits de fission gazeux (Ne, Nd, Pu, Ru, Mo, Y, ...) [18] migrent et se rejoignent, des bulles de produits de fission se forment. Elles ont été répertoriées dans le combustible et dans le composé d’interaction. Leur apparition, taille, croissance, distribution et développement lors de différentes conditions expérimentales (densité de fissions, température) ont été étudiés dans la littérature [7, 10, 12, 15, 17–24].

Les conséquences de l'irradiation et de la température sur la microstructure se caractérisent par un gonflement du combustible et donc de la plaque [8, 9, 15, 17, 18, 21, 24]. La variation de volume de l'âme dépend fortement de la densité de fissions et présente deux comportements différents [9, 15, 17, 18]. Pour de faibles densités de fissions, inférieures à environ 3×10^{21} fissions /m³ [24], l'amorphisation est à l'origine d'une légère contraction [12] tandis que la croissance du composé d'interaction [9, 14] et les produits de fission solides tendent à augmenter le volume linéairement par rapport à la densité de fissions [7, 9, 15, 24, 25]. Pour des densités de fission plus élevées, le gonflement s'accélère à cause des produits de fission gazeux, c'est-à-dire des bulles.

Les changements dans la structure physique et chimique du matériau modifient les propriétés de la plaque de combustible. L'intégrité mécanique de la plaque peut être compromise [18, 21]. La présence du composé d'interaction, dont la conductivité thermique est plus faible que celle de U₃Si₂, participe à une boucle de rétroaction d'un phénomène qui s'auto-entretient : la chaleur provoque la croissance du composé d'interaction, il en résulte une baisse de la conductivité thermique de la plaque et donc un accroissement de la température. Ces effets restent modérés par des contre-réactions favorables avec notamment la diminution de la puissance volumique et l'augmentation de la vitesse du fluide entre les plaques. D'autres propriétés, non détaillées ici, sont impactées comme la dureté et la viscosité des particules de combustible U₃Si₂ [8, 26].

L'étude de la croissance du composé d'interaction sous irradiation est donc de premier intérêt afin de pouvoir, finalement, estimer les conditions menant à la ruine mécanique des plaques de combustible. Il s'agit de l'élément central de ce travail de thèse. Les cases en pointillés figurent les motivations à long terme : être capable de comprendre et prévoir l'endommagement des plaques de combustible lors de l'irradiation.

Méthodes de l'étude

Dans le cadre de la recherche sur les combustibles au CEA, l'étude des phénomènes présentés sur la Figure 3 est mixte et allie les données expérimentales obtenues après irradiation et les analyses des plaques de combustible et les données de modélisation, appuyées en partie sur des expériences et des lois, permettant de simuler le comportement d'un matériau sous irradiation. Dans le milieu du nucléaire, un cycle d'expériences et d'analyse de combustible irradié est long (environ 10 ans) et entre difficilement dans le cadre d'une thèse de doctorat. Ainsi, ce travail se concentre uniquement sur la modélisation et la simulation du combustible et de la croissance du composé d'interaction sous irradiation.

Étant donné que sous irradiation de U₃Si₂-Al, biphasé, une troisième phase se forme (le composé d'interaction), nous proposons dans cette thèse de modéliser l'évolution des phases sous irradiation via des méthodes en champs de phase permettant de rendre compte des évolutions microstructurales qui se produisent dans le combustible sous irradiation. Or ces méthodes nécessitent un paramétrage pour décrire les propriétés thermodynamiques des phases. Aussi, l'irradiation étant un phénomène physique qui induit des dommages structurels à l'échelle atomique, nous proposons ici d'utiliser des simulations par dynamique moléculaire pour modéliser l'amorphisation locale du combustible sous irradiation. Ainsi, nous développons dans le cadre de cette thèse un code en champs de phase paramétré sur des résultats obtenus par calculs en dynamique moléculaire afin d'étudier l'évolution de la structure du combustible U₃Si₂-Al sous irradiation à plusieurs échelles.

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres dont nous donnons ici un bref aperçu.

- Dans le premier chapitre, qui constitue une revue bibliographique, nous présentons des résultats d'expériences menées sur le combustible U_3Si_2-Al afin d'avoir plus d'informations sur son comportement face à la température et à l'irradiation. Ces données expérimentales sont suivies des méthodes numériques utilisées pour simuler le combustible.
- Dans le deuxième chapitre, nous mettons en place plusieurs méthodes de simulation par dynamique moléculaire, inspirées de la littérature, afin de modéliser les particules de U_3Si_2 amorphe. Nous comparons les résultats et sélectionnons la méthode la plus représentative.
- Nous réutilisons les résultats obtenus précédemment pour déterminer l'énergie libre chimique de la phase U_3Si_2 amorphe par des calculs Monte-Carlo. L'étude du diagramme de phases U-Al-Si permet d'accéder à celles de Al et du composé d'interaction.
- Ensuite, les énergies libres chimiques des phases sont utilisées pour paramétrer un modèle en champs de phase que nous développons à partir d'un préexistant dans la littérature. L'étude du modèle permet de montrer son bon fonctionnement ainsi que certaines limitations intrinsèques.
- Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, nous paramétrons entièrement le modèle en champs de phase. Des calculs 1D et 2D sont menés afin de simuler la croissance sous irradiation du composé d'interaction et de la comparer avec des données de la littérature.

CHAPITRE 1

Étude bibliographique

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéressons à la modélisation du combustible U_3Si_2 -Al sous irradiation. Par les dommages qu'elle génère, l'irradiation modifie la structure et les propriétés des phases du matériau : les particules de U_3Si_2 , le composé d'interaction et la matrice aluminium. Nous présentons donc ici les résultats des études expérimentales du combustible U_3Si_2 -Al irradié ainsi que des résultats obtenus par simulation numérique des phases de ce matériau lors du fonctionnement hors et en réacteur.

1 - Études expérimentales du combustible U_3Si_2 -Al : structure et conséquences de l'irradiation

1.1 Composition et structure du combustible U_3Si_2 -Al non irradié

U_3Si_2 cristallise dans une maille tétragonale de groupe d'espace $P4/mbm$. Les paramètres de maille hors irradiation et sous irradiation sont donnés dans le Tableau 1.1 [12, 16] et la maille élémentaire correspondante est représentée sur la Figure 1.1. L'ensemble des atomes de silicium (en bleu) sont équivalents tandis qu'il existe deux groupes d'atomes d'uranium non équivalents (en rouge) : U_1 aux coins de la maille et U_2 à l'intérieur de celle-ci.

À la fin du processus de fabrication de la plaque de combustible, lorsqu'une dispersion de particules de U_3Si_2 dans la matrice aluminium est obtenue, une nouvelle phase U_3Si_2 a été observée

Paramètre de maille	Stœchiométrique [12] (Å)	En plaque de combustible [16] (Å)	Sous irradiation [12] (Å)
a	$7,33102 \pm 0,00004$	7,56	7,2533
c	$3,90092 \pm 0,00003$	4,03	3,8973
c/a	0,532	0,533	0,537

Tableau 1.1 – Paramètres de la maille tétragonale de U_3Si_2 stœchiométrique non irradié, après la fabrication de la plaque et irradié.

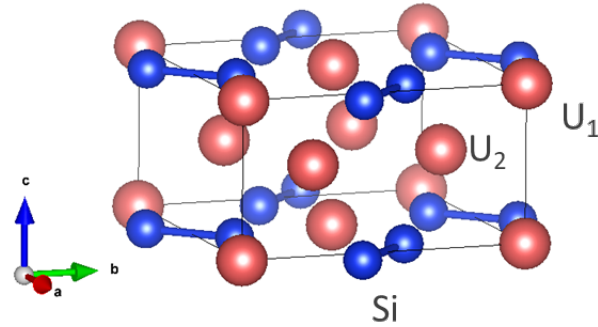


Figure 1.1 – Cellule élémentaire de U_3Si_2 . Les atomes d’uranium sont en rouge et les atomes de silicium en bleu. Pour U, on distingue deux sites cristallins non équivalents : U_1 aux coins de la maille et U_2 à l’intérieur.

par Mirandou et al. [16]. Cette phase a des paramètres de maille différents de ceux du cristal initial de U_3Si_2 . Ces valeurs, présentes dans le Tableau 1.1, sont environ 3% supérieures à celles rapportées par [12]. Cette nouvelle phase de U_3Si_2 est minoritaire dans le combustible et sa composition révèle une fraction atomique de 47% de silicium soit plus que les 40% théoriques de U_3Si_2 stœchiométrique. Ce changement de paramètre de maille intervient lors de la fabrication de la plaque, quand le matériau est encore cristallin, aussi Mirandou et al. [16] font l’hypothèse d’une modification des positions atomiques due à la contrainte générée lors de la fabrication.

En outre, il existe une porosité de fabrication dans le matériau. Dans l’article de Böning et Petry [17], cette porosité constitue 1% du volume, pour Keiser et al. [15], elle est comprise entre 5,9% et 7,3%. Kim et al. [14] et Snelgrove et al. [22] ont représenté graphiquement l’évolution de la fraction volumique des porosités de fabrication en fonction de la fraction volumique de particules de combustible U_3Si_2 dans l’âme fissile (Figure 1.2 [14]). Que les particules de combustible dispersées au sein de la plaque soient sphériques (atomized) ou de forme quelconque (comminuted), la porosité de fabrication augmente avec la fraction volumique de particules de combustible U_3Si_2 au sein de la plaque. Cette tendance a aussi été répertoriée par [15] et [17]. La porosité est plus importante pour des particules de U_3Si_2 sphériques. Pour des fractions volumiques de l’ordre de 40 à 50% la porosité ne peut être négligée puisque elle occupe plus de 5% du volume de la plaque.

En raison des contraintes technologiques lors de la fabrication, la composition des particules de combustible n’est pas strictement du U_3Si_2 , certaines particules peuvent s’écarter de cette stœchiométrie. Dans le cas d’un excès local d’uranium, au-delà d’une certaine limite d’accommodation augmentant avec la température [27], il y a un risque de former du U_3Si ou de l’U à l’état solide ce qui est à éviter puisque ces matériaux ont montré un comportement inadapté sous irradiation [28]. C’est pour cette raison que lors de la fabrication de U_3Si_2 , un léger excès de Si est apporté (7,5% en masse contre 7,2% pour le composé stœchiométrique) conduisant à la formation de U_2Si_2 majoritairement mais aussi de USi [22] ou de U_5Si_4 [27].

Dans la suite de cette section, nous nous intéressons aux conséquences de l’irradiation sur le combustible U_3Si_2 -Al initialement cristallin. Par combustible U_3Si_2 -Al, nous entendons la plaque de combustible constituée des particules de combustible U_3Si_2 , des autres phases minoritaires et de la matrice aluminium.

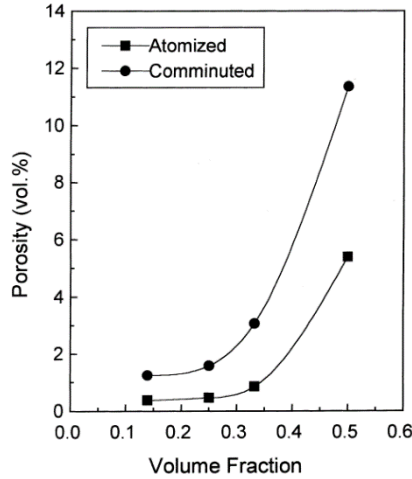


Figure 1.2 – Évolution de la fraction volumique de porosité de fabrication en fonction de la fraction volumique de combustible dans l'âme de la plaque (particules et matrice), pour deux types de particules de combustible : de forme irrégulière (Comminuted) ou sphérique (Atomized). Figure extraite de [14].

1.2 U_3Si_2 -Al sous irradiation

Grâce à des techniques de diffraction de neutrons et d'ions, il est possible de suivre l'évolution de la structure cristalline de U_3Si_2 à différents taux de fission [12, 13]. Ces méthodes mettent en évidence une amorphisation du matériau.

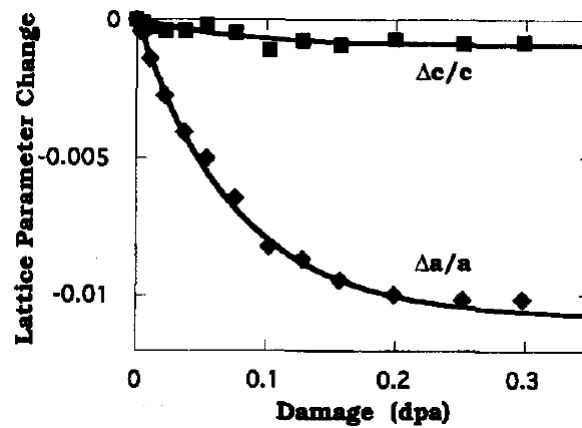


Figure 1.3 – Variation relative des paramètres de maille de U_3Si_2 en fonction de l'irradiation reçue par le matériau. Figure extraite de [12].

Avec l'irradiation, une phase amorphe apparaît et sa différence de densité avec la phase cristalline engendre une contrainte compressive qui augmente linéairement avec la densité de fissions [13]. Au cours de l'amorphisation progressive de U_3Si_2 , les paramètres de maille des cristaux non encore amorphisés sont modifiés et peuvent atteindre ceux de la dernière colonne du Tableau 1.1. La variation des paramètres de maille en fonction de l'irradiation est représentée sur la Figure 1.3 [12]. La variation relative du paramètre de maille peut atteindre 1%. Du fait de la contraction des paramètres de maille, le volume de la maille élémentaire diminue aussi de 2,2%.

Ces données sous irradiation ont été obtenues sur des monocristaux.

Selon Birtcher et al. [12], la croissance de la phase amorphe débute dès la première irradiation, sans effet de seuil, à faible densité de fissions (environ $2,24 \times 10^{22}$ fissions /m³). Elle est ensuite exponentielle, la fraction amorphe du matériau est donc donnée par :

$$f_A = 1 - \exp(-\sigma_A \phi). \quad (1.1)$$

Avec :

- f_A : la fraction amorphe du matériau ;
- σ_A : le taux initial d'amorphisation, $(2,24 \times 10^{22}$ fissions /m³)⁻¹ ;
- ϕ : la dose de neutrons (en fissions /m³).

Les doses d'irradiation nécessaires à la complète amorphisation du matériau sont très faibles comparées aux conditions à l'intérieur des réacteurs et en prenant en compte la température. La Figure 1.4 [12] représente l'évolution de la dose pour une amorphisation totale de U₃Si₂ en fonction de la température. Jusqu'à 200°C, la dose d'irradiation pour une amorphisation totale du matériau est de $0,32 \pm 0,02$ dpa soit de $0,88$ à $1,13 \times 10^{23}$ fissions /m³, elle augmente ensuite exponentiellement avec la température. L'intervalle de marge d'erreur s'explique par la difficulté technique de savoir quand le matériau est totalement amorphe.

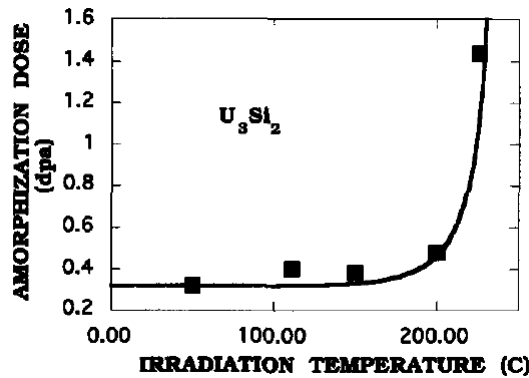


Figure 1.4 – Dose d'irradiation nécessaire pour atteindre l'amorphisation totale du matériau, en fonction de la température. La courbe a été obtenue par ajustement des points sur le modèle d'amorphisation de Dennis et Hale [29]. Figure extraite de [12].

De la même manière que les particules de combustible deviennent amorphes lorsqu'elles sont exposées à un flux neutronique à basse température, le composé d'interaction est lui aussi amorphe quand il est irradié. Cela a été montré dans le cadre de U-Mo avec une matrice Al [30] et pour le composé d'interaction entre U₃Si₂ et la matrice Al [20]. En outre, que ce soit le combustible ou le composé d'interaction, il semble y avoir une recristallisation à haute température (au-delà de 400°C) mais ces conditions ne sont pas des conditions normales de fonctionnement d'un réacteur de recherche (plus proches de 100 à 200°C). Aussi, plus la température est faible lors de l'irradiation et plus il y a de propension à ce que le composé d'interaction soit amorphe. On distingue donc le composé d'interaction amorphe issu de l'irradiation de celui cristallin obtenu par traitement thermique [30].

1.3 Composition chimique du composé d'interaction

Plusieurs stœchiométries du composé d'interaction se formant entre U_3Si_2 et la matrice Al ont été répertoriées [16,18]. La Figure 1.5 présente des diagrammes de phase U-Al-Si sur lesquels ont été reportées les compositions du composé d'interaction qu'il soit issu de l'irradiation (a) ou d'un traitement thermique (b). En comparant ces deux Figures, on observe que la composition du composé d'interaction issu d'un traitement thermique suit la droite stœchiométrique entre U_3Si_2 et Al alors que celle du composé d'interaction produit sous irradiation s'écarte de cette droite et est moins riche en U.

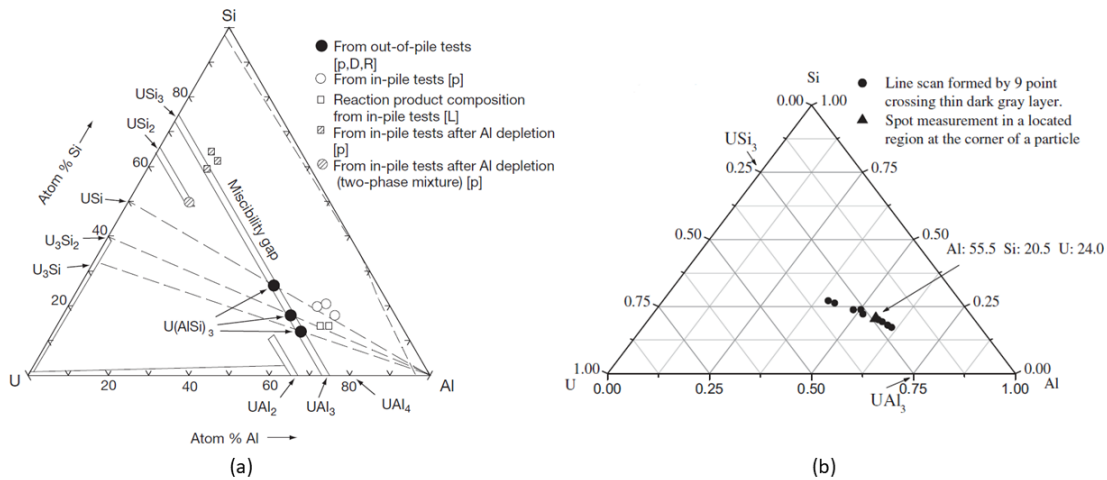


Figure 1.5 – Diagrammes ternaires U-Al-Si avec les compositions des composés d'interaction répertoriées dans la littérature. Le diagramme de gauche (a) répertorie des composés obtenus après irradiation (in-pile tests) ou par traitement thermique (out-of-pile tests) (Figure extraite de [8]), le diagramme de droite (b) uniquement après traitement thermique (Figure extraite de [16]).

L'écart de composition entre le composé d'interaction issu de l'irradiation et celui obtenu par traitement thermique est dû d'une part à l'amorphisation qui permet de s'écarter de la stœchiométrie et de la structure du cristal, et d'autre part à la composition changeante de l'environnement sous irradiation. La composition la plus couramment rapportée est $U(Al, Si)_3$, celle-ci est hybride entre UAl_3 et USi_3 qui sont solubles l'un dans l'autre [8], c'est la même que celle du composé d'interaction thermique. D'autres composés amorphes ont été observés comme $U_3Al_7Si_2$, $U(Al, Si)_{2,3}$, $U(Al, Si)_{4,6}$, $U(Al, Si)_{5,25}$ ou encore $U(Al, Si)_{5,5}$ [8,21,28,31]. Ces différences s'expliquent par un taux de consommation de ^{235}U plus ou moins important ce qui implique une diminution du taux d'U et donc un ratio $(Al+Si)/U$ variable. La valeur du ratio Al/Si est aussi étudiée et varie entre 3,5 , 5,0 et 7,6 [9,21,31]. La masse volumique rapportée du composé d'interaction $U(Al, Si)_3$ est de $7,1 \text{ g/cm}^3$ [8].

Enfin, suite à la fission des atomes d'uranium, de nouveaux éléments apparaissent dans le matériau et en modifiant la composition comme du Xe, Nd, Pu, Ru, Mo, Y, etc [18]. Cette consommation des atomes d'uranium change aussi les rapports entre les différents atomes de U, de Si et de Al d'autant plus que les atomes de Al peuvent devenir Si par la capture d'un proton.

1.4 Croissance du composé d'interaction

La formation du composé d'interaction est activée par la température et/ou par les dommages d'irradiation. La diffusion des espèces provient donc de deux phénomènes : d'une part la diffusion thermique qui met en jeu l'interdiffusion des atomes de Al, Si et U dans la matrice et le combustible, et d'autre part la diffusion due à l'irradiation qui s'opère par la création et la destruction de défauts dans le matériau (migration et recombinaison des lacunes et des interstitiels) [9]. Bien que le composé d'interaction puisse être obtenu uniquement par traitement thermique à partir de 500°C [9, 14–16], dans le cadre des MTR, les températures sont de l'ordre de 100°C à 200°C à cœur (en fonctionnement normal), ainsi, l'irradiation est le principal moteur de la formation du composé d'interaction dans les MTR [17].

Dans de telles conditions, les flux de neutrons sont compris entre 10^{13} et 10^{15} neutrons /(cm^2s) [4] et la densité de fissions avoisine les 10^{21} - 10^{22} fissions / cm^3 . Dans le cas d'un combustible U_3Si_2 -Al LEU, pour un taux de consommation théorique de 100% en ^{235}U , la densité de fissions ne peut excéder environ 6×10^{21} fissions / cm^3 (obtenu par calcul du nombre d'atomes de ^{235}U par unité de volume).

Une loi de croissance du composé d'interaction a été proposée à partir de la loi de Fick [9] :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = \rho M \frac{\partial x}{\partial t}. \quad (1.2)$$

Avec :

- J : le flux de diffusion de Al ;
- D : le coefficient de diffusion de Al ;
- ρ : la masse volumique du composé d'interaction ;
- M : la masse molaire du composé d'interaction.

En intégrant en fonction du temps, l'égalité suivante est obtenue :

$$Y^2 = kt \quad (1.3)$$

avec :

- Y : l'épaisseur du composé d'interaction ;
- $k = AD = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$ et $A = \frac{2M}{\rho} \Delta C$, sachant que nous avons :
 - ΔC : la différence de concentration en Al entre les deux interfaces du composé d'interaction ;
 - Q : l'énergie d'activation pour la diffusion dans le composé d'interaction ;
 - R : la constante des gaz parfaits ;
 - T : la température.

Il vient donc finalement :

$$Y^2 = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \cdot t. \quad (1.4)$$

A partir de données expérimentales d'épaisseur du composé d'interaction [32] de l'ordre d'une dizaine de μm [17], il a été possible de déterminer les valeurs numériques de A et de Q (avec Y donné en μm).

$$\begin{cases} A = 2,6 \times 10^{21} \mu\text{m}^2/\text{s} \\ Q = 354 \text{ kJ/mol.} \end{cases}$$

La création et l'annihilation de défauts par irradiation sont les phénomènes à privilégier dans la formation du composé d'interaction entre la matrice Al et les particules de U_3Si_2 . En faisant l'hypothèse d'une génération de défauts proportionnelle à la densité de fissions [9], l'équation 1.4 devient :

$$Y^2 = A_{irr} \cdot \exp\left(\frac{-Q_{irr}}{RT}\right) \cdot \dot{f}^p \cdot t. \quad (1.5)$$

Avec :

- \dot{f}^p : le taux de fission élevé à une puissance p exprimée en fissions /(cm^3s)

Par comparaison avec des données expérimentales et avec la méthode utilisée par Y. S. Kim pour UMo, les valeurs numériques suivantes ont été trouvées [9] :

$$\begin{cases} p = 0,5 \\ A_{irr} = 2,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{7/2}/\text{s}^{1/2} \\ Q_{irr} = 40,6 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$

La comparaison des énergies d'activation thermique Q et d'irradiation Q_{irr} permet de dire que la diffusion due à l'irradiation est plus favorable puisqu'elle met en jeu les phénomènes les moins énergétiques. D'après les calculs de Ryu [33] basés sur les données expérimentales de travaux précédents, l'enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H_{298K}^\circ = -58,2 \text{ kJ/mol}$. Bien que les valeurs ne soient pas égales, elles sont du même ordre de grandeur ce qui permet de valider l'hypothèse d'une activation de la diffusion par irradiation.

Cette loi de croissance du composé d'interaction est à comparer avec celle présente dans le code de calcul MAIA interne au CEA [34] :

$$\Delta(Y^2) = A \cdot \dot{f}^p \cdot \exp\left(\frac{-Q}{T}\right) \cdot \Delta t \quad (1.6)$$

Avec :

- Y : l'épaisseur du composé d'interaction (m);
- \dot{f} : le taux de fission dans l'âme fissile (fissions /(m^3s));
- T : la température (K);
- Δt : l'incrément de temps (s).

Les contraintes numériques ne permettent pas une modélisation continue de l'épaisseur, ceci explique l'utilisation de la notation Δ des pas de temps de la modélisation.

Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas ici expliciter les constantes A, p et Q qui sont toutefois différentes de celles de la loi précédente. Dans les deux cas, une partie de l'expression est sous la forme d'une loi D'Arrhenius.

La croissance du composé d'interaction n'est pas la même selon qu'elle est d'origine thermique ou non : certaines publications affirment que le composé d'interaction grandit aux dépens de la matrice aluminium sous irradiation (diffusion par création de défauts), d'autant que la solubilité de l'aluminium dans le combustible est faible [21]. D'autres publications font l'hypothèse de la croissance du composé du côté du combustible lors de sa formation thermique (seule l'interdiffusion des espèces est mise en jeu) [14].

Il est possible que, sous irradiation, la taille des particules de U_3Si_2 reste constante en raison des bulles de produits de fission qui viennent compenser la consommation d' U_3Si_2 par le composé d'interaction. C'est ce qu'illustre la Figure 1.6 [21] de l'évolution de la fraction surfacique des différentes phases du matériau en fonction de la position dans la plaque de combustible. Les positions 1 à 5 en abscisse sont rapportées du plus loin du centre de la plaque (position 1) au plus proche du centre (position 5). Ainsi, la densité de fission subie par le matériau est plus importante en position 5 qu'en position 1. On observe que lorsqu'on se rapproche du centre de la plaque, la fraction surfacique de composé d'interaction et des autres phases ne varie plus. Aussi, la somme des fractions surfaciques du combustible et des bulles est proche d'être constante.

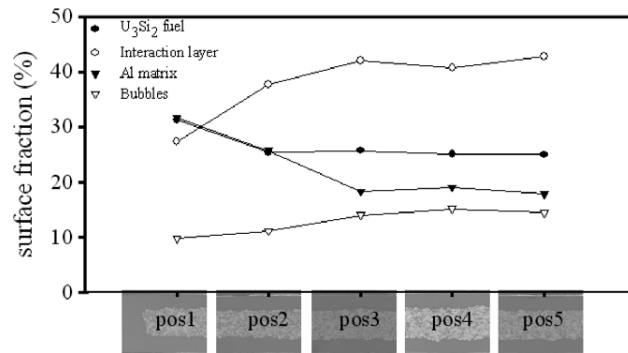


Figure 1.6 – Variations de la fraction surfacique des différentes phases dans le matériau, un décalage vers la droite implique un rapprochement du cœur de la plaque et donc une plus forte densité de fissions. Figure extraite de [21].

Lors de la consommation totale de la matrice Al, d'autres composés peuvent être formés [7, 8] comme $U(Al, Si)_2$ grâce aux atomes d'aluminium restants et qui continuent à se diffuser. Notons que nous n'avons trouvé aucun cas où le réactif limitant la formation du composé d'interaction est le combustible.

En considérant que les différentes phases sont cristallines, pour former $U_3Al_7Si_2$, le composé d'interaction principal, il faut une molécule de U_3Si_2 et 7 atomes de Al. Or le volume d'une molécule de U_3Si_2 est de $102,32 \text{ \AA}^3$ tandis que 7 atomes d'aluminium ont un volume de $115,3 \text{ \AA}^3$. Il apparaît donc que le composé d'interaction croît des deux côtés mais un peu plus vers la matrice aluminium, d'autant plus que le volume moyen d'une « maille élémentaire » de $U_3Al_7Si_2$ est d'environ 224 \AA^3 soit légèrement plus que la somme des deux volumes calculés précédemment (3 % environ).

En plus du composé d'interaction, d'autres espèces se forment comme des précipités de Ruthénium ou des oxydes de Silicium [20].

Ainsi, lorsque la plaque de combustible U_3Si_2 -Al est irradiée, un composé d'interaction intermédiaire se forme entre les particules de U_3Si_2 et la matrice aluminium. Les dommages liés à l'irradiation entraînent une amorphisation de U_3Si_2 et du composé d'interaction. Quelques lois de croissance ont été proposées pour rendre compte de la formation moyenne du composé d'interaction : les aspects topologiques, thermodynamiques voire atomiques ne sont pas détaillés. C'est dans cette perspective que nous nous intéressons à la modélisation de ces matériaux sous irradiation.

2 - Études des particules de combustible U_3Si_2 par simulation à l'échelle atomique

Dans la littérature scientifique, c'est principalement la phase cristalline de U_3Si_2 qui a été étudiée par des simulations à l'échelle atomique [35–40]. Les études menées ont permis de déterminer les énergies de joints de grains, l'énergie des surfaces libres, l'énergie de ségrégation des défauts aux joints de grains, l'énergie libre et l'entropie des joints de grains ainsi que la croissance des grains de U_3Si_2 [39, 40].

Les résultats de dynamique moléculaire que nous présentons utilisent un potentiel interatomique U-Si développé par Beeler et al. [35]. Le potentiel est de type MEAM (Semi-empirical Modified Embedded-Atom Method) et décrit les interactions entre les atomes d'U et de Si. Il a été ajusté sur l'énergie de formation des défauts et les propriétés de structure de U_3Si_2 [35], aussi, les propriétés du matériau sont correctement modélisées (Figure 1.7). Cela est positif dans le cadre de notre étude, le potentiel ayant été construit pour décrire au mieux U_3Si_2 , notre composé d'intérêt. Il a par ailleurs permis de modéliser une cascade de déplacements, élément fondamental dans la modélisation des dégâts issus de l'irradiation.

Il existe un autre potentiel U-Si développé par Yu et al. [41]. Ce potentiel est basé sur les potentiels de type Tersoff (adaptés pour des liaisons covalentes aussi bien que métalliques) des espèces U et Si et a été adapté pour modéliser au mieux le composé U_3Si_2 . Les résultats sont satisfaisants en ce qui concerne les paramètres de maille et les enthalpies de formation de U_3Si_2 et de U_3Si . Il n'est pas utilisé dans la littérature pour étudier U_3Si_2 sous irradiation.

Les calculs à l'échelle atomique, en dynamique moléculaire, permettent d'obtenir les propriétés thermiques et physiques du matériau [38, 42], par exemple les paramètres de maille ou encore les constantes élastiques. Nous pouvons notamment citer Jossou et al. [42] qui ont déterminé le coefficient d'expansion thermique linéaire de U_3Si_2 et comparé avec d'autres études expérimentales comme cela est représenté sur la Figure 1.7. Les résultats sont du bon ordre de grandeur bien qu'il y ait une sous-évaluation systématique du coefficient de dilatation thermique en comparaison avec les résultats expérimentaux. Jossou et al. ont aussi mis en évidence une anisotropie en fonction de la température : pour des températures de l'ordre de 400 K, l'expansion est plus forte dans la direction c que a et ceci s'inverse vers 1600 K.

D'autres propriétés physiques de U_3Si_2 ont pu être calculées par dynamique moléculaire puis comparées avec des calculs ab initio. C'est le cas de la conductivité thermique dans l'étude de Kaloni et Torres [38]. L'impact de l'irradiation sur les propriétés de U_3Si_2 a fait l'objet d'études par dynamique moléculaire par Beeler et al. [35] et Zhao [37]. Les simulations présentées par [35] ont permis de calculer les énergies des lacunes, des interstitiels et des substitutions.

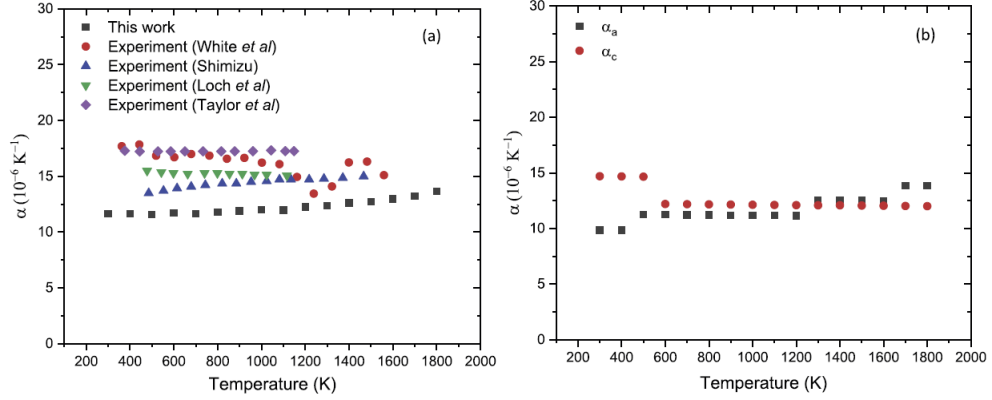


Figure 1.7 – Coefficient d’expansion thermique linéaire en fonction de la température, calculé par [42] comparé à d’autres études (gauche) et de l’anisotropie du coefficient d’expansion thermique linéaire (droite) dans les directions a et c . Figure extraite de [42].

Ces résultats ont été comparés avec des références de DFT (Density Functionnal Theory). Les dégâts de l’irradiation ont été modélisés par des cascades de déplacements dans la structure cristalline : une énergie cinétique est conférée à un atome d’uranium qui s’entrechoque alors avec ses atomes voisins qui, à leur tour, s’entrechoquent avec leurs voisins et ainsi de suite. Des défauts apparaissent ainsi dans la structure cristalline. Aussi, l’interface solide-liquide a été étudiée pour déterminer la température de fusion du matériau. Ce travail est complété et approfondi par Zhao [37] qui a recalculé les énergies des défauts de U_3Si_2 mais aussi de composés riches en uranium ou en silicium. L’accumulation simulée de défauts ponctuels au sein de la structure atomique a mené à l’amorphisation du matériau.

Dans ce même article, l’évolution des défauts d’irradiation est étudiée par une méthode d’accumulation de paires de Frenkel dans la boîte de simulation : des atomes sont aléatoirement déplacés de plus de 5 Å par rapport à leur position d’équilibre, ceci pour éviter toute recombinaison. Cette accumulation permet de simuler les dégâts issus de l’irradiation. Le matériau est ensuite chauffé et les défauts restants sont analysés. Parmi tous les défauts restants, les plus nombreux sont les lacunes de silicium. Des agglomérats de lacunes ne sont observés que pour des températures de plus de 1500 K. Pour les interstitiels, ce sont majoritairement des atomes d’uranium qui ne s’agglomèrent pas. Outre le recensement des défauts dans la structure, la méthode d’accumulation des paires de Frenkel permet aussi de modéliser l’amorphisation du matériau due à l’irradiation. L’amorphisation de U_3Si_2 a été quantifiée par Zhao [37] grâce à la fonction de distribution de paires qui représente les distances entre les paires d’atomes et les effectifs associés. La fonction de distribution des paires U-U du matériau à 1000 K est représentée sur la Figure 1.8, pour différentes proportions de paires de Frenkel.

Pour des taux de paires de Frenkel faibles (0,002 ou 0,01) des pics sont observés en raison du caractère cristallin de la structure et donc de la périodicité des atomes dans l’espace. Au contraire, pour le matériau amorphe (en jaune) qui a été chauffé à 2500 K (et donc au-dessus de la température de fusion), seuls deux pics sont distinguables, le reste de la courbe est plat : le matériau n’a plus sa structure périodique. Pour Zhao [37], le matériau peut être considéré amorphe pour une concentration de défauts de l’ordre de 0,08. Deux méthodes ont donc été utilisées pour modéliser le matériau amorphisé : le dépassement de la température de fusion et l’accumulation des paires de Frenkel.

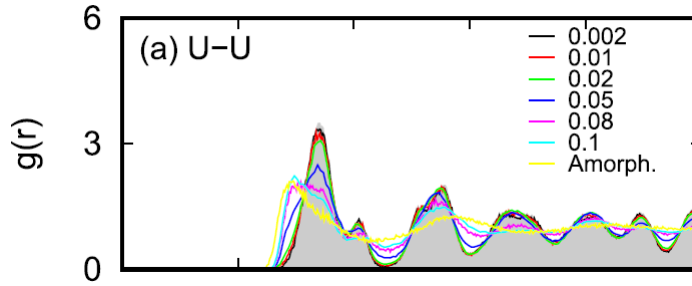


Figure 1.8 – Fonctions de distribution des paires U-U dans le matériau à 1000 K pour les différentes proportions de paires de Frenkel introduites dans la structure. Figure extraite de [37].

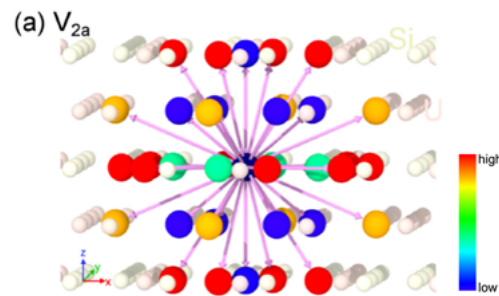


Figure 1.9 – Cartographie des énergies barrières de migration d’une lacune d’uranium U1. Echelle du bleu correspondant à une faible énergie barrière, au rouge pour les énergies élevées. Figure extraite de [37].

Enfin, la diffusion des défauts ponctuels a été étudiée par Zhao, via le calcul, pour chaque atome de la maille, des énergies barrières de diffusion des lacunes, comme cela est représenté sur la Figure 1.9, pour la migration d’une lacune située initialement sur un site U1 (au coin de la maille élémentaire). La hauteur de la barrière de potentiel pour la migration du défaut vers un autre site est symbolisée par la couleur, du bleu au rouge pour des énergies croissantes. Les trajectoires de migration des défauts ont permis de montrer une anisotropie : les interstitiels et les lacunes se déplacent de manière privilégiée dans la direction c plutôt que dans le plan ab .

L’anisotropie de la migration des défauts a aussi été observée par Andersson et al. [36] dans leur étude en DFT de la diffusion des défauts dont les interstitiels de xénon. Le résultat est par contre différent : la migration des défauts est préférentielle dans le plan ab sauf pour les lacunes d’uranium. La forte concentration d’interstitiels Si qui peut en découler entraîne une modification locale de la stœchiométrie du composé. Des mécanismes de migration sont proposés comme ceux de la Figure 1.10 qui représente la migration d’un interstitiel d’uranium (a) et celle d’une lacune d’uranium (b). L’interstitiel est représenté en vert et suit le chemin indiqué par les flèches rouges. La lacune, en blanc, migre selon deux chemins préférentiels : selon l’axe c (flèche verte) ou dans le plan ab (flèche rouge). Andersson et al. ont aussi calculé les tenseurs de diffusivité des défauts en fonction de la température.

En conclusion, le combustible U_3Si_2 a été étudié à partir de modélisations à l’échelle atomique, principalement sous sa forme cristalline, notamment grâce au potentiel développé par Beeler et al. [35]. Les défauts ponctuels, leurs énergies et leurs migrations ont aussi été documentés. Cela

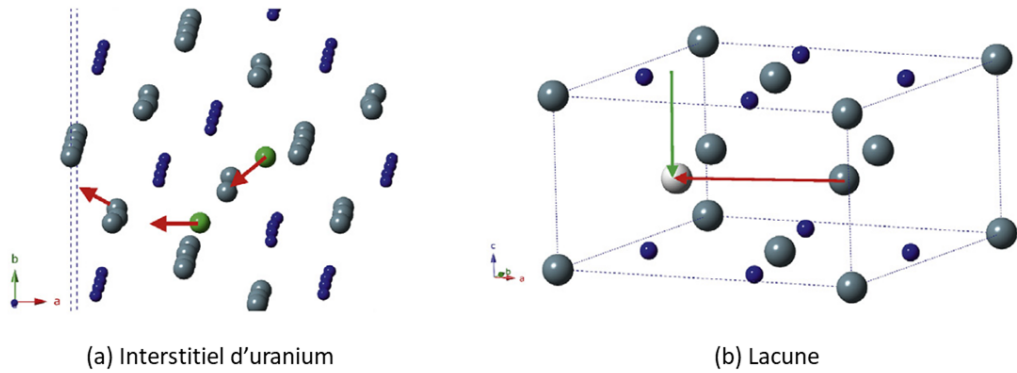


Figure 1.10 – Mécanismes de migration d'un interstitiel d'uranium (a) et d'une lacune (b) uranium dans U_3Si_2 . Les atomes d'uranium sont gros, ceux de silicium petits. L'interstitiel est en vert et migre selon le chemin illustré par les flèches rouges. Deux possibilités de migration de la lacune en blanc (au bout des deux flèches) sont représentées : le long de l'axe c (flèche verte) et dans le plan ab (flèche rouge). Figure extraite de [36].

permet d'étudier les dégâts d'irradiation et leur évolution, mais aussi de valider la pertinence du potentiel U-Si de Beeler et al. pour ce genre de problématiques. Or, étant donné que le combustible est amorphe à cause de l'irradiation, des études complémentaires sont nécessaires pour caractériser U_3Si_2 amorphe. Nous étudions ce point dans le Chapitre 2.

3 - Modélisation des phases du combustible U_3Si_2 -Al par la méthode en champs de phase

3.1 Études de U_3Si_2 -Al par la méthode en champs de phase

Le combustible U_3Si_2 -Al a été étudié par des méthodes en champs de phase notamment sur les sujets suivants :

- la croissance de grains de U_3Si_2 dans un polycristal [40, 43] ;
- le gonflement du combustible dû à la croissance de bulles de produits de fission inter et intragranulaires [44–47].

La croissance d'un polycristal de U_3Si_2 au sein d'un soluté est l'objet de la publication de Ma et al. [43]. Cette évolution est représentée sur la Figure 1.11. Peu après la nucléation, les grains se développent rapidement de manière à occuper tout l'espace, puis la taille moyenne des grains augmente ce qui implique une baisse du nombre de grains.

L'évolution et la croissance des bulles de produits de fission sont modélisées dans U_3Si_2 -Al en raison de l'impact qu'elles ont sur le comportement du combustible sous irradiation. Par une méthode en champs de phase, Aagesen et al. [45] étudient les évolutions possibles d'un système de bulles aux joints de grains en fonction des paramètres de simulation. Un exemple de développement et de coalescence des bulles est présenté sur la Figure 1.12. La génération de bulles n'est pas présente puisque des bulles sont placées aléatoirement aux joints de grains pour obtenir

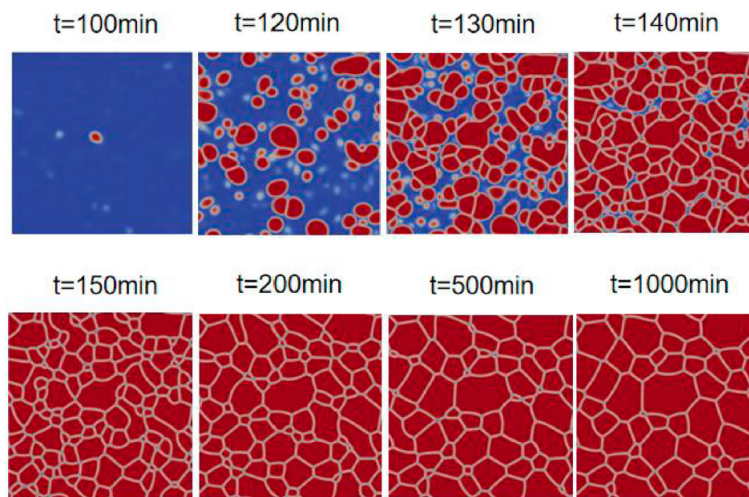


Figure 1.11 – Croissance d'un polycristal de U_3Si_2 au sein d'un soluté à 600K. Figure extraite de [43].

l'état initial. Ensuite, par diffusion des espèces, les bulles grossissent jusqu'à s'interconnecter. Cette simulation a été répétée en faisant varier plusieurs paramètres : la géométrie du domaine de simulation (carré ou rond), la distance minimale entre deux bulles à l'état initial ou encore la diffusivité. Plus la diffusivité des défauts est élevée et moins les bulles coalescent donnant naissance à des bulles plus volumineuses.

Les bulles de produits de fission peuvent aussi être étudiées en faisant varier la densité de fissions, c'est-à-dire l'intensité de l'irradiation. Ce travail a été effectué par Ma et al. [47]. Dans la description thermodynamique du système, un terme source de gaz de fission est ajouté, lui-même directement proportionnel à la densité de fission : plus la densité de fission est élevée et plus le nombre d'atomes de gaz produits est important. L'évolution du nombre de bulles de produits de fission en fonction de la densité de fissions est représenté sur la Figure 1.13. Les bulles apparaissent plus tôt et sont plus nombreuses pour une densité de fission plus élevée. Les conséquences sur les bulles des contraintes mécaniques apparaissant lors de l'irradiation ont aussi été analysées dans cet article.

Dans ces études, le combustible est modélisé dans les conditions d'un réacteur à eau pressurisée (REP) à des températures élevées ($> 500^\circ C$) où U_3Si_2 est cristallin. Notons toutefois que les publications s'inscrivent dans des démarches multi-échelles, la modélisation en champs de phase étant une étape utilisant des résultats à plus basse échelle. En effet, à la fois [40] et [43] utilisent des énergies de joints de grains obtenues par dynamique moléculaire. Gamble et al. [46] se servent aussi de cette méthode à l'échelle atomique pour obtenir la contribution athermique de l'irradiation dans le mélange atomique.

Dans la suite de cette partie, nous présentons la méthode en champs de phase. L'irradiation et l'amorphisation consécutive de U_3Si_2 et du composé d'interaction impliquent des choix sur la modélisation des grandeurs thermodynamiques.

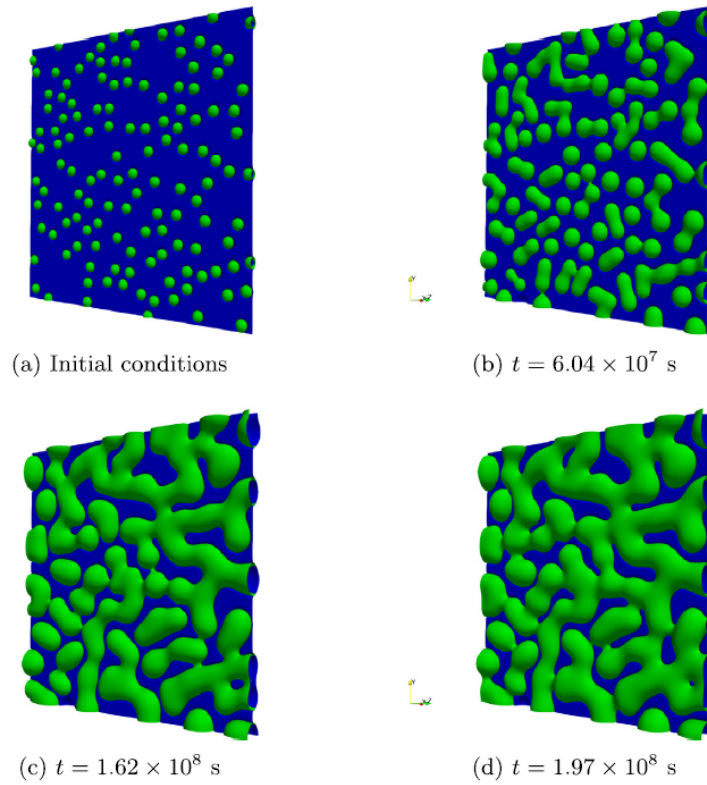


Figure 1.12 – Évolution de la microstructure pendant la croissance simulée de bulles de produits de fission (en vert) aux joints de grains de U_3Si_2 (en bleu). Au temps final, toutes les bulles sont connectées aux bord du domaine de simulation. Figure extraite de [45].

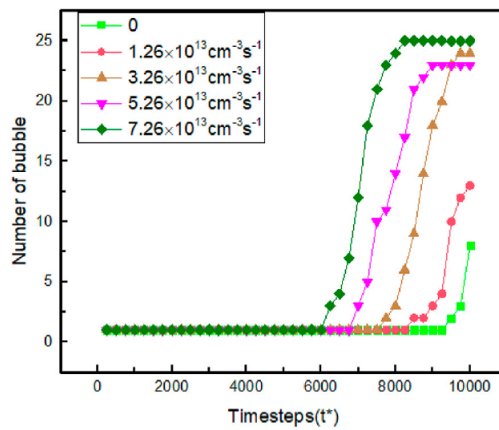


Figure 1.13 – Comparaison du nombre de bulles de Xenon en fonction du temps, pour différentes densité de fission. Figure extraite de [47].

3.2 Principe et équations

La méthode en champs de phase permet de décrire l'évolution de microstructures lors de changements de phase. L'un de ses intérêts réside dans la description des interfaces par la localisation de champs, appelés paramètres d'ordre, de telle sorte que décrire leur mouvement est implicite et ne repose que sur la résolution d'équations aux dérivées partielles par des méthodes classiques. L'interface est donc d'épaisseur non nulle, contrairement aux modèles aux échelles supérieures. Les paramètres d'ordre sont des grandeurs qui permettent de différencier plusieurs états (la densité, l'aimantation, la polarisation électrique. . .).

À partir des paramètres d'ordre sont construites des fonctionnelles thermodynamiques, par exemple la fonctionnelle d'énergie libre de Ginzburg-Landau qui s'écrit pour un paramètre d'ordre ϕ :

$$F = \int_V f_{\text{hom}}(\phi) + \frac{\kappa}{2} |\nabla\phi|^2 dV \quad (1.7)$$

avec :

- $f_{\text{hom}}(\phi)$ la densité d'énergie libre homogène ;
- $\frac{\kappa}{2} |\nabla\phi|^2$ le terme de gradient. Celui-ci pénalise les variations rapides de ϕ et donc les interfaces raides. La valeur de κ est strictement positive pour assurer un excès d'énergie à l'interface.

Après avoir construit la fonctionnelle d'énergie libre adéquate, celle-ci est injectée dans les équations d'évolution qui mènent l'énergie totale du système à un minimum correspondant à l'équilibre thermodynamique. Les équations d'évolution ne sont pas les mêmes selon que le paramètre d'ordre est conservé ou non pendant la transformation de phase. Dans le cas d'un paramètre d'ordre ϕ qui n'est pas conservé (par exemple la magnétisation), la variation de ce paramètre est proportionnelle à la force thermodynamique, et l'on écrit l'équation d'Allen-Cahn (ou modèle A) avec L une mobilité (en $\text{m}^3/(\text{Js})$) :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta\phi}. \quad (1.8)$$

où $\delta F/\delta\phi$ est la dérivée variationnelle de la fonctionnelle par rapport au champ ϕ évaluée à un temps et une position donnée.

Dans le cas d'un paramètre d'ordre c conservé (concentration), il doit respecter une loi de conservation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot J, \quad (1.9)$$

En définissant la densité de flux comme $J = -M\nabla\mu$ où $\mu = \delta F/\delta c$ est le potentiel de diffusion et M la mobilité (en $\text{m}^5/(\text{Js})$), on aboutit à l'équation de Cahn-Hilliard (ou modèle B) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M\nabla \frac{\delta F}{\delta c} \right]. \quad (1.10)$$

L'énergie libre est centrale pour la construction des modèles de champ de phase. Dans une démarche multi-échelles de modélisation des matériaux, elle sera l'une des grandeurs importante

à extraire des plus basses échelles (par dynamique moléculaire par exemple). Le principal inconvénient des champs de phase est la présence d'interfaces diffuses dont l'épaisseur impose une discrétisation fine de l'espace qui interdit la modélisation de systèmes trop grands pour des raisons de coût de calcul.

Dans la littérature, des modèles plus complexes existent avec l'utilisation à la fois de paramètres d'ordres conservés et non conservés. Dans le cadre de notre étude de la croissance du composé d'interaction entre les particules de U_3Si_2 et la matrice aluminium, un modèle multi-grains semble adapté afin de pouvoir décrire les différentes phases.

3.3 Modèle multi-grains

Il existe plusieurs possibilités pour modéliser un système multi-grains en champs de phases. L'une d'entre elles est d'attribuer un paramètre d'ordre à chaque grain. Par exemple, ce paramètre prend la valeur 1 à l'intérieur du grain considéré et 0 dans les autres. Il varie de manière continue aux interfaces. Dès lors, deux familles de modèles ont été développées : l'une à partir des travaux de Chen et Yang [48] (modèle en champs continus) et l'autre à partir des études de Steinbach et Pellozza [49] (modèle multi-champs).

La principale différence entre ces deux modèles repose sur la contrainte suivante sur les champs de phases :

$$\sum_{i=1}^N \phi_i = 1. \quad (1.11)$$

Elle n'est pas imposée dans les modèles en champs continus, alors qu'elle l'est dans les modèles multi-champs où les paramètres d'ordre sont vus comme les fractions volumiques de chaque grain.

Pour une description complète du système U_3Si_2 , matrice aluminium et composé d'interaction, il est nécessaire d'utiliser d'une part des paramètres d'ordre non conservés pour décrire les phases, d'autre part des paramètres d'ordre conservés pour les concentrations en espèces U, Si et Al. Parmi les modèles de la littérature, celui qui nous est apparu comme le plus adapté pour sa facilité de mise en œuvre est le modèle en champs continus de Ravash et al. [50].

Dans ce modèle, la fonctionnelle d'énergie libre dépend de p paramètres d'ordre ϕ_i , regroupés dans le vecteur $\vec{\phi}$ et de n concentrations c_s indépendantes regroupées dans le vecteur \vec{c} :

$$F = \int_V f_{\text{hom}}(\vec{\phi}) + f_{\text{chim}}(\vec{\phi}, \vec{c}) + f_{\text{grad}}(\vec{\phi}) dV, \quad (1.12)$$

avec

- f_{hom} la densité d'énergie libre dite homogène, ne dépendant que des paramètres d'ordre ϕ_i ;
- f_{grad} la contribution des gradients de ϕ_i , généralisation à plusieurs champs de l'expression 1.7 ;
- f_{chim} la densité d'énergie libre chimique, qui dépend des concentrations c_s et des champs de phase ϕ_i .

La densité d'énergie libre homogène s'écrit :

$$f_{\text{hom}} = m \left[\sum_{i=1}^p \left(\frac{\phi_i^4}{4} - \frac{\phi_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^p \sum_{j=i+1}^p \gamma_{ij} \phi_i^2 \phi_j^2 + \frac{1}{4} \right]. \quad (1.13)$$

Il s'agit d'un potentiel multi-puits dont les minimas sont atteints pour des valeurs de $\phi_i = 0$ ou $\phi_i = 1$. Le paramètre γ_{ij} est un paramètre dont l'effet sur les profils dans les interfaces est important. En particulier, lorsque $\gamma_{ij} = \frac{3}{2}$, le profil est symétrique par rapport à $\phi_i = 0, 5$ [51].

L'expression de la densité d'énergie libre chimique est tirée des travaux de Folch et Plapp [52] :

$$f_{\text{chim}} = \frac{A}{2} \sum_{s=1}^n \left(c_s - \sum_{j=1}^p c_s^{0j} H_j(\vec{\phi}) \right)^2 + \sum_{j=1}^p g^j H_j(\vec{\phi}) \quad (1.14)$$

Les énergies libres chimiques des phases sont des paraboloides dans l'espace de $n+1$ dimensions (c_1, \dots, c_n, f) . Le paraboloides j est décrit par sa courbure $\frac{A}{2}$ et les coordonnées de son minimum $(c_1^{0j}, \dots, c_n^{0j}, g^j)$. La fonction H proposée dans [53] permet d'interpoler les différents paraboloides entre les phases :

$$H_i(\vec{\phi}) = \frac{\phi_i^2}{\sum_{j=1}^p \phi_j^2} \quad (1.15)$$

Dans notre cas, nous avons besoin de trois champs ϕ_i ($p = 3$) et de deux concentrations indépendantes ($n = 2$) pour décrire notre système.

3.4 Simulation de l'irradiation dans les modèles en champs de phase

Plusieurs modèles de champ de phase ont été développés pour prendre en compte les effets d'irradiation sur les évolutions microstructurales. Dans le cas du combustible U_3Si_2 sous irradiation, seules les bulles de produits de fission ont fait l'objet d'études dans la littérature.

De manière plus générale (c'est-à-dire au-delà des combustibles), l'irradiation a été prise en compte dans les modèles de champ de phase pour décrire également la ségrégation, la précipitation, la croissance de grains et la recristallisation [54].

Plusieurs phénomènes issus de l'irradiation modifient les positions atomiques dans un matériau. Les deux principaux sont les suivants [55].

- Le mélange balistique. Lors de l'irradiation, certains atomes sont percutés par des neutrons et, à leur tour, entrent en collision avec d'autres atomes provoquant des cascades de déplacements.
- La création de défauts ponctuels. Les paires lacunes/interstitiels accélèrent la diffusion des espèces.

Le temps caractéristique des cascades de déplacement étant de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celui de la diffusion, les termes relatifs aux deux phénomènes mentionnés ci-dessus sont différents. De manière générale, il a été proposé de modifier l'équation de Cahn-Hilliard comme suit [54] :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M^* \nabla \frac{\delta F}{\delta \eta} \right] + \text{termes de perturbation.} \quad (1.16)$$

La mobilité M^* est modifiée par l'irradiation : on la décompose en un terme moyen et un terme supplémentaire dû à l'irradiation, dépendant du taux de création de lacunes et d'interstitiels [56, 57] :

$$M^* = \bar{M} + M^{\text{irr}}. \quad (1.17)$$

Pour prendre en compte les effets du mélange balistique, notamment pour traduire les déplacements atomiques moyens (dont la distance est finie) due aux cascades de déplacements, le terme de perturbation suivant a été proposé [55–63] :

$$\Gamma (p_R \otimes \eta - \eta) (x, t) \quad (1.18)$$

- Γ est la fréquence des déplacements atomiques.
- $p_R \otimes \eta$ est le produit de convolution entre un paramètre d'ordre η et la fonction de densité de probabilité de déplacement.

Dès lors, et si l'on considère que la mobilité M est constante, il est possible d'écrire l'Équation 1.16 de manière équivalente :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \Gamma (T, j) \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{L}(\eta)}{\delta \eta}, \quad (1.19)$$

où \mathcal{L} est la fonctionnelle de Lyapunov, qu'il est possible de définir grâce à la symétrie de p_R [61] de la façon suivante :

$$\mathcal{L}(\eta) = F(\eta(x, t)) + \frac{W}{2} \int \eta(x, t) G(x, y) \eta(y, t) dx dy. \quad (1.20)$$

Le terme W est un terme de compétition entre l'irradiation et la température et G décrit une dépendance spatiale à l'irradiation. L'aspect stochastique des cascades de déplacements peut être ajouté dans l'équation 1.18 par un bruit $\Theta^{\text{irr}}(x, t)$.

Des termes supplémentaires peuvent être introduits dans l'équation 1.16 [54, 60]. Par exemple, pour la concentration en lacunes, Millett et al. écrivent [60] :

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M \nabla \frac{\delta F}{\delta c_L} \right] + \xi + P_L - R_L - S_L, \quad (1.21)$$

avec

- ξ un terme de fluctuation thermique ;
- P_L un terme de création de lacunes, aléatoire et proportionnel au taux de cascades (nul au sein d'une porosité) ;

- R_L un terme de recombinaison lacune/interstitiel ;
- S_L un terme de disparition des lacunes aux joints de grains, plus ou moins fort selon la proximité avec les joints de grains.

Li et al. [54] proposent deux autres expressions pour le terme de source P_L selon que le paramètre d'ordre vaut pour les lacunes ou pour les gaz de fission :

$$P_L = G(1 - \Omega_R)(1 - \Theta_L) \quad (1.22)$$

$$P_L = \dot{f} Y_{\text{gaz}} \quad (1.23)$$

avec

- G le nombre de déplacements par atome (taille moyenne d'une cascade),
- Ω_R la fraction de défauts recombinaison,
- Θ_L la fraction de lacunes,
- \dot{f} la densité de fissions,
- Y_{gaz} le nombre d'atomes de gaz produits par fission.

Les termes supplémentaires dus à l'irradiation peuvent être déterminés par des simulations aux échelles inférieures (dynamique moléculaire par exemple). L'intérêt de ces modèles est d'intégrer explicitement les déplacements atomiques et la contribution des défauts. Néanmoins, dans le cadre de notre étude, l'amorphisation n'étant pas la problématique principale, et le rôle des défauts dans les phases amorphes étant discutable, nous n'avons pas considéré ce type de modèles.

3.5 Description thermodynamique de U_3Si_2 et du composé d'interaction amorphes

Le modèle en champs de phase est paramétré par l'énergie libre des phases. Or, dans notre cas, l'irradiation amorphise les particules de U_3Si_2 ainsi que le composé d'interaction ce qui modifie les énergies libres de ces phases comparées à celles des phases cristallines, comme le montrent les études d'amorphisation sous irradiation menées dans les intermétalliques [64–68], principalement dans les alliages zirconium.

3.5.a Énergie libre de composés amorphes

Lorsqu'un matériau est soumis à un flux de neutrons, des dommages apparaissent donnant naissance à un désordre topologique et chimique [65–68]. Le désordre topologique se caractérise par une concentration croissante de lacunes, d'interstitiels et de dislocations. Le désordre chimique correspond à des changements locaux de la stœchiométrie par les cascades de déplacements d'atomes et l'apparition de produits de fission. Il existe une synergie entre les deux désordres qui se favorisent l'un l'autre [68]. Le désordre chimique est important dans le phénomène d'amorphisation car celui-ci n'est pas observé dans les métaux purs sous irradiation (à part Ga) [68]. La création et le développement des défauts au sein de la structure du matériau causent une accumulation d'énergie libre dans celle-ci [65–68]. Les données d'entrée du modèle en champs de phase sont donc modifiées.

Aussi, bien que la phase amorphe soit thermodynamiquement défavorable dans des conditions normales de pression et de température [68], l'irradiation entraîne une modification de l'équilibre thermodynamique (et donc du diagramme de phase [64]) rendant plus stable la phase amorphe par rapport à la phase cristalline [67, 68]. Cela est illustré sur la Figure 1.14 [67] pour un alliage Zr-Fe : les composés $ZrFe_2$ et Zr_2Fe deviennent instables vis-à-vis de la phase amorphe (flèches c et d : augmentation de l'énergie des phases cristallines). L'énergie apportée par l'irradiation est supérieure à l'énergie nécessaire pour passer d'une structure cristalline à une structure amorphe. Sous forme d'une équation, cela peut s'écrire [66] :

$$G_{irr} > G_{c \rightarrow a}. \quad (1.24)$$

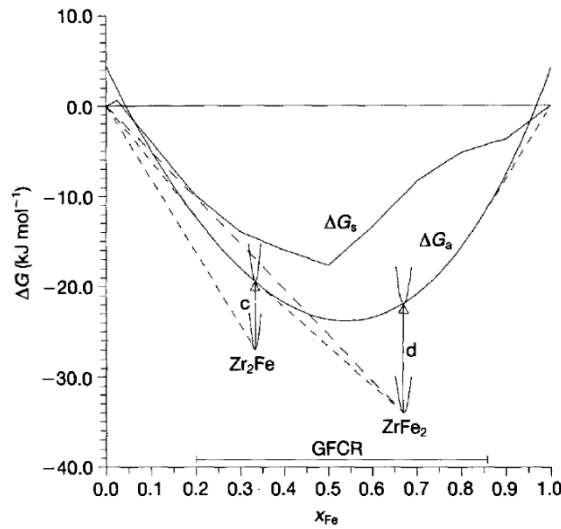


Figure 1.14 – Diagramme d'énergie libre métastable pour l'alliage Zr-Fe à 580 K. Les courbes représentent les énergies de formation des différentes phases en fonction de la fraction atomique de Fe (s : solution solide ; a : phase amorphe). Les flèches indicées c et d illustrent l'accumulation d'énergie dans la structure, résultant en l'amorphisation du matériau [67].

Il apparaît sur la Figure 1.14 que l'écart à la stœchiométrie entraîne une augmentation très importante de l'énergie et est donc moins favorable que l'amorphisation. Au contraire, l'écart à la stœchiométrie est moins coûteux pour une phase amorphe. Notons aussi que la phase amorphe apparaît le plus souvent dans des zones énergétiques (joints de grains, interfaces...) [68].

Motta [68] propose un schéma de l'évolution des grandeurs thermodynamiques au cours de l'amorphisation, celui-ci est représenté sur la Figure 1.15. Lors de l'irradiation, l'accumulation de défauts occasionne l'augmentation de l'enthalpie ΔH_{irr} et du nombre de configurations possibles, d'où la croissance de l'entropie ΔS_{irr} le long des coordonnées de réaction. Lorsque l'énergie apportée par l'irradiation est égale à l'énergie nécessaire à l'amorphisation du composé, c'est-à-dire quand $\Delta H_{irr} = \Delta H_{c \rightarrow a}$, alors, l'ensemble des conformations possibles du système à iso-enthalpie devient très grand puisque cela correspond à une perte d'ordre des atomes sur de longues distances. Seules les interactions à courte distance entre les atomes prévalent, laissant une plus grande liberté dans leur agencement. Ce phénomène d'augmentation brusque de l'entropie est représenté sur la Figure 1.15 par le terme $\Delta S_{LRO \rightarrow SRO}$, LRO signifiant « Long-Range Order » et SRO « Short-Range Order ».

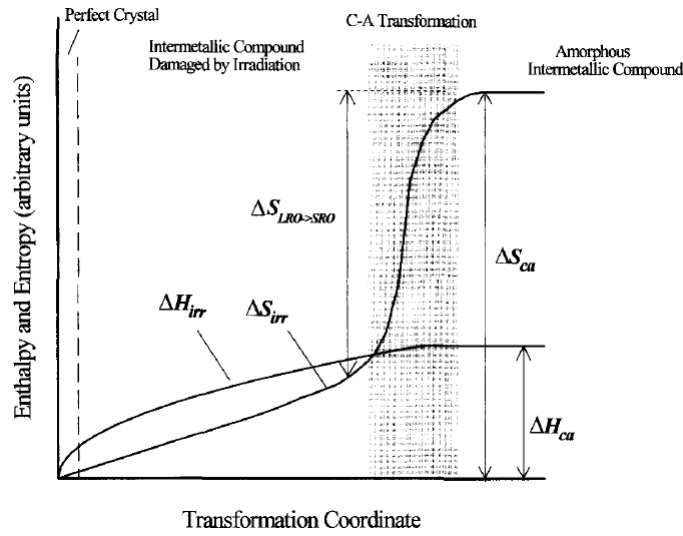


Figure 1.15 – Variation des grandeurs thermodynamiques lors de la transformation d’une structure cristalline (C) en une structure amorphe (A) à cause de l’irradiation [68].

Ainsi, l’illustration de l’évolution des grandeurs thermodynamiques faite par Motta [68] corrobore le diagramme d’énergie libre de la Figure 1.14 [67]. En effet, pour une transformation isotherme, l’évolution de l’énergie de Gibbs est donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.25)$$

En prenant en compte les évolutions relatives de l’enthalpie et de l’entropie au cours de l’amorphisation, on observe une stabilisation de la phase amorphe vis-à-vis de la phase cristalline lors de l’irradiation du matériau. L’irradiation modifie donc le diagramme de phase du matériau.

3.5.b Variation de stœchiométrie

La modification du diagramme de phase et les transformations de phase qui peuvent intervenir lors de l’irradiation d’un matériau sont parfois à l’origine de la migration de certaines espèces d’une phase vers une autre [64]. Cela s’observe par des zones de déplétion. La Figure 1.16 illustre la déplétion du Fe vers la matrice Zr dans lequel il est contenu lors de l’irradiation du cristal de $Zr(Cr, Fe)_2$ [65]. En l’absence d’irradiation, les concentrations de Fe du cristal et de la matrice sont respectivement C_0 et C . Lors de l’irradiation, le diagramme est modifié et le composé $Zr(Cr, Fe)_2$ devient amorphe avec une concentration en Fe légèrement inférieure ($C_0 - \delta_c$). De l’autre côté, la matrice irradiée a désormais une concentration en Fe supérieure valant C' : une partie du Fe du composé a migré vers la matrice lors de l’irradiation. Ce phénomène est d’autant plus important que l’équilibre thermodynamique est obtenu pour une phase amorphe de concentration C_a encore inférieure.

Les études précédentes permettent d’affirmer que l’irradiation et les dommages qui lui sont associés modifient la stabilité des phases les unes vis-à-vis des autres ainsi que la stœchiométrie de celles-ci. Bien que cela n’ait été démontré que pour des alliages à base de zirconium, il est raisonnable de faire l’hypothèse d’une phénoménologie semblable pour le système U_3Si_2 dans

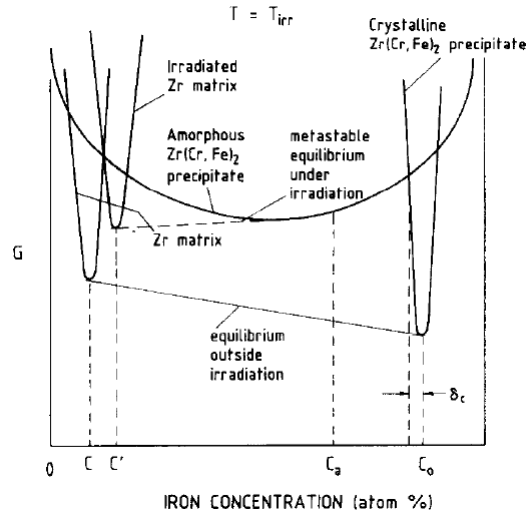


Figure 1.16 – Énergies de Gibbs des composés Zr et $Zr(Cr, Fe)_2$ sans et avec irradiation. Les concentrations de Fe des phases irradiées ne sont pas les mêmes que les phases non-irradiées [68].

une matrice Al sous irradiation. Aussi, l'apparition du composé d'interaction, comme l'amorphisation des phases, est favorisée par les dommages d'irradiation qui rendent sa croissance thermodynamiquement plus favorable que la conservation d'une interface U_3Si_2 -Al. En outre, les courbes d'énergie libre en fonction de la concentration, à la fois pour U_3Si_2 et pour le composé d'interaction, ne sont pas les mêmes selon qu'elles décrivent le matériau cristallin ou amorphe.

L'irradiation n'est pas le seul paramètre à prendre en compte dans la modification du diagramme de phase lors de l'amorphisation : la température importe aussi. La Figure 1.17 [68] schématise la dose critique d'irradiation nécessaire à l'amorphisation en fonction de la température et pour différents types de rayonnements. À partir d'un certain seuil de température, la dose d'irradiation nécessaire à l'amorphisation augmente exponentiellement avec la température, comme on peut l'observer sur la Figure 1.4. Cela est dû à une compétition entre d'une part les dommages d'irradiation augmentant l'énergie du système, et la température d'autre part qui permet aux défauts de s'annihiler deux à deux ou de migrer vers les joints de grain. En d'autres termes, la capacité du matériau à stocker de l'énergie sous forme de défauts diminue lorsque la température croît [65–68]. L'amorphisation dépend aussi de l'historique d'irradiation du matériau, en effet, un matériau déjà irradié et endommagé accumule plus facilement les dommages qu'un matériau intact. L'historique de température est aussi important car la température permet la recombinaison de défauts ainsi que la création de composé d'interaction cristallin [68].

Ainsi, en fonction de la température et du flux de neutrons, la structure des matériaux peut changer et devenir amorphe. Lors de son irradiation, des défauts apparaissent dans le matériau qui voit son énergie interne augmenter. Cela a pour conséquence la stabilisation de la phase amorphe vis-à-vis de la phase cristalline et, quand l'énergie apportée est suffisante (c'est-à-dire quand la dose critique est atteinte) l'amorphisation a lieu. Enfin, de par la perte des interactions à longue distance lors de l'amorphisation, la stoechiométrie des espèces en présence peut varier.

Ainsi, la description de l'énergie libre dans le modèle en champs de phase doit prendre en compte l'irradiation et l'amorphisation du combustible U_3Si_2 et du composé d'interaction. C'est ce que nous explorons dans le Chapitre 3.

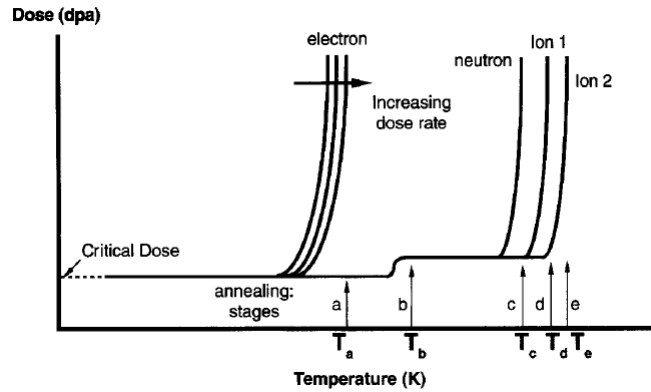


Figure 1.17 – Dose critique pour l’amorphisation en fonction de la température et du rayonnement ionisant considéré [68].

4 - Résumé

Dans ce chapitre, nous avons mis en avant, grâce à la littérature scientifique, les conséquences de l’irradiation sur le combustible U_3Si_2-Al : la croissance d’un composé d’interaction amorphe est observée entre les particules de combustible et la matrice aluminium, en plus de l’amorphisation des particules de U_3Si_2 . Des lois de croissance phénoménologiques du composé d’interaction sont proposées dans certaines publications. C’est la croissance sous irradiation du composé d’interaction que nous cherchons à modéliser dans ce travail de thèse.

U_3Si_2 cristallin a été étudié par simulation en dynamique moléculaire, au moyen d’un potentiel interatomique U-Si proposé par Beeler et al. [35] et qui a montré une correspondance avec des résultats expérimentaux. Cependant, le matériau amorphe n’a pas été modélisé : c’est ce que nous étudions dans le Chapitre 2.

Les modèles en champs de phase s’appuient sur l’énergie libre des phases pour simuler l’évolution de systèmes physiques vers l’équilibre thermodynamique. L’amorphisation des particules de combustible U_3Si_2 et du composé d’interaction modifie l’énergie libre des phases. Il est donc nécessaire de produire un modèle d’énergie libre des phases amorphes pour paramétrer les champs de phase : c’est le sujet du Chapitre 3.

Les études en champs de phase sur le combustible U_3Si_2 sont peu nombreuses et s’intéressent en grande majorité à la croissance des bulles de produits de fission. Aucun modèle de croissance du composé d’interaction n’a été développé, nous faisons ce travail dans les Chapitres 4 et 5.

Modélisation des particules de combustible U_3Si_2 amorphes

L'objectif de ce chapitre est de modéliser l'amorphisation des particules de combustible U_3Si_2 par dynamique moléculaire. Pour cela, nous utilisons le potentiel interatomique U-Si de Beeler et al. [35] et le logiciel LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [69]. Afin de valider notre utilisation du potentiel, nous avons reproduit les calculs de paramètres de maille et d'énergie de formation des défauts de la publication [35]. Les résultats de cette validation sont présentés dans l'Annexe A.

Nous avons utilisé et comparé trois méthodes pour produire un modèle de U_3Si_2 amorphe :

- en simulant les dégâts de l'irradiation par des cascades de déplacements ;
- en utilisant une accumulation de paires de défauts ponctuels (paires de Frenkel) ;
- en faisant fondre le matériau par augmentation de la température.

Ces trois méthodes sont détaillées et comparées ci-après.

1 - Cascades de déplacements

Sous irradiation, les atomes s'entrechoquent et créent ainsi des zones riches en défauts ponctuels : l'ordre cristallin est localement perdu. Dans cette partie, nous cherchons à modéliser U_3Si_2 amorphe en appliquant des cascades successives à une cellule de U_3Si_2 cristalline.

1.1 Cascade simple

Pour modéliser une cascade de déplacements dans U_3Si_2 , nous avons adopté la méthode proposée dans les travaux de Nordlund et Krasheninnikov et al. [70,71]. L'ensemble des atomes de la boîte de simulation est dans un ensemble NVE (nombre de moles, volume et énergie constants). Dans cette boîte est choisi un PKA (Primary Knock-on Atom) pour initier la cascade de déplacements en lui conférant une certaine énergie cinétique. Or, comme cette énergie augmente l'énergie totale du système, il faut qu'une partie de celle-ci soit évacuée sans quoi la température

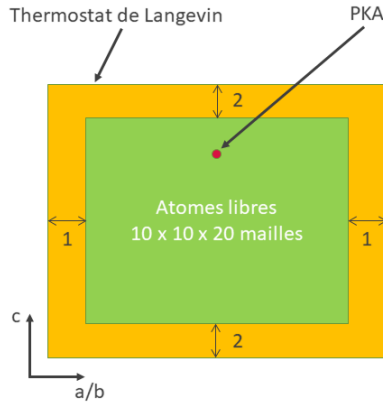


Figure 2.1 – Schéma de la boîte de simulation utilisée pour les cascades de déplacements. Les atomes libres du centre sont dans un ensemble NVE (en vert), les atomes autour constituent le thermostat de Langevin permettant un maintien de la température lors de la cascade (jaune). Les mesures sont données en nombre de mailles.

du système augmente, parfois même jusqu'à la température de fusion. Cela se fait au moyen d'un thermostat de Langevin sur-amorti [72] en forme de coque autour d'une boîte centrale, comme illustré en Figure 2.1. Le thermostat de Langevin permet de contrôler la température : les atomes du thermostat sont à température fixe et amortissent le mouvement des atomes de la boîte intérieure, qu'il soit issu de la cascade ou de l'agitation thermique. Dans la Figure 2.1, les dimensions de la boîte intérieure sont issues de la publication de Beeler et al. [35], l'épaisseur du thermostat est suffisante pour éviter l'interaction entre deux atomes de la zone libre au travers du thermostat. Le thermostat a une épaisseur inférieure aux 10 μm conseillés par [72], mais la hausse de température dans la boîte de simulation lors de la cascade reste faible (quelques degrés seulement), ce qui est acceptable pour [71]. Les conditions aux limites sont périodiques.

Une cascade est donc modélisée en suivant les étapes ci-après.

- Équilibrage de la boîte : NPT (nombre de moles, pression et température constants) à T et 0 GPa pendant 1 ps (pas de temps de 1 fs).
- Mise en mouvement du PKA d'énergie E_c : NVE et thermostat de Langevin à T pendant 20 ps (pas de temps de 0,01 fs).
- Évolution et fin de la cascade : pendant 1880 ps, seul le pas de temps change à 1 fs.

Le PKA (uranium du site U1, voir Figure 2.2) et sa direction initiale [135] sont invariants et sont choisis conformément à la publication de Beeler et al. [35]. Les constantes d'amortissement associées à la température et à la pression ont été choisies selon les recommandations de la documentation de LAMMPS. Des pas de temps plus courts sont choisis au moment de l'initiation de la cascade, quand la vitesse des atomes est maximale. Lorsque la cascade est proche de la fin, les atomes bougent peu et le pas de temps peut être augmenté afin de diminuer le temps de calcul.

La Figure 2.3 représente l'évolution du nombre de paires de Frenkel en fonction du temps de simulation pour une énergie de PKA de 1 keV et pour une température de 300 K. À $t = 0$, le

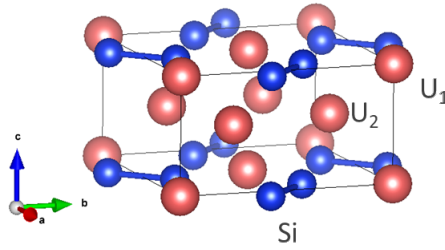


Figure 2.2 – Cellule élémentaire de U_3Si_2 cristallin. Les atomes d’uranium sont en rouge et les atomes de silicium en bleu. Pour U, on distingue deux sites cristallins non équivalents : U_1 aux coins de la maille et U_2 à l’intérieur.

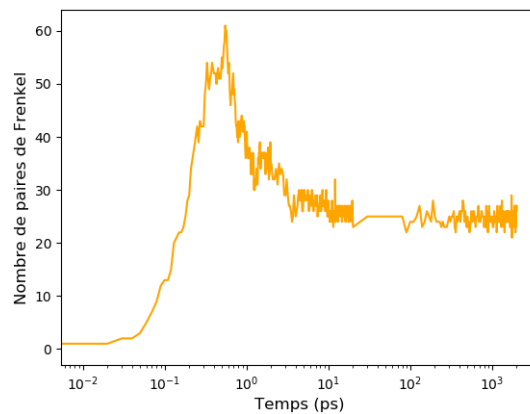


Figure 2.3 – Nombre de paires de Frenkel au cours d’une cascade de déplacements initiée dans la direction $[135]$ par un atome d’uranium (site U_1) dans une boîte à $T = 300$ K et pour un PKA d’énergie $E_c = 1$ keV

PKA est mis en mouvement par l’énergie cinétique qui lui est conféré et le nombre de paires de Frenkel augmente brusquement jusqu’à atteindre une valeur maximale au bout de 0,9 ps environ. Puis, le nombre de paires de Frenkel diminue par recombinaison lacunes-interstitiels, jusqu’à atteindre un palier d’environ 25 paires de Frenkel. Ce palier témoigne du fait que la cascade laisse derrière elle des défauts ponctuels. Ces défauts sont localisés dans la cellule de simulation, ce qui permet d’obtenir une amorphisation locale du matériau cristallin.

Une étude de sensibilité a été menée en faisant varier deux paramètres : la température de la cellule et l’énergie du PKA. Le Tableau 2.1 suivant référence les valeurs maximales et finales du nombre de paires de Frenkel pour l’ensemble des calculs menés. En effet, des recombinaisons de défauts ont lieu pendant la simulation.

Pour une même énergie de PKA, le nombre de paires de Frenkel augmente avec la température. Cette variation est cependant faible avec une augmentation de 6,2% du nombre maximal de paires de Frenkel entre 300 K et 1000 K. Remarquons cependant le plus fort taux de recombinaisons des défauts à 1000 K avec un nombre restant de 20 paires à la fin de la simulation sur les 69 au maximum, soit 71%. La température favorise donc la recombinaison des défauts.

Température (K)	300	300	300	400	400	400	500	500	500	800	1000
Énergie du PKA (keV)	1	2	5	1	2	5	1	2	5	1	1
Maximum	61	123	393	52	126	431	56	135	487	66	69
Valeur finale	25	61	188	25	68	180	23	59	200	30	20

Tableau 2.1 – Nombre de paires de Frenkel au maximum et à la fin de la simulation en fonction de la température de la boîte de simulation et de l’énergie du PKA (atome d’uranium du site 1 (U1) lancé dans la direction [135]).

Pour une température fixée, lorsque l’énergie du PKA passe de 1 keV à 5 keV, le nombre de paires de Frenkel maximal est plus que multiplié par 5 : la valeur finale est multipliée par un facteur 7 à 8. Ces variations sont beaucoup plus importantes que celles observées en fonction de la température. Par conséquent, c’est l’énergie du PKA qui a la plus forte influence sur le nombre de paires de Frenkel.

Ainsi l’augmentation de l’énergie du PKA est un bon moyen de générer une zone endommagée dans la structure, ce désordre est irréversible. Or, lorsqu’on augmente l’énergie du PKA, il faut agrandir la cellule de simulation pour éviter la collision entre la cascade et le thermostat, ce qui augmente le temps de calcul. Aussi, plutôt que d’augmenter l’énergie du PKA et la taille de la boîte de simulation, nous avons réalisé plusieurs cascades successives dans la cellule de simulation, pour accumuler les dommages et augmenter la taille de la zone amorphe.

1.2 Cascades successives

Une succession de cascades a été simulée dans une boîte de dimensions $10 \times 10 \times 20$ mailles libres. Trois PKA ont été lancés séparés par des intervalles de 20 ps pour permettre à la fois la relaxation de la boîte mais aussi l’évacuation de l’agitation thermique à travers le thermostat. L’évolution du nombre de paires de Frenkel au cours du temps est représentée sur la Figure 2.4-(a). À chaque initiation de cascade, le nombre de paires de Frenkel croît rapidement avant de redescendre du fait des recombinaisons. Sur les Figures 2.4-(b), (c) et (d), est représenté l’état de la boîte de simulation après chaque cascade. Cela permet de visualiser l’accumulation des défauts dans la structure. En particulier, on remarque que la taille de la zone endommagée augmente au fil des cascades.

Afin de proposer un modèle de structure amorphe pour U_3Si_2 , nous avons isolé la partie endommagée de la cellule après trois cascades successives. La partie isolée mesure $4 \times 3 \times 6$ mailles et contient 708 atomes dont 294 atomes de silicium et 414 atomes d’uranium. La cellule construite ainsi n’est pas stœchiométrique. Or l’amorphisation de U_3Si_2 est une modification structurelle qui ne devrait pas induire de modifications de stœchiométrie. Afin de corriger cela, nous avons ajouté deux atomes de U et substitué 10 Si par des U au hasard dans la cellule de simulation, permettant d’obtenir une cellule de U_3Si_2 stœchiométrique avec une structure désordonnée. Enfin, cette cellule a été dupliquée puis relaxée afin de faire disparaître la périodicité à grande distance induite par la duplication, cette périodicité n’ayant aucun sens physique puisqu’elle est un artefact de calcul pour obtenir une cellule de simulation plus grande. La relaxation suit la procédure suivante :

- ensemble NVT (nombre de moles, volume et température constants) à 400 K pendant 500 ps ;

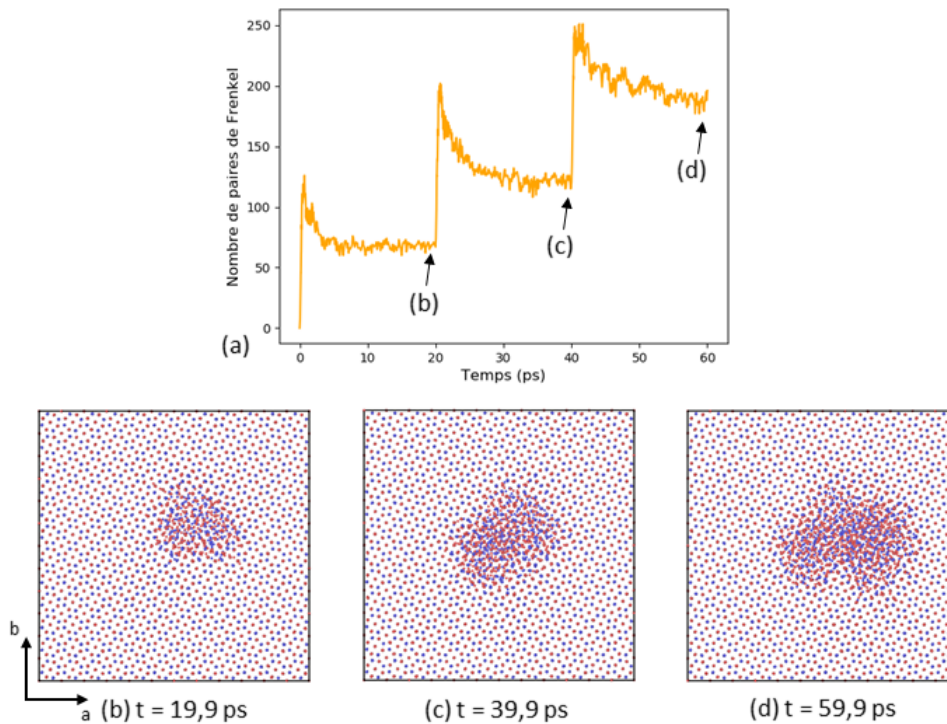


Figure 2.4 – Évolution du nombre de paires de Frenkel au cours d’une cascade multiple et représentation de la boîte de simulation à chaque étape de cette cascade. Les PKA sont lancés avec une énergie de 2 keV et la température est de 400 K. Les atomes d’uranium sont en rouge et ceux de silicium en bleu.

- ensemble NPT à 400 K et 0 bar pendant 800 ps.

La cellule obtenue est présentée sous deux vues différentes sur la Figure 2.5. Le désordre atomique est apparent et aucune périodicité ne se distingue.

2 - Accumulation de paires de Frenkel

Une seconde méthode testée pour produire un modèle de U_3Si_2 amorphe est l’insertion manuelle de paires de Frenkel dans une cellule initialement cristalline, de manière à reproduire l’accumulation de défauts due à l’irradiation. Pour cela, nous suivons la méthodologie suivante adaptée de Zhao [37].

- Introduction d’une proportion p de paires de Frenkel.
- Minimisation de l’énergie de la boîte.
- Recombinaison des défauts : NVT à 400 K pendant 500 ps (pas de temps de 0,5 fs).
- Recombinaison des défauts : NPT à 400 K à 0 bar pendant 800 ps (pas de temps de 0,8 fs).

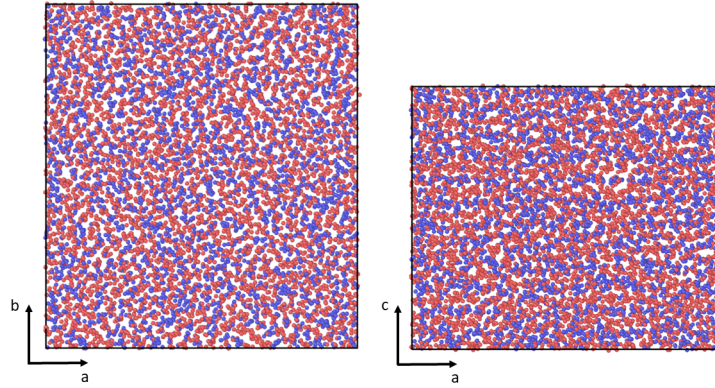


Figure 2.5 – Représentation de la structure de U_3Si_2 amorphe obtenue d’après la sous-boîte dupliquée, après relaxation et recombinaison des défauts dans les ensembles NVT-NPT, en projection perpendiculaire à c et b . Les atomes d’uranium sont en rouge, les atomes de silicium sont en bleu.

La méthodologie est appliquée à une cellule de taille $10 \times 10 \times 10$ mailles. L’insertion d’une proportion p de paires de Frenkel est réalisée par un script *Python* que nous avons développé. Le script tire au hasard un atome et le déplace aléatoirement de plus de 5 \AA dans la boîte de simulation. Il est possible qu’à l’issue de ce déplacement, plusieurs atomes se superposent, d’où l’étape de minimisation d’énergie nécessaire avant les ensembles NVT et NPT.

Nous avons choisi des taux de paires de Frenkel compris entre 6% et 16%, des valeurs dans les gammes de celles étudiées par Zhao [37]. Les étapes de minimisation d’énergie et de recombinaison des défauts permettent l’annihilation de paires de Frenkel, ainsi, au terme de la simulation, la cellule possède un nombre de défauts inférieur à celui initialement introduit, comme illustré dans le Tableau 2.2. La proportion de paires de Frenkel dépend fortement du nombre de défauts introduit : la proportion finale de paires de Frenkel augmente lorsque la proportion initiale augmente. Le taux de recombinaison (proportion de défauts disparus) est compris entre 34% et 50%.

% de défauts introduits	6	8	10	12	14	16
% de défauts restants	3,99	4,13	4,99	6,96	8,47	9,62

Tableau 2.2 – Proportion de défauts finale, après les étapes de minimisation et de recombinaison, en fonction de la quantité de paires introduites.

Les cellules de simulation obtenues à la fin de l’étape de relaxation sont représentées sur la Figure 2.6, en fonction de la proportion de paires introduites. Nous observons la part de plus en plus grande de zones désordonnées, lorsque la proportion de paires de Frenkel augmente. Toutefois, des bandes rouges (uranium) et bleues (silicium) subsistent sur les représentations dans le plan ac des cellules quelle que soit la proportion de défauts introduits. Ainsi, même à 16%, il reste des zones peu endommagées. Le matériau apparaît comme une superposition selon l’axe c de couches atomiques riches en uranium et en silicium. L’amorphisation ne semble donc pas totale pour des proportions de défauts de 6 à 16%, l’accumulation de paires de Frenkel ne

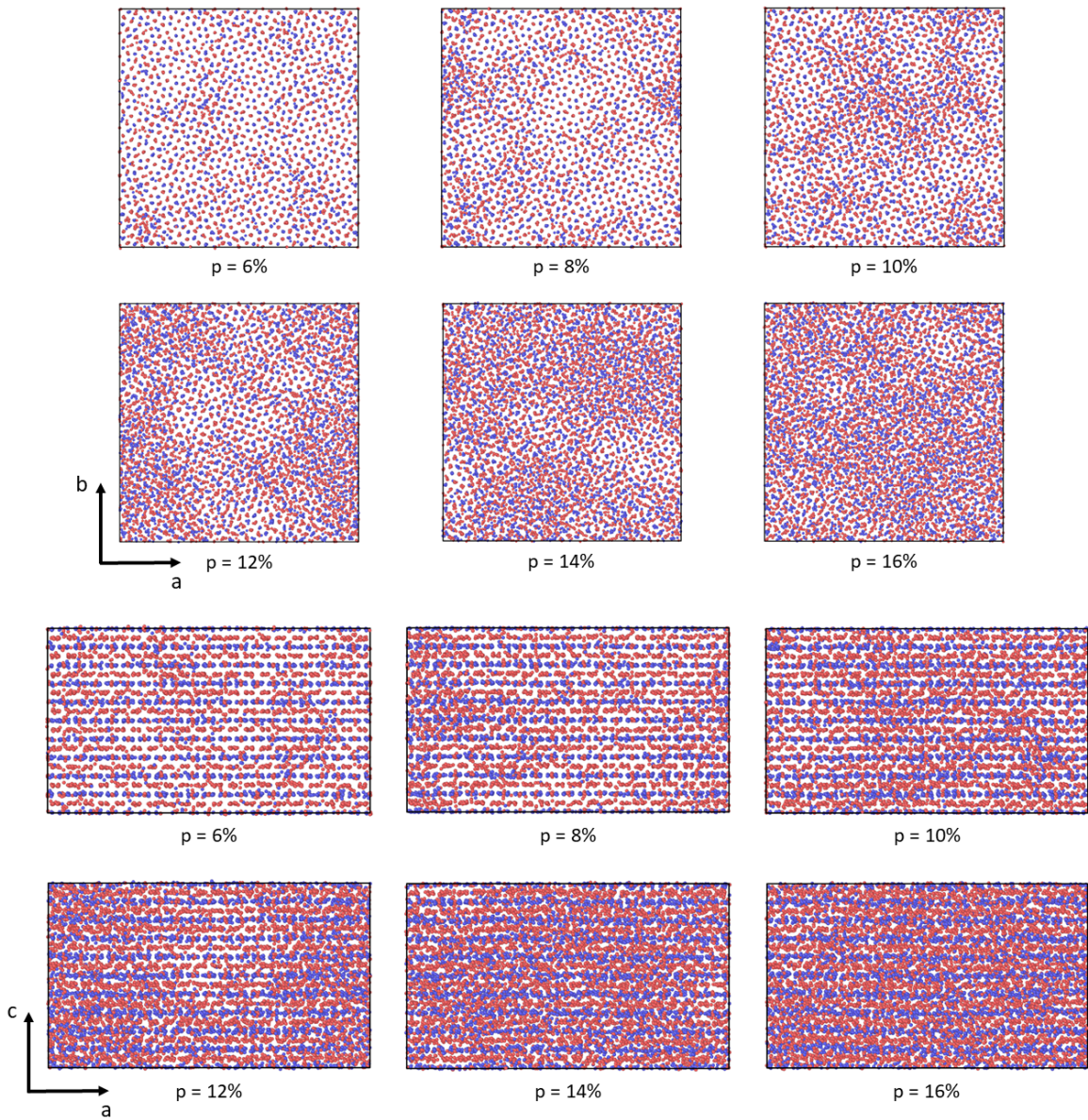


Figure 2.6 – Représentation des boîtes en fin de simulation pour différents pourcentages de défauts introduits et selon deux plans de projection. Les atomes d’uranium sont en rouge, ceux de silicium en bleu. La projection dans le plan ac illustre la conservation de couches atomiques successives d’uranium et de silicium.

permet pas de désordonner totalement la structure cristalline de U_3Si_2 .

3 - Fusion du matériau

La dernière méthode que nous avons utilisée pour générer une phase amorphe est de placer le matériau au-dessus de sa température de fusion afin que celui-ci fonde. Quand les atomes sont suffisamment mélangés, une trempe est opérée afin de figer la structure désordonnée. Les étapes de simulation sur une cellule de taille $10 \times 10 \times 10$ mailles sont les suivantes :

- Ensemble NVT à 4000 K pendant 5 ps (pas de temps de 1 fs).
- Ensemble NPT à 2500 K et 0 bar pendant 10 ps (pas de temps de 1 fs).
- Trempe dans un ensemble NVE avec ajout de forces de viscosité.

L'utilisation d'une température de chauffe de 4000 K, très supérieure à la température de fusion du potentiel interatomique (autour de 1775 K, la valeur expérimentale étant de 1938 K [73]) nous assure de la perte de périodicité de la structure atomique ainsi que d'un mélange atomique dû à la très forte agitation thermique. L'étape dans l'ensemble NPT permet à la boîte de simulation de légèrement gonfler à cause de la température. La dernière étape de trempe trouve son origine dans la documentation en ligne de LAMMPS, les forces de viscosité venant freiner l'agitation thermique des atomes. La température passe de 2500 K à 0 K en moins de 1 ps ce qui ne laisse pas le temps de la recristallisation.

La Figure 2.7 présente la cellule de simulation à l'issue de la trempe. Les atomes sont totalement désordonnés, aucune périodicité de l'arrangement atomique n'est visible. Il n'apparaît pas non plus de sous-structures au sein de la boîte : les atomes apparaissent parfaitement mélangés ce qui correspond à une structure amorphe.

L'amorphisation a été quantifiée pour chacune des trois méthodes. Les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante.

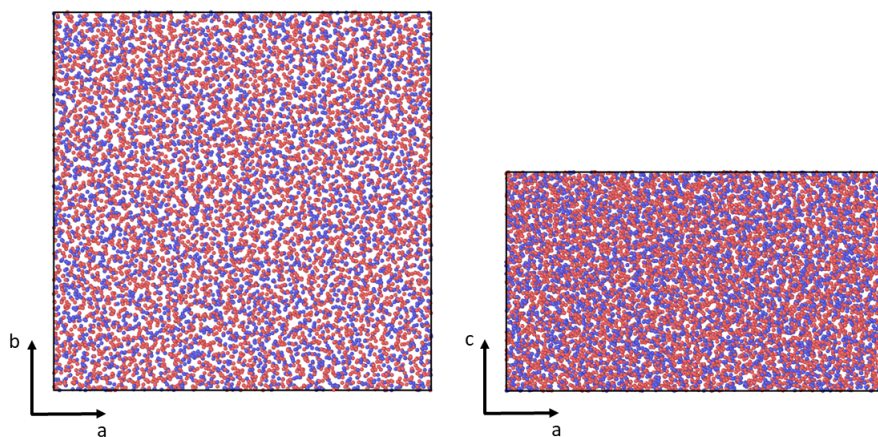


Figure 2.7 – Représentation de la boîte de simulation après la trempe pour un matériau amorphe obtenu par la fonte du matériau cristallin. La représentation est projetée dans deux plans différents.

4 - Choix d'un modèle atomique pour U_3Si_2 amorphe

Afin de pouvoir sélectionner une modélisation de U_3Si_2 amorphe, les modèles obtenus par cascades, insertion de paires de Frenkel et fusion ont été étudiés à l'aide de deux critères : le paramètre de centrosymétrie et la fonction de distribution radiale de paires. Pour les calculer, nous avons utilisé l'outil OVITO (Open Visualization Tool) [74] de visualisation et de traitement de résultats de dynamique moléculaire.

4.1 Paramètre de centrosymétrie

Le paramètre de centrosymétrie (sans unité) [75], est donné par :

$$p_{CSP} = \sum_{i=1}^{N/2} |r_i + r_{i+N/2}|^2 \quad (2.1)$$

avec r_i et $r_{i+N/2}$ deux vecteurs reliant l'atome central considéré et deux de ses N voisins choisis de manière à minimiser le terme. Calculé pour chaque atome de la boîte de simulation, il permet de mesurer le désordre relatif autour de ceux-ci.

Lorsqu'un atome est placé sur un centre de symétrie, les vecteurs r_i et $r_{i+N/2}$ de la paire de voisins s'annulent et le paramètre de centrosymétrie vaut 0. Au contraire, en l'absence de symétrie centrale, le paramètre de centrosymétrie devient non nul. Ce paramètre permet donc de rendre compte de l'environnement spatial autour de chaque atome : l'existence d'un centre de symétrie et la distance des voisins. Aussi, ce paramètre ne prend pas la même valeur selon le nombre de voisins que l'on compte autour de l'atome central. Pour caractériser la structure de U_3Si_2 amorphe, nous choisissons de considérer les 12 voisins les plus proches.

La Figure 2.8 présente la distribution des paramètres de centrosymétrie pour les différentes boîtes de simulation : en abscisse se trouvent les valeurs du paramètre de centrosymétrie (CSP) selon l'équation 2.1 et l'ordonnée est le nombre d'atomes qui y est associé.

La Figure 2.8-(a) a été obtenue pour la référence cristalline (représentée sur la Figure 2.2), pour une boîte de simulation de dimensions (en mailles) $10 \times 10 \times 10$ et composée de 10000 atomes. Elle présente 4 pics, les deux premiers correspondent aux atomes d'uranium (6000 atomes en tout) et les deux derniers aux atomes de silicium (4000 atomes).

Les résultats pour les boîtes de simulation désordonnées obtenues par les méthodes décrites précédemment : cascades de déplacement, accumulation de paires de Frenkel et fusion du matériau sont représentés respectivement sur les Figures 2.8-(b), (c) et (d). Pour la méthode d'accumulation des paires de Frenkel, seuls les résultats obtenus pour une proportion initiale de paires $p = 16\%$ sont montrés ici car c'est la cellule qui contenait le plus de défauts après relaxation parmi toutes les proportions testées. Les résultats pour les autres cellules sont donnés en Annexe B. Les formes en gaussienne obtenues sont semblables pour les trois méthodes avec une valeur moyenne d'environ 12, proche de la valeur moyenne des paramètres de centrosymétrie de U_3Si_2 cristallin (11,86). L'aspect continu, qui s'oppose au spectre discret du cristal en 4 pics, indique une absence d'arrangement atomique à petite échelle.

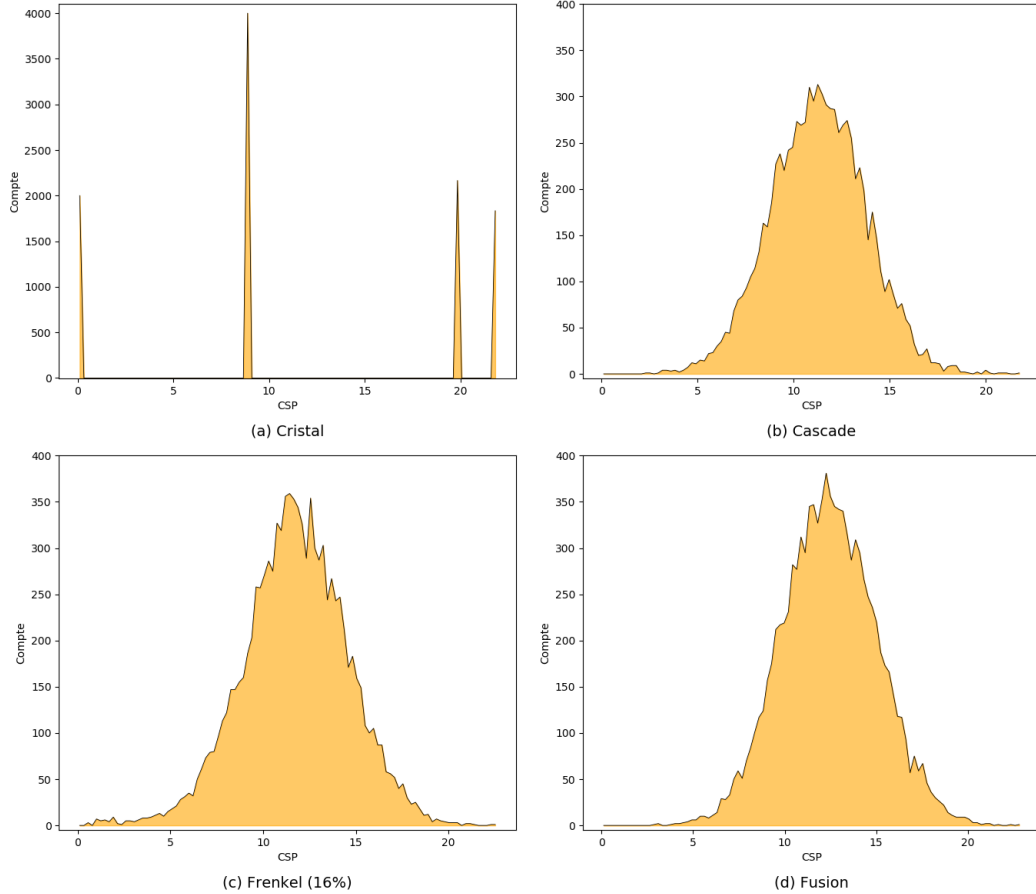


Figure 2.8 – Distribution, entre tous les atomes des boîtes de simulation, des paramètres de centrosymétrie pour U_3Si_2 cristallin (a) et désordonné par la méthode des cascades de déplacements (b), par accumulation de 16% de paires de Frenkel (c) et par fusion (d).

La ressemblance des distributions du paramètre de centrosymétrie obtenues pour les 3 boîtes d' U_3Si_2 désordonnées ne permet pas de déterminer si un modèle est plus amorphe que les autres. D'après ce paramètre, les trois méthodes permettent de générer une zone amorphe. C'est pour cela que nous avons testé un autre paramètre : la fonction de distribution radiale de paires.

4.2 Fonction de distribution radiale de paires

Le deuxième outil que nous utilisons à partir d'OVITO est la fonction de distribution radiale de paires. Pour chaque particule, le nombre de voisins distants de moins d'un rayon de coupure est compté, puis la fonction de distribution radiale de paires est calculée pour le système. Cette fonction $g(r)$ mesure la probabilité de trouver une particule à une distance r étant donné qu'une particule se trouve en $r = 0$. La fonction est enfin normalisée par la densité moyenne de particules, c'est-à-dire le nombre de particules divisé par le volume du système considéré ce qui donne en 3 dimensions l'expression suivante :

$$g(r + dr) - g(r) = 4\pi r^2 \rho dr. \quad (2.2)$$

Avec ρ la densité de particules et $4\pi r^2 dr$ le volume d'une coquille sphérique. Dans la suite, nous avons utilisé la fonction de distribution partielle de paires ne dépendant que de l'élément qui se trouve en $r = \theta$. Cela permet de recenser les distances entre chaque type de paire (U-U, U-Si et Si-Si) pour s'assurer que tous les atomes sont mélangés.

Dans le cadre d'une étude du matériau amorphe, la fonction de distribution de paires donne une information sur les voisins de chaque atome : les éléments en présence et leur distance. La disposition de ces voisins, contrairement au paramètre de centrosymétrie, n'apparaît pas.

La Figure 2.9 représente la fonction de distribution radiale de paires pour U_3Si_2 cristallin (a) et pour les zones endommagées selon les méthodes mises en place précédemment (b-c-d). Sur la Figure 2.9-(a), les 5 premiers pics ont été répertoriés : le pic 1 correspond à une paire Si-Si, les pics 2 et 3 à des paires U-Si et enfin les pics 4 et 5 à des paires U-U. A l'aide de la Figure 2.2, il est possible de retrouver les paires d'atomes : le pic 1 correspond aux paires Si-Si reliées, le pic 2 la paire Si-U2 et le pic 3 est celui de Si-U1. Enfin le pic 4 correspond à la paire U1-U2 et le pic 5 la paire U2-U2.

La fonction de distribution de paires obtenue à partir de la boîte de simulation endommagée par des cascades de déplacement (Figure 2.9-(b)) présente 3 pics principaux correspondant aux premiers voisins à 2,6, 2,9 et 3,0 Å. Un autre pic de faible importance est aussi présent à 1,3 Å ainsi que des pics moins marqués U-U et Si-Si à 3,6 et 4 Å respectivement. Pour des distances supérieures, il n'y a plus de pics ce qui suggère un mélange d'atomes à plus longue portée.

Pour la méthode par accumulation de paires de Frenkel, les liaisons Si-Si sont caractérisées par quatre pics. Le premier, de grande importance est visible à 1,3 Å, deux autres, plus larges sont situés à 2,5 et 3,9 Å, enfin le dernier de plus faible intensité est à 2,2 Å. Les liaisons U-Si présentent deux pics à 2,4 et 2,9 Å. Enfin, un pic très large correspond aux liaisons U-U compris entre des distances de 2,6 et 4 Å. Cette fonction de distribution de paires diffère de celle obtenue pour l'amorphe issu de cascades : le pic Si-Si à 1,3 Å est 20 fois plus important pour l'accumulation de paires de Frenkel. Cela s'explique par l'alternance de couches atomiques riches en U et en Si visibles sur la Figure 2.8-(c). Cette structure apparaît donc comme plus ordonnée à courte portée que la précédente.

La fonction de distribution de paires du matériau désordonné par fusion (d) présente les mêmes trois pics à 2,6, 2,9 et 3,0 Å que les autres structures. Le rebond Si-Si à 4 Å n'est pas présent et explique la plus grande importance du pic Si-Si à 2,6 Å par rapport à la boîte de simulation obtenue par cascades de déplacements. Il n'y a pas de pic à 1,2 Å et le désordre est total après 4 Å. Ces résultats sont analogues aux résultats obtenus par Zhao [37] (voir Figure 1.8 page 27).

Les résultats obtenus avec les trois méthodes d'amorphisation mises en place montrent que nous sommes parvenus à générer un mélange et un désordre dans les boîtes de simulation : les pics se sont élargis par rapport à la référence cristalline et sont absents au-delà de 4 Å. La périodicité à grande échelle n'existe plus. Toutes ces méthodes ne sont cependant pas équivalentes, des différences existant entre les fonctions de distribution de paires (pic Si-Si à 1,2 Å, rebond à 4 Å). La méthode d'amorphisation par fusion du matériau permet de générer la structure la plus désordonnée et sera donc utilisée par la suite.

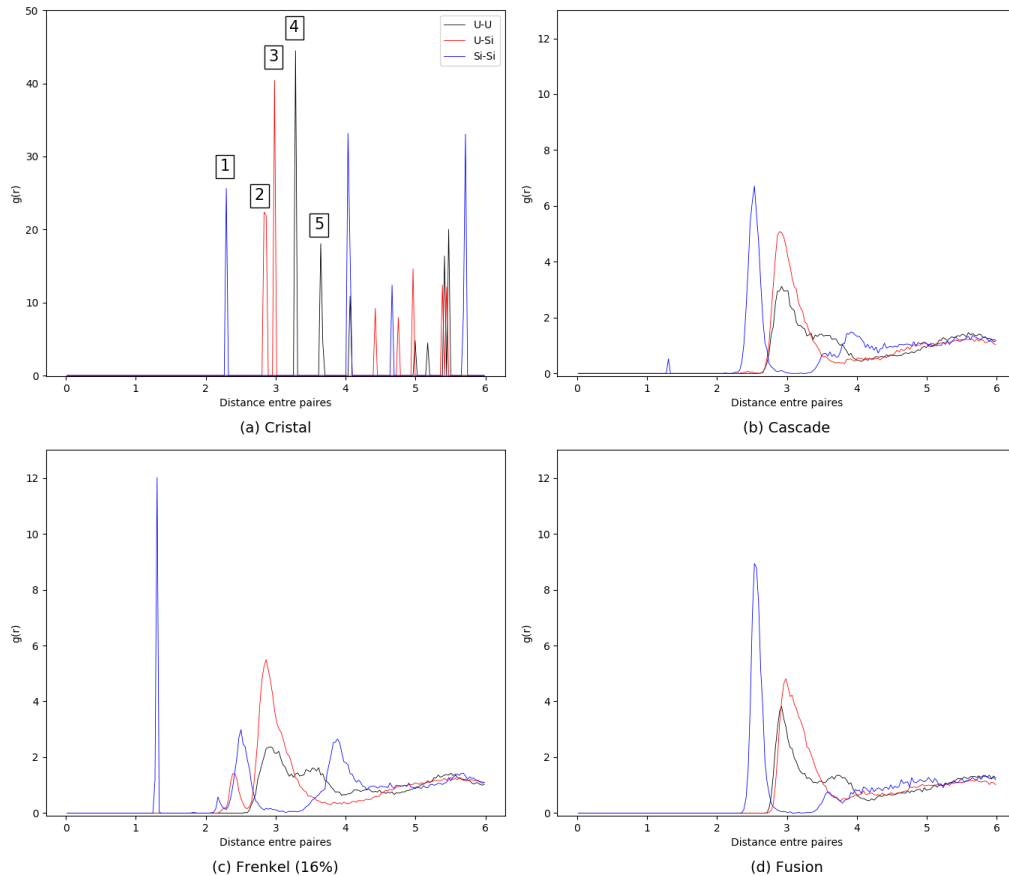


Figure 2.9 – Fonction de distribution partielle de paires pour U_3Si_2 cristallin (a) et pour les modèles de U_3Si_2 amorphisés selon 3 méthodes : par les cascades de déplacements (b), par accumulation de paires de Frenkel (c) et par fusion du matériau (d). Pour l’accumulation de paires de Frenkel, 16% de paires ont été introduites dans la cellule de simulation.

5 - Conclusion partielle

En conclusion, nous avons utilisé et comparé trois méthodologies permettant d’obtenir des cellules de U_3Si_2 amorphe à partir de U_3Si_2 cristallin : par cascades de déplacements successives, par introduction manuelle de paires de Frenkel, et par fusion. Le désordre obtenu a été quantifié en traçant les distributions des paramètres de centrosymétrie et les distributions de paires.

Cela nous a permis d’écarter la méthode par introduction de paires de Frenkel qui nécessite d’introduire manuellement un taux important de défauts pour un désordre final insatisfaisant puisque la structure en couches du matériau cristallin est conservée dans la version la plus amorphe que nous obtenons. Les méthodes de cascades successives et de fusion du cristal sont les deux plus efficaces pour obtenir un modèle de U_3Si_2 amorphe. Cependant, la méthode par cascades successives est coûteuse en temps de calcul, elle produit des cellules petites étant donné que les dommages sont localisés autour du PKA, et la stoechiométrie de la cellule amorphe doit être corrigée manuellement.

Pour ces raisons, nous avons choisi de poursuivre l'étude de U_3Si_2 amorphe avec la cellule obtenue par fusion, qui est bien amorphe et pour laquelle aucun ajustement post-simulation n'est nécessaire pour garantir la stœchiométrie du système.

La méthode que nous avons ici mise en place pour le combustible U_3Si_2 pourrait être répétée pour le composé d'interaction qui subit aussi une amorphisation sous irradiation. Cela nécessite un potentiel interatomique triple U-Al-Si décrivant les interactions entre les trois atomes. Un tel potentiel n'a pas été trouvé dans la littérature scientifique disponible.

La construction d'un potentiel U-Al-Si ne rentre pas dans le cadre de la thèse, même à partir de potentiels binaires existants ([35, 76, 77]), car trop coûteuse en temps et incertaine concernant les résultats. L'étude de l'amorphisation du composé d'interaction s'inscrit donc comme une perspective future à ce travail.

Énergie libre des phases du combustible U_3Si_2 -Al sous irradiation

Dans le Chapitre 1, nous avons présenté la méthode en champs de phase. Celle-ci s'appuie sur une description de l'énergie libre chimique des phases qu'elle modélise. Or, nous n'avons pas accès à l'énergie libre des phases amorphes. Dans ce Chapitre, nous utilisons la modélisation par dynamique moléculaire du combustible U_3Si_2 amorphe (Chapitre 2) et une base de données thermodynamique [78] pour déterminer les expressions des énergies libres chimiques du combustible U_3Si_2 amorphe, du composé d'interaction amorphe et de la matrice aluminium.

1 - Énergie libre chimique du combustible U_3Si_2 amorphe par dynamique moléculaire

1.1 Méthode Semi Grand Canonique-Monte Carlo

Dans cette section nous calculons l'énergie libre de U_3Si_2 amorphe par dynamique moléculaire à partir de la boîte de simulation élaborée dans le Chapitre 2. En effet, la dynamique moléculaire permet d'obtenir la différence de potentiel chimique (entre les espèces U et Si dans notre cas) en fonction de la concentration. Les études sont menées par des simulations Monte Carlo dans un ensemble Semi Grand Canonique (SGC-MC) : le nombre total d'atomes reste constant et une différence de potentiel entre les espèces est fixée. Des permutations ont lieu entre les atomes de manière à équilibrer les fractions atomiques de chaque espèce : à chaque différence de potentiel est donc associée une concentration d'équilibre. Un exemple de l'utilisation de cette méthode est disponible dans l'article de Ueno et Shibuta [79].

Le potentiel chimique étant la dérivée de l'énergie libre, selon l'expression :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n}, \quad (3.1)$$

celle-ci est obtenue suite à l'intégration du potentiel chimique par rapport à la concentration.

Dans les différents packages de LAMMPS, nous avons pu recenser au moins 4 méthodes différentes de calculs SGC-MC. Toutes fonctionnent sur le même principe : une différence de potentiel entre les deux espèces est fixée et la concentration d'équilibre associée est recherchée par modification des fractions molaires des espèces. Ainsi, en balayant une plage de différences de potentiel, il est possible d'obtenir la plage de concentrations d'équilibre associée. Notons que pour un composé défini, dont l'énergie libre est un pic de coudure infinie, la différence de potentiel associée à la concentration d'équilibre est de 0. Certaines méthodes cependant ne sont pas adaptées à un potentiel interatomique de type MEAM (Variance Constrained SGC développé par Sadigh et al. [80] par exemple).

Nous utilisons le package Monte Carlo (MC) de LAMMPS qui permet de mener une simulation SGC-MC avec la commande « fix atom/swap » et son option « semi-grand ». La méthode est donc la suivante :

- Le pas de temps est fixé à 1 fs.
- Chauffage initial de la boîte à 400 K (velocity create).
- Ensemble NPT à 400 K et 0 bar.
- Méthode « atom/swap » sur l'ensemble des atomes de la boîte en autorisant 20 000 permutations toutes les 100 étapes de calcul.

Nous l'appliquons à une boîte de simulation de U_3Si_2 amorphe (par fusion) de dimensions $20 \times 20 \times 40$ mailles soit 160 000 atomes. Le nombre d'atomes doit être suffisamment grand afin d'obtenir les concentrations d'équilibre les plus précises possibles. Nous avons exploré des différences de potentiel $\mu_U - \mu_{Si}$ comprises entre -0,5 eV et 0,5 eV par incrément de 0,1 eV. Les résultats présentés ci-après ont été obtenus après un minimum de 120 millions de permutations.

1.2 Résultats et courbure de l'énergie libre de U_3Si_2 amorphe

L'évolution de la concentration en fonction des pas de temps a été représentée sur la Figure 3.1 pour l'ensemble des différences de potentiel fixées. Les différences de potentiel négatives mènent à des concentrations moins riches en uranium, au contraire, les différences de potentiel positives ont tendance à enrichir la boîte de simulation en uranium. Ces variations ne sont pas symétriques vis-à-vis de la différence de potentiel nul : pour une différence de potentiel de 0,5 eV, la concentration a augmenté de 0,2 à la fin de la simulation tandis que pour -0,5 eV, elle n'a baissé que de 0,01.

Bien que nous ayons attendu 120 millions de permutations, la concentration d'équilibre atteinte à la fin continue de varier pour certaines différences de potentiel. Pour s'assurer de la convergence des résultats, nous traçons sur la Figure 3.2 la variation relative de la concentration en uranium, en fonction du temps, tous les 5 000 pas de temps. Les données brutes sont en transparence et les variations moyennées sur 7 points en trait plein.

En moyenne, les courbes sont décroissantes : les variations relatives de concentrations sont de plus en plus faibles et la concentration finale d'équilibre est donc approchée, cela est corroboré par de faibles fluctuations des données brutes autour des moyennes. Cependant, au-delà de 500 000 pas de temps, pour des différences de potentiel de 0,3, 0,4 et 0,5 eV, les variations

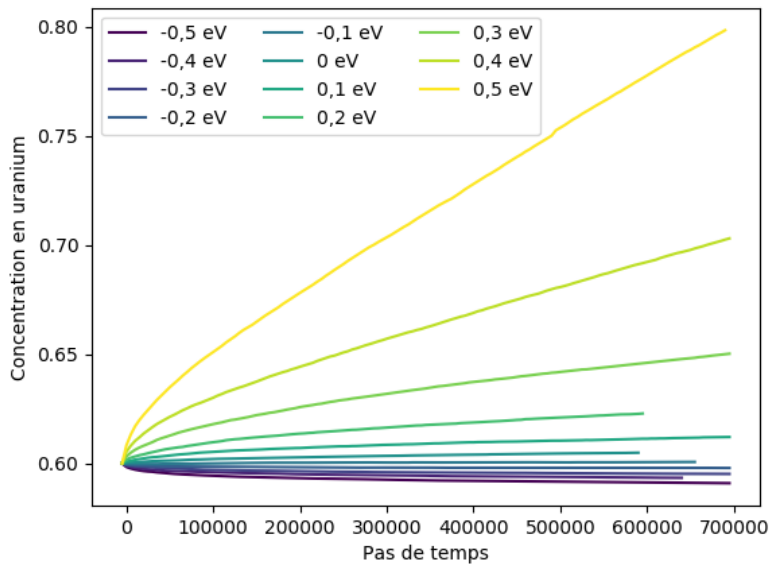


Figure 3.1 – Évolution de la concentration dans la boîte de simulation en fonction du temps, pour les différences de potentiel $\mu_U - \mu_{Si}$ testées.

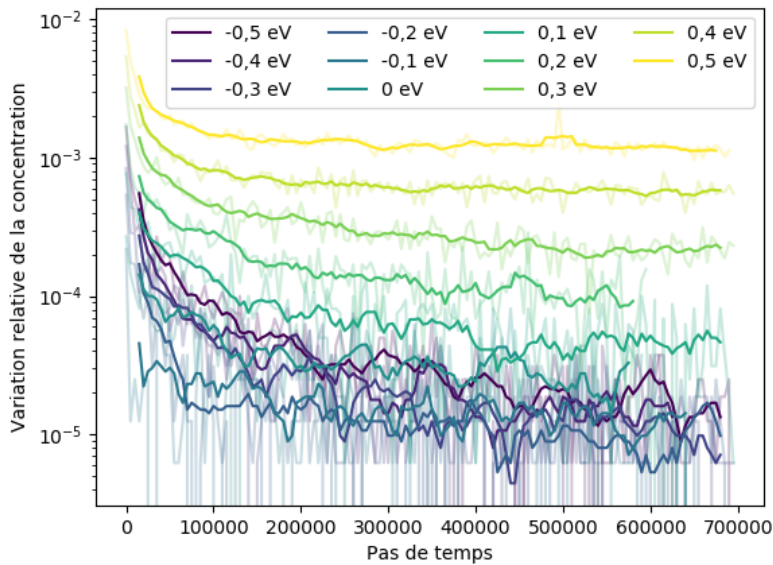


Figure 3.2 – Variation relative des concentrations en uranium en fonction des pas de temps du calcul. Les données sont représentées pour les différences de potentiel $\mu_U - \mu_{Si}$ testées. Les données brutes sont en transparence derrière les valeurs moyennées.

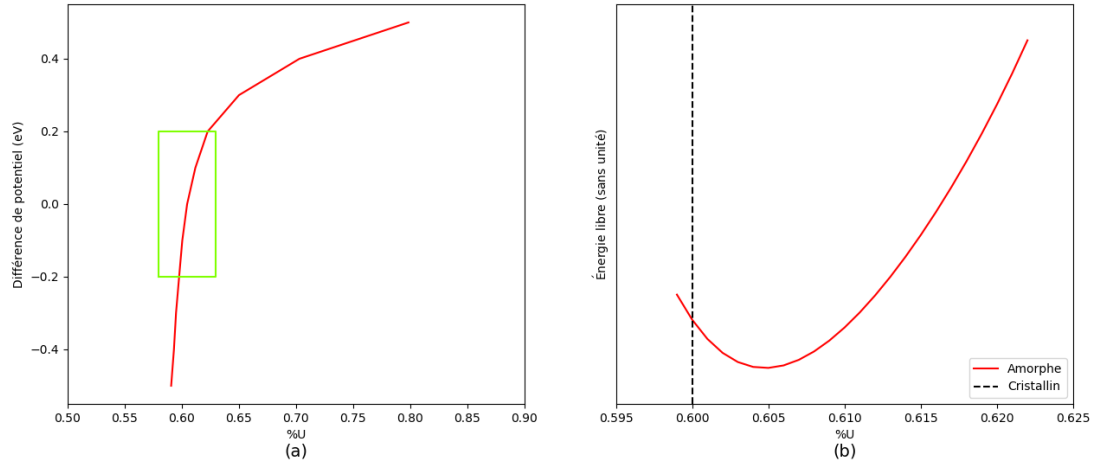


Figure 3.3 – Différence de potentiel en fonction de la composition en uranium du combustible amorphe (a) et son intégration (b) pour obtenir l'énergie libre. La différence de potentiel s'exprime par $\mu_U - \mu_{Si}$. Le rectangle vert figure les points conservés pour le calcul de l'énergie libre. Les pointillés noirs représentent l'énergie libre du composé défini cristallin.

relatives de la concentration ne tendent pas vers 0, elles sont toujours de l'ordre de 10^{-3} ce qui n'est pas satisfaisant. Il n'y a pas de convergence nette, c'est la raison pour laquelle nous n'utiliserons pas ces résultats dans la suite.

Les différences de potentiel sont représentées en fonction des valeurs finales des concentrations d'équilibre sur la Figure 3.3-(a). Le rectangle vert symbolise les points utilisés pour l'intégration de l'Équation 3.1 afin d'obtenir l'énergie libre F . En accord avec les résultats de la convergence, nous avons écarté les données situées à 0,3, 0,4 et 0,5 eV. Afin d'utiliser des données centrées autour d'une différence de potentiel nulle, correspondant au niveau du minimum d'énergie libre, nous n'avons pas utilisé les points à -0,3, -0,4 et -0,5 eV.

Pour les résultats conservés de la Figure 3.3-(a), nous avons procédé à une interpolation par un polynôme d'ordre 3 en fonction de la concentration c en uranium. L'expression de ce polynôme est la suivante :

$$\Delta\mu = 33449,5801c^3 - 61773,2927c^2 + 38034,8050c - 7807,7295. \quad (3.2)$$

L'intégration de cette expression en fonction de la concentration permet de tracer la Figure 3.3-(b) qui représente la forme de la courbe d'énergie libre du combustible amorphe proche de son minimum. L'intégration étant juste à une constante près, l'échelle des ordonnées n'est pas précisée.

La courbe d'énergie libre du matériau amorphe est évasée autour de son minimum atteint pour une concentration en uranium de 0,60488 : la courbure de l'énergie libre y est de 19,54 eV/atome soit 58,91 J/mol. L'énergie libre de U_3Si_2 cristallin est représenté sur la Figure 3.1-(b) en pointillés. Le minimum de la courbe est atteint pour un rapport stœchiométrique des espèces, c'est-à-dire pour une concentration en uranium de 0,6 et la courbure est infinie. En effet, pour un

composé défini, tout écart à la stoechiométrie entraîne un surcoût énergétique très important. La courbe de l'énergie libre du matériau amorphe est modifiée par rapport à celle théorique du combustible cristallin ce qui est en accord avec les études présentées dans le Chapitre 1. Nous avons donc un évitement et un décalage de l'énergie libre du matériau amorphe par rapport au matériau cristallin.

2 - Énergie libre des phases du combustible à partir des données thermodynamiques

Dans cette section, nous complétons la description de l'énergie libre des phases du combustible (matrice aluminium, composé d'interaction et combustible amorphe) à partir de données thermodynamiques disponibles dans la littérature [78], ce sont principalement les courbures des énergies libres des phases autour du minimum. La Figure 3.4 est un diagramme de phases simplifié du système U-Al-Si sur lequel apparaissent : le composé d'interaction $U_3Al_7Si_2$, le combustible U_3Si_2 , la matrice aluminium ainsi que d'autres composés (UAl_3 et USi_3). En l'état des choses, nous ne connaissons pour l'instant que la courbure de l'énergie libre de U_3Si_2 amorphe pour des compositions variables en uranium. Cette courbure k_1 est représentée sur la Figure 3.4 en vert. Pour décrire complètement les phases, il est nécessaire d'obtenir les courbures k_2 et k_3 ainsi que les angles θ_1 et θ_2 .

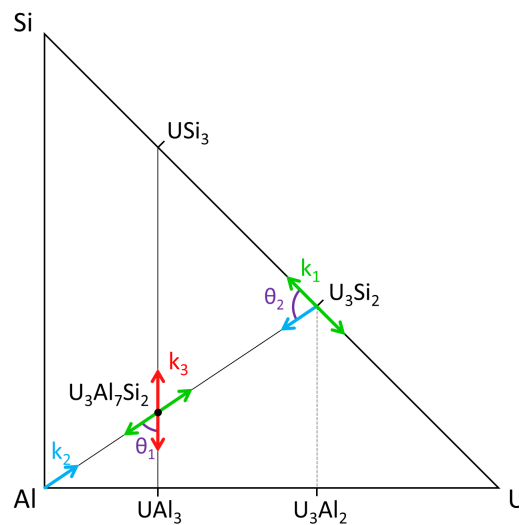


Figure 3.4 – Diagramme de phases U-Al-Si ne faisant figurer que les phases d'intérêt : phase CFC riche en aluminium, composé d'interaction et combustible. Les flèches colorées matérialisent les courbures des énergies libres nécessaires.

Pour la phase aluminium, l'irradiation ne semble pas modifier la description de l'énergie libre puisqu'elle ne subit pas d'amorphisation. La matrice est un composé défini qui a donc une courbure k_2 infinie autour du sommet du diagramme de phase (flèche bleue sur la Figure 3.4).

Pour le combustible U_3Si_2 amorphe, la littérature scientifique ne fait pas état de diffusion d'aluminium dans celui-ci. Le coût énergétique de la diffusion de l'aluminium dans U_3Si_2 est donc

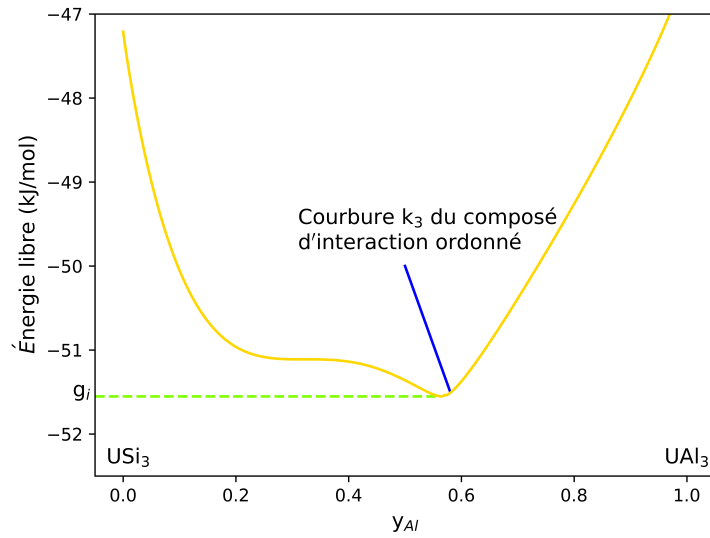


Figure 3.5 – Énergie libre du composé $U(\text{Al}, \text{Si})_3$ ordonné en fonction de sa concentration en aluminium à 200°C . Le minimum d'énergie atteint correspond au composé d'interaction et la courbure de l'énergie libre k_3 est obtenue à cet endroit.

infini. Cela permet donc d'utiliser une courbure infinie pour l'énergie libre du combustible dans la direction $U_3\text{Si}_2\text{-Al}$ comme représentée sur la Figure 3.4 par une flèche bleue identique à celle de l'aluminium.

Pour le composé d'interaction, seule une information est disponible à partir des données thermodynamiques du diagramme de phases : il s'agit de la courbure de l'énergie libre du composé dans la direction de la droite reliant USi_3 et UAl_3 (flèche rouge sur la Figure 3.4). Cette valeur notée k_3 n'est valable que pour le composé d'interaction cristallin.

La Figure 3.5 représente la courbe de l'énergie libre de USi_3 à UAl_3 à 200°C , pour un composé ordonné, c'est-à-dire pour des espèces se répartissant préférentiellement sur des sous-réseaux cristallins particuliers plutôt que de manière aléatoire entre ces sous-réseaux. Ces données ont été obtenues grâce à l'utilisation de Thermo-Calc [81]. La valeur de la courbure est de $88,3\text{ kJ/mol}$. Le Tableau 3.1 référence les courbures de l'énergie libre chimique du composé d'interaction ordonné et cristallin à différentes températures.

En l'absence de données supplémentaires, nous utiliserons la courbure de $U_3Al_7Si_2$ cristallin pour modéliser le composé d'interaction, bien que celui-ci soit en réalité amorphe sous irradiation. Pour permettre un évasement de l'énergie libre dû à l'amorphisation, nous ferons l'hypothèse d'une courbure semblable à celle du combustible amorphe dans la direction de Al à U_3Si_2 (flèche verte sur la Figure 3.4, identique à k_1).

Température (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Courbure (kJ/mol)	198,6	104,5	88,30	74,80	65,28	56,85	50,85	46,05	42,44

Tableau 3.1 – Courbure de l'énergie libre du composé d'interaction ordonné et cristallin pour différentes températures, dans le sens de USi₃ à UAl₃.

3 - Formulation ellipsoïdale de l'énergie libre chimique

L'analyse du diagramme de phase et la dynamique moléculaire ne nous permettent que d'accéder aux courbures de l'énergie libre des différentes phases. Celles-ci ne sont pas identiques dans toutes les directions et les énergies libres ne peuvent pas être modélisées par des paraboloïdes, comme présenté dans l'Équation (1.14). Dès lors, nous avons fait le choix de la modélisation de l'énergie libre sous forme d'ellipsoïde, de manière à faire apparaître deux courbures (sauf pour l'aluminium qui est une paraboloïde d'un composé défini). L'équation associée à l'énergie libre chimique de la phase i est la suivante :

$$F_i = K_1^i \left((c_1^i - c_1^{0i}) \cos(\psi^i) + (c_2^i - c_2^{0i}) \sin(\psi^i) \right)^2 + K_2^i \left((c_1^i - c_1^{0i}) \sin(\psi^i) - (c_2^i - c_2^{0i}) \cos(\psi^i) \right)^2 + g^i. \quad (3.3)$$

Avec :

- c_1^i et c_2^i les concentrations de la phase i dans les éléments 1 et 2 respectivement ;
- c_1^{0i} et c_2^{0i} les concentrations du minimum d'énergie libre de la phase i , dans les éléments 1 et 2 respectivement ;
- K_1^i et K_2^i les courbures de l'énergie libre dans les directions suivant les concentrations 1 et 2 respectivement ;
- ψ^i l'angle de rotation des axes de l'ellipsoïde par rapport au repère orthonormé des concentrations c_1 et c_2 ;
- g^i le minimum d'énergie libre de la phase i (comme représenté sur la Figure 3.5).

Les courbures des ellipsoïdes sont prises de manière orthogonale l'une par rapport à l'autre. Or, il apparaît sur la Figure 3.4 les angles θ_1 et θ_2 qui ne sont pas égaux à $\frac{\pi}{2}$. Par un calcul trigonométrique dans le triangle formé par les espèces Al, U₃Al₇Si₂ et UAl₃, nous pouvons déterminer θ_1 qui vaut 56,31°. Nous en déduisons alors :

$$\theta_2 = 90 - \theta_1 + 45 = 78,69°. \quad (3.4)$$

Pour les deux espèces considérées (composé d'interaction et combustible amorphe), nous conservons la courbure k_1 et trouvons la courbure orthogonale à partir des angles θ_i , des courbures k_2 et k_3 et de l'équation de l'ellipse :

$$k_a x^2 + k_b y^2 = 1 \quad (3.5)$$

Les concentrations des minimums c_s^{0i} se déduisent facilement du diagramme de phase : elles sont données par la stœchiométrie. Nous avons fait le choix de décrire les concentrations en uranium et en silicium. Nous trouvons finalement les paramètres suivants des ellipsoïdes à 100°C

Phase	U ₃ Si ₂	U ₃ Al ₇ Si ₂	Al
c ₁ ⁰ⁱ : uranium	0,6	0,25	0
c ₂ ⁰ⁱ : silicium	0,4	0,1667	0
K ₁ ⁱ (J/mol)	58,823	58,823	k ₂
K ₂ ⁱ (J/mol)	1,04k ₂	286863	k ₂
ψ ⁱ (°)	-45	33,690	0
g ⁱ (kJ/mol)	-257,4	-47,66	-10,78

Tableau 3.2 – Paramètres des ellipsoïdes à 100 °C, pour les trois phases étudiées. Les données ont été obtenues à partir des résultats de dynamique moléculaire et de données thermodynamiques de la littérature.

(Tableau 3.2). La courbure du composé défini est censée être infinie, nous ne donnons donc ici pas de valeur numérique bien que cela sera nécessaire pour la modélisation en champs de phase.

Les valeurs des minima d'énergie libre ont été obtenues grâce aux équations de la base de données du diagramme de phases publié par [78]. Leur utilisation peut être discutée dans la mesure où le combustible et le composé d'interaction sont amorphes et ont donc subi une modification de leur courbe d'énergie libre. En l'absence d'information supplémentaire, ces valeurs sont conservées et représentées en fonction de la température dans le Tableau 3.3 suivant. Pour ces températures, le composé d'interaction reste amorphe et ne cristallise pas.

Température	g _i des phases		
	U ₃ Si ₂	U ₃ Al ₇ Si ₂	Al
100	-257,4	-47,66	-10,78
150	-270,4	-49,52	-12,55
200	-284,2	-51,53	-14,48
250	-298,7	-53,70	-16,55
300	-313,8	-55,98	-18,76
350	-329,6	-58,38	-21,08
400	-346,0	-60,89	-23,52
450	-362,9	-63,51	-26,06
500	-380,3	-66,23	-28,71

Tableau 3.3 – Minima des énergies libres gⁱ (en kJ/mol) des phases en fonction de la température (en °C), d'après les bases de données de [78].

4 - Conclusion partielle

En conclusion, la génération d'une boîte de simulation de U_3Si_2 amorphe nous a permis de mettre en place des calculs Monte Carlo afin de déterminer les concentrations d'équilibre associées à plusieurs différences de potentiel entre les espèces U et Si. Après intégration, les résultats montrent un évatement et un décalage en concentration de la courbe de l'énergie libre du combustible U_3Si_2 amorphe par rapport au matériau cristallin.

Pour décrire complètement les énergie libres des phases d'intérêt - U_3Si_2 , composé d'interaction, matrice aluminium - sous forme d'ellipsoïdes, nous avons utilisé des données thermodynamiques présentes dans la littérature. La Figure 3.6 représente de manière schématisée ces ellipsoïdes projetés dans le plan des concentrations. Les paramètres des ellipsoïdes ont ensuite été répertoriés pour des températures où le composé d'interaction est amorphe.

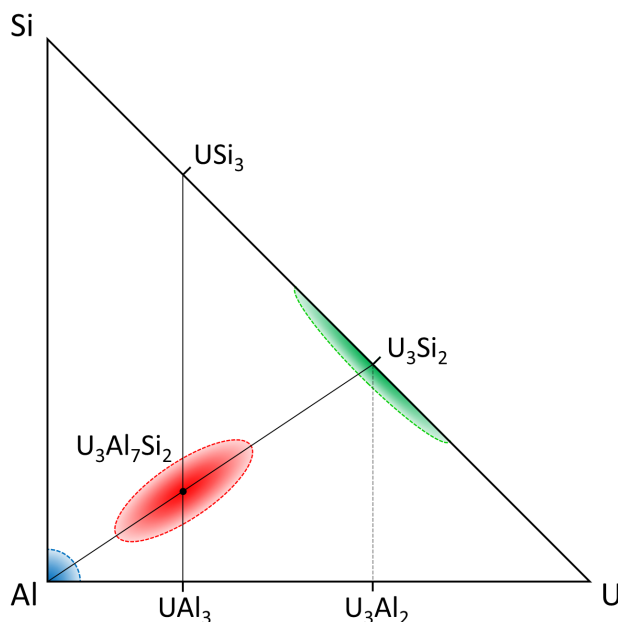


Figure 3.6 – Projection dans le plan des concentrations des énergies libres ellipsoïdales des phases de notre système : U_3Si_2 , composé d'interaction et matrice aluminium. Les échelles des ellipsoïdes ne sont pas respectées : la parabole Al est en théorie infiniment fine.

CHAPITRE 4

Modèle de champ de phase : mise en œuvre et validation

Pour rendre compte de la croissance du composé d'interaction sous irradiation, nous utilisons le modèle publié par Moelans [51, 53] et Ravash et al. [50]. Celui-ci a été développé pour des énergies libres des phases sous forme de paraboloides de même courbure. Or, nous avons montré dans le chapitre précédent (Chapitre 3) que les énergies libres de U_3Si_2 et du composé d'interaction doivent être approchées par des formes plus complexes, notamment ellipsoïdales pour rester avec des approximations quadratiques plus faciles à mettre en œuvre. Dans ce chapitre, nous appliquons ce modèle pour des énergies libres chimiques ellipsoïdales et étudions leur impact sur la cinétique et sur l'équilibre thermodynamique atteint.

1 - Mise en œuvre du modèle de Ravash et Moelans

1.1 Paramètres d'ordre et fonctionnelle d'énergie libre

Pour modéliser la croissance sous irradiation d'une phase intermédiaire entre le combustible U_3Si_2 et la matrice aluminium, nous avons choisi cinq paramètres d'ordre :

- trois champs non conservés, ϕ_i , $i \in \{1, 2, 3\}$, correspondant respectivement à U_3Si_2 amorphe, au composé d'interaction amorphe et à la phase CFC riche en Al;
- deux champs conservés, c_s , $s \in \{1, 2\}$, correspondant aux fractions molaires des espèces U et Si.

Lorsqu'un point du système \vec{x} est occupé au temps t par la phase i , $\phi_i(\vec{x}, t) = 1$ et $\phi_{j \neq i}(\vec{x}, t) = 0$. Lorsque ce point est occupé par une interface entre les phases i et j , $\phi_k(\vec{x}, t) \in]0, 1[$ pour $k = i, j$. Dans une jonction triple les trois champs de phase ϕ_i sont non nuls.

Dans un deuxième temps, on construit une fonctionnelle d'énergie libre dont la minimisation donne l'équilibre thermodynamique. Cette fonctionnelle peut se décomposer en deux contributions : une partie relative aux interfaces et une partie dite chimique. Son expression est la suivante et a déjà été donnée au Chapitre 1 par l'équation 1.12 :

$$F = \int_V f_{\text{int}}(\vec{\phi}) + f_{\text{chim}}(\vec{\phi}, \vec{c}) dV \quad (4.1)$$

où on note $\vec{\phi}$ l'ensemble des champs non conservés $\{\phi_i, i = 1, 2, 3\}$ et \vec{c} celui des concentrations $\{c_s, s = 1, 2\}$.

La contribution interfaciale dépend uniquement des champs de phase ϕ_i . Elle est constituée

(i) d'un potentiel multi-puits (Éq. 1.14) :

$$f_{\text{mw}}(\vec{\phi}) = m \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\phi_i^4}{4} - \frac{\phi_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 \gamma_{ij} \phi_i^2 \phi_j^2 + \frac{1}{4} \right]; \quad (4.2)$$

(ii) des gradients des champs ϕ_i , généralisant la contribution correspondante de l'équation 1.7 :

$$f_{\text{grad}}(\vec{\phi}) = \frac{\kappa}{2} \sum_{i=1}^3 |\nabla \phi_i|^2. \quad (4.3)$$

La contribution dite chimique est une généralisation de l'équation 1.14 au cas d'ellipsoïdes dont l'un des axes fait un angle ψ^i avec l'axe des concentrations c_1 . Elle s'écrit comme l'interpolation entre les 3 phases de l'équation 3.3 :

$$f_{\text{chim}}(\vec{\phi}, \vec{c}) = \frac{K_1}{2} \left[(c_1 - c_1^0) \cos \psi + (c_2 - c_2^0) \sin \psi \right]^2 + \frac{K_2}{2} \left[(c_1 - c_1^0) \sin \psi - (c_2 - c_2^0) \cos \psi \right]^2 + g \quad (4.4)$$

où les paramètres des ellipsoïdes K_s , c_s^0 , ψ et g introduits au chapitre précédent (Tab. 3.2) sont interpolés de la façon suivante :

$$A = \sum_{i=1}^3 H^i(\vec{\phi}) A^i \quad (4.5)$$

A^i étant la quantité relative à la phase i .

Nous avons utilisé la fonction d'interpolation H^i proposée par Moelans et al. [53] :

$$H^i(\phi_i) = \frac{\phi_i^2}{\sum_{j=1}^3 \phi_j^2} \quad (4.6)$$

qui présente des propriétés similaires aux fonctions sigmoïdales utilisées pour interpoler différentes propriétés dans les modèles à deux phases décrites par un unique paramètre d'ordre (§3.2).

En supposant une dynamique de relaxation pour les champs non conservés ϕ_i , on obtient des équations d'évolution de type Allen-Cahn :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} &= -L_\phi \frac{\delta F}{\delta \phi_i} \\ &= -L_\phi \left(m \frac{\partial f_{\text{mw}}}{\partial \phi_i} + \frac{\partial f_{\text{chim}}}{\partial \phi_i} - \kappa \nabla^2 \phi_i \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

où, par simplicité, nous avons considéré une même mobilité L_ϕ (en $\text{m}^3/(\text{J s})$) pour tous les champs de phase.

Bien que le combustible soit le siège de fissions nucléaires, nous faisons l'hypothèse simplificatrice que les masses de toutes les espèces chimiques initiales restent constantes au cours du temps.

Les concentrations suivent des lois de diffusion :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot \left(L_s \nabla \frac{\delta F}{\delta c_s} \right) = \nabla \cdot \left(L_s \nabla \frac{\partial f_{\text{chim}}}{\partial c_s} \right) \quad (4.8)$$

où les mobilités chimiques sont en $\text{m}^5/(\text{J s})$ et où, pour simplifier, nous avons considéré que la matrice des mobilités est diagonale.

Il est souvent plus commode de travailler avec des diffusivités qu'avec des mobilités chimiques. En comparant l'équation 4.8 avec l'équation de Fick en volume, on a $D_s = L_s \times \partial_{ss} f_{\text{chim}}$ (où l'on a noté $\partial_{ss} f_{\text{chim}} = \partial^2 f_{\text{chim}} / \partial c_s^2$), soit :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_s}{\partial_{ss} f_{\text{chim}}} \nabla \frac{\partial f_{\text{chim}}}{\partial c_s} \right). \quad (4.9)$$

1.2 Schémas d'intégration

Pour résoudre numériquement les équations d'évolution, nous avons fait le choix de travailler dans l'espace de Fourier pour transformer les équations aux dérivées partielles en équations aux dérivées ordinaires en temps. Ces équations sont discrétisées par différences finies avec un simple schéma d'Euler d'ordre 1, semi-implicite pour améliorer la stabilité de l'intégration autorisant l'utilisation de pas de temps raisonnables.

1.2.a Champs de phase ϕ_i

L'équation 4.7 dans l'espace de Fourier s'écrit :

$$\frac{\partial \hat{\phi}_i}{\partial t} = -L_\phi \left[m \text{TF} \{ \partial_i f_{\text{mw}} \} + \text{TF} \{ \partial_i f_{\text{chim}} \} - \kappa k^2 \hat{\phi}_i \right]. \quad (4.10)$$

Les contributions des forces motrices sont notées $\partial_i f_{\text{mw}} = \partial f_{\text{mw}} / \partial \phi_i$ et $\partial_i f_{\text{chim}} = \partial f_{\text{chim}} / \partial \phi_i$. Les transformées de Fourier sont symbolisées par $\hat{}$ ou TF, fonctions des vecteurs \vec{k} de l'espace réciproque dont la dépendance n'est pas explicitée, et où l'opérateur laplacien devient $\text{TF} \{ \nabla^2 \phi_i \} = -k^2 \hat{\phi}_i$, avec $k^2 = |\vec{k}|^2$.

La discrétisation en temps conduit à :

$$\frac{\hat{\phi}_i(t + \tau) - \hat{\phi}_i(t)}{\tau} = -L_\phi \left[m \text{TF} \{ \partial_i f_{\text{mw}}(t) \} + \text{TF} \{ \partial_i f_{\text{chim}}(t) \} - \kappa k^2 \hat{\phi}_i(t + \tau) \right] \quad (4.11)$$

où τ est le pas de temps d'intégration.

On peut ainsi calculer la transformée de Fourier du champ de phase ϕ_i au nouveau pas de temps :

$$\widehat{\phi}_i(t + \tau) = \frac{\widehat{\phi}_i(t) - \tau L_\phi [m \text{TF}\{\partial_i f_{\text{mw}}(t)\} + \text{TF}\{\partial_i f_{\text{chim}}(t)\}]}{1 + \tau L_\phi \kappa k^2}, \quad (4.12)$$

dont il suffit de prendre la transformée de Fourier inverse pour obtenir le champ de phase actualisé :

$$\phi_i(t + \tau) = \text{TF}^{-1}\{\widehat{\phi}_i(t + \tau)\}. \quad (4.13)$$

La dérivation des différents termes de la force motrice est donnée en Annexe C.

1.2.b Concentrations c_s

Considérons d'abord le cas où les mobilités chimiques L_s sont constantes. On procède de la même manière que précédemment, en exprimant les équations de diffusion 4.8 dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -L_s k^2 \text{TF}\{\partial_s f_{\text{chim}}\}, \quad (4.14)$$

avec $\partial_s f_{\text{chim}} = \partial f_{\text{chim}} / \partial c_s$.

En prenant l'exemple de c_1 (le cas de c_2 est similaire à l'expression de la force motrice près), la force motrice chimique s'écrit (Annexe C) :

$$\partial_1 f_{\text{chim}} = (K_1 \cos^2 \psi + K_2 \sin^2 \psi) (c_1 - c_1^0) + (K_1 - K_2) \cos \psi \sin \psi (c_2 - c_2^0). \quad (4.15)$$

Nous décomposons le pré-facteur du terme linéaire en c_1 de la façon suivante :

$$K_1 \cos^2 \psi + K_2 \sin^2 \psi = P_1 + P_2(\vec{\phi}), \quad (4.16)$$

de telle sorte à « impliciter » le terme en $P_1 c_1$, c'est-à-dire à le considérer au temps $t + \tau$.

Après discrétisation en temps, on obtient ainsi :

$$\frac{\widehat{c}_1(t + \tau) - \widehat{c}_1(t)}{\tau} = -L_1 k^2 \left[P_1 \widehat{c}_1(t + \tau) + \text{TF}\{P_2 c_1 - (P_1 + P_2) c_1^0 + (K_1 - K_2) \cos \psi \sin \psi (c_2 - c_2^0)\} \right] \quad (4.17)$$

où tous les termes de la dernière transformée de Fourier sont pris au temps t .

La transformée de Fourier de la concentration c_1 s'écrit explicitement :

$$\widehat{c}_1(t + \tau) = \frac{\widehat{c}_1(t) - L_1 \tau k^2 \text{TF}\{P_2 c_1 - (P_1 + P_2) c_1^0 + (K_1 - K_2) \cos \psi \sin \psi (c_2 - c_2^0)\}}{1 + L_1 \tau P_1 k^2} \quad (4.18)$$

à partir de laquelle on déduit le champ de concentration au nouveau pas de temps :

$$c_1(t + \tau) = \text{TF}^{-1}\{\widehat{c}_1(t + \tau)\}. \quad (4.19)$$

Pour des questions de stabilité du schéma semi-implicite, on choisit généralement P_1 égal à la courbure maximale entre les phases. En effet, plus ce terme est important et plus la stabilité du schéma est grande.

Dans le cas où L_s n'est pas constant (par exemple lorsque D_s l'est mais pas K_s), on décompose L_s de la façon suivante :

$$L_s = \bar{L}_s + \Delta L_s \quad (4.20)$$

où \bar{L}_s est la valeur maximale des mobilités de l'espèce s parmi toutes les phases (et toutes les valeurs de concentration dans le cas où les mobilités dépendent de la concentration) et $\Delta L_s = L_s - \bar{L}_s$. On a donc toujours $\Delta L_s \leq 0$.

On peut décomposer l'équation 4.8 en deux termes :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \bar{L}_s \nabla^2 \frac{\partial f_{\text{chim}}}{\partial c_s} + \nabla \cdot \left(\Delta L_s \nabla \frac{\partial f_{\text{chim}}}{\partial c_s} \right). \quad (4.21)$$

où le premier terme se traite de manière semi-implicite comme ce que nous avons présenté précédemment dans le cas $L_s = \text{cste}$.

Le deuxième terme est traité explicitement en le calculant dans l'espace direct à partir des valeurs des concentrations au pas de temps t précédent. On procède pour cela à une discrétisation spatiale de type volumes finis. Les composantes suivant une direction \vec{e}_x du gradient de potentiel de diffusion sont calculées aux faces de normales \vec{e}_x du volume entourant le nœud considéré. Les valeurs de ΔL_s à ces faces sont évaluées en prenant la moyenne harmonique des valeurs aux nœuds voisins.

Pour assurer une cohérence de traitement entre le laplacien et le second terme, nous avons utilisé, à la place de $-k^2$, la transformée de Fourier du laplacien discrétisé de la même façon que le second terme, à savoir $\sum_x 2[\cos(k_x) - 1]$ où $k_x = \vec{k} \cdot \vec{e}_x$.

2 - Profils d'équilibre

Pour étudier les profils d'équilibre, nous avons considéré des systèmes 1D discrétisés en 256 nœuds avec un pas de $0,4 \mu\text{m}$, correspondant à une taille totale de $L = 102,4 \mu\text{m}$. Nous avons choisi d'utiliser une largeur d'interface l importante, correspondant à 10 nœuds, soit $l = 4 \mu\text{m}$, afin de minimiser les frottements sur la grille. Par ailleurs, nous avons considéré une énergie d'interface $\sigma = 1 \text{ J/m}^2$, de l'ordre de grandeur des énergies d'interface impliquant des phases amorphes.

La donnée de l'énergie et de l'épaisseur de l'interface permet de fixer les paramètres m et κ dans la densité d'énergie libre f_{int} . En effet, en choisissant $\gamma = 1,5$, les profils des ϕ_i et ϕ_j sont symétriques à travers les interfaces i/j ($\phi_j = 1 - \phi_i$), et on obtient les relations explicites suivantes [51] :

$$\kappa = \frac{3}{4} \sigma \delta, \quad (4.22)$$

$$m = 6 \frac{\sigma}{\delta}. \quad (4.23)$$

Pour les valeurs choisies de δ et σ , nous obtenons $m = 1,5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ et $\kappa = 3 \times 10^{-6} \text{ J/m}$.

2.1 Profils pour des systèmes binaires et ternaires

Dans cette partie, nous modélisons différents systèmes physiques, binaires et ternaires, afin d'examiner les profils des concentrations aux interfaces lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Les systèmes étudiés sont représentés schématiquement sur la Figure 4.1. Les schémas (a-c) représentent des binaires biphasés avec des énergies libres chimiques paraboliques dont nous faisons varier les courbures K^i et les hauteurs g^i . Les schémas (d) et (e) représentent des ternaires biphasés avec deux paraboloides (d) et un paraboloides et un ellipsoïde (e).

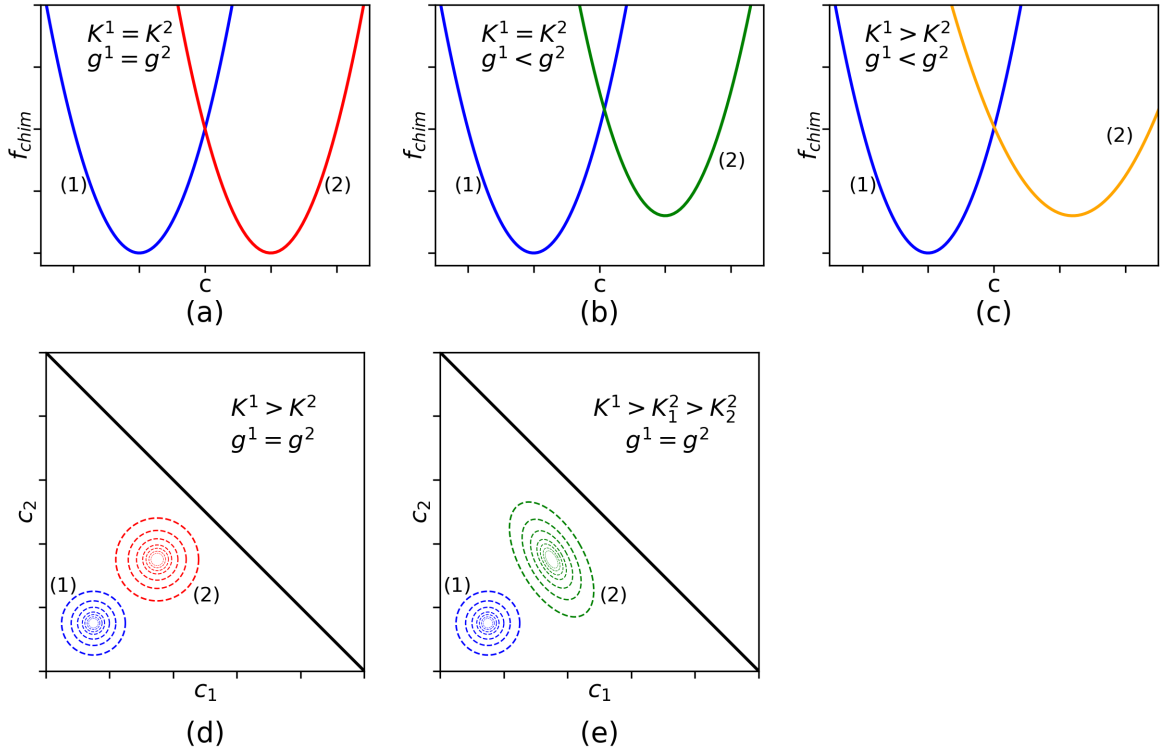


Figure 4.1 – Énergies libres des exemples utilisés pour l'étude des profils aux interfaces. (a-c) Alliages binaires biphasés avec des courbures et des hauteurs différentes. (d-e) Alliages ternaires biphasés où les énergies libres chimiques sont des paraboloides ou des ellipsoïdes.

2.1.a Systèmes binaires

Dans un premier temps, nous nous plaçons dans le cas représenté sur la Figure 4.1-(a). Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4.1. Pour atteindre rapidement l'équilibre, nous sommes partis de concentrations homogènes par phase égales aux minima des énergies libres paraboliques. Par ailleurs, nous avons considéré un système constitué de 50 % de chacune des phases. Le pas de temps utilisé est de 0,8 s pour un temps total simulé de 5×10^6 s.

Les profils de ϕ et de concentration à l'équilibre sont tracés sur la Figure 4.2. Nous les comparons avec les profils analytiques, en pointillés. Pour le champ ϕ_1 :

$$\phi_1^{eq} = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\sqrt{\frac{m}{2\kappa}} (x - x_0) \right) \right] \quad (4.24)$$

Phase i	c^{0i}	K^i J/m ³	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	$D^i = L_s^i/K^i$ m ² /s
1	0,6	1×10^6	7×10^{-7}	1×10^{-13}
2	0,2	1×10^6	7×10^{-7}	1×10^{-13}

Tableau 4.1 – Paramètres utilisés dans le cas de deux paraboles de même courbure et même hauteur.

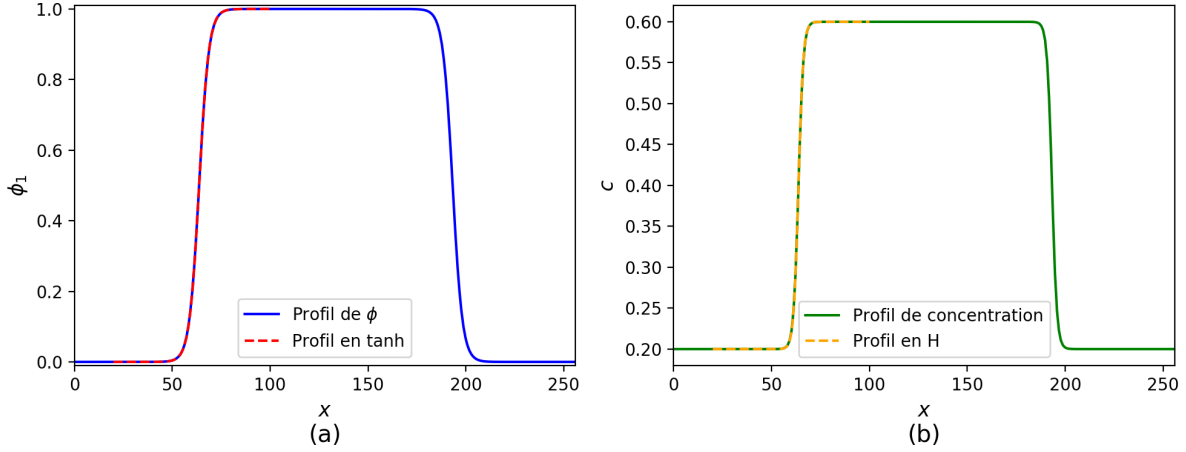


Figure 4.2 – Profils (abscisses est en pas de grille) numériques (lignes continues) et analytiques (pointillés) de ϕ_1 (a) et de concentration (b) à l'équilibre pour un système binaire décrit par deux énergies libres paraboliques de courbure identique et de même hauteur.

où x_0 est la position telle que $\phi_1^{\text{eq}}(x_0) = 0,5$.

Comme le montre la Figure 4.2-(a) et comme attendu, l'accord est parfait entre les profils numérique (bleu) et analytique (pointillés rouges).

Pour déterminer l'expression analytique du profil de concentration, on se place à l'équilibre et on écrit l'équation de diffusion en 1D :

$$\frac{\partial c^{\text{eq}}}{\partial t} = 0 \stackrel{\text{1D}}{=} \frac{\partial}{\partial x} \left(L_c \frac{\partial}{\partial x} \partial_c f_{\text{chim}}^{\text{eq}} \right) \quad (4.25)$$

où $\partial_c f_{\text{chim}}^{\text{eq}} = \partial f_{\text{chim}}^{\text{eq}} / \partial c$.

En supposant que la mobilité de l'élément d'alliage L_s est constante, l'intégration donne :

$$\partial_c f_{\text{chim}}^{\text{eq}} = \frac{Ax}{L_s} + B \quad (4.26)$$

où A et B sont des constantes d'intégration qu'on détermine grâce aux conditions limites.

En particulier, afin que le potentiel de diffusion $\partial_c f_{\text{chim}}^{\text{eq}}$ reste fini dans un milieu infini, il est nécessaire que $A = 0$. Le potentiel chimique est donc constant à l'équilibre : il est égal à la pente de la tangente commune aux énergies libres des deux phases. Pour le cas que nous

présentons, avec deux paraboles de même courbure et de même hauteur, la tangente commune est horizontale. On a donc :

$$\partial_c f_{\text{chim}}^{\text{eq}} = K(c - c^0) = 0. \quad (4.27)$$

Le profil de c en fonction de x correspond à l'interpolation de la concentration entre les minima des paraboles :

$$\begin{aligned} c = c^0 &= H^1(\vec{\phi}) c^{01} + H^2(\vec{\phi}) c^{02} \\ &= c^{02} + H^1(\vec{\phi}) (c^{01} - c^{02}) \end{aligned} \quad (4.28)$$

où nous avons utilisé la propriété de symétrie entre les champs ϕ_i dans le cas où $\gamma = 1, 5$.

Nous avons tracé le profil correspondant à cette solution analytique en orange sur la Figure 4.2-(b) : comme attendu, il se superpose au profil numérique, en prenant l'expression de $\phi_i(x)$ de l'équation 4.24.

Dans le cas où les deux paraboles sont de même courbure mais de hauteurs différentes, la constante B devient :

$$B = \frac{g^2 - g^1}{c^{e2} - c^{e1}} \quad (4.29)$$

où les c^{ei} sont les concentrations d'équilibre des deux phases i obtenues par la tangente commune. Lorsque $K^1 = K^2$, $c^{e2} - c^{e1} = c^{02} - c^{01}$,

$$c = c^{02} + H^1(\vec{\phi}) (c^{01} - c^{02}) + \frac{B}{K}. \quad (4.30)$$

Le profil de c est identique à celui de la Figure 4.1-(b) à un décalage près proportionnel à la différence de hauteur des énergies libres.

Enfin, dans le cas où les courbures ainsi que les hauteurs des énergies libres paraboliques sont différentes (Fig. 4.1-(c)), on obtient :

$$c = c^{02} + H^1(\vec{\phi}) (c^{01} - c^{02}) + \frac{B}{K^2 [1 + H^1(\vec{\phi})(R - 1)]} \quad (4.31)$$

où $R = K^1/K^2$.

Nous retrouvons ici le premier terme dépendant de la fonction d'interpolation $H^1(\vec{\phi})$. Le second terme fait maintenant apparaître la fonction d'interpolation au dénominateur qui engendre une ségrégation dans l'interface diffuse, soit positive (pour $R < 1$), soit négative (pour $R > 1$) comme illustré sur la Figure 4.3.

On peut caractériser l'écart entre les profils obtenus et le profil régulier en mesurant l'aire entre les deux courbes, comme représenté par les aires colorées sur la Figure 4.3. La différence est mesurée uniquement dans l'interface, donc pour des valeurs de ϕ comprises entre 0,001 et 0,999.

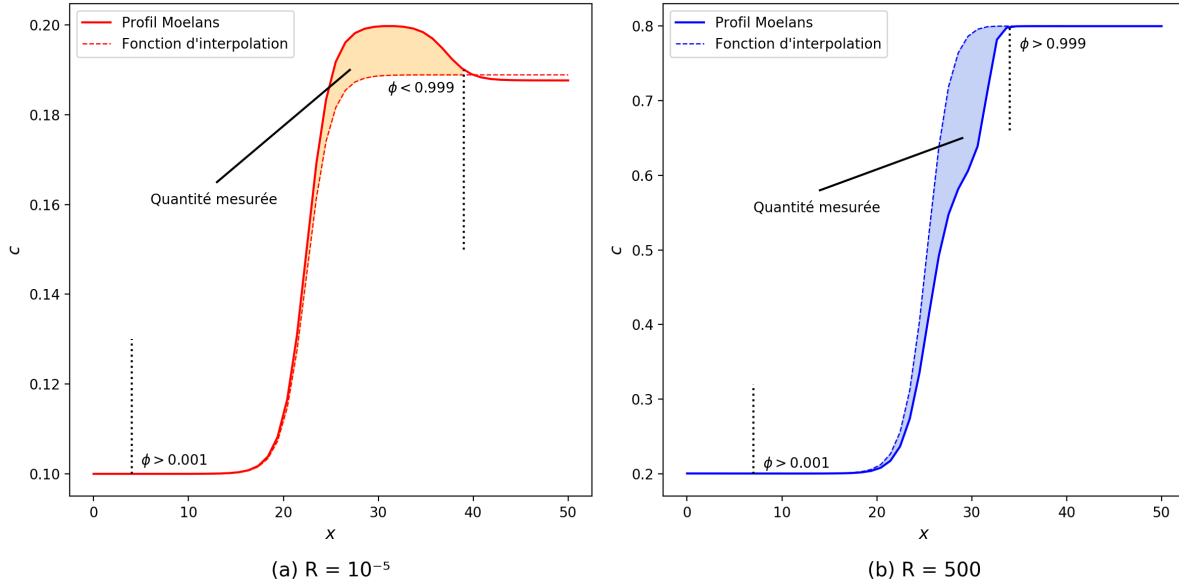


Figure 4.3 – Profils obtenus pour des alliages binaires biphasés décrits par des paraboles de courbures et hauteurs différentes. Ségrégation à l’interface (a) positive et (b) négative. Ces ségrégations sont quantifiées par les aires colorées.

Il faut souligner que cette façon de mesurer la ségrégation est quantitativement différente de la procédure plus classique reposant sur une surface de Gibbs¹. Elle est néanmoins qualitativement similaire, la fonction $H^1(\vec{\phi})$ étant équivalente à une fonction marche lissée.

Nous avons réalisé des calculs pour une série de rapports $R \in \{10, 50, 100, 500, 1000\}$. Les paramètres de la simulation sont donnés dans le Tableau 4.2. Le profil de concentration est initialisé avec la solution sans ségrégation (Éq. 4.28) entre $c^1(t=0) = 0,22$ et $c^2(t=0) = 0,6$. Le pas de temps utilisé est de 0,1 s pour les faibles rapports de courbures et 0,01 s pour $R \geq 500$. Le temps total simulé est de 1×10^5 s pour être certain d’avoir atteint l’équilibre.

Phase i	c^{0i}	K^i J/m ³	g^i J/m ³	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	D^i m ² /s
1	0,2	$R \times 10^6$	0	7×10^{-7}	1×10^{-13}
2	0,6	1×10^6	1×10^5	7×10^{-7}	1×10^{-13}

Tableau 4.2 – Paramètres utilisés dans le cas d’un alliage binaire biphasé décrit par des énergies libres paraboliques de hauteurs et de courbures différentes : $R \in \{10, 50, 100, 500, 1000\}$.

La Figure 4.4 présente les profils obtenus et les ségrégations (écarts mesurés avec un profil en $H^1(\vec{\phi})$), en fonction du rapport de courbures $R > 1$ (cas général de la Figure 4.1-(c)).

1. Cette procédure consiste à prolonger les concentrations d’équilibre jusqu’au milieu de l’interface et à mesurer l’écart par rapport à la fonction marche résultante. La position de la surface de Gibbs est généralement discutée en fonction de la quantité d’excès qu’on veut mesurer, mais dans notre cas, le milieu de l’interface est le choix le plus naturel.

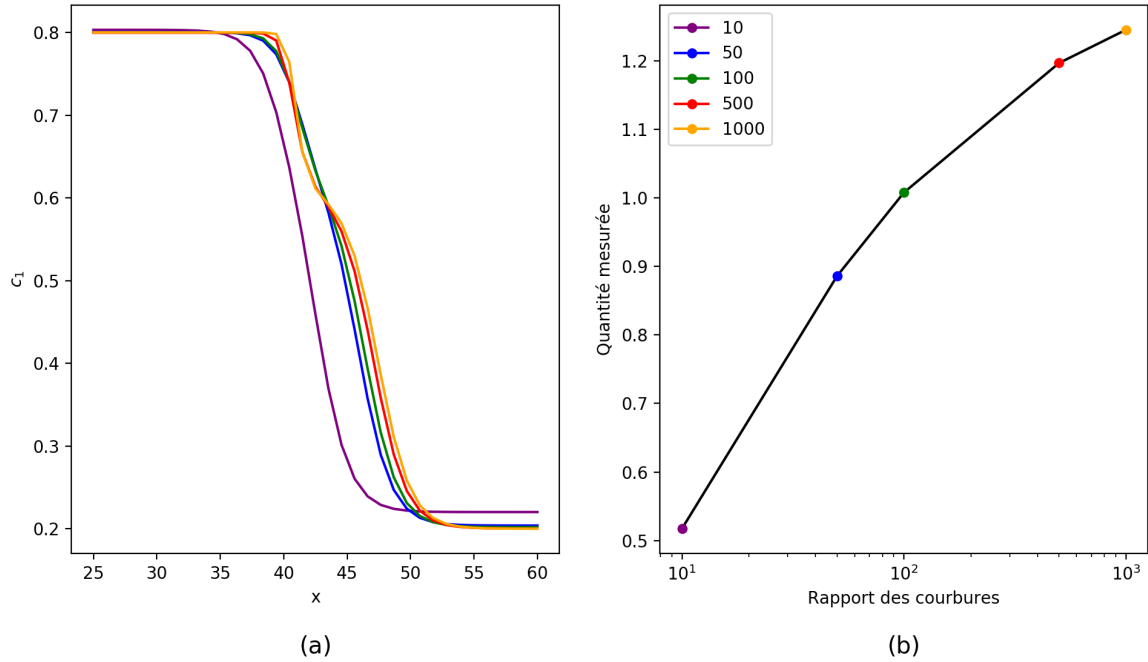


Figure 4.4 – (a) Profils de concentration obtenus (phase 2 à gauche et 1 à droite) avec différents rapports de courbures (code couleur identique à (b)); (b) ségrégations résultantes en fonction du rapport de courbures $R = K^1/K^2$.

Les concentrations d'équilibre sont globalement en accord avec les valeurs qu'on peut déduire de la tangente commune (solutions d'une équation du 2^e ordre) : elles dépendent de la différence de hauteur $|g^1 - g^2|$ et du rapport R .

On peut cependant noter que la concentration d'équilibre dans la phase 1 est plus forte pour le plus faible rapport de courbure. Ce point sera discuté plus loin au §2.2.

Les profils de concentration sont décalés par rapport au centre de l'interface (correspondant approximativement à $c = 0,4$), et présentent une déplétion à l'interface (Figure 4.4-(a)) : ces caractéristiques sont d'autant plus prononcées que le rapport des courbures R est grand. La Figure 4.4-(b) quantifie en fonction du rapport R cette ségrégation. Elle est déjà significative pour le rapport le plus faible, même si elle est peu visible sur le profil. Sur les deux décades qui suivent, la ségrégation est presque triplée, avec une inflexion forte du profil de concentration pour $R \geq 500$.

2.1.b Systèmes ternaires

Nous avons réitéré l'analyse précédente dans le cas des systèmes ternaires (Fig. 4.1-(d)). Nous avons procédé à une étude des profils d'équilibre en fonction du rapport R des courbures K^i . Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4.3.

Les champs de phase sont initialisés avec les profils d'équilibre (Éq. 4.24) de telle sorte que la fraction des deux phases soit de 50 %. Les champs de concentrations sont quant à eux initialisés

à partir des concentrations suivantes, proches des solutions d'équilibre : $c_1^1(t=0) = 0,22$ et $c_2^1(t=0) = 0,5$ dans la phase 1 ; $c_1^2(t=0) = 0,1$ et $c_2^2(t=0) = 0,1$ dans la phase 2. Le pas de temps utilisé est de $0,8\text{s}$ pour un temps total simulé de $5 \times 10^5\text{s}$.

Les profils d'équilibre c_1 et c_2 sont tracés pour les différents rapports R sur la Figure 4.5. On note une légère différence entre les concentrations d'équilibre dans la phase 2 pour les différents R . Pour c_1 , on observe à nouveau une ségrégation négative, cette fois-ci suffisamment marquée, dès $R = 10$, pour se présenter sous la forme d'une déplétion proche de la phase 2. Il faut souligner que cette déplétion est une caractéristique d'équilibre et qu'elle n'engendre pas d'évolution du système. Au contraire, les profils de c_2 sont proches du profil en $H^1(\vec{\phi})$.

On retrouve cette différence entre c_1 et c_2 sur les ségrégations mesurées (Fig. 4.5-(b) et (d)) : la ségrégation de l'espèce 1 est d'un ordre de grandeur plus grande que celle de l'espèce 2. Peu visible sur les profils, la ségrégation de l'espèce 2 se manifeste par une légère déviation par rapport à $H(\vec{\phi})$ aux mêmes positions que les déplétions en espèce 1. Comme pour l'alliage binaire étudié précédemment, la ségrégation augmente d'un facteur presque 3 lorsqu'on augmente de 2 décades le rapport des courbures des énergies libres.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	$K_1^i = K_2^i$ J/m ³	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	$D_1^i = D_2^i$ m ² /s
1	0,2	0,5	$R \times K^2$	7×10^{-7}	1×10^{-13}
2	0,1	0,1	$1,5 \times 10^3$	7×10^{-7}	1×10^{-13}

Tableau 4.3 – Paramètres utilisés dans le cas d'un alliage ternaire biphasé décrit par deux énergies libres paraboloidales de même hauteur mais de courbures différentes : $R = K_s^1/K_s^2 \in \{10, 50, 100, 500, 1000\}$.

Dans le cadre de notre étude du système U-Si-Al au Chapitre 3, nous avons montré comment décrire les énergies libres chimiques du composé d'interaction et du combustible U_3Si_2 par des ellipsoïdes dont les axes ne sont pas alignées avec le repère du diagramme ternaire. L'angle ψ de désorientation introduit un couplage des deux concentrations.

Reprenons l'équilibre chimique :

$$\nabla \partial_s f_{\text{chim}} = 0, \quad (4.32)$$

avec

$$\partial_1 f_{\text{chim}} = \beta_1 (c_1 - c_1^0) + \beta_2 (c_2 - c_2^0) \quad (4.33)$$

$$\partial_2 f_{\text{chim}} = \beta_2 (c_1 - c_1^0) + \beta_3 (c_2 - c_2^0) \quad (4.34)$$

où l'on introduit

$$\beta_1 = K_1 \cos^2 \psi + K_2 \sin^2 \psi \quad (4.35)$$

$$\beta_2 = (K_1 - K_2) \cos \psi \sin \psi \quad (4.36)$$

$$\beta_3 = K_1 \sin^2 \psi + K_2 \cos^2 \psi. \quad (4.37)$$

On rappelle que les K_i et ψ sont des fonctions de $\vec{\phi}$ (cf. Éq. 4.5) et dépendent donc de l'espace.

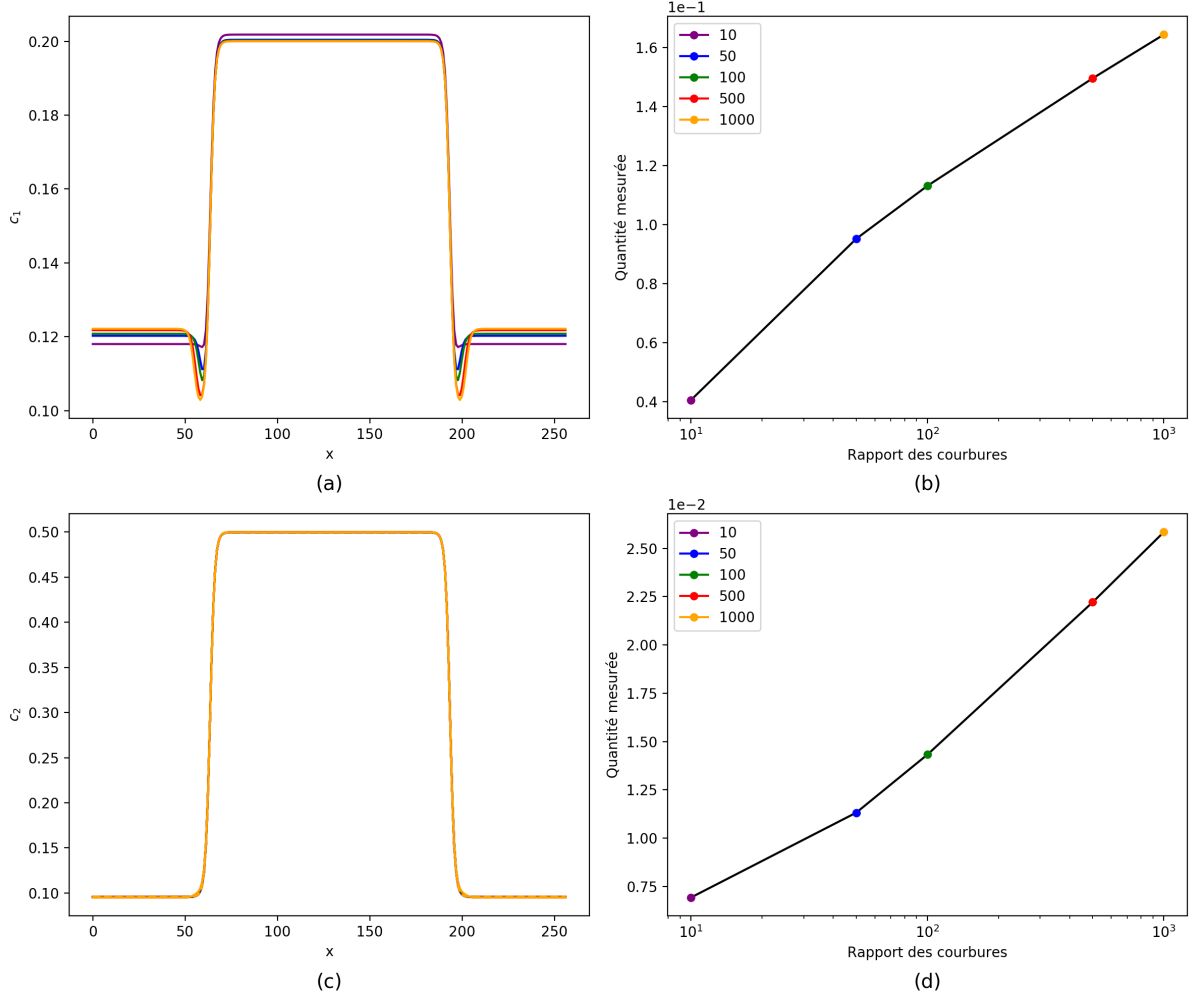


Figure 4.5 – Profils de concentration (a) c_1 et (c) c_2 à l'équilibre. (b), (d) Écarts au profil en $H^1(\vec{\phi})$ en fonction du rapport $R = K_1/K_2$ des courbures.

Les équations d'équilibre chimique (4.32) se réécrivent simplement :

$$\nabla (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) = \nabla (\beta_1 c_1^0 + \beta_2 c_2^0) \quad (4.38)$$

$$\nabla (\beta_2 c_1 + \beta_3 c_2) = \nabla (\beta_2 c_1^0 + \beta_3 c_2^0) \quad (4.39)$$

qu'on intègre directement en 1D :

$$\begin{aligned} \beta_1 c_1 + \beta_2 c_2 &= \beta_1 c_1^0 + \beta_2 c_2^0 + B_1 \\ \beta_2 c_1 + \beta_3 c_2 &= \beta_2 c_1^0 + \beta_3 c_2^0 + B_2 \end{aligned} \quad (4.40)$$

avec les B_s qui sont les constantes d'intégration, égales aux potentiels de diffusion $\partial_s f_{\text{chim}}$ des espèces s à l'équilibre.

L'inversion du système linéaire 4.40 nous permet d'exprimer les profils de concentration à l'équilibre :

$$\begin{aligned} c_1 &= c_1^0 + \frac{B_1 - \beta_2/\beta_3 B_2}{\beta_1 - \beta_2^2/\beta_3} \\ c_2 &= c_2^0 + \frac{B_2 - \beta_2/\beta_1 B_1}{\beta_3 - \beta_2^2/\beta_1}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

En comparant les expressions ci-dessus à celle du profil dans les systèmes binaires (Éq. 4.30), on peut noter l'apparition d'un couplage entre les concentrations (pour $\beta_2 \neq 0$), qu'on qualifera de thermodynamique parce qu'il provient des termes croisés $c_1 \times c_2$ dans l'énergie libre chimique (Éq. 4.4).

Dans le cas des deux énergies libres paraboliques pour lequel nous venons d'analyser les profils (Fig. 4.5), ce terme de couplage est nul : en effet, $K_1(\vec{\phi}) = K_2(\vec{\phi})$ et $\beta_2 = 0$.

Néanmoins, contrairement aux alliages binaires, même lorsque les énergies libres sont des paraboloides à la même hauteur g^i , les constantes d'intégration B_i peuvent être non nulles lorsque les courbures K_i sont différentes et lorsque la concentration nominale n'est pas comprise dans le segment délimité par les minima des paraboles (c_s^{0i}). C'est le cas dans l'exemple que nous avons étudié, puisque $\langle c_1 \rangle = 0,16$ et $\langle c_2 \rangle = 0,3$ (où $\langle c_i \rangle$ désigne la moyenne spatiale de $c_i(\vec{x})$).

On peut déterminer les conditions d'équilibre entre les phases 1 et 2 décrites par leurs énergies libres f^1 et f^2 , en résolvant le système suivant :

$$\begin{cases} \partial_s f^1 = \partial_s f^2 & s \in \{1, 2\} \\ \mu_1^1 = \mu_1^2 \\ z^1 c_s^1 + (1 - z^1) c_s^2 - \langle c_s \rangle = 0 & s \in \{1, 2\} \end{cases} \quad (4.42)$$

où le potentiel chimique de l'élément 1 dans la phase i est défini par $\mu_1^i = f^i - c_1^i \partial_s f^i$. On obtient ainsi la fraction z^1 de phase 1 et les concentrations d'équilibre dans les deux phases à partir desquelles on peut calculer les constantes d'intégrations B_s .

On arrive aux deux constatations suivantes.

- D'une part, les conodes d'équilibre s'organisent en éventail avec des concentrations proches de c^0 dans la phase dont l'énergie libre présente la plus forte courbure.
- D'autre part, pour la composition nominale particulière, on aboutit à une constante d'intégration B_1 d'un ordre de grandeur supérieur à B_2 , ce qui explique pourquoi la déviation du profil c_i par rapport à c_i^0 est plus forte pour l'espèce 1 que pour l'espèce 2.

On peut retenir de cet exemple que l'introduction de courbures différentes dans le cas multi-constitué engendre des profils non monotones, avec le modèle de Ravash et al. [82].

Dans un second temps, nous étudions une configuration dans laquelle le couplage thermodynamique entre les espèces chimiques est présent ($\beta_2 \neq 0$). Il correspond au cas schématisé sur la Figure 4.1-(e). La phase 1 est décrite par une énergie libre paraboloidale et la phase 2 par une énergie libre ellipsoïdale de rapport d'aspect 100, dont le petit axe fait un angle de 25° avec l'axe c_1 . On fait varier le rapport des courbures de l'ellipsoïde par rapport celle du paraboloides, en maintenant son rapport d'aspect. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4.4.

Comme précédemment, nous considérons un système 1D de 256 nœuds, et nous construisons les profils initiaux avec les fractions et concentrations initiales reportées dans le Tableau 4.5. Le pas de temps utilisé est de 0,8s pour un temps total variant entre 1 à 5×10^6 s.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	L_{ϕ_i} m ³ /(J s)	D_1 m ² /s	D_2 m ² /s
1	0,1	0,1	1×10^7	1×10^7	0°	7×10^{-7}	1×10^{-13}	1×10^{-13}
2	0,3	0,3	K_1^1/R	$100 K_1^1/R$	25°	7×10^{-7}	1×10^{-13}	1×10^{-13}

Tableau 4.4 – Paramètres utilisés dans le cas d'un alliage ternaire biphasé décrit par des énergies libres paraboloidale et ellipsoïdale. $R = K_1^1/K_1^2 = 10^p$ avec $p \in \{2, 3, 4, 5, 6\}$.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1	0,15	0,2	0,75
2	0,3	0,3	0,25

Tableau 4.5 – Conditions initiales du calcul dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 4.4.

Les profils des concentrations à l'équilibre sont tracés sur la Figure 4.6-(a) et (c) pour les différents rapports $R = K_1^1/K_1^2$. En regard, nous traçons les ségrégations.

À nouveau, on note que les concentrations d'équilibre dans la phase 2 dépendent de la courbure, la variation étant plus prononcée pour la concentration 1. On observe de fortes ségrégations positives pour les deux espèces chimiques, l'amplitude des pics observables étant de l'ordre de 0,1 et 5×10^{-2} pour les éléments 1 et 2 respectivement. Les pics de concentration sont d'autant plus hauts et larges que le rapport R des courbures est élevé. Corrélativement, les écarts Q par rapport aux profils en $H^1(\vec{\phi})$ sont croissants avec R , avec $Q \propto \ln R$ sur la plage de valeurs étudiée et pour l'alliage particulier choisi. On remarquera que les pics sont localisés du côté de la phase 2 présentant les courbures les plus faibles, en accord avec l'analyse du cas précédent.

En revanche, en comparant ces profils avec ceux du cas précédent (Fig. 4.5), l'amplitude des pics est bien plus importante pour des rapports de courbure similaires.

L'origine peut être double, comme le suggèrent les équations 4.41. En premier lieu, comme dans le cas des deux énergies paraboliques, la position de la composition nominale par rapport au segment reliant les concentrations minimales c^{0i} détermine fortement les constantes B_i correspondant à la pente de la conode ($\partial_s f_{\text{chim}}$) dans le diagramme $f_{\text{chim}}(\vec{c})$. En résolvant les conditions d'équilibre, on trouve une constante B_1 plus grande que B_2 , mais avec des valeurs plus grandes associées à une composition nominale plus éloignée du segment reliant les c^0 que précédemment. En second lieu, le couplage thermodynamique conduit à amplifier la ségrégation. En effet, pour $K_1 < K_2$ comme dans le cas présent, $\beta_2 < 0$ de telle sorte que les deux constantes B_i contribuent à la déviation des deux profils.

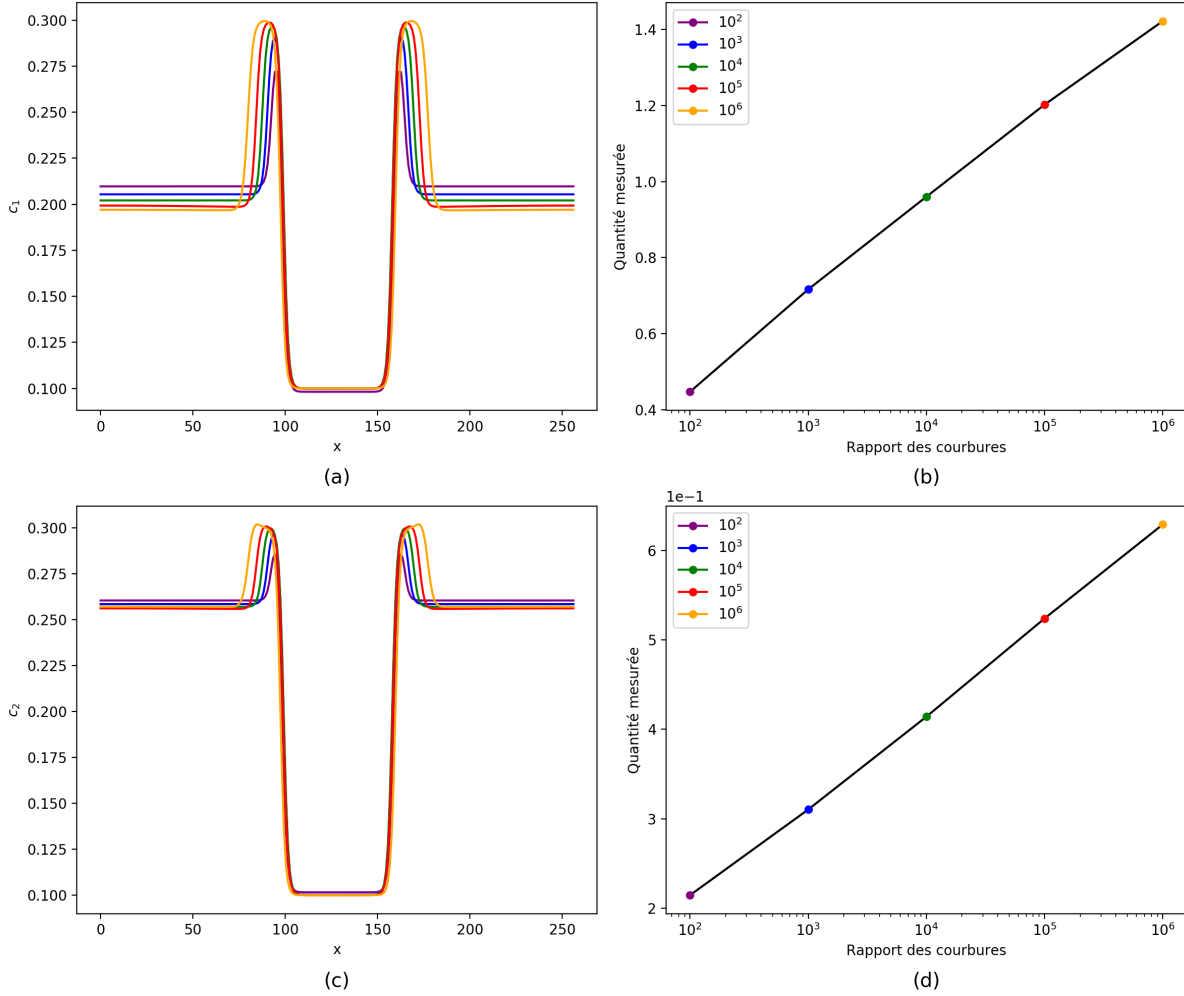


Figure 4.6 – Profils de concentration (a) c_1 et (c) c_2 à l'équilibre. (b), (d) Écart au profil en $H^1(\vec{\phi})$ en fonction du rapport $R = K_1^1/K_1^2$ des courbures, avec $K_2^2 = 100K_1^2 = 100K_1^1/R$.

2.2 Effet de la taille de boîte

Nous venons d'identifier certaines limitations que le modèle de Ravash et al. [50, 82] présente lorsque l'énergie libre de l'alliage multiconstitué multiphasé est plus complexe que l'interpolation de paraboloïdes de même courbure et de même hauteur. On peut comprendre et prédire dans quelles conditions et avec quels paramètres on obtient des profils de concentration non monotones dans les interfaces diffuses. En particulier, les ségrégations sont amplifiées par de fortes différences de courbure, comme c'est le cas dans notre système (Chapitre 3). Néanmoins, dans les calculs précédents, il est apparu que les concentrations d'équilibre de l'une des phases dépendaient du rapport des courbures R entre les deux phases. L'origine de cette dépendance est la modification par la ségrégation de la composition nominale à prendre en compte pour déterminer l'équilibre entre les deux phases. On s'attend donc à ce que diminuer l'épaisseur d'interface relativement à la taille du système réduise l'impact de la ségrégation sur l'équilibre prédit. C'est ce que nous allons explorer en diminuant l'épaisseur physique de l'interface à taille totale du système constante.

Dans un premier temps, nous avons choisi le cas de deux énergies libres paraboliques, légèrement différent de celui considéré à la section précédente, pour qu'il présente des ségrégations

plus marquées pour l'espèce chimique 2. Les paramètres thermo-cinétiques sont donnés dans le Tableau 4.6. Les profils initiaux sont construits en utilisant les concentrations et les fractions du Tableau 4.7. Le pas de temps utilisé est compris entre 0,1 s et 0,8 s et le temps total de 2×10^6 s. Nous considérons plusieurs discrétisations tout en conservant la même taille L du système et en gardant 10 nœuds dans l'interface, ce qui revient à changer le pas de grille et l'épaisseur de l'interface. Les paramètres de f_{int} fixant l'épaisseur d'interface diffuse sont ajustés en conséquence (Tab. 4.8), en conservant l'énergie d'interface constante (Éqs. 4.22-4.23).

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	L_{ϕ_i} m ³ /(J s)	D_1 m ² /s	D_2 m ² /s
1	0,1	0,1	10^7	10^7	7×10^{-7}	10^{-13}	10^{-13}
2	0,3	0,3	10^4	10^4	7×10^{-7}	10^{-13}	10^{-13}

Tableau 4.6 – Paramètres thermo-cinétiques de deux phases décrites par des énergies libres paraboloidales dans un alliage ternaire.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1	0,15	0,2	0,75
2	0,3	0,3	0,25

Tableau 4.7 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant aux Tableaux 4.6 et 4.9.

Les profils de concentration et les ségrégations sont présentés sur la Figure 4.7. Les concentrations d'équilibre obtenues en résolvant le système 4.42 sont reportées sur les profils avec des lignes pointillées. On retrouve les mêmes tendances que précédemment (Figure 4.6) : on observe en effet une dépendance de la concentration en volume dans la phase 2, celle dont l'énergie libre a la courbure la plus faible. Les profils de c_1 présentent des pics de ségrégation (positive) dans l'interface, du côté de la phase 2 de l'interface (à l'extérieur).

De manière attendue, les pics sont d'autant plus fins que l'interface est étroite. Corrélativement, la ségrégation diminue lorsque l'épaisseur d'interface diminue (quand le nombre de nœuds augmente). Il est remarquable que la hauteur des pics soit relativement indépendante de la taille de l'interface (on observe une légère augmentation du maximum des pics, de l'ordre de 1×10^{-4} qui est peut-être associée à la discrétisation). Lorsque la ségrégation diminue, les concentrations moyennes en dehors de l'interface s'approchent des concentrations nominales : les concentrations d'équilibre de part et d'autre des interfaces tendent alors vers les concentrations d'équilibre théoriques (pointillés).

Pour des fractions d'interface supérieures à environ 1 % (maillages inférieurs à 1024 nœuds), l'écart relatif à la concentration théorique dans la phase 2 est supérieure au %. Les profils de c_2 mettent en avant une déplétion à l'interface. Les tendances sont cependant les mêmes : lorsque la fraction d'interface diminue la déplétion s'affine, la ségrégation se réduit et l'écart à la concentration théorique dans la phase 2 s'amenuise.

Nombre de nœuds	m J/m ³	κ J/m	δ/L %
256	$1,5 \times 10^6$	3×10^{-6}	3,9
512	3×10^6	$1,5 \times 10^{-6}$	1,95
1024	6×10^6	$7,5 \times 10^{-7}$	0,98
2048	$1,2 \times 10^7$	$3,75 \times 10^{-7}$	0,49

Tableau 4.8 – Paramètres de f_{int} contrôlant la taille de l'interface et fraction d'interface, en fonction de la discrétisation.

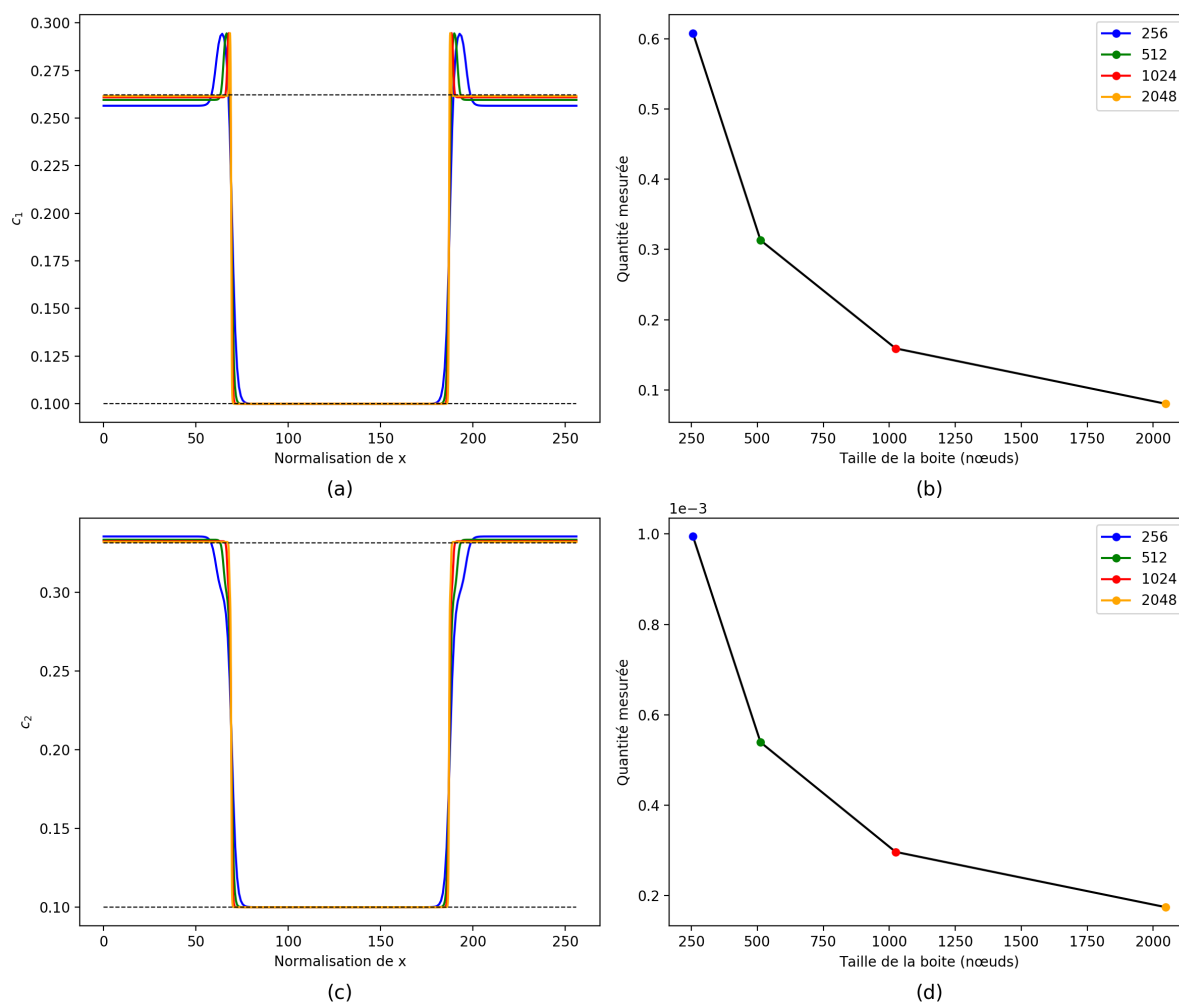


Figure 4.7 – Profils de concentration (a) c_1 et (c) c_2 à l'équilibre. Concentrations d'équilibre théoriques en pointillés. (b), (d) Ségrégation en fonction du nombre de nœuds.

Nous avons réitéré l'étude dans le cas d'un couplage thermodynamique entre les deux profils de concentration, en considérant que la phase 2 est décrite par un ellipsoïde incliné de 25° . Les paramètres de la simulation sont donnés dans le Tableau 4.9. Les conditions initiales sont les mêmes que le cas précédent (Tab. 4.7). Le pas de temps utilisé est compris entre 0,1 s et 0,8 s et le temps total de 1×10^6 s.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	L_{ϕ_i} m ³ /(J s)	D_1 m ² /s	D_2 m ² /s
1	0,1	0,1	10^7	10^7	0°	7×10^{-7}	10^{-13}	10^{-13}
2	0,3	0,3	10^3	10^5	25°	7×10^{-7}	10^{-13}	10^{-13}

Tableau 4.9 – Paramètres thermo-cinétiques de deux phases décrites par des énergies libres paraboloides et ellipsoïdales dans un alliage ternaire.

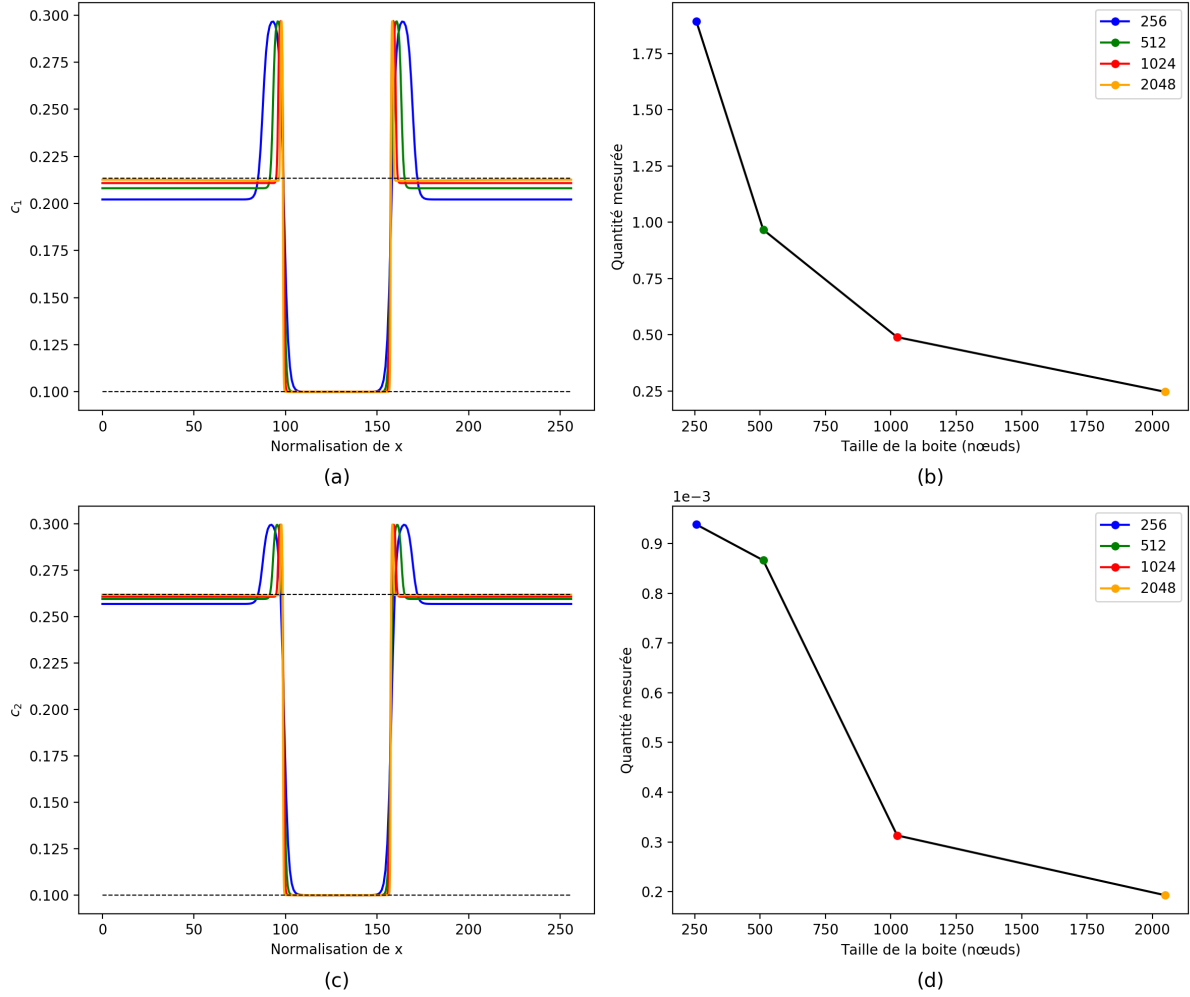


Figure 4.8 – Profils de concentration (a) c_1 et (c) c_2 à l'équilibre. Concentrations d'équilibre théoriques en pointillés. (b), (d) Ségrégation en fonction du nombre de nœuds.

Les profils des concentration et les ségrégations en fonction du nombre de nœuds sont tracés sur la Figure 4.8. Les résultats sont similaires au deuxième cas que nous avons étudié au §2.1.b. Les deux espèces chimiques présentent des pics aux interfaces proches de la phase 2, pour laquelle les courbures d'énergie libre sont les plus faibles. Le rapport des courbures entre les deux phases étant le plus fort pour l'espèce 1 ($K_1^1/K_1^2 = 100K_2^1/K_2^2$), c'est sur son profil de concentration qu'on observe les plus grands pics. Le couplage thermodynamique est en partie responsable de l'amplitude significative des pics sur la concentration c_2 . Comme précédemment, on peut noter que la hauteur des pics est indépendante de l'épaisseur d'interface.

La dépendance de la ségrégation interfaciale vis-à-vis de la fraction d'interface est similaire au cas précédent : plus l'interface est fine, moins la quantité de soluté associée à la ségrégation est importante et moins elle modifie la composition moyenne des deux phases en équilibre de part et d'autre de l'interface. Par conséquent, lorsqu'on diminue la fraction d'interface (son épaisseur à taille de système constant), les concentrations d'équilibre tendent vers celles prédites théoriquement en supposant l'égalité des potentiels chimiques entre les deux phases. La présence d'un couplage thermodynamique entre les concentrations des deux espèces chimiques ne changent qualitativement pas ces conclusions.

En résumé, dans le modèle de Ravash et al. [82], lorsque les énergies libres chimiques des phases ne présentent pas les mêmes courbures (et/ou les mêmes hauteurs), les profils de concentration aux interfaces sont généralement non-monotones dans les alliages multiconstitués, caractéristiques de la présence d'une ségrégation interfaciale. Lorsque les énergies libres quadratiques sont décrites par des ellipsoïdes dont les axes ne sont pas alignés avec les axes des concentrations, il existe un couplage thermodynamique entre les concentrations qui contribuent aux ségrégations interfaciales. Ces ségrégations diminuent lorsque la fraction volumique d'interface décroît. Néanmoins, l'extrapolation des calculs réalisés suggérerait que les pics caractéristiques des ségrégations positives subsistent à la limite d'une interface d'épaisseur nulle : même si les ségrégations mesurées comme excès de soluté dans l'interface diminuent avec la fraction d'interface, il n'est pas certain qu'elles s'annulent à la limite des interfaces abruptes. Deux voies doivent être envisagées pour minimiser l'impact de cette ségrégation : diminuer le rapport maximal entre les courbures des différentes phases ; diminuer la fraction d'interface en affinant la discrétisation.

3 - Cinétique de croissance

Dans la section précédente, nous avons montré que les ségrégations aux interfaces impactent de manière acceptable l'équilibre thermodynamique final pour peu que le rapport entre les courbures des énergies libres soit modéré ou que la fraction d'interface soit inférieure à environ 1 %. Dans le cas contraire, on peut se demander comment la présence des pics aux interfaces est susceptible de modifier la cinétique de croissance d'une phase dans une autre. Pour cette étude, nous déterminons dans un premier temps la valeur adéquate de la mobilité des champs de phase L_ϕ avant de nous intéresser à la dynamique des conodes interfaciales.

3.1 Calibrage de la mobilité L_ϕ

Dans un système décrit par des champs de phase et de concentration, le mouvement des interfaces peut-être contrôlé par la dynamique de ces deux types de champ. Le régime de croissance dépend du rapport entre les mobilités des champs. Lorsque la mobilité du champ de phase est bien plus faible que les mobilités chimiques, c'est le mouvement de l'interface qui est le processus limitant. On parle généralement de croissance contrôlée par la cinétique interfaciale, comme on peut en rencontrer dans les multi-couches en micro-électronique [83]. Lorsqu'au contraire, la mobilité du champ de phase est bien supérieure aux mobilités chimiques, la croissance est contrôlée par la diffusion des espèces chimiques en volume et qualifiée de diffusive. Dans ce cas, l'interface atteint rapidement un équilibre local, qui peut être différent de l'équilibre global.

C'est dans ce deuxième régime que nous allons nous placer, dans la mesure où il est supposé, au moins implicitement, que la croissance du composé d'interaction dans le système U-Si-Al est diffusive.

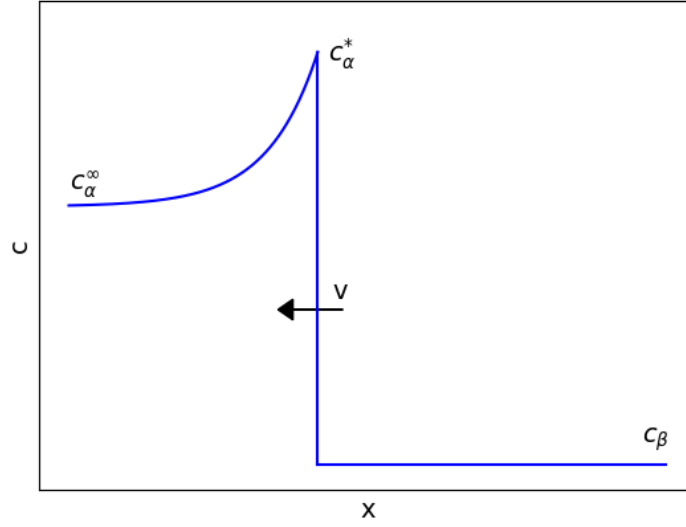


Figure 4.9 – Profil de concentration schématisé durant la croissance (vers la gauche) d'un précipité β dans une matrice α .

Notre démarche pour calibrer L_ϕ consiste à réaliser des calculs de croissance d'une phase 1 dans une matrice 2 sursaturée en éléments d'alliages, et de comparer les cinétiques calculées à une solution analytique de référence.

La configuration étudiée est schématisée sur la Figure 4.9. L'interface se déplace à une vitesse v lors de la croissance du précipité de concentration c_β (supposée homogène et constante) dans la matrice de concentration à l'infini c_α^∞ . La concentration à l'interface du côté de la matrice, notée c_α^* , reste constante. Par souci de simplicité, nous exposons la solution analytique dans le cas binaire, bien que nous l'ayons également utilisée pour ajuster la mobilité du champ de phase dans les alliages ternaires (nous reviendrons sur les spécificités des ternaires au §3.3).

Le modèle de Zener [84] et Frank [85] permet de faire le lien entre la saturation adimensionnelle de la matrice par rapport à l'interface et la vitesse v de celle-ci. Cette relation est obtenue en résolvant analytiquement l'équation de Fick 1D dans la matrice en tenant compte de la conservation des espèces chimiques à l'interface mobile. Avec les notations de la Figure 4.9, la relation s'écrit dans le cas d'une interface plane :

$$\Omega = \mathcal{Z}(\text{Pe}) \quad (4.43)$$

- où la sursaturation adimensionnelle est définie comme :

$$\Omega = \frac{c_\alpha^* - c_\alpha^\infty}{c_\alpha^* - c_\beta} \quad (4.44)$$

positive dans le cas de la croissance,

- où la fonction de Zener-Frank s'exprime comme :

$$\mathcal{Z} = \sqrt{\pi \text{Pe}} \exp(\text{Pe}) \operatorname{erfc}(\sqrt{\text{Pe}}) \quad (4.45)$$

- où Pe est le nombre de Péclet défini par :

$$Pe = \frac{vR}{2D_\alpha} \quad (4.46)$$

avec R la taille du précipité et D_α la diffusivité de l'espèce chimique dans la matrice α .

Comme le prédit ce modèle, dans un milieu infini et si l'interface reste à l'équilibre local, la sursaturation est constante durant le processus, et donc le nombre de Péclet. En inversant l'Équation 4.43, on obtient

$$R \frac{dR}{dt} = 2D_\alpha K \quad (4.47)$$

où on a noté $K = \mathcal{Z}^{-1}(\Omega)$, ce qui donne après intégration et avec R_0 la taille initiale du précipité :

$$R = R_0 + 2\sqrt{D_\alpha K t}. \quad (4.48)$$

À titre d'exemple, la Figure 4.10 montre l'évolution de la fraction de précipité dans un alliage binaire avec des énergies libres paraboliques de même courbure $K = 1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, où la sursaturation de la matrice est de 0,76. Le système est discrétisé avec 526 nœuds. Sur la même figure, nous traçons la solution analytique de Zener-Frank en pointillés rouges ($\langle\phi\rangle/L$), ainsi que la fraction d'équilibre en pointillés noirs.

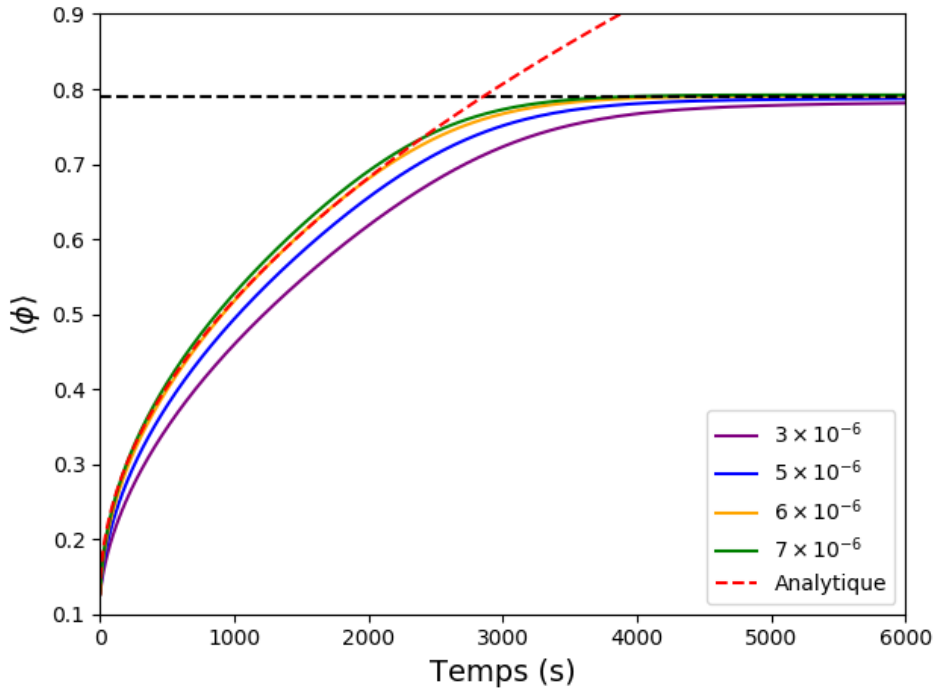


Figure 4.10 – Évolution au cours du temps de la fraction de précipité pour différentes mobilités L_ϕ (traits continus) dans un alliage binaire. Solution de Zener-Frank (pointillés rouges) et fraction d'équilibre (pointillés noirs).

Comme attendu, plus la mobilité est importante et plus la cinétique de croissance est rapide. Dans l'exemple illustré, c'est pour $L_\phi = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{J s})$ que le comportement est le plus proche de la solution analytique (pointillés rouges).

Dans le Tableau 4.10, nous référençons l'ensemble des mobilités des champs de phase obtenues dans des systèmes biphasés binaires et ternaires décrits par des énergies libres paraboloidales de même courbure, en fonction du nombre de nœuds, de l'épaisseur d'interface et de la mobilité chimique L_s (supposée la même pour les deux espèces dans le cas des ternaires).

Nous avons trouvé des rapports $B = L_\phi/L_s$ avec $1 < B \leq 3$, légèrement en dessous des valeurs habituellement utilisées pour simuler des processus diffusifs où l'interface est à l'équilibre local ($B \geq 5$). Il est donc possible que les cinétiques prédites soient très légèrement contrôlée par la propagation de l'interface.

Nombre de nœuds	δ m	L_s $\text{m}^5 / (\text{Js})$	L_ϕ (binaire) $\text{m}^3 / (\text{Js})$	L_ϕ (ternaire) $\text{m}^3 / \text{J/s}$
256	4×10^{-7}	$6,25 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-6}$	8×10^{-7}
512	2×10^{-7}	$2,5 \times 10^{-6}$	6×10^{-6}	4×10^{-6}
1024	1×10^{-7}	1×10^{-5}	3×10^{-5}	$1,3 \times 10^{-5}$
2048	5×10^{-8}	4×10^{-5}	9×10^{-5}	$4,5 \times 10^{-5}$

Tableau 4.10 – Mobilités L_ϕ des champs de phase déduits de la comparaison avec la solution de Zener dans différentes configurations.

3.2 Ternaires : chemin de transformation lorsque $D_1 = D_2$

La calibration de la mobilité L_ϕ permet d'obtenir une cinétique contrôlée par la diffusion des espèces. Pour s'en assurer, nous pouvons tracer les conodes aux interfaces (dites opératives) entre l'instant initial et l'équilibre thermodynamique, appelé chemin cinétique. La méthode mise en place pour déterminer les concentrations c_{int}^α et c_{int}^β à l'interface est donnée sur la Figure 4.11. L'interface est repérée par les valeurs de ϕ comprises entre 1×10^{-3} et 0,999. Les profils de concentration dans les phases α et β sont prolongés linéairement jusqu'au milieu de l'interface en $\phi = 0,5$, donnant ainsi les valeurs des concentrations interfaciales correspondant à une interface abrupte équivalente. Cette méthode permet de s'affranchir de la présence des pics de ségrégation.

Nous traçons le chemin cinétique dans la section isotherme du diagramme ternaire sur la Figure 4.12, pour un calcul réalisé avec les paramètres du Tableau 4.11. La boîte de simulation 1D est discrétisée en 1024 nœuds. Le pas de temps utilisé est de 0,005 s et le temps total de 1×10^6 s.

Les extrémités de toutes les conodes représentées (≥ 2 s) se situent sur les limites de solubilité des deux phases : la ligne marron pour la phase 2 et le point en $(0, 1; 0, 1)$ pour la phase 1 dont les courbures sont au moins deux ordres de grandeur plus fortes que celles de la phase 2. On peut donc affirmer que l'interface a rapidement atteint l'équilibre local et que la croissance est bien diffusive. Contrairement au cas des alliages binaires, l'équilibre local de l'interface n'implique pas que la conode opérative corresponde à la conode d'équilibre finale, passant par la composition

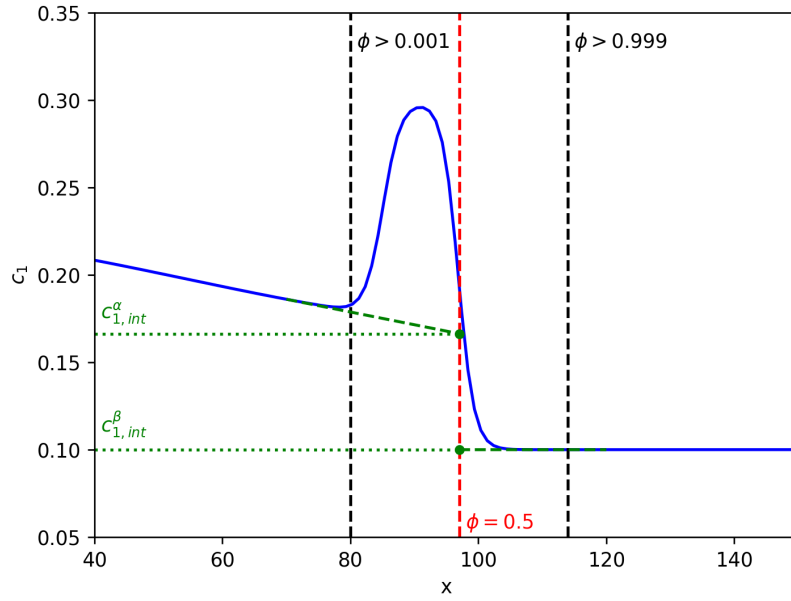


Figure 4.11 – Détermination des concentrations d’interfaces $c_{1,int}^\alpha$ et $c_{1,int}^\beta$. Pointillés noirs : limites de l’interface diffuse. Pointillés rouges : position de l’interface.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	D_1 m ² /s	D_2 m ² /s
1	0,1	0,1	10^6	10^6	0 °	2×10^{-5}	10^{-13}	10^{-13}
2	0,35	0,35	10^4	10^1	25 °	2×10^{-5}	10^{-13}	10^{-13}

Tableau 4.11 – Paramètres thermo-cinétiques de deux phases décrites par des énergies libres parabolöide et ellipsoïdale dans un alliage ternaire.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1	0,1	0,1	0,125
2	0,32	0,32	0,875

Tableau 4.12 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 4.11.

nominale. On observe ainsi qu’aux premiers instants (2s) la conode est très éloignée avec de fortes et faibles concentrations c_1 et c_2 , respectivement. À mesure que la phase 1 croît, elle rejette ou intègre les espèces chimiques et modifie ainsi la composition moyenne de la matrice. La conode opérative tend alors progressivement vers la conode finale. Notons qu’au cours de la croissance, les concentrations peuvent devenir négatives, dans la mesure où les énergies libres sont quadratiques, notamment lorsque leurs courbures sont faibles, n’empêchent en rien de telles évolutions.

À la vue de ces résultats, il semblerait que les profils atypiques aux interfaces aient peu, voire aucun impact sur le chemin cinétique lors de la croissance d’une phase dans une matrice sursaturée.

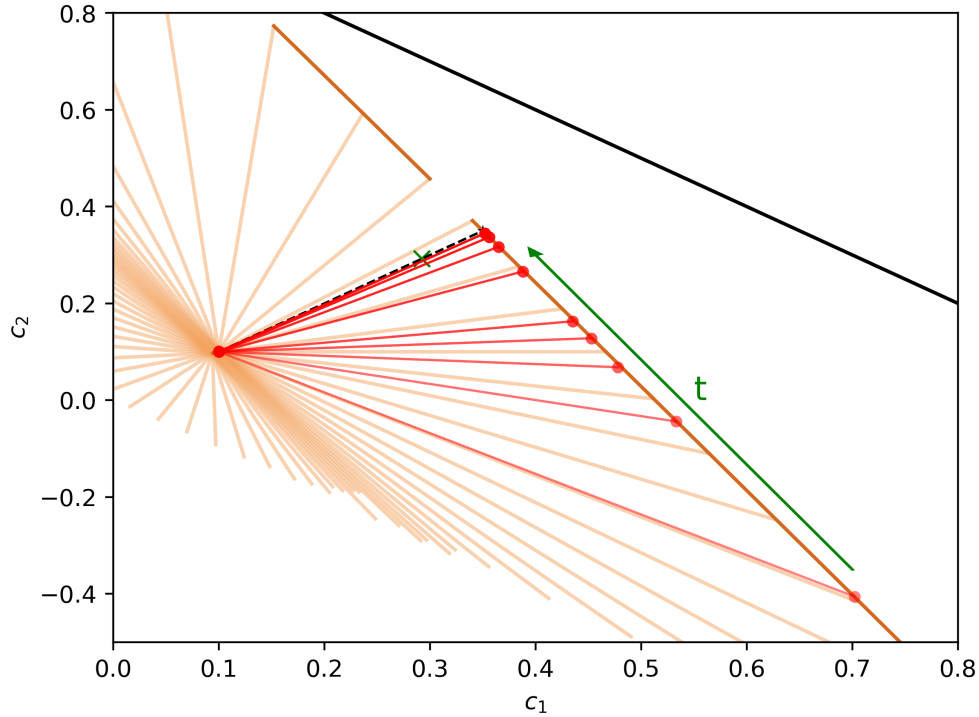


Figure 4.12 – Évolution des conodes opératives (pointillés rouges) dans la section isotherme du diagramme ternaire. Flèche verte : sens des temps croissants (2, 4, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 100 et 10^4 s). Pointillés noirs : conode d'équilibre final passant par la composition nominale (croix verte).

3.3 Ternaires : chemin de transformation lorsque $D_1 \neq D_2$

L'exemple que nous venons de présenter a été réalisé avec des diffusivités D_1 et D_2 égales. Nous nous plaçons maintenant dans le cas plus général où $D_1 \neq D_2$. En particulier, nous allons comparer le chemin cinétique calculé aux prédictions du modèle analytique de Coates [86,87].

Ce modèle repose sur les mêmes ingrédients que celui de Zener-Frank, à savoir qu'il considère un précipité dans une matrice sursaturée infinie. Il étend les calculs en résolvant les équations de Fick et les bilans interfaciaux pour les deux espèces chimiques indépendantes d'un alliage ternaire.

Dans un système ternaire, on aboutit à l'Équation 4.43 pour chaque espèce chimique :

$$\Omega_i = \mathcal{Z}(\text{Pe}_i) \quad \forall i \in \{1, 2\} \quad (4.49)$$

avec

$$\text{Pe}_i = \frac{vR}{2D_i} \quad \forall i \in \{1, 2\}. \quad (4.50)$$

Des nombres de Péclet, on tire l'égalité :

$$\text{Pe}_1 D_1 = \text{Pe}_2 D_2, \quad (4.51)$$

En utilisant les équations de Zener-Franck 4.49, on peut exprimer la sursaturation de l'espèce 2 en fonction de celle de l'espèce 1 :

$$\Omega_2 = \mathcal{Z} \left(\frac{D_1}{D_2} \mathcal{Z}^{-1}(\Omega_1) \right). \quad (4.52)$$

Cette relation est représentée sur la Figure 4.13 pour différents rapports D_1/D_2 , en utilisant l'approximation proposée par Oldham [88] (Coates appelle ces représentations des courbes IC, pour « Interface Contour »). Comme attendu, lorsque $D_1 = D_2$, les sursaturations Ω_1 et Ω_2 sont les mêmes et l'alliage ternaire se comporte d'un point de vue cinétique de la même façon que les binaires. En revanche, lorsque $D_1 \neq D_2$, Ω_2 et Ω_1 sont dépendants par une relation non-linéaire : lorsque $D_1 > D_2$ (resp. $D_1 < D_2$), $\Omega_1 < \Omega_2$ (resp. $\Omega_1 > \Omega_2$).

À partir de l'équation 4.52, il est possible de déterminer c_2 numériquement en fonction de c_1 , connaissant le rapport D_1/D_2 et la composition de la matrice (égale à la composition nominale dans un milieu infini). Cela revient à placer dans la section ternaire une courbe IC passant par la composition de la matrice et dont les extrémités sont les concentrations définissant la conode opérative.

Nous avons réalisé un calcul similaire à celui de la section précédente, mais avec les paramètres du Tableau 4.13. Nous avons choisi deux énergies libres paraboloidales pour simplifier le diagramme de phases et donc l'analyse graphique avec la construction des courbes IC. Le rapport des diffusivités est de 10, correspondant à une courbe IC déviant significativement de l'égalité $\Omega_1 = \Omega_2$ (Fig. 4.13). Les champs sont initialisés avec les valeurs du Tableau 4.14. Pour minimiser la fraction d'interface, nous avons discrétisé le système en 8192 nœuds. Le pas de temps est de 0,003 s et le temps total de 1×10^4 s.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	$K_1^i = K_2^i$ J/m ³	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	D_1 m ² /s	D_2 m ² /s
1	0,1	0,1	10^6	$4,5 \times 10^{-5}$	10^{-12}	5×10^{-12}
2	0,35	0,35	5×10^6	$4,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-12}	5×10^{-13}

Tableau 4.13 – Paramètres thermo-cinétiques pour l'étude du chemin cinétique lorsque $D_1 \neq D_2$.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1	0,1	0,1	0,011
2	0,32	0,32	0,989

Tableau 4.14 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 4.13.

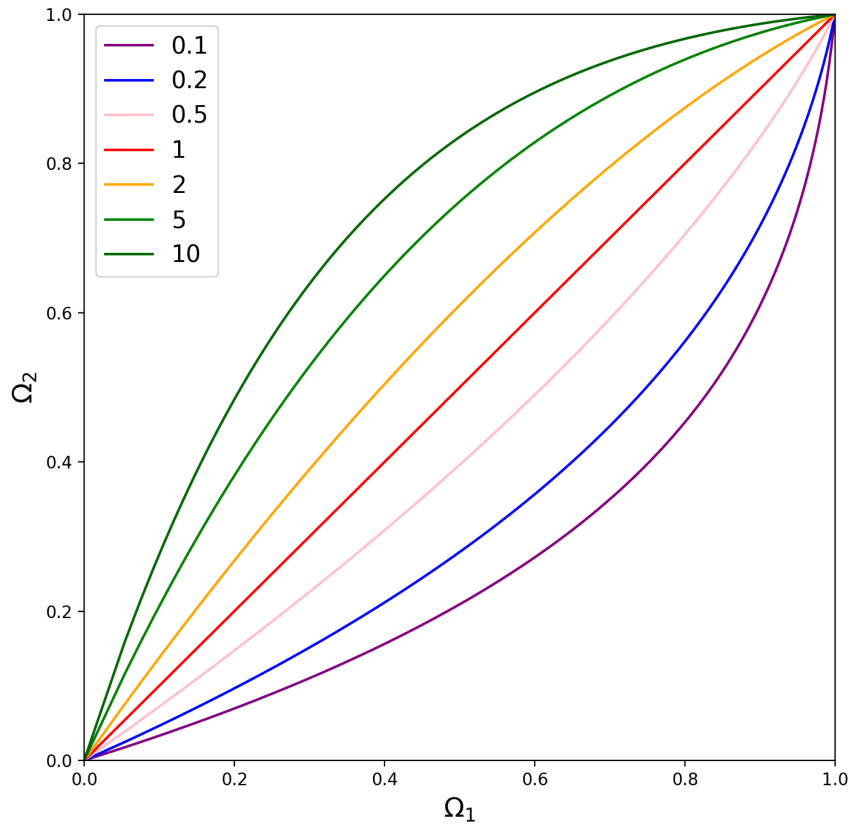


Figure 4.13 – Relation entre les sursaturations Ω_1 et Ω_2 dans la matrice pour différents rapports de diffusivité D_1/D_2 , d’après Coates [86].

La conode opérative est tracée en pointillés rouges à différents instants de la croissance sur la section ternaire (Fig. 4.14). On a également reporté la conode d’équilibre finale en pointillés noirs, et la courbe IC en bleu, passant par la composition nominale de l’alliage (croix verte).

Dès 10s, on remarque que la conode opérative est une conode d’équilibre, ses extrémités étant situées sur les limites de solubilité. On distingue trois étapes.

- Pour des temps inférieurs à 500 s, la conode opérative se dirige vers la conode prédite par le modèle de Coates, définie comme la droite reliant les extrémités de la courbe IC.
- Durant la deuxième étape, entre environ 500 et 1000s, la conode opérative coïncide avec la conode prédite par Coates.
- Enfin, pour les temps plus longs (> 1000 s), la conode opérative quitte la conode de Coates et rejoint lentement la conode d’équilibre finale.

La première étape peut s’expliquer par les conditions initiales. Dans la phase 1, la composition est initialisée à sa composition d’équilibre finale, en $(0, 1; 0, 1)$. La phase 2, quant-à-elle, est initialisée proche de la composition nominale, donc sursaturée en espèces 1 et 2 pour promouvoir

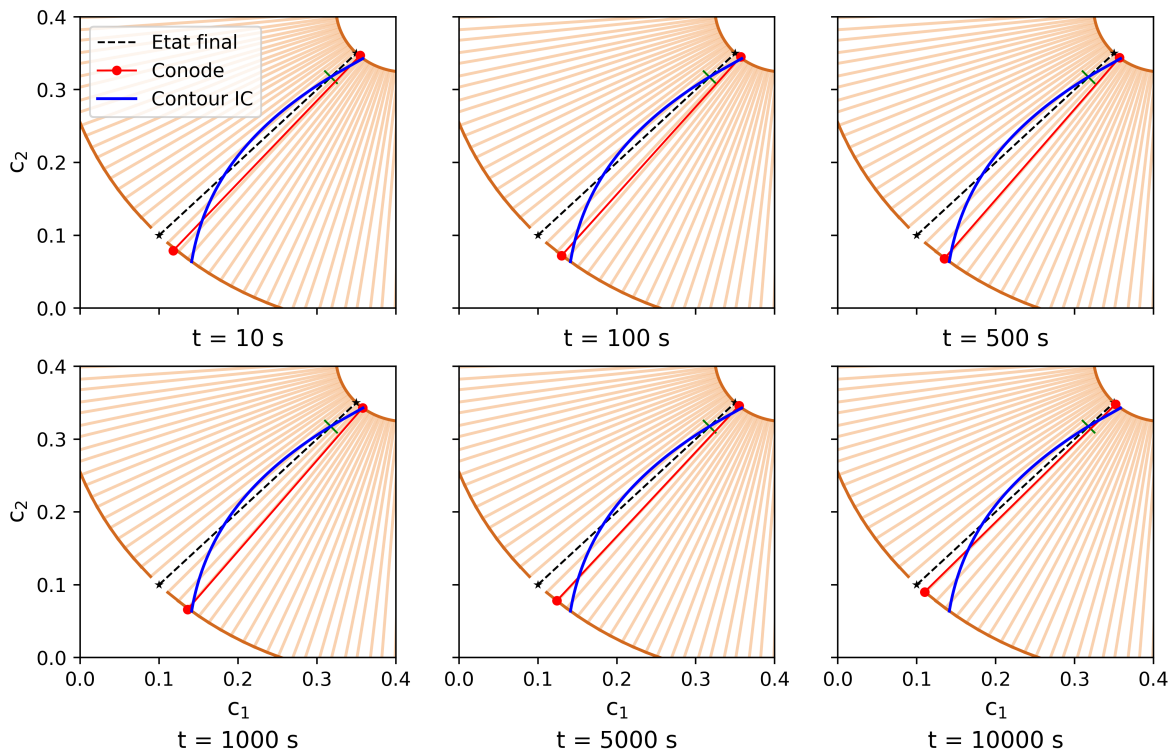


Figure 4.14 – Évolution de la conode opérative (pointillés rouges) dans la section ternaire (limites de solubilité et conodes en orange). Pointillés noirs : conode d'équilibre final. Courbe bleue : courbe IC prédite par Coates [86,87].

la croissance de la phase 1. Par conséquent, l'interface est initialement hors équilibre, et éloignée de la conode opérative. La première étape est donc un régime transitoire durant lequel l'interface atteint rapidement (< 10 s) l'équilibre local et transite vers la conode stationnaire de Coates. La durée de ce régime transitoire est vraisemblablement croissante avec la « distance » entre les concentrations initiales et les concentrations de Coates.

La dernière étape est classique : elle provient de l'interaction des champs de diffusion dans la matrice entre les images périodiques. En effet, à mesure que la croissance progresse, les solutés éjectés par le précipité enrichissent progressivement la matrice, et s'éloignent des conditions dans lesquelles la courbe IC de Coates est déterminée.

4 - Conclusion partielle

Nous avons mis en œuvre le modèle de Ravash et al. [82] en utilisant des énergies libres chimiques plus complexes que celles généralement utilisées dans les travaux de ces auteurs, afin de décrire au mieux le système U_3Si_2 -Al en utilisant les résultats du Chapitre 3.

L'étude des profils de concentration à l'équilibre a permis de mettre en avant la présence d'une ségrégation (positive ou négative) dans l'interface diffuse. L'expression analytique des profils a été obtenue. Les ségrégations sont d'autant plus importantes que les rapports des courbures entre les énergies libres des phases sont grands. Lorsque l'interface occupe une proportion supérieure à 1% du système (1D), la ségrégation conduit à modifier l'équilibre final. L'une des solutions

pour atténuer ce problème est d'augmenter la discrétisation de la boîte de simulation afin de réduire la proportion d'interface.

Le modèle mis en œuvre et paramétré avec précaution prédit des cinétiques diffusives en accord avec les théories analytiques de la littérature : l'interface atteint rapidement un équilibre local et transite vers la conode dite opérative, différente de la conode d'équilibre finale lorsque les diffusivités des espèces chimiques sont différentes.

Nous avons ainsi montré dans quelles limites il est possible d'appliquer le modèle de Ravash et al. dans des systèmes décrits par des énergies libres présentées dans le chapitre précédent.

Croissance du composé d'interaction

Le modèle de champ de phase présenté au chapitre précédent peut être appliqué à la croissance sous irradiation du composé d'interaction dans le système Al-U-Si. Il est nécessaire dans un premier temps de fixer un certain nombre de paramètres. Nous cherchons en effet à réduire au maximum les profils particuliers dans les interfaces mis en évidence précédemment, pour une meilleure compréhension des résultats. La croissance du composé d'interaction sous irradiation est ensuite comparée avec les lois de croissance de la littérature. Des résultats de croissance en 2D sont aussi présentés afin de mettre en lumière certains aspects géométriques.

1 - Paramétrisation

1.1 Courbures des énergies libres, mobilité et épaisseur d'interface

Les valeurs des courbures des énergies libres obtenues dans le Chapitre 3 présentent des rapports qui peuvent être problématiques, comme montré au chapitre précédent. Dès lors, nous choisissons de diminuer leurs valeurs et leurs rapports de manière à minimiser les ségrégations interfaciales mises en évidence précédemment, tout en conservant l'aspect global du diagramme de phase. Les courbures K_s^i et les angles ψ^i des 3 phases du système Al-Si-U sont donnés dans le Tableau 5.1. Comme nous le verrons plus loin, les courbures choisies sont du même ordre de grandeur ou d'un ordre de grandeur inférieur à m , l'échelle du potentiel multi-puits f_{mv} (Éq. 4.2).

Phase i	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i
1 : U ₃ Si ₂	10 ⁵	10 ⁶	-45°
2 : Al	10 ⁶	10 ⁶	0°
3 : CI	10 ⁵	10 ⁶	33,69°

Tableau 5.1 – Paramètres des énergies libres de trois phases dans le système Al-Si-U.

À l’instar de ce que nous avons fait dans le chapitre précédent, nous poursuivons la paramétrisation par la recherche de valeurs adéquates pour l’épaisseur de l’interface et la mobilité des champs de phase. Bien que nous ayons mené notre étude sur l’ensemble des couples biphasés dans notre système, nous présentons uniquement les résultats relatifs à la croissance de CI dans Al. Du point de vue du paysage d’énergie libre, la phase riche en Al est décrite par un parabololoïde et le composé d’interaction par un ellipsoïde tourné par rapport aux axes c_1 de concentration en U et c_2 de concentration en Si (Fig. 3.4). Les paramètres correspondant sont reportés dans le Tableau 5.1.

Dans une boîte discrétisée en 512 nœuds, nous avons réalisé une série de calculs avec les paramètres du Tableau 5.2. Les profils initiaux sont construits avec les valeurs du Tableau 5.3 : la matrice Al est fortement sursaturée en U et Si afin de permettre une croissance rapide du composé d’interaction en son sein. Le pas de temps utilisé est compris entre 1×10^{-4} et 1×10^{-2} s en fonction de la mobilité choisie (δt diminue lorsque L_ϕ augmente). Le temps total simulé est de 1×10^4 s. Nous avons fait varier le nombre de nœuds dans l’interface entre 4 et 10 (les paramètres m et κ correspondant sont donnés le Tableau 5.4), et la mobilité des champs de phase L_ϕ entre 1×10^{-6} et $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{Js})$.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	$D_1^i = D_2^i$ m ² /s
2 : Al	0	0	10^6	10^6	0°	variable	10^{-13}
3 : CI	0,25	0,1667	10^5	10^6	33,69°	variable	10^{-13}

Tableau 5.2 – Paramètres thermo-cinétiques utilisés pour la croissance du Composé d’interaction dans une matrice Al.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
2 : Al	0,12	0,08	0,90625
3 : CI	0,25	0,1667	0,09375

Tableau 5.3 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 5.2.

Nombre de nœuds	m J/m ³	κ J/m
4	$7,5 \times 10^6$	6×10^{-7}
6	$5,0 \times 10^6$	9×10^{-7}
8	$3,75 \times 10^6$	$1,2 \times 10^{-6}$
10	$3,0 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-6}$

Tableau 5.4 – Paramètres de f_{int} en fonction du nombre de nœuds dans l’interface.

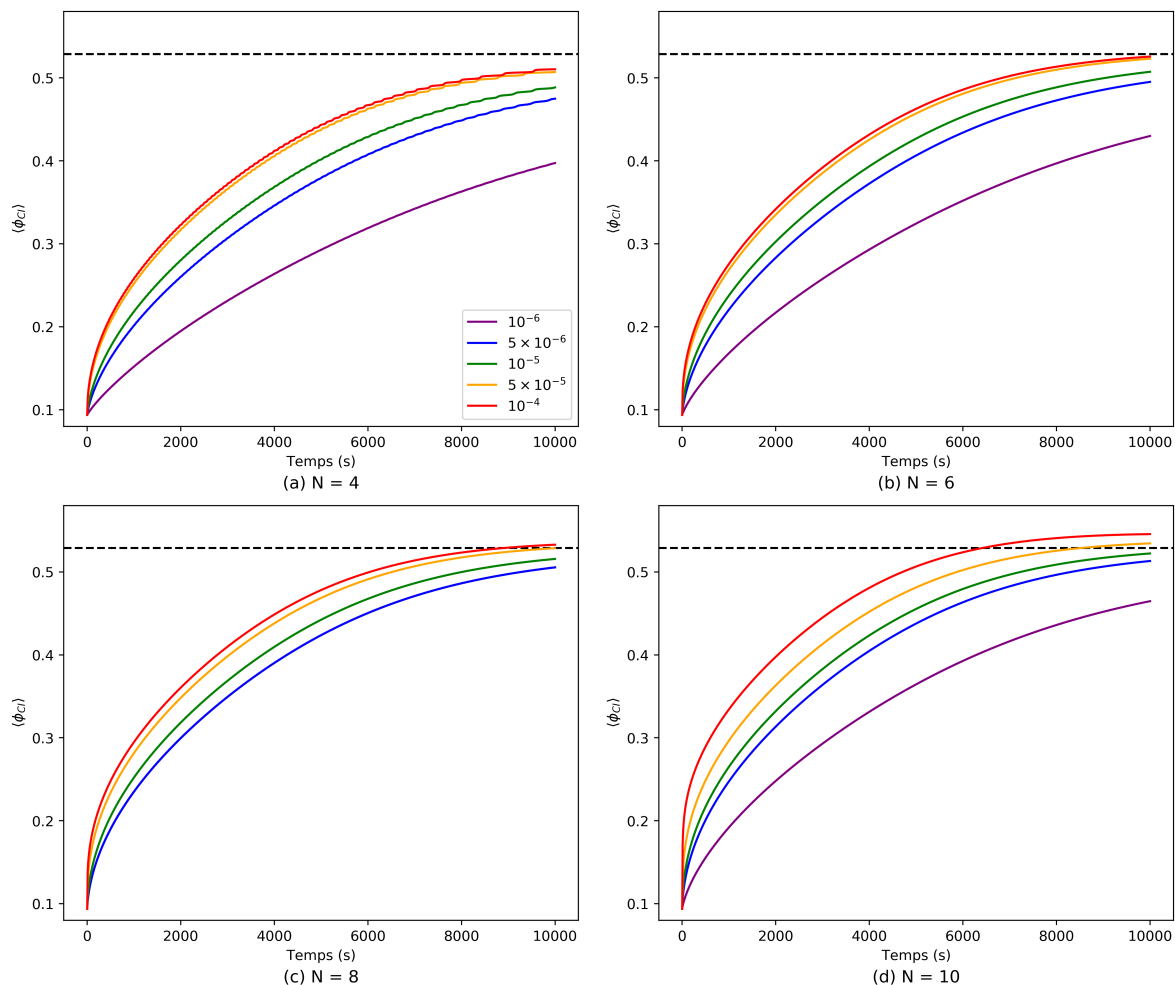


Figure 5.1 – Évolution au cours du temps de la fraction volumique de composé d’interaction pour différents nombres de nœuds N dans l’interface : (a) 4, (b) 6, (c) 8 et (d) 10, et pour différentes valeurs de mobilité L_ϕ (en $\text{m}^3/(\text{J s})$). Pointillés : fraction d’équilibre, valeur théorique à atteindre.

L’évolution de la fraction de phase du composé d’interaction est représentée sur la Figure 5.1. À mobilité constante, la croissance est plus rapide pour des épaisseurs d’interface croissantes. On observe des oscillations sur les cinétiques les plus rapides pour $N = 4$ nœuds, qu’on peut attribuer au frottement sur la grille. Plus N est grand, moins ce phénomène est important. Nous avons tracé sur la Figure 5.2 la vitesse de croissance en fonction du temps pour $L_\phi = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{J s})$. Le frottement sur la grille pour $N = 4$ est clairement visible avec les oscillations de la vitesse. D’une manière générale (les temps sont spécifiques à la valeur de L_ϕ), on discerne trois étapes.

- (i) Pour les temps courts ($t \leq 300 \text{ s}$), correspondant à un régime transitoire où l’interface transite de l’état initial vers un équilibre local, la vitesse dépend de la taille de l’interface.
- (ii) Entre 300 et 3000 s, l’interface a atteint un régime permanent et la vitesse de croissance varie en $1/\sqrt{t}$. Pour les interfaces ne présentant pas de frottement sur la grille, ce régime est indépendant du nombre de nœuds dans l’interface.
- (iii) Enfin, pour des temps plus longs ($t > 3000 \text{ s}$), la vitesse chute fortement en raison des interactions des champs de diffusion entre les images périodiques.

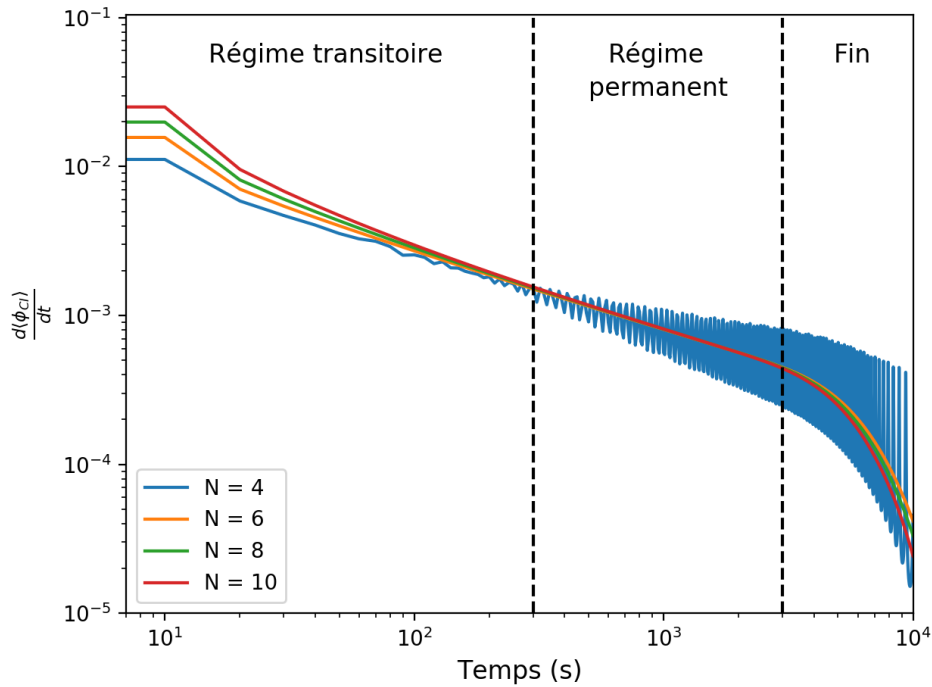


Figure 5.2 – Vitesse de croissance de CI dans Al pour $L_\phi = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{J s})$ pour différents nombres de nœuds N dans l’interface.

En procédant de la même manière que dans le Chapitre 4, nous avons déterminé les concentrations à l’interface afin de tracer l’évolution des conodes opératives dans la section ternaire. Sur la Figure 5.3, nous illustrons les évolutions obtenues pour $N = 6$ ou 10 nœuds.

Pour les temps courts ($t < 200 \text{ s}$), durant le régime transitoire, les extrémités transitent progressivement vers les limites de solubilité. Il faut souligner que la détermination précise des conodes par la méthode exposée à la Figure 4.11 est assez délicate durant cette étape où les concentrations varient sur des distances commensurables avec l’épaisseur d’interface. On peut néanmoins noter une cinétique plus lente pour atteindre l’équilibre local lorsque l’interface est plus épaisse.

Pour les temps intermédiaires ($200 \text{ s} \leq t \leq 2000 \text{ s}$), à la précision de la mesure des concentrations près, la conode opérative et la conode d’équilibre finale se confondent, en accord avec l’analyse du §3.2 puisque $D_1 = D_2$. L’interface reste à l’équilibre local et le régime est qualifié de permanent vis-à-vis de cette propriété.

Pour une même épaisseur d’interface, augmenter la mobilité L_ϕ accélère la croissance (Fig. 5.1). Théoriquement, au-delà d’une certaine valeur de L_ϕ , la cinétique ne varie plus, car elle est uniquement pilotée par la diffusion en volume. Nous ne sommes pas parvenus à atteindre cette limite pour $N = 10$, les pas de temps devenant trop faibles pour simuler la croissance sur des temps raisonnables. Par ailleurs, pour les fortes fractions d’interface ($N/L = 8/512 \approx 1,5\%$ et $N/L = 10/512 \approx 2\%$), nous ne sommes pas certains que les cinétiques ne soient pas impactées par le déplacement de l’équilibre global vers lequel tend le système, comme en atteste le dépassement des fractions d’équilibre calculées à partir de la composition nominale.

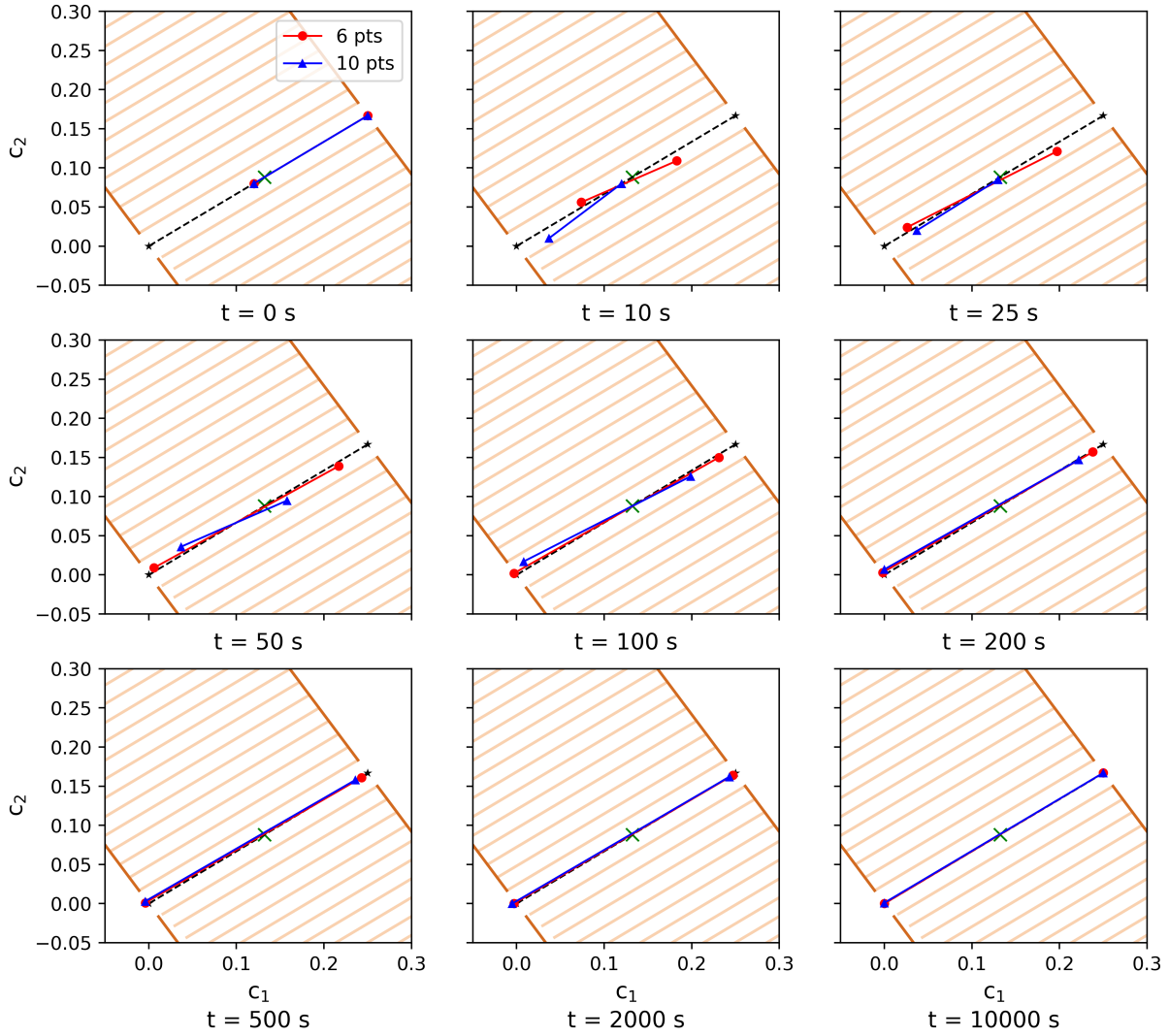


Figure 5.3 – Évolution au cours du temps des conodes opératives pour $N = 6$ nœuds (rouge) et $N = 10$ nœuds (bleu). Croix verte : composition nominale. Pointillés noirs : conode d'équilibre finale.

Nous faisons donc le choix pragmatique $N = 6$ et $L_\phi = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{Js})$. Pour ce choix de paramètres, il semble en effet (i) qu'il n'y ait pas de frottement sur la grille, (ii) que la cinétique tende vers la fraction d'équilibre théorique et (iii) que la cinétique semble converger vers une même limite supérieure. Par ailleurs, nous n'avons pas choisi $L_\phi = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{Js})$ pour pouvoir utiliser un pas de temps plus grand. Il est possible qu'en raison de ce compromis une petite part de la force motrice soit dissipée par le mouvement de l'interface. Nous avons réalisé le même type de calcul pour les biphasés $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-CI}$ et $\text{Al-U}_3\text{Si}_2$ et observé les mêmes comportements.

1.2 Chemin cinétique avec diffusion croisée

Lorsque le paysage d'énergie libre chimique f_{chim} implique des énergies libres ellipsoïdales dont les axes sont inclinés par rapport aux axes des concentrations, le couplage thermodynamique entre les concentrations (§2.1.b) se manifeste dans les équations de diffusion en faisant apparaître des coefficients de diffusion croisée.

En explicitant les deux équations de diffusion :

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_1}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\left(L_{11} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} + L_{12} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right) \nabla c_1 + \left(L_{11} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} + L_{12} \frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right) \nabla c_2 \right], \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\left(L_{21} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} + L_{22} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right) \nabla c_1 + \left(L_{21} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} + L_{22} \frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right) \nabla c_2 \right].\end{aligned}\quad (5.1)$$

On reconnaît toutes les composantes de la matrice de diffusivité en facteur de termes en ∇c_i :

$$\begin{aligned}D_{11} &= L_{11} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} + L_{12} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}, \\ D_{12} &= L_{11} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} + L_{12} \frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}, \\ D_{21} &= L_{21} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} + L_{22} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}, \\ D_{22} &= L_{21} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} + L_{22} \frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}.\end{aligned}\quad (5.2)$$

Faute de données sur les mobilités chimiques dans notre système, nous avons supposé pour simplifier que $L_{12} = L_{21} = 0$. On peut alors exprimer les termes croisés en fonction des termes diagonaux :

$$\begin{aligned}D_{12} &= L_{11} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} = D_{11} \frac{\partial^2 f / \partial c_1 \partial c_2}{\partial^2 f / \partial c_1^2}, \\ D_{21} &= L_{22} \frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} = D_{22} \frac{\partial^2 f / \partial c_1 \partial c_2}{\partial^2 f / \partial c_2^2}.\end{aligned}\quad (5.3)$$

En explicitant les dérivées secondes en fonction des courbures et des angles, on obtient :

$$\begin{aligned}D_{12} &= D_{11} \frac{(K_1 - K_2) \cos \psi \sin \psi}{K_1 \sin^2 \psi + K_2 \cos^2 \psi}, \\ D_{21} &= D_{22} \frac{(K_1 - K_2) \cos \psi \sin \psi}{K_1 \cos^2 \psi + K_2 \sin^2 \psi}.\end{aligned}\quad (5.4)$$

Il faut souligner que les composantes diagonales, notées précédemment D_s , sont et seront notées maintenant D_{ss} .

Nous avons tracé sur la Figure 5.4, pour une phase i (sans ajouter l'indice de la phase pour alléger les notations), les coefficients de diffusion croisés D_{12} et D_{21} , normalisés par les coefficients de diffusion diagonaux D_{11} et D_{22} (respectivement), en fonction de l'inclinaison ψ de l'énergie ellipsoïdale, et ce pour différents rapports d'aspects (K_1/K_2). Comme attendu, les coefficients de diffusion croisé sont nuls pour les angles $\psi = 0 \text{ mod } 90^\circ$ et égaux pour $\psi = \pm 45^\circ$.

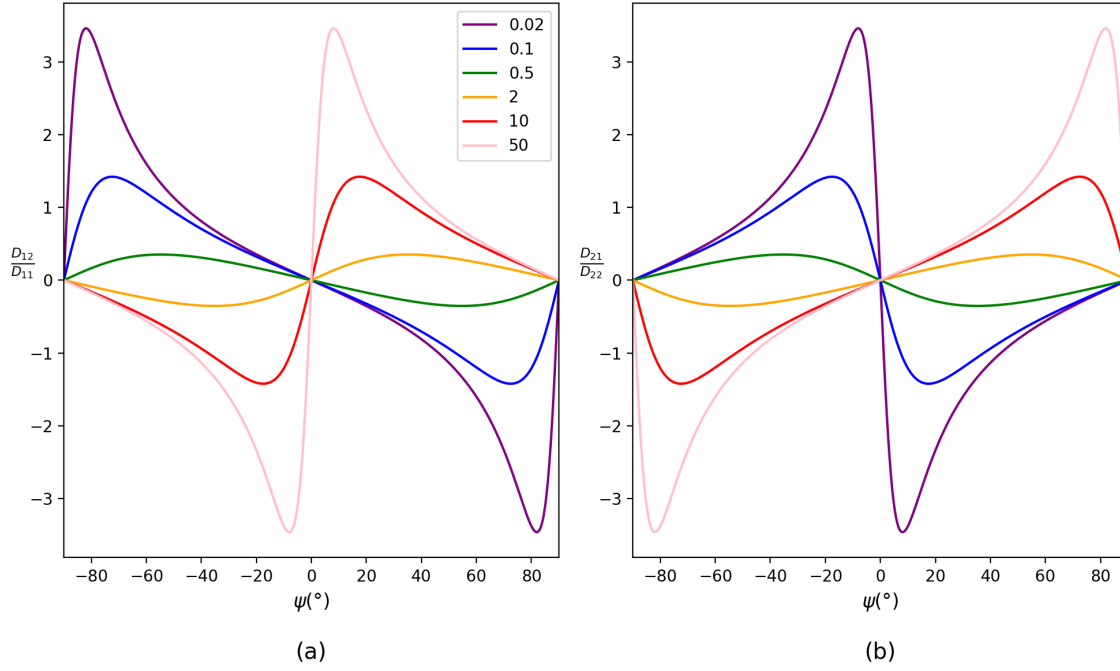


Figure 5.4 – Coefficients de diffusion croisés normalisés (a) D_{12}/D_{11} et (b) D_{21}/D_{22} , en fonction de l'angle ψ de rotation de l'ellipsoïde d'énergie libre. Les coefficients ont été tracés pour plusieurs rapports d'aspect $\frac{K_1}{K_2}$ de l'ellipsoïde.

Les coefficients croisés sont d'autant plus grands que les rapports d'aspect sont différents de 1. Ils changent de signe pour une inversion du rapport d'aspect. Lorsque $D_{12} > 0$, un gradient de l'espèce 1 entraîne le mouvement de l'espèce 2 dans le même sens que celui de l'espèce 1. Dans le cas opposé, il engendre un courant inverse de l'espèce 2. Nous recensons dans le Tableau 5.5 les coefficients de diffusion croisés normalisés pour les trois phases du système Al-Si-U.

Phase i	ψ^i	D_{12}^i/D_{11}^i	D_{21}^i/D_{22}^i
1 : U_3Si_2	-45°	0,818	0,818
2 : Al	0°	0	0
3 : CI	$33,69^\circ$	-1,102	-0,574

Tableau 5.5 – Coefficients de diffusion croisés normalisés par les coefficients de diffusion pour les 3 phases du système Al-Si-U.

Dans les mêmes conditions que le modèle de Zener-Frank (croissance d'un précipité homogène dont les concentrations d'interface restent constantes dans une matrice infinie sursaturée), il est possible de déterminer la vitesse de croissance en présence de diffusivités croisées, grâce au travail d'Atkinson et al. [89].

Pour cela, on écrit les bilans à l'interface (en x^*) entre précipité (p) et matrice (m) :

$$\frac{dx^*}{dt} = \frac{J_1^m}{c_1^{m*} - c_1^{p*}} = \frac{J_2^m}{c_2^{*m} - c_2^{*p}} \quad (5.5)$$

où les densités de flux à l'interface dans la matrice font apparaître les coefficients de diffusion croisés :

$$\begin{aligned} J_1^m &= -D_{11} \left. \frac{\partial c_1^m}{\partial x} \right|_{x^*} - D_{12} \left. \frac{\partial c_2^m}{\partial x} \right|_{x^*}, \\ J_2^m &= -D_{21} \left. \frac{\partial c_1^m}{\partial x} \right|_{x^*} - D_{22} \left. \frac{\partial c_2^m}{\partial x} \right|_{x^*}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

En utilisant la variable de similarité classique dans les problèmes de diffusion $\eta^* = \frac{x^*}{\sqrt{t}}$ les bilans deviennent des équations aux dérivées ordinaires :

$$\begin{aligned} \frac{\eta^*}{2} (c_1^{m*} - c_1^{p*}) &= -D_{11} \left. \frac{\partial c_1^m}{\partial \eta} \right|_{\eta^*} - D_{12} \left. \frac{\partial c_2^m}{\partial \eta} \right|_{\eta^*}, \\ \frac{\eta^*}{2} (c_2^{m*} - c_2^{p*}) &= -D_{21} \left. \frac{\partial c_1^m}{\partial \eta} \right|_{\eta^*} - D_{22} \left. \frac{\partial c_2^m}{\partial \eta} \right|_{\eta^*}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

L'intégration des équations de diffusion dans la matrice conduit à exprimer les profils de concentration :

$$c_1(\eta) = c_1^{m*} + A\mathcal{E}_1(\eta) + \frac{D_{12}\lambda_2}{1 - D_{11}\lambda_2} B\mathcal{E}_2(\eta) \quad (5.8)$$

$$c_2(\eta) = c_2^{m*} + \frac{D_{21}\lambda_1}{1 - D_{22}\lambda_1} A\mathcal{E}_1(\eta) + B\mathcal{E}_2(\eta) \quad (5.9)$$

où $\mathcal{E}_i(\eta) = \sqrt{\pi/\lambda_i} [\text{erf}(\eta\sqrt{\lambda_i}/2) - \text{erf}(\eta^*\sqrt{\lambda_i}/2)]$ et A et B sont des constantes d'intégration qu'on détermine avec les conditions limites [89].

L'insertion de ces profils dans les équations 5.7 conduit au système suivant qu'il faut inverser pour obtenir les concentrations d'interface c_s^{i*} (donc la conode opérative), connaissant la constante de croissance η^* :

$$\frac{\eta^*}{2} (c_1^{m*} - c_1^{p*}) = A (D_{12}K_1 - D_{11}) + B (D_{11}K_2 - D_{12}) \quad (5.10)$$

$$\frac{\eta^*}{2} (c_2^{m*} - c_2^{p*}) = A (D_{22}K_1 - D_{21}) + B (D_{21}K_2 - D_{22}) \quad (5.11)$$

où

$$A = \frac{(c_1^\infty - c_1^{m*}) + K_2(c_2^\infty - c_2^{m*})}{1 - K_1K_2} \times \sqrt{\frac{\lambda_1 \exp(-\lambda_1\eta^{*2}/4)}{\pi \text{erfc}(\sqrt{\lambda_1}\eta^*/2)},$$

$$B = \frac{(c_2^\infty - c_2^{m*}) + K_1(c_1^\infty - c_1^{m*})}{1 - K_1K_2} \sqrt{\frac{\lambda_2 \exp(-\lambda_2\eta^{*2}/4)}{\pi \text{erfc}(\sqrt{\lambda_2}\eta^*/2)},$$

$$K_1 = -\frac{D_{21}\lambda_1}{1 - D_{22}\lambda_1}; \quad K_2 = -\frac{D_{12}\lambda_2}{1 - D_{11}\lambda_2}; \quad \lambda_{1,2} = \frac{-(D_{11} + D_{22} \pm \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}})}{2(D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21})}. \quad (5.12)$$

Comme dans le Chapitre précédent, nous avons réalisé des calculs de croissance que nous comparons à la solution d'Atkinson. Nous considérons un système biphasé fictif où le composé d'interaction (phase 3) croît dans une matrice d' U_3Si_2 (phase 1) sous-saturée en U et Si. Ces deux phases sont décrites par des ellipsoïdes inclinées au sein desquelles les coefficients de diffusion croisés sont non nuls. Après des calculs préliminaires, il est apparu qu'il était préférable d'imposer des diffusivités dans le précipité bien supérieures à celle dans la matrice, pour respecter au mieux l'hypothèse du modèle d'Atkinson de composition homogène dans le précipité. Les conditions initiales ont été construites avec les concentrations et les fractions de phase reportées dans le Tableau 5.7. Enfin, nous avons utilisé une grande boîte de simulation ($L = 819,2 \mu\text{m}$) discrétisée en 4096 nœuds afin de retarder au maximum les interactions avec les images périodiques. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 5.6. Le pas de temps utilisé est de $4 \times 10^{-3} \text{ s}$ et le temps total de $3 \times 10^5 \text{ s}$.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	L_{ϕ_i} m ³ /(Js)	$D_{11}^i = D_{22}^i$ m ² /s
1 : U_3Si_2	0,6	0,4	10^5	10^6	-45°	5×10^{-5}	10^{-13}
3 : CI	0,25	0,1667	10^5	10^6	$33,69^\circ$	5×10^{-5}	10^{-10}

Tableau 5.6 – Paramètres thermo-cinétiques du système biphasé composé d'interaction/ U_3Si_2 .

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1 : U_3Si_2	0,45	0,3	0,8789
3 : CI	0,25	0,1667	0,1211

Tableau 5.7 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 5.6

L'évolution de la fraction du composé d'interaction prédite par le calcul champ de phase est représentée en bleu sur la Figure 5.5. Après un court transitoire, la croissance semble parabolique comme attendue.

Pour comparer la cinétique obtenue à la solution d'Atkinson, nous avons procédé de la façon suivante.

- (i) En premier lieu, nous avons supposé que la composition du précipité est celle de l'équilibre final, de telle sorte que l'extrémité de la conode opérative (en bleu sur la section ternaire, Fig. 5.6) est située sur la limite de solubilité du CI, coïncidant avec l'extrémité de la conode d'équilibre finale (pointillés noirs sur la Fig. 5.6).
- (ii) En second lieu, nous avons estimé la constante de croissance η^* à partir du « fit » de la courbe de croissance, sachant que théoriquement $x^* = \eta^* \sqrt{t}$. Nous n'avons considéré pour cela que le premier tiers de la simulation ($t \leq 1 \times 10^5 \text{ s}$) avant que les effets de bord ne deviennent prépondérants. Nous obtenons $\eta^* = 2,05 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$ (intervalle de confiance de $\pm 0,03 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$ à 99 %).

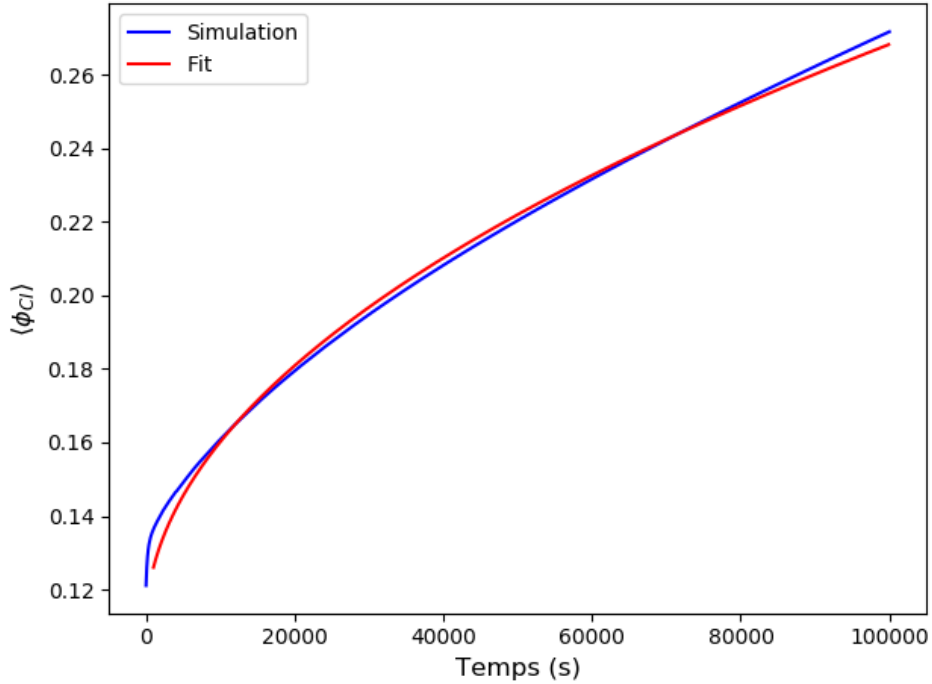


Figure 5.5 – Évolution en fonction du temps de la fraction de phase du composé d’interaction dans U_3Si_2 analytique (rouge) et calculé (bleu).

Connaissant c_s^{p*} et η^* , on résout le système d’équations 5.10-5.11 pour obtenir les concentrations côté matrice : $c_1^{m*} = 0,603$ et $c_2^{m*} = 0,312$. La conode opérative résultante est représentée en bleu sur la section isotherme de la Figure 5.6. On peut noter qu’il ne s’agit pas d’une conode d’équilibre. On peut d’ores et déjà mettre en doute l’hypothèse selon laquelle le précipité ne change pas de concentration au cours de la croissance.

Pour des temps courts ($t = \mathcal{O}(1s)$), la conode calculée (rouge) est relativement proche de celle d’Atkinson. Elle se situe sous la conode d’équilibre finale (pointillés passant par la croix verte) et atteint l’équilibre en 10s environ (à la précision de la détermination des concentrations près). Entre 10s et 100s, la conode opérative passe au-dessus de la conode d’équilibre finale, les concentrations en U (c_1) diminuant à l’interface au cours du temps. Corrélativement, la concentration en Si à l’interface dans U_3Si_2 augmente. Ce processus se poursuit jusque vers 1×10^5 s. Au-delà, la conode entame un retour lent vers la conode d’équilibre finale, qui n’est pas encore atteinte à 3×10^5 s, temps final simulé.

L’évolution de la conode opérative est clairement plus complexe que ce qu’on pouvait attendre du modèle d’Atkinson. La raison principale est la variation au cours du temps de la concentration dans le précipité, en désaccord avec l’hypothèse du modèle d’Atkinson. On peut observer cette variation très clairement sur les profils de concentration à la Figure 5.7 : si dans l’ensemble le précipité de CI est homogène en Si et U, comme on l’espérait en ayant choisi des diffusivités D_{ss} mille fois plus grandes que dans la matrice, la concentration évolue au cours du temps. On peut noter des pics de ségrégation en Si aux interfaces ($t = 1 \times 10^4$ s et $t = 1 \times 10^5$ s) similaires à ceux étudiés au Chapitre 4, et dont l’impact sur le chemin cinétique n’est pas clair et serait peut-être à l’origine du comportement cinétique particulier de notre système.

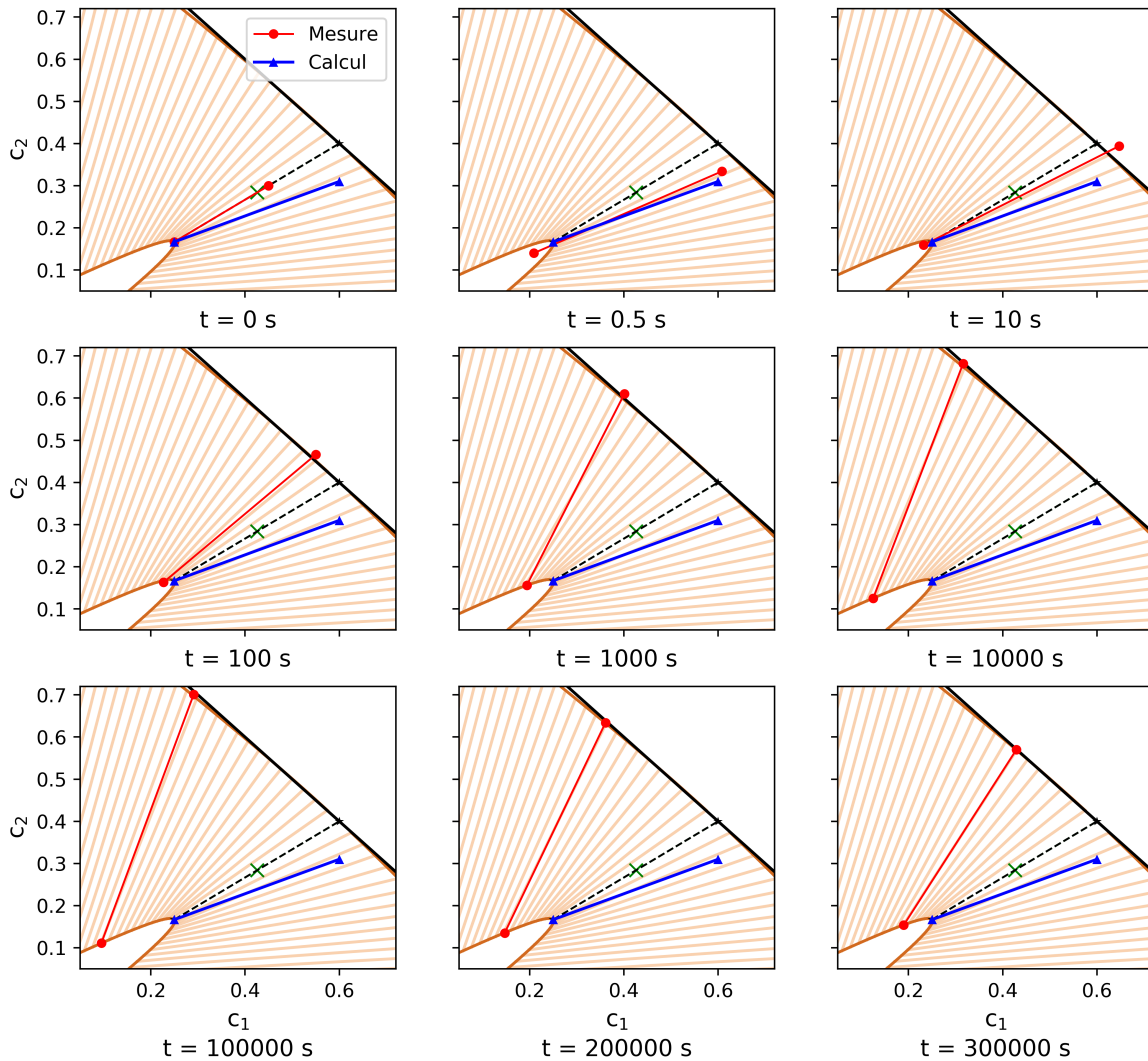


Figure 5.6 – Évolution au cours du temps des conodes opératives entre le composé d’interaction et U_3Si_2 : (rouge) simulation, (bleu) Atkinson. Croix verte : composition nominale. Pointillés noirs : conode d’équilibre finale.

Les pistes alternatives pour expliquer ce chemin cinétique très différent de ce qu’on attend d’un système ternaire, avec l’absence d’un régime permanent où la conode opérative reste constante, sont les suivantes. En premier lieu, on pourrait penser que les effets de bord seraient à l’origine de la variation au cours du temps de la conode opérative, comme nous l’avons vu au Chapitre précédent (par ex. Fig. 4.14). Si l’interaction des champs de diffusion sont visibles pour les temps longs ($t \geq 1 \times 10^5$ s), ce n’est pas le cas pour les temps plus courts (par ex. à $t = 1 \times 10^4$ s en orange sur la Fig. 5.7), alors que la conode opérative a déjà largement dévié d’un hypothétique régime permanent proche de la conode d’Atkinson. En second lieu, on ne peut exclure que l’interface soit légèrement hors équilibre, en raison du choix d’une valeur de L_ϕ du même ordre de grandeur que la mobilité chimique la plus grande, même si ce n’est pas ce que suggère la position de la conode opérative sur la section ternaire, aux imprécisions de la méthode utilisée pour déterminer les concentrations d’interface (Fig. 4.11). De manière purement spéculative, on pourrait imaginer que ce faible écart à l’équilibre entraîne de fortes variations de la conode opérative en raison de la topologie particulière de la limite de solubilité du CI.

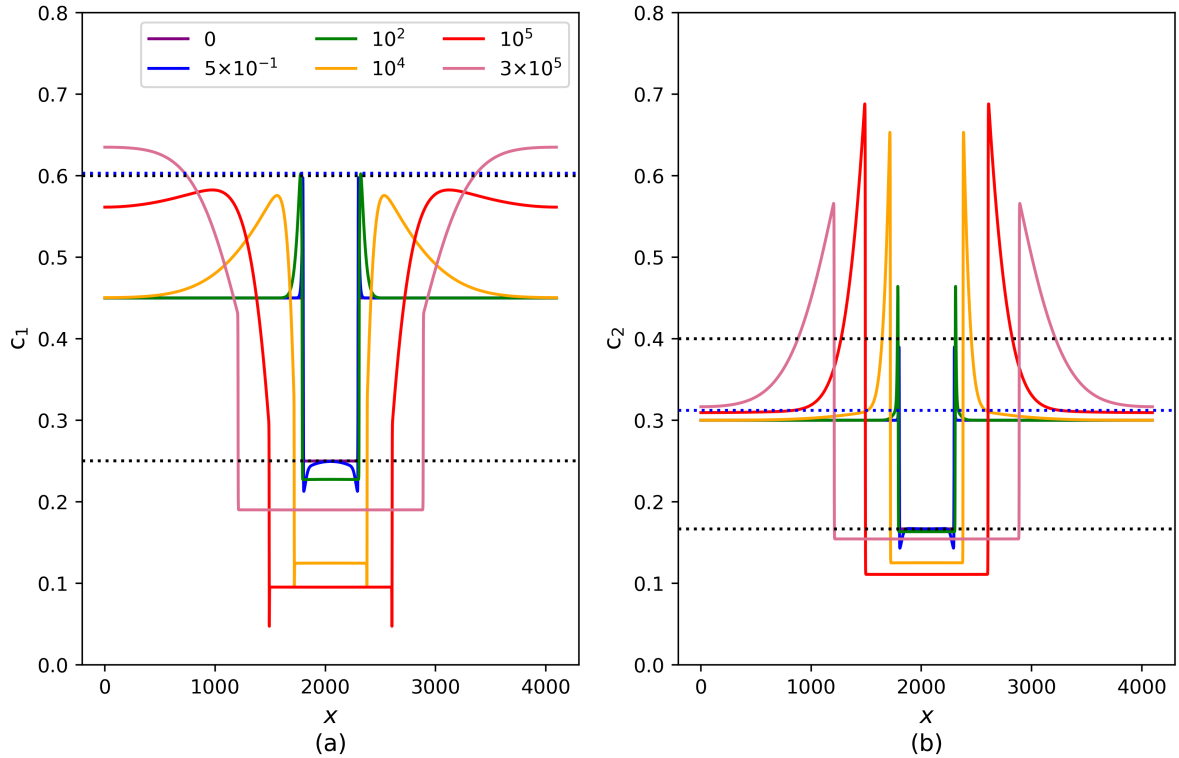


Figure 5.7 – Profils de concentration en (a) Si (c_1) et (b) U (c_2) à différents instants de la croissance. Les pointillés noirs représentent les valeurs des concentrations finales attendues théoriquement, les pointillés bleus la conode calculée selon la méthode d’Atkinson.

1.3 Calibrage du composé d’interaction

Lors des simulations, il est envisageable de rendre compte de l’irradiation et donc favoriser thermodynamiquement la croissance du composé d’interaction en baissant l’ellipsoïde d’énergie libre de cette phase vis-à-vis des autres. Dans l’expression de f_{chim} , nous pouvons choisir $g^{\text{Al}} = g^{\text{U}_3\text{Si}_2} = 0$ et $g^{\text{CI}} < 0$. Comme schématisé sur la Figure 5.8, abaisser la densité d’énergie libre du CI engendre un gradient de concentration au sein du composé d’interaction, dont l’amplitude en concentration est matérialisée par la double flèche violette.

Plus l’énergie libre du composé d’interaction est basse par rapport à celle des autres phases, plus le gradient de concentration est important. Les mesures dans la littérature (Chap. 1) suggèrent que les compositions du composé d’interaction, qu’il soit cristallin ou amorphe, se situent entre celles d’ $\text{U}(\text{Al}, \text{Si})_3$ et d’ $\text{U}(\text{Al}, \text{Si})_4$. En particulier, Leenaers et al. [18] affirment avoir atteint cette dernière composition en l’absence de consommation d’uranium. Dès lors, les valeurs cibles des concentrations sont les suivantes : la concentration en uranium doit être comprise entre 0,2 et 0,25 et celle du silicium entre 0,1333 et 0,1667.

La Figure 5.9 présente les profils de concentration dans le composé d’interaction pour différents décalages de l’énergie libre du CI. Comme attendu, les gradients de concentration sont d’autant plus importants que l’énergie libre du composé d’interaction est basse. Ils sont à comparer aux bornes visées représentées par les pointillés noirs. Pour la concentration c_1 en uranium, une baisse d’énergie de 1200 J/m^3 est la meilleure option, tandis que pour la concentration c_2 en

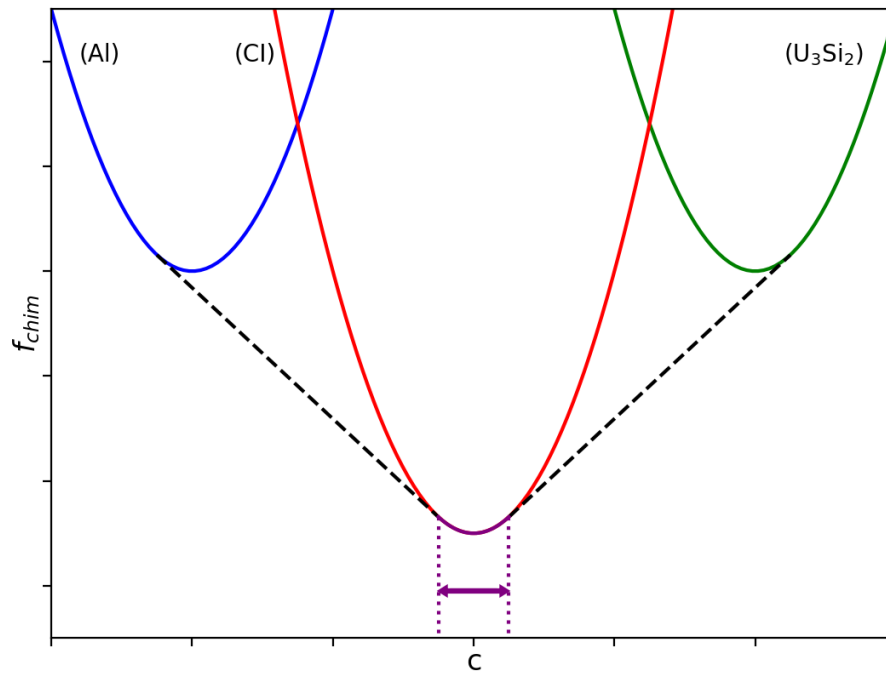


Figure 5.8 – Énergies libres des 3 phases du système en fonction d’une concentration représentative, et tangentes communes (pointillés). Flèches violettes : amplitude de la variation de concentration dans le composé d’interaction.

silicium, 900 J/m^3 constitue le meilleur paramétrage.

Contrairement au schéma de principe de la Figure 5.8, l’écart de concentration observé dans le composé d’interaction n’est pas symétrique vis-à-vis du minimum d’énergie libre : les bornes supérieures du gradient varient moins que les bornes inférieures avec la baisse d’énergie libre du CI. Il s’agit simplement d’une conséquence de la rotation de la forme ellipsoïdale.

Nous faisons le choix de privilégier un profil n’excédant pas les valeurs cibles, ce qui disqualifie la courbe correspondant à 1000 J/m^3 . La paramétrisation du composé d’interaction est donc la suivante :

- l’ellipse a un rapport d’aspect de 10 (§1.1) ;
- le minimum d’énergie libre correspond à la stœchiométrie de $\text{U}(\text{Al}, \text{Si})_3$ ($c_1 = 0,2326$; $c_2 = 0,1550$) ;
- l’énergie libre du CI est baissée de 900 J/m^3 .

La concentration en uranium est alors comprise entre 0,208 et 0,248 et celle du silicium entre 0,132 et 0,166.

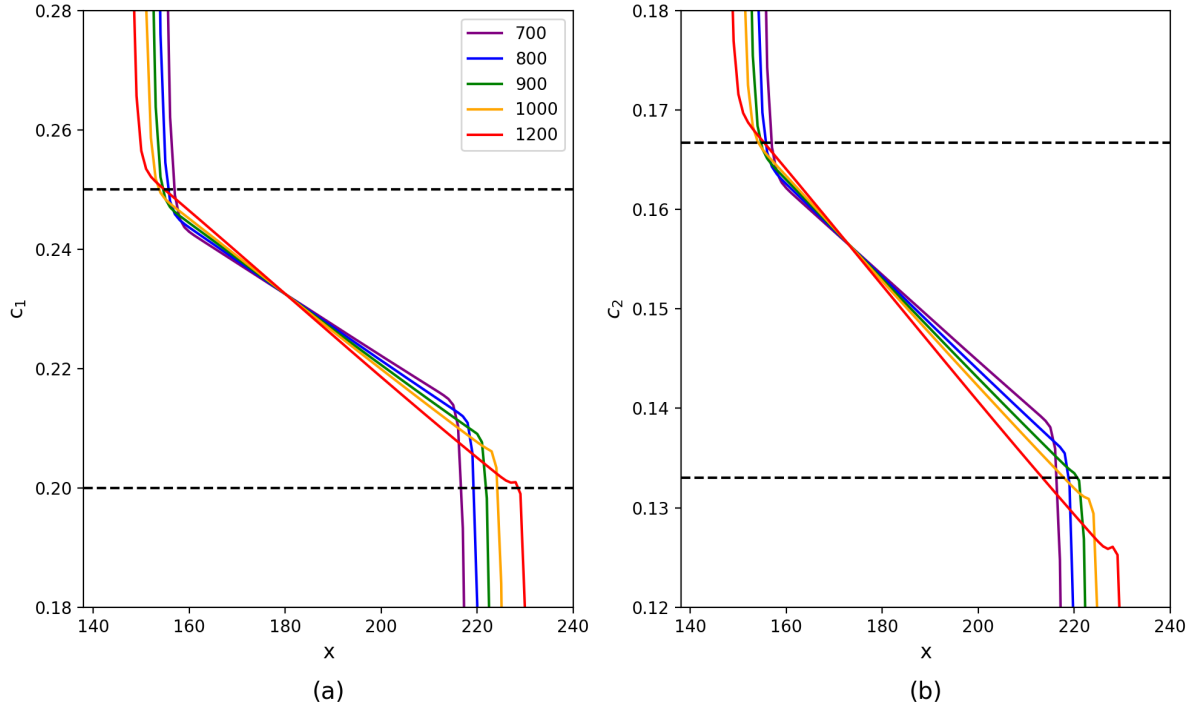


Figure 5.9 – Profils des concentrations à $t = 1 \times 10^5$ s (a) en uranium (c_1) et (b) en silicium (c_2) dans le composé d’interaction, pour plusieurs différences de hauteur $g^{\text{Al}} - g^{\text{CI}}$ (en J/m^3).

2 - Croissance 1D du composé d’interaction

Les derniers paramètres à fixer sont les coefficients d’interdiffusion de l’uranium et du silicium dans les trois phases considérées. Nous utilisons ces grandeurs comme des variables d’ajustement pour retrouver les ordres de grandeur des lois de croissance de la littérature.

2.1 Diffusivités égales dans les trois phases

Dans un premier temps, nous faisons le choix de coefficients d’interdiffusion tous égaux et nous procédons à la simulation correspondant aux paramètres donnés dans le Tableau 5.8. Nous avons conservé le même rapport $L_\phi/\max(L_s)$ constant que dans les simulations précédentes. La boîte est discrétisée en 2048 nœuds. Les profils sont initialisés en considérant les valeurs du Tableau 5.9 : il faut souligner que la composition du composé d’interaction est initialement homogène. Le pas de temps est de 40 s pour un temps total de 1×10^9 s.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m^3	K_2^i J/m^3	ψ^i	g^i J/m^3	$D_1^i = D_2^i$ m^2/s
1 : U_3Si_2	0,6	0,4	10^5	10^6	-45°	0	10^{-17}
2 : Al	0	0	10^6	10^6	0°	0	10^{-17}
3 : CI	0,2326	0,1550	10^5	10^6	$33,69^\circ$	-900	10^{-17}

Tableau 5.8 – Paramètres thermo-cinétiques du système triphasé Al/CI/ U_3Si_2 avec diffusivités égales dans toutes les phases.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1 : U_3Si_2	0,6	0,4	0,53
2 : Al	0	0	0,44
3 : CI	0,2326	0,1550	0,03

Tableau 5.9 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 5.8.

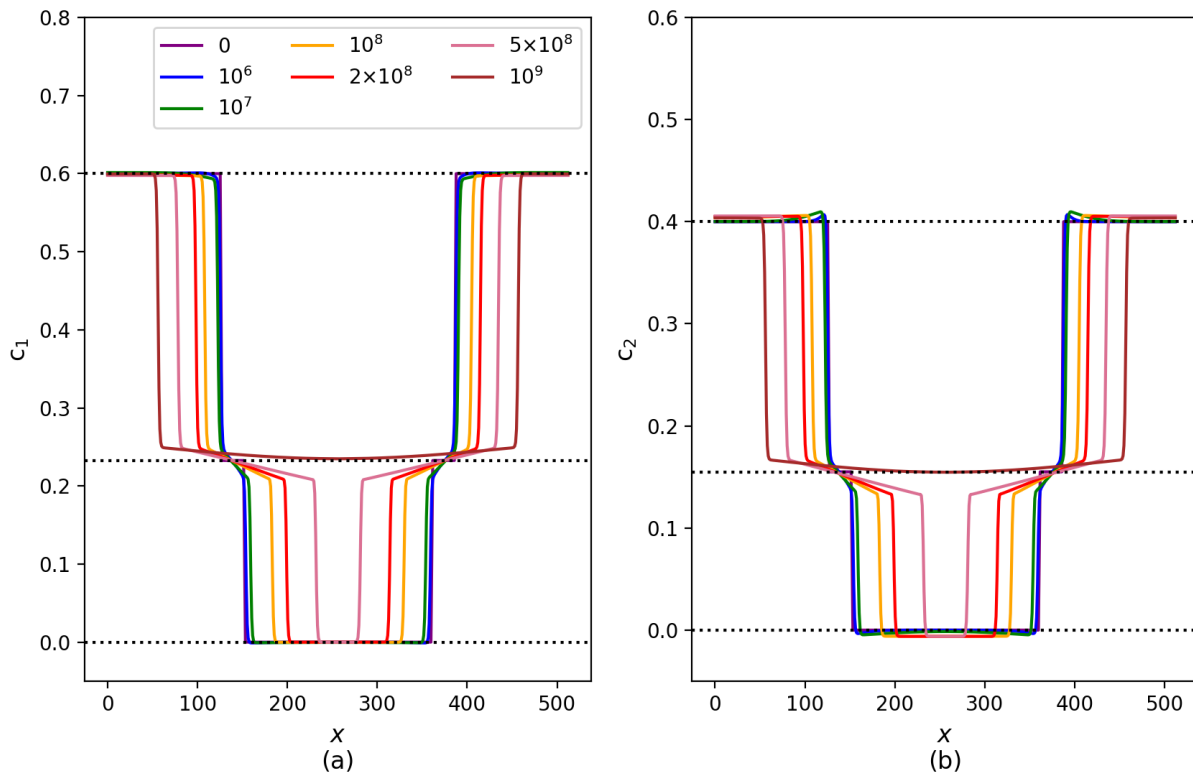


Figure 5.10 – Profils de concentration en (a) U (c_1) et (b) Si (c_2) à différents temps (en s).

La Figure 5.10 présente les profils des concentrations en uranium (c_1) et en silicium (c_2). Le combustible U_3Si_2 est à l'« extérieur », la matrice aluminium à l'« intérieur », et le composé d'interaction entre les deux. La croissance du composé d'interaction n'est visible qu'à partir de 1×10^7 s (en vert), quand un gradient de concentration relativement constant s'est instauré dans le composé d'interaction. Sa croissance est plus rapide du côté de la matrice aluminium, en accord avec la stoechiométrie puisqu'il faut à minima 7 moles d'aluminium pour 1 mole d' U_3Si_2 pour former le composé d'interaction. À la fin de la simulation, la matrice aluminium a été totalement consommée et les deux phases restantes continuent à évoluer vers un équilibre biphasé où la composition du composé d'interaction est homogène et constante.

Pendant la croissance du composé d'interaction, les profils de concentration dans U_3Si_2 et dans l'aluminium évoluent. De manière générale, la concentration en uranium dans ces deux phases évolue moins que celle en silicium. On observe une légère déplétion en uranium au niveau de

l'interface entre U_3Si_2 et le composé d'interaction pour $t \approx 1 \times 10^7$ s, alors que la concentration en uranium reste nulle dans la matrice aluminium. Pour le silicium, on peut noter la présence de pics dans U_3Si_2 , proche de l'interface avec le CI, conduisant à l'enrichissement du combustible en Si ($c_2 > 0,4$ aux temps longs). Dans la matrice, la concentration en Si reste homogène, mais prend des valeurs légèrement inférieures à 0.

La cinétique de croissance du composé d'interaction peut être comparée aux lois de croissance de la littérature. Pour rappel, les lois cinétiques de Kim et al. [9] et de l'Argonne National Laboratory implémentée dans le code MAIA [34] s'écrivent respectivement :

$$Y^2[\mu m^2] = 2,2 \times 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-40,6 \times 10^3}{RT}\right) \cdot f^{0,5} \cdot t \quad (5.13)$$

$$Y^2[m^2] = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{T}\right) \cdot f^p \cdot t \quad (5.14)$$

où Y est l'épaisseur moyenne du composé d'interaction et f la densité de fission.

En considérant qu'un réacteur de recherche fonctionne de manière nominale pour des températures comprises entre 80 et 200 °C et des densités de fission entre 1×10^{13} et $5 \times 10^{14}/(cm^3 s)$ [9], on peut calculer des intervalles pour les constantes de croissance (en $m/s^{1/2}$) :

- $[2,61 \times 10^{-10}; 4,02 \times 10^{-9}]$ pour Kim,
- $[1,50 \times 10^{-10}; 2,30 \times 10^{-9}]$ pour la loi dans MAIA.

Les gammes de temps sur lesquelles ces lois s'appliquent sont comprises entre 6×10^6 et 4×10^7 s, soit entre 70 et 460 jours environ (en moyennant les températures et les densités de fission sur la période).

Dès lors, nous pouvons tracer les courbes de croissance du composé d'interaction pour plusieurs valeurs de diffusivités et les comparer à ces lois. C'est ce qui est représenté en échelle log-log sur la Figure 5.11 (l'épaisseur initiale y a été retranchée). Comme attendu, plus la diffusivité dans les phases est forte et plus la croissance du composé d'interaction est rapide. L'allure des courbes est identique pour l'ensemble des cas : la première étape est un transitoire dont la durée croît avec les diffusivités décroissantes (par ex. pour $D = 1 \times 10^{-16} m^2/s$, le transitoire dure environ 1×10^8 s). Pour des temps plus longs, un régime en \sqrt{t} s'établit : les courbes calculées deviennent parallèles aux lois données par Kim et MAIA et correspondent au régime que nous avons qualifié de permanent où les interfaces sont à l'équilibre.

Si nous considérons les durées classiques d'irradiation, délimitées par les deux lignes verticales, les diffusivités testées supérieures à $5 \times 10^{-18} m^2/s$ donnent des épaisseurs de composé d'interaction en accord avec les lois de la littérature. Les valeurs utilisées sont clairement bien supérieures aux quelques données de la littérature (Tab. 5.10). Deux facteurs peuvent être invoqués pour justifier ces différences. D'une part, il est probable que l'irradiation contribue à l'augmentation des coefficients de diffusion [90]. D'autre part, il est possible que la structure amorphe du combustible et du composé d'interaction accélère la diffusion dans ces phases.

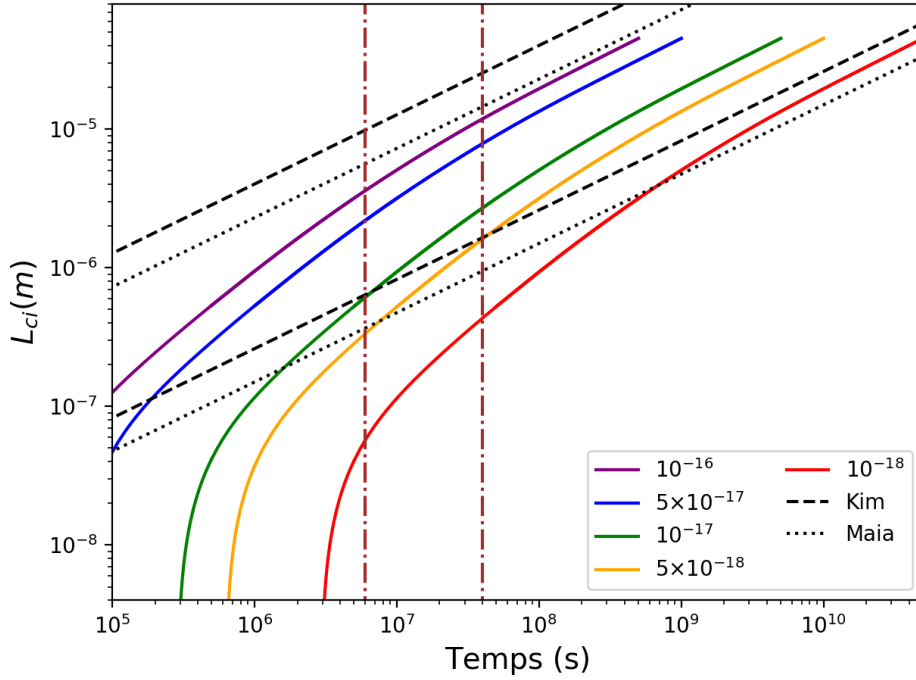


Figure 5.11 – Épaisseur du CI en fonction du temps pour différents coefficients d’interdiffusion (en m^2/s) et telles que prédites par les lois de Kim et de MAIA (Éqs. 5.13-5.14). Les droites verticales délimitent les temps d’irradiation usuellement étudiés.

Températures °C	D_{Si} dans Al [91] m^2/s	D_{U} dans U_3Si_2 [36] m^2/s	D_{Si} dans U_3Si_2 [36] m^2/s
80	3×10^{-24}	$6 \times 10^{-47} - 9 \times 10^{-24}$	$3 \times 10^{-54} - 5 \times 10^{-39}$
200	6×10^{-20}	$2 \times 10^{-36} - 2 \times 10^{-19}$	$1 \times 10^{-41} - 2 \times 10^{-30}$

Tableau 5.10 – Diffusivités dans les trois phases étudiées.

2.2 Diffusivités supérieures dans U_3Si_2 et Al par rapport au CI

Comme nous venons de le voir, l’utilisation d’un unique coefficient de diffusion pour toutes les phases n’est pas forcément la paramétrisation la plus judicieuse. Dans cette partie, nous faisons un choix différent. Nous fixons les coefficients de diffusion dans U_3Si_2 et dans Al à $5 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$, soit une valeur égale à cinq fois la borne supérieure des valeurs testées précédemment, afin de pouvoir étudier des diffusivités plus faibles dans le composé d’interaction. La boîte de simulation 1D est discrétisée en 512 nœuds. Les profils initiaux sont construits avec les valeurs du tableau 5.12 : les concentrations sont homogènes par phase et correspondent aux minima des énergies libres. Le pas de temps utilisé est de 0,75 s et le temps total de 2×10^8 s. Les paramètres thermo-cinétiques sont donnés dans le Tableau 5.11. La mobilité des champs de phase $L_\phi = 2,5 \times 10^{-7} \text{m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ est choisie de telle sorte à valoir environ dix fois la plus grande mobilité chimique. Nous avons fait varier la diffusivité du composé d’interaction entre 1×10^{-19} et $1 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	g^i J/m ³	$D_1^i = D_2^i$ m ² /s
1 : U ₃ Si ₂	0,6	0,4	10 ⁵	10 ⁶	-45°	0	5 × 10 ⁻¹⁶
2 : Al	0	0	10 ⁶	10 ⁶	0°	0	5 × 10 ⁻¹⁶
3 : CI	0,2326	0,1550	10 ⁵	10 ⁶	33,69°	-900	1 × 10 ⁻¹⁸

Tableau 5.11 – Paramètres thermo-cinétiques du système triphasé Al/CI/U₃Si₂ avec diffusivité 500 fois plus faible dans le CI.

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$z^i(t=0)$
1 : U ₃ Si ₂	0,6	0,4	0,492
2 : Al	0	0	0,406
3 : CI	0,2326	0,1550	0,102

Tableau 5.12 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 5.11

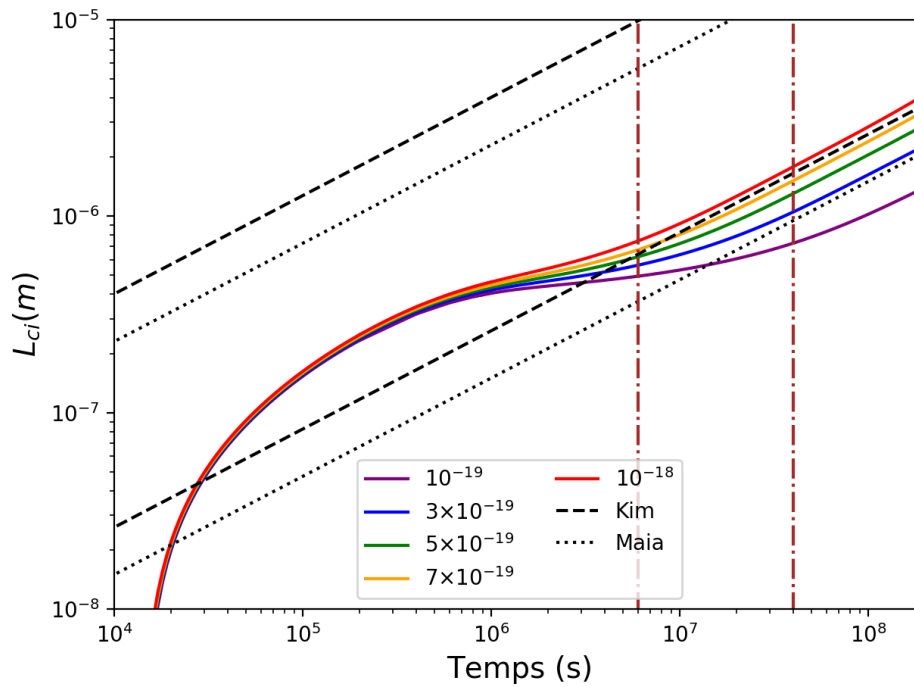


Figure 5.12 – Épaisseur du CI en fonction du temps pour différents coefficients d'interdiffusion dans le CI (en m²/s), inférieurs à ceux dans Al et U₃Si₂. Les droites verticales délimitent les temps d'irradiation usuellement étudiés.

Les courbes cinétiques sont tracées en échelle log-log sur la Figure 5.12. Plus la diffusivité dans le composé d'interaction est élevée et plus sa croissance est rapide. À nouveau, on peut distinguer deux étapes. La première correspond au transitoire initial. La seconde ($t > 5 \times 10^7$ s) est une cinétique contrôlée par des phénomènes de diffusion, avec une loi de croissance en \sqrt{t} (pente 1/2) comme les lois de la littérature. Le transitoire est plus complexe que précédemment. Il peut à son tour être subdivisé en deux parties. La première ($t < 2 \times 10^5$ s) est indépendante

de la diffusivité dans le CI : elle correspond à une croissance super-parabolique à partir d'une vitesse initiale nulle. Dans un deuxième temps de l'étape transitoire ($t \in [1 \times 10^6 \text{ s}; 5 \times 10^6 \text{ s}]$), on observe un ralentissement de la croissance dans lequel les diffusivités dans le CI semblent jouer un rôle dans la mesure où les différentes courbes se séparent. Par ailleurs, si l'on compare les deux courbes rouges des Figures 5.12 et 5.11 correspondant aux mêmes coefficients de diffusion dans le CI, on retrouve la hiérarchie des vitesses en fonction de celle des diffusivités dans le combustible et l'aluminium. Enfin, contrairement aux cas de la Figure 5.11, les cinétiques pour $D^3 \geq 5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ sont en régime permanent sur l'échelle de temps où les cinétiques empiriques ont été déterminées.

Afin de mieux comprendre les cinétiques, nous avons tracé sur la Figure 5.13 les profils de concentration dans les trois phases à différents instants, pour $D_1^3 = D_2^3 = 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$.

Initialement, les concentrations étant homogènes par phase, les interfaces sont hors équilibre. Durant la première étape du régime transitoire ($t < 1 \times 10^6 \text{ s}$, courbes violette, bleue, verte et jaune), les interfaces du côté du combustible (en haut) et de l'aluminium (en bas) tendent à se mettre localement à l'équilibre. Les profils dans ces phases évoluent fortement durant cette première étape, les diffusivités y étant grandes. Dans l'aluminium, les profils en forme de cuvette (inversée) dont la profondeur diminue avec le temps sont typiques d'un processus où l'interface en équilibre local pilote un déplacement d'interface. En revanche, on peut noter des profils plus complexes dans le combustible, complexité déjà observée dans cette phase (Fig. 5.7) et associée à la topologie particulière de l'équilibre entre le CI et le combustible (Fig. 5.6). Durant cette étape, on observe que les profils dans le CI évoluent beaucoup plus lentement, en accord avec les diffusivités qui y sont 500 fois plus faibles. Ce n'est qu'à la fin de cette première étape que les interfaces dans le CI semblent s'approcher d'un équilibre local (courbes orange et rouge).

Pour des temps plus longs ($t \in [1 \times 10^6 \text{ s}; 1 \times 10^7 \text{ s}]$), les concentrations s'homogénéisent dans le combustible et l'aluminium (courbes rouge et rose). Le composé d'interaction ne présente toujours pas de gradients constants, caractéristiques du régime permanent. Les gradients aux interfaces dans les volumes attenants au CI étant plus faibles que lors de la première étape, la croissance ralentit.

Enfin, pour des temps supérieurs à $1 \times 10^7 \text{ s}$ (courbe marron), les concentrations dans les phases U_3Si_2 et Al sont homogènes et on observe des profils linéaires dans le CI. Le régime permanent est atteint où c'est la diffusion dans cette phase qui pilote la croissance en \sqrt{t} .

2.3 Influence des profils initiaux

De l'analyse précédente, il apparaît que le transitoire initial semble associé au temps nécessaire pour que les gradients dans le CI s'instaurent. Pour vérifier cette hypothèse, nous modifions les conditions initiales en imposant un gradient constant dans le composé d'interaction. Les gradients de concentration dans le CI sont construits en considérant les concentrations limites de la Figure 5.9. Nous avons repris un cas du §2.1 où les diffusivités sont toutes égales dans toutes les phases ($D_s^i = 1 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s} \quad \forall(s, i)$, courbe verte sur la Fig. 5.11), et un cas de la section précédente (§2.2) où $D_s^3 = 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ (courbe rouge sur la Fig. 5.12).

Les cinétiques dans ces différents cas sont tracés sur la Figure 5.14. Pour les deux jeux de diffusivités, les conditions initiales ne changent pas le régime de croissance en \sqrt{t} . La différence s'observe sur le régime transitoire : la croissance est initialement plus rapide lorsqu'on part de

gradients dans le CI. En revanche, dans le cas des diffusions plus faibles dans le CI, la deuxième étape du régime transitoire n'est pas impactée.

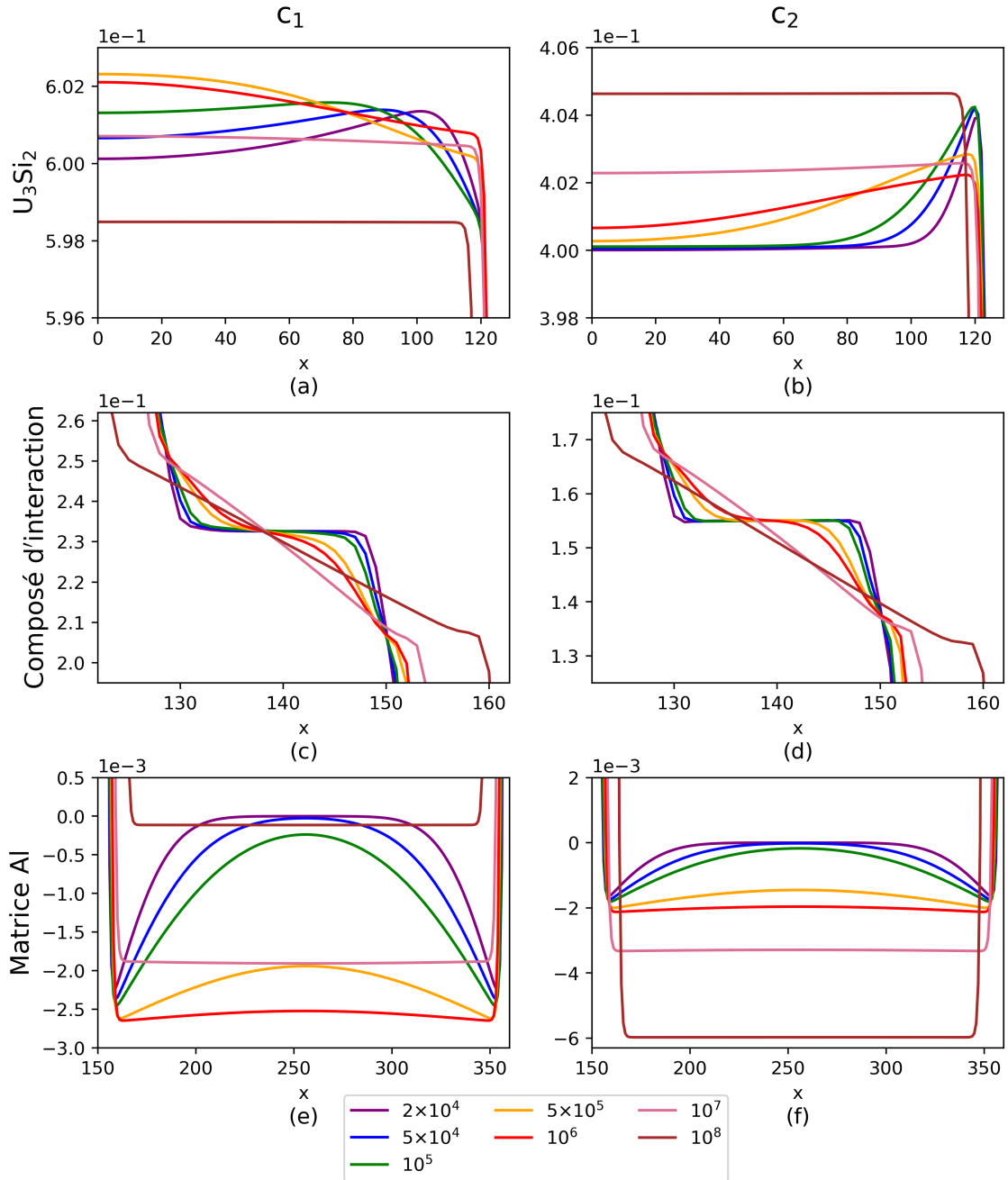


Figure 5.13 – Profils de concentration à différents instants (temps en secondes dans la légende) (gauche) en uranium (c_1) et (droite) en silicium (c_2) dans (haut) U₃Si₂, (milieu) CI et (droite) Al.

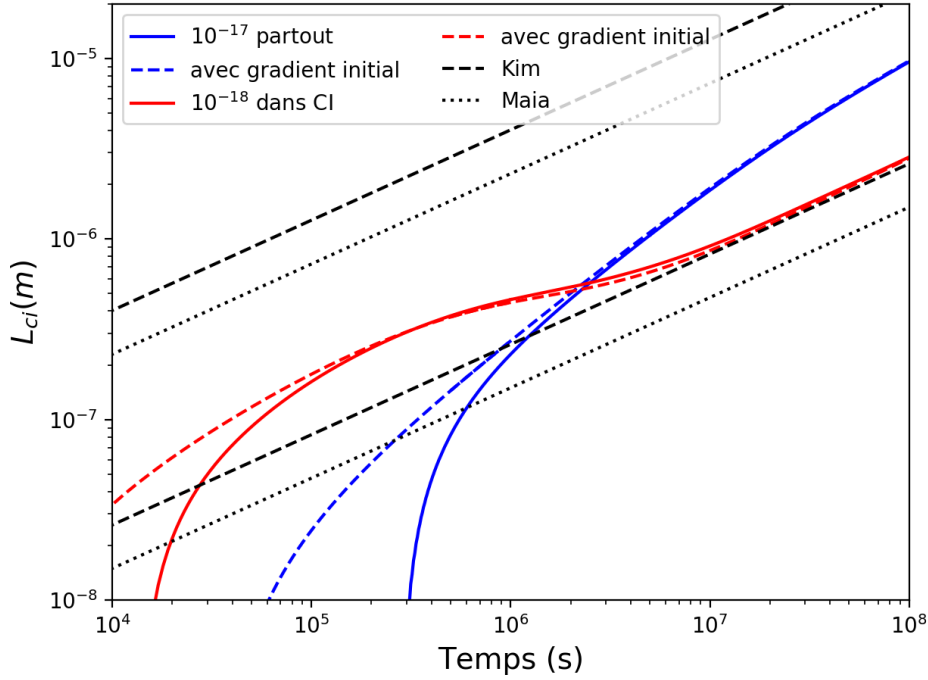


Figure 5.14 – Épaisseur du CI en fonction du temps pour différents coefficients de diffusion (en m^2/s) et deux conditions initiales dans le CI : sans gradient (traits pleins) et avec gradient constant (pointillés). Les droites verticales délimitent les temps d’irradiation usuellement étudiés.

On peut rationaliser simplement les observations des sections précédentes en calculant les temps caractéristiques nécessaires pour atteindre un régime stationnaire de diffusion dans le composé d’interaction et dans le combustible (ou Al). D’après Crank [92], on a en effet :

$$\tau \approx 0,2 \frac{l^2}{D} \quad (5.15)$$

où l est la taille caractéristique de la phase considérée ($l_{\text{U}_3\text{Si}_2} \approx 100 \mu\text{m}$ et $l_{\text{CI}} \approx 10 \mu\text{m}$) et D le coefficient d’interdiffusion.

Pour la courbe bleue, on trouve $\tau_{\text{U}_3\text{Si}_2} = 2 \times 10^8 \text{ s} > \tau_{\text{CI}} = 2 \times 10^6 \text{ s}$. Pour la courbe rouge, on obtient $\tau_{\text{U}_3\text{Si}_2} = 4 \times 10^6 \text{ s} < \tau_{\text{CI}} = 2 \times 10^7 \text{ s}$. Suivant le cas, le facteur limitant à l’œuvre dans le transitoire n’est pas le même : pour des diffusivités toutes identiques (courbe bleue), le composé d’interaction « attend » la mise en équilibre d’ U_3Si_2 et d’Al; lorsque les diffusivités sont plus faibles dans le CI, c’est l’instauration d’un gradient constant dans le CI qui contrôle la durée du transitoire initial.

Nous avons montré que le modèle thermodynamique mis en place, au prix d’un certain nombre d’hypothèses (choix et paramétrisation des énergies libres, rôle de l’irradiation, mobilités croisées $L_{ij} = 0 \dots$), met en lumière une croissance en deux temps du composé d’interaction avec d’abord un régime transitoire super-parabolique puis un régime permanent parabolique. Pour certains jeux de paramètres, la cinétique est encore en régime transitoire sur les temps d’irradiation étudiés dans la littérature. Les lois de croissance qui y sont proposées ne décrivent peut-être pas toute la complexité de la cinétique réelle, bien qu’elles puissent en constituer des approximations acceptables.

3 - Croissance 2D du composé d'interaction

Dans cette dernière partie, nous simulons l'évolution d'une microstructure 2D de particules de combustible dans une matrice Al, afin d'étudier d'éventuels effets géométriques.

3.1 Simulation de particules circulaires : effet Gibbs-Thomson

En 2D ou 3D, la courbure des interfaces modifie les équilibres par l'effet Gibbs-Thomson (voir l'Annexe E). Cet effet se manifeste par l'augmentation relative des énergies libres de phases dont la morphologie est convexe, qui s'écrit :

$$E_{\text{GT}} = \frac{\sigma}{r} \quad (5.16)$$

où σ est l'énergie d'interface et r le rayon de courbure moyen de l'interface.

Cette contribution modifie les énergies libres du composé d'interaction et du combustible et donc la paramétrisation que nous avons mise en place pour favoriser thermodynamiquement la croissance 1D du composé d'interaction, pour rendre compte de l'irradiation. De nouveaux paramètres g^i ont donc été utilisés : $g^{\text{Al}} = 1,8 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $g^{\text{CI}} = -10 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ et $g^{\text{U}_3\text{Si}_2} = -5,208 \times 10^4 \text{ J/m}^3$. Pour obtenir ces valeurs, nous avons d'abord diminué l'énergie libre d' U_3Si_2 pour compenser l'énergie de Gibbs-Thomson. Les deux autres hauteurs ont été choisies arbitrairement pour favoriser la croissance du composé d'interaction aussi bien du côté de la matrice que celui du combustible. Par ailleurs, afin de réduire la variation des concentrations dans les phases, les courbures des énergies libres ont été multipliées par 100, les rapports d'aspect restant inchangés. Les concentrations des minima d'énergie libre ne sont pas modifiées. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 5.13. La mobilité des champs de phase $L_\phi = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/(\text{J s})$, soit environ 70 fois la plus grande mobilité chimique.

Phase i	c_1^{0i}	c_2^{0i}	K_1^i J/m ³	K_2^i J/m ³	ψ^i	g^i J/m ³	$D_1^i = D_2^i$ m ² /s
1 : U_3Si_2	0,6	0,4	10^7	10^8	-45°	$-5,208 \times 10^4$	10^{-17}
2 : Al	0	0	10^8	10^8	0°	$1,8 \times 10^5$	10^{-17}
3 : CI	0,2326	0,1550	10^7	10^8	$33,69^\circ$	-10^5	10^{-17}

Tableau 5.13 – Paramètres thermo-cinétiques utilisés pour la simulation du système triphasé Al/Composé d'interaction/ U_3Si_2 en 2D.

Dans un premier temps, nous simulons la croissance du composé d'interaction autour d'une unique particule circulaire de combustible. La boîte de simulation carrée de côté $102,4 \mu\text{m}$ est discrétisée en 256×256 nœuds. Initialement, les champs de phase sont construits de sorte à former un disque de combustible au centre de la boîte, de rayon $r(t=0) = 9,6 \mu\text{m}$, entouré d'une couronne de composé d'interaction d'épaisseur $e(t=0) = 10,4 \mu\text{m}$ (Tableau 5.14). Les concentrations initiales sont homogènes par phase, avec les valeurs des minima des énergies libres. Le pas de temps utilisé est de 30 s pour un temps total de $7,5 \times 10^7$ s (soit environ 2 ans et 4 mois).

Phase i	$c_1^i(t=0)$	$c_2^i(t=0)$	$r(t=0)$ ou $e(t=0)$ μm
1 : U_3Si_2	0,6	0,4	9,6
2 : Al	0	0	–
3 : CI	0,2326	0,1550	10,4

Tableau 5.14 – Conditions initiales (concentrations et fractions de phase) des calculs correspondant au Tableau 5.13. r est le rayon de la particule de combustible et e l'épaisseur du CI.

Nous présentons les champs à différents instants de la croissance sur la Figure 5.15. Dans la première colonne, nous avons représenté la microstructure avec $\sum_{i=1}^3 i \times \phi_i$: la matrice Al apparaît en noir, le composé d'interaction en orange et U_3Si_2 en blanc. Les deux autres colonnes sont les cartographies des concentrations en U (milieu) et Si (droite) : plus la couleur est claire, plus la concentration est grande. Nous observons la croissance du composé d'interaction aux dépens de la matrice aluminium et du combustible U_3Si_2 qui est totalement consommé. Sur une simulation plus longue, le composé d'interaction aurait poursuivi sa croissance, alors que ce phénomène n'est jamais observé expérimentalement. Il serait possible de remédier à ce problème en abaissant l'énergie libre de la matrice Al. Il faut également noter que le choix des différences de hauteur entre les énergies libres est spécifique aux courbures initiales.

Nous réalisons une simulation avec les mêmes paramètres mais en considérant trois particules de combustible de même rayon que précédemment, dans une boîte plus grande de côté $153,6 \mu\text{m}$, discrétisée en 384×384 nœuds. L'évolution de la microstructure est représentée sur la Figure 5.16. Comme attendu, le comportement est le même que dans le calcul précédent, avec la consommation complète du combustible. Au dernier temps représenté, on observe la coagulation de deux particules voisines de composé d'interaction. La raison pour laquelle on n'observe pas encore de coagulation avec la particule au sommet du triangle est la construction de la microstructure initiale sur la grille. Pour des temps plus longs, on s'attend à ce que les trois particules coagulent pour évoluer vers une unique particule.

Avant que les particules ne coagulent, le calcul est redondant par rapport au calcul précédent avec une seule particule de combustible, comme on pouvait s'y attendre. En effet, la consommation du combustible est pilotée principalement par la diffusion dans le composé d'interaction et la diffusion dans la matrice Al n'a que peu d'impact sur le processus.

On peut vérifier que les évolutions de trois particules sont indépendantes les unes des autres en analysant l'évolution des aires des phases et en la comparant à celle d'une particule unique (Fig. 5.17). Que ce soit pour une ou pour trois particules, U_3Si_2 est totalement consommée au même instant. Par ailleurs, les aires pour les trois particules divisées par trois (pointillés verts) coïncident presque parfaitement avec celles pour une particule.

Nous pouvons conclure que pour peu que la microstructure soit constituée de particules dispersées dans la matrice d'aluminium, l'analyse en 1D (éventuellement en géométrie sphérique) de la croissance du composé d'interaction est suffisante.

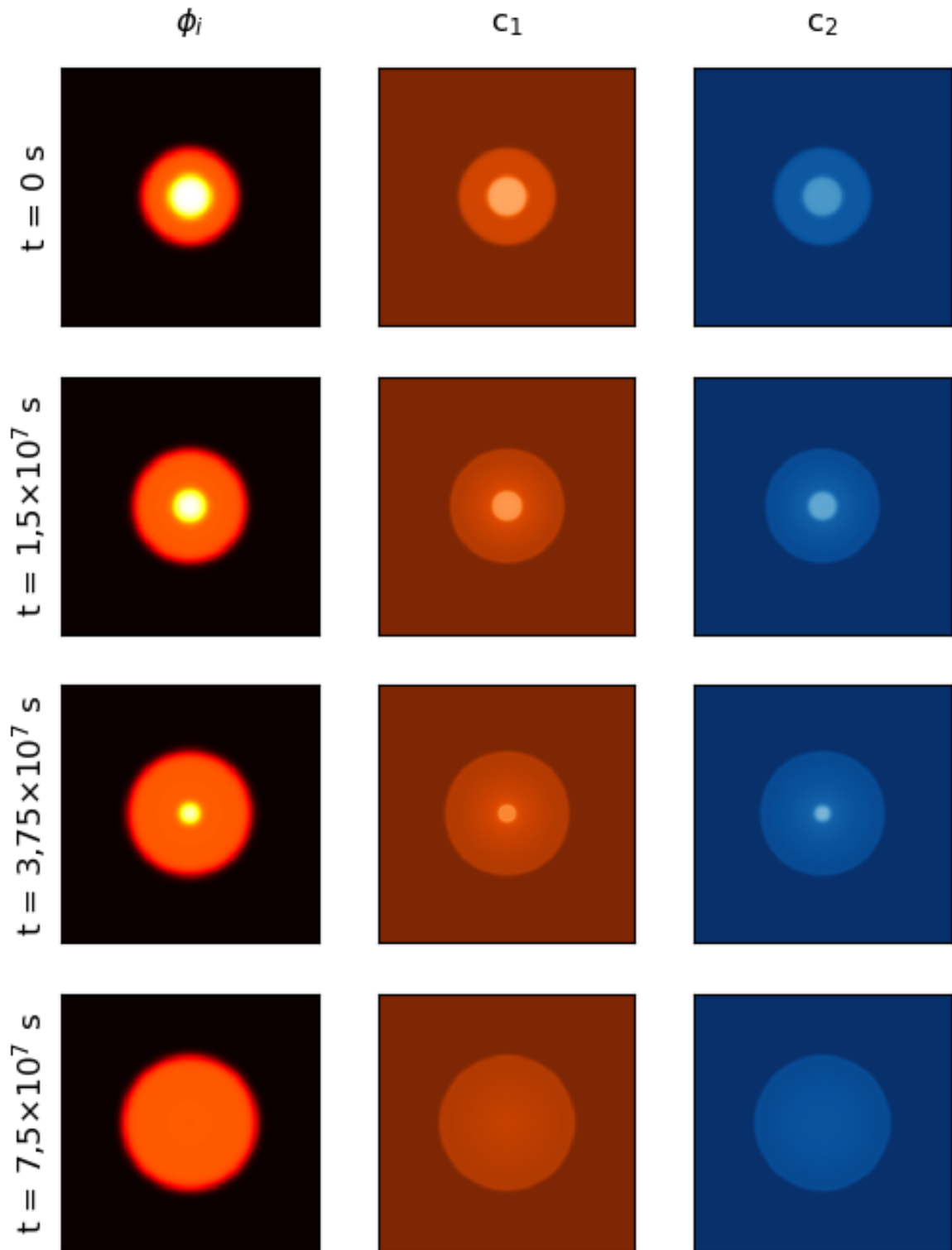


Figure 5.15 – Évolution d’une particule circulaire de combustible. Gauche : microstructure (noir = matrice, orange = Cl , U_3Si_2 = blanc). Milieu : concentration en U . Droite : concentration en Si . Plus les couleurs sont claires, plus les concentrations sont grandes.

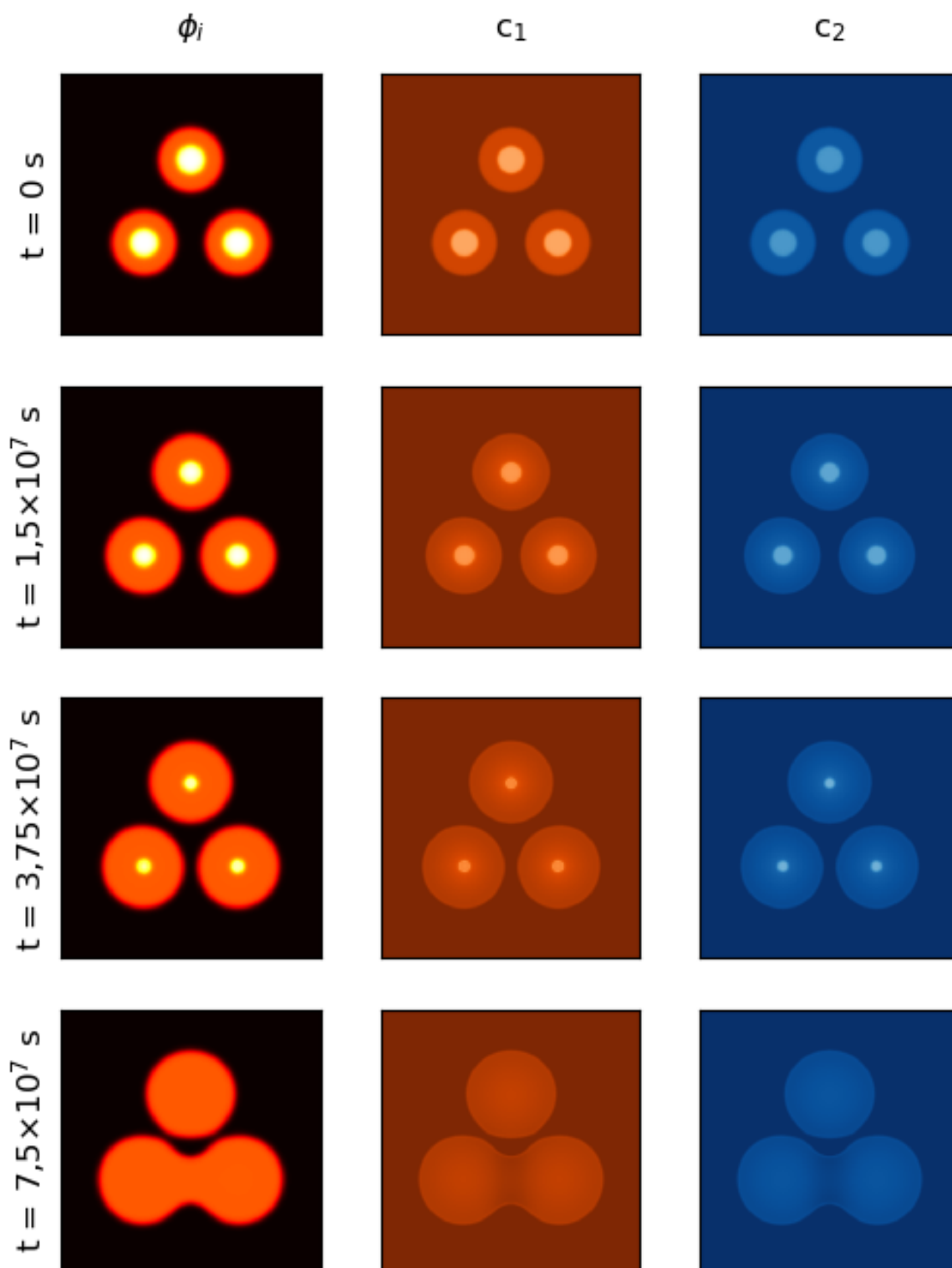


Figure 5.16 – Évolution de trois particules circulaires de combustible. Gauche : microstructure (noir = matrice, orange = Cl , U_3Si_2 = blanc). Milieu : concentration en U. Droite : concentration en Si. Plus les couleurs sont claires, plus les concentrations sont grandes.

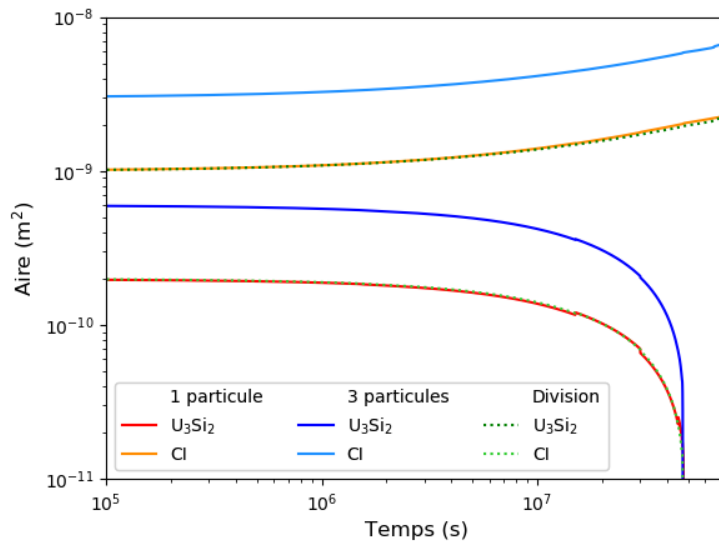


Figure 5.17 – Évolution des aires de CI et de combustible pour une (rouge) et trois (bleu) particules. Pointillés verts : aires pour trois particules divisées par trois.

3.2 Simulation d'une microstructure complexe

Pour finir, nous étudions l'évolution d'une microstructure plus proche de la réalité, composées de particules de tailles différentes et de géométries variées (par agrégation de disques). Nous utilisons les mêmes paramètres qu'à la section précédente, en considérant néanmoins une boîte plus grande de $204,8 \mu\text{m}$ de côté et discrétisée en 512×512 nœuds.

La Figure 5.18 illustre la croissance du composé d'interaction dans une telle microstructure. On observe la même séquence que pour le calcul avec trois particules. Dans un premier temps le composé d'interaction croît, à la fois dans la matrice d'aluminium et dans le combustible. La croissance est légèrement plus complexe que précédemment pour des raisons purement géométriques. La consommation de particules de combustible voisines au sein d'une même gangue de composé d'interaction est légèrement plus lente que celle d'une particule isolée. En effet, le gradient au sein du CI entre les deux particules voisines est d'autant plus atténué que les particules sont proches. Par ailleurs, on observe des effets de taille, les plus grosses particules étant consommées plus lentement : les deux particules de combustible encore présentes à $t = 7,5 \times 10^7$ s sont celles dont les tailles initiales étaient les plus grandes. La croissance du CI dans la matrice d'Al est également légèrement modifiée par des effets géométriques, le flux d'aluminium étant proportionnel à la surface extérieure du composé. À partir de $1,5 \times 10^7$ s, soit un peu moins de 6 mois (2^e rangée), nous observons la coagulation de deux CI de deux particules voisines. Nous n'avons pas fait d'étude systématique mais il est bien connu que le temps exact auquel ce type de phénomène arrive dépend de l'épaisseur d'interface. On observe un phénomène de ségrégation à la jonction : les concentrations en U et Si y sont plus faibles. Cette ségrégation est lente à se résorber et ralentit probablement la croissance externe. Enfin, l'évolution globale des particules (de combustible ou de CI) vers des disques est pilotée par l'effet Gibbs-Thomson pour diminuer l'énergie d'interface à taille donnée.

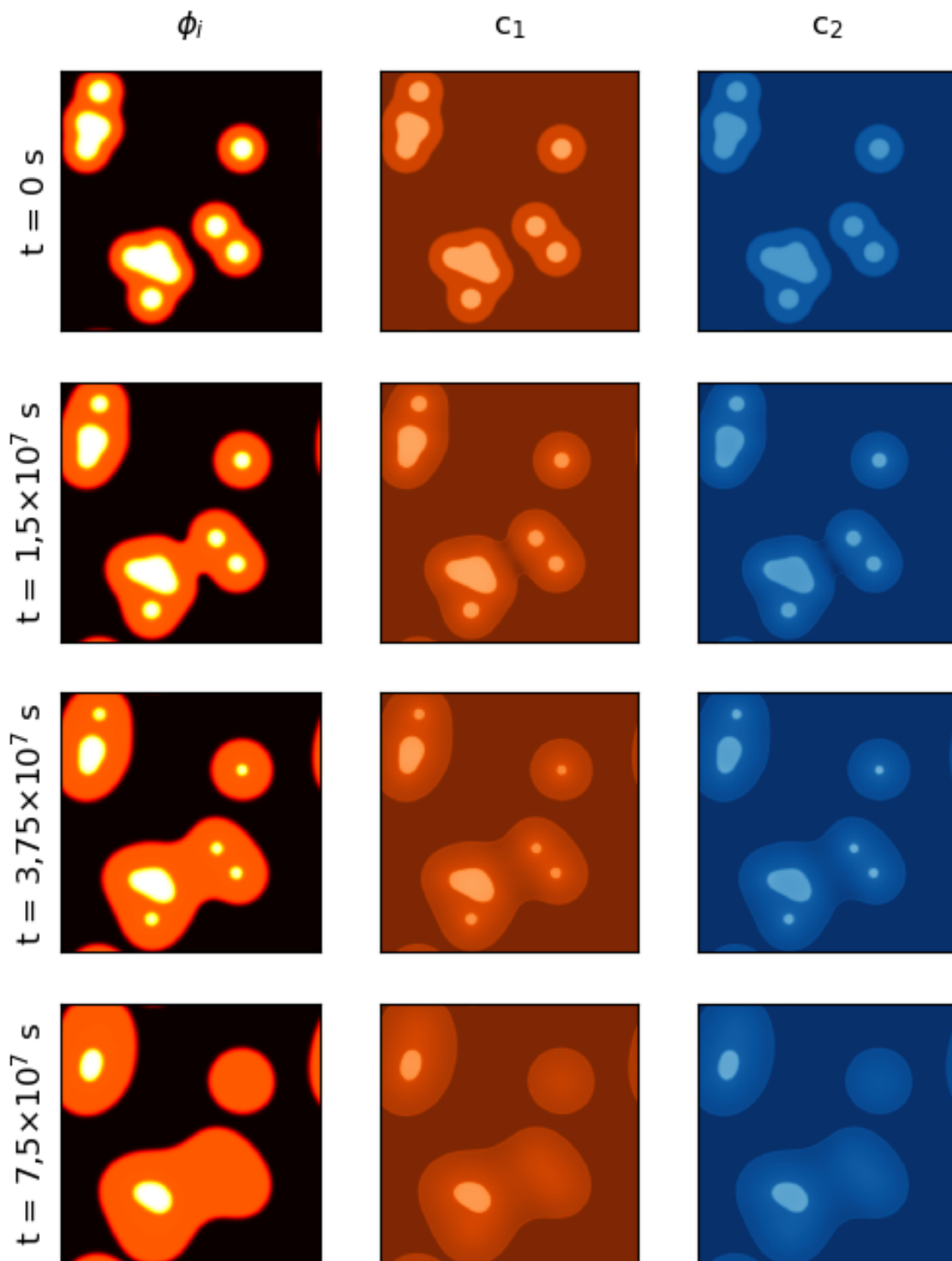


Figure 5.18 – Évolution d'une microstructure complexe. Gauche : microstructure (noir = matrice, orange = Cl , U_3Si_2 = blanc). Milieu : concentration en U . Droite : concentration en Si . Plus les couleurs sont claires, plus les concentrations sont grandes.

4 - Conclusion partielle

En conclusion, à partir de l'ensemble des travaux des chapitres précédents, nous avons pu définir une paramétrisation de référence du modèle en champs de phase pour simuler la croissance du composé d'interaction sous irradiation. Celui-ci présente un gradient de concentration dans le composé d'interaction représentatif des compositions mesurées expérimentalement.

Des simulations 1D ont permis de comparer les lois de croissance de la littérature avec le modèle implémenté. Nous avons paramétré les diffusivités pour obtenir des cinétiques dans l'intervalle des lois empiriques. Pour certains jeux de diffusivités, nous avons mis en évidence un état transitoire hyper-parabolique, encore présent aux durées d'irradiation nominales. Deux phénomènes sont à l'œuvre durant ce transitoire : la diffusion des espèces dans le combustible et la matrice d'aluminium, et la formation des gradients de concentration dans le composé d'interaction. Aux temps très longs, la croissance du composé d'interaction suit une loi en racine carrée du temps, en accord avec les lois empiriques basées sur une description simple du phénomène de diffusion.

Pour finir, nous avons simulé en 2D l'évolution d'une microstructure vraisemblable, jusqu'à la consommation totale du combustible U_3Si_2 . Si nous n'avons pas eu le temps d'exploiter plus avant le modèle, ces simulations montrent qu'il est opérationnel pour des études plus systématiques pour, d'une part identifier les quantités physiques pertinentes qu'il serait profitable de mesurer, et d'autre part de guider de nouvelles expériences.

Conclusions et Perspectives

Bilan

Au terme de cette thèse, un certain nombre d'avancées ont été réalisées dans la prédiction de la croissance sous irradiation du composé d'interaction entre la matrice aluminium et les particules de combustible U_3Si_2 , grâce à la mise en œuvre d'une stratégie multi-échelles.

Plus précisément, la littérature scientifique fait état de plusieurs composés d'interaction dans le combustible U_3Si_2 -Al des réacteurs de recherche. La variété de ces composés, en composition et en structure atomique, ont orienté nos travaux vers les méthodes de dynamique moléculaire afin de simuler, à l'échelle de quelques milliers d'atomes, l'amorphisation du composé d'interaction. La comparaison de trois structures amorphes générées différemment - par accumulation de paires de Frenkel, par introductions successives de cascades de déplacements et par fusion locale du matériau - ont permis de conclure que la meilleure description du matériau amorphe est obtenue par fusion puis trempe.

Par des calculs Monte-Carlo sur la structure amorphe générée précédemment, la courbe d'énergie libre du combustible amorphe a été déterminée en fonction de la composition en uranium et en silicium. Elle se différencie de celle du composé défini cristallin par un évasement et un décalage du minimum vers une concentration plus riche en uranium. La stœchiométrie est donc légèrement modifiée. Dans un second temps, les données thermodynamiques de type CalPhaD de la littérature ont été utilisées pour compléter la description des énergies libres des trois phases du système modélisé dans le système ternaire Al-Si-U : U_3Si_2 , composé d'interaction et matrice cfc aluminium. Dans l'espace (c_U, c_{Si}, f) , les énergies libres de ces phases ont été représentées par des ellipsoïdes.

La forme particulière de ces énergies libres a demandé un travail d'adaptation et de développement d'un modèle en champs de phase de la littérature. Il s'est avéré que cette adaptation engendrait dans certaines gammes de paramètres des ségrégations chimiques aux interfaces. Pour des discrétisations spatiales grossières, la présence de ces ségrégations modifie l'équilibre thermodynamique global en changeant la composition moyenne disponible pour l'équilibre. Nous avons trouvé un compromis en proposant des courbures d'énergies libres modérées, respectant les rapports établis aux échelles plus basses, et minimisant l'amplitude des ségrégations interfaciales. Nous avons vérifié que les cinétiques de croissance ne sont pas impactées outre mesure par ces ségrégations. En particulier, nous avons validé les cinétiques calculées dans le cas de systèmes ternaires par comparaison avec le modèle analytique de Coates.

Nous avons commencé par proposer une paramétrisation de référence afin de simuler la croissance du composé d'interaction en réacteur. L'irradiation est implicitement prise en compte par l'évasement des énergies libres des phases amorphes, par la stabilisation thermodynamique du composé d'interaction, et par l'augmentation des coefficients de diffusion de l'uranium et du silicium dans les différentes phases. À nouveau, nous avons étudié les lois cinétiques. Pour certains jeux de diffusivités, le modèle prédit un transitoire super-parabolique sur des durées d'irradiation

de l'ordre de celles réalisées en réacteur. Il est donc possible que les lois paraboliques utilisées actuellement pour prédire la croissance dans les codes macroscopiques dédiés, ne constituent qu'une approximation dont l'extrapolation aux temps plus longs pourrait s'avérer erronée. Malheureusement, nous ne pouvons pas conclure de manière définitive, les prédictions dépendant fortement du choix des coefficients de diffusion, absents de la littérature. Pour finir, nous avons simulé l'évolution d'une microstructure 2D pour estimer les éventuels effets morphologiques sur l'évolution de la microstructure. L'effet Gibbs-Thomson a requis un ajustement de la paramétrisation par rapport aux calculs 1D. Les résultats obtenus constituent une preuve de concept de la démarche implémentée dans notre travail. Ils ouvrent des perspectives pour identifier les grandeurs pertinentes qui restent à mesurer, et pour affiner les lois cinétiques macroscopiques.

Perspectives

Les Chapitres 2 et 3 ont montré, si besoin en était, l'utilité de la dynamique moléculaire pour fournir des données d'entrée aux modèles de champ de phase, notamment les énergies libres du combustible U_3Si_2 dans l'état amorphe. Les résultats ont ensuite été transposés de manière quelque peu arbitraire au composé d'interaction amorphe, en raison de l'absence de potentiel interatomique triple U-Al-Si. Le développement de ce potentiel constituerait donc une véritable avancée pour affermir et étendre la démarche implémentée dans cette thèse. Au-delà de l'énergie libre du composé d'interaction, ce potentiel permettrait d'avancer sur les points suivants :

- la modélisation de l'amorphisation du composé d'interaction à partir de sa structure atomique cristalline ;
- la détermination des énergies d'interfaces [93] ;
- La modélisation des cascades de déplacements au niveau de l'interface U_3Si_2 amorphe / matrice aluminium afin d'identifier les mécanismes de germination du composé intermédiaire ;
- la détermination des mobilités chimiques, à l'exemple de ce qui a déjà été entrepris dans des matériaux cristallins [37, 39, 90], tout en suivant une méthodologie développée pour les liquides ;
- la détermination de la conductivité thermique des phases amorphes [94] en vue d'intégrer le transport de chaleur dans le modèle de champ de phase.

Le modèle de champ de phase peut être amélioré. En premier lieu, il nous paraît judicieux d'intégrer la façon de gérer la partie chimique proposée par Kim, Kim et Suzuki [95] pour remédier aux problèmes de ségrégation interfaciale mis en évidence dans notre travail. En second lieu, on pourrait prendre en compte un nombre plus grand de phénomènes à l'œuvre dans le combustible au cours de l'irradiation, tels que schématisés sur la Figure 3.

En particulier, le modèle de champ de phase implémenté étant un modèle capable de décrire plusieurs phases, il semble possible de rajouter un paramètre d'ordre pour décrire la croissance des bulles de produits de fission, en s'inspirant des travaux de [44–47]. Cela nécessiterait évidemment d'ajouter des concentrations (par exemple celle du xénon) et d'introduire des termes source dans les équations de diffusion pour prendre en compte la production de ces espèces (au prix d'un paramétrage supplémentaire). On pourrait d'ailleurs faire de même pour l'uranium, dans la mesure où il est partiellement consommé.

Comme nous l'avons mentionné, on pourrait envisager d'adjoindre la conservation de l'énergie pour rendre compte de l'évolution de la température associée à la production de chaleur par les réactions nucléaires et à son évacuation dont l'efficacité dépend de la conductivité des phases. Cette extension serait d'un grand intérêt pour les acteurs industriels tels que le CEA. En effet, le gonflement de la plaque de combustible via la croissance du composé d'interaction est activée thermiquement. Le couplage du champ de phase et du problème thermique permettrait d'affiner les prédictions de la croissance, au-delà des conditions isothermes que nous avons considérées dans notre travail.

Enfin, les conséquences mécaniques du gonflement qui accompagne l'apparition des bulles pourraient être prédites à l'échelle de la microstructure en intégrant la mécanique au modèle. Ces différents ingrédients (thermique, élasticité et plasticité) sont d'ores et déjà disponibles dans le code dans lequel nous avons implémenté notre modèle de champ de phase.

Après l'échelle atomique et l'échelle mésoscopique, la remontée d'échelle peut être poursuivie à l'échelle millimétrique. S'il est inenvisageable d'utiliser directement les champs de phase pour aborder des échelles aussi grandes, on pourrait réaliser des calculs à l'échelle de la microstructure à partir desquels on entraînerait un méta-modèle, intégré dans un code de simulation des combustibles tel que MAIA. On pourrait ainsi penser à l'utilisation d'un processus gaussien [96], qui prédirait l'évolution de l'épaisseur moyenne du composé d'interaction en fonction des paramètres macroscopiques tels que la température. Cette thématique n'a malheureusement pas pu être abordée dans notre manuscrit bien qu'elle soit extrêmement utile et nécessaire dans le cadre de la qualification et la validation de données dans le secteur nucléaire. La propagation des erreurs au sein d'un modèle multi-échelles est un travail en soi et commence dès la construction du potentiel interatomique en dynamique moléculaire [97].

Enfin, si la méthode développée fait ses preuves par la suite et est rationalisée, elle pourrait être réitérée pour d'autres cas de croissance de composés intermédiaires sous irradiation.

A - Utilisation du potentiel U-Si

Dans l'étude que nous menons en dynamique moléculaire, nous utilisons le potentiel interatomique U-Si développé par Beeler et al. [35] avec le code LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [69]. Pour une bonne utilisation du potentiel, certaines modifications de LAMMPS sont à réaliser, les détails sont accessibles sur le site du NIST [98].

Paramètres de maille de U_3Si_2

Pour valider les modifications apportées à LAMMPS et en particulier celles pour le potentiel de Beeler et al., nous avons cherché à reproduire les résultats de la publication originale [35]. Une étude des paramètres de maille du silicium diamant, de l'uranium cubique à faces centrées (cfc) et de U_3Si_2 a donc été menée, c'est-à-dire que nous déterminons le paramètre de maille pour lequel l'énergie par atome de la structure est la plus basse et donc la plus stable. Les résultats obtenus pour le silicium et l'uranium sont représentés sur la Figure A.1. La méthode de calcul de l'énergie par atome et de l'énergie de cohésion y est aussi schématisée. Dans notre cas, ce sont les mêmes au signe près.

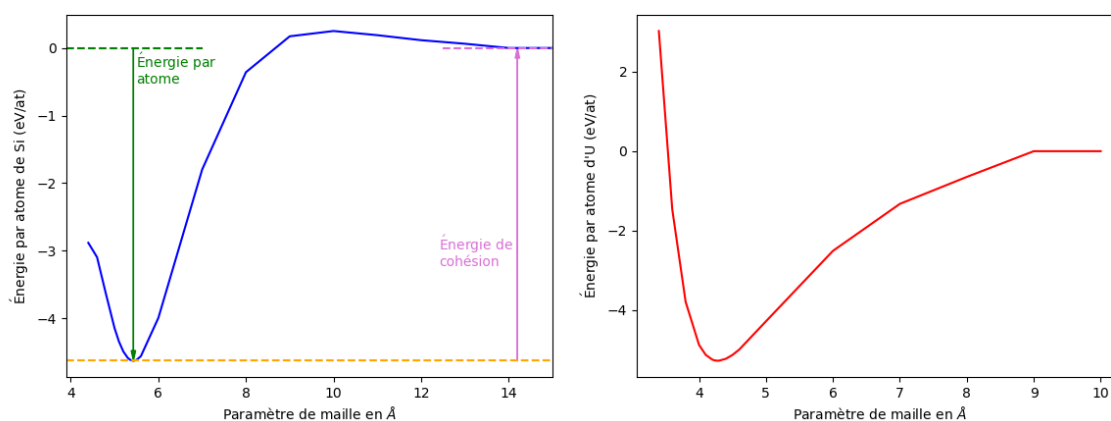


Figure A.1 – Courbes d'énergie (eV/atome) en fonction du paramètre de maille pour le silicium diamant (gauche) et l'uranium cfc (droite). La figure à gauche illustre le calcul de l'énergie par atome d'une structure atomique (différence entre le zéro et le minimum de la courbe) et celui de l'énergie de cohésion (différence entre le minimum de la courbe et son asymptote quand le paramètre de maille tend vers l'infini).

Les résultats des paramètres de maille d'équilibre et des énergies de cohésion obtenus concordent avec la publication. Nous trouvons $a = 5,43 \text{ \AA}$ et $E_c = 4,63 \text{ eV/atome}$ pour le silicium et

$a = 4,28 \text{ \AA}$ et $E_c = 5,27 \text{ eV/atome}$ pour l'uranium. Dans le cas de U_3Si_2 , comme sa maille est tétragonale, il y a deux paramètres de maille qui peuvent varier de manière indépendante, nous obtenons donc la Figure A.2. De nouveau, les résultats de la littérature ont été reproduits avec $a = b = 7,078 \text{ \AA}$ et $c = 4,063 \text{ \AA}$. L'énergie de cohésion ainsi obtenue est de $5,35 \text{ eV/atome}$. Dans le cadre de notre démarche de validation de l'utilisation du potentiel, il n'est pas apparu nécessaire de rompre le caractère tétragonal de la maille. Nous n'avons donc pas fait varier les paramètres a et b de manière indépendante.

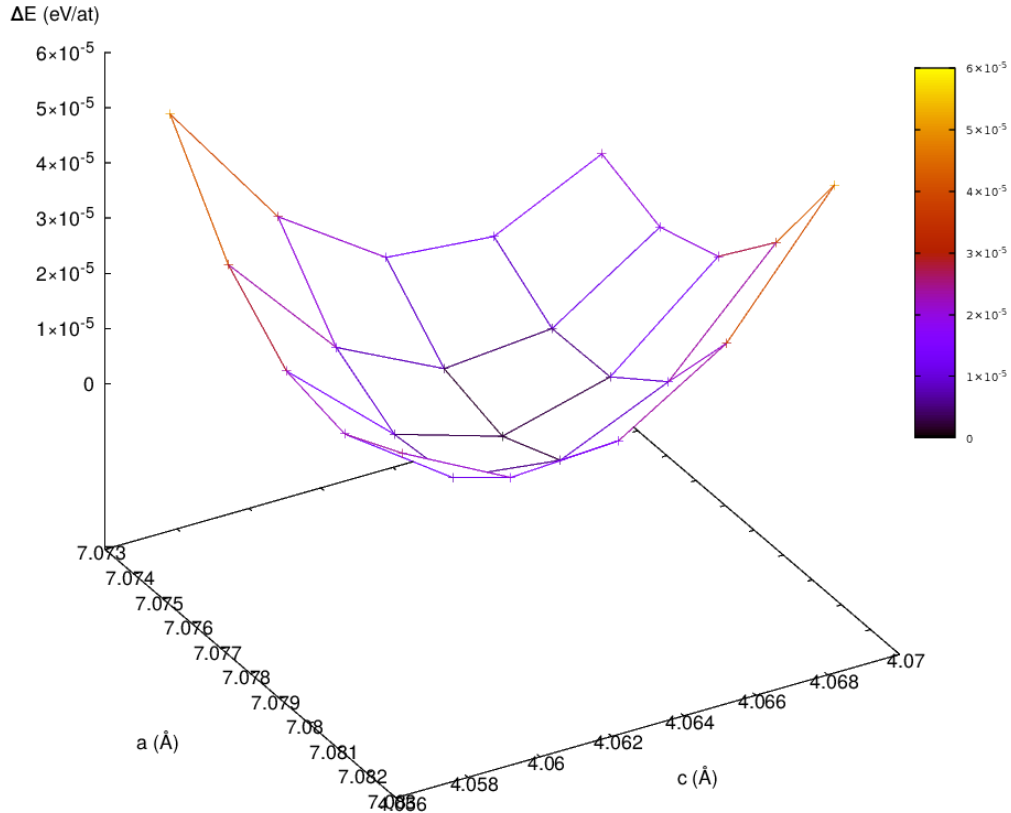


Figure A.2 – Énergie relative au minimum (eV/atome) en fonction des paramètres de maille de U_3Si_2 . La surface ainsi décrite atteint son minimum en $(7,078 ; 4,063)$.

L'obtention dans LAMMPS de résultats similaires à ceux issus des expériences garantit que l'implémentation du potentiel proposé par Beeler et al. dans LAMMPS est correcte.

Énergie de formation des défauts

Dans une première étape vers l'étude de l'amorphisation du combustible, nous avons cherché à déterminer les énergies de formation de différents défauts (comme cela a déjà été fait dans la littérature). Nous nous sommes intéressés à la formation de lacunes et d'antisites, c'est-à-dire les substitutions entre atomes d'uranium et de silicium.

Pour des raisons de convergence numérique des résultats, une étude sur l'impact des variations de la taille de boîte de simulation a été menée. Pour l'ensemble des calculs effectués, à partir

Défaut	DFT [27]	[35]	[37]	DFT [36]	Cette étude
Lacune U1	0,68	1,16	2,4	1,69	2,72
Lacune U2	1,20	1,25	2,6	3,0	2,92
Lacune Si	1,59	1,70	2,3	1,79	2,32
Antisite U1	0,16	0,23	*	*	1,28
Antisite U2	0,35	0,60	*	*	3,12
Antisite Si	0,35	1,17	*	*	2,41

Tableau A.1 – Énergies (en eV) de formation de défauts dans la structure de U_3Si_2 dans la littérature et dans notre étude, en fonction du site atomique tel que décrit dans la Figure 1.1. Les résultats diffèrent en raison des choix faits par les auteurs pour la référence des énergies des atomes seuls (U et Si).

d'une boîte de dimensions $3 \times 3 \times 3$ mailles, l'énergie ne varie plus lors de l'augmentation de la taille de boîte. Les énergies des défauts sont calculées grâce aux équations suivantes :

$$\Delta E_{lac} = E_{U_3Si_1} + E_{Si} - E_{U_3Si_2} \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta E_{anti} = E_{U_7Si_3} + E_{Si} - E_{U_6Si_4} - E_U. \quad (\text{A.2})$$

On note :

- ΔE_{lac} l'énergie de formation de la lacune (eV), ici exprimé pour Si ;
- ΔE_{anti} l'énergie de formation d'un antisite, ici exprimé pour Si remplacé par U ;
- E_{Si} l'énergie d'un atome de Si dans son bulk relaxé (structure diamant de la partie précédente) ;
- E_U l'énergie d'un atome d'U dans son bulk relaxé (structure cfc de la partie précédente) ;
- $U_{U_xSi_y}$ l'énergie de la structure U_xSi_y relaxée.

Ces équations mettent en avant les énergies des atomes seuls E_{Si} et E_U qui sont des références. Or le choix de ces références peut varier dans la littérature. C'est pour cette raison que les calculs menés ne permettent pas de reproduire les résultats des articles (Tableau A.1). Comme références, nous avons opté pour les énergies de U et Si purs dans leur structure décrite par le potentiel U-Si de Beeler et al.. Zhao [37] et Andersson et al. [36] ont choisi les contributions relatives de chaque élément dans U_5Si_4 et U_3Si qui sont deux composés encadrant U_3Si_2 dans le diagramme de phase. Pour Beeler et al. [35] et Middleburgh et al. [27] ce sont encore d'autres structures qui ont été sélectionnées (USi , U_5Si_4 , U_3Si , U), les défauts étant vus comme des variations de stoechiométrie de ces structures.

B - Critères d'amorphisation : accumulation de paires de Frenkel

Comme nous l'avons vu dans le corps du manuscrit, la méthode d'obtention d'un matériau amorphe par accumulation de paires de Frenkel n'est pas satisfaisante en raison des couches successives de la structure atomique. Dans cette Annexe se trouvent les résultats obtenus pour le paramètre de centrosymétrie (Figure B.1) et pour la distribution radiale de paires (Figure B.2).

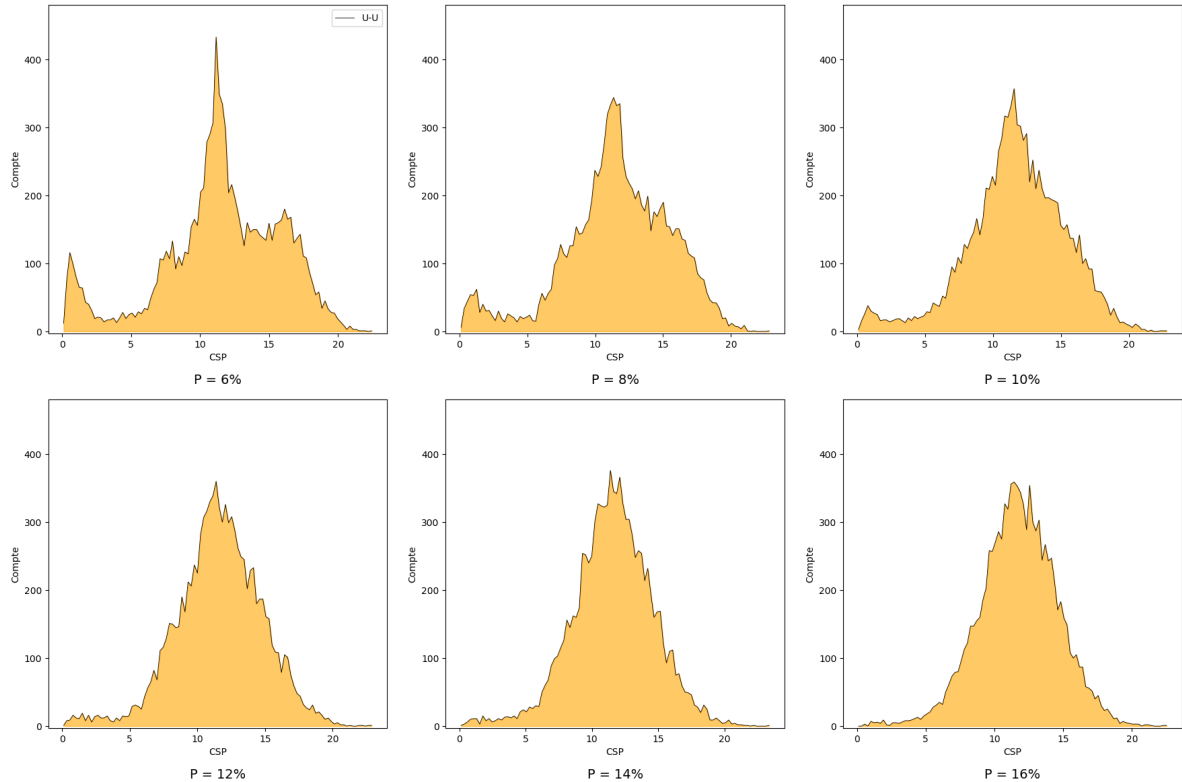


Figure B.1 – Distributions du paramètre de centrosymétrie en fonction de la proportion de défauts introduits dans la structure.

La Figure B.1 montre des stades d'amorphisation progressifs entre 6% de défauts introduits où le paramètre de centrosymétrie présente deux pics principaux à 0 et à 12, et 16% de défauts où le paramètre prend la forme d'une gaussienne centrée en 12. Nous pouvons toutefois observer une queue de distribution restante entre 6 et 12%, due aux atomes d'uranium. Ceci montre une nouvelle fois que cette structure désordonnée n'est pas parfaitement amorphe.

L'amorphisation progressive du matériau est aussi visible sur la Figure B.2 des fonctions de distribution de paires en fonction du pourcentage de défauts introduits. Au fur et à mesure que le pourcentage augmente, les pics au-delà de 4 Å disparaissent et les fonctions de répartition des paires deviennent plates. Si l'on compare les données à 16% avec les résultats de la méthode par cascades, la différence principale est la présence d'un pic très important à 1,3 Å. Ainsi, la méthode d'accumulation des paires de Frenkel favorise le rapprochement des atomes de silicium entre eux : cela corrobore les observations faites sur la Figure 2.6

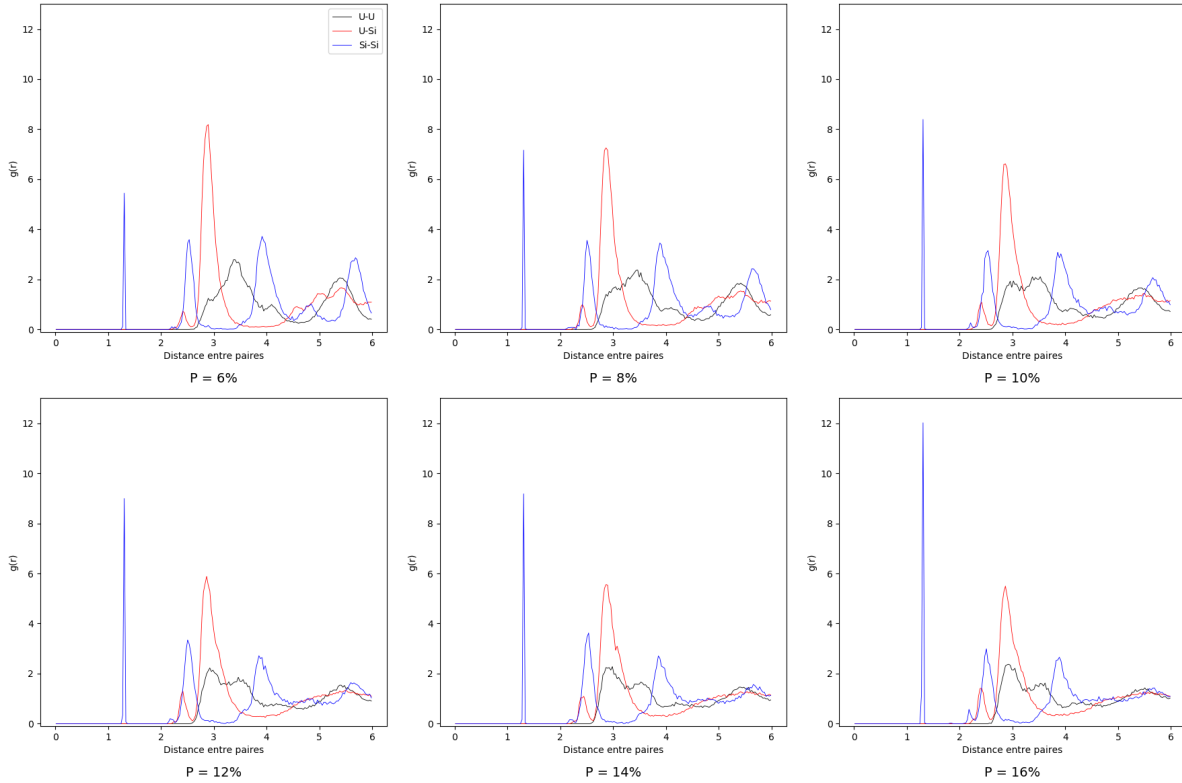


Figure B.2 – Fonctions de répartition des paires en fonction de la proportion de défauts introduite dans les structures.

Notons que dans la littérature, Zhao [37] observe une amorphisation du matériau pour un taux final de défauts de 8\AA . On remarque en effet qu'à 14 % de défauts introduits (et donc un peu plus de 8% de défauts restant), le matériau peut être considéré comme amorphe, étant donné sa fonction de distribution de paires lisse pour de longues distances ainsi que le paramètre de centrosymétrie en gaussienne comme celui trouvé pour le matériau ayant subi des cascades. Le paramètre qui a été modifié par rapport à l'étude de Zhao est la température : l'auteur a opté pour 100 K et 1500 K, une température bien supérieure à la nôtre et qui permet un meilleur brassage des atomes grâce à une agitation thermique accrue. C'est pour cette raison qu'il observe un pic bien plus petit à $1,3\text{\AA}$, les plans atomiques étant plus facilement déstabilisés.

C - Dérivées des énergies libres

Pour résoudre les équations d'évolution des champs de phase ϕ_i et des concentrations c_s , il est nécessaire de calculer les dérivées de l'énergie libre homogène et de l'énergie libre chimique. Nous donnons donc dans cette Annexe les résultats des dérivées de ces énergies en fonction des ϕ_i et des c_s .

L'énergie libre homogène f_{mw} ne dépend que des champs de phase, nous écrivons ainsi, en vertu de l'Équation 1.13, pour une valeur de γ fixée :

$$\frac{\partial f_{mw}}{\partial \phi_i} = \phi_i^3 - \phi_i + 2\gamma\phi_i \left(\sum_{j \neq i} \phi_j^2 \right); \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\partial f_{mw}}{\partial c_s} = 0. \quad (\text{C.2})$$

L'énergie libre chimique utilise une fonction d'interpolation qui dépend des champs ϕ_i . Plus particulièrement, nous notons H^i pour faire référence à la fonction d'interpolation qui prend pour valeur 1 quand ϕ_i vaut 1 et 0 quand ϕ_i vaut 0. Nous distinguons donc les dérivées de H^i selon ϕ_i et ϕ_j avec $j \neq i$. L'expression de la fonction d'interpolation est donnée dans l'Équation 1.15 et les dérivées valent donc :

$$\frac{\partial H^i}{\partial \phi_i} = \frac{2\phi_i \sum_{p \neq i} \phi_p^2}{\left(\sum_p \phi_p^2 \right)^2}; \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{\partial H^i}{\partial \phi_j} = \frac{-2\phi_i^2 \phi_j}{\left(\sum_p \phi_p^2 \right)^2}; \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{\partial H^i}{\partial c_s} = 0. \quad (\text{C.5})$$

Enfin, pour l'énergie libre chimique f_{chim} dépendant à la fois des champs de phase et des concentrations, nous reprenons les notations de l'équation 4.4 :

$$f_{chim}(\vec{\phi}, \vec{c}) = \frac{K_1}{2} \left[(c_1 - c_1^0) \cos \psi + (c_2 - c_2^0) \sin \psi \right]^2 + \frac{K_2}{2} \left[(c_1 - c_1^0) \sin \psi - (c_2 - c_2^0) \cos \psi \right]^2 + g \quad (\text{C.6})$$

Avec :

$$\frac{K_1}{2} = \sum_{i=1}^3 \frac{K_1^i}{2} H^i(\phi_i) ; \quad \frac{\partial K_1}{\partial \phi_i} = \sum_{j=1}^3 K_1^j \frac{\partial H^j}{\partial \phi_i}; \quad (\text{C.7})$$

$$\frac{K_2}{2} = \sum_{i=1}^3 \frac{K_2^i}{2} H^i(\phi_i) ; \quad \frac{\partial K_2}{\partial \phi_i} = \sum_{j=1}^3 K_2^j \frac{\partial H^j}{\partial \phi_i}; \quad (\text{C.8})$$

$$g = \sum_{i=1}^3 g^i H^i(\phi_i) ; \quad \frac{\partial g}{\partial \phi_i} = \sum_{j=1}^3 g^j \frac{\partial H^j}{\partial \phi_i}; \quad (\text{C.9})$$

$$\psi = \sum_{i=1}^3 \psi^i H^i(\phi_i) ; \quad \frac{\partial \psi}{\partial \phi_i} = \sum_{j=1}^3 \psi^j \frac{\partial H^j}{\partial \phi_i}; \quad (\text{C.10})$$

$$c_1^0 = \sum_{i=1}^3 c_1^{0i} H^i(\phi_i) ; \quad \frac{\partial c_1^0}{\partial \phi_i} = \sum_{j=1}^3 c_1^{0j} \frac{\partial H^j}{\partial \phi_i}; \quad (\text{C.11})$$

$$c_2^0 = \sum_{i=1}^3 c_2^{0i} H^i(\phi_i) ; \quad \frac{\partial c_2^0}{\partial \phi_i} = \sum_{j=1}^3 c_2^{0j} \frac{\partial H^j}{\partial \phi_i}. \quad (\text{C.12})$$

Les dérivées de l'énergie libre chimique donnent donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{chim}}{\partial c_1} &= K_1 \cos(\psi) \left((c_1 - c_1^0) \cos(\psi) + (c_2 - c_2^0) \sin(\psi) \right) \\ &\quad + K_2 \sin(\psi) \left((c_1 - c_1^0) \sin(\psi) - (c_2 - c_2^0) \cos(\psi) \right) \\ &= (c_1 - c_1^0) \left(K_1 \cos(\psi)^2 + K_2 \sin(\psi)^2 \right) + (c_2 - c_2^0) \cos(\psi) \sin(\psi) (K_1 - K_2); \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{chim}}{\partial c_2} &= K_1 \sin(\psi) \left((c_1 - c_1^0) \cos(\psi) + (c_2 - c_2^0) \sin(\psi) \right) \\ &\quad - K_2 \cos(\psi) \left((c_1 - c_1^0) \sin(\psi) - (c_2 - c_2^0) \cos(\psi) \right) \\ &= (c_2 - c_2^0) \left(K_1 \sin(\psi)^2 + K_2 \cos(\psi)^2 \right) + (c_1 - c_1^0) \cos(\psi) \sin(\psi) (K_1 - K_2); \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{chim}}{\partial \phi_i} &= \frac{1}{2} \frac{\partial K_1}{\partial \phi_i} \left((c_1 - c_1^0) \cos(\psi) + (c_2 - c_2^0) \sin(\psi) \right)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial K_2}{\partial \phi_i} \left((c_1 - c_1^0) \sin(\psi) - (c_2 - c_2^0) \cos(\psi) \right)^2 \\ &\quad + K_1 \left((c_1 - c_1^0) \cos(\psi) + (c_2 - c_2^0) \sin(\psi) \right) \\ &\quad \times \left(\cos(\psi) \left((c_2 - c_2^0) \frac{\partial \psi}{\partial \phi_i} - \frac{\partial c_1^0}{\partial \phi_i} \right) - \sin(\psi) \left((c_1 - c_1^0) \frac{\partial \psi}{\partial \phi_i} + \frac{\partial c_2^0}{\partial \phi_i} \right) \right) \\ &\quad + K_2 \left((c_1 - c_1^0) \sin(\psi) - (c_2 - c_2^0) \cos(\psi) \right) \\ &\quad \times \left(\sin(\psi) \left((c_2 - c_2^0) \frac{\partial \psi}{\partial \phi_i} - \frac{\partial c_1^0}{\partial \phi_i} \right) + \cos(\psi) \left((c_1 - c_1^0) \frac{\partial \psi}{\partial \phi_i} + \frac{\partial c_2^0}{\partial \phi_i} \right) \right) \\ &\quad + \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

D - Profils de concentration pour de forts rapports d'aspect

Dans le Chapitre 4, nous avons montré qu'un fort rapport d'aspect (rapport K_1^i/K_2^i des courbures) des ellipsoïdes entraînait inmanquablement la présence de pics dans les profils des concentrations aux interfaces. Dès lors, nous avons fait le choix de réduire ces rapports à 10 dans U_3Si_2 et dans le composé d'interaction. Aussi, à l'issue du processus de paramétrisation, nous nous assurons à posteriori du bien-fondé du choix des courbures. Les paramètres de modélisation sont ceux du Tableau 5.8 du Chapitre 5 sauf pour les courbures qui sont prises dans le Chapitre 3 et qui ont les valeurs suivantes (en J/m^3 , Tableau D.1).

Phase	K_1^i	K_2^i
Al	10^7	10^7
CI	$9,56 \times 10^1$	$1,47 \times 10^5$
U_3Si_2	$9,56 \times 10^1$	$1,04 \times 10^7$

Tableau D.1 – Valeurs des courbures en J/m^3 pour les trois phases du système modélisé.

Les profils obtenus pour une simulation durant 10^7 s (soit un peu moins de 4 mois) sont ceux représentés sur la Figure D.1 : ceux-ci sont beaucoup plus perturbés que ceux de la Figure 5.10. Au cours du temps, on observe un déplacement des pics de concentration dans le sens de la croissance du composé d'interaction : ils restent au niveau des interfaces entre les phases.

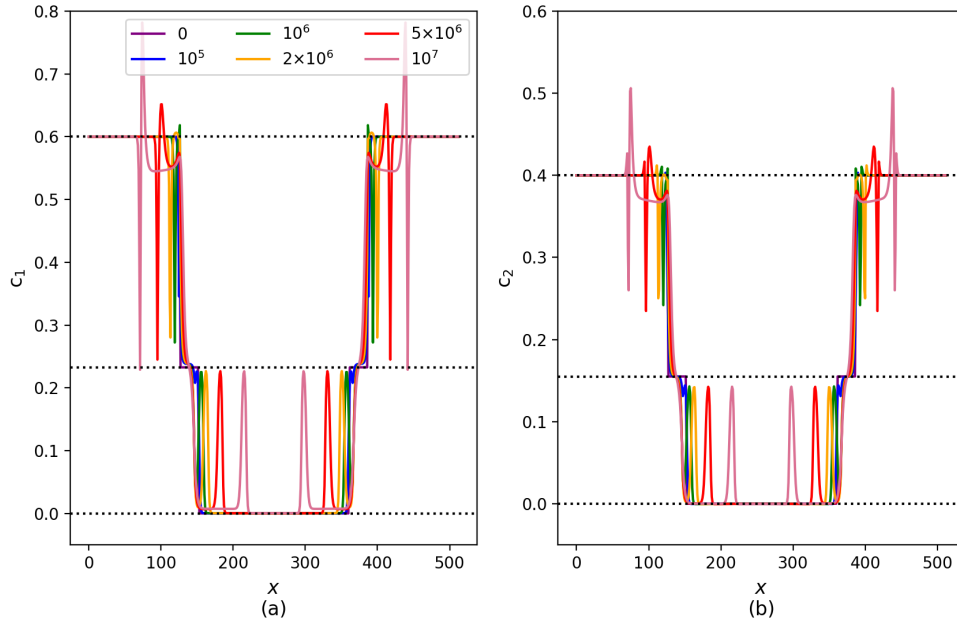


Figure D.1 – Profils des concentrations c_1 en uranium (a) et c_2 en silicium (b) à différents temps (en s) de la simulation ayant pour paramètres ceux du Tableau 5.8 mais avec les courbures du Tableau D.1.

Dans les phases Al et U_3Si_2 , pour les deux concentrations, le comportement est le même avec une concentration homogène dans le bulk et un fort pic au niveau de l'interface. Pour le composé d'interaction, le gradient de concentration attendu n'est pas visible. Par ailleurs, la mobilité des champs de phase (L_ϕ) est bien supérieure à la mobilité des espèces (L_c) dans le composé d'interaction en raison de ses courbures plus plates. Aussi, les concentrations n'ont que peu varié après le passage de l'interface, cela est dû aux courbures de l'ellipsoïde qui sont plus faibles par rapport à celles de U_3Si_2 et de l'aluminium, ainsi, dans cette configuration, le composé d'interaction peut accommoder des différences de concentrations plus importantes par rapport à la composition associée à son minimum d'énergie libre.

Ainsi, le choix de rapport d'aspect limité à 10 mais aussi celui de valeurs de courbures homogènes est justifié pour l'utilisation du modèle en champs de phase.

E - Simulations 2D et effet Gibbs-Thomson

L'une des différences entre les simulations 1D et 2D est la présence dans ces dernières de l'énergie associée à l'interface et au rayon de courbure des particules (dit effet Gibbs-Thomson). Son expression est donnée par :

$$E_{GT} = \frac{\sigma}{r} \quad (\text{E.1})$$

avec :

- σ l'énergie d'interface (en J/m^2);
- r le rayon de courbure géométrique de la particule considérée (en m).

Comme cela est représenté sur le schéma de principe de la Figure E.1, l'énergie libre de la phase (2), en bleu, est augmentée de l'énergie de Gibbs-Thomson (E_{GT}). Si cette phase est en équilibre avec les matrices (1), la conode d'équilibre est modifiée et passe des pointillés noirs à la droite en vert. Cela implique de nouvelles concentrations d'équilibre avec un décalage de celle-ci dans la matrice (1) de c_1^0 (concentration du minimum d'énergie libre) vers $c_1^0 + \Delta c$. Avec K la courbure de l'énergie libre, nous avons en effet :

$$\Delta c = \frac{E_{GT}}{K(c_2^0 - c_1^0)}. \quad (\text{E.2})$$

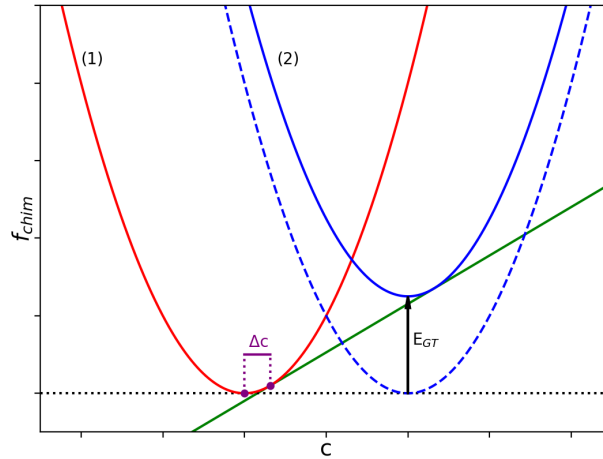


Figure E.1 – Effet Gibbs-Thomson sur les énergies libres des phases. La phase (1) est la matrice et n'a pas de rayon de courbure. La phase (2) est une particule circulaire de rayon de courbure r , son énergie libre est augmentée de l'énergie de Gibbs-Thomson E_{GT} . Les conodes d'équilibre sont en pointillés noirs et en vert. Le segment en violet (Δ_c) illustre le changement de concentration d'équilibre dans la matrice.

Nous distinguons alors deux cas pour l'évolution de la microstructure :

- si $c_1 < c_1^0 + \Delta c$, alors la phase (2) diffuse dans la phase (1) et est consommée, ce qui réduit son rayon de courbure, modifiant l'énergie de Gibbs-Thomson et donc la conode

d'équilibre et ainsi de suite. Il en découle la disparition de la particule de (2). Un tel cas est représenté sur la Figure E.2;

- si $c_1 > c_1^0 + \Delta c$, alors la matrice (1) diffuse dans le phase (2) et l'équilibre de la conode verte est atteint. Ce second cas est représenté sur la Figure E.3.

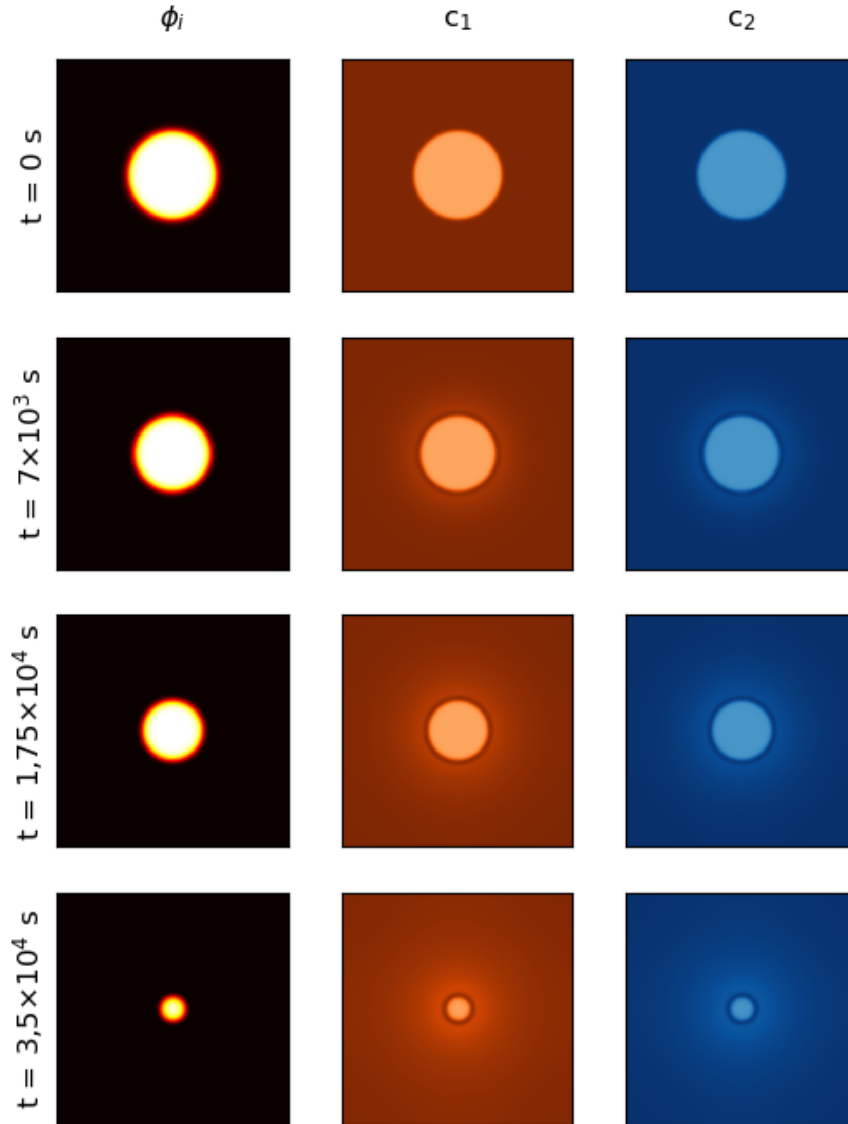


Figure E.2 – Évolution d'une microstructure avec disparition de la particule de précipité en raison de l'effet Gibbs-Thomson. La première colonne représente les champs de phase (phase (1) noire, phase (2) blanche). Les deux colonnes suivantes sont les champs des concentrations : une couleur claire indique une concentration plus importante.

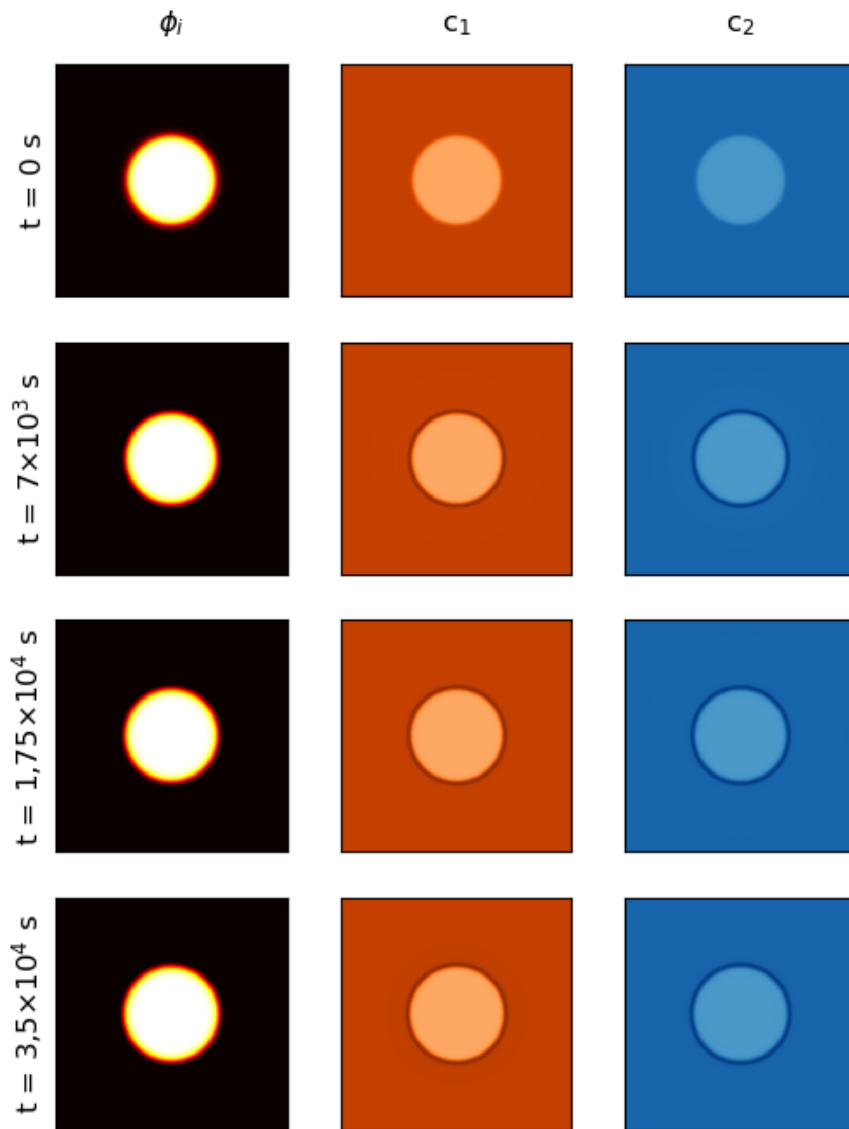


Figure E.3 – Évolution d’une microstructure avec atteinte d’un équilibre entre précipité et matrice. La première colonne représente les champs de phase (phase (1) noire, phase (2) blanche). Les deux colonnes suivantes sont les champs des concentrations : une couleur claire indique une concentration plus importante. La concentration c_2 à $t = 1,75 \times 10^4$ s présente un frottement sur le réseau : la couronne claire n’est en effet pas parfaitement circulaire.

Références bibliographiques

- [1] Site internet de l'AIEA. <https://www.iaea.org/fr/themes/les-reacteurs-de-recherche>, consulté le 11 Janvier 2022.
- [2] N. Jawerth and E. Mattar. À la découverte des réacteurs de recherche et de leur utilisation. Bulletin de l'AIEA, Novembre 2019.
- [3] J. Couturier, H. Abou Yéhia, and E. Grolleau. Éléments de sûreté nucléaire - Les réacteurs de recherche. EDP Sciences, 2019.
- [4] CEA. Monographie de la direction de l'énergie nucléaire : Les réacteurs nucléaires expérimentaux., 2012.
- [5] L'uranium : le combustible nucléaire, site internet d'edf. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/l-uranium-le-combustible-nucleaire>.
- [6] Site internet du programme RERTR. <https://www.rertr.anl.gov/>, consulté le 12 Janvier 2022.
- [7] S. Nazaré. Low enrichment dispersion fuels for research and test reactors. Journal of Nuclear Materials, 124 :14–24, May 1984.
- [8] Yeon Soo Kim. Uranium Intermetallic Fuels (U-Al, U-Si, U-Mo). Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2012. Pages : 391-422 Publication Title : Comprehensive Nuclear Materials, Vol 3 : Advanced Fuels/Fuel Cladding/Nuclear Fuel Performance Modeling and Simulation WOS :000334181100014.
- [9] Yeon Soo Kim and Gerard L. Hofman. Interdiffusion in U₃Si–Al, U₃Si₂–Al, and USi–Al dispersion fuels during irradiation. Journal of Nuclear Materials, 410(1) :1–9, March 2011.
- [10] Gerard L. Hofman. Crystal structure stability and fission gas swelling in intermetallic uranium compounds. Journal of Nuclear Materials, 140(3) :256–263, 1986.
- [11] H.T. Chae, H. Kim, C.S. Lee, B.J. Jun, J.M. Park, C.K. Kim, and D.S. Sohn. Irradiation tests for u₃si–al dispersion fuels with aluminum cladding. Journal of Nuclear Materials, 373(1) :9–15, 2008.
- [12] R.C. Birtcher, J.W. Richardson, and M.H. Mueller. Amorphization of U₃Si₂ by ion or neutron irradiation. Journal of Nuclear Materials, 230(2) :158–163, June 1996.
- [13] J. W Richardson, R. C Birtcher, and S. K Chan. Neutron irradiation induced amorphization of uranium silicides. Physica B : Condensed Matter, 241-243 :390–392, December 1997.
- [14] Ki-Hwan Kim, Jong-Man Park, Chang-Kyu Kim, Gerard L. Hofman, and Kyung-Wook Paik. Thermal compatibility studies of U₃Si₂ dispersion fuels prepared with centrifugally atomized powder. Journal of Nuclear Materials, 270(3) :315–321, April 1999.
- [15] Dennis D. Keiser, Daniel M. Wachs, Adam B. Robinson, Walter J. Williams, Misti Lillo, Nicolas E. Woolstenhulme, Glenn A. Moore, Jan-Fong Jue, and Gerard L. Hofman. The use of U₃Si₂/Al dispersion fuel for high power research reactors. Journal of Nuclear Materials, 528 :151820, September 2019.

- [16] M. Mirandou, S. Aricó, R. Sanabria, S. Balart, D. Podestá, and J. Fabro. Study of the Interaction Between U₃Si₂/Al in Dispersion Plates at the End of the Fabrication Process. *Nuclear Technology*, 199(1) :96–102, July 2017. Publisher : Taylor & Francis __eprint : <https://doi.org/10.1080/00295450.2017.1323534>.
- [17] K. Böning and W. Petry. Test irradiations of full-sized U₃Si₂–Al fuel plates up to very high fission densities. *Journal of Nuclear Materials*, 383(3) :254–263, September 2008.
- [18] A Leenaers, S Van den Berghe, E Koonen, P Jacquet, C Jarousse, B Guigon, A Ballagny, and L Sannen. Microstructure of U₃Si₂ fuel plates submitted to a high heat flux. *Journal of Nuclear Materials*, 327(2) :121–129, May 2004.
- [19] Yeon Soo Kim, G. L. Hofman, J. Rest, and A. B. Robinson. Temperature and dose dependence of fission-gas-bubble swelling in U₃Si₂. *Journal of Nuclear Materials*, 389(3) :443–449, June 2009.
- [20] J. Gan, D. D. Keiser, B. D. Miller, J. F. Jue, A. B. Robinson, J. W. Madden, P. G. Medvedev, and D. M. Wachs. Microstructure of the irradiated U₃Si₂/Al silicide dispersion fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1) :97–104, December 2011.
- [21] A. Leenaers, E. Koonen, Y. Parthoens, P. Lemoine, and S. Van den Berghe. Post-irradiation examination of AlFeNi clad U₃Si₂ fuel plates irradiated under severe conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 375(2) :243–251, April 2008.
- [22] J. L. Snelgrove, R. F. Domagala, G. L. Hofman, T. C. Wiencek, G. L. Copeland, R. W. Hobbs, and R. L. Senn. The use of U₃Si₂ dispersed in aluminum in plate-type fuel elements for research and test reactors. Technical Report ANL/RERTR/TM–11, Argonne National Lab., 1987.
- [23] Yinbin Miao, Jason Harp, Kun Mo, Shaofei Zhu, Tiankai Yao, Jie Lian, and Abdellatif M. Yacout. Bubble morphology in U₃Si₂ implanted by high-energy Xe ions at 300 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 495 :146–153, November 2017.
- [24] J. Rest and G. L. Hofman. Dynamics of irradiation-induced grain subdivision and swelling in U₃Si₂ and UO₂ fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 210(1) :187–202, June 1994.
- [25] M. R. Finlay, G. L. Hofman, and J. L. Snelgrove. Irradiation behaviour of uranium silicide compounds. *Journal of Nuclear Materials*, 325(2) :118–128, February 2004.
- [26] D. G. Walker. The simulation of fission damage in U₃Si. *Journal of Nuclear Materials*, 37(1) :48–58, October 1970.
- [27] S. C. Middleburgh, R. W. Grimes, E. J. Lahoda, C. R. Stanek, and D. A. Andersson. Non-stoichiometry in U₃Si₂. *Journal of Nuclear Materials*, 482 :300–305, December 2016.
- [28] J. Marín, J. Lisboa, J. Ureta, L. Olivares, H. Contreras, and J. C. Chávez. Synthesis and clad interaction study of U₃Si₂ powders dispersed in an aluminum matrix. *Journal of Nuclear Materials*, 228(1) :61–67, February 1996.
- [29] John R. Dennis and Edward B. Hale. Crystalline to amorphous transformation in ion-implanted silicon : a composite model. *Journal of Applied Physics*, 49(3) :1119–1127, March 1978.
- [30] Ho Jin Ryu, Y. S. Kim, G. L. Hofman, and D. D. Keiser. Characterization of the interaction products in u-mo/al dispersion fuel from in-pile and out-of-pile tests. *RERTR-2006*, 2006. Accepted : 2013-12-06T02 :19 :51Z Publisher : ANL.

- [31] Juan Carlos Sihotang, Maman Kartaman Ajiriyanto, Anditania Sari Dwi Putri, Ely Nur-laily, Junaedi Junaedi, Aslina Br Ginting, and Supardjo Supardjo. Study of fission gas bubbles and interaction layer on irradiated u_3si_2 -al density of 4.8 gu/cm³. Urania : Jurnal Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir, 28(2) :69–78, June 2022. Number : 2.
- [32] G. L. Hofman, J Rest, J L Snelgrove, and T Wiencek. Aluminum- u_3si_2 interdiffusion and its implications for the performance of highly loaded fuel operating at higher temperatures and fission rates. Papers Presented at the 1996 International RERTR Meeting, 1996.
- [33] Ho Jin Ryu, Yeon Soo Kim, Gerard L. Hofman, Jong Man Park, and Chang Kyu Kim. Heats of formation of (U,Mo)Al₃ and U(Al,Si)₃. Journal of Nuclear Materials, 358(1) :52–56, November 2006.
- [34] Arnaud Monnier. Notice de présentation du code Maia V3.0 [Document CEA, DR], November 2016.
- [35] Benjamin Beeler, Michael Baskes, David Andersson, Michael W. D. Cooper, and Yongfeng Zhang. A modified Embedded-Atom Method interatomic potential for uranium-silicide. Journal of Nuclear Materials, 495 :267–276, November 2017.
- [36] D. A. Andersson, X. Y. Liu, B. Beeler, S. C. Middleburgh, A. Claisse, and C. R. Stanek. Density functional theory calculations of self- and Xe diffusion in U₃Si₂. Journal of Nuclear Materials, 515 :312–325, March 2019.
- [37] Shijun Zhao. Defect evolution mechanism in U₃Si₂ from molecular dynamics simulations. Journal of Nuclear Materials, 537 :152238, August 2020.
- [38] T. P. Kaloni and E. Torres. Thermal and mechanical properties of U₃Si₂ : A combined ab-initio and molecular dynamics study. Journal of Nuclear Materials, 533 :152090, May 2020.
- [39] Benjamin Beeler, Michael Baskes, David Andersson, Michael WD. Cooper, and Yongfeng Zhang. Molecular dynamics investigation of grain boundaries and surfaces in U₃Si₂. Journal of Nuclear Materials, 514 :290–298, February 2019.
- [40] Amani Cheniour, Michael R. Tonks, Bowen Gong, Tiankai Yao, Lingfeng He, Jason M. Harp, Benjamin Beeler, Yongfeng Zhang, and Jie Lian. Development of a grain growth model for U₃Si₂ using experimental data, phase field simulation and molecular dynamics. Journal of Nuclear Materials, 532 :152069, April 2020.
- [41] Jianguo Yu, Yongfeng Zhang, and Jason D. Hales. Development of molecular dynamics potential for uranium silicide fuels. Technical Report INL/CON-16-37586, Idaho National Lab. (INL), Idaho Falls, ID (United States), September 2016.
- [42] Ericmoore Jossou, Md Jahidur Rahman, Dotun Oladimeji, Benjamin Beeler, Barbara Szpunar, and Jerzy Szpunar. Anisotropic thermophysical properties of U₃Si₂ fuel : An atomic scale study. Journal of Nuclear Materials, 521 :1–12, August 2019.
- [43] Cong Ma, Min Zhao, Tianyuan Xin, Lu Wu, Rongjian Pan, Jiantao Qin, and Jing Zhang. Phase-field simulation of grain nucleation, growth, and Rayleigh distribution of U₃Si₂ nuclear fuel. Frontiers in Energy Research, 10, 2023.
- [44] Larry Aagesen, Karim Ahmed, Benjamin Beeler, Daniel Schwen, Yongfeng Zhang, and David Andersson. Multi-Scale Modeling of Swelling in Accident-Tolerant U₃Si₂ Fuel, September 2017.

- [45] Larry K. Aagesen, David Andersson, Benjamin W. Beeler, Michael W. D. Cooper, Kyle A. Gamble, Yinbin Miao, Giovanni Pastore, and Michael R. Tonks. Phase-field simulations of intergranular fission gas bubble behavior in U3Si2 nuclear fuel. Journal of Nuclear Materials, 541 :152415, December 2020.
- [46] K. A. Gamble, G. Pastore, M. W. D. Cooper, D. A. Andersson, C. Matthews, B. Beeler, L. K. Aagesen, T. Barani, and D. Pizzocri. Improvement of the BISON U3Si2 modeling capabilities based on multiscale developments to modeling fission gas behavior. Journal of Nuclear Materials, 555 :153097, November 2021.
- [47] Cong Ma, Caiyan Liu, Min Zhao, Tianyuan Xin, Lu Wu, Rongjian Pan, Jiantao Qin, and Jing Zhang. Phase-field study of the effect of stress field and fission rate on intragranular Xe bubble evolution in U3Si2 nuclear fuel. Frontiers in Energy Research, 11, 2023.
- [48] Long-Qing Chen and Wei Yang. Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters : The grain-growth kinetics. Physical Review B, 50(21) :15752–15756, December 1994. Publisher : American Physical Society.
- [49] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G. J. Schmitz, and J. L. L. Rezende. A phase field concept for multiphase systems. Physica D : Nonlinear Phenomena, 94(3) :135–147, July 1996.
- [50] Hamed Ravash, Jef Vleugels, and Nele Moelans. Three-dimensional phase-field simulation of microstructural evolution in three-phase materials with different diffusivities. Journal of Materials Science, 49(20) :7066–7072, October 2014.
- [51] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants. Quantitative analysis of grain boundary properties in a generalized phase field model for grain growth in anisotropic systems. Physical Review B, 78(2) :024113, July 2008.
- [52] R. Folch and M. Plapp. Quantitative phase-field modeling of two-phase growth. Physical Review E, 72(1) :011602, July 2005.
- [53] Nele Moelans. A quantitative and thermodynamically consistent phase-field interpolation function for multi-phase systems. Acta Materialia, 59(3) :1077–1086, February 2011.
- [54] Yulan Li, Shenyang Hu, Xin Sun, and Marius Stan. A review : applications of the phase field method in predicting microstructure and property evolution of irradiated nuclear materials. npj Computational Materials, 3(1) :1–17, April 2017. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [55] Gilles Demange. Mise en oeuvre d’une approche multi-échelles fondée sur le champ de phase pour caractériser la microstructure des matériaux irradiés : application à l’alliage AgCu. These de doctorat, Paris Saclay, October 2015.
- [56] G. Demange, L. Lunéville, V. Pontikis, and D. Simeone. Prediction of irradiation induced microstructures using a multiscale method coupling atomistic and phase field modeling : Application to the AgCu model alloy. Journal of Applied Physics, 121(12) :125108, March 2017. Publisher : American Institute of Physics.
- [57] P. E. L’vov and V. V. Svetukhin. Phase-field simulation of radiation-induced phase transition in binary alloys. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 29(3) :035013, March 2021. Publisher : IOP Publishing.
- [58] L. Luneville, P. Garcia, and D. Simeone. Predicting Nonequilibrium Patterns beyond Thermodynamic Concepts : Application to Radiation-Induced Microstructures. Physical Review Letters, 124(8) :085701, February 2020. Publisher : American Physical Society.

- [59] Raúl A. Enrique and Pascal Bellon. Compositional patterning in immiscible alloys driven by irradiation. Physical Review B, 63(13) :134111, March 2001. Publisher : American Physical Society.
- [60] Paul C. Millett, Anter El-Azab, Srujan Rokkam, Michael Tonks, and Dieter Wolf. Phase-field simulation of irradiated metals : Part I : Void kinetics. Computational Materials Science, 50(3) :949–959, January 2011.
- [61] David Simeone, Gilles Demange, and Laurence Luneville. Disrupted coarsening in complex Cahn-Hilliard dynamics. Physical Review E, 88(3) :032116, September 2013. Publisher : American Physical Society.
- [62] D. Simeone, J. Ribis, and L. Luneville. Phase field modelling of irradiated materials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 433 :10–14, October 2018.
- [63] D. Simeone, G. J. Thorogood, G. L. Murphy, A. Forestier, P. Garcia, and L. Luneville. Radiation-induced micro-structures as ground states of a Swift-Hohenberg energy functional. Journal of Applied Physics, 125(6) :065103, February 2019.
- [64] P. Wilkes. Phase stability under irradiation — a review of theory and experiment. Journal of Nuclear Materials, 83(1) :166–175, August 1979.
- [65] Arthur T. Motta and Clément Lemaignan. A ballistic mixing model for the amorphization of precipitates in Zircaloy under neutron irradiation. Journal of Nuclear Materials, 195(3) :277–285, November 1992.
- [66] Arthur T. Motta and Clement Lemaignan. Mechanisms of Radiation Induced Amorphization. In A. R. Yavari, editor, Ordering and Disordering in Alloys, pages 255–276. Springer Netherlands, Dordrecht, 1992.
- [67] C. Rodríguez, R. H. De Tandler, L. J. Gallego, and J. A. Alonso. Thermodynamic analysis of irradiation-induced amorphization of intermetallic particles in Zircaloy. Journal of Materials Science, 30(1) :196–200, January 1995.
- [68] Arthur T. Motta. Amorphization of intermetallic compounds under irradiation — A review. Journal of Nuclear Materials, 244(3) :227–250, April 1997.
- [69] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of Computational Physics, 117(1) :1–19, 1995.
- [70] Kai Nordlund. Molecular dynamics simulations of collision cascades : method developments and results from 1993 on. PhD thesis, Department of Physics, Faculty of Science, University of Helsinki, Finland . . . , 1993.
- [71] A. V. Krashennnikov and K. Nordlund. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. Journal of Applied Physics, 107(7) :071301, April 2010.
- [72] Elton Y Chen, Chaitanya Deo, and Rémi Dingreville. Reduced-order atomistic cascade method for simulating radiation damage in metals. Journal of Physics : Condensed Matter, 32(4) :045402, January 2020.
- [73] A. Berche, C. Rado, O. Rapaud, C. Guéneau, and J. Rogez. Thermodynamic study of the u–si system. Journal of Nuclear Materials, 389(1) :101–107, 2009. Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials.
- [74] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 18(1) :015012, December 2009. Publisher : IOP Publishing.

- [75] Cynthia L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. Physical Review B, 58(17) :11085–11088, November 1998. Publisher : American Physical Society.
- [76] M. I. Pascuet and J. R. Fernández. Atomic interaction of the MEAM type for the study of intermetallics in the Al–U alloy. Journal of Nuclear Materials, 467 :229–239, December 2015.
- [77] Xiusong Huang, Xixi Dong, Lehua Liu, and Peijie Li. A modified embedded-atom method interatomic potential for the al-si alloy, 2018.
- [78] Daniel Rabin, Roni Z. Shneck, Gennady Rafailov, Isaac Dahan, Louisa Meshi, and Eli Brosh. Thermodynamic modeling of Al–U–X (X=Si,Zr). Journal of Nuclear Materials, 464 :170–184, September 2015.
- [79] Kensho Ueno and Yasushi Shibuta. Semi-grand canonical Monte Carlo simulation for derivation of thermodynamic properties of binary alloy. IOP Conference Series : Materials Science and Engineering, 529 :012037, May 2019. Publisher : IOP Publishing.
- [80] Babak Sadigh, Paul Erhart, Alexander Stukowski, Alfredo Caro, Enrique Martinez, and Luis Zepeda-Ruiz. Scalable parallel Monte Carlo algorithm for atomistic simulations of precipitation in alloys. Physical Review B, 85(18) :184203, May 2012. Publisher : American Physical Society.
- [81] J-O Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi, and Bo Sundman. Thermo-calc and dictra, computational tools for materials science. Calphad, 26(2) :273–312, 2002.
- [82] Hamed Ravash, Jef Vleugels, and Nele Moelans. Three-dimensional phase-field simulation of microstructural evolution in three-phase materials with different interfacial energies and different diffusivities. Journal of Materials Science, 52(24) :13852–13867, December 2017.
- [83] D. Mangelinck, K. Hoummada, F. Panciera, M. El Kousseifi, I. Blum, M. Descoins, M. Bertoglio, A. Portavoce, C. Perrin, and M. Putero. Progress in the understanding of Ni silicide formation for advanced MOS structures. Physica Status Solidi A, 211(1) :152–165, 2014.
- [84] Clarence Zener. Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. Journal of Applied Physics, 20(10) :950–953, April 1949.
- [85] Frederick Charles Frank and Nevill Francis Mott. Radially symmetric phase growth controlled by diffusion. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 201(1067) :586–599, January 1950. Publisher : Royal Society.
- [86] D. E. Coates. Diffusion-controlled precipitate growth in ternary systems I. Metallurgical Transactions, 3(5) :1203–1212, May 1972.
- [87] D. E. Coates. Diffusion controlled precipitate growth in ternary systems : II. Metallurgical Transactions, 4(4) :1077–1086, April 1973.
- [88] K. B. Oldham. Approximations for the $x \exp x^2 \operatorname{erfc} x$ Function. Mathematics of Computation, 22(102) :454, April 1968.
- [89] C. Atkinson, T. Akbay, and R.C. Reed. Theory for re-austenitisation from ferrite/cementite mixtures in Fe–C–X steels. Acta Metallurgica et Materialia, 43(5) :2013–2031, 1995.
- [90] M. W. D. Cooper, K. A. Gamble, L. Capolungo, C. Matthews, D. A. Andersson, B. Beeler, C. R. Stanek, and K. Metzger. Irradiation-enhanced diffusion and diffusion-limited creep in U₃Si₂. Journal of Nuclear Materials, 555 :153129, November 2021.

- [91] Shin-ichiro Fujikawa, Ken-ichi Hirano, and Yoshiaki Fukushima. Diffusion of silicon in aluminum. Metallurgical Transactions A, 9(12) :1811–1815, December 1978.
- [92] J. Crank. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, 2nd edition, 1975.
- [93] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer. Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal–liquid systems. The Journal of Chemical Physics, 84(10) :5759–5768, May 1986.
- [94] Florian Müller-Plathe. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. The Journal of Chemical Physics, 106(14) :6082–6085, April 1997.
- [95] Seong Gyoon Kim, Won Tae Kim, and Toshio Suzuki. Phase field model for binary alloys. Physical Review E, 60(6), 1999.
- [96] Carl Edward Rasmussen and Christopher K. I. Williams. Gaussian processes for machine learning. Adaptive computation and machine learning. MIT Press, Cambridge, Mass, 2006. OCLC : ocm61285753.
- [97] Alessandra Del Mastro. Bulk and Point Defect Properties in alpha-Zr : Uncertainty Quantification on a Semi-Empirical Potential †. Physical Sciences Forum, 5(1) :3, 2022. Number : 1 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [98] Chandler Becker, Zachary Trautt, and Lucas Hale. NIST Interatomic Potentials Repository, 2010. Type : dataset.

Résumé

Dans le contexte de la réduction de l'enrichissement des combustibles des réacteurs nucléaires de recherche, certaines nouvelles solutions plus denses en uranium sont testées, parmi lesquelles U_3Si_2-Al . Lors de son utilisation en réacteur, en raison de l'irradiation et de la température, des phénomènes d'interdiffusion entraînent une amorphisation du combustible U_3Si_2 ainsi que le développement d'un composé d'interaction amorphe entre les particules de U_3Si_2 et la matrice aluminium. La faible conductivité thermique du composé d'interaction entraîne un échauffement de la plaque de combustible et peut entraîner une dégradation du matériau. Afin de mieux comprendre et anticiper ces phénomènes, nous avons étudié la croissance du composé d'interaction sous irradiation par champs de phase ajusté sur des calculs à l'échelle atomique.

À l'échelle atomique, nous avons modélisé l'amorphisation sous irradiation des particules de combustible U_3Si_2 par dynamique moléculaire. Un modèle atomique pour U_3Si_2 amorphe a été utilisé pour des calculs Monte-Carlo afin de déterminer les concentrations d'équilibre entre uranium et silicium en fonction de différences de potentiel chimique entre les deux espèces. Nous avons ainsi calculé la courbure de l'énergie libre chimique du combustible amorphe. Cette étude à l'échelle atomique, combinée aux données thermodynamiques de la littérature, nous a permis d'obtenir les courbes des énergies libres chimiques de U_3Si_2 amorphe, de Al, et du composé d'interaction amorphe. Elles sont ellipsoïdales dans le repère (c_U, c_{Si}, f_{chim}) , et non paraboliques comme cela est généralement utilisé.

Afin de modéliser la croissance du composé d'interaction à l'échelle mésoscopique, un modèle en champs de phase triphasé a été adapté à la forme singulière des énergies libres chimiques trouvées à l'échelle atomique. Pour valider les développements apportés à ce modèle, nous avons étudié les profils des concentrations aux interfaces et la cinétique de l'évolution du système vers l'équilibre thermodynamique. Les résultats des simulations concordent avec les calculs théoriques analytiques.

À l'issue de la paramétrisation du modèle en champs de phase, la croissance sous irradiation du composé d'interaction a été modélisée. Les coefficients d'interdiffusion jouent le rôle de variables d'ajustement. Nous trouvons que la croissance du composé d'interaction sous irradiation se caractérise par un état transitoire hyper-parabolique dû à la mise en équilibre des phases U_3Si_2 et Al avant un état permanent diffusif, régi par le composé d'interaction, avec une croissance plus classique en racine carrée du temps. Pour des durées nominales d'irradiation, le régime permanent n'est pas encore atteint, ce qui diffère des lois de croissance de la littérature, obtenues à partir d'équations de diffusion. Les lois de croissance fournissent une bonne approximation de l'évolution du système sans en traduire l'ensemble des complexités mises en avant par notre méthode multi-échelles.

Summary

In the context of reducing fuel enrichment in research nuclear reactors, new fuels with a higher uranium density are being tested, including U_3Si_2 -Al. When used in a reactor, irradiation and temperature produce interdiffusion phenomena, that lead to the amorphization of the U_3Si_2 fuel and to the development of an amorphous interaction compound between U_3Si_2 particles and the aluminium matrix. The interaction compound low thermal conductivity leads to the heating of the fuel plate and can contribute to the degradation of the material. We have modelled the interaction compound growth using a phase field model parametrized on atomic-scale simulations in order to better understand this phenomenon.

At the atomic scale, we modelled the amorphization under irradiation of U_3Si_2 fuel particles using molecular dynamics. An atomic model for amorphous U_3Si_2 was then used in Monte Carlo calculations to determine the equilibrium concentrations between uranium and silicon as a function of the differences in chemical potential between the two species. Using this method, we calculated the curvature of the chemical free energy of the amorphous fuel. This atomic-scale study, combined with thermodynamic data from the literature, enabled us to obtain chemical free energy curves for amorphous U_3Si_2 , Al and the amorphous interaction compound. They are ellipsoidal in the 3D-space (c_U, c_{Si}, f_{chim}) , and not parabolic as generally used.

In order to model the growth of the interaction compound at the mesoscopic scale, a three-phase phase-field model was adapted to the singular shape of the chemical free energies found at the atomic scale. To validate the developments made to this model, we studied the concentration profiles at the interfaces and the kinetics of the evolution of the system towards thermodynamic equilibrium. The results of the simulations are consistent with the theoretical analytical calculations.

After the parameterization of the phase field model, we modelled the growth of the interaction compound under irradiation. The interdiffusion coefficients were used as fitting parameters. We find that the growth of the interaction compound under irradiation is characterised by a hyper-parabolic transient state due to the equilibration of the U_3Si_2 and Al phases before reaching a permanent diffusive state, governed by the interaction compound, with a classical square-root variation as a function of time. For nominal irradiation times, the permanent state is not reached, which is different from the growth laws found in the literature that were obtained from diffusion equations. The growth laws provide a good approximation of the evolution of the system but without reflecting the transitional state highlighted by our multi-scale method.

